

Квантово-Химические Расчеты При Определении Молибдена Иммобилизованным Фенил Флуороном

Бобожонов Бунёд Божонович¹, Насруллаева Маржона Комилжон қизи²

Аннотация: Квантово-химическими методами пакета программ ORCA и Gaussian рассчитаны энергии атомов молекулы реагента фенилфлуорона, используемого в качестве аналитического реагента на ионы молибдена. Данный реагент имеет в своем составе функционально-активные и аналитико-активные группировки. Оптимизированы геометрии исследованных соединений и рассчитаны электронные плотности молекулярных орбиталей и общая энергия молекулы.

Ключевые слова: Ионы молибдена, фенилфлуорон, квантово-химические методы, метод B3LYP/def2-TZVP программы ORCA, Gaussian.

Войти. Молибден является важнейшим легирующим элементом при получении сплавов высокой твердости и жаростойкости. Первая мировая война значительно облегчила использование молибдена: броненосцы, пушечные и винтовочные стволы требовали все более прочного металла. Использовались хромомолибденовые и никель-молибденовые стали, обладающие высокой эластичностью и прочностью, но также легко поддающиеся обработке. Бронебойные снаряды и корабельные валы изготовлены из хромомолибденовой стали. Позднее было установлено, что небольшая добавка молибдена (2-3%) резко повышает коррозионную стойкость хромоникелевых нержавеющей сталей. Молибден также незаменим для формирования жаропрочных никелевых сплавов для различных типов турбин. В целом 90% всего молибдена используется в металлургии. Использование минералов, содержащих молибден, история открытия этого элемента подробно рассмотрены Б.В. Некрасовым. Также представлен обзор основных молибденсодержащих минералов. [1] Минералогия молибдена более подробно рассмотрена в [2], где дано полное описание всех молибденсодержащих минералов. Добыча молибдена подробно рассмотрена в [3]. Г. Ричи и А. Эшбрук показали, что молибден более успешно извлекается из анионообменных экстракторов с триоктиламином $(C_8H_{17})_3N$ и аммонийным основанием-хлоридом диалкилметилбензиламмония. Рассмотрена также экстракция молибдена трибутилфосфатом $(C_4H_9)_3PO_4$, метилизобутилкетон $C_5H_{12}CO$, циклогексаном $(CH_2)_5CO$ и ацетофеноном $CH_3COC_6H_5$. Для извлечения молибдена из отходов производства наиболее целесообразным способом получения молибдена является его экстракция органическим веществом.

ТОКСИКОЛОГИЯ МОЛИБДЕНА: Молибден, поступающий в пищу, более токсичен, чем его неорганические аналоги, и вызывает селеноподобные изменения у животных. Молибденоз наблюдается у людей и животных в определенных географических районах, где в почве много молибдена. Доказана роль Мо как биоэлемента в тканевом дыхании, установлено его влияние на пуриновый обмен, синтез аскорбиновой кислоты, углеводный обмен, деятельность половых желез и вегетативно-эндокринные реакции и другие процессы. Существует определенный антагонизм между Мо и Cu; Zn увеличивает токсичность Мо; Известны Мо и другие микроэлементы, а также связь Мо с P и S. MoO_3 и молибдаты токсичны, металлические Мо и MoS_2 менее токсичны. У работников медно-молибденового комбината в крови повышается мочевая кислота, снижается активность каталазы и количество глобулинов (снижена активность каталазы и количество глобулинов), увеличивается общее количество глутатиона. У рабочих

¹ Ташкентского государственного педагогического университета имени Низами



молибденового цеха наблюдают гипотонию, лабиальность кровяного дыхания, функциональные расстройства нервной системы, нарушение обмена веществ. Мелкодисперсная пыль с молибденом обнаружена в воздухе цеха по производству молибденовой продукции в концентрации 9,6-72,3 мг/м³. При этом рабочие часто жалуются на кашель, сухость в носу, боль в горле; атрофический ринит, фарингит, гастрит, сердечно-сосудистый гистон. По мере увеличения количества молибдена в крови человека количество витамина С уменьшается. ⁹⁹Mo циркулирует в крови в виде комплекса с белками; образует прочный белковый комплекс в печени и почках. При накоплении в костях 64% основного количества молибдена слабо поглощается минеральной частью костных пластинок, остальное связано с альбумидами и слизистыми оболочками костей. Выведение происходит в основном с мочой. Скорость высвобождения определяется силой фиксации Мо в тканях. Допустимая концентрация Мо 2-4 мг/м³. [4] Поэтому контроль количества молибдена в различных объектах является одной из актуальных задач современной аналитической химии.

