

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Институт химии

Кафедра общей и неорганической химии
наименование кафедры

**Квантовохимическое изучение соединений лантаноидов с фталевой
кислотой**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Кузнецова Полина Юрьевна

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

доцент кафедры, к.х.н.
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

М.В. Пожаров
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Д.Г. Черкасов
инициалы, фамилия

Саратов 2020 г.

ВВЕДЕНИЕ

Химические и физические свойства комплексных соединений лантаноидов (Ln) рассматриваются в большом числе работ, в том числе и в Саратовском государственном университете на кафедре общей и неорганической химии на протяжении многих лет. Существует много работ, в которых исследованы особые свойства комплексов лантаноидов с органическими лигандами. Изученные соединения обладают рядом практически важных свойств, например, они увеличивают прочность сплавов, проявляют антимикробные и противоопухолевые свойства, используются как добавки к жидкому топливу. Так, сотрудники кафедры составили патенты к использованию 2-сульфобензоата Eг и гидрокарбоната La в качестве присадок к дизельному топливу[1].

Несмотря на то, что комплексные соединения лантаноидов имеют важное промышленное значение, изучено лишь сравнительно небольшое количество отдельных комплексов с определенными органическими лигандами. В то же время, получение комплексов лантаноидов и их физико-химическое изучение затрудняется высокой стоимостью исходных продуктов. Поэтому применение квантово-химических методов расчета геометрии и электронной структуры соединений лантаноидов может быть решением данной проблемы. К тому же, теоретические методы расчета могут успешно применяться для получения предварительной оценки термодинамических свойств и строения молекул, а также для анализа дальнейших возможных работ по синтезу и исследованию физико-химических свойств похожих соединений

Целью данной работы является квантовохимический расчет параметров комплексов лантаноидов с фталевой кислотой и нахождение корреляции между рассчитанными параметрами и физико-химическими характеристиками, полученными экспериментально с помощью прикладных программ MORAC и Chemcraft.

Объем и структура работы:

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, списка обозначений и сокращений, литературного обзора, практической части, заключения и списка используемых источников. Работа изложена на 41 страницах, содержит 15 таблиц и 15 иллюстраций.

Основное содержание работы:

Первая глава ВКР посвящена литературному обзору. В пункте 1.1 подпункте 1.1.1 рассматриваются физико-химические свойства фталатов - производных бензол-1,2-дикарбоновой кислоты. На практике их получают взаимодействием фталевого ангидрида со спиртами ароматического или алифатического ряда, либо солями или гидроксидами металлов. Все органические фталаты - бесцветные, низкополярные, маслянистые жидкости с высокими температурами кипения. Они хорошо растворимы в большинстве органических растворителей, но малорастворимы или нерастворимы в воде.

Наряду с изучением строения и физико-химических свойств фталевой кислоты, были проведены интересные исследования строения молекул терефталевой кислоты и ее изомеров - ортофталевой и изофталевой кислот для получения информации о механизме адсорбции с парами воды в работе [2]. Изучив изомеры с различной пространственной симметрией расположения в молекулах функциональных радикалов, способных образовывать водородные связи, на основе физико-химических характеристики этих бензилдикарбоновых кислот, проведя большую серию экспериментов, было выявлено, что молекулы, в которых такие радикалы располагаются более симметрично, являются и более активными. Интересно, что активность возрастала при переходе от фталевой кислоты к изофталевой и была максимальной у терефталевой кислоты.

Подпункт 1.1.2 посвящен производству и применению фталатов. Одним из наиболее перспективных методов получения фталатов и других производных ароматических кислот можно считать жидкофазное каталитическое карбонилирование арилгалогенидов по реакции: $ArX_2 + 2CO + 2ROH = Ar(COOR)_2 + 2HX$ (где X = галоген, R=H или Alk). Метод обладает такими

преимуществами, как высокий выход и селективность по целевому продукту, сравнительно мягкие условия и хорошие скорости протекания процессов[2].

Крупномасштабное коммерческое производство эфиров о-фталевой кислоты (о-фталатов) и ароматических поликарбоновых кислот началось в 1950-е годы, когда эти вещества стали использовать в качестве пластификаторов полимеров, мономеров для термостойких волокон, ЖК-полимеров, лаков, защитных пленок, красителей, а также используются в качестве растворителей, репеллентов, для производства лекарственных средств и других ценных продуктов [3].

