



УДК 544.169

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНЫХ СТРУКТУР В СИСТЕМЕ АЛЬГИНОВАЯ КИСЛОТА – ХЛОРИД ЕВРОПИЯ (III)

Д. Н. Джарлагасова, Т. В. Захарова, М. В. Пожаров

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: PozharovMV@info.sgu.ru



Представлены результаты расчета геометрии возможных комплексных соединений европия с анионами альгиновой кислоты (HAlg^- и Alg^{2-}) методом PM7/Sparkle с учетом сольватационной модели COSMO. Показано, что с увеличением числа лигандов в координационной сфере стабильность соединений существенно уменьшается, при этом возрастают их электронно-акцепторные свойства. Сопоставление рассчитанных спектров возбуждения с экспериментальными данными показало, что в растворе, содержащем анионы европия и альгиновой кислоты наиболее вероятно наличие соединений состава $\text{Eu}(\text{HAlg})(\text{Alg})$ и $[\text{Eu}(\text{Alg})_3]^{3-}$.

Ключевые слова: комплексы лантаноидов, полуэмпирические методы расчета, оценка спектральных свойств.

Quantum Chemical Studies of Potential Associates in Europium (III) Alginate Solutions

D. N. Dzharlagasova, T. V. Zacharova, M. V. Pozharov

Metal-alginate complexes (especially, lanthanide gels) are particularly interesting for medical and biological analysis due to their luminescent properties upon UV light excitation. Unfortunately, synthesis and further physical and chemical studies of such complexes is inhibited by their high cost. However, this problem can be solved by using quantum chemical methods to predict potential properties of lanthanide alginates based on the results of their geometry optimization and electronic structure calculation. This study presents the results of quantum chemical analysis of possible structures and UV-vis spectra of europium (III) alginates and comparison of these spectra with existing experimental data. Geometry optimization was performed by PM7/SPARKLE method (software – MOPAC 2012) combined with COSMO solvation model. UV-vis spectra were calculated using ZINDO/S method (Orca software). We have studied 6 possible structures with various metal-to-ligand ratios (1:1, 1:2 and 1:3) and different ligand composition (using both monoprotonated (HAlg^-) and deprotonated alginate ions (Alg^{2-}). The greater amount of ligands participating in coordination lead to significant decrease in complex stability (due to increased number of Ln-O bonds and decrease of their energy) and increase of electron acceptor properties. Comparison between calculated and experimental UV-vis spectra of studied complexes showed that Eu alginate solution contains several types of complex ions, most likely – $\text{Eu}(\text{HAlg})(\text{Alg})$ and $[\text{Eu}(\text{Alg})_3]^{3-}$. This shows that chosen computation method allows to predict UV-vis absorption spectra of lanthanide complexes with polymeric acids which can be used for medical and biological analysis.

Key words: lanthanide complexes, semi-empirical calculations, spectral properties assessment.

DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-1-19-23

Введение

Альгинатные комплексы широко применяются в медицине (в качестве антацидов и коагулянтов), пищевой промышленности (добавки, загустители) и косметологии (альгиновые маски) [1]. На сегодняшний день особый интерес представляют разработки в области производства альгинатных гелей для медицинского и биологического анализов [2–4]. В частности, их комплексы с редкоземельными элементами характеризуются способностью к люминесценции, что позволяет использовать их для визуализации средств доставки лекарственных препаратов к месту заражения при облучении УФ-светом [2]. Кроме того, исследования люминесценции комплексов лантаноидов актуальны как с фундаментальной (механизмы перехода возбуждения от лигандов к металлу), так и с прикладной точки зрения (разработка органических светоизлучающих устройств [2, 5, 6]).

В то же время получение и физико-химическое изучение подобных комплексов осложняется достаточно высокой стоимостью исходных веществ. Решением данной проблемы является применение квантово-химических методов расчета для прогнозирования возможных свойств соединений лантаноидов на основании данных расчета их геометрии и электронной структуры.

