



УДК 544.169

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С ПРОДУКТАМИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ КРАХМАЛА



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

Джарлагасова Дана Нуруллоевна, магистрант Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, dana.dzharlagasova@mail.ru

Захарова Тамара Витальевна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, zacharova_tv@mail.ru

Пожаров Михаил Владимирович, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, pozharovmv@gmail.com

Представлены результаты расчета геометрии возможных комплексных соединений европия с крахмалом и продуктами его термического разложения (глюкозой, фруктозой и левоглюкозаном) методом PM6/Sparkle. Показано, что наиболее термодинамически устойчивым является комплекс европия с фрагментами крахмала с соотношением металл : лиганд = 1 : 5, а наименее устойчивым – комплекс европия с левоглюкозаном. Комплексы лантаноидов с крахмалом проявляют хорошие электронодонорные свойства, причем их донорная активность снижается с уменьшением числа мономерных звеньев. Комплексы европия и тербия с индивидуальными веществами (глюкозой, фруктозой и левоглюкозаном) обладают наименьшей донорно-акцепторной активностью, так как их граничные орбитали лежат существенно ниже уровня Ферми. Крахмал и глюкоза могут способствовать переходам π -электронов из углеводных лигандов на возбужденные уровни ионов лантаноидов.

Ключевые слова: комплексы лантаноидов, полуэмпирические методы расчета, анализ термодинамических свойств.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-134-139

В последние десятилетия комплексы лантаноидов (в особенности Eu и Tb) с органическими лигандами (например, альгинатами) широко применяются в медицине в качестве биомаркеров для определения наличия различных патогенных организмов, а комплексы крахмала с Eu^{3+} используются в фармацевтике в качестве транспортных средств [1].

Также в настоящее время крахмал может выступать исходным веществом для получения углеродных квантовых точек [2]. Основным преимуществом углеродных квантовых точек является высокая интенсивность их люминес-

ценции при широком спектре возбуждения. Добавление ионов лантаноидов к углеродным точкам существенно изменяет спектральные характеристики. Так, например, оно позволяет усилить интенсивность люминесценции и увеличить время ее жизни, что актуально для разработки медицинских зондов [3–5]. Несмотря на то что синтез углеродных квантовых точек из полисахаридов (в том числе различных видов крахмала) изучается сравнительно недавно, в настоящее время число работ, посвященных их изучению, продолжает расти, что подчеркивает актуальность исследований.

В данной работе приводятся результаты полуэмпирических расчетов предполагаемых структур крахмала и его производных с европием и изучения их энергетических и геометрических характеристик.

Материалы и методы

Был осуществлен расчет комплексных структур в программе MOPAC 2016 [6]. Для расчета был выбран полуэмпирический метод PM6/SPARKLE [7], оптимизированный для расчета комплексов лантаноидов и успешно прошедший проверку моделирования кристаллических структур и теплот образования комплексов.

Объектами исследования являлись соединения Eu^{3+} со звеньями крахмала с различным числом мономеров (st), а также продуктами гидролиза крахмала при повышенной температуре – глюкозой (glu), фруктозой (fru) и левоглюкозаном (lgz) [8, 9]. Выбор лигандов обусловлен литературными данными. Структура исследованных соединений приведена на рис. 1.

Результаты и их обсуждение

Расчет проводился для нейтральных комплексов в вакууме. Результаты расчета приведены в табл. 1.

По данным табл. 1 образование всех рассчитанных структур в растворе возможно, при этом наиболее вероятно образование комплекса состава $\text{Eu}(\text{st})_5$ ($\Delta H_f = -20,3$ МДж/моль), а также электронейтральных структур $\text{Eu}(\text{st})_3$ и $\text{Eu}(\text{st})_4$. Возможность образования комплексов европия

