

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
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 соединений некоторых**

---

**лантаноидов с замещенными арилпиридинами**

---

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студента (ки) 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

---

**Института химии**

наименование факультета

---

**Гасанова Сабина Халиловна**

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 2021

**Введение. Актуальность.** Люминесценция координационных соединений лантаноидов (Ln) представляет перспективную область исследований вследствие уникальных фотофизических свойств данных веществ, позволяющих использовать их в различных научных и высокотехнологичных областях, таких как молекулярная оптическая электроника, высокочувствительный биомедицинский анализ, солнечные батареи, дисплеи, лазеры и т.д.

Одним из наиболее быстро развивающихся направлений современных высоких технологий являются органические светоизлучающие диоды – OLED. Привлекательность OLED обусловлена потенциальными возможностями их использования в качестве эффективных источников освещения и как базового элемента в цифровых дисплеях.

Кроме того, некоторые координационные соединения редкоземельных элементов могут применяться в качестве противовоспалительных препаратов и антибактериальных средств.

**Цель работы** - квантово-химическое изучение соединений некоторых лантаноидов с замещенными циклопента[b]пиридинами.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

1. Оптимизация геометрии и расчет индексов реакционной способности некоторых метоксизамещенных цикло[b]пиридинов
2. Оптимизация геометрии и расчет энергетических параметров соединений европия и эрбия с выбранными лигандами

**Структура и объём работы.** Работа выполнена на 42 страницах машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, техники безопасности и выводы; содержит 12 рисунков, 2 таблицы, список литературных источников содержит 26 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы и сформулирована её цель. В первой главе представлен литературный обзор по областям применения соединений лантаноидов, органических светоизлучающих диодах, их достоинствах, областях применения, были рассмотрены электролюминесцентные свойства комплексов редкоземельных металлов с органическими лигандами.

Во второй главе представлена подробная информация о методах, использованных в ходе исследования, представлено описание полученных результатов и их обсуждение.

**Основное содержание работы.** В качестве объектов исследования, как наиболее перспективные лиганды для люминесцентных соединений лантаноидов, были выбраны 2-(4,7-ди(3,4,5-триметоксибензил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*b*]пиридин-2-ил)фенол (1), 2-(4,7-ди(3-метокси,4-гидроксибензил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*b*]пиридин-2-ил)фенол (2), 2-(4,7-ди(3,4,5-триметокси-бензил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*b*]пиридин-2-ил)нафтол-2 (3) и 2-(4,7-ди(2,4,6-триметоксибензил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*b*]-пиридин-2-ил)нафтол-2 (4). Расчет проводили с использованием программного комплекса Firefly v.8.1.0, программный код которого основан на программном коде PC GAMESS. Для расчета атомов 1-3 периодов использовали базис 6-311G, для расчета атомов лантаноидов использовали базис и электронно-ядерный потенциал CRENL, а также функционал плотности B3PW91.

Для того, чтобы определить наиболее вероятные места связывания лиганда с ионом лантаноида, были рассчитаны следующие индексы реакционной способности рассмотренных соединений.

Стандартное отклонение позволяет нам провести анализ всей молекулы. Если реакционная способность увеличивается на одном атоме, то на других уменьшается. Это означает, что чем больше разброс, тем больше реакционная способность молекулы. (Рис.1 и 2)

