

**КВАНТОВО-ХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ КОМПЛЕКСІВ ГАДОЛІНІЮ
ТА ДИСПРОЗІЮ з β -ДИКЕТОНАМИ***Горбенко А. Е.*, Чигиринець О. Е., Бережницька О. С.

03056 Київ, пр. Перемоги 37, Національний технічний університет України

«Київський політехнічний університет імені Ігоря Сікорського»

gorbenkoarthur@gmail.com

На сьогоднішній день квантово-хімічні розрахунки, як метод прогнозування структури та властивостей нових сполук є незамінним інструментом дослідника. Застосування координатійних сполук гадолінію (III) та диспрозію (III) як контрастних речовин для МРТ обумовлює інтерес до синтезу та дослідження нових комплексів на їх основі. Важливим аспектом є підбір ліганду, оскільки саме природа ліганду обумовлює стійкість комплексів. З цієї точки зору оптимальними лігандами є β -дикетони, які утворюють стійкі комплекси з більшістю металів періодичної системи. Координаційні сполуки з насиченими β -дикетонами вже досить добре вивчені, тому виникає інтерес до синтезу нових β -дикетонів, які містять ненасичені замісники. Наявність ненасиченого замісника в молекулі дозволяє використовувати координаційні сполуки на їх основі, як мономери в реакціях полімеризації. Застосування метало полімерів забезпечить ряд вимог, що пред'являються до контрастних агентів, а саме їх низьку токсичність, невисоку вартість, хімічну та термічну стійкість.

В даній роботі проведено квантово-хімічні розрахунки ряду лігандів: 2-метил-6-феніл гексен-1-3,5,-діон (mphpd), 2,6-диметил-гептен-1-3,5,-діон (dmhpd), 2,7-диметил-октен-1-3,5,-діон (dmokd), 2-метил-6-нафтен-гексен-1-3,5,-діон (mnfd) та комплексів Gd(III) і Dy(III) на їх основі. Розрахунок геометрії молекул здійснювався за допомогою програми MOPAC2016. Геометричну будову молекули комплексів спочатку оптимізували методом молекулярної механіки MM+ за допомогою програми HyperChem, потім отримана в результаті оптимізації геометрична структура була вихідною для оптимізації геометрії молекули на основі моделі SPARKLE PM7 у програмі MOPAC2016.

Результати оптимізації молекул показали, що ліганди координуються до ц.а. бідентатно халатно, двома атомами кисню, комплекси мають неплоску структуру, при цьому ліганди лежать у різних площинах. Для комплексів гадолінію з β -дикетонами середня довжина зв'язку лантаноїд – кисень є приблизно однаковою, коливаючись від 2,317 Å для комплексів Gd(mphpd)₃·2H₂O та Gd(dmokd)₃·2H₂O до 2,319 Å для комплексу Gd(dmhpd)₃·2H₂O. В той же час середня довжина зв'язку лантанід – кисень для комплексів диспрозію є трохи меншою – 2,284 Å для Dy(mphpd)₃·2H₂O та Dy(mnfd)₃·2H₂O та 2,285 Å для Dy(dmhpd)₃·2H₂O та Dy(dmokd)₃·2H₂O. Таку невелику зміну довжини зв'язку можна пояснити як ефектом лантаноїдного стиснення так і різним заселенням орбіталей.

Розрахунки показали значну різницю в теплотах утворення аліфатичних та ароматичних замісників. При переході від аліфатичних лігандів до ароматичних замісників значення теплот утворення комплексів з гадолінієм та диспрозієм зростають, а у випадку комплексів обох лантаноїдів з 2-метил-6-нафтен-гексен-1-3,5,-діон процес є ендотермічним. Розрахунок енергії вищої заповненої молекулярної орбіталі (Е_{НОМО}) і нижчої вакантної молекулярної орбіталі (Е_{ЛУМО}), показав, що дані комплекси проявляють слабкі електронпоакцепторні властивості, причому найбільш сильно вони виражені в комплексах з ароматичними лігандами, комплекси з аліфатичними лігандами – є жорсткими, а з ароматичними – м'якими кислотами Льюїса.

Проведені розрахунки дозволяють встановити основні закономірності впливу природи замісника на деякі параметри досліджуваних систем.