В данной работе мы используем теоретические расчеты для иммобилизации фенилфлуорон (2,6,7-тригидрокси-9-фенил-3(3Н)-ксантенона) (ФФ) на твердом носителе для повышения чувствительности и селективности его обнаружения.

Экспериментальная часть

Реактивы и оборудование. Растворы реагентов (0,05М) готовили растворением их удельных масс в этаноле.

Готовили стандартный раствор 2,2400 г молибдена (0,1 мг/мл) в колбе вместимостью 100 мл и доводили до метки дистиллированной водой [5]. Растворы солей магния, кадмия, кальция, железа, цинка и свинца с концентрации 1 мг/мл готовили химическим путем растворением соответствующих хлоридов ос.ч. в воде.

Титрование растворов определяли комплексонометрически по методике [6].

Приборы Кислотность и основность растворов определяли буферными растворами ацетата аммония, рН растворов измеряли с помощью иономера И-130 и рН/мВ/TEMPMeterP25EcoMet (Корея). Спектры поглощения измеряли на спектрофотометрах СФ-46, КФК-3, спектры отражения – на двухлучевом регистрирующем спектрофотометре УФ-ВиССПЕКОРДМ-40. Инфракрасные (ИК) спектры реагентов, носителей и иммобилизованных ОР регистрировали на спектрометре «Avatarsystem 360 FT-IR» (США).

Оптическую плотность растворов до и после сорбции на носителе измеряли на КФК-3, значение рН растворов — на иономере И-130 и рН/мВ/TEMPMeterP25EcoMet (Корея), количественный анализ — на металлическая установка СРЕКТРОЦИРОСВИСИОН до и после сорбции на иммобилизованном сорбенте, для системы детектирования которой использовался автоматический оптико-эмиссионный спектрометр с источником возбуждения в виде индуктивно-связанной плазмы. Растворы перекачивали с помощью перистальтического насоса РР-2-15.

Для определения молибдена необходимо подобрать специфический для него органический реактив. Как известно из литературы [7] молибден относится к классу тяжелых металлов, в составе реагентов образует комплекс с гетероатомами типа гидроксида азота. Для выбора правильного реагента рассматривается возможность подбора органических реагентов с функциональными и аналитическими группами с использованием квантово-химических методов расчета [8]. В настоящее время одним из различных процессов, разработанных для повышения селективности и чувствительности органических реагентов, является иммобилизация органических реагентов на волокнах-носителях [9].

Использование квантово-химических расчетов позволяет полностью описать электронную структуру органических реагентов, в том числе специфику их строения, характер реакции, различить, какая группа является функциональной, а какая аналитически активной и т. д. Однако сложность вычислительного процесса и наличие избыточной информации в структуре



многоэлектронных волновых функций определяют необходимость разработки системы понятий применения квантовой теории к химическим задачам с целью получения информации, имеющей химическую или физическую значение. С этой точки зрения развитие квантовой теории электронного строения молекул является не только делом чисто прикладной математики, но и требует химических подходов [10].

Результаты квантово-химического расчета: Квантово-химическими методами (метод B3LYP/def2-TZVP программы ORCA) рассчитаны максимальные значения электронной плотности реагентов. При использовании этих методов в результате протонирования реагентов в растворе с кислой средой образуются координационные связи за счет электростатического притяжения неспаренной электронной пары. Выбранные для иммобилизации реагенты содержат несколько потенциальных центров, и установлено, что они сосредоточены в атомах кислорода, обладающих высоким электростатическим притяжением к ионам.

На основе квантово-химических расчетов найдены эффективные заряды донорных атомов с наиболее активной реакционной способностью и характер распределения электронных плотностей донорных центров в молекулах реагентов.

