

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии

**Квантово- химическое изучение взаимодействия комплексов европия с
альгиновой кислотой**

**АВТОРЕФЕРАТ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ
БАКАЛАВРА**

Студентки 4 курса 411 группы
направления (специальности) 04.03.01 Химия
код и наименование направления (специальности)
Институт химии
наименование факультета, института, колледжа
Джарлагасовой Даны Нурулловы
фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

Доц, к.х.н.
должность, уч. степень, уч. звание

Захарова
дата, подпись

Т.В Захарова
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой
Проф., д.х.н.
должность, уч. степень, уч. звание

Муштакова
дата, подпись

С.П Муштакова
инициалы, фамилия

Саратов 2016 год

Введение

Альгинатные комплексы широко применяются в медицине (в качестве антацида и коагулянта), пищевой промышленности (добавки, загустители) и косметологии (альгиновые маски). На сегодняшний день особый интерес представляют разработки в области производства альгинатных гелей для медицинского и биологического анализа. В частности, их комплексы с редкоземельными элементами характеризуются способностью к люминесценции, что позволяет использовать их для визуализации средств доставки лекарственных препаратов к месту заражения при облучении УФ светом. Кроме того, исследования люминесценции комплексов лантаноидов актуальны как с фундаментальной (механизмы перехода возбуждения от лигандов к металлу), так и с прикладной точки зрения (разработка OLED-устройств).

В то же время, получение и физико-химическое изучение подобных комплексов осложняется достаточно высокой стоимостью исходных веществ. Решением данной проблемы является применение квантово-химических методов расчета для прогнозирования возможных свойств соединений лантаноидов на основании данных расчета их геометрии и электронной структуры.

Актуальность работы. Альгинаты РЗЭ на сегодняшний день широко применяются во многих областях, так, например, гидрогели альгинатов Eu^{3+} и Tb^{3+} могут использоваться для предотвращения загрязнения окружающей среды, а их узкие полосы в спектре излучения могут быть использованы для определения наличия сибирской язвы, тем самым данные комплексные соединения служат основой для биологического анализа и медицинской диагностики в будущем.

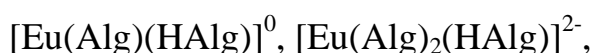
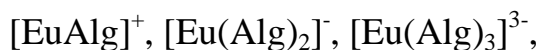
Цель работы – определение вероятности образования комплексов ионов европия с мономерами альгиновой кислоты.

Для реализации поставленной цели необходимо решение следующих задач:

- изучение данных литературы о методах расчета подобных соединений
- изучение взаимодействия ионов лантаноидов с альгиновой кислотой
- анализ полученных расчетных данных

Объекты исследования.

комплексы состава:



где HAlg^- и Alg^{2-} - анионы альгиновой кислоты

Структура работы. Работа состоит из введения, двух глав, заключения, списка правил по технике безопасности и списка литературы. Работа изложена на 41 странице, содержит 4 таблицы, 12 рисунков, список литературы из 50 наименований.

Основное содержание работы. В обзоре литературы (глава 1) рассматриваются два полуэмпирических подхода – модель Sparkle и метод псевдо-координационного центра (ПКЦ) в котором ион лантаноида заменяют на другие «эквивалентные» ионы (т.е. «псевдоцентр») [1]. Успешным примером применения метода PM7 является работа по изучению метоксибензоатов лантаноидов[2]. В данной работе приводятся результаты изучения геометрии и энергетических характеристик комплексов неодима, европия, тербия и эрбия с 2-метокси, 3-метокси- и 3,4-диметоксибензойной кислотами, а также описана корреляционная зависимость между энергиями связей Ln – O и температурами разложения для исследованных метоксибензоатов. Полученное авторами высокое значение коэффициента корреляции свидетельствовало о том, что выбранные методы расчета могут быть использованы для прогнозирования термической устойчивости комплексных соединений лантаноидов с ароматическими кислотами. Таким образом, для расчета был выбран метод PM7/SPARKLE, являющийся первым полуэмпирическим методом, который успешно проходит проверку

моделирования кристаллических структур и теплоты образования комплексов[3]. Для учета влияния растворителя (воды) использована модель COSMO [4], реализованная в программном комплексе MOPAC2012 [5]. Модель COSMO заключается в том, что комплексные частицы окружены электростатическим полем, моделирующим слой молекул растворителя (выступающих в роли проводника тока), тем самым учитывая влияние жидкой среды.