Таким образом, в данной статье приводятся результаты исследования структур и электронных характеристик некоторых рассчитанных комплексов лантаноидов с альгиновой кислотой, анализ их спектров возбуждения на основе сопоставления с расчетными данными.

Экспериментальная часть

Расчет был осуществлен методом PM7/SPARKLE, являющимся первым полуэмпирическим методом, который успешно проходит проверку моделирования кристаллических структур и теплоты образования комплексов [7]. Для учета влияния растворителя использована модель COSMO [8], реализованная в программном комплексе MOPAC2012 [9]. Модель COSMO заключается в том, что комплексные частицы окружают молекулы растворителя.



Исследуемый лиганд – альгинат-ион – представляет собой анион двухосновной кислоты, поэтому наиболее вероятным местом координации его к атому европия являются атомы кислорода карбоксильных групп мануронного и гулуринового фрагментов. Известно, что лантаноиды, в

том числе европий, характеризуются большими координационными числами (от 9 до 12), т.е. один атом европия может координировать 2 и более альгинат-ионов. В связи с этим для расчетов были выбраны следующие структуры, графические формулы которых приведены на рис. 1.

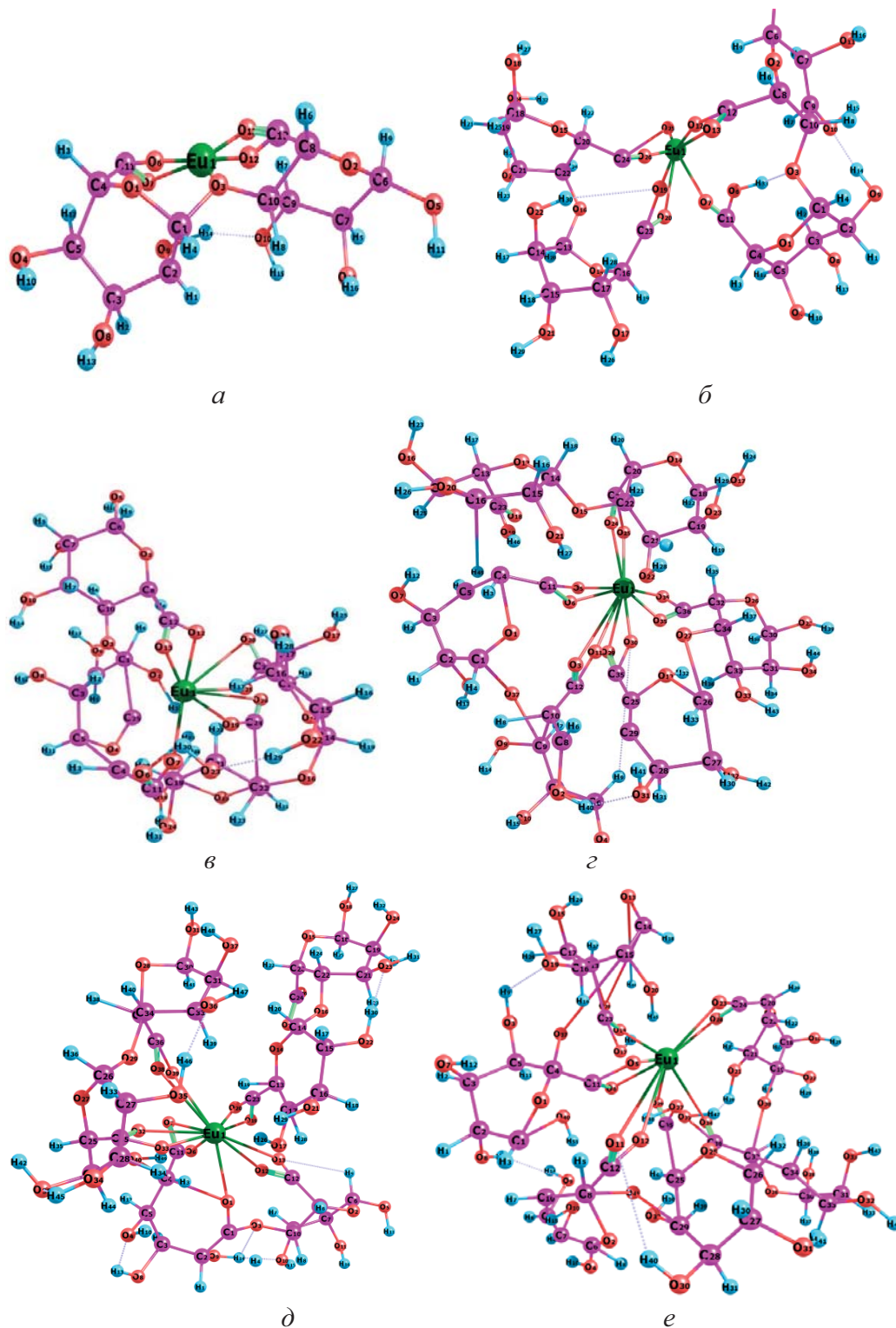


Рис. 1. Геометрия изученных комплексов европия с мономерами альгиновой кислоты состава: а – 1:1; б, в – 1:2; г, д, е – 1:3



Результаты и их обсуждение

Для оценки и сравнения рассчитанных комплексов были выбраны следующие рассчитанные параметры: энтальпия реакции образования веществ (ΔH_r), энергия высшей заполненной ($E_{\text{ВЗМО}}$) и низшей вакантной молекулярных

орбиталей ($E_{\text{НВМО}}$) и вертикальный потенциал ионизации (ΔE).

В табл. 1 приведены результаты расчета некоторых параметров геометрии и энергетических параметров наиболее термодинамически устойчивых комплексов европия с альгиновой кислотой.

Таблица 1