Они широко применяются в том числе для получения медицинских препаратов фталоцианиновой (Pc) структуры для фотодинамической терапии и диагностики опухолей [5], разрабатываются перспективные диагностические препараты, меченные изотопом ^{13}C [6], для диагностики опухолей методом ЯМР ^{13}C .

В подпункте 1.1.3 говорится о патогенном действии фталатов. На данный момент, мировая экосистема очень загрязнена выбросами фталатов при их производстве и обычном использовании. Учеными было установлено, что фталаты так хорошо распространяются в окружающей среде, что их опасность для человека фактически неизбежна. Эти вещества опасны тем, что быстро всасываются через кожу и разносятся по всему организму, превращаясь по ходу дела в моноэтилфталаты, которые оказывают отрицательное воздействие на дыхательную функцию легких, поражают почки и печень. Диэтилфталаты быстро метаболизируются в теле и превращаются в моноэтилфталаты(МЕР), которые дают в 30 раз более высокую концентрацию в человеческом организме, чем метаболиты любого другого фталата[4]. Из-за того, что фталаты – отличные пластификаторы, их обширно применяют и в детских игрушках, что является на сегодняшний день глобальной проблемой.

Пункт 1.2 посвящен изучению комплексных соединений лантаноидов. В настоящее время в соответствии с требованиями научно-технического прогресса сохраняется устойчивый рост потребления и производства

редкоземельных элементов (РЗЭ). РЗЭ широко применяются в таких областях, как ядерная техника, черная и цветная металлургия, керамическая и стекольная промышленности, используются для увеличения светоэмиссии за счет фотоэлектрических и диэлектрических свойств.

Одна из фундаментальных проблем современной органической химии связана с синтезом, исследованием строения и физико-химических свойств новых молекулярных и супрамолекулярных лигандных систем с целью получения комплексных соединений с полезными для практического использования свойствами, а также с установлением взаимосвязи между структурой лигандов и физико-химическими характеристиками комплексов [7], наличием незаполненного или частично заполненного 4f-электронного подуровня, а также высокими координационными числами (обычно 8 или 9), характерными для ионов Ln^{3+} [8].

Приведены исследования ученых в работах [7-12], в которых рассматривались комплексообразование лантанидов с о-фталевой кислотой потенциометрическим методом, применение люминесцентных свойств комплексных соединений лантаноидов в современной электронике, фотонике, хемо- и биосенсорике, синтез серии комплексов Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} и Gd^{3+} с карбоксильными лигандами с помощью элементного и термического анализа, синтез и результаты исследования особенностей молекулярного строения координационных соединений лантанидов и химические свойства редкоземельных ионов, характеризующие условия их растворимости, основность, сорбционные свойства, условия осаждения гидроокисей и другие возможные характеристики.

Во 2 главе находится экспериментальная часть ВКР. Пункт 2.1 описывает выбор параметров и методов исследования.

Чтобы синтезировать и использовать комплексы лантаноидов с фталевой кислотой, важной задачей является определение места вступления заместителя в молекулу по одному из нескольких реакционных центров, что усложняется разнонаправленным действием заместителей и (или) гетероатомов. Это

возможно осуществить с помощью использования квантово - химических расчетов.

Квантовохимические расчеты проводили с использованием программного комплекса MORAS 2012 [13]. Для расчета был выбран метод PM6, который успешно используется для моделирования кристаллических структур и теплоты образования твердых частиц всего ряда лантаноидов (от La до Lu) [14].

В пункте 2.2 говорится об объектах исследования, которыми стали м-, о- и п-фталаты Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu.

В подпункте 2.2.1 приводятся результаты оптимизации геометрии о-фталатов лантаноидов. Квантово-химическим методом были рассчитаны некоторые энергетические характеристики о-фталатов, значения дипольных моментов и длин связей в молекуле. Сделан вывод о том, что образование данных комплексов при нормальных условиях термодинамически выгодно, энергия нижней свободной орбитали молекул о-фталатов каждого лантаноида отрицательная, следовательно соединения являются электрофилами. Разница между НОМО и LUMO достаточно большая, поэтому данные соединения будут поглощать в УФ-области спектра и скорее всего их растворы не будут обладать существенными люминесцентными свойствами. По значениям дипольных моментов, можно судить о том, что молекулы орто-фталатов лантаноидов полярны, будут хорошо растворяться в полярных растворителях.

