

Tartu Ülikool

Loodus- ja täppiseaduste valdkond

Keemia instituut

**Lantanoidide 2,9-bis(1,2,4-triasiin-3-üül)-1,10-fenantroliiniga
eraldamise modelleerimine DFT arvutustega**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Töö teostaja: Anni Pupart

Töö juhendaja: professor Peeter Burk

Tartu 2016

SISUKORD

1. Kasutatud lühendid	3
2. Sissejuhatus	4
3. Kirjanduse ülevaade.....	5
3.1 Lantanoidide komplekside arvutused	6
3.2 Lantanoidide eraldamine aktinoididest	10
4. Kasutatud meetodika	17
5. Tulemuste analüüs	18
6. Kokkuvõte.....	24
7. Summary	25
8. Kasutatud kirjandus	26

1. Kasutatud lühendid

BTPPhen	2,9-bis(1,2,4-triasiin-3-üül)-1,10-fenantroliin
Ln	lantanoid
CI	konfiguratsioonilise interaktsiooni meetod
CC	seotud klastrite meetod
EDTA	etüleendiamiintetraetaanhape
DOTA	1,4,7,10-tetraasotsüklododekaan-1,4,7,10-tetraetaanhape
DFT	tihedusfunktsionaalteooria
MC SCF	multikonfiguratsiooniline kooskõlalise välja meetod
MP2	Møller–Plesseti teist järku häiritusteooria meetod
SMLC	<i>sparkle</i> mudel lantanoidide komplekside arvutamiseks
DOODA	N,N,N',N'-tetraalküül-3,6-dioksoktaandiamiid
TEDGA	N,N,N',N'-tetraetüüldiglükoolamiid
QSAR	kvantitatiivne struktuur-aktiivsus sõltuvus
BTBP	6,6'-bis(1,2,4-triasiin-3-üül)-2,2'-bipüridiin
BTP	2,6-bis(1,2,4-triasiin-3-üül)püridiin
CyMe4-BTPPhen	2,9-bis(5,5,8,8-tetrametüül-5,6,7,8-tetrahüdro-1,2,4-bensotriasiin-3-üül)-1,10-fenantroliin
TMR	tuumamagnetresonants
BQPhen	2,9-di(kinasoliin-2-üül)-1,10-fenantroliin
PH2-BTPPhen	2,9-Bis(difenüül-1,2,4-triasiin-3-üül)-1,10-fenantroliin
C2-BTBP	6,6'-bis-(5,6-dietüül-1,2,4-triasiin-3-üül)-2,2'-bipüridiin

2. Sissejuhatus

IUPAC-i käsitluse järgi nimetatakse lantanoidideks elemente lantaanist luteetsiumini (elemendid järjekorranumbriga 57–71), osades käsitlustes ka elemente tseeriumist luteetsiumini (58–71) või lantaanist üterbiumini (57–70). Koos skandiumi ja ütriumiga kutsutakse neid haruldasteks muldmetallideks, kuigi ka kõige haruldasemaid lantanoide on maakoos rohkem kui näiteks hõbedat, aga lantanoidid on seal hajutatud ja ei esine hästi kättesaadava maagina. Looduses on rohkem levinud kergemad ja paarisarvulise aatomnumbriga lantanoidid. [1]

Lantanoidide aatomite elektronkonfiguratsiooni üldvalem on $[\text{Xe}] 4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$. $5d$ orbitaalil on elektron La, Ce, Gd ja Lu aatomitel, ülejäänud lantanoididel on kolm viimast alakihiti ($5s^25p^66s^2$) ühesugused. Vesilahustes on kõige stabiilsemad Ln^{3+} ($[\text{Xe}] 4f^{0-14}$) ioonid, teatakse ka Ln^{2+} (nt EuSO_4) ja Ln^{4+} (nt CeO_2) ühendeid. [1]

Piki perioodi väheneb nii lantanoidide aatomi- kui ka ioniraadius. Selle põhjuseks on lantanoidne kontraktsioon – $4f$ orbitaalide nõrga varjestusvõime tõttu kasvab aatomnumbri suurenemisel väliskihile elektronidele mõjuv efektiivne tuumalaeng ning elektronkate tõmbub kokku. $4f$ orbitaalid on omadustelt sarnased sisekihtide orbitaalidega ja keemiliste sidemete moodustumisel olulisel määral ei osale. Selle tõttu on lantanoidid keemiliselt väga sarnased ning raskesti üksteisest lahutatavad. [1]

Lantanoide kasutatakse keraamikas, klaasitööstuses, katalüsaatoritena, neodüümi Nd-YAG laserites pöördhõive tekitamiseks, gadoliiniumi magnetresonantstomograafias, ülitugevate püsिमagnetite tootmisel, tuumareaktorite kontrollvarrastes (neelavad neutroneid). [1–3]

Lantanoidide eraldamine on oluline ka tuumajäätmete töötlemisel, kus pikaajalist radioaktiivsust põhjustavad peamiselt madala aatommassiga aktinoidid. Nende ladustamisaja vähendamiseks kasutatakse neutronkiiritamist, mille tulemusena tekivad lühema poolestusajaga nukliidid. Enne neutronkiiritamist oleks kasulik eraldada neutroneid tugevalt neelavad lantanoidid. Eraldamisel on edukaks osutunud polüdentraatsed lämmastikku sisaldavad ligandid. [2]

Käesoleva töö eesmärgiks on uurida 2,9-bis(1,2,4-triasiin-3-üül)-1,10-fenantroliin (BTPhen) ja tema derivaatide ning Ln^{3+} katioonide vahelisi kompleksimoodustamisreaktsioone ja nende potentsiaali lantanoidide eraldamiseks üksteisest.

3. Kirjanduse ülevaade

Lantanoidide eraldamine ja puhastamine on muutunud aina olulisemaks, kuna neile on leitud üha enam rakendusi. Näiteks gadoliiniumi kasutatakse kontrastagendina magnetresonantstomograafias, mitmete lantanoidide komplekse kasutatakse elektroluminestseeruvates seadmetes, keraamikas, katalüsaatoritena ja laserites. Kuna lantanoididel on väga sarnased keemilised omadused (tavaliselt kolmevalentsed katioonid sarnase ioonilise raadiusega), on nende üksteisest eraldamine küllaltki keeruline. Eraldamiseks kasutatakse näiteks kapillaarelektroforeesi, kaasasadestamist, tahkefaasi ekstraktsiooni ja vedelik-vedelik ekstraktsiooni. Viimast kasutatakse suurte koguste eraldamiseks ja puhastamiseks. Vedelik-vedelik ekstraktsiooni puuduseks on, et see vajab suuri solvendi koguseid ja seega on kallis. [1,2]

Traditsiooniliselt eraldatakse lantanoidid esialgu sarnaste omadustega gruppidesse (kerged - La, Ce, Pr, Nd, Sm, keskmise aatommassiga - Eu, Gd, Tb, Dy ja rasked - Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu lantanoidid) ning seejärel toimub edasine eraldamine ja puhastamine. Kahefaasilise ekstraktsiooni puhul on vaja varieerida pH väärtusi ning teha mitu eraldamist (iga ekstraktsiooniga eraldatakse üks grupp). Sui jt uurisid kolmefaasilist vedelik-vedelik-vedelik ekstraktsiooni, et saavutada üheastmeline kergete, keskmiste ja raskete haruldaste muldmetallide (lantanoidid koos ütriumi ja skandiumiga) eraldamine. Faasidena kasutasid orgaanilist Cyanex 272 lahust, polüetüleenglükooli lahust ning $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ soolalahust. Kergete, keskmiste ja raskete lantanoididena kasutati vastavalt lantaani, euroopiumi ja üterbiumi. pH=2,5 juures ekstraheerus peaaegu kogu Yb(III) ülemisse orgaanilisse faasi, osa Eu(III) ekstraheerus polümeeririkkasse keskmisesse faasi ning enamik La(III) jäi soolarikkasse alumisse faasi. Polümeeri molekulmassi vähendamisel kasvas Eu(III) massiosa keskmises faasis. Soola $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kontsentratsiooni suurendamisel aga vähenes Eu(III) jaotumine keskmisesse faasi. Kolmefaasiline ekstraheerimine võib lantanoidide eraldamise tunduvalt lihtsamaks muuta. [3]

Tahke faasi ekstraktsioonil seotakse kelaativad orgaanilised ligandid tahkele kandjale. Eeliseks on, et neid saab lihtsalt taaskasutada ja tekib vähe sekundaarseid jäätmeid. Fryxell jt disainisid ja sünteesisid keemiliselt selektiivseid nanopoorseid sorbente, integreerides haruldaste muldmetallide suhtes selektiivseid orgaanilisi ligande mesopoorsele silikageelile. Tekivad suure eripinnaga sorbendid, millel on kõrge sidumismahtuvus ja millele adsorbeerumine toimub kiiresti. Eesmärgiks oli disainida tahkel kandjal kelaativ ligandi väli, et eraldamine saaks

toimuda neutraalsetel tingimustel, ning uurida, kas on võimalik mõjutada lantanoidide katioonide kromatograafilist eraldamist. Iminodiatseetamiinide isemoodustuvate monokihtide kasutamine mesopoorisel kandjal (IDA-amide SAMMS) lantanoidide kromatograafiliseks eraldamiseks ei olnud edukas, kuna lantanoidid seostusid sorbendile liiga tugevasti. Sorbent sidus lantanoidide efektiivselt neutraalse pH juures, mitteefektiivselt happelistel tingimustel, millest võiks järeldada, et seostunud lantanoidide katioonid saab sorbendilt eemaldada pH-d alandades. [2]