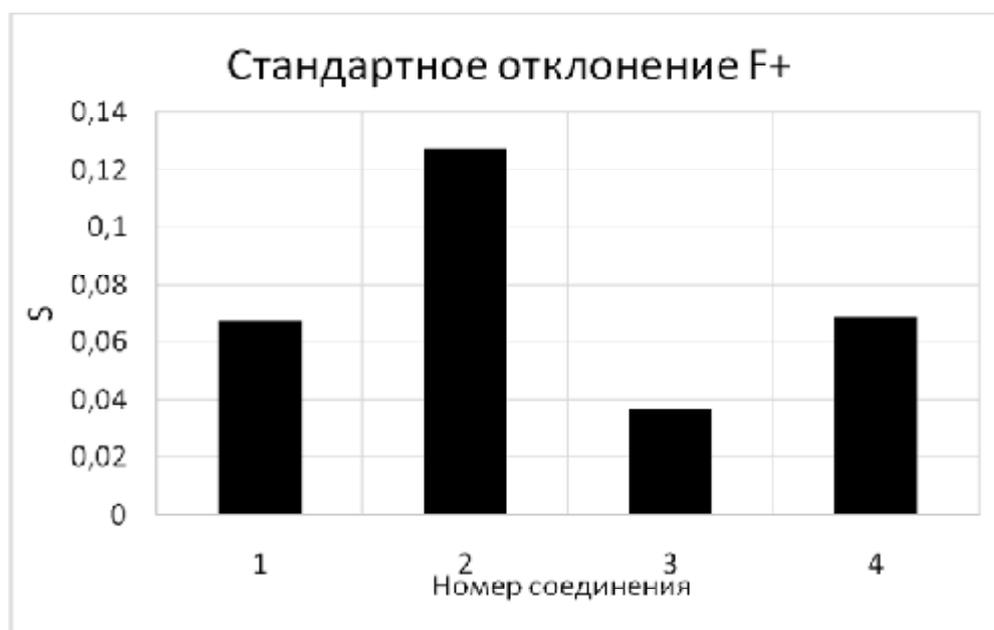


Рисунок 1 – Изменение стандартного отклонения F+

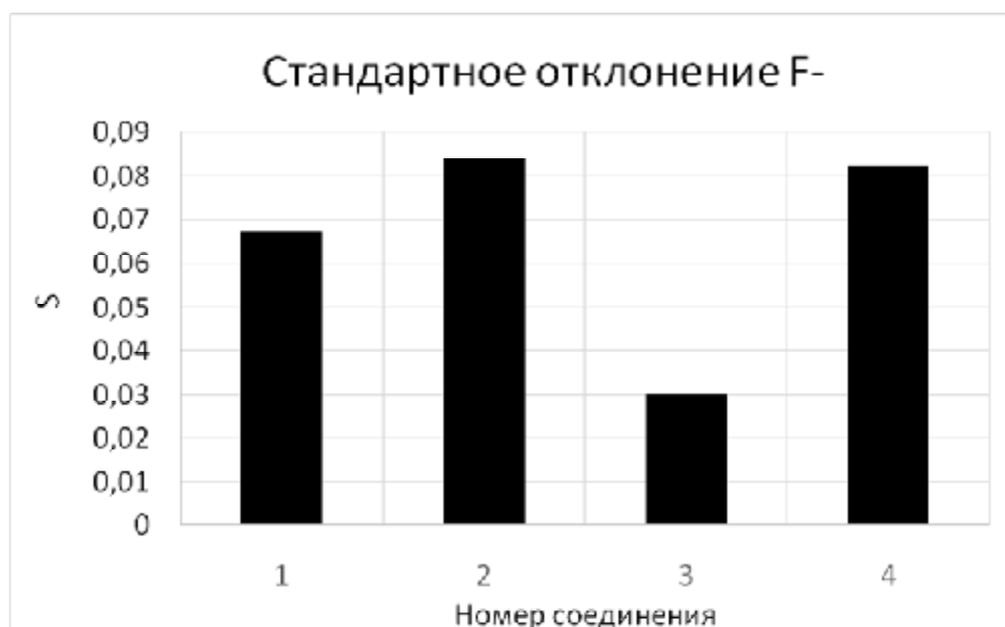


Рисунок 2 - Изменение стандартного отклонения F-

С увеличением значения стандартного отклонения ИФ склонность к принятию и отрыву электрона увеличивается. Поэтому можно сделать вывод о том, что в нашем случае структура соединения под номером **2** (2-(4,7-ди(3-метокси,4-гидроксибензил)-6,7-дигидро-5H-цикло-пента[b] пиридин -2-ил)фенол) более склонна отдавать избыточные электроны, по сравнению с другими.

Динамика изменения полной энергии для рассчитанных молекул представлена на рис. 3.



Рисунок 3 – Изменение полной энергии

По рисунку 3 видно, что в случае триметоксизамещенных фенолов (соединения 1 и 2) замена метоксигруппы на гидроксильную приводит к уменьшению полной энергии. Полная энергия соединения 1 составляет -1619 эВ, соединения 2 равна -1847 эВ.

В случае триметоксизамещенных нафтолов (соединения 3 и 4) введение электронодонорных заместителей в положения 2, 4 и 6 (соединение 4) (-1999 эВ) бензольного кольца так же приводит к уменьшению полной энергии, по сравнению с положениями 3,4 и 5 (соединение 3) (-1387 эВ).

Для определения электронодонорных свойств используется такая характеристика, как потенциал ионизации. При уменьшении значения ПИ электрон легче отщепляется, это означает, что электронодонорные свойства увеличиваются. (Рис.4)

