

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

Метоксизамещенные 2-(3-фенилаллилиден-2-оксо-
циклопентилиден)уксусные кислоты и их соединения с ионами
лантаноидов: квантово-химическое изучение

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Журавлева Полина Александровна

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., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Саратов 2022 г.

Введение

Редкоземельные металлы представляют собой группу из 17 элементов, включающую в себя: скандий, лантан, иттрий и другие лантаноиды. В настоящее время РЗМ используются в производстве большинства высокотехнологичных товаров, включая ударопрочные и жаропрочные стёкла, люминесцентные дисплеи телевизоров, компьютерных мониторов и мобильных телефонов, установки генерации монохроматического излучения, сверхсильные магниты, двигатели электромобилей и электрогенераторы, микроэлектронную компоненты «зеленой» энергетики и т.п. [1].

Одним из наиболее распространенных РЗМ является лантан, который в природе чаще всего встречается вместе с рядом РЗЭ цериевой подгруппы в виде таких минералов, как монацит, лопарит, бастнезит, гадолинит и ортит. Крупные месторождения этих минералов найдены в Австралии, Бразилии, Индии, Китае, Казахстане, России, Соединенных Штатах Америки и на Украине. Важнейшие области применения лантана и его производных включают катализаторы крекинга нефти, легирующие добавки к чугунам и сталям, производство оптических и оптоволоконных изделий, аккумуляторных батарей, накопителей водорода, сенсорных панелей и электротехники, включая конденсаторы, резисторы и т.п. Одним из классических применений солей лантана по-прежнему остаются угольные дуговые лампы, в которых использование этого металла позволяет существенно повысить яркость дуги. Около 25% всех добываемых соединений лантана расходуется на производство вышеуказанных деталей и компонентов [2-6]. Неуклонный рост числа производств, изготавливающих высокотехнологичную продукцию, как в России, так и за ее пределами приводит к неизменному увеличению добычи, переработки и производства соединений лантана и других РЗМ. Кроме того, соединения лантаноидов широко используются и в медицинской практике. Например, радиоактивные изотопы лантаноидов получили применение в онкологии, поскольку при попадании в человеческий организмы эти металлы способны вытеснять кальций, магний и фосфор из белков раковых клеток, тем

самым препятствую росту и распространению раковых опухолей. Соединения лантана позволяют предотвратить развитие кальцинозов, улучшают состояние кожных покровов, позволяя дольше сохранять эластичность кожи и избегать возникновения морщин. Кроме того, ионы лантаноидов хорошо соединяются с фосфолипидами, стабилизируют работу клеточных мембран и блокируют работу ионных каналов, в результате чего наблюдается ярко выраженный противовоспалительный эффект [7].

Целью данной работы является квантово-химический анализ реакционной способности и параметров электронной структуры молекул (3-(3-фенилаллилиден)-2-оксоциклопентилиден)-уксусных кислот, а также их соединений с ионами тербия и европия (III).

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 47 страницах, содержит 1 таблицу и 24 иллюстраций.

Основное содержание работы:

Первая глава ВКР посвящена литературному обзору. В п. 1.1 рассмотрены физико-химические свойства РЗМ. 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.

Несмотря на большую схожесть свойств, элементы этой группы имеют ряд особенностей. Лантаноиды, будучи представителями группы 4f-элементов, отличаются только числом электронов на этом подуровне, постепенное

заполнение которого в ряду элементов обуславливает изменение их свойств. В ряду элементов постепенно уменьшается атомный и ионный радиус (так называемое «лантаноидное сжатие»), что приводит к увеличению констант устойчивости комплексных соединений и констант гидролиза, уменьшению значения рН, при котором начинается осаждение гидроксидов [8]. Эти закономерные изменения свойств, судя по всему, и приводят к отличиям в биологических эффектах, которые оказывают лантаноиды [9].