В подпункте 2.2.2 представлены результаты расчета м-фталатов лантаноидов. Показано, что образование данных комплексов при нормальных условиях термодинамически выгодно. Энергия нижней свободной орбитали молекул мета-фталатов каждого лантаноида отрицательная, следовательно соединения являются электрофилами. Значения длин связей у мета-фталатов внутри молекул разных лантаноидов не изменяются, значит, можно предположить, что природа вещества лантаноида, не влияет на длины связей. По значениям дипольных моментов, можно судить о том, что молекулы мета-фталатов более полярны по сравнению с о-фталатами, следовательно, их растворимость в воде и полярных растворителях будет существенно выше.

Расчет п-фталатов лантаноидов рассмотрен в подпункте 2.2.3. Сделан вывод, что образование данных комплексов в водном растворе возможно при нормальных условиях, кроме фталатов Ce, Pr, Nd и Dy. Энергия нижней свободной орбитали молекул пара-фталатов каждого лантаноида отрицательная, следовательно соединения являются электрофилами. В среднем разница между HOMO и LUMO для п-фталатов существенно меньше, чем у о-фталатов и м-фталатов, следовательно, данные соединения будут поглощать (на границе видимой области), а их растворы могут обладать люминесцентными свойствами. Судя по значениям дипольного момента, полярность молекул существенно изменяется от малополярного п-фталата Ho (0,84 эВ) до сильнополярного п-фталата Ce (53,4 эВ).

В пункте 2.3 проведен корреляционный анализ исследуемых соединений. В анализе были сопоставлены рассчитанные значения энтальпий образования фталатов лантаноидов с температурами дегидратации и рассчитанные дипольные моменты молекул с растворимостью в воде этих соединений, определенных экспериментально в работах [15] и [16]. Для орто-фталатов лантаноидов линейная зависимость в корреляции между температурой дегидратации орто-фталатов лантаноидов и энергией образования отсутствует. Наибольшее отклонение от аппроксимирующей прямой наблюдается для комплексов Lu, Tb, Er и Eu что возможно объясняется погрешностями, обусловленными параметризацией данных

В зависимости между энтальпией образования и температурой дегидратации м-фталатов лантаноидов линейной зависимости также не наблюдается, корреляция отсутствует. Отклонение комплексов лантаноидов с мета-фталевой кислотой можно отнести к недостаткам полуэмпирического метода.

Достаточное значение коэффициента линейной регрессии ($R^2 = 0,8056$) позволяет предположить, что выбранный метод расчета лучше параметризован для проведения корреляции между температурой дегидратации энергией

образование у пара-фталатов лантаноидов по сравнению с о- и м-замещенными фталатами.

Также были найдены корреляционные зависимости между рассчитанными значениями дипольных моментов орто-, мета- и парафталатов лантаноидов и растворимостью в воде, определенной экспериментально комплексонометрическим титрованием [7].

Корреляция между растворимостью и дипольным моментом для всего ряда о-фталатов Ln отсутствует, что свидетельствует о малой универсальности использованной модели. Методом исключения следующих комплексов: Pr, Sm, Gd, Ho, Er, удалось добиться лучшей корреляционной зависимости. Тем не менее, корреляция комплексных соединений лантаноидов в орто-положении фталевой кислоты существенно далека от идеальной поэтому данный метод может применяться для прогнозирования свойств таких соединений лишь приблизительно.

Корреляция между растворимостью и дипольным моментом для всего ряда соединений м-фталатов Ln отсутствует, однако исключив комплексы Dy, Eu, Er и Lu можно получить весьма неплохую корреляцию. Исходная корреляция недостаточная, но если исключить данные Pr и Eu из корреляционной зависимости, то получается линейная зависимость с хорошим коэффициентом корреляции (0,9232).

Таким образом, полученные результаты расчета показывают, что выбранная полуэмпирическая модель хорошо моделирует геометрию о-, м- и п-фталатов лантаноидов, но достаточно плохо описывает их физические свойства.

