

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

наименование кафедры

**Квантово – химическое изучение продуктов взаимодействия ионов  
лантаноидов с некоторыми углеводами**

**АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ**

Студентки 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Джарлагасовой Даны Нурулловны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

К. Х. Н., ДОЦЕНТ

должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_

дата, подпись

Т. В. Захарова

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

Д.Х.Н., ДОЦЕНТ

должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2018 г.

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Соединения редкоземельных металлов на сегодняшний день являются перспективными материалами для создания новых устройств оптоэлектроники (органических светодиодов, оптических усилителей, лазеров, гибких полихромных дисплеев и т.д.) [1,2], где чаще всего их применяют в виде композитов с сопряженными полимерами. В настоящее время высокотехнологические отрасли промышленности нуждаются в разработке полимерных композитов в сочетании с ионами лантаноидов, обладающих одновременно высокой оптической прозрачностью, нелинейными оптическими свойствами, высокой проводимостью, термостабильностью и способностью к люминесценции, эффективность которой определяется степенью перекрытия спектра излучения полимера со спектром поглощения того или иного соединения [3,4].

Соединения лантаноидов (в особенности,  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ ) с органическими лигандами (например, альгинатами) также находят широкое применение в медицине в качестве биомаркеров для определения наличия различных патогенных организмов, а соединения крахмала с  $\text{Eu}^{3+}$  используются в фармацевтике в качестве транспортных средств. Наряду с этим, углеводы (в том числе различные виды крахмала) могут выступать исходным веществом для получения углеродных квантовых точек.

Возможность теоретического изучения соединений  $\text{Ln}(\text{III})$  с наибольшим перекрытием спектра поглощения со спектром излучения полимеров, позволяет проводить целенаправленный синтез высокоэффективных люминесцентных материалов, обладающих перспективными оптическими и эксплуатационными свойствами при низкой себестоимости. В связи с этим, применимы теоретические методы расчета, которые могут успешно использоваться для получения предварительной оценки возможных свойств соединений лантаноидов и

обоснования дальнейших работ по синтезу и физико-химическому исследованию подобных соединений.

**Целью данной работы** является квантово – химическое изучение соединений лантаноидов с некоторыми углеводами (крахмал, глюкоза, левоглюкозан), определение вероятности их образования, анализ их геометрии, энергетических и спектральных характеристик. Для реализации поставленной цели необходимо решение следующих **задач**:

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

**Объекты исследования.**

Соединения лантаноидов состава 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 системы  $Ln^{3+}$  - глюкоза (glu);

Соединения лантаноидов состава 1:1 системы  $Ln^{3+}$  - олигосахарид, состоящий из 2 (L2), 3 (L3), 4 (L4) и 5 (L5) мономеров глюкозы

Соединения лантаноидов состава 1:2, 2:3 системы  $Ln^{3+}$  - L3 (звено крахмала, состоящее из 3-х мономеров глюкозы);

Соединения лантаноидов состава 1:1 системы  $Ln^{3+}$  - левоглюкозан (levo).

**Описание структуры работы.** Данная выпускная работа состоит из введения, двух глав (обзор литературы и экспериментальная часть), заключения, инструктажа по охране труда и технике безопасности и списка использованных источников. Общий объем работы составляет 68 страниц, включая 24 рисунка и 21 таблицу. Всего проанализировано 60 литературных источников.

**Научная значимость работы:**

§ установлены зависимости между рассчитанными параметрами соединений (энергия связи  $Ln - O$ , энергии граничных орбиталей) и их характеристиками, такими, как термодинамика образования, термическая устойчивость, донорно– акцепторные свойства;

§ показана применимость выбранной полуэмпирической модели для расчета соединений лантаноидов с органическими молекулами, в т. ч. крахмала и продуктов его термического разложения.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко описана актуальность темы исследования, раскрыта научная новизна работы, ее научно-практическая значимость, а также определены основные цели и задачи.

В **первой главе** рассмотрены примеры использования методов квантовой химии для прогнозирования и оценки практически полезных свойств комплексов РЗЭ с органическими лигандами, а также люминесцентные свойства данных соединений.