П. 1.2 посвящен методам добычи и разделения РЗМ. В природе существует более 100 редкоземельных минералов, но в действительности для добычи и практического применения вносят вклад только некоторые из них – монацит, ксенотим, бастнезит, лопарит [10]. Для получения монацитовых концентратов с содержанием оксидов лантаноидов до 60% применяются гравитационные и магнитные обогатительные технологии. В случае бастнезитовых концентратов содержание Ln_2O_3 примерно на таком же уровне – до 60%, ксенотимовых – 5-30% (но после химического насыщения – также до 60%). Лопаритовые руды легко обогащаются до получения концентратов, содержащих 80-90% минерала. Цена на концентраты зависит, в частности, от содержания в них РЗМ. В процессе переработки РЗМ-содержащего сырья первым этапом экстрагируется смесь редкоземельных элементов, которая представляет собой оксиды и гидроксиды РЗМ, после чего смесь дробят для получения уникальных элементов или же их соединений. Большое количество из легкодоступных запасов РЗМ сейчас находится в виде новых источников добычи. Преимущественно, это могут быть отходы техногенного характера, извлеченные при производстве промышленных материалов; бедное минеральное сырье конвертерные пыли, шлаки; красные шламы алюминиевого производства [11]. Сложнейшей задачей, стоящей перед химической промышленностью, является разделение и получение индивидуальных элементов, в частности, из-за схожести свойств РЗМ между собой. Несмотря на огромное множество вариантов технологических схем для разделения РЗМ, общей их чертой является желание извлечь в начале процесса самые широко

распространённые, легко добываемые, присутствующие в превышающих количествах элементы: Се, La, Y. Как правило, вначале церий удаляют после окисления его до Се (IV), а после этого удаляют лантан. Существует множество методов разделения РЗМ. Наиболее популярные из них - фракционное осаждение изменением рН растворов; экстракция; фракционная кристаллизация; использование высшей валентности для тех РЗМ, которые ее образуют; разделение ионным обменом катионов РЗМ.

В п. 1.3 рассмотрены области применения соединений лантаноидов. Лантаноиды находят широкое применение в оптической промышленности, радиотехнике, медицине, химической технологии, производстве люминесцентных материалов, лазерной технике и т.д. Комплексные соединения лантаноидов, благодаря уникальности люминесцентных свойств, являются перспективными материалами для устройств отображения информации, гибких дисплеев, оптических усилителей и поляризованных источников света [12].

В п. 1.3.1. рассказывается о применении комплексных соединений РЗМ с гетероциклическими лигандами. Сообщается, что наиболее перспективными лигандами для светоизлучающих соединений лантаноидов являются органические молекулы с большим количеством сопряженных связей и атомов N или O с неподеленной электронной парой. К подобным лигандам относятся ароматические гетероциклические соединения, такие как хромены и пиразолы, и циклические карбоновые кислоты. Известно, что некоторые природные и синтетические производные хроменов [13] обладают ценными биологическими свойствами: цитотоксическими, противораковыми [14], жаропонижающими, обезболивающими и противовоспалительными [15,16]. Так, ученые выявили, что у растений семейства Астровые присутствуют в структуре листьев 4 известных хромена, названных как 6-ацетил-7-гидрокси-2,2-диметилхромен (1), 6-ацетил-7-метокси-2,2-диметилхромен (2), 6-(1-гидроксиэтил)-7-метокси-2,2-диметилхромен (3) и 6-(1-этоксиэтил)-7-метокси-2,2-диметилхромен (4), которые в свою очередь, после некоторых исследований продемонстрировали инсектицидную, антибактериальную и цитотоксическую

активность. Кроме того, имеются сведения, то некоторые соединения этого класса натуральных продуктов обладают заметным антипротозойным эффектом [17]. Исследование свойств и синтетического потенциала соединений данного класса активно развиваются в последнее десятилетие, что, прежде всего, связано со специфичностью строения, высокой реакционной способностью и их ключевой ролью во многих химических и биохимических процессах. Являясь мощными электрофилами, хромены могут необратимо алкилировать многие нуклеофилы, включая углеводы, нуклеофильные центры ферментов и ДНК [18].

В п. 1.4. рассматриваются квантово-химические расчеты лантаноидов и их соединений. Изучение энергии диссоциации бинарных соединений лантаноидов позволяет нам изучить широкий спектр методов с использованием небольших структур, которые являются наиболее выгодными и значительно дешевыми. Представлены точные методы для изучения больших, более химически значимых структур.

