

УДК 661.143:544.183:541.49:546.64

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МЕТАКРИЛАТА ИТТРИЯ (III): ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

<sup>1,2</sup>Харченко В.И., <sup>1</sup>Курбатов И.А., <sup>1,2</sup>Чередниченко А.И., <sup>1</sup>Алексеико Л.Н.

<sup>1</sup>ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет», Владивосток,  
e-mail: kharchenko.vi@mail.ru;

<sup>2</sup>ФГБУН «Институт химии ДВО РАН», Владивосток, e-mail: vikharchenko@ich.dvo.ru

С целью физико-химического исследования реакционной способности и электронного строения комплексного соединения метакрилата иттрия (III)  $Y_2(\text{Macr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  (Macr = метакрилат анион,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$ ) методом функционала плотности DFT и TDDFT изучены наноразмерная структура его полимера и электронные характеристики комплекса в основном и возбужденных состояниях. Показано, что комплекс метакрилата иттрия (III) характеризуется меньшими значениями индексов электрофильности и стабильности, большими значениями индексов поляризуемости и реакционной способности, чем комплекс акрилата иттрия (III). Метакрилат анионы, создавая полимерную структуру комплекса, могут проявлять антенный эффект только для некоторых ионов лантаноидов, соответствуя излучательным уровням этих ионов. Благодаря полимерной сетке, метакрилат иттрия (III) может служить основой для получения новых материалов с перспективными функциональными свойствами.

**Ключевые слова:** метакрилат иттрия (III), полимер, теория функционала плотности, реакционная способность, электронное строение

## REACTIVITY AND ELECTRONIC STRUCTURE OF YTTRIUM (III) METHACRYLATE: A DFT STUDY

<sup>1,2</sup>Kharchenko V.I., <sup>1</sup>Kurbatov I.A., <sup>1,2</sup>Cherednichenko A.I., <sup>1</sup>Alekseyko L.N.

<sup>1</sup>Far-Eastern Federal University, Vladivostok, e-mail: kharchenko.vi@mail.ru;

<sup>2</sup>Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, e-mail: vikharchenko@ich.dvo.ru

On purpose of physical – chemical research of reactivity and electronic structure of the complex compound yttrium(III) methacrylate  $Y_2(\text{Macr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  (Macr = methacrylate anion,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$ ), nanoscale structure of its polymer and electronic characteristics in the ground and excited states have been studied within the density functional theory by DFT/TDDFT method. It is shown that this complex of yttrium (III) methacrylate is characterized by lower values of indices of electrophilicity and stability as well as by higher values of indices of polarizability and reactivity than the complex of yttrium (III) acrylate. Methacrylate anions, creating the polymer structure of the complex, can show the antenna effect only for some lanthanide ions, when anion levels correspond to the emitting levels of these ions. Due to the polymer network, yttrium (III) methacrylate can be used as a template for developing new materials with promising functional properties.

**Keywords:** yttrium (III) methacrylate, polymer, density functional theory, reactivity, electronic structure

Комплексные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) вызывают большой научный интерес в плане их применения в современных технологиях и оптоэлектронике. Полимеризация комплексов позволяет получить новые полимеры и композиции на их основе, что приводит к улучшению многих свойств, присущих мономерам, и к получению новых перспективных характеристик. Способность соединений лантаноидов (III) образовывать разнообразные полимеры позволяет разрабатывать новые системы с заданными свойствами, отличающимися от свойств низкомолекулярных аналогов [2, 3].

Изучение структурных и электронных характеристик физико-химическими методами позволяет описать механизмы электронного возбуждения и фотохимических процессов в данных наноразмерных системах, что связано с необходимостью получения

новых наноструктурированных оптических материалов для современных устройств контроля [6, 7]. Геометрическая и электронная структура и спектральные характеристики полимеров на основе комплексов РЗЭ изучены недостаточно, поэтому исследования строения кластеров комплексных соединений являются актуальными.

**Целью настоящей работы** является теоретическое физико-химическое исследование методом функционала плотности (DFT) реакционной способности и электронного строения наноструктурированного метакрилата иттрия (III)  $Y(\text{Macr})_3$  (Macr – метакрилат-анион,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$ ).