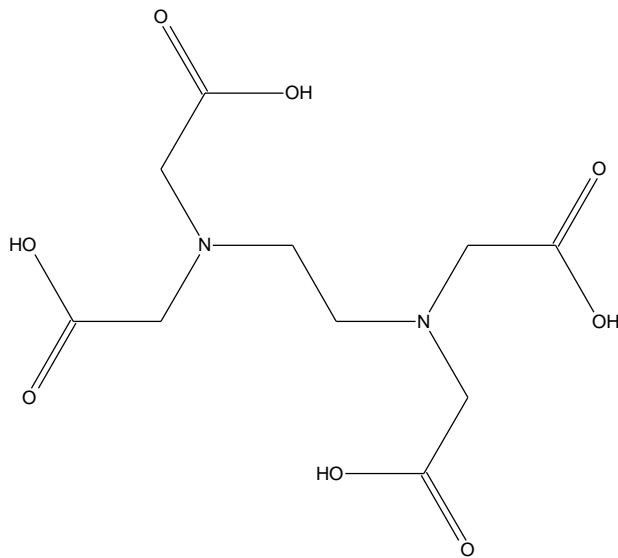
3.1 Lantanoidide komplekside arvutused

f-elementide kompleksne elektronstruktuur, relativistlikud efektid ja tugev elektronkorrelatsioon muudavad lantanoidide teoreetilised arvutused keeruliseks [4,5]. Täpsete tulemuste saamiseks on traditsioonilistel lainefunktsioonil baseeruvatel *ab initio* arvutustel vaja mudelit, mis võtaksid relativistlikud efektid arvesse Dirac-Coulomb-Breit tasemel, elektronkorrelatsiooni CC või CI tasemel ja baas peaks sisaldama *h*- või isegi *i*-tüüpi baasifunktsioone. Selliseid arvutusi ei ole võimalik kõikide lantanoididega teha. Relativistlike kvantkeemiliste arvutuste juures on edukaks osutunud efektiivsete tüvepotentsiaalide (ECP) kasutamine. Kvantkeemiliselt käsitletakse ainult valents elektrone, relativistlikud efektid võetakse arvesse sobilike tüvepotentsiaalide kaudu. [4]

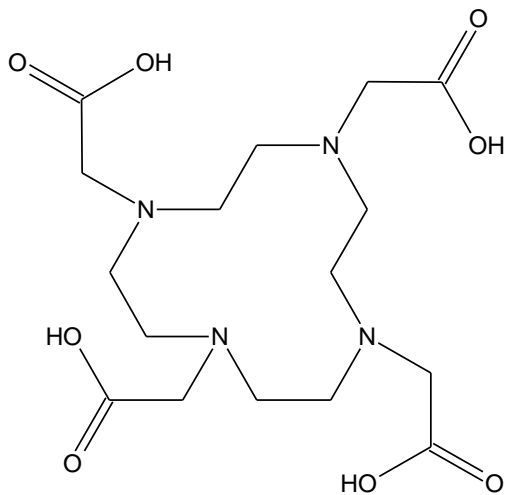
Ln^{3+} ioonid on sarnaste raadiustega jäigad katioonid. Nende raadius väheneb perioodis La^{3+} kuni Lu^{3+} umbes 16%. Ln^{3+} ioonide stabiilsed kompleksid vesilahustes saavutatakse tihti kas polüaminokarboksülaat ligandidega nagu on EDTA (etüleendiamiintetraetaanhape) (Skeem 1) või makrotsükliiliste analoogidega näiteks DOTA (1,4,7,10-tetraasotsükloodekaan-1,4,7,10-tetraetaanhape) (Skeem 2). Laengutiheduse suurenemise tõttu Ln^{3+} ioonis kasvab vastavate komplekside stabiilsus sageli lantanoidide reas vasakult paremale. Seda võib täheldada $\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_n^-$ kompleksidega, kus tasakaalukonstant suureneb nelja suurusjärgu võrra lantaanist luteetsiumini. Regueiro-Figueroa jt eesmärk oli analüüsida lantanoidide katioonide komplekseerumist polüaminokarboksülaat ligandidega. Arendati välja arvutuslik lähenemine, millega saab analüüsida lantanoidide komplekside stabiilsustrende vesilahuses. Ln^{3+} komplekside optimeeritud struktuurid näitasid Ln-N sideme ruutsõltuvusele vastavat lühenemist perioodis. Kuna Ln^{3+} komplekside hüdratatsioonienergiad muutuvad reas monotoonselt, siis komplekside stabiilsus vesilahuses sõltub kahe faktori vahelisest tasakaalust:

- 1) lantanoidide katioonide hüdratatsiooni vabaenergia suurenemine perioodis Ln^{3+} ioonide laengutiheduse suurenemise tõttu

2) metall-ligand seostumisenergia suurenemine perioodis. [6]



Skeem 1. EDTA struktuur



Skeem 2. DOTA struktuur

Kergematele lantanoididele on iseloomulik koordinatsiooni arv 9 ning rasketele 8. Varasemalt arvati, et koordinatsiooni arv muutub järsult Gd^{3+} juures. Eksperimentaalselt on leitud, et see muutus on järkjärguline ning vahepealsete lantanoidide koordinatsiooni arvud peaksid olema murdarvulised (lahuses on tasakaalus 9 ja 8 vee molekuliga kompleksid).

Kuta jt uurisid Ln(III) hüdraatide geomeetria, elektronstruktuure ja termodünaamikat, kasutades UDFT, UMP2 ja MC SCF meetodeid. DFT meetoditega saavutati eksperimendile lähedased väärtused. Arvutustes kasutati Stuttgarti relativistlikku efektiivset tüvepotentsiaali, mis asendab 28 Ln(III) tüveelektroni pseudopotentsiaaliga, O ja H aatomitel kasutati aug-cc-

pVDZ baasi. UDFT ja UMP2 tulemustest selgub, et vee molekuli lisamisel $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8$ kompleksile vabaenergia muut läheb perioodis positiivsemaks, mis tähendab, et liikudes perioodis paremale muutub eelistatuks kaheksa vee molekuliga kompleks. Arvutatud laengujaotusest selgus, et iga vee molekul loovutab 0,1 kuni 0,2 elektroni metallikatioonile, elektronide loovutamine suureneb perioodis vasakult paremale ning ka solvaatkihtide vahel toimub laenguülekanne. Ln-OH₂ sidemepikkused sõltuvad vastasioonide olemasolust lahuses. Teise solvatatsioonikihi puudumist peetakse põhiliseks põhjuseks, miks Ln-O arvutatud sidemepikkused on $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 8, 9$) kompleksides võrreldes eksperimendiga üle hinnatud. Näiteks TPSS ja B3LYP funktsionaalid hindavad sidemepikkuseid üle u 0,05 Å. B3LYP arvutuste kohaselt on Ln-O siduvad orbitaalid vaid lantaani ja luteetsiumi veekompleksidel. Mõlemal juhul u 5% siduvast orbitaalist tuleb Ln *d*- ja *p*-orbitaalilt ning 95% hapniku *s*- ja *p*-orbitaalilt. Seega laengutiheduse jaotuse analüüsi kohaselt on tseeriumist üterbiumini ioonidel vee molekulidega ainult elektrostaatiline interaktsioon, lantaani ja luteetsiumi ioonidel on vähesel määral ka kovalentne side. [7]

Zhang jt uurisid $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 8, 9$) komplekse kasutades CCSD(T) meetodit, ECP-d ja suhteliselt suurt baasi. CCSD(T) on nn kullastandard, mille abil saab väidetavasti hinnata vähemtäpsete arvutusmeetodite täpsust. CCSD(T) energiad arvutati MP2 tasemel optimeeritud geomeetriatele. Erinevus CCSD(T) ning inc3-db-B0-CCSD(T) (meetodi lihtsustatud versioon) meetoditel leitud hüdratatsioonienegiatega vahel oli vähem kui 1,94 kJ/mol. Samuti näitasid arvutused, et tunduvalt kiirem SCS-MP2 meetod on peaaegu sama täpne kui CCSD(T). Selleks, et uurida koordinatsiooni arvu muutumist perioodis, kasutati reaktsiooni $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+} * (\text{H}_2\text{O})(aq) \rightarrow \text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{n+1}^{3+}(aq)$ ($n = 7, 8$), mille vabaenergia muut saab kasutada eelistatud koordinatsiooni arvu määramiseks. Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺ puhul oli 8 veega kompleksile teisest solvatatsioonikihist vee molekuli lisamise vabaenergia muut nullilähedane, mis näitab, et võimalikud on mõlemad koordinatsiooni arvad (8 ja 9). Elektronlokalisatsioonifunktsiooni analüüs näitas, et Ln³⁺ ja vee vaheline side on peamiselt elektrostaatiline iseloomuga, kovalentsuse osakaal on 10–20%. Seega perioodis iooniraadiuse vähenedes elektrostaatiline tõmme suureneb ning Ln-O side peaks lühemaks muutma. 9 veega kompleksis lühenevad ekvatoriaalsed sidemed vähem, võrreldes prisma tippudes olevate Ln-O sidemetega, kuna igale ekvatoriaalsele vee molekulile mõjub nelja prisma tippudes asuva vee molekuli tõukejõud. Kergete lantanoidide jaoks on Ln-O elektrostaatiline tõmme ja vee molekulide omavaheline tõukejõud võrdelised. Iooniraadiuse vähenedes muutub ekvatoriaalne side nõrgemaks ning stabiilsemaks muutub kaheksa veega koordinatsioonikompleks. [5]

Huvi lantanoidide, eriti kolmevalentsete euroopiumi ja terbiumi komplekside sünteesimise vastu on suurenenud tänu nende potentsiaalsele kasutusele erinevates optilistes seadmetes. Euroopiumi kompleksid on osutunud eriti huvitavaks, kuna nende põhiline emissiooninivoo ei ole kõdunud. Emissioonispektri jooned on tavaliselt teravad ning ei sõltu Eu^{3+} iooni keemilisest ümbrusest. Selleks, et ennustada emissiooni kvantefektiivsust, on vaja teada kompleksi põhioleku geometriat. [8]