Некоторые рассчитанные характеристики комплексов лантаноидов

Комплекс	$l_{\text{ср}}$ (Eu-O), Å	$\Delta H_r \cdot 10^3$, кДж/моль	$E_{\text{св}} \cdot 10^3$, кДж/моль	$E_{\text{(ВЗМО)}}$, эВ	$E_{\text{(НВМО)}}$, эВ	ΔE , эВ
[Eu(Alg)] ⁺ (1a)	1,74	-13,6	3,40	-15,4	-9,11	6,36
[Eu(AlgHAlg)] ⁰ (1б)	2,20	-9,88	1,41	-13,1	-7,92	5,24
[Eu(Alg) ₂] ⁻ (1в)	2,95	-1,82	0,26	-9,50	-2,24	7,26
[Eu(Alg) ₂ (Halg)] ²⁻ (1г)	2,40	-6,65	0,67	-13,8	-7,87	5,98
[Eu(Alg) ₃] ³⁻ (1д)	2,80	-4,90	0,50	-13,5	-10,2	3,30
[Eu(Halg) ₃] ⁰ (1е)	2,40	-4,71	0,52	-16,2	-12,2	4,00

Исходя из табл. 1 можно сделать вывод, что образование всех рассчитанных структур в растворе возможно, при этом наиболее вероятно образование комплекса **1a** (см. рис. 1, а) ($\Delta H_r = -13600$ кДж/моль). Данный комплекс является наиболее прочным из исследованных соединений ($l_{\text{св}}$ (Eu-O) = 1,74 Å; $E_{\text{св}}$ (Eu-O) = 3400 кДж/моль). При уменьшении pH раствора также возможно образование электронейтральной структуры **1б** (см. рис. 1, б) ($\Delta H_r = -9880$ кДж/моль) и аниона [Eu(Alg)₂(Halg)]²⁻ ($\Delta H_r = -6650$ кДж/моль). Наименее устойчивым из исследованных структур является комплекс **1в** (см. рис. 1, в) ($l_{\text{св}}$ (Eu-O) = 2,95 Å; $E_{\text{св}}$ (Eu-O) = 260 кДж/моль), для которого наблюдается образование наименьшего числа ВМС. В целом по мере увеличения количества лигандов должно наблюдаться существенное уменьшение устойчивости комплексов, что связано с увеличением количества связей Eu-O (и соответственно уменьшением величины $E_{\text{св}}$ (Eu-O)). При этом смешанно-лигандные комплексы более устойчивы по сравнению с гомолигандными (1410 кДж/моль для Eu(Alg)(HAlg) против 260 кДж/моль для [Eu(Alg)₂]⁻), что, вероятно, объясняется образованием водородной связи между протонированной карбоксильной группой и атомом кислорода мостика, приводящих к дополнительному увеличению прочности комплекса (см. рис. 1, б).