Поверхность электростатического потенциала является важным фактором в определении реакционных центров молекул, особенно для нековалентных взаимодействий, и указывает на нуклеофильные и электрофильные центры молекулы. На рисунках 1-2 красные точки обозначают отрицательную область поверхности плотности электронного облака (ПЭО), которая является областью, богатой электронами. Фиолетовые центры представляют собой положительные области поверхности (ПЭО) и указывают области с меньшим количеством электронов.

В соединении ФФ имеется 3 группы -ОН, и положительные значения уровня ПЭО играют важную роль в нахождении в них подвижного (электрондефицитного) атома водорода. Анализ уровня ПЭО показал 3 различных распределения электронной плотности в 3 гидроксильных группах. Установлено, что значение наименьшего положительного максимума ПЭО приходится на атом водорода группы -ОН, где кетоновая группа образует внутримолекулярную водородную связь с атомом кислорода. Наиболее активным водородом, нуклеофильным центром, является атом водорода в гидроксильной группе с максимальным значением ПЭО 65,89 ккал/моль. Атом кислорода в кетоновой группе молекулы 1 можно показать как центры, способные участвовать в качестве донора электронов в межмолекулярных взаимодействиях. Анализ ПЭО показал, что связывание этого соединения с полимерными соединениями (гипсом) может идти через группу -ОН, которая занимает наиболее подвижный атом азота.

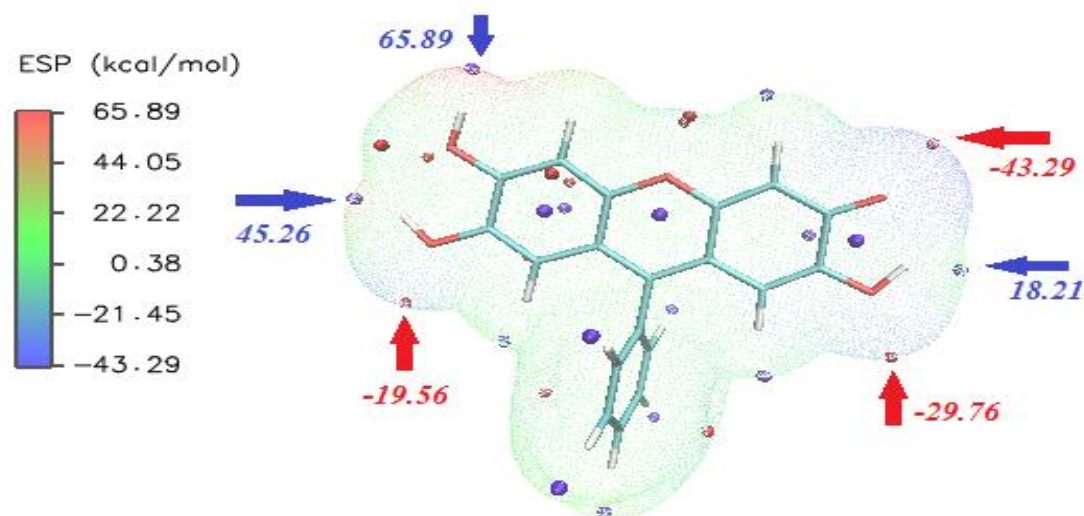


Рис 1



Максимумы и минимумы ПЭО стыка (вид сбоку справа). Красные сферические линии представляют минимумы ПЭО, а фиолетовые сферические линии представляют максимумы ПЭО. Большие максимумы и маленькие минимумы указаны стрелками.

В табл. 1 приведено количество эффективных зарядов атомов с донорно-акцепторными свойствами в молекуле реагента ФФ.

Результаты распределения зарядов по функциональным группам реагента ФФ

	MNDO	TZVP
$\delta_q O^1_{(OH)}$	-0,199	-19,56
$\delta_q O^2_{(OH)}$	-0,145	-21,45
$\delta_q O^3_{(OH)}$	-0,249	-43,29
$\delta_q O^1_{(C=O)}$	-0,315	-29,76
Энергия образования	-2558.3 (ккал/моль)	-2553.6 (ккал/моль)

Наибольшая плотность электронного облака наблюдалась в группе 3-ОН, но причина неактивности этой группы в том, что атомы кислорода в гидроксильных группах иммобилизованы в носителе, образуя комплекс с ионами металлов за счет 1-2- гидроксил.

Результаты расчетов по программе Gaussian представлены на рисунке.