Отмечено, что полуэмпирический метод SPARKLE/PM6 гораздо более точно позволяет описывать геометрию комплексов лантаноидов по сравнению с другими полуэмпирическими методами, при этом точность расчетов сопоставима с неэмпирическими [5]. В работе [6] рассматриваются два полуэмпирических подхода – модель Sparkle и метод псевдокоординационного центра (ПКЦ) в котором ион лантаноида заменяют на другие «эквивалентные» ионы (т.е. «псевдоцентр»), которые уже параметризованы в используемой полуэмпирической модели. На основании систематического изучения 633 различных комплексов лантаноидов авторами работы [6] показано, что результаты расчета методом ПКЦ плохо согласуются с экспериментальными кристаллографическими данными о геометрии координационных полиэдров лантаноидов. В то же время расчеты с использованием полуэмпирической модели Sparkle показали высокую точность результатов оптимизации геометрии, которые оказались сопоставимыми с результатами неэмпирических расчетов с использованием основного ядерного потенциала, при этом на полуэмпирические расчеты потребовалось в сотни раз меньше времени [6]. Точность моделей Sparkle (в частности, PM3) была подтверждена в статье [7], посвященной исследованию

комплексов некоторых лантаноидов с бипиридилем (bipy) и фенантролином (phen). Метод Sparkle/PM3 показал высокую сходимость результатов расчета с данными кристаллографического исследования монокристаллов исследованных комплексов.

Для расчета спектров поглощения использован полуэмпирический метод ZINDO/S [8,9], реализованный в программном комплексе Orca v.2.4.1 [10]. В данном методе, аналогично методу Sparkle, атом лантаноида замещается на точечный заряд +3, после чего осуществляется многоконфигурационный анализ электронных переходов при возбуждении основного состояния, в качестве которого выступает ранее оптимизированная геометрия комплексов  $\text{Eu}^{3+}$ .

Таким образом, по результатам анализа литературы был выбран метод для расчета соединений лантаноидов с моно- и олигосахаридами и обоснована актуальность расчета выбранных объектов исследования.

Во **второй главе** приводятся результаты расчета структур состава 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 системы  $\text{Ln}^{3+}$  - глюкоза (glu), структур состава 1:1 системы  $\text{Ln}^{3+}$  - олигосахарид, содержащий 2 (L2), 3 (L3), 4 (L4) и 5 (L5), и системы  $\text{Ln}^{3+}$  - L3 состава 1:2 и 2:3, а также соединений лантаноидов с левоглюкозаном (levo) состава 1:1. Проведена оптимизация геометрии данных соединений, расчет энергетических и спектральных параметров и построение зависимостей между рассчитанными параметрами и характеристиками соединений.

Результаты расчета энергии связи Ln – O в соединения лантаноидов с мономерами глюкозы представлено на Рисунке 1.