Kuna suurte süsteemide arvutamine *ab initio* meetoditega pole praktiline (on aeglane), on Freire jt välja arendanud poolempiirilise SMLC (*sparkle* mudel lantanoidide komplekside arvutamiseks) mudeli, kus lantanoidi või aktinoidi käsitletakse kolmelaengulise katioonina, millel pole elektrone. Põhioleku geometriat arvutati seitsmele euroopium(III) kompleksile SMLC II ning *ab initio* meetoditega. *Ab initio* arvutusteks kasutati Hartree Fock meetodit STO-3G ja 3-21G baasidega, Eu(III) iooni jaoks kasutati kvaasi relativistlikku efektiivset tüvepotentsiaali ja gaussi tüüpi funktsioonidest koostatud [5s4p3d]-GTO valentsbaasi. Lähtudes arvutatud ja kristallograafilistest geometriatest, arvutati kompleksidele ligandivälja parameetrid B, et võrrelda omavahel *ab initio* ja poolempiirilisi meetodeid. Tulemused näitavad, et euroopium(III) komplekside geometriat saab SMLC II mudeliga arvutada rahuldava täpsusega. Autorid pakuvad välja, et mudelit võib kasutada kiire eel-optimeerimismeetodina euroopium(III) komplekside *ab initio* arvutustele. Meetod võiks olla kasulik molekulaarbioloogias suurte süsteemide uurimisel. Tulemustest selgub samuti, et SMLC mudelil esineb makrotsükli struktuuri ennustamisega raskusi. [9]

Souza jt kasutasid Sparkle/AM1 mudelit, mis on *ab initio*/ECP arvutustest sadu kordi kiirem, kuid sarnase täpsusega, ka euroopiumi komplekside emissioonispektrite ja kvantefektiivsuste uurimiseks. Leitud komplekside põhioleku geometriatele ennustati INDO/S-CIS meetodiga singletsed ja tripletsed ergastatud olekud ning arvutati fotoluminestsentsi parameetrid. Teoreetilised $4f-4f$ intensiivsuse parameetrid on kooskõlas eksperimentaalsete väärtustega. Arvutused näitavad, et euroopiumi ioon on kompleksis kõrgelt polariseeritavas keskkonnas. Lõpptulemusena sünteesiti ja kirjeldati uus Eu^{3+} kompleks etüül-4,4,4-trifluoroatsetoatsetaadiga, mida loodetakse kasutada luminesseeriva materjalina valgust kiirgavates diodides. [8]

Kuna kelaatsete ligandidega Eu^{3+} kompleksidel on kõrge luminesentsi kvantsaagis ja pikk luminesentsi eluiga, siis on neid kasutatud proteiinide tuvastamiseks kõrge tundlikkusega. Selleks, et disainida proteiinide määramiseks uusi reagente, on oluline aru saada Eu^{3+} ja vee

ning proteiinide vahelistest interaktsioonidest. Ricca ja Bauschlicher eesmärgiks oli uurida *ab initio* arvutustega $\text{Eu}^{3+}\text{-L}$ ($\text{L}=\text{H}_2\text{O}$, H_2S , CH_3NH_2 , $\text{S}(\text{CH}_3)_2$, imidasool) komplekside seostumisenergiad, et neid saaks võrrelda suuremate kompleksidega tehtud arvutustega. Euroopiumi aatomi jaoks kasutati relativistlikku efektiivset tüvepotentsiaali (RECP) 28 tüveelektroniga ja vastavat baasi ning teiste aatomite jaoks kasutati cc-pVTZ baasi. Elektronide korrelatsiooni võeti arvesse kasutades CISD lähendust ning kõrgemate ergastuste efekti hinnati kasutades Davidsoni korrektsiooni multireferentset analoogi (SDCI+Q). Selleks, et ületada f elektronidega tekkivad konvergeerumisprobleemid, viidi esmalt läbi CASSCF arvutused, mis aitasid lisaks leida seitsme madala energiaga oleku seast põhioleku. Arvutused näitasid, et sidemeenergiad järgivad üldisi seoseid ligandi dipoolmomendi ja polariseeritavusega nagu võibki oodata. Kuna euroopiumi laeng on +3, siis sidemeenergiate määramisel mängib olulist rolli ligandi polariseeritavus. Seega kuigi veel on suurem dipoolmoment kui CH_3NH_2 või $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ molekulidel, on tema sidumisenergia umbes 30 kcal/mol väiksem kui teise kahe ligandi puhul (kuna vesi on vähem polariseeritav). [10]

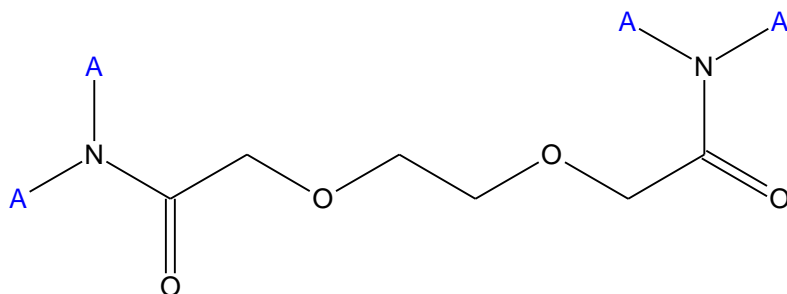
3.2 Lantanoidide eraldamine aktinoididest

Aktinoidide selektiivne eraldamine radioaktiivsetest jäätmetest on üks põhilisi eesmärke tuumajäätmete ümbertöötlemises. Pärast PUREX protsessi (plutooniumi ja uraani eraldamist) tekkivas rafinaadis on alles üle 95% esialgsest radioaktiivusest. Rafinaat koosneb suures osas lantanoididest ning pikaajalist radioaktiivsust põhjustavatest madala aatommassiga aktinoididest (umbes 1% kogu massist) [11]. Kõrge poolestusajaga madala aatommassiga aktinoidide eraldamine ning neutronkiiritamine vähendaks märgatavalt keskkonnoahtusid ning annaks panuse ohutuma tuumaenergia arengusse. Eraldamine on keeruline, kuna nii lantanoidid kui aktinoidid esinevad happelises rafinaadi lahuses kolmevalentsete ioonidena ning on oma keemilistelt omadustelt sarnased. [12]

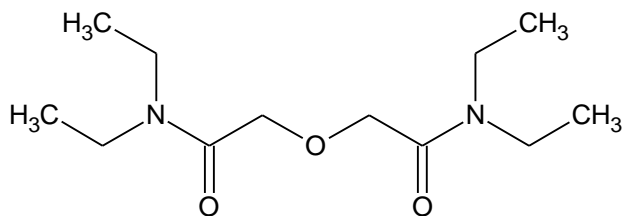
Tuumajäätmete töötlemise tarvis ligandide disain on keeruline, kuna need peavad olema vastupidavad happelises ja radioaktiivses keskkonnas. On näidatud, et polüdentantsed lämmastikku sisaldavad ligandid suudavad aktinoidide lantanoididest selektiivselt eraldada [12,13]. Eelistatakse ligande, mis sisaldavad ainult süsiniku, lämmastiku, hapniku ja vesiniku aatomeid, kuna selliste ligandide termilisel töötlemisel tekivad gaasilised produktid, mis pärast puhastamist vabastatakse atmosfääri (väheneb tekkivate jäätmete kogus). [14]

Sasaki jt uurisid madala aatommassiga aktinoidide eraldamist lantanoididest, kasutades N,N,N',N'-tetraalküül-3,6-diooksooktaandiamiid (DOODA, vt skeem 3) ligandi ning

maskeerivat agenti N,N,N',N'-tetraetüüldiglükoolamiid (TEDGA, vt skeem 4). Mõlemad reagentid on polüdentantsed diamiidid, mis on kõrge reageerimisvõimega aktinoidide ja lantanoidide suhtes. TEDGA moodustab tugevamaid komplekse keskmise ja suure aatommassiga lantanoididega, millel on suurem laengutihedus ning DOODA kergete madalama laengutihedusega lantanoididega. Ameriitsium ja kuurium käituvad ekstraheerimisel sarnaselt madala aatommassiga lantanoididele. Kompleksidele arvutati eraldusfaktori väärtused $D = \frac{c(\text{metall orgaanilises faasis})}{c(\text{metall veefaasis})}$. Eeldati, et kahe reagenti kombinatsioonil eraldusfaktor madala aatommassiga aktinoidide ja lantanoidide vahel suureneb. Töö tulemusena selgus, et madala aatommassiga aktinoidide ja lantanoidide vahel on happelises keskkonnas võimalik saavutada kõrge lahutusvõime, kui kasutada ekstraheerijat koos maskeeriva agendiga. [15]