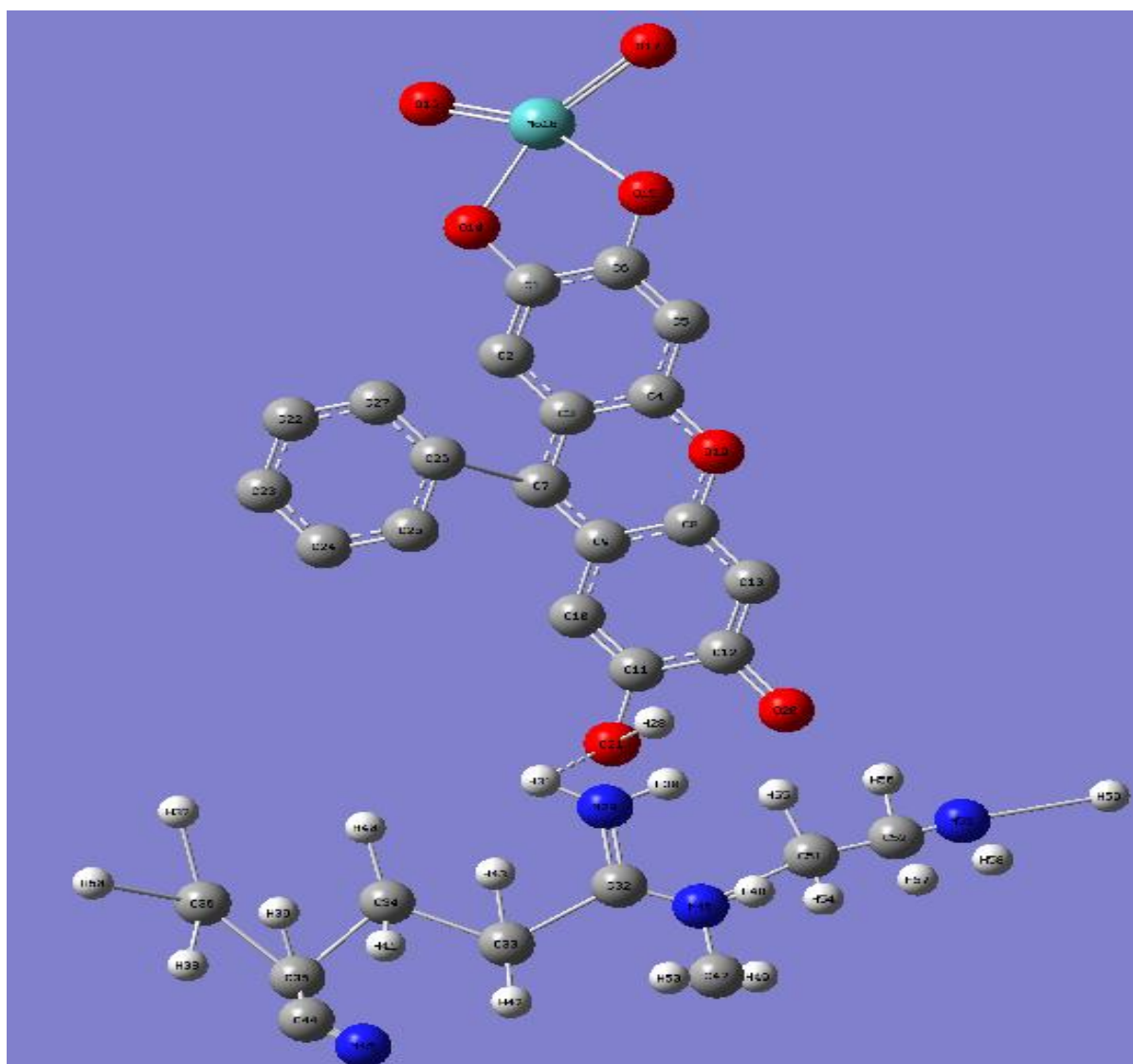


Рис 2 Результаты расчета по программе Gaussian



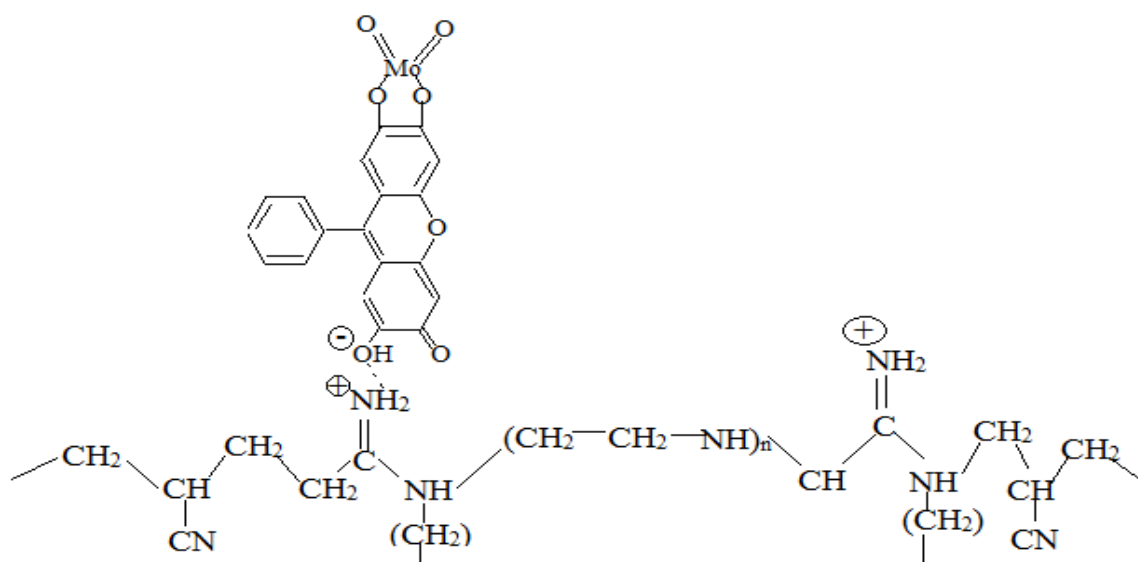


Схема 1. Ориентировочная структурная формула комплекса с ионами молибдена.

Вывод

1. Найденны оптимальные условия иммобилизации фенилфлуорона на волокнистых сорбентах. Установлено, что сорбция ФФ сорбентом составляет 82-95%.
2. Установлено, что депротонирование происходит при иммобилизации ФФ в полимерных волокнах, что позволяет реализовать комплексообразующие свойства иммобилизованных реагентов в кислой среде.
3. Изучены реакции комплексообразования Mo(VI) с ФФ, иммобилизованными на полимерных матрицах. Установлено, что полимерная матрица оказывает большое влияние на комплексообразующие свойства реагентов, так же как и СФМ в растворе: максимумы поглощения комплексов формируются в кислых условиях.
4. По результатам квантово-химического расчета и электронной спектроскопии установлено, что иммобилизация реагентов происходит через гидроксильные группы, а соотношение реагента и металла при образовании комплекса составляет 1:1.

Список использованной литературы

1. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. Москва: Техносфера, 2007.