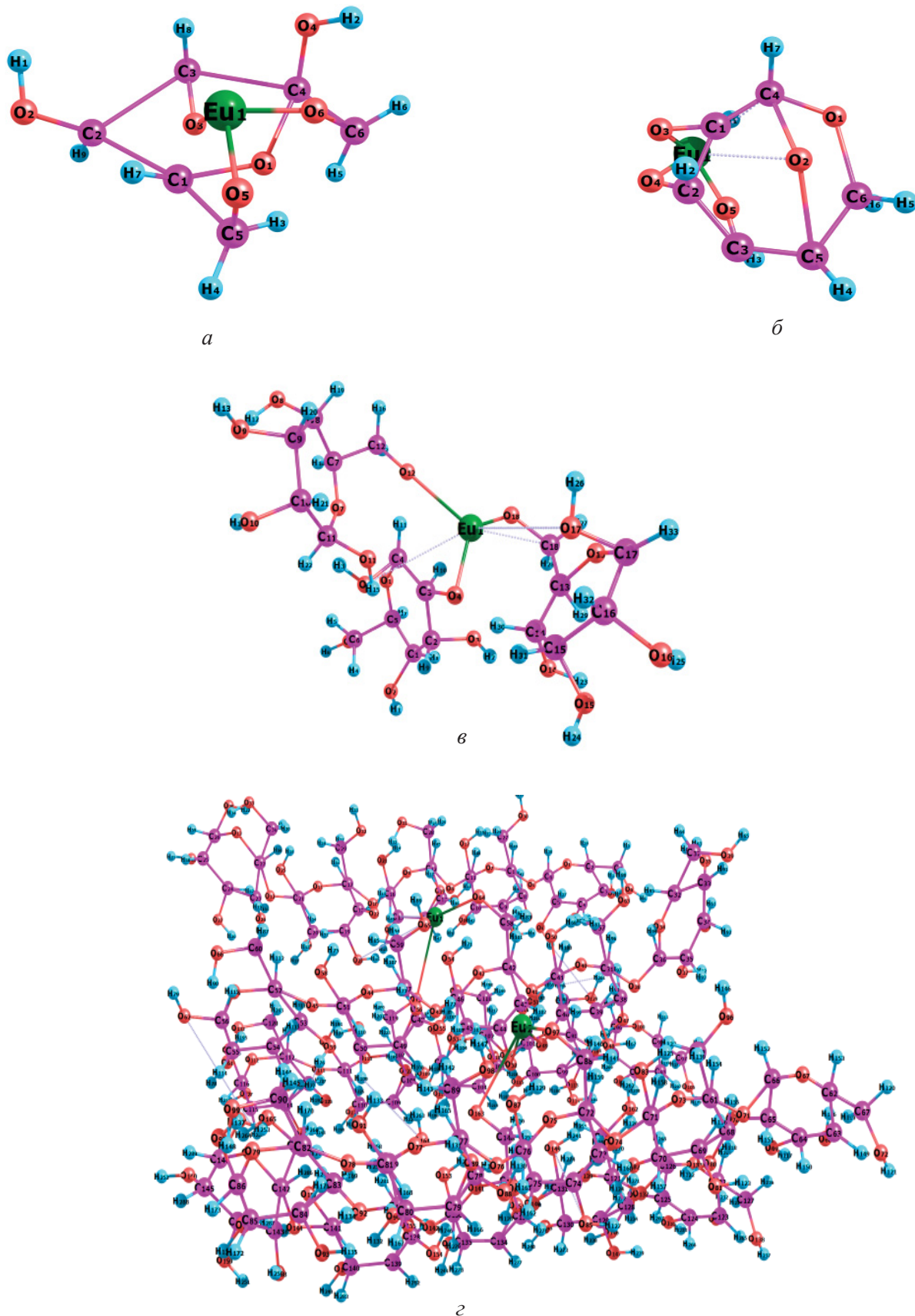


Рис. 1. Геометрия изученных комплексов европия с фруктозой (а), левоглюкозаном (б), глюкозой (в), крахмалом (г)