В главе 2 приводятся результаты расчета структур состава 1:1, 1:2 и 1:3. Рассчитанные геометрические и энергетические характеристики (средняя длина связи Eu – O (карбоксылной группы), энтальпия реакции образования, энергия связи Eu – O, энергии граничных орбиталей и вертикальный потенциал ионизации) представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Некоторые рассчитанные характеристики комплексов лантаноидов

Комплекс	$l_{\text{ср}},$ (Eu-O), Å	$\Delta H_f \cdot 10^3,$ кДж/моль	$E_{\text{св}} \cdot 10^3,$ кДж/моль	E(B3MO), эВ	E(HBMO), эВ	$\Delta E,$ эВ
[Eu(Alg)] ⁺	1,74	-13,6	3,40	-15,41	-9,11	6,36
[Eu(AlgHAlg)] ⁰	2,20	-9,88	1,41	-13,1	-7,92	5,24
[Eu(Alg) ₂] ⁻	2,95	-1,82	0,26	-9,50	-2,24	7,26
[Eu(Alg) ₂ (Halg)] ²⁻	2,40	-6,65	0,67	-13,85	-7,87	5,98
[Eu(Alg) ₃] ³⁻	2,80	-4,90	0,50	-13,5	-10,2	3,30
[Eu(Halg) ₃] ⁰	2,40	-4,71	0,52	-16,2	-12,2	4,00

По данным Таблицы 1, образование всех рассчитанных структур в растворе возможно, при этом наиболее вероятно образование комплекса состава 1:1 ($\Delta H_f = -13600$ кДж/моль). Данный комплекс также является наиболее прочным из исследованных соединений ($l_{\text{св}}(\text{Eu-O}) = 1,74$ Å; $E_{\text{св}}(\text{Eu-O}) = 3400$ кДж/моль). При уменьшении pH раствора также возможно образование электронейтральной структуры Eu(AlgHAlg) (-9880 кДж/моль) и

аниона $[\text{Eu}(\text{Alg})_2(\text{HAlg})]^{2-}$ (-6650 кДж/моль). Наименее устойчивым из исследованных структур является комплекс $[\text{Eu}(\text{Alg})_2]^-$ ($I_{\text{св}}(\text{Eu}-\text{O}) = 2,95 \text{ \AA}$; $E_{\text{св}}(\text{Eu}-\text{O}) = 260 \text{ кДж/моль}$), для которого наблюдается образование наименьшего числа ВМС. В целом, по мере увеличения количества лигандов должно наблюдаться существенное уменьшение устойчивости комплексов, что связано с увеличением количества связей Eu-O (и, соответственно, уменьшением величины $E_{\text{св}}(\text{Eu}-\text{O})$). При этом частично протонированные комплексы более устойчивы по сравнению с полностью протонированными (1410 кДж/моль для $[\text{Eu}(\text{Alg})(\text{HAlg})]$ против 260 кДж/моль для $[\text{Eu}(\text{Alg})_2]^-$), что вероятно, объясняется образованием водородных связей между протонированной карбоксильной группы и атомом кислорода мостика, приводящих к дополнительному увеличению прочности комплекса.

Исследованные комплексные соединения проявляют сильные электроноакцепторные свойства, в особенности комплексы состава 1:3 (например, $E(\text{HВМО})$ для структуры $[\text{Eu}(\text{HAlg})_3]$ составляет -12,2 эВ). При этом хорошо видно, что увеличение химической активности в целом соответствует ослаблению прочности связей Eu – O. Так, наиболее активной является структура $[\text{Eu}(\text{Alg})_3]^{3-}$ ($\Delta E = 3,30 \text{ эВ}$), для которой величина $E_{\text{св}}(\text{Eu}-\text{O})$ составляет 520 кДж/моль. В то же время, наименьшую активность ($\Delta E = 7,26 \text{ эВ}$) проявляет структура $[\text{Eu}(\text{Alg})_2]^-$, являющаяся наименее устойчивой. Данное расхождение можно объяснить малой вероятностью образования подобной структуры, в связи с чем ее участие в реакциях по донорно-акцепторному механизму в растворе так же невозможно.

Для исследованных соединений также был проведен расчет спектров поглощения с использованием полуэмпирического метода ZINDO/S [6,7], реализованного в программном комплексе Orca v.2.4.1 [8]. В данном методе, так же, как и в методе Sparkle атом лантаноида замещается на точечный заряд +3, после чего осуществляется многоконфигурационный анализ электронных переходов при возбуждении основного состояния (в качестве которого использовалась ранее оптимизированная геометрия комплексов Eu).