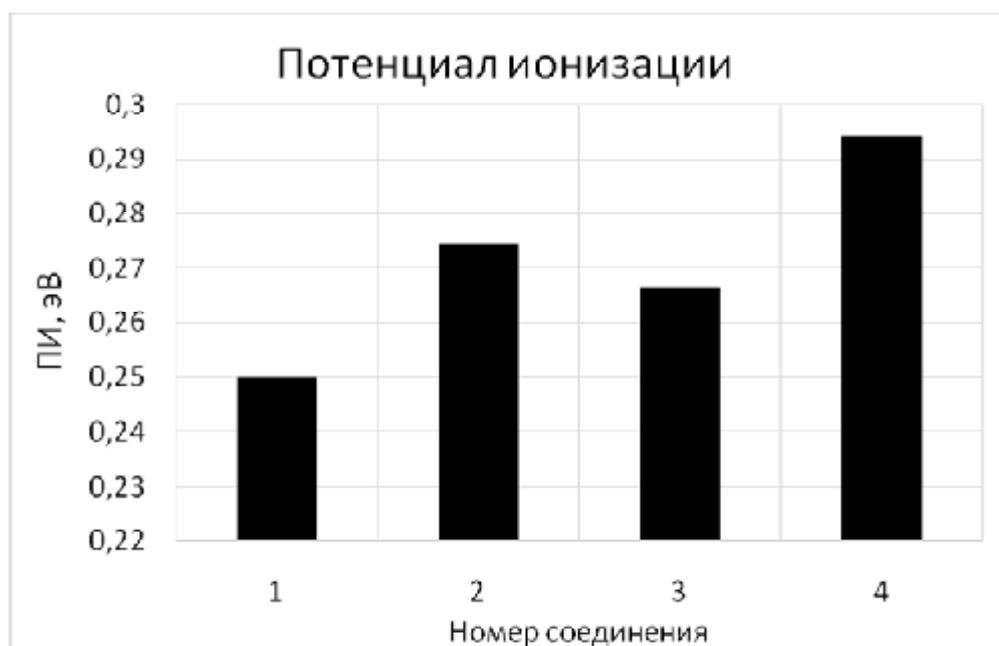


Рисунок 4 - Изменение потенциала ионизации

В случае триметоксизамещенных фенолов происходит увеличение потенциала ионизации. Следовательно, происходит уменьшение электронодонорных свойств от соединения 1, для которого потенциал ионизации составляет 0,245 эВ к соединению 2 (0,275 эВ).

В случае триметоксизамещенных нафтолов так же происходит увеличение ПИ. Значит у соединения 4 (0,2942 эВ) электронодонорные свойства будут меньше, чем у соединения 3 (0,2664 эВ).

Среди всех соединений самыми выраженными электронодонорными свойствами обладает соединение под номером 1 (2-(4,7-ди(3,4,5-триметоксибензил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[b]пиридин-2-ил)фенол), за счет введения метоксигруппы .

Для того, чтобы определить, какое соединение обладает более сильными электроноакцепторными свойствами рассмотрим график изменения сродства к электрону. Чем меньше величина СЭ, тем легче происходит присоединения электрона, следовательно, сильнее выражены электроноакцепторные свойства. (Рис.5)

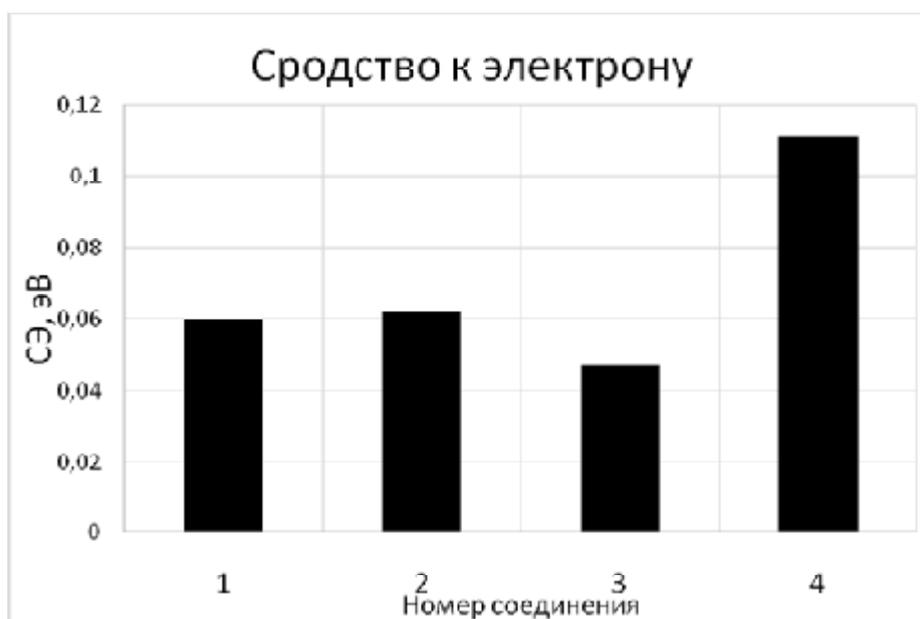


Рисунок 5 – Изменение сродства к электрону

Из рисунка 5 видно, что происходит небольшое увеличение сродства к электрону от соединения 1 (2-(4,7-ди(3,4,5-триметоксибензил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*b*]пиридин-2-ил)фенол) (0,0597 эВ) к соединению 2 (2-(4,7-ди(3-метокси,4-гидроксибензил)-6,7-дигидро-5*H*-цикло-пента[*b*] пиридин -2-ил)фенол) (0,0617 эВ). А вот у соединения 4 (2-(4,7-ди(2,4,6-триметоксибензил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*b*]пиридин-2-ил)-нафтол-2) (0,1115 эВ) это значение намного больше, чем у 3 (2-(4,7-ди(3,4,5-триметоксибензил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*b*]пиридин-2-ил)нафтол-2) (0,04672 эВ). Происходит уменьшение электроноакцепторных свойств от 1 к 2 и от 3 к 4. Ярче всего электроноакцепторные свойства выражены у соединения 3, за счет введения заместителей в положения 3, 4 и 5.