Таблица 1

Рассчитанные параметры комплексов крахмала и его производных с Eu^{3+}

Соединение	ΔH_f , МДж/моль	E(ВЗМО), эВ	E(НВМО), эВ	ΔE , эВ
$\text{Eu}(\text{st})_3$	-12,2	-6,52	-1,71	4,81
$\text{Eu}(\text{st})_4$	-12,6	-6,72	-1,74	4,98
$\text{Eu}(\text{st})_5$	-20,3	-8,88	-1,28	7,60
$\text{Eu}(\text{glu})$	-5,93	-22,2	-14,0	8,15
$\text{Eu}(\text{glu})_3$	-7,45	-16,4	-9,18	7,21
$\text{Eu}(\text{glu})_5$	-7,23	-13,8	-8,92	4,91
$\text{Eu}(\text{fru})$	-2,72	-20,1	-11,8	8,30
$\text{Eu}(\text{lgz})$	-5,45	-22,0	-14,8	7,25

с звеньями крахмала можно объяснить тем, что сам лиганд ввиду особенностей строения способен включать гостевые молекулы в свою структуру, за счет чего образуются дополнительные внутримолекулярные водородные связи, придающие прочность данным комплексам. Наименее вероятно образование комплекса с индивидуальной молекулой фруктозы $\text{Eu}(\text{fru})$ (-2,72 МДж/моль) из-за меньшего количества внутримолекулярных связей, придающих дополнительную устойчивость комплексу.

Из исследованных соединений наиболее эффективными донорами являются комплексы со звеньями крахмала, причем с увеличением числа звеньев донорные свойства ослабевают (E(ВЗМО) уменьшается, так для $\text{Eu}(\text{st})_3$ она равна 6,52 эВ, а для $\text{Eu}(\text{st})_5$ 8,88 эВ). Комплексы с индивидуальными молекулами глюкозы, фруктозы и левоглюкозана малоактивны, так как энергии граничных орбиталей расположены существенно ниже уровня Ферми.

Разница между E(ВЗМО) и E(НВМО) (ΔE) определяет химическую активность (донорно-акцепторные свойства) и оптические свойства молекулы. Структура $\text{Eu}(\text{st})_3$ с наименьшим значением потенциала ионизации (4,81 эВ) будет более активной, а наименьшую активность проявляет соединение состава $\text{Eu}(\text{fru})$ (8,30 эВ). Это можно объяснить малой вероятностью образования структуры $\text{Eu}(\text{fru})$, в связи с чем ее участие в реакциях по донорно-акцепторному механизму в растворе также маловероятно. Можно отметить, что $\text{Eu}(\text{st})_3$ обладает более высокой поглощающей способностью, поскольку чем меньше химический потенциал (ΔE), тем больше длина волны поглощаемого света (пусть, необходимо затратить для перехода электронов с нижнего подуровня на более высокий) и тем больше интенсивность полосы поглощения.

Все рассчитанные комплексы обладают парамагнитными свойствами, обусловленными наличием в их структурах неспаренных электронов от ионов Eu^{3+} (например, в комплексе $\text{Eu}(\text{st})_5$ общее количество электронов составляет 161).

Для исследованных нами соединений был проведен расчет спектров поглощения с использованием полуэмпирического метода ZINDO/S [10, 11], реализованного в программном комплексе Ocasv.2.4.1 [12, 13]. В данном методе атом лантаноида не участвует напрямую в квантово-химических вычислениях, а 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).

Как видно из табл. 2, в спектре соединения состава $\text{Eu}(\text{st})_3$ наблюдается несколько малоинтенсивных полос в диапазоне от 180 до 250 нм с максимумом при 213 нм. Данные полосы, скорее всего, соответствуют $n\text{-}\sigma^*$ и $\pi\text{-}\sigma^*$ переходам электронов в органическом лиганде.

В спектре соединения состава $\text{Eu}(\text{st})_4$ (рис. 2) наблюдается две достаточно узкие полосы в диапазоне от 180 до 350 нм с максимумами поглощения при 227 и 324 нм. Первая полоса соответствует $\pi\text{-}\pi^*$ переходам, а вторая – $n\text{-}\pi^*$ в молекулах лигандов. Следует отметить, что полоса с максимумом при 227 нм близка к полосе характеристического перехода 4f-5d электронов в ионе Tb^{3+} (45872 cm^{-1} , или 218 нм [14]), что предпочтительно для возможного переноса энергии на возбужденный уровень иона тербия.