Skeem 3. DOODA struktuur, kus A tähistab oktüülrühma

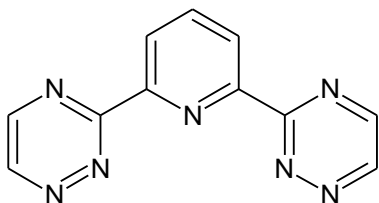


Skeem 4. TEDGA struktuur

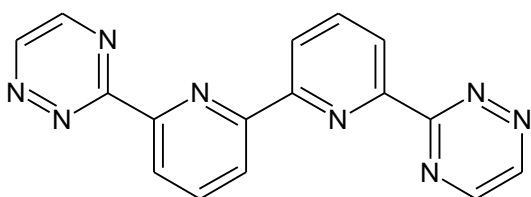
Drew jt keskenduvad töös kõige suurema toksilisusega madala aatommassiga aktinoidi Am(III) eraldamisele Eu(III) -st. Nad töötasid välja kvantitatiivse struktuur-aktiivsussõltuvuse (QSAR), mis seob ligandide eraldusfaktori väärtuse molekulaardeskriptoritega. Meetod põhineb sellel, et molekul jagatakse fragmentideks ja arvutatakse nende fragmentide panus uuritavasse omadusse. 47 molekuli jagati kaheks gruppiks – treenimise andmed 36 molekuli ja valideerimise andmed 11 molekuli. Enne QSAR mudeli väljatöötamist viidi läbi *ab initio* konformatsiooniuringud ning ligandide jaoks valiti välja madalaima energiaga konformeerid. QSAR meetodit saab kasutada, et ennustada veel sünteesimata lämmastiku heterotsüklite eraldusfaktoreid ja seega leida lantanoidide ja aktinoidide eraldamiseks kõige efektiivsemad

ligandid. [16]

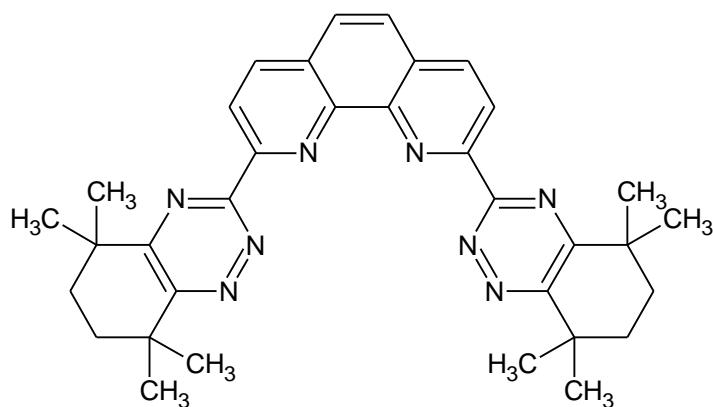
Lämmastikku sisaldavatest ligandidest on kõige paljulubavamaks osutunud 6,6'-bis(1,2,4-triasiin-3-üül)-2,2'-bipüridiin (BTBP) ja 2,6-bis(1,2,4-triasiin-3-üül)püridiin (BTP) (Skeem 5) ning nende derivaadid. BTBP (Skeem 6) ligandidega ei ole ekstraksioon piisavalt kiire. BTBP on lahuses eelistatult *trans* konfiguratsioonis, kompleksis metallikatiooniga aga *cis* konfiguratsioonis. Jäigema struktuuriga BTPhen ligand on lahuses *cis* konformatsioonis, mistõttu kompleksi moodustamine on kiirem ja termodünaamiliselt eelistatud. Lewis jt sünteesisid uue ligandi CyMe4-BTPhen (Skeem 7). Am(III) puhul toimub reaktsioon CyMe4-BTPheniga küllaltki kiiresti ka ilma faasiülekannet soodustavat reagenti kasutamata, tasakaaluolekule lähedased jaotuskoefitsientide väärtused saavutatakse 15 minuti jooksul (võrdluseks: BTBP puhul on vaja umbes 60 minutit). Pindpinevuse mõõtmise tulemustest võib järeldada, et CyMe4-BTPhen ligandi puhul toimub võrreldes CyMe4-BTBP-ga kiirem ekstraktioon, kuna CyMe4-BTPhen ligandi on faasidevahelisel piirpinnal tunduvalt rohkem (pindaktiivsus on suurem). [17]



Skeem 5. BTP struktuur

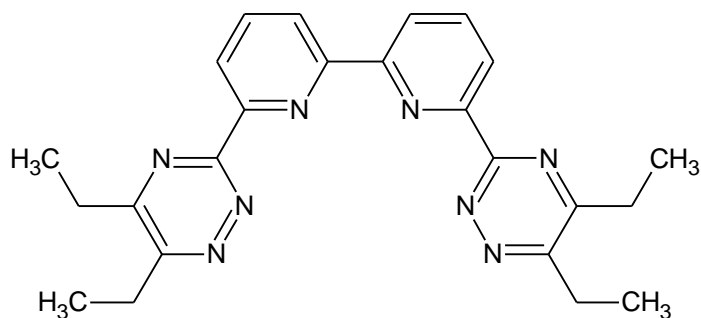


Skeem 6. BTBP struktuur



Skeem 7. CyMe4-BTPhen struktuur

Narbutt ja Oziminski uurisid bis-triasinüül bipüridiin ligandi selektiivsust Am(III) ioonides suhtes Am/Eu eraldamisel vedelik-vedelik ekstraktsioonil. Teoreetiliselt uuriti kahte paari Eu ja Am komplekse: neutraalset $[ML(NO_3)_3]$ ja katioonset $[ML_2]^{3+}$ vormi $M = Am(III)$ või $Eu(III)$, $L = 6,6'$ -bis-(5,6-dietüül-1,2,4-triasiin-3-üül)-2,2'-bipüridiin (C2-BTBP) (Skeem 8). Kompleksid optimeeriti B3LYP/6-31G(d) tasemel, Am^{3+} ja Eu^{3+} ioonidel kasutati Stuttgart-Dresden'i pseudo relativistlikku ECP-d ning vastavaid baase. Komplekside energiad erinevates keskkondades hinnati kasutades energia arvutusi (ilma geomeetriat optimeerimata) B3LYP/6-311G(d,p) ja MP2/6-311G(d,p) tasemel. Am/Eu eraldamise energia arvutamiseks koostati kaheastmeline ekstraheerimise mudel: kompleksi moodustumine veefaasis ning moodustunud kompleksi ülekanne orgaanilisse faasi. Arvutused tehti komplekside maksimaalse multipleetsusega (seitse), mis vastab kõige madalama energiaga elektronolekutele. Selleks, et kontrollida arvutuslike energiatega õigsust B3LYP/6-311G(d,p) tasemel, tehti lisaarvutused teist järku Møller-Plesseti häiritusteooria meetodiga hõlmates arvutustesse kõik elektronid. Varasemalt on metalli ja ligandi vahelist kaugust peetud sideme tugevuse mõõdupuuks. Antud uurimuses leiti aga, et metall-N kaugused optimeeritud C2-BTBP komplekside struktuurides on Am puhul mõnevõrra (ca 0,03 Å) pikemad. Autorid leiavad, et see tuleneb Am iooni suuremast raadiusest, mitte sideme Eu-ligand suuremast tugevusest. Suuremat elektrontiheduse nihkumist BTBP ligandilt ameriitsiumile võrreldes euroopiumiga seostatakse Am-ligand sideme suurema kovalentsusega. Saadud andmete põhjal pakuti välja esialgne mudel kahe metalli erineva jaotuse kirjeldamiseks vesi-orgaaniline solvent süsteemis. [13]



Skeem 8. C2-BTBP

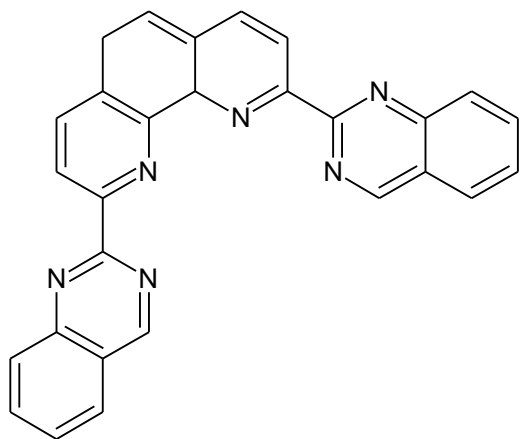
N-donor aatomiga ligandide suurem selektiivsus Am(III) suhtes, kui Eu(III) suhtes võib tuleneda sellest, et Am-N side on kovalentsem kui Eu-N side, mida saab seletada jäiga-pehme aluse-happe printsiibi abil: kui kõik muu on võrdne (sama), siis eelistavad jäigad happed seostuda jäikade alustega ja pehmed happed pehmete alustega. Kuna Am(III) ioon on pehmem kui Eu(III) ioon, siis pehmemad ligandid võivad olla selektiivsemad Am(III) suhtes. [18,19]

Selleks, et aru saada lämmastikdoonoriga ligandide seostumisomadustest, on vaja teada, millised on nende konformeerid lahuses. Mida sarnasem on lahuses olev konformatsioon metall-ligand kompleksis olevale, seda lihtsamalt toimub komplekseerumine. Vaba ligandi konformatsioon sõltub solvendist, kontsentratsioonist, molekulis olevate rühmade vahelisest vastastikmõjudest. Lewis jt kasutasid süstemaatilist konformeeride analüüsi, et uurida CyMe4-BTBP ja CyMe4-BTPhen võimalike konformatsioonide energaetikat. DFT arvutused näitasid, et CyMe4-BTBP peab ületama rotatsiooni energiabarjääri u 12 kcal/mol selleks, et saavutada metalli sidumiseks sobiv *cis*-konformatsioon. CyMe4-BTPhen ligandil sellist barjääri ületada ei ole vaja. Mõlemal ligandil on suhteliselt väike rotatsiooni energiabarjäär, mis vastab 1,2,4-triasiin molekulosõõrlemisele (BTPhen-il 4,1 kcal/mol). Atseetonitriilis tehtud mikrokalorimeetriline tiitrimine näitas, et lahuses tekib eelkõige ML_2 kompleks, kuid esineb ka ML (kus M tähistab metalli katiooni ja L ligandi). TMR tiitrimine deutereeritud atseetonitriilis kinnitas antud tulemusi. Kineetika uurimine metanoolis näitas, et Ln^{3+} ionide N-doonoriga ligandide komplekseerumise kiirus sõltub tugevasti ligandi eelorganiseeritusest, kõige kiirem reaktsioon saavutati CyMe4-BTPhen-iga. Leiti, et mida sarnasem on vaba ligandi konformatsioon lahuses tema konformatsioonile kompleksis, seda kiirem on komplekseerumisreaktsioon. Lantanoidide seostumise uurimine näitas, et CyMe4-BTPhen moodustab termodünaamiliselt stabiilsemaid 1:2 bis-komplekse lantaaniga kui CyMe4-BTBP. BTBP ja BTPhen ligandide võime lantanoide ja aktinoide ekstraheerida sõltub tekkivate