1) Метод Sparkle/RM1 выделяется как лучший метод для предсказания общих расстояний от иона лантанида до координирующих атомов; дизайна новых лигандов для образования стабильных люминесцентных комплексов.

2) Метод Sparkle/PM6 является лучшим методом для вычисления объема расчетов и эффектов растворителя.

3) Метод Sparkle/AM1 используется для предсказания основного состояния геометрии.

4) Firefly предназначен для выполнения расчетов *ab initio* и DFT.

5) Метод *ab initio* (неэмпирический) предназначен для расчета с максимальной возможной точностью химических и физических свойств заданного химического соединения. Используется для точности расчетов энергетических реакций, а также активных центров [19].

Глава 2 посвящена изучению комплексов некоторых лантаноидов с различными лигандами. В качестве лигандов рассмотрены (3-(3-фенилаллилиден)-2-оксоциклопентилиден)уксусная кислота, в которой в

бензольное кольцо вводили метоксигруппы в качестве заместителей в положения 2, 4, 2 и 3, 2 и 4, 3 и 4, 2, 4 и 6, 2, 3 и 4.

В п. 2.1 приведены предмет изучения и методы расчета.

В п. 2.2 были исследованы индексы реакционной способности исследуемых лигандов.

В п. 2.3 были рассмотрены результаты расчета индексов реакционной способности, исследуемых соединений. Они позволяют провести анализ реакционной способности всей молекулы. Как видно из диаграмм значения стандартных отклонений для всех молекул довольно близки. Наименьшие значения индексов нуклеофильности $\Phi(+)$ наблюдаются для дизамещенных кислот **4** и **5**, что может свидетельствовать о максимальном положительном влиянии мезомерного эффекта на делокализацию электронной плотности в молекуле и снижению вероятности отрыва электрона от нее. В случае индексов электрофильности $\Phi(-)$, наименьшее значение наблюдается у монозамещенной кислоты **3**, что может говорить о наибольшей локализации электронной плотности у одного из фрагментов молекулы, препятствующей присоединению электронов. Наиболее донорными свойствами обладает соединение **3**, для которого потенциал ионизации составляет 2,83 Эв. В этом соединении электронная плотность на ВЗМО существенно смещена к бензольному кольцу, в то время, как у других молекул, ВЗМО более равномерно распределена по цепи сопряжения в молекуле. Следовательно, для отрыва электрона от молекулы **3** требуется существенно меньше энергии, чем для остальных. Ярче всего электроноакцепторные свойства выражены у соединения **3**, за счет того, что электронная плотность на НВМО также больше смещена к бензольному кольцу, как и в случае с ВЗМО. У других молекул электронная плотность на НВМО более равномерна распределена по всей цепи сопряжения. Чем больше величина СЭ, тем более выгодно присоединение электрона, следовательно, будут сильнее выражены электроноакцепторные свойства. Увеличение химического потенциала

приводит к уменьшению устойчивости. Исходя из полученной диаграммы, самая высокая устойчивость у соединения под номером 1, а самая низкая у соединения 3. Это можно объяснить ранее рассмотренным смещением электронной плотности к бензольному фрагменту в молекуле 3 по сравнению с исходной кислотой 1. Соединения в целом являются химически жесткими. В то же время, соединение 3 является наиболее мягким среди рассмотренных веществ. Наибольшее количество тепла, и, следовательно, наибольшая вероятность образования наблюдается для 4-метоксизамещенных ацетатов европия и тербия, а наименьшее – для 3,4-диметоксизамещенных, что согласуется со значениями индексов реакционной способности для данных кислот.