В отличие от комплексов состава 1:3 и 1:4 спектр поглощения $\text{Eu}(\text{st})_5$ содержит всего одну очень широкую полосу с максимумом при 180 нм (см. табл. 2). Данная полоса близка к характеристическому переносу энергии как в



Таблица 2
**Максимумы полос поглощения
 в рассчитанных спектрах**

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$ (рассчит.), нм	Относительная интенсивность, %
Eu(st) ₃	180	6
	200	3
	213	16
	224	15
	240	2
Eu(st) ₄	227	95
	324	48
Eu(st) ₅	180	95
Eu(glu)	186	37
	199	9
	206	58
	212	11
	217	31
	226	68
Eu(glu) ₃	219	63
	228	15
	327	38
	339	26
Eu(glu) ₅	210	24
	256	11
	271	5
	301	11
	355	15
	382	7
Eu(fru)	214	17
	249	43
Eu(lgz)	186	0,7
	207	0,7
	208	0,7

ионе Eu^{3+} (53190 см^{-1} , 188 нм [14]), так и в ионе Tb^{3+} (55555 см^{-1} , 180 нм [14]), поэтому возможно, что в комплексах $\text{Eu}(\text{st})_5$ и $\text{Tb}(\text{st})_5$ также может наблюдаться эффективный перенос энергии возбуждения с лиганда на металл.

В спектре соединения состава $\text{Eu}(\text{glu})$ несколько полос, из которых наиболее интенсивными являются полосы с максимумами при 206 (58%) и 226 нм (68%) (см. табл. 2). Данные полосы соответствуют $\pi\text{-}\pi^*$ переходам электронов в молекуле лиганда и могут способствовать переходу энергии на возбужденные уровни иона Tb^{3+} , тем самым обеспечивая большую интенсивность его характеристического излучения. В то же время чуть менее интенсивная полоса с максимумом при 186 нм (37%) может способствовать переносу энергии на ион Eu^{3+} , т.к. она близка к характеристическому переходу $4f\text{-}5d$ электронов в ионе Eu^{3+} (188 нм).

Спектр соединения состава $\text{Eu}(\text{glu})_3$ похож на $\text{Eu}(\text{st})_4$ – в нем также наблюдаются широкие полосы в диапазоне от 180 до 600 нм с максимумами при 219 (более интенсивная), 327 и 339 нм (менее интенсивные) (см. табл. 2). Первая полоса соответствует $\pi\text{-}\pi^*$ переходам, а остальные – $n\text{-}\pi^*$ переходам в молекулах лигандов. В то же время для соединения $\text{Tb}(\text{glu})_3$ может наблюдаться более эффективный перенос энергии с лигандов на центральный ион, т.к. полоса $\pi\text{-}\pi^*$ перехода практически совпадает с полосой характеристического перехода $4f\text{-}5d$ электронов в ионе Tb^{3+} (218 нм).

В спектре соединения состава $\text{Eu}(\text{glu})_5$ наблюдается несколько малоинтенсивных полос в диапазоне 200–400 нм, из которых наиболее

