

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

Синтез и физико-химическая характеристика соединений лантаноидов с п-сульфокоричной кислотой

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Усенко Анастасия Андреевна

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

доцент кафедры, к.х.н.

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 2020 г.

Введение

Коричная кислота — это органическая кислота, встречающаяся в природе в растениях, которая обладает низкой токсичностью и широким спектром биологической активности. В поисках новых фармакологически активных соединений, производные коричной кислоты являются важными и перспективными соединениями с высоким потенциалом использования в медицине. Многие производные коричной кислоты, особенно те, которые имеют фенольную гидроксильную группу, являются хорошо известными антиоксидантами и должны иметь ряд преимуществ для здоровья из-за их способности удаления из организма свободных радикалов. Также хорошо известно, что коричная кислота обладает антимикробной активностью. Сообщалось, что производные коричной кислоты, как выделенные из растительного материала, так и синтезированные, обладают антибактериальными, противовирусными и противогрибковыми свойствами.

Антиоксидантные свойства производных коричной кислоты часто определяются их ингибированием окисления липидов или их поглощающим воздействием на свободные радикалы, такие как супероксидный анион [1-6]. Таким образом, производные коричной кислоты, с их антиоксидантными и антимикробными свойствами, важные и перспективные соединения с высоким потенциалом для развития в фармацевтики.

Сопряженные основания органических кислот, таких как кумараты и циннаматы, представляют безопасные для окружающей среды и недорогие альтернативы хроматам для пассивации металлов. Ингибирующие коррозию металла свойства карбоксилатов могут быть усилены присутствием ионов лантаноидов, как показано в основополагающей работе Форсайта и его коллег [7-13]. Смеси лантаноидов и циннаматов представляют собой новое поколение зеленых ингибиторов коррозии. Они сочетают превосходные антикоррозионные свойства, большое природное изобилие, нетоксичность и низкую стоимость.

Сведения о синтезе и физико-химических свойствах соединений РЗЭ с фенилакриловыми кислотами весьма ограничены. Поэтому синтез комплексов РЗЭ с п-сульфокоричной кислотой, которая имеет более развитую систему сопряженных связей по сравнению с предельными кислотами и вызывает живой интерес.

Целью данной работы является синтез и изучение физико-химических свойств ранее не описанных в литературе соединений неодима, самария, европия и тербия с п-сульфокоричной кислотой.

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 50 страницах, содержит 16 таблиц и 17 иллюстраций.

Основное содержание работы:

Первая глава ВКР посвящена литературному обзору. В п. 1.1 рассмотрено электронное строение комплексных соединений РЗЭ. Говорится о том, что редкоземельные элементы проявляют между собой большое сходство химических и некоторых физических свойств, из-за почти одинакового строения наружных электронных уровней их атомов. Электронные конфигурации атомов лантаноидов могут быть представлены общей формулой: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^n$, где n принимает значения 1,7,4.

Ионы РЗЭ(III) напоминают другие ионы со структурой внешней оболочки, имитирующей структуру атомов инертных газов [14]; они могут предоставить лигандам для образования донорно-акцепторной связи ковалентного типа только энергетически невыгодные вакантные 5d-, 6s- и 6p-орбитали и не полностью занятые 4f-орбитали, находящиеся в значительной мере под экраном $5s^2 5p^6$ -электронов. Небольшая доля участия 4f-орбиталей в

образовании комплексных соединений хорошо установлена. Доказательством служат, например, малые сдвиги полос поглощения в электронных спектрах РЗЭ даже при образовании очень прочных комплексных соединений с полидентатными лигандами, а также низкая устойчивость комплексов РЗЭ(III) с монодентатными лигандами. Только хелатный эффект, возникающий при образовании комплексов РЗЭ с полидентатными лигандами существенно повышает устойчивость комплексов РЗЭ(III).