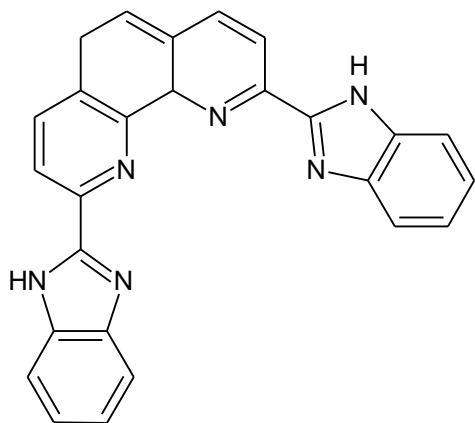
komplekside termodünaamiliste stabiilsuste erinevustest. Autorid leidsid, et BTPPhen ligandid on optimaalne valik Am(III) ja Eu(III) üksteisest eraldamiseks. [20]

Wu jt uurisid nelja fenantroliini derivaadi BQPhen (Skeem 9), DHDIPhen (Skeem 10), Ph2-BTPPhen (Skeem 11) ja CyMe4-BTPPhen (Skeem 7) komplekse Am(III) ja Eu(III) ioonidega ja kompleksi moodustumise reaktsiooni energiad DFT meetodiga, kasutades BP86 funktsionaali. ameriitsiumil asendati 60 ning euroopiumi aatomil 28 sisekihtide elektroni kvaasirelativistliku efektiivse tüvepotentsiaaliga, kasutati vastavaid baase. Arvutati ligandide jäikused, pehmemast jäigemani: Ph2-BTPPhen < CyMe4-BTPPhen < BQPhen < DHDIPhen. Komplekseerumist mõjutavad kaks põhilist faktorit: sisemolekulaarsed vesiniksidemed (stabiliseerivad vesiniksidemed lämmastiku ja vesiniku vahel, mis on enne komplekseerumist vaja lõhkuda) ja ligandi õõnsus (kui täpselt on see katiooni suurusega kooskõlas). Metalliaatomi *d*, *s* ja *f* orbitaalid on peamised elektronaktseptorid kõikides ML(NO₃)₃ (M = Am, Eu) kompleksides. Laengutiheduse jaotuse NBO analüüsist selgus, et võrreldes isoleeritud Am(III) ja Eu(III) ioonidega, aktsepteerivad 5*d*/6*d* orbitaalid ligandilt tunduvalt rohkem elektrone kui 4*f*/5*f* ja 6*s*/7*s* orbitaalid. Am-kompleksile on iseloomulik suurem laenguülekanne lämmastiku aatomitelt metallile. Kuna Am-N sidemepikkused on lühemad (kui Eu-N sidemepikkused), siis Am(III) ja ligandi vahel on tugevam side. Ligandi protoneerimine ei mõjuta selektiivsust metallikatiooni suhtes, küll aga reaktsiooni vabaenergiat (ja seega metalliiooniga komplekseerumise tasakaalukonstanti). Neutraalsete ligandide puhul on reaktsioonide Δ*G* negatiivne nii orgaanilises kui veefaasis. Protoneeritud ligandide puhul on Δ*G* vähem negatiivne ja mõnel juhul isegi positiivne. Tulemused näitavad, et ekstraheerimist ei saa läbi viia kõrge happelisusega keskkonnas. [19]

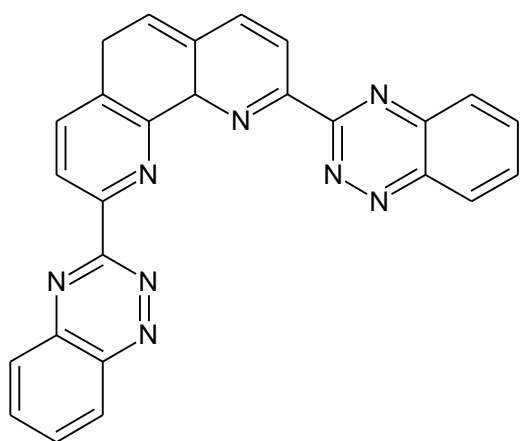
N-doonorite puhul on oluline ka nende aluselisus. Eelistatud on nõrgalt aluselised N-doonorid, kuna happelises lahuses konkureerivad H⁺ aatomid metallikatioonidega. Üldiselt eeldatakse, et kahefaasilises süsteemis on protoneerunud ligand veefaasis ja orgaanilises faasis on teda väga vähe. Väga lipofiilsete ligandide puhul võib orgaanilises faasis olla siiski küllaltki oluline osa protoneerunud ligandist. Alifaatse ahelaga N-doonor ligandid on üldiselt aluselised, kui heterotsükklilised N-doonoriga ligandid. [14]



Skeem 9. BQPhen



Skeem 10. DHDIPhen



Skeem 11. Ph2-BTPhen

4. Kasutatud metoodika

Arvutused teostati programmipaketiga ORCA. [21]

Arvutustes kasutati tihedusfunktsionaali teooria (DFT) hübriidfunktsionaali PBE0 [22], mis on edasiarendus Perdew-Burke-Ernzerhofi PBE funktsionaalist [22]. Lantanoidide aatomitel kasutati efektiivset tüvepotentsiaali ECP(def-TZVP), kus La aatomil on 46 [23,24] ja Ce–Lu [Ce-Yb: 25; Lu: 26, 27, 28] aatomtel 28 sisekihtide elektroni asendatud pseudopotentsiaaliga, koos vastava baasiga. Teistel aatomitel (C, H, N, Br) kasutati TZVP [29] baasi.

Kõik ligandide ja komplekside geomeetriad optimeeriti ja leitud geomeetriaate vastavust miinimumile potentsiaalienergia pinnal kontrolliti sagedusarvutustega (imaginaarsete sageduste arv miinimumile vastaval geomeetrial on null). Sagedusarvutuste tulemustest arvatati ka reaktsioonide entalpiad ja Gibbsi energiad. Termodünaamilised arvutused tehti rõhul 1 atm ning temperatuuril 298 K.

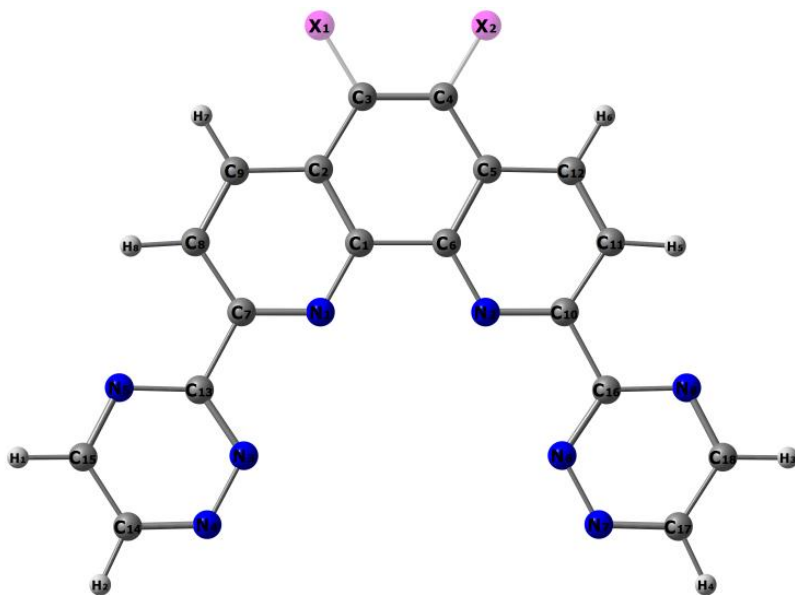
Komplekseerumisenergia, entalpia ja Gibbsi energia arvutati valemist

$$\Delta X_{kompleks} = X_{kompleks} - 2 * X_{BTPhen} - X_{Ln^{3+}},$$

kus X_{BTPhen} on ligandi elektroonne energia, entalpia või Gibbsi energia, $X_{Ln^{3+}}$ lantanoidi katiooni energia (H, G) ja $X_{kompleks}$ kompleksi energia (H, G).

5. Tulemuste analüüs

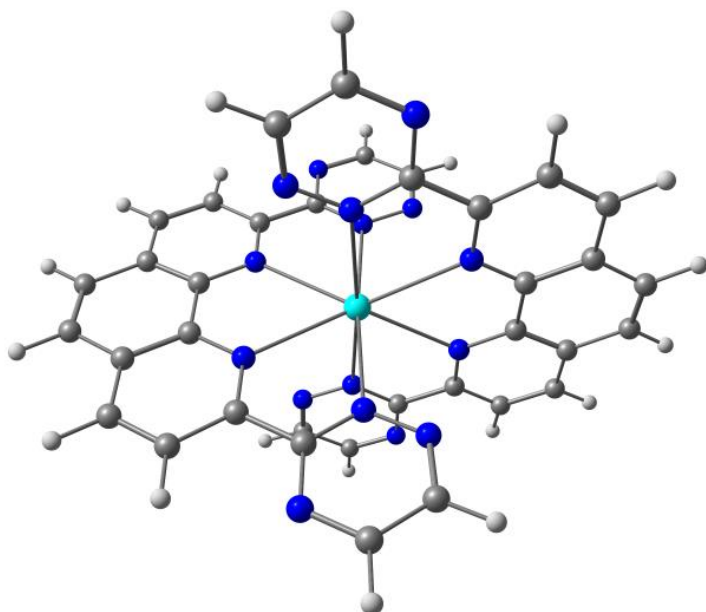
2,9-bis(1,2,4-triasiin-3-üül)-1,10-fenantroliini puhul on tegu sümmeetrilise molekuliga (Joonis 1), kus neli lämmastikuaatomit saavad moodustada doonor-aktseptor sideme metallikatiooniga. Ligand on suhteliselt jäiga struktuuriga ning on nii lahuses kui kompleksis lantanoidikatiooniga *cis*-konformatsioonis. Seega komplekseerumisel pole vaja kulutada energiat konformatsiooni muutmiseks.