Химический потенциал необходим для определения устойчивости системы. Уменьшение химического потенциала приводит к увеличению устойчивости. (Рис. 6)

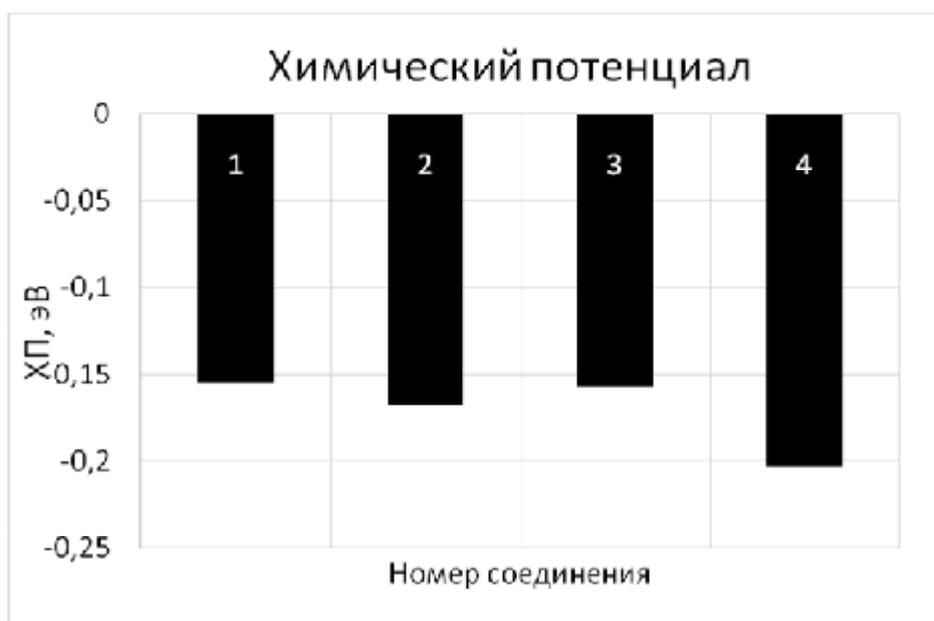


Рисунок 6 – Изменение химического потенциала

Исходя из полученной диаграммы, самая высокая устойчивость у соединения под номером 4 (2-(4,7-ди(2,4,6-триметоксибензил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[b]пиридин-2-ил)-нафтол-2) (-0,2029 эВ), а самая маленькая у соединения 1 (2-(4,7-ди(3,4,5-триметоксибензил)-6,7-дигидро-5H-циклопента[b]пиридин-2-ил)фенол) (-0,1548 эВ).

Уровень Ферми – это химический потенциал процесса присоединения электрона к молекуле. Чем меньше величина уровня Ферми, тем выгоднее присоединение электрона для системы. (Рис. 7)

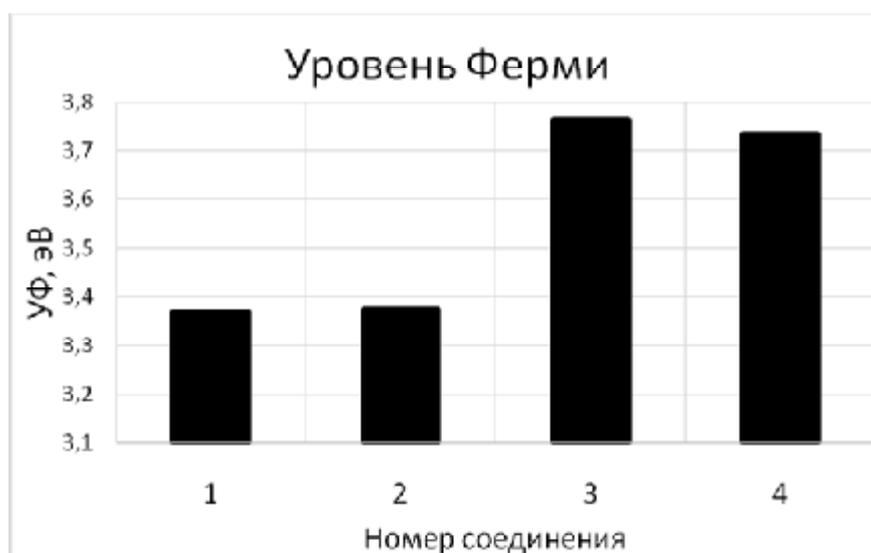


Рисунок 7 – Изменение уровня Ферми

По рисунку 7 видно, что наиболее выгодно присоединение электрона к системе под номером 1 (2-(4,7-ди(3,4,5-триметоксибензил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*b*]пиридин-2-ил)фенол) (3,37 эВ). Менее - для соединения 3 (2-(4,7-ди(3,4,5-триметоксибензил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*b*]пиридин-2-ил)нафтол-2) (3,765 эВ).