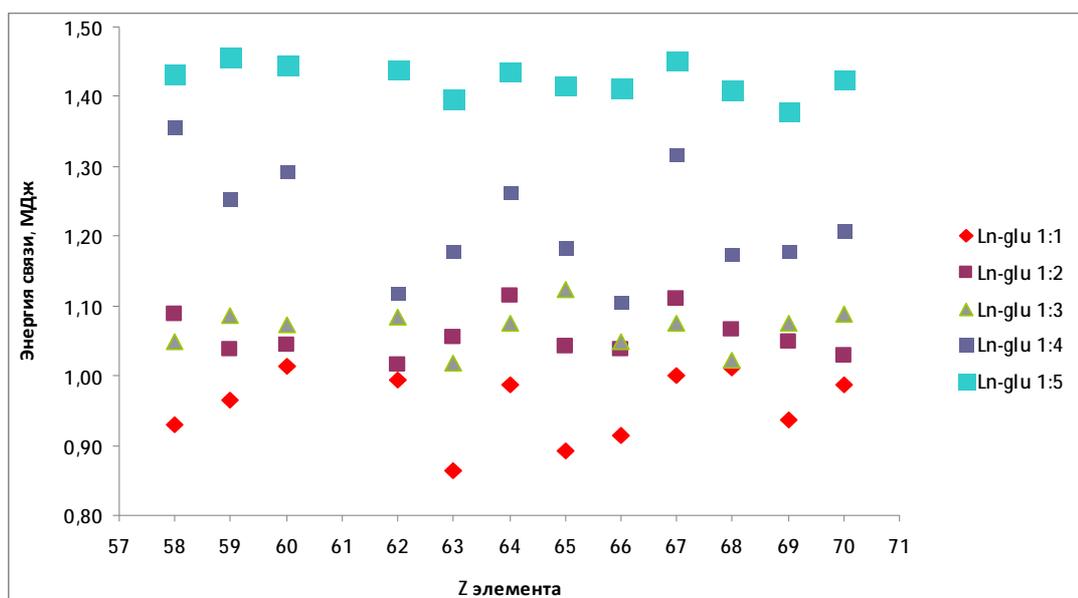


Рисунок 1 - Зависимость энергии связи от количества мономеров глюкозы, координируемых ионом лантаноида

Как видно из Рисунка 1, для большинства соединений лантаноидов с увеличением числа мономеров значение энергии связи Ln-O увеличивается. Наиболее термодинамически стабильными являются соединения лантаноидов с пятью мономерами глюкозы, что можно объяснить образованием большого числа внутримолекулярных водородных связей между молекулами мономеров, приводящих к более равномерному распределению электронной плотности вокруг центрального иона.

Общая зависимость энергии связи рассчитанных соединений от типа лиганда и порядкового номера металла приведена на Рисунке 2.