Joonis 1. 2,9-bis(1,2,4-triasiin-3-üül)-1,10-fenantroliin $X_1, X_2 = H$; BTPhenBr $X_1 = Br, X_2 = H$; BTPhenBr₂ $X_1, X_2 = Br$

Vabades BTPhen, BTPhenBr ja BTPhenBr₂ ligandides (Joonis 2) on triasiin molekuliosad fenantroliini suhtes umbes 33–35 kraadise nurga all, kuid komplekseerumisel võtab ligandi molekul tasapinnalise struktuuri.

Kuna Ln^{3+} ionide koordinatsiooniarv on 8 või 9, siis ühe Ln^{3+} metallikatiooniga seostub kaks ligandi molekuli (Joonis 2) ja moodustub sümmeetriline kompleks, kus lantanoidiooni koordinatsiooniarv on 8 [11]. Kompleksis paiknevad kaks ligandi üksteisega risti. Kirjanduses on ka andmeid, et kompleksis võib lisaks osaleda nitraatioon bidentaatsel ligandina, mis viib Ln^{3+} koordinatsiooniarvu kümnene [12]. Käesolevas töös lihtsuse huvides nitraatiooni lisamist kompleksile ei vaadeldud.



Joonis 2. $Ln(BTPPhen)_2^{3+}$ struktuur

Kogu lantanoidide reas arvutati komplekseerumisenergiad, entalpiad ja Gibbsi energiad vastavalt reaktsioonile $Ln^{3+} + 2BTPPhen = Ln(BTPPhen)_2^{3+}$ (Tabel 1). Võrdluseks on toodud ka ligandivahetusreaktsiooni $Ln(H_2O)_n^{3+} + 2BTPPhen = Ln(BTPPhen)_2^{3+} + nH_2O$ $n = 8, 9$ energiad, mis peaksid paremini kirjeldama vesikeskkonnas toimuvat komplekseerumist. Arvutused on tehtud nii 8 kui 9 veega kompleksidele, kuna perioodis koordinatsiooniarv muutub. Reaktsioon on gaasifaasis eksotermiline, s.t. et reaktsioonivõrrandi järgi on kõik tabelis olevad väärtused negatiivsed, kuid lihtsuse huvides on tekstis ja joonistel kasutatud absoluutväärtusi, seda ka broomi sisaldavate komplekside puhul. Seega edaspidi vastab tugevamale kompleksile suurem komplekseerumisenergia.

Võiks eeldada, et komplekseerumisenergia gaasifaasis kahe BTPPhen ligandiga kasvab perioodis küllaltki monotoonselt vastavalt ioniraadiuse kahanemisele. Lantanoidi ioniraadiuse vähenedes komplekseerumisenergia, entalpia ja Gibbsi energia kasvavadki reas lantaanist kuni gadoliiniumini, terbiumi vastavad väärtused on natuke madalamad ning edasi selget sõltuvust ei ole. Eeldatavasti ei ole töös saavutatud düsproosiumi ja järgnevate lantanoidide komplekside arvutamisel lõplike tulemusi ja seetõttu neid edasises arutluses ei käsitletud, kuna need vajavad edasist uurimist. Tabelis on kaldkirjas toodud esialgsed tulemused.

Gibbsi energia suurenemine perioodis viitab komplekside stabiilsuse kasvule. Raadiuse vähenemisel Ln^{3+} iooni laengutihedus suureneb, sellest tulenevalt mõjub ligandile tugevam elektriväli ja katioon polariseerib ligandi rohkem.

Tabel 1. Lantanoidide komplekseerumisenergiad, entalpiad ja Gibbsi energiad (kJ/mol) reaktsioonile 1: $\text{Ln}^{3+} + 2\text{BTPhen} = \text{Ln}(\text{BTPhen})_2^{3+}$ ning komplekseerumisenergiad (kJ/mol) reaktsioonile 2: $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+} + 2\text{BTPhen} = \text{Ln}(\text{BTPhen})_2^{3+} + n\text{H}_2\text{O}$, kus $n = 8, 9$.

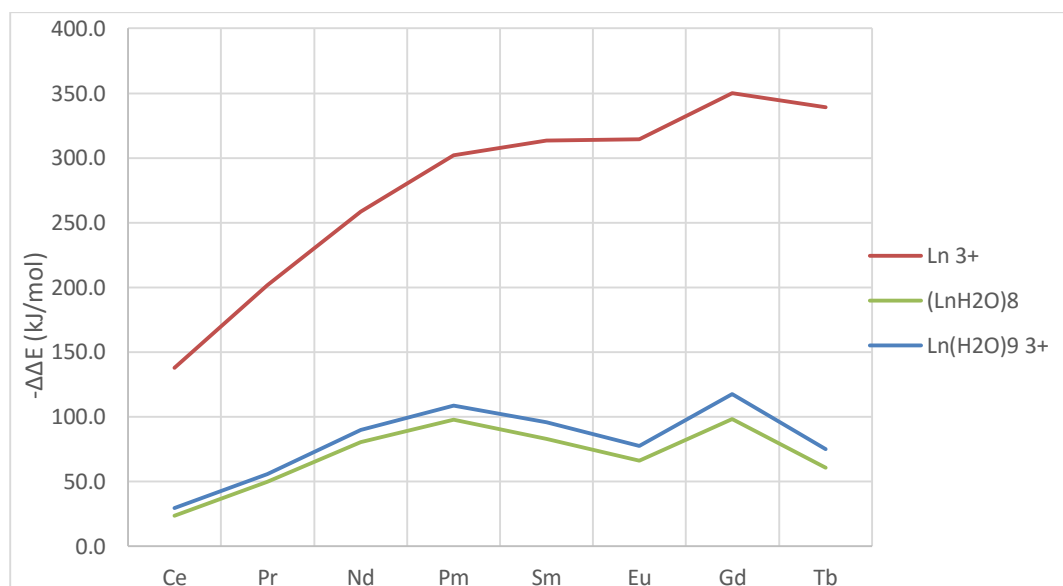
	Reaktsioon 1			Reaktsioon 2	Reaktsioon 2
	$-\Delta E$	$-\Delta H$	$-\Delta G$	n = 8 $-\Delta E$	n = 9 $-\Delta E$
La	2460	2450	2340	854.9	788.5
Ce	2597	2574	2470	878.5	817.9
Pr	2661	2642	2538	904.6	844.3
Nd	2718	2702	2592	935.4	878.4
Pm	2762	2734	2633	952.3	897.2
Sm	2773	2746	2639	937.7	884.0
Eu	2774	2749	2642	920.7	865.6
Gd	2810	2783	2684	952.9	905.7
Tb	2799	2773	2665	915.3	863.4
Dy	2663	2643	2525	745.8	698.0
Ho	2944	2925	2808	996.3	950.1
Er	2978	2949	2843	1008.2	964.6
Tm	2960	2929	2818	970.3	929.5
Yb	2959	2929	2818	947.9	909.5
Lu	2980	2946	2828	942.5	905.2

Ln^{3+} iooni reaktsioonil ligandidega on tunduvalt suurem komplekseerumisenergia kui hüdrateeritud katiooni puhul. Energiate väärtused peavadki erinema, kuna Ln^{3+} on gaasifaasis palju ebastabiilsem kui $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{8,9}^{3+}$. $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{8,9}^{3+}$ reaktsioonil ligandidega on kõigepealt vaja kulutada energiat vee molekulide eemaldamiseks, selle arvelt reaktsiooni energia absoluutväärtus väheneb. Selleks, et reaktsioonide energia muutumine paremini näha oleks, arvutati neile komplekseerumisenergia muutus lantaani suhtes (Tabel 2) ning tulemused on graafiliselt väljendatud joonisel 3. Hüdrateeritud katiooniga reaktsioonienergia kasvab kuni

promeetiumini ning Vahemikus Eu–Gd ning langeb Pm–Eu ning Gd–Tb. Erinevus tuleneb katioonide erinevatest hüdratatsioonienergiast.

Tabel 2. Komplekseerumisenergia muutus lantaani suhtes. Reaktsioon 1: $\text{Ln}^{3+} + 2\text{BTPhen} = \text{Ln}(\text{BTPhen})_2^{3+}$, Reaktsioon 2: $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+} + 2\text{BTPhen} = \text{Ln}(\text{BTPhen})_2^{3+} + n\text{H}_2\text{O}$, kus $n = 8, 9$.

	Reaktsioon 1	Reaktsioon 2 (n = 8)	Reaktsioon 2 (n = 9)
	$-\Delta\Delta E$	$-\Delta\Delta E$	$-\Delta\Delta E$
Ce	137.9	23.6	29.4
Pr	201.4	49.6	55.8
Nd	258.5	80.4	89.9
Pm	302.2	97.4	108.7
Sm	313.4	82.8	95.6
Eu	314.5	65.7	77.2
Gd	350.0	98.0	117.3
Tb	339.3	60.4	75.0



Joonis 3. Punane joon vastab reaktsiooni $\text{Ln}^{3+} + 2\text{BTPhen} = \text{Ln}(\text{BTPhen})_2^{3+}$ komplekseerumisenergia muutusele lantaani suhtes, sinine joon reaktsioonile: $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+} + 2\text{BTPhen} = \text{Ln}(\text{BTPhen})_2^{3+} + n\text{H}_2\text{O}$, kus $n = 9$ ning roheline joon, kui $n = 8$.