2. Gómez E., Pellicer E., Vallès E. Intermediate molybdenum oxides involved in binary and ternary induced electrodeposition // J. Electroanal. Chem. - 2005. - V. 580, № 2. - P.23 8-244.
3. Васько А.Т., Ковач С.К. Электрохимия тугоплавких металлов.-К.: Техшка, 1983.160 с.
4. Физикохимические методы анализа органических соединений. Методические указания для вузов. – Воронеж: Издательскополиграфический центр Воронежского государственного университета, 2008. 94 с.
5. Коростылев П.П. Приготовление растворов. -1962.- С.203-206.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. -1979. -480с.
7. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. В 2 кн.. кн. 2. Москва Издательский центр «Академия», 2012. с 503
8. А.Т.Пилипенко., И.В.Пятницкий. Аналитическая химия. В 2 кн.-М.: Химия, 1990.
9. Рахимов С.Б., Сманова З.А. Металл ионларини спектрофотометрик аниклашда янги органик реагентларнинг фаол функционал гурухларини ўрганиш учун квант кимёвий хисоблашларнинг ахамияти. // СамДУ илмий ахборотномаси. 2019. №5., 51-54 б.
10. Квантовохимические методы расчета молекул/Под ред. Ю.А. Устынюка.- М.: Химия, 1980.- 256 с.