Для определения стабильности и реакционной способности молекул используются такие величины, как химическая жесткость и мягкость. (Рис. 8 и 9)

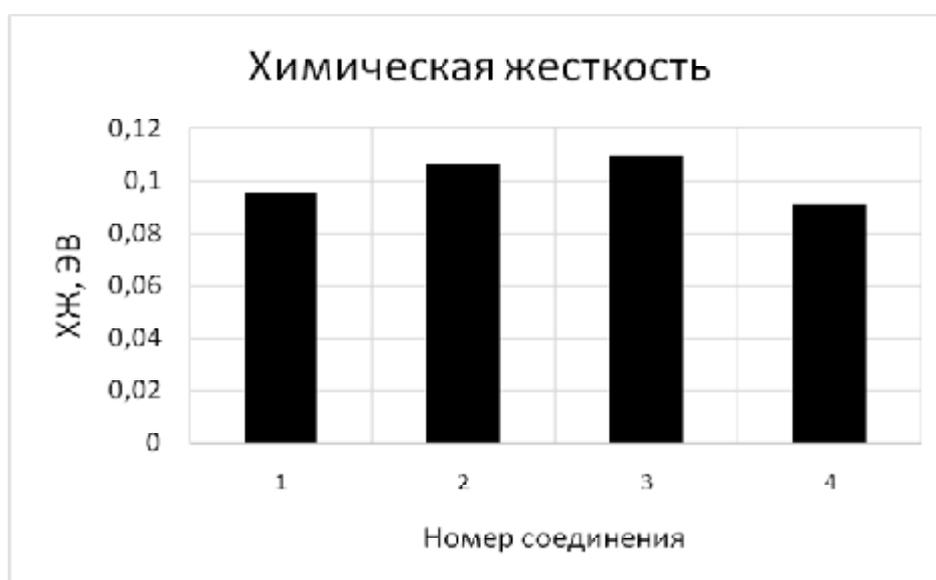


Рисунок 8 – Изменение химической жесткости

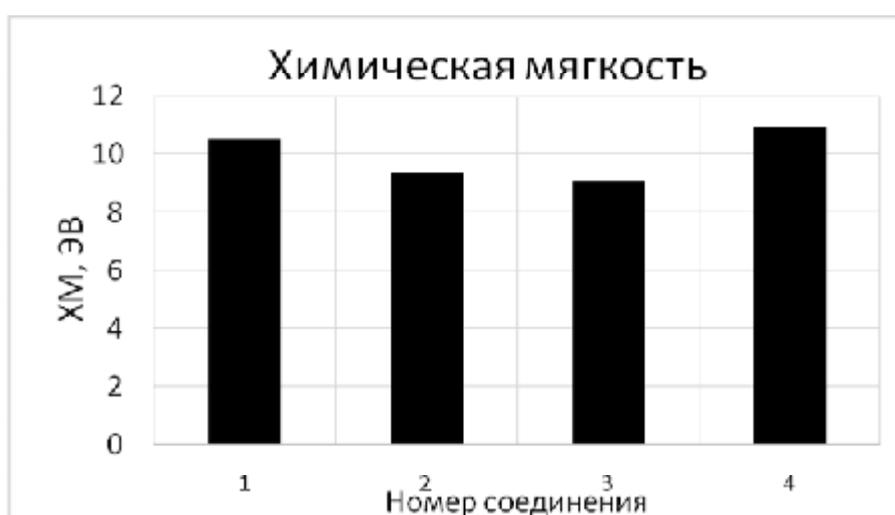


Рисунок 9 – Изменение химической мягкости

Как видно из рисунка 8 и 9, выбранные соединения являются химически мягкими, что может затруднить взаимодействие с химически жестким ионом лантаноида. Для улучшения комплексообразования можно предложить введение дополнительных электроакцепторных групп (например,  $-\text{NO}_2$  или  $-\text{COOH}$ ), что увеличит жесткость лигандов. Из представленных соединений, наиболее вероятно должно быть соединение катиона трехвалентного лантаноида с 2-(4,7-ди(3,4,5-триметоксибензил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*b*]пиридин-2-ил)нафтолом-2.