Edasi uuriti ligandi sisse viidud asendajate mõju komplekseerumisreaktsioonile. Asendajatest vaadeldi ühe ja kahe broomi sisseviimist fenantroliinitsükklisse. Muudetud ligandidega arvutusteks valiti kolm lantanoidi – Eu, Sm ja Gd, et optimeerida vajalike arvutuste mahtu.

Broomi lisamine ligandile põhjustab komplekseerumisenergiate vähenemise, mida võib tähele panna $\text{Ln}-2\text{BTPhenBr}$ ja $\text{Ln}-2\text{BTPhenBr}_2$ (kus $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) komplekside puhul võrreldes

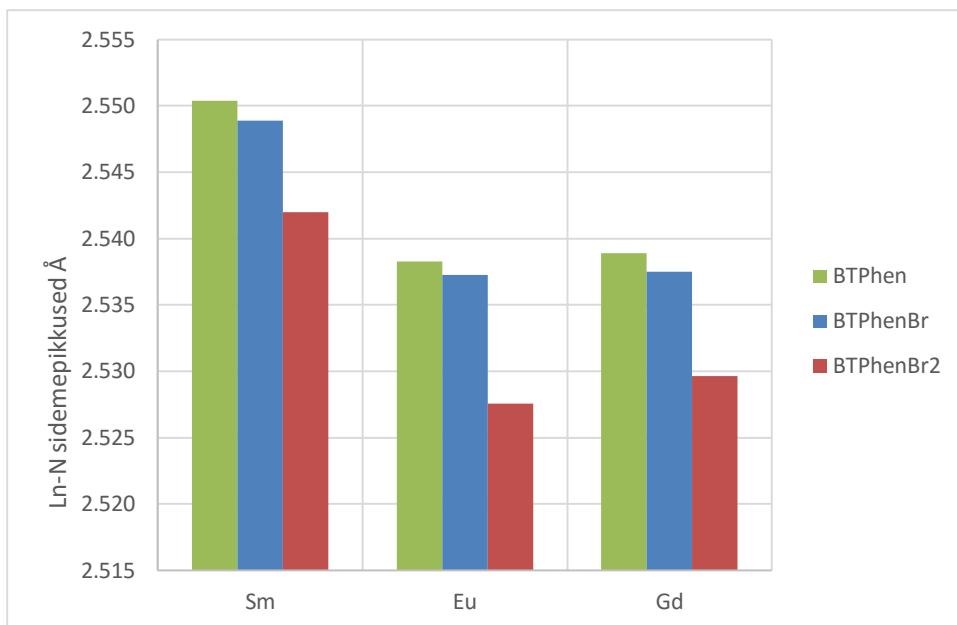
BTPhen kompleksidega (Tabel 3). Vähenevad ka komplekseerumisreaktsiooni entalpia ja Gibbsi energia. BTPhenBr₂ ligandiga on vastavad muutused suuremad.

Lantanoidi raadiuse vähenedes komplekseerumisenergia BTPhenBr ligandiga kasvab nagu ka BTPhen ligandiga. BTPhenBr₂ ligandi puhul on euroopiumi komplekseerumisenergia samaariumi ja gadoliiniumi omast väiksem ning komplekseerumisenergiate vahel on suuremad erinevused. Kui Sm ja Eu vaheline komplekseerumisenergia erinevus BTPhen ja BTPhenBr kompleksides on umbes 1 kJ/mol ning Eu ja Gd vahel u 35,5 kJ/mol, siis BTPhenBr₂ kompleksis on vahed 10 kJ/mol ja 47,5 kJ/mol. Sm ja Gd energiatega vahe on kõigis kolmes kompleksis umbes 36,5 kJ/mol.

Tabel 3. Komplekseerumisenergiad, entalpiad ja Gibbsi energiad reaktsioonile $Ln^{3+} + 2BTPhen = Ln(BTPhen)_2^{3+}$ (kJ/mol).

	-ΔE	-ΔH	-ΔG
Ln_2BTPhenBr			
Sm	2741	2734	2606
Eu	2742	2724	2602
Gd	2778	2760	2640
Ln_2BTPhenBr2			
Sm	2727	2702	2588
Eu	2716	2688	2570
Gd	2764	2739	2624

Lantanoidi katiooni iooniraadiuse vähenedes BTPhen kompleksides Ln-N sidemepikkused lühenevad (nagu võikski eeldada, kuna Ln³⁺ raadius muutub väiksemaks). Väheneb ka kahe triasiini molekuliosa lämmastikkude vahekaugus, ligandi ava tõmbub kokku. Sidemepikkused fenantroliini molekuliosa lämmastikkudega on vahemikus 2,493–2,663 Å ning triasiini lämmastikkudega 2,545–2,670 Å. Fenantroliini molekuliosaga on sidemed natuke lühemad ja tugevamad. Ühe broomi lisamisel BTPhen molekulile Ln-N sidemepikkused (Joonis 4) oluliselt ei muutu, aga teise broomi lisamisel ligandile muutuvad sidemed märgatavalt lühemaks.



Joonis 4. Sm, Eu ja Gd sidemepikkused (Å) ligandidega BTPPhen, BTPPhenBr ja BTPPhenBr2.

BTPPhen komplekside Ln-N Mayeri sidemejärgud näitavad kovalentsuse osakaalu ning on vahemikus 0,1302–0,1706, lantaani ja promeetiumi puhul pole ükski sidemejärk suurem 0,1-st. Järelikult on kovalentsuse osakaal Ln-N interaktsioonis väike ning side on valdavalt elektrostaatilise iseloomuga. Iooniraadiuse vähenemisega elektrontihedus suureneb ning interaktsioon metallikatiooni ja ligandi vahel suureneb. Perioodis muutuvad sidemed lühemaks ja tugevamaks. Sideme kovalentsuse osakaal suureneb perioodis katiooni suurema polariseeriva mõju tõttu.

Mullikeni laengu analüüsist selgub, et kompleksis oleva Ln^{3+} iooni osalaeng väheneb laengu ülekande tõttu perioodis vasakult paremale. Väiksema raadiusega ioonidel on suurem polariseeriv võime, nad tõmbavad rohkem elektrontihedust ligandidelt enda peale ning selle arvelt nende aatomlaeng väheneb. Lantanoidi katiooniga seostuvatel lämmastiku aatomitel suureneb komplekseerumisel negatiivne laeng (võrreldes vaba ligandiga), kuna ligand polariseerub Ln^{3+} katiooni toimel. Samal ajal suureneb katioonist kaugemale jääva ligandiosa positiivne laeng. Triasiini lämmastiku aatomitel on kompleksis suurem negatiivne laeng kui fenantroliini lämmastikel. Mullikeni analüüs näitas ka, et lantanoidide f -orbitaalid olulisel määral ligandiga ei interakteeru.

6. Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti tihedusfunktsionaali teooria PBE0 meetodiga 2,9-bis(1,2,4-triaiin-3-üül)-1,10-fenantroliini ja tema broomi derivaatide BTPhenBr ja BTPhenBr₂ komplekseerumisreaktsioone lantanoididega. BTPhen ligand on osutunud paljulubavaks lantanoidide ja aktinoidide eraldamisel. Iseloomulik on kompleksi moodustumine, kus lantanoidikatiooniga, mille koordinatsiooniarv on kaheksa, on seotud kaks ligandi molekuli.

Energia, entalpia ja Gibbsi energia absoluutväärtused kasvavad lantanoidide ioniraadiuse vähenedes kuni gadoliiniumini nii BTPhen kui ka BTPhenBr ja BTPhenBr₂ ligandidega komplekside puhul. Broomi lisamine muudab vastavad energia absoluutväärtused väiksemaks. Hüdrateeritud katiooniga komplekseerumine, mis väljendab paremini vesilahuses toimuvaid protsesse, on väiksema energiaga, kuna Ln(H₂O)³⁺_{8,9} on stabiilsem vabast katioonist.

Ln-N sidemed on suures osas elektrostaatiliselt, seega laengutiheduse suurenedes perioodis vasakult paremale komplekseerumisenergia absoluutväärtus suureneb, kompleks muutub stabiilsemaks ning Ln-N sidemepikkused muutuvad lühemaks. Kompleksis oleva katiooni osalaeng väheneb perioodis tänu laenguülekandele ligandidelt.

Lisades ligandile broomi aatomeid, muutuvad sidemepikkused lühemaks. Kahe broomiga asendatud ligandide kompleksides on sidemepikkuse muutus võrreldes teistega kompleksidega suurem. Fenantroliini molekulosaga on Ln-N sidemed natuke lühemad ja tugevamad kui triasiin molekulosaga.

7. Summary

The purpose of the present work was to study complexation reactions between lanthanide +3 cations and 2,9-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-1,10-phenantroline and its bromine derivatives BTPhenBr and BTPhenBr₂ with DFT PBE0 functional. BTPhen is a promising ligand for separating very similar lanthanide(III) and actinide(III) cations in nuclear waste. The complex consists of one lanthanide +3 cation with a coordination number of 8 and two ligand molecules.

Energy, enthalpy and Gibbs free energy of the all the complexes decrease with the decreasing ionic radii in the lanthanide series up to Gd. When substituting H with Br in the phenantroline moiety complexation energy, enthalpy and Gibbs free energy decrease compared to BTPhen complexes. Reaction energy for hydrated lanthanide cation (better model for lanthanide cation in aqueous solution) is smaller than for Ln³⁺ because it is more stable in the gas phase.