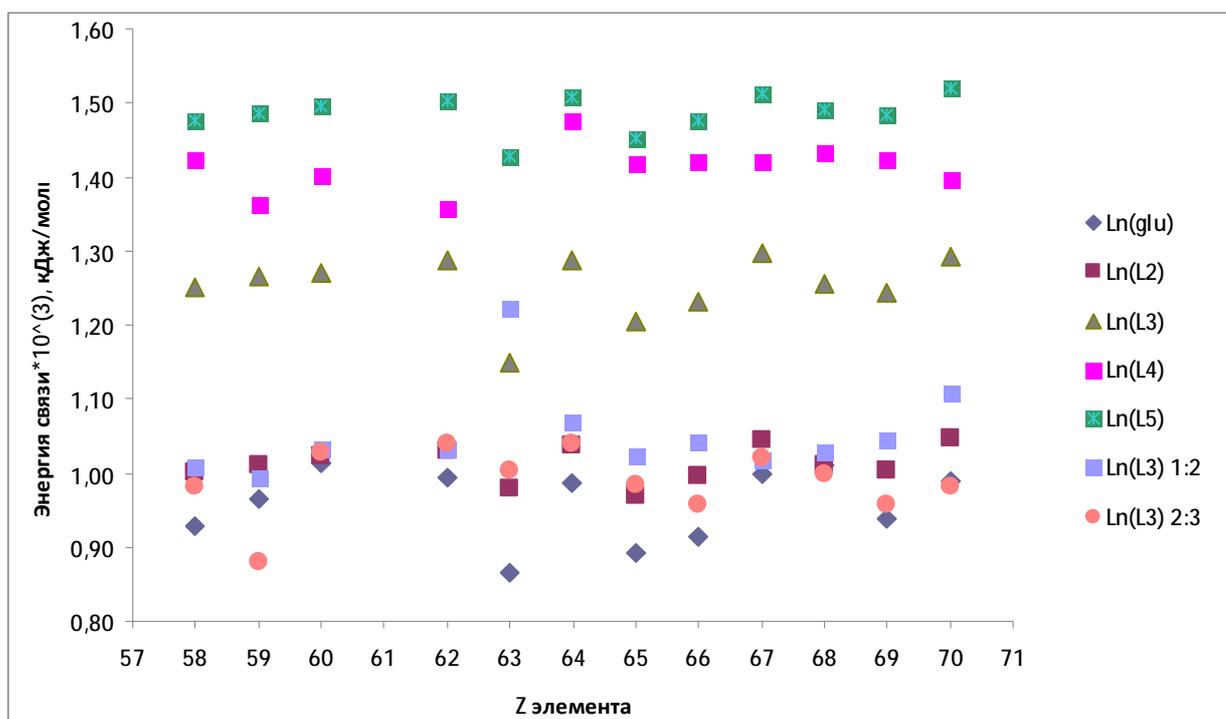


Рисунок 2 – Зависимость величины энергии связи от типа лигандов и порядкового номера атома лантаноида

Согласно Рисунку 2, расположение иона лантаноидов между двумя звеньями крахмала, приводит к общему уменьшению значения энергии связи. Заметное исключение представляет собой соединение  $\text{Eu}(\text{L3})_2$  ( $E_{\text{св}} = 1220$  кДж/моль), для которого координация с двумя звеньями оказывается более выгодной, чем с одним. Так же следует отметить относительное повышение энергии связи для иона  $\text{Tb}(\text{L3})_2$  связи, аналогичное  $\text{Tm}(\text{L3})$ . В то же время, при расположении двух ионов между тремя звеньями крахмала за счет образования большего числа связей их прочность не увеличивается, а в ряде случаев (Pr, Eu) – существенно уменьшается. Следовательно, данные соединения будут менее термически устойчивы.

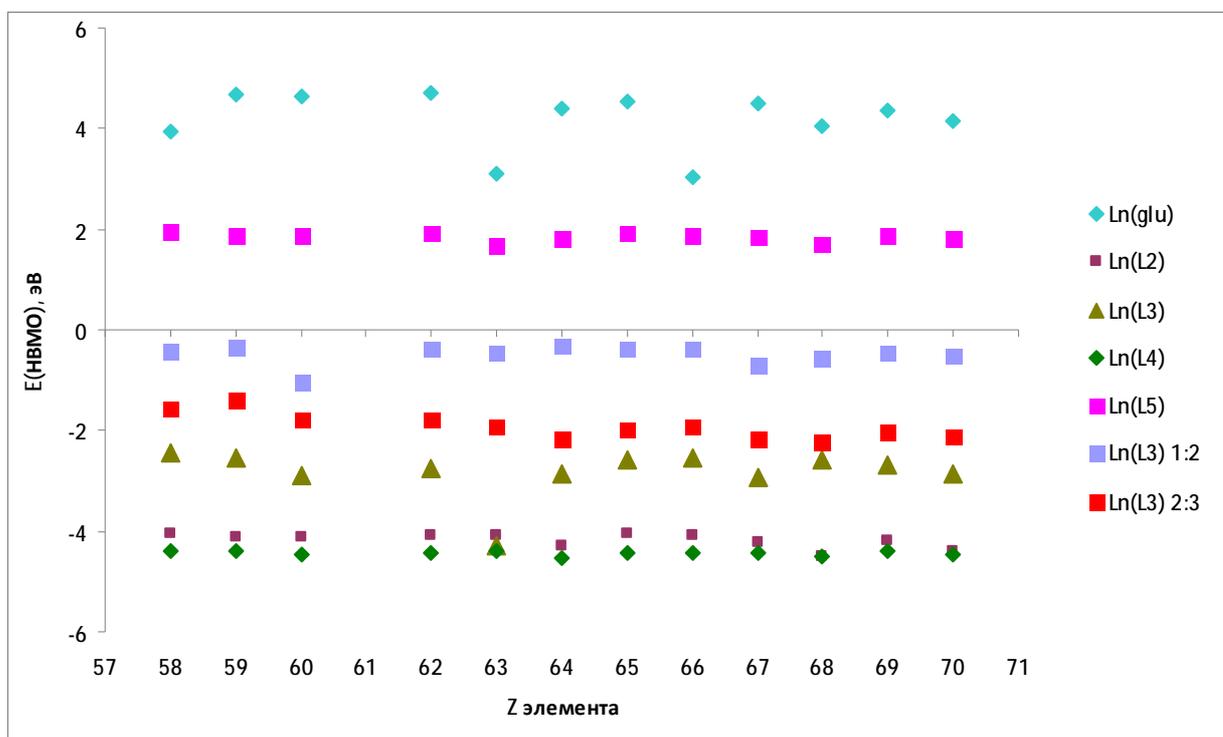


Рисунок 3 – Зависимость НВМО от размера олигосахарида, расположения звеньев крахмала и порядкового номера лантаноидов