Динамика изменения индекса электрофильности соединений представлена на рис. 10

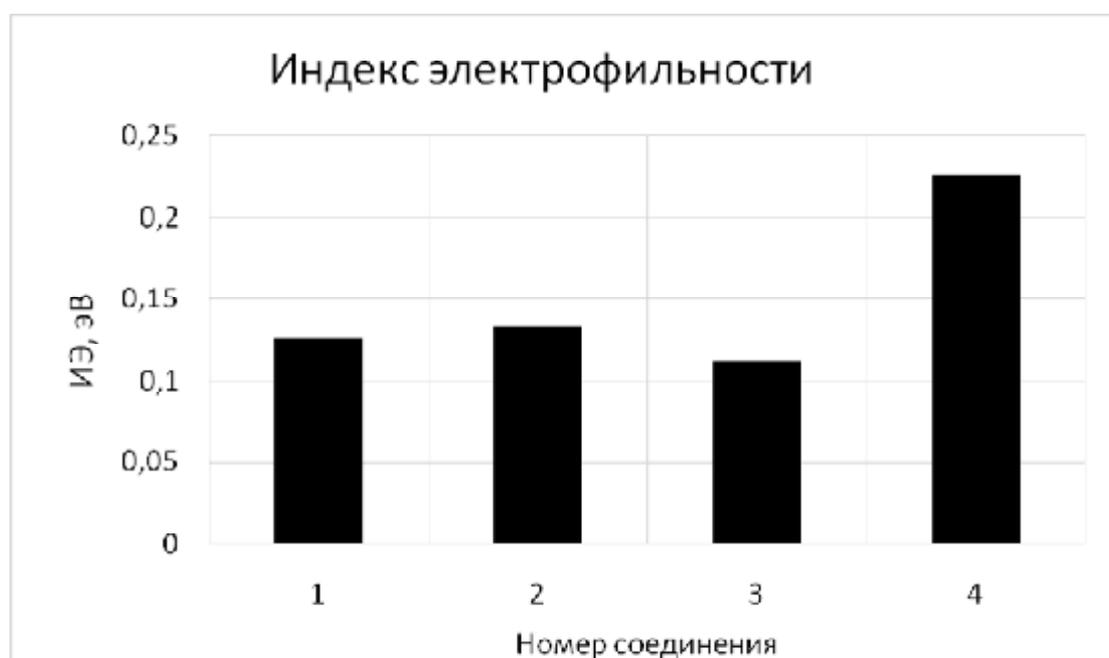


Рисунок 10 – Изменение индекса электрофильности

Индекс электрофильности используется для ранжирования соединений в порядке их реактивности. Вероятность электрофильной атаки снижается с уменьшением индекса электрофильности.

Соединение с самым большим значением индекса электрофильности-соединение под номером 4 (2-(4,7-ди(2,4,6-триметоксибензил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*b*]пиридин-2-ил)-нафтол-2) (0,2253 эВ), с самым малым- 3 (2-(4,7-ди(3,4,5-триметоксибензил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*b*]пиридин-2-

ил)нафтол-2) (0,1116 эВ). Из этого следует, что соединение 4 обладает самой лучшей реакционной способностью по сравнению с остальными.

Для определения электроноакцепторных и электронодонорных свойств молекулы используется энергия НВМО и ВЗМО соответственно. (Рис. 11 и 12)