Полученные значения силы осцилляторов электронных переходов были переведены в графический вид с помощью программы Gabedit, являющейся графическим интерфейсом для ряда квантово-химических программ, включая MOPAC и Orca. Данные рассчитанных спектров поглощения представлены в Таблице 2.

Таблица 2 – Максимумы полос поглощения в рассчитанных спектрах

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$ (рассчит.), нм	I
[Eu(Alg)] ⁺	152	1,00
	261	0,82
	350	0,05
[Eu(AlgHAlg)] ⁰	347	1,00
	613	0,10
[Eu(Alg) ₂] ⁻	414	1,00
[Eu(Alg) ₂ (Halg)] ²⁻	698	1,00
[Eu(Alg) ₃] ³⁻	334	0,33
	441	0,33
	890	1,00
[Eu(Halg) ₃] ⁰	163	1,00
	187	0,82
	220	0,46

Для комплекса 1:1 наибольшее интенсивная полоса наблюдается в дальней УФ-области (152 нм) (Таблица 2), а по мере добавления альгинат-ионов она смещается в длинноволновую область. При этом протонирование лигандов приводит к существенному синему сдвигу максимумов поглощения – у комплекса [Eu(alg)]³⁻ основная полоса поглощения расположена в ИК-области (890 нм), а у комплекса [Eu(HAlg)]⁰ – в дальней УФ-области спектра (163 нм).

Затем полученные спектры были сопоставлены с ранее полученным спектром возбуждения системы, содержащей ион Eu³⁺ (10⁻⁴ М раствор EuCl₃) и раствор альгината натрия (2 масс. %) при pH = 7 (Рисунок 1). Спектр возбуждения был получен для основной полосы люминесценции иона Eu³⁺ - 612 нм.

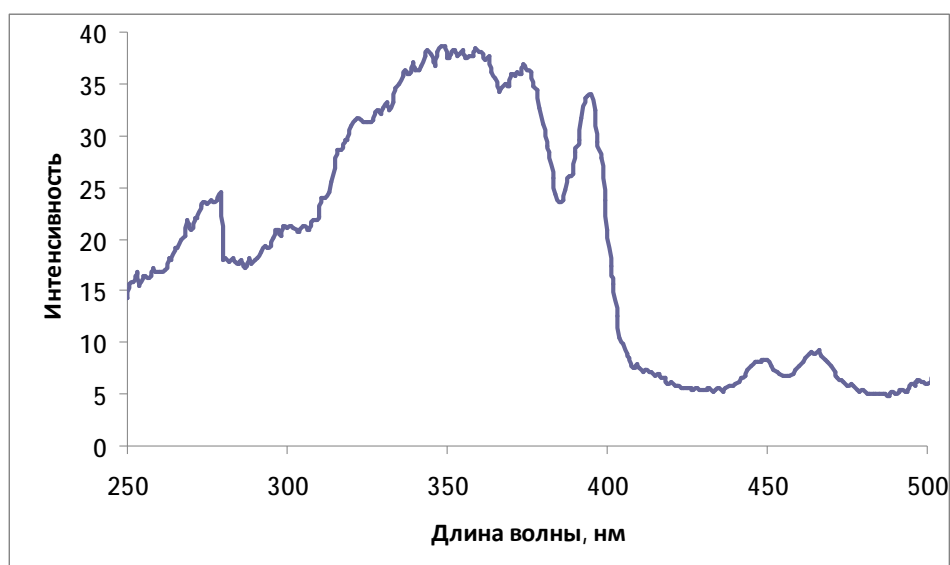


Рисунок 1 - Спектр возбуждения 10^{-4} М раствора EuCl_3 с альгинатом натрия

Как видно из Рисунка, спектр возбуждения имеет размытую структуру, связанную с образованием полимерных капсул комплекса Eu-Alg . При этом можно выделить несколько основных полос возбуждения – 270, 320, 350, 375 и 396 нм, а также менее интенсивные полосы при 440 и 470 нм (соответствуют меньшим по интенсивности переходам электронам в ионе Eu^{3+}). Полоса при 396 нм соответствует возбуждению EuCl_3 (литературные данные), остальные 4 полосы – возбуждению альгинат-иона. Если сопоставить представленный спектр с результатами расчета, то можно предположить, что основной вклад в спектр возбуждения оказывают комплексы состава $[\text{Eu}(\text{Alg})(\text{HAlg})]$ ($\lambda_{\text{макс}} - 347$ нм) и частично $[\text{Eu}(\text{Alg})_3]^{3-}$ ($\lambda_{\text{макс}} - 334$ нм).