Заключение

1. Проведен полуэмпирический расчет соединений лантаноидов (кроме Pm) с орто-, мета- и пара-фталевой кислотой с использованием базиса PM6. Полученные значения длин связей согласуются между собой, что позволяет предположить возможность использования выбранного для расчета соединений данного типа.
2. Образование данных комплексов при нормальных условиях термодинамически выгодно. Наибольшая вероятность образования будет наблюдаться для соединений Lu, что можно объяснить заполненностью f-подуровня. Энергия нижней свободной орбитали молекул фталатов каждого лантаноида отрицательная, следовательно соединения являются электрофилами.
3. В среднем разница между HOMO и LUMO для п- и м-фталатов существенно меньше, чем у о-фталатов, следовательно данные соединения будут поглощать в более длинноволновой области спектра (на границе видимой области), а их растворы могут обладать люминесцентными свойствами.
4. По результатам расчета энергий граничных орбиталей показано, что вероятность характеристической люминесценции (за счет переноса заряда с лиганда на металл) увеличивается в ряду о-фталаты – м-фталаты – п-фталаты.
5. Изменения полярности отражают смещение пространственного расположения лигандов – в некоторых соединениях лиганды выстраиваются практически в один ряд, что соответствует большей величине результирующего дипольного момента, в то время как для других геометрия более искажена. Для установления причин таких изменений необходимо провести дальнейшие неэмпирические исследования.

Список используемых источников

1. Пат. 2472844 Российская Федерация. Антидымная присадка / Т.В. Захарова, М.В. Пожаров, А.В. Цыпцына, С.П. Гайдарь, С.П. Гайдай, С.В. Истомин, Н.П. Крюков. – Заявка № 2472844 от 17.09. 2011; опубл. 20.01.2013. Бюл. № 13
2. Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде / И. Тинсли // Экология пространства. М. – 1982. – С.281.
3. Kimber, U. An assessment of the ability of phthalates to influence immune and allergic responses / U. Kimber, R.I. Dearnan. // *Toxicol.* – 2010. – Vol.271. – № 3. – P.73-82.
4. Olujimi, O.O. Endocrine disrupting chemicals (phenol and phthalates) in the South African environment: a need for more monitoring / O.O Olujimi, O.S. Fatoki, J.O. Okonkwo // *Water S.A.* 2010. Vol.36. - Issue 5. – P. 671 – 682.
5. Лукьянец, Е.А. Поиск новых фотосенсибилизаторов для фотодинамической теории / Е. А. Лукьянец // *Фотодинамическая терапия и фотодиагностика.* 2013. Т.2. №3. С.3-16.
6. Синтез продуктов, меченых изотопом ^{13}C для медицинской диагностики / А.Р. Эльман [и др.] // *Российский химический журнал.* 2013. Т.57. № 5. С.3.
7. Макушова, Г.Н. Комплексообразование РЗЭ с о-фталевой кислотой в водных растворах / Г.Н. Макушова, Е.Е. Воронщикова // *Изв. Сарат. ун-та. Новая сер., 2008. Сер. Химия. Биология. Экология.* Т. 8; вып. 1, с. 16 – 19.
8. Eliseeva S.V., Bunzil J. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences// *Chem. Soc. Rev.*2010. P.189-227.
9. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. Кардинационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов// *Успехи химии.*2005.
10. Guerra S. Taking a last look at lanthanidomesogans. The use of basic thermodynamics for programming the temperature domains of existence of luminescent liquid crystals// *Coordination Chemistry Reviews.*2017.I.340.P.79-97.

11. Колоколов Ф.А., Панюшкин В.Т., Михайлов И.Е., Душенко Г.А. Люминесцентные комплексы лантаноидов с карбоксильными лигандами// Наука Юга России.2016.Т.12.Р.25-32.
12. Шульгин В.Ф., Абхайрова С.В., Конник О.В., Русанов Э.Б. Кристаллическая структура анионных комплексов европия с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолоном-5// Ученые записки Таврического национального университета им.В.И.Вернадского.2011.Т4.С.402-407.
13. GPU Linear Algebra Libraries and GPGPU Programming for Accelerating MOPAC Semiempirical Quantum Chemistry Calculations / J.D.C. Maia [et al.] // Journal of Chemical Theory and Computation. 2012. V. 8: P. 3072-3081.
14. Stewart Sparkle/PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials / L. Dutra et.al. // J Chem Theory Comput. 2013;V. 9.p. 3333–3341
15. Термографическое и термогравиметрическое исследование соединений рзэ иттриевой подгруппы / Макушова Г.Н. [и др.] // Журнал неорганической химии. 1979. Т. 24. № 10. С. 2828.
16. Пиркес, С.Б. Исследование термического разложения о-метоксибензоатов цериевой подгруппы /С.Б. Пиркес, А.В. Лапицкая, Г.Н. Макушова // Журнал неорганической химии. 1976. Т. 21. №6. С. 1494.