The bonding between the ligand and the lanthanide cation is mainly electrostatic. The charge density on cation and the absolute values of complexation energies increase simultaneously and the complex becomes more stable. When Ln³⁺ radii decreases the Ln-N bond distances and the atomic charge of the lanthanide cation decrease in the complex. Bond distances also decrease when adding bromine atoms to the ligand. BTPhen and BTPhenBr have similar Ln-N bond distances but for BTPhenBr₂ the bond length is considerably smaller.

Compared to the free ligand the bonding N atoms in complex are more negatively charged as the electron density is polarized by the cation. There is a difference between ligand nitrogen atoms. Triazine moiety has somewhat weaker and longer bonds with Ln³⁺ than phenantroline moiety. Partial charge of Ln³⁺ ion decreases in the period as the electron density increases and interactions with the ligand become stronger.

8. Kasutatud kirjandus

1. Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*; Wiley: Chichester, England, 2006, pp 2–6.
2. Fryxell, G. E.; Chouyyok, W.; Rutledge, R. D. Design and synthesis of chelating diamide sorbents for the separation of lanthanides. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, 14, 971–974.
3. Sui, N.; Huang, K.; Zhang, C.; Wang, N.; Wang, F.; Liu, H. Light, Middle, and Heavy Rare-Earth Group Separation: A New Approach via a Liquid–Liquid–Liquid Three-Phase System. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 5997–6008.
4. Yang, J.; Dolg, M. Valence basis sets for lanthanide 4f-in-core pseudopotentials adapted for crystal orbital ab initio calculations. *Theor. Chem. Acc.* **2005**, 113, 212–224.
5. Zhang, J.; Heinz, N.; Dolg, M. Understanding Lanthanoid(III) Hydration Structure and Kinetics by Insights from Energies and Wave functions. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 7700–7708.
6. Regueiro-Figueroa, M.; Esteban-Gómez, D.; de Blas, A.; Rodríguez-Blas, T.; Platas-Iglesias, C. Understanding Stability Trends Across the Lanthanide Series. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 3974–3981.
7. Kuta, J.; Clark, A. E. Trends in Aqueous Hydration Across the 4f Period Assessed by Reliable Computational Methods. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7808–7817.
8. Souza, A. P.; Paz, F. A. A.; Freire, R. O.; Carlos, L. D.; Malta, O. L.; Alves, S.; de Sá, G. F. Synthesis, Crystal structure and Modelling of a New Tetramer Complex of Europium. *J. Phys. Chem.* **2007**, 111, 9228–9238.
9. Freire, R. O.; Rocha, G. B.; Albuquerque, R. Q.; Simas, A. M. Efficacy of the semiempirical sparkle model as compared to ECP ab-initio calculations for the prediction of ligand field parameters of europium (III) complexes. *J. Lumin.* **2005**, 111, 81–87.
10. Ricca, A.; Bauschlicher Jr., C.W. Ab initio study of $\text{Eu}^{3+}\text{-L}$ (L=H₂O, H₂S, NH₂CH₃, S(CH₃)₂, imidazole) complexes. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 366, 623–627.
11. Lewis, F. W.; Hudson, M. J.; Harwood, L.M. Development of Highly Selective Ligands for Separations of Actinides from Lanthanides in the Nuclear Fuel Cycle. *Synlett.* **2011**, 18, 2609–2632.

12. Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Hudson, M. J.; Drew, M. G. B.; Desreux, J. F.; Vidick, G.; Bouslimani, N.; Modolo, G.; Wilden, A.; Sypula, M.; Vu, T.-V.; Simonin, J.-P. Highly Efficient Separation of Actinides from Lanthanides by a Phenanthroline-Derived Bis-triazine Ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13093–13102.
13. Narbutt, J.; Oziminski, W. P. Selectivity of bistriazinyl bipyridine ligands for americium(III) in Am/Eu separation by solvent extraction. Part 1. Quantum mechanical study on the structures of BTBP complexes and on the energy separation. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14416–14424.
14. Kolarik, Z. Complexation and Separation of Lanthanides(III) and Actinides(III) by Heterocyclic N-Donors in Solutions. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4208–4252.
15. Sasaki, Y.; Morita, Y.; Kitatsuji, Y.; Kimura, T. Mutual Separation of Actinides from Middle Lanthanides by the Combination of Two Neutral Donors, N,N,N',N'-Tetraoctyl-3,6-dioxaoctanediamide and N,N,N',N'-Tetraethyldiglycolamide. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 898–899.
16. Drew, M. G. B.; Hudson, M. J.; Youngs, T. G. A. QSAR studies of multidentate nitrogen ligands used in lanthanide and actinide extraction processes. *J. Alloys Compd.* **2004**, *374*, 408–415.
17. Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Hudson, M. J.; Drew, M. G. B.; Wilden, A.; Sypula, M.; Modolo, G.; Vu, T.-V.; Simonin, J.-P.; Vidick, G.; Bouslimani, N.; Desreux, J. F. From BTBPs to BTPPhens: the effect of ligand pre-organization on the extraction properties of quadridentate bis-triazine ligands. *Procedia Chem.* **2012**, *7*, 231–238.
18. Xiao, C. L.; Wu, Q. Y.; Wang, C. Z.; Zhao, Y. L.; Chai, Z. F. Shi, W. Q. Design criteria for tetradentate phenanthroline-derived heterocyclic ligands to separate Am(III) from Eu(III). *Sci China Chem.* **2011**, *57*, 1439–1448.
19. Wu, H.; Wu, Q.-Y.; Wang, C.-Z.; Lan, J.-H. Liu, Z.-R.; Chai, Z.-F. Shi, W.-Q. New insights into the selectivity of four 1,10-phenanthroline-derived ligands toward the separation of trivalent actinides and lanthanides: a DFT based comparison study. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 8107–8117.

20. Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Hudson, M. J., Drew, M. G. B.; Hubscher-Bruder, V.; Videva, V.; Arnaud-Neu, F. Stamberg, K.; Vyas, S. BTBPs versus BTPPhens: Some Reasons for Their Differences in Properties Concerning the Partitioning of Minor Actinides and the Advantages of BTPPhens. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 4993–5005.
21. Neese, F. The ORCA Program System. *WIREs Comput Mol Sci*, **2012**, 2, 73–78.
22. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
23. Dolg, M.; Stoll, H.; Savin, A.; Preuss, H. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements. *Theor. Chim. Acta.* **1989**, 75, 3, 173–194.
24. Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds. *Theor. Chim. Acta.* **1993**, 85, 6, 441–450.
25. Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the rare earth elements *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 3, 1730–1734.
26. Cao, X.; Dolg, M. Valence Basis Sets for Relativistic Energy-Consistent Small-Core Lanthanide Pseudopotentials, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 16, 7348–7355.
27. Cao, X.; Dolg, M. Segmented Contraction Scheme for Small-Core Lanthanide Pseudopotential Basis Sets, *J. Molec. Struct.* **2002**, 581, 139–147.
28. Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. Auxiliary Basis Sets for Main Row Atoms and Transition Metals and Their Use to Approximate Coulomb Potentials, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 1–4, 119–124.
29. Schafer, A.; Horn H.; Ahlrichs, R. Fully Optimized Contracted Gaussian-Basis Sets for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571.

Lantanoidide 2,9-bis(1,2,4-triasiin-3-üül)-1,10-fenantroliiniga eraldamise modelleerimine DFT arvutustega

Anni Pupart

Käesolevas töös uuriti tihedusfunktsionaali teooria PBE0 meetodiga 2,9-bis(1,2,4-triasiin-3-üül)-1,10-fenantroliini ja tema broomderivaatide BTPhenBr ja BTPhenBr₂ komplekseerumisreaktsioone lantanoididega. Iseloomulik on kompleksi moodustumine, kus lantanoidikatiooniga on seotud kaks ligandi molekuli. Komplekseerumisreaktsiooni energia, entalpia ja Gibbsi energia absoluutväärtused kasvavad lantanoidide ioniraadiuse vähenedes. Ln-N sidemed on suures osas elektrostaatilised, seega laengutiheduse suurenedes perioodis vasakult paremale komplekseerumisenergia absoluutväärtus suureneb, kompleks muutub stabiilsemaks ning Ln-N sidemepikkused muutuvad lühemaks. Fenantroliini molekuliosaga on Ln-N sidemed natuke lühemad ja tugevamad kui triasiin molekuliosaga.

Märksõnad: lantanoidid, BTPhen, DFT, PBE0

P395-Organometalliline keemia, P380-Tuumaprotsesside keemia, P410 Teoreetiline ja kvantkeemia

DFT modelling of the separation of lanthanides with 2,9-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-1,10-phenantrolin

Anni Pupart

The complexation reactions between lanthanide +3 cations and BTPhen and its bromine derivatives BTPhenBr and BTPhenBr₂ were studied with DFT PBE0 functional. The complex consists of one lanthanide cation and two ligand molecules. Complexation energies, enthalpies and Gibbs free energies decrease with the decreasing ionic radii in the lanthanide series up to Gd. The bonding between the ligands and the cation is mainly electrostatic. When Ln³⁺ radii decreases the Ln-N bond distances and the atomic charge of the lanthanide cation decrease in the complex. Bond distances also decrease when adding bromine atoms to the ligand.

Keywords: lanthanides, BTPhen, DFT, PBE0

P395-Organometallic chemistry, P380-Nuclear chemistry P410 Theoretical chemistry, quantum chemistry

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Anni Pupart,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Lantanoidide 2,9-bis(1,2,4-triasiin-3-üül)-1,10-fenantroliiniga eraldamise modelleerimine DFT arvutustega, mille juhendaja on Peeter Burk,

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **26.05.2016**