Заключение

1. На основании результатов анализа реакционной способности метоксизамещенных 2-(3-фенилаллилиден-2-оксо циклопентилиден)-уксусных кислот установлено, что наибольшие нуклеофильные свойства проявляет 4-метоксизамещенная кислота, а наименьшие - 3,4-диметоксизамещенная кислота.
2. Расчеты теплот реакций образования солей европия и тербия(III) с исследуемыми кислотами подтвердили результаты реакционной способности исследуемых лигандов.
3. Расчеты спектров поглощения анионов исследуемых кислот показали наличие трех полос в спектрах поглощения, отвечающих $\sigma\text{-}\sigma^*$, $\pi\text{-}\pi^*$ и $n\text{-}\pi^*$ переходам электронов в молекулах таких кислот при их фотовозбуждении.
4. Рассчитанные спектры поглощения соединений европия и тербия с исследуемыми кислотами содержат очень широкие полосы, занимающие УФ, видимый и ИК диапазон, вследствие чего исследуемые соли имеют потенциал как светоизлучающие материалы для OLED.

Список используемых источников

1. Твердов, А. Обзор рынка редкоземельных металлов /А. Твердов, А. Жура, С. Никишичев // ГЛОБУС: Геология и бизнес. - 2013. - №1 (25). - С. 16-19.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть 2 / Под ред. К.А. Большакова. - М.: Высшая школа, 1976. - 360 с.
3. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Книга 1 / Под. ред. С.С. Коровина. - М.: МИСиС, 1996. - 376 с.
4. Pradyot, P. Handbook of inorganic chemicals / McGraw-Hill, 2003. - 1086 p.
5. Супоницкий, Ю.Л. Химия редкоземельных элементов / Ю.Л. Супоницкий; М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. - 108 с.
6. Бушуев, Н.Н. Основы новой технологии выделения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты /Н.Н. Бушуев, Б.В. Левин // Химическая технология. - 2014. - Т. 15, № 1. - С. 52-58.
7. Дмитрук, С.И. Фармацевтическая и медицинская косметология. Учебник / С.И. Дмитрук // М.: Медицинское информационное агентство, 2007. – 184 с.
8. Ladonin, D.V. Lanthanides in soils of the Cherepovets steel mill impact zone /D.V. Ladonin // Eurasian Soil Sci. 2017. V. 50. № 6. P. 672–680.
9. Yong, R., Zheng, L. Adsorption and desorption of rare earth elements on soils and synthetic oxides / R. Yong, L. Zheng // Acta Sci. Circumstantiae. 1993. V. 13. P. 288.
10. Обзор рынка редкоземельных металлов / АО «Банк Развития Казахстана», Управление проектного анализа // Астана, 2007. - 42 с.
11. Коган, Б.И. Редкие металлы: состояние и перспективы / Б.И. Коган // М.: Наука. - 1978. - 356 с
12. Золин, В.Ф. Редкоземельный зонд в химии и биологии / В.Ф. Золин, Л.Г. Коренева // М.: Наука, 1980. - 349 с.
13. Pratap, R. Natural and synthetic chromenes, fused chromenes, and versatility of dihydrobenzo[h]chromenes in organic synthesis /R. Pratap, V.Y. Ram // Chem. Rev. 2014. V.114. №20. P. 10476-10526.

14. Po-Jung, J.H. Novel synthesis of 2,2-dialkylamino-2,3-dihydro-1H-naphtho[2,1-b]pyrans / J.H. Po-Jung, T.S. Cameron, A. Jha // *Tetrahedron Lett.* – 2009. No. 50. P. 51-54.
15. Synthesis and pharmacological evaluation of 2,5-cycloamino-5H-[1]benzopyrano [4,3-d]pyrimidines endowed with in vitro antiplatelet activity / O. Bruno [et al.] // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2001. No. 11. P. 1397-1400.
16. New polycyclic pyrimidine derivatives with antiplatelet in vitro activity: synthesis and pharmacological screening / O. Bruno [et al.] // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2001. No. 9. P. 629-636.
17. An antifungal chromene from *Eupatorium riparium* /B.M.R. Bandara // *Phytochemistry.* 1992. V. 31, P. 1983-1985.
18. Ortho-quinone methide finds its application in bioorthogonal ligation. /Q. Li [et al.] // *Curr. Org. Chem.* 2014. V. 18, P. 86–92.
19. Liu, W.; Dolg, M. Benchmark Calculations for Lanthanide Atoms: Calibration of Ab Initio and Density-Functional Methods. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* 1998, 57, (3), 1721–1728.