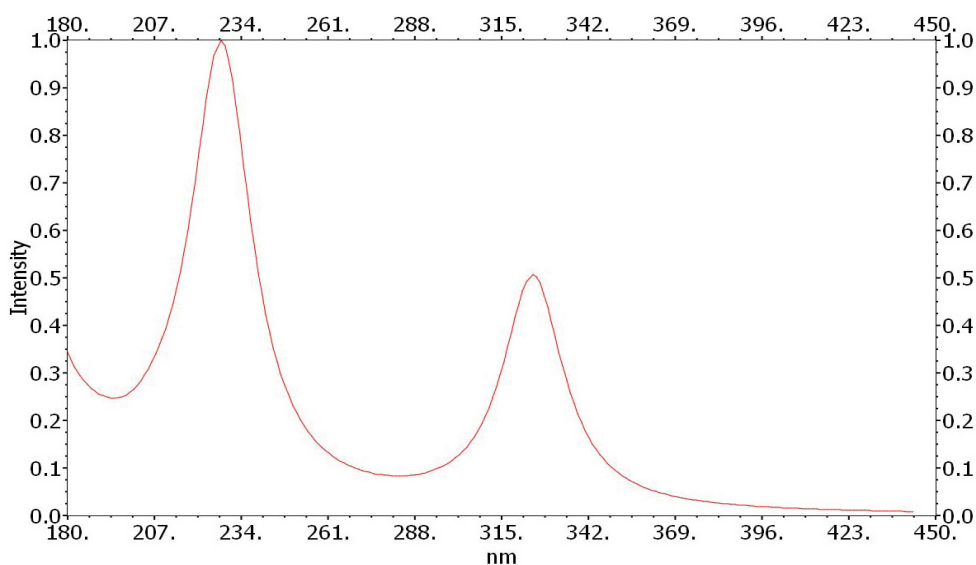


Рис. 2. Рассчитанный спектр поглощения комплекса $\text{Eu}(\text{st})_4$



интенсивная полоса с максимумом при 210 нм, соответствующая π - π^* переходам. Ввиду достаточно низкой интенсивности поглощения для данного комплекса (и его аналога $Tb(glu)_5$) не будет наблюдаться характеристической люминесценции иона лантаноида.

В спектре соединения состава $Eu(fru)$ наблюдается две основных полосы в диапазоне от 180 до 250 нм с максимумами поглощения при 214 и 249 нм, из которых более интенсивна вторая (43%). Данная полоса расположена достаточно далеко от полос характеристических переходов в ионах Tb^{3+} и Eu^{3+} , поэтому для комплексов $Tb(fru)$ и $Eu(fru)$ характеристическая люминесценция ионов лантаноидов маловероятна.

Спектр комплекса $Eu(lgz)$ практически не содержит значимых по интенсивности полос, что, вероятно, обусловлено малой устойчивостью подобного соединения.

Выводы

Таким образом, установлено, что наиболее термодинамически выгодным является образование комплексов со звеньями крахмала состава 1:5, а наименее выгодным – комплекса Eu с левоглюкозаном. Вероятность образования комплексов европия с исследованными лигандами увеличивается с появлением дополнительных связей, придающих устойчивость соединениям. Из исследованных соединений наиболее эффективными донорами являются комплексы со звеньями крахмала, причем с увеличением числа звеньев донорные свойства ослабевают. Комплексы с индивидуальными молекулами глюкозы, фруктозы и левоглюкозана малоактивны, так как энергии граничных орбиталей расположены существенно ниже уровня Ферми.

Методами квантовой химии можно спрогнозировать способность образования комплексов европия с полисахаридами, что представляет большую ценность для их дальнейшего применения в медицине и промышленности.