### Материалы и методы исследования

Квантово-химические расчеты фрагментов  $Y_2(\text{Macr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  выполнены в вакуумном приближении методом DFT/TDDFT с функционалом PBE0 [1] с помощью программ GAMESS-US (версия

05.12.2014) [13] и FireFly 8.1.1 (b9295) [4]. Для атома иттрия использован Штутгартский псевдопотенциал и базис ECP28MWB(Y) [11], для других атомов взят базис 6-31G(d,p). При оптимизации геометрии в качестве начального приближения взята экспериментальная геометрия аналогичного комплекса лантана (III) [10], минимум энергии проверялся по гессиану. Дисперсионные поправки учтены по методу Гримме DFT-D3 [5]. Результаты расчетов визуализированы с помощью программы Chemcraft 1.8 (b486) [14].

Граничные молекулярные орбитали (МО), верхняя занятая МО (ВЗМО) и нижняя вакантная МО (НВМО), позволяют оценить реакционную способность и кинетическую устойчивость молекулы. ВЗМО связана со способностью системы отдать электрон, а НВМО – со способностью принять электрон. Индексы реакционной способности определяются соотношениями:  $I = -\epsilon_{\text{ВЗМО}}$ ,  $A = -\epsilon_{\text{НВМО}}$ ,  $\chi = (\epsilon_{\text{ВЗМО}} + \epsilon_{\text{НВМО}})/2$ ,  $\mu = -\chi$ ,  $\eta = (\epsilon_{\text{НВМО}} - \epsilon_{\text{ВЗМО}})/2$ ,  $s = 1/(2\eta)$ ,  $\omega = \mu^2/(2\eta)$ , где  $\epsilon_{\text{ВЗМО}}$  и  $\epsilon_{\text{НВМО}}$  – энергии ВЗМО и НВМО,  $I$  – потенциал ионизации,  $A$  – сродство к электрону,  $\chi$  – электроотрицательность,  $\mu$  – химический потенциал,  $\eta$  – жесткость,  $s$  – мягкость,  $\omega$  – общий индекс электрофильности [9, 12]. Большая энергетическая щель ВЗМО–НВМО характеризует высокую химическую стабильность соединения. Химическая жесткость  $\eta$  молекулы определяется её сопротивлением деформации из-за электрического поля и эффекта химических реакций. Рост  $\eta$  связан с увеличением стабильности и снижением реакционной способности. Жесткое соединение имеет большую щель ВЗМО–НВМО, поэтому молекула с наименьшей щелью ВЗМО–НВМО имеет наибольшую реакционную способность. Большое значение химической мягкости  $s$  свидетельствует о высокой поляризуемости молекулы. Общий индекс электрофильности  $\omega$  соединения определяется энергией стабилизации при приеме дополнительной электронной плотности и характеризует электронный пе-

ренос и стабильность, поэтому он хорошо описывает общую реакционную способность соединения [12].

### Результаты исследования и их обсуждение

Для квантово-химического моделирования наноструктурированного метакрилата иттрия (III) из экспериментальной структуры аналогичного комплекса лантана (III) (рис. 1) [10] было взято звено полимера – фрагмент, содержащий два иона РЗЭ, шесть метакрилат-анионов и четыре молекулы воды (рис. 2, а).

Метакрилат-анионы фрагмента  $Y_2(\text{Macr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  можно условно разделить на два типа: бидентантные, связанные с одним ионом РЗЭ (например, метакрилат-анион с атомами углерода  $C_9-C_{10}$ ), и мостиковые, связанные с двумя ионами РЗЭ ( $C_{17}-C_{18}$ ).

Звенья полимера связаны мостиковыми метакрилат-анионами и водородными связями между метакрилат-анионами и молекулами воды, полимерные цепочки в слое расположены параллельно и связаны водородными связями и межмолекулярным взаимодействием. Соседние слои также связаны водородными связями и межмолекулярным взаимодействием. Полимерные цепочки соседних слоев взаимно перпендикулярны. Оптимизированная геометрическая структура звена  $Y_2(\text{Macr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  показана на рис. 2, а.