Исследованные комплексные соединения проявляют сильные электроноакцепторные свойства, в особенности комплексы состава 1:3 (например, $E_{\text{(НВМО)}}$ для структуры Eu(HAlg)₃

составляет -12,2 эВ). При этом хорошо видно, что увеличение химической активности в целом соответствует ослаблению прочности связей Eu-O. Так, наиболее активной является структура **1д** (см. рис. 1, д) ($\Delta E = 3,30$ эВ), для которой величина $E_{\text{св}}$ (Eu-O) составляет 500 кДж/моль. В то же время наименьшую активность ($\Delta E = 7,26$ эВ) проявляет структура **1в** (см. рис. 1, в), являющаяся наименее устойчивой. Данное расхождение можно объяснить малой вероятностью образования подобной структуры, в связи с чем ее участие в реакциях по донорно-акцепторному механизму в растворе также невозможно.

Для исследованных соединений был проведен расчет спектров поглощения с использованием полуэмпирического метода ZINDO/S [10, 11], реализованного в программном комплексе Orca v.2.4.1 [12]. В данном методе, так же как и в методе Sparkle, атом лантаноида замещается на точечный заряд +3, после чего осуществляется многоконфигурационный анализ электронных переходов при возбуждении основного состояния (в качестве которого использовалась ранее оптимизированная геометрия комплексов Eu). Полученные значения максимумов спектров представлены в табл. 2.

Рассчитанные нами спектры были сопоставлены с ранее полученным спектром возбуждения системы, содержащей ион Eu³⁺ (10⁻⁴ М раствор EuCl₃) и раствор альгината натрия (2 масс. %) при pH = 7 (рис. 2). Спектр возбуждения был получен для основной полосы люминесценции иона Eu³⁺ – 612 нм.



Таблица 2
Максимумы полос поглощения
в рассчитанных спектрах

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$ (рассчит.), нм	I
[Eu(Alg)] ⁺	152	1,00
	261	0,82
	350	0,05
[Eu(AlgHAlg)] ⁰	347	1,00
	613	0,10
[Eu(Alg) ₂] ⁻	414	1,00
	1369	0,02
[Eu(Alg) ₂ (Halg)] ²⁻	698	1,00
	1760	0,08
	2080	0,04
[Eu(Alg) ₃] ³⁻	2710	0,16
	334	0,33
	441	0,33
	890	1,00
[Eu(Halg) ₃] ⁰	1240	0,31
	163	1,00
	187	0,82
	220	0,46

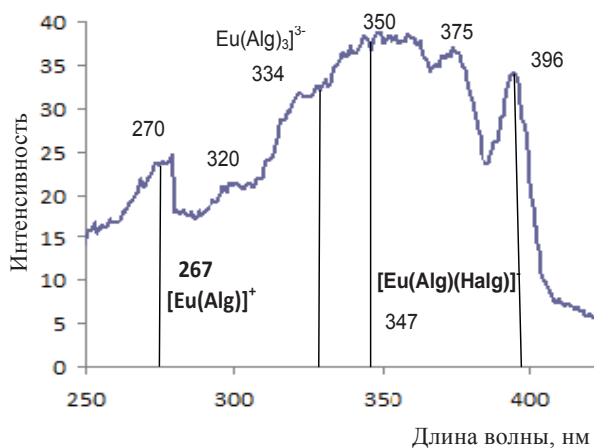


Рис. 2. Спектр возбуждения 10⁻⁴ М раствора EuCl₃ с альгинатом натрия

Как видно из рис. 2, спектр возбуждения имеет размытую структуру, связанную с образованием полимерных капсул комплекса Eu-Alg. При этом можно выделить несколько основных полос возбуждения – 270, 320, 350, 375 и 396 нм, а также менее интенсивные полосы при 440 и 470 нм (соответствуют меньшим по интенсивности переходам электронов в ионе Eu³⁺). Полоса при 396 нм соответствует возбуждению