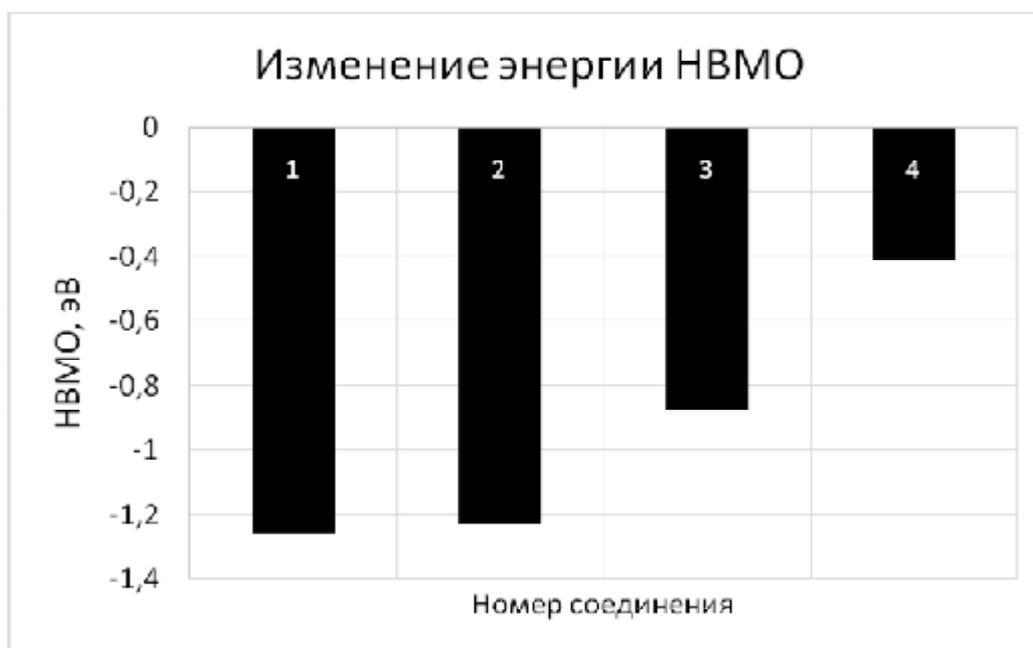


Рисунок 11 – Изменение энергии НВМО

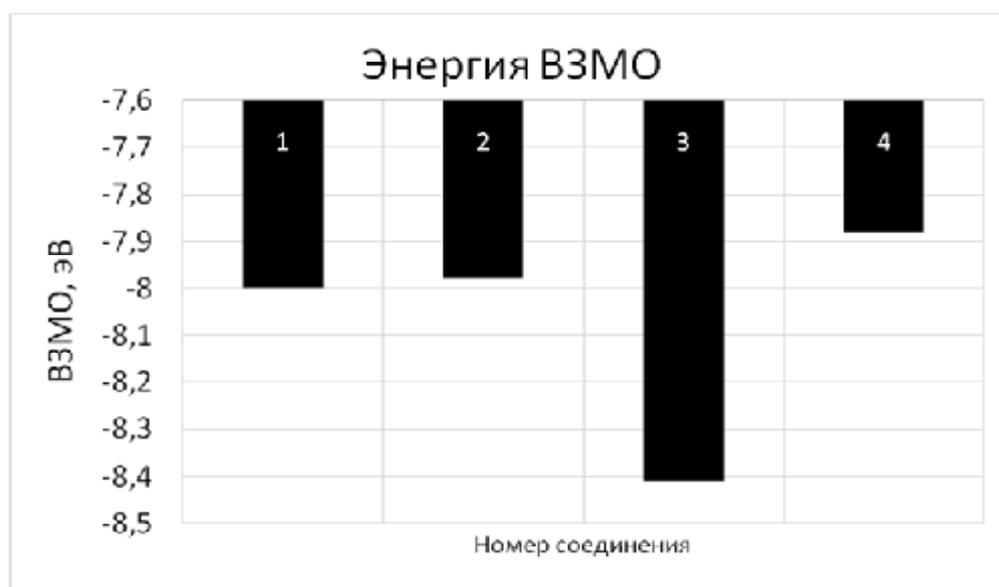


Рисунок 12 – Изменение энергии ВЗМО

По рисунку 11 видно, что энергия НВМО всех соединений отрицательна, это означает, что они все являются электроноакцепторами. Самыми сильными

акцепторными свойствами обладает соединение под номером **1** (2-(4,7-ди(3,4,5-триметоксибензил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*b*]пиридин-2-ил)фенол) (-1,26 эВ), а донорными – **3** (2-(4,7-ди(3,4,5-триметоксибензил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*b*]пиридин-2-ил)нафтол-2) (-8,41 эВ), исходя из рисунка 12.

Результаты расчета соединений европия и эрбия с исследуемыми лигандами.

В качестве ионов лантаноидов были выбраны ионы  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ , поскольку соединения этих элементов обладают характеристичными полосами испускания в красной и инфракрасной областях спектра, что позволяет их использовать в биологических объектах [8-10]. При моделировании соединения лантаноида с лигандом атом лантаноида располагался у места сосредоточения электронной плотности в молекуле лиганда. Поскольку предполагаемая связь металла с лигандом образуется по донорно-акцепторному механизму, в результате взаимодействия иона лантаноидов с молекулой лиганда образуется катион состава  $\text{LnL}^{3+}$ , где  $\text{Ln}=\text{Eu,Er}$ ;  $L=1,2,3,4$  Результаты расчета геометрических и энергетических параметров этих катионов приведены в Таблице 1.

Таблица 1- Геометрические и энергетические параметры катионов  $\text{LnL}^{3+}$

Соединение	Длина связи (Ln-O), Å	$\Delta G_f$ , кДж/моль	E(ВЗМО), эВ	E(НВМО), эВ	$\Delta E$ , эВ
$\text{Eu}(1)^{3+}$	2,350	-275,3	-4,768	-4,074	0,694
$\text{Eu}(2)^{3+}$	2,350	-319,6	-4,633	-4,081	0,552
$\text{Eu}(3)^{3+}$	2,408	-232,1	-4,810	-4,776	0,348
$\text{Eu}(4)^{3+}$	2,413	-340,6	-4,537	-4,487	0,500
$\text{Er}(1)^{3+}$	2,344	-361,6	-3,486	-3,323	0,163
$\text{Er}(2)^{3+}$	2,348	-406,0	-0,256	-0,128	0,128
$\text{Er}(3)^{3+}$	2,358	-318,5	-0,313	0,062	0,251
$\text{Er}(4)^{3+}$	2,354	-427,8	-0,582	-0,563	0,019

Как видно из Таблицы, образование связи между ионом  $\text{Er}^{3+}$  и атомом кислорода гидроксильной группы лиганда более вероятно, чем в случае  $\text{Eu}^{3+}$ , причем наиболее энергетически выгодно образование соединения  $\text{Er}^{3+}$  с

лигандом 4 (-427,8 кДж/моль), что подтверждает результаты изучения реакционной способности этого соединения, а наименее – соединения  $\text{Eu}^{3+}$  с лигандом 3 (-232,1 кДж/моль). При этом длина связи Ln-O изменяется незначительно – наибольшее изменение (с 2,350 до 2,413 Å) наблюдается при соединении иона  $\text{Eu}^{3+}$  с лигандами, содержащими 3 метоксильные группы, что можно объяснить частичным отталкиванием иона лантаноида от положительно заряженных метильных фрагментов.