Как видно из Рисунка 3, поскольку значение энергии НВМО для соединений лантаноидов с глюкозы и пентасахаридом больше 0, данные соединения будут проявлять донорные свойства. Все остальные рассматриваемые соединения являются акцепторами, причем наиболее сильные акцепторные свойства проявляют соединения лантаноидов с тетрасахаридом. Также можно отметить, что соединения Eu проявляют более сильные акцепторные свойства, чем соединения других лантаноидов с соответствующими лигандами.

Для исследованных соединений был проведен расчет спектров поглощения с использованием полуэмпирического метода ZINDO/S [8,9], реализованного в программном комплексе Orca v.2.4.1 [10]. В данном методе, аналогично методу Sparkle, атом лантаноида замещается на точечный заряд +3, после чего осуществляется многоконфигурационный анализ электронных переходов при возбуждении основного состояния, в качестве которого выступает ранее оптимизированная геометрия комплексов  $\text{Eu}^{3+}$ . Полученные значения силы осцилляторов электронных переходов были переведены в

графический вид с помощью программы Gabedit, являющейся графическим интерфейсом для ряда квантово-химических программ, включая также MOPAC и Orca.

Из литературных данных [11,12] известно, что если разница между возбужденными уровнями лиганда и иона лантаноида составляет не более  $4000 \text{ см}^{-1}$ , то в таком случае возможен переход энергии возбуждения с лиганда на металл. В связи с этим нами были сопоставлены наиболее интенсивные переходы в спектрах рассчитанных соединений с характеристическими полосами поглощения ионов лантаноидов (Таблица 1).

Таблица 1 – Интенсивные чувствительные переходы экспериментальных рассчитанных соединений

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$ (рассч.), нм	Волновое число, $\text{см}^{-1}$	Интенсивн ость сигнала, отн. ед.	Характеристичный переход (эксп.), $\text{см}^{-1}$
Ce(L5)	905	11050	0,37	10700; ${}^2F_{5/2} \leftarrow {}^2F_{7/2}$
Ce(L5)	702	14245	0,69	10700; ${}^2F_{5/2} \leftarrow {}^2F_{7/2}$
Sm(L5)	1172	8532	0,37	6400; ${}^4F_{1/2}, {}^4F_{3/2} \leftarrow {}^6H_{5/2}$
Dy(L5)	657	15221	0,57	15200; ${}^4F_{9/2} \leftarrow {}^6H_{11/2}$
Tb <sub>2</sub> (st) <sub>3</sub>	529	18904	0,31	18400; ${}^5D_4 \leftarrow {}^7F_5$ 17000; ${}^5D_4 \leftarrow {}^7F_4$
Ho(glu)	322	31056	0,49	27700; ${}^3H_6 \leftarrow {}^5I_8$
Ho <sub>2</sub> (st) <sub>3</sub>	449	22272	0,23	22100; ${}^5G_6 \leftarrow {}^5I_8$
Er(L4)	332	30120	0,32	26400; ${}^4G_{11/2} \leftarrow {}^4I_{15/1}$

Er(L5)	360	27778	0,32	26400; ${}^4G_{11/2} \leftarrow {}^4I_{15/1}$
Er <sub>2</sub> (st) <sub>3</sub>	487	20534	0,21	19200; ${}^2H_{11/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$

Теоретически наиболее эффективный переход будет наблюдаться для соединения церия с пентасахаридом, поскольку для данного перехода наблюдается наибольшая интенсивность, и достаточно большая разность между энергетическими уровнями. Также эффективные переходы могут наблюдаться для соединений Ho(glu) и Er(L4). В остальных случаях из-за малой разности между энергетическими уровнями может наблюдаться переход энергии возбуждения на более низколежащие по энергии орбитали, при этом характеристического излучения может не наблюдаться. Приведенные в Таблице 2 соединения лантаноидов могут быть использованы в качестве источников красного и инфракрасного излучения.