EuCl₃ (литературные данные), остальные 4 полосы – возбуждению альгинат-иона. Если сопоставить представленный спектр с результатами расчета, то можно предположить, что основной вклад в спектр возбуждения оказывают комплексы состава [Eu(Alg)(HAlg)] ($\lambda_{\text{макс}}$ – 347 нм) и частично [Eu(Alg)₃]³⁻ ($\lambda_{\text{макс}}$ – 334 нм).

Таким образом, выбранная расчетная модель позволяет прогнозировать спектры поглощения (а соответственно и возбуждения) комплексов европия с полимерными кислотами, что, несомненно, представляет большую ценность для их использования в медицинском и биохимическом анализах.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности (базовая часть) по заданию № 2014/203 «Методология создания и анализ новых проектируемых ценных многокомпонентных систем и материалов» (код проекта 1255).

Список литературы

1. Whistler R. L., BeMiller J. N. Industrial Gums, Polysaccharides and Their Derivatives. N.Y. : Academic Press, 1993. P. 219.
2. Weissman S. I. Intramolecular energy transfer. The fluorescence of complexes of europium // J. Chem. Phys. 1942. Vol. 10. P. 214–217
3. Topuz F., Henke A., Richtering W., Groll J. Magnesium ions and alginate do form hydrogels : A rheological study // J. Soft Matter. 2012. Vol. 8 (18). P. 4877–4881.
4. Raghavachari R. Near-Infrared Applications in Biotechnology // CRC Press. 2001. P. 392.
5. Balashova T. V., Pushkarev A. P., Ilichev V. A., Lopatin M. A., Katkova M. A., Baranov E. V., Fukin G. K., Bochkarev M. N. Lanthanide phenolates with heterocyclic substituents. Synthesis, structure and luminescent properties // Polyhedron. 2013. Vol. 50. P. 112–120.
6. Desurvire E. Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Principles and Applications. N.Y. : Wiley-Interscience, 1994. P. 800.
7. Dutra J. D. L., Filho M. A., Rocha G. B., Freire R. O., Simas A. M., Stewart J.J.P. Sparkle/PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials // J. Chem. Theory Comput. 2013. Aug. 13. Vol. 9 (8). P. 3333–3334.
8. Klamt A., Schüürmann G. COSMO : a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient // J. Chem. Soc. Perkin Transactions 2. 1993. Iss. 5. P. 799–805.
9. Stewart J. J. P. Stewart Computational Chemistry



- МОРАС2012 version 12.301M. URL: <http://OpenMORAS.net> (дата обращения: 14.10.15).
10. *Dolg M., Stoll H., Preuss H.* A Combination of Quasi-relativistic Pseudopotential and Ligand Field Calculations for Lanthanoid Compounds // *Theor. Chim. Acta.* 1993. Vol. 85. P. 411–450.
11. *Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H.* Energy-adjusted Pseudopotentials for the Rare Earth Elements // *Theor. Chim. Acta.* 1989. Vol. 75. P. 173–194.
12. *Niese F.* The ORCA program system // *Wiley International Reviews : Computational Molecular Science.* 2012. Vol. 2, iss. 5. P. 75–78.

Образец для цитирования:

Джарлагасова Д. Н., Захарова Т. В., Пожаров М. В. Квантово-химическое изучение возможных структур в системе альгиновая кислота – хлорид европия (III) // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2017. Т. 17, вып. 1. С. 19–23. DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-1-19-23.

Cite this article as:

Dzharlagasova D. N., Zacharova T. V., Pozharov M. V. Quantum Chemical Studies of Potential Associates in Europium (III) Alginate Solutions. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 19–23 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-1-19-23.