Таким образом, выбранная расчетная модель позволяет прогнозировать спектры поглощения (и возбуждения) комплексов европия с полимерными кислотами, что, несомненно представляет большую ценность для их использования в медицинском и биохимическом анализах.

Заключение

1. Рассчитаны структуры комплексов европия с альгиновой кислотой в соотношениях 1:1,1:2,1:3. Наиболее вероятным является образование комплексов состава $[\text{Eu}(\text{Alg})]^+$, $[\text{Eu}(\text{Alg})(\text{HAlg})]$ и $[\text{Eu}(\text{Alg}_2)(\text{HAlg})]^{2-}$. Показано, что частично протонированные комплексы более устойчивы по сравнению с полностью протонированными, что вероятно, объясняется образованием водородных связей между протонированной карбоксильной группы и атомом кислорода мостика, приводящих к дополнительному увеличению прочности комплекса.
2. По результатам анализа энергетических характеристик показано, что исследованные соединения проявляют электроноакцепторные свойства, при этом увеличение химической активности в целом соответствует ослаблению прочности связей $\text{Eu} - \text{O}$. В то же время, наименьшую активность ($\Delta E = 7,26$ эВ) проявляет структура $[\text{Eu}(\text{Alg})_2]^-$, являющаяся наименее устойчивой. Данное расхождение можно объяснить малой вероятностью образования подобной структуры, в связи с чем ее участие в реакциях по донорно-акцепторному механизму в растворе так же невозможно.
3. На основании расчета возбужденных состояний комплексов европия методом ZINDO/S получены спектры поглощения их водных растворов. Сопоставление результатов расчета с реальными спектрами возбуждения раствора, содержащего ион Eu^{3+} и альгинат-анион, показало, что при pH 7 в растворе, скорее всего, присутствуют частицы состава $[\text{Eu}(\text{Alg})(\text{HAlg})]$ и $[\text{Eu}(\text{Alg})_3]^{3-}$.
4. Полученные результаты подтверждают, что выбранный полуэмпирический метод расчета может использоваться для априорной оценки некоторых оптических свойств комплексов лантаноидов с полимерными кислотами.

Библиография

1. Rodrigues D.A., N.B. da Costa, Freire F.O. Would the Pseudocoordination Centre Method be Appropriate to Describe the Geometries of Lanthanide Complexes // *Journal of Chemical Information and Modeling*. 2011. V. 51 P.45–51.
2. Pozharov M.V., Zacharova T.V., Baranova T.A., Markin A.V. Lanthanide 5-sulfosalicylates and 3-amino-5-sulfosalicylates: Synthesis and Estimation of Thermal Stability // *Polyhedron*. 2016. V. 111. P. 150-155.
3. Dolg, M., Stoll, H., Preuss H. A Combination of Quasirelativistic Pseudopotential and Ligand Field Calculations for Lanthanoid Compounds / M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss // *Theor. Chim. Acta*. 1993.V.85, P. 411 – 450
4. Dolg, M., Stoll, H., Preuss H. Energy-adjusted Pseudopotentials for the Rare Earth Elements / M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss // *Theor. Chim. Acta*. 1989. V. 75. P.173–194
5. Photoluminescence study of new lanthanide complexes with benzeneseleninic acids / A.P.Souza. [et al.] // *Journal of Luminescence*. 2010. V. 130. P.181–189
6. Geometries and Properties of Excited States in the Gas Phase and in Solution: Theory and Application of a Time-dependent Density Functional Theory Polarizable Continuum Model / G. Scalmani. [et al.] // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. P. 094107
7. Barone, V., Improta, R., Rega, N. Quantum Mechanical Computations and Spectroscopy: From Small Rigid Molecules in the Gas Phase to Large Flexible Molecules in Solution / V. Barone, R. Improta, N. Rega // *Acc. Chem. Res.* 2008. V.41. Iss. 5. P. 605–616.
8. Quantum chemistry-based interpretations on the lowest triplet state of luminescent lanthanides complexes. Part 1. Relation between the triplet state energy of hydroxamate complexes and their luminescence properties / F. Gutierrez. [et al.] // *Dalton Trans.* 2004. Iss. 9. P. 1334–1347.