Низкая вероятность того, что 4f-электроны существуют во внешней оболочке атома или иона, не позволяет эффективно перекрывать орбитали иона лантаноида, нехарактерна связь металл-металл, и любого связывающего лиганда. Отсутствие орбитального взаимодействия означает, что изменение металла обычно мало влияет на комплекс (кроме размера), особенно по сравнению с переходными металлами. Таким образом, изменение ионного радиуса лантаноидов, дает возможность регулировки геометрических параметров координационной сферы металла. Комплексы удерживаются вместе более слабыми электростатическими силами, которые являются всенаправленными, и, таким образом, только лиганды определяют симметрию и координацию комплексов.

П. 1.2 посвящен комплексным соединениям РЗЭ с органическими лигандами. Коричная кислота (3-фенил-2-пропеновая кислота), производное фенилаланина, составляет относительно большое семейство изомеров органических кислот. Отдельный научный интерес представляют фотоустойчивые люминесцирующие соединения с карбоксилсодержащими лигандами – трифторуксусной, толуиловой, коричной и хинальдиновой кислотами. [15]. Разнообразный способ координации кислоты к редкоземельному иону дает возможность получения различных разнолигандных соединений лантаноидов, различающихся по физико-химическим свойствам.

В коричной кислоте карбоновая группа отделяется от ароматического кольца по двойной связи ($-C=C-$), что вызывает сопряжение между связью $-C=C-$ и π -электронной системой. Следовательно, молекулы коричной кислоты хорошие модели для изучения степени влияния двойной связи на взаимодействия между редкоземельными металлами и электронной системой коричной кислоты. Двойная связь между карбоксильной группой и ароматическим кольцом уменьшает влияние металлов на π -электронную систему коричной кислоты. Из-за изменения в длинах связи и углов, а также изменения значений атомных зарядов, замена иона металла явно влияет на колебания карбоновых групп и связь $-C=C-$. В основном металл воздействует на длины связей и углы в карбоксильной группе, но в небольшой степени и на вибрации ароматического кольца.

В п. 1.3 рассмотрены люминесцентные свойства соединений РЗЭ. Свободные ионы лантаноидов обладают слабой люминесценцией из-за низкой абсорбционной способности, по причине запрещенного перехода между состояниями различной мультиплетности.

Карбоксилаты лантаноидов обладают поглощающими свойствами в УФ области, высокой интенсивностью люминесценции, термической стабильностью, так же такие соединения имеют хорошие спектральные характеристики. Они устойчивы к кислороду воздуха, это используется при получении и эксплуатации ФЛ- и ЭЛ-устройств на их основе.

В п. 1.4. рассказывается о фармакологической активности. Сообщается, что в коричной кислоте есть три основных реакционных участка; замещение в фенильном кольце, присоединение при α , β -ненасыщенности и реакции по карбоновой кислоте. Вследствие этих химических аспектов производные коричной кислоты получили большое внимание в медицинских исследованиях, как современные синтетические противоопухолевые средства. Производные коричной кислоты показали противоопухолевые свойства [16-

21], поэтому они могут быть использованы в качестве потенциальных лекарств.

Коричная, феруловая и другие кислоты входят в состав лекарственных препаратов для снижения токсических явлений, вызываемых противоопухолевыми химиотерапевтическими средствами. В более выраженной степени противовоспалительным, обезболивающим и жаропонижающим действием обладают препараты на основе 4-циклогексил- α -[(алкил)-алканоилтио]гидрокоричной кислоты, характеризующейся высокой антиоксидантной активностью.

Глава 2 посвящена синтезу и изучению комплексов некоторых лантанидов с п-сульфокоричной кислотой.

В п. 2.1 приведена методика и уравнения синтеза комплексов с п-сульфокоричной кислотой.