Таким образом, выбранная расчетная модель позволяет прогнозировать оптические (спектральные) свойства соединений лантаноидов с углеводами, что представляет большую ценность для их использования в медицине и промышленности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рассчитаны структуры более 130 соединений лантаноидов с моно- и олигосахаридами.
2. Установлено, что наиболее термодинамически стабильными являются соединения лантаноидов с пятью мономерами глюкозы.
3. Среди рассчитанных веществ донорные свойства характерны для соединений лантаноидов с глюкозой и пентасахаридом, для остальных веществ характерны акцепторные свойства. Наиболее сильными донорами являются соединения с глюкозой, наиболее сильными акцепторами – соединения с тетрасахаридом.

4. Ввиду своих спектральных характеристик соединения Ce(L5), Ho(glu), Er(L4) могут быть использованы в качестве источников красного и инфракрасного излучения.

Список используемых источников:

1. Фолджер, Т. Семнадцать элементов: редкоземельные металлы / Т. Фолджер // National Geographic, Россия. 2011. № 93. с. 22–27
2. Никитин, С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов / С. А. НИКИТИН // М.: Изд-во МГУ. с. 248.1989
3. Bünzli, J.-C.G., Comby, S., Chauvin, A.-S., Vandevyver, C.D.B. New opportunities for lanthanide luminescence/ J.-C.G. Bünzli, S. Comby, A.-S. Chauvin, C.D.B. Vandevyver // Journal of Rare Earths V. 25. P. 257-274.2007
4. Crosby, G.A., Whan, R.E., Freeman, J.J. Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects/ G.A. Crosby, R.E. Whan, J.J. Freeman // The Journal of Physical Chemistry V.66.P. 2493-2499.1962
5. Gorelsky, S.I., Lever, A.B.P. Electronic Structure and Spectra of Ruthenium Diimine Complexes by Density Functional Theory and INDO/S: Comparison of the Two Methods/ S.I. Gorelsky, A.B.P. Lever // Journal of Organometallic Chemistry. 2001. V. 635. P. 187–196
6. Rodrigues D.A., N.B. da Costa, Freire F.O. Would the Pseudocoordination Centre Method be Appropriate to Describe the Geometries of Lanthanide Complexes/ D.A. Rodrigues, N.B. da Costa, F.O. Freire// Journal of Chemical Information and Modeling. 2011. V. 51 P.45–51
7. Sinha, S. P., Simas, A. M. , Moura, G. L. C. Comparison Between the Theoretical Models and Experimental Structures of Some Octacoordinated Ln(III)-bis-dipyridyl-bis-dichloroacetato-diaquo Complexes and their Phenanthroline Analogues / S. P. Sinha, A. M. Simas, G. L. C. Moura // Journal of Rare Earths. 2010. Vol. 28. Supplement 1. P.83 – 85
8. 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
9. Niese, F. The ORCA program system / F. Niese // Wiley International Reviews: Computational Molecular Science. 2012. Vol. 2. Issue 5. P. 75 -78

10. Binnemans, K. Interpretation of europium (III) spectra / K. Binnemans // Coordination Chemistry Reviews. 2015. V. 295. P. 1 – 45
11. Романова, К.А., Галяметдинов, Ю.Г. Влияние природы заместителей в  $\beta$ -дикетонах на эффективность излучения лантаноидсодержащих люминофоров/ К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов// Вестник технологического университета// №16.с.41-43.2015
20. Романова, К.А., Галяметдинов, Ю.Г. Моделирование фотофизических свойств комплексов европия(III) с различными замещенными основаниями Льюиса/ К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов // Вестник Казанского технологического университета//№.16.с. 7-9.2015