Список литературы

1. Whistler R. L., BeMiller J. N. Industrial Gums, Polysaccharides and Their Derivatives. N.Y. : Academic Press, 1993. 219 p.
2. Peng J., Gao W., Kumar Gupta B., Liu Z., Romero-Aburto R., Ge L., Song L., Alemany L. B., Zhan X., Gao G., Vithayathil S. A., Kaiparettu B. A., Marti A. A., Hayashi T., Zhu J.-J., Ajayan P. M. Graphene quantum dots derived from carbon fibers // Nano Letters. Vol. 12, iss. 2. P. 844–849.
3. Zhang M., Bai L., Shang W., Xie W., Ma H., Fu Y., Fang D., Sun H., Fan L., Han M., Liu C., Yang S. Facile synthesis of water-soluble, highly fluorescent graphene quantum dots as a robust biological label for stem cells // J. of Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 7461–7467.
4. Lu J., Yeo P. S., Gan C. K., Wu P. Transforming C60 Molecules into Graphene Quantum Dots // Nature Nanotechnology. 2011. Vol. 6. P. 247–252.
5. Ju S. Y., Kopcha W. P., Papadimitrakopoulos F. Brightly Fluorescent Single-walled Carbon Nanotubes via an Oxygen-excluding Surfactant Organization // Science. 2009. Vol. 323 (5919). P. 1319–1323.
6. Stewart J. J. P. Stewart Computational Chemistry MOPAC2016 version 12.301M. URL: <http://OpenMOPAC.net> (дата обращения: 02.11.2017).
7. Dutra J. D. D., Filho M. A. M., Rocha G. B., Freire R. O., Simas A. M., Stewart J. J. P. Sparkle/PM7 Parameters for all Lanthanide // J. Chem. Theory Comput. 2013. № 9 (8). P. 3333–3341.
8. Джарлагасова Д. Н., Захарова Т. В., Пожаров М. В. Квантово-химическое изучение возможных структур в системе альгиновая кислота-хлорид европия (III) // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 1. С. 19–23.
9. Schwenker R., Beck L. Study of the pyrolytic decomposition of cellulose by gas chromatography // J. Polymer Sci. C1. 1963. Vol. 2. P. 331–340.
10. Ciesielski W., Tomasik P. Starch radicals. Part I. Thermolysis of plain starch // Carbohydr. Polym. 1996. Vol. 31, iss. 4. P. 205–210.
11. Dolg M., Stoll H., Preuss H. A Combination of Quasirelativistic Pseudopotential and Ligand Field Calculations for Lanthanoid Compounds // Theor. Chim. Acta. 1993. Vol. 85. P. 411–450.
12. 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.
13. Niese F. The ORCA Program System // Wiley Intern. Rev. : Comput. Molec. Sci. 2012. Vol. 2, iss. 5. P. 75–78.
14. Binnemans K. Interpretation of Europium (III) Spectra // Coord. Chem. Rev. 2015. Vol. 295. P. 1–45.

Quantum-chemical Studies of Several Lanthanide Compounds with Products of Starch Thermal Decomposition

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

Dana N. Dzharlagasova, ORCID 0000-0003-2145-2412, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, [dana.dzharlagasova@mail.ru](mailto:dzharlagasova@mail.ru)

Tamara V. Zakharova, ORCID 0000-0001-5898-7299, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, zacharova_tv@mail.ru

Mikhail V. Pozharov, ORCID 0000-0003-2914-7260, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, pozharovmv@gmail.ru



Lanthanide complexes with organic ligands (including hydrocarbons) find application in medicine as luminescent biomarkers for various pathogenic bacteria. At the same time, starch (as a polysaccharide) can serve as a source for carbon nanoparticles (via thermal decomposition) that have very intensive and long-living luminescence, thus such nanoparticles conjunctioned with lanthanides may be used to create more effective medical probes. This paper presents the results of quantum chemical study of geometry and electronic structure parameters of several europium complexes with pieces of starch molecules and starch thermal decomposition products (glucose, fructose, levoglucosan). The most thermodynamically stable starch-Eu

complex has metal-to-ligand ratio of 1 : 5 while the least stable one is Eu-levoglucosan complex. Lanthanide-starch complexes also prove to be most effective electron donors out of studied compounds with their donor capacity decreasing as the number of starch monomers decrease. Eu and Tb complexes with individual compounds (glucose, fructose and levoglucosan) have low donor-acceptor activity as their boundary orbitals lie much lower than Fermi level. Starch and glucose may potentially facilitate electron transfers between π -electrons of carbohydrate ligand and excited orbitals of lanthanide ions.

Key words: lanthanide complexes, semiempirical calculations, analysis of thermodynamic properties.

Образец для цитирования:

Джарлагасова Д. Н., Захарова Т. В., Пожаров М. В. Квантово-химическое изучение некоторых соединений лантаноидов с продуктами термической обработки крахмала // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 134–139. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-134-139.

Cite this article as:

Dzharlagasova D. N., Zakharova T. V., Pozharov M. V. Quantum-chemical Studies of Several Lanthanide Compounds with Products of Starch Thermal Decomposition. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 134–139 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-134-139.