В п. 2.2 для подтверждения индивидуальности полученных соединений, были исследованы дифрактограммы исходных веществ (NdCl_3 , EuCl_3 , TbCl_3 , $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Tb}_2(\text{CO}_3)_3$ и п-сульфокоричной кислоты) и продуктов синтеза. Из сопоставления дифрактограмм видно, что исходные и синтезированные вещества отличаются друг от друга. Рефлексы с максимальной интенсивностью ($I=100\%$) на дифрактограммах полученных соединений не совпадают с аналогичными рефлексами исходных веществ, следовательно, исследуемые образцы представляют собой индивидуальные кристаллические вещества, что свидетельствует об образовании новых соединений. Интенсивность основных рефлексов мала, что может говорить о слабой кристалличности и содержании избыточной кристаллизационной воды.

В п. 2.3 рассматривается термическая устойчивость и изменение состава координационных сфер полученных соединений.

Из сопоставления термограмм видно, что соли, полученные путем смешения карбонатов РЗМ с п-сульфокоричной кислотой, являются более термостабильными.

В п. 2.4 представлены результаты ИК-спектроскопического анализа, показавшие наличие полос, соответствующих колебаниям связей C=O (1679 см^{-1}) и O-H (3531 см^{-1}) карбоксильной группы, а также сульфогруппы (SO_3H) (1127 см^{-1}). Сравнение полученных спектров с ИК-спектром коричной кислоты показало существенное сходство, поэтому сделано предположение, что в образцах содержится остаток кислоты.

В п. 2.5 представлены результаты квантово-химического расчета, который проводился при помощи программного комплекса MORAC 2012 и программы для визуализации результатов расчета Chemcraft. Сообщается, что для расчета был выбран полуэмпирический метод PM6, который успешно проходит проверку моделирования кристаллических структур и теплоты образования твердых частиц. Из результатов расчетов видно, что координация лантаноидов может происходить как по сульфо-, так и по карбоксигруппе.

В п. 2.6. производили изучение биологической активности. Оценка проводилась при помощи программы PASS - это программа, разработанная как инструмент для оценки общего биологического потенциала молекулы или поиска новых биологически активных веществ. Подход, используемый в PASS, основан на предположении, что активность = $f(\text{структура})$. Средняя точность прогноза, оцененная в процедуре перекрестной проверки составляет около 95%.

Из представленных данных видно, что антисепическими свойствами обладает лишь циннамат тербия, остальные свойства могут проявляться с приблизительно равной вероятностью у всех продуктов взаимодействия представленных лантаноидов с п-сульфокоричной кислотой.

Заключение

- Были получены комплексные соединения замещенной коричной кислоты с неодимом и европием состава $Nd_2R_3 \cdot 6H_2O$ и $Eu_2R_3 \cdot 10H_2O$, $Tb_2R_3 \cdot H_2O$, $Sm_2R_3 \cdot H_2O$, ($R = C_9H_7O_5S^-$)
- Индивидуальность полученных соединений подтверждена методом рентгенофазового анализа. Рассчитаны межплоскостные расстояния, оценена интенсивность рефлексов.
- Изучена термическая устойчивость вышеуказанных соединений. При нагревании соединений наблюдается 3 стадии термического разложения: дегидратация, разложение органических лигандов до CO_2 , SO_2 , H_2O и окисление солей лантаноидов до сульфатов.
- ИК-спектрометрический анализ синтезированных продуктов показал, что полученное соединение содержит примесь кислоты.
- Рассчитана наиболее вероятная структура и оценена стабильность соединений лантаноидов с п-сульфокоричной кислотой.
- Исследования биологической активности показали, что циннамат тербия обладает антисептическим действием.