Согласно рассчитанным значениям энергий граничных орбиталей все соединения европия являются электрофилами, при этом наиболее сильно электрофильные свойства проявляются для соединения европия с 2-(4,7-ди(3,4,5-триметокси-бензил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*b*]пиридин-2-ил)нафтолом-2 ( $E(\text{НВМО}) = -4,776$  эВ). В то же время, электрофильные свойства соединений эрбия выражены слабее, а соединение эрбия с с 2-(4,7-ди(3,4,5-триметокси-бензил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*b*]пиридин-2-ил)нафтолом-2 будет проявлять слабые нуклеофильные свойства ( $E(\text{НВМО}) = 0,062$  эВ). Это может объясняться электронным строением катионов – у  $\text{Eu}^{3+}$  из-за отрыва 3-х электронов имеется 1 вакантная f-орбиталь, которая в связи с своей близостью к ядру является привлекательной для внешней электронной пары; у  $\text{Er}^{3+}$ , в свою очередь, все f-орбитали либо частично, либо полностью заполнены электронами, поэтому вероятность присоединения внешней электронной пары будет меньше.

Разность между энергиями граничных орбиталей ( $\Delta E$ ) у соединений европия больше, чем у соединений эрбия, что может быть обусловлено частичным попаданием электронной пары на вакантную f-орбиталь иона европия. Величина  $\Delta E$  соответствует переходу электрона из основного состояния  $S_0$  в возбужденное состояние  $S_1$ , что соответствует длине волны пика максимума в спектре поглощения (возбуждения) катиона. Соотношение между длиной волны (в нм) и величиной  $\Delta E$  (в эВ) выражается зависимостью:

$\lambda = hc/\Delta E$ , где  $h$  – постоянная Планка ( $4,14 * 10^{-15}$  эВ \* с);  $c$  – скорость света в вакууме ( $3 * 10^{17}$  нм/с);  $h*c \approx 1240$  эВ\*нм

Результаты соотношения максимумом поглощения с величиной  $\Delta E$  приведены в Таблице 2.

Таблица 2 Расчетные значения длин волн, соответствующих максимуму в спектрах возбуждения/поглощения исследуемых катионов

Соединение	$\Delta E$ , эВ	$\lambda$ , нм
Eu(1) <sup>3+</sup>	0,694	1787
Eu(2) <sup>3+</sup>	0,552	2246
Eu(3) <sup>3+</sup>	0,348	3563
Eu(4) <sup>3+</sup>	0,500	2480
Er(1) <sup>3+</sup>	0,163	7607
Er(2) <sup>3+</sup>	0,128	9687
Er(3) <sup>3+</sup>	0,251	4940
Er(4) <sup>3+</sup>	0,019	65260

Как видно из Таблицы, основные максимумы в спектрах поглощения/возбуждения соединений европия приходятся на ближнюю ИК-область (от 700 до 2500 нм), а максимумы соединений эрбия - на среднюю (от 2,5 до 25 мкм) и дальнюю ИК-область (от 25 до 1000 мкм) спектра. Это позволяет говорить о возможности использования соединений европия в медицинском люминесцентном анализе непосредственно в живых клетках (испускание таких соединений должно происходить в еще более длинноволновой области спектра, которая не является губительной для клеток организма). В то же время, соединения эрбия с исследуемыми лигандами могут найти применение в качестве радиочастотных точек.

**Заключение.** Согласно результатам расчета, самой большой реакционной способностью и устойчивостью обладает соединение 4 (2-(4,7-ди(2,4,6-триметоксибензил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*b*]пиридин-2-ил)-нафтол-2).

Образование связи между ионом  $\text{Er}^{3+}$  и атомом кислорода гидроксильной группы лиганда более вероятно, чем в случае  $\text{Eu}^{3+}$ , причем наиболее энергетически выгодно образование соединения  $\text{Er}^{3+}$  с 2-(4,7-ди(2,4,6-триметоксибензил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*b*]-пиридин-2-ил)нафтолом-2, а наименее – соединения  $\text{Eu}^{3+}$  с 2-(4,7-ди(3,4,5-триметокси-бензил)-6,7-дигидро-5*H*-циклопента[*b*]пиридин-2-ил)нафтолом-2. Согласно рассчитанным значениям энергий граничных орбиталей все соединения европия являются электрофилами, при этом наиболее сильно электрофильные свойства проявляются для соединения европия с лигандом 3. В то же время, электрофильные свойства соединений эрбия выражены слабее, а соединение эрбия с лигандом 3 будет проявлять слабые нуклеофильные свойства ( $E(\text{HВМО}) = 0,062$  эВ). Рассмотренные соединения европия могут найти применение в медицинском люминесцентном анализе непосредственно в живых клетках (испускание таких соединений должно происходить в еще более длинноволновой области спектра, которая не является губительной для клеток организма). В то же время, соединения эрбия с исследуемыми лигандами могут использоваться в качестве радиочастотных точек.