Список используемых источников

1. Szwajgier, D.; Pielecki, J.; Targonski, Z. Antioxidant activities of cinnamic and benzoic acid derivatives. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.*, 2005, 4(2), 129-42.
2. Natella, F.; Nardini, M.; Di Felice, M.; Scaccini, C. Benzoic and cinnamic acid derivatives as antioxidants: structure-activity relation. *J. Agric. Food Chem.*, 1999, 47(4), 1453-9.
3. Kiokias, S.; Varzakas, T.; Oreopoulou, V. In vitro activity of vitamins, flavonoids, and natural phenolic antioxidants against the oxidative deterioration of oil-based systems. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2008, 48(1), 78-93.
4. Shahidi, F. Natural antioxidants: chemistry, health Jung, U. J.; Lee, M.-K.; Park, Y. B.; Jeon, S. -M., Choi, M. -S. Antihyperglycemic and antioxidant properties of caffeic acid in db/db mice. *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 2006, 318(2), 476-83.
5. Zhao, C.; Zhang, L.; Wang, H.; Huang, D. Study on antioxidation effects of cinnamic acids and its derivatives. *ShipinKeuxe*, 2005, 26(1), 218-22.
6. Zhang, L.; Zhao, C.; Pin, Y. Scavenging effects of derivatives of cinnamic acid on hydroxyl radical. *Chin. J. Hosp. Pharm. (ZhongguoYiyuanYaouxueZazhi)*, 2004, 24(11), 662-3. Kancheva, V. D. Phenolic antioxidants – radical-scavenging and chain-breaking activity: A comparative study. *Eur. J. Lipid Sci. Techol.*, 2009, 111, 1072-89.
7. F. Blin, S. G. Leary, G. B. Deacon, P. C. Junk, M. Forsyth, The nature of the surface film on steel treated with cerium and lanthanum cinnamate based corrosion inhibitors, *Corros. Sci.* 48 (2006) 404–419.
8. F. Blin, S. G. Leary, K. Wilson, G. B. Deacon, P. C. Junk, M. Forsyth, Corrosion mitigation of mild steel by new rare earth cinnamate compounds, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 591–599.
9. Алакаева, Л. А. Люминесцентные методы исследования комплексных соединений / Л. А. Алакаева, Р. Д. Ульбашева. Нальчик, 2003. 58 с.

10. Колечко, Д. В. Синтез и физико-химические свойства комплексных соединений лантаноидов с производными арилоксиуксусной кислоты: автореф. дис. канд. хим. наук / Д. В. Колечко. Краснодар, 2008. 24 с.
11. F. Blin, P. Koutsoukos, P. Klepetsianis, M. Forsyth, The corrosion inhibition mechanism of new rare earth cinnamate compounds — electrochemical studies, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6212–6220.
12. G. B. Deacon, M. Forsyth, P. C. Junk, S. G. Leary, W. W. Lee, Synthesis and characterization of rare earth complexes supported by parasubstituted cinnamate ligands, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 635 (2009) 833–839.
13. R. Catubig, M. Seter, W. Neil, M. Forsyth, B. Hinton, Effects of corrosion inhibiting pigment lanthanum 4-hydroxy cinnamate on the filiform corrosion of coated steel, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) C353–C358.
14. M. Forsyth, B. Hinton (Eds.), *Rare Earth-Based Corrosion Inhibitors*, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, Elsevier, 2015.
15. Емелина, Т. Б. Электронная структура и спектроскопические свойства соединений иттрия с коричной и хинальдиновой кислотами / Т. Б. Емелина, И. В. Калиновская, А. Г. Мирочник // *Журнал общей химии*. 2016. Т. 86, № 9. С. 1524-1530
16. S. H. van Rijt, P. J. Sadler, *Drug Discovery Today* 14 (2009) 1089.
17. E. L. Niero, G. M. Machado-Santelli, *J. Exp. Clin. Cancer Res.* 32 (2013) 31.
18. C. M. Tsai, G. C. Yen, F. M. Sun, S. F. Yang, C. J. Weng, *Mol. Pharm.* 10 (2013) 1890.
19. Z. H. Shi, N. G. Li, Q. P. Shi, Hao-Tang, Y. P. Tang, *Drug Dev. Res.* 73 (2012) 317.
20. X. H. Yang, Q. Wen, T. T. Zhao, J. Sun, X. Li, M. Xing, X. Lu, H. L. Zhu, *Med. Chem.* 20 (2012) 1181.
21. G. C. Yen, Y. L. Chen, F. M. Sun, Y. L. Chiang, S. H. Lu, C. J. Weng, *Eur. J. Pharm. Sci.* 44 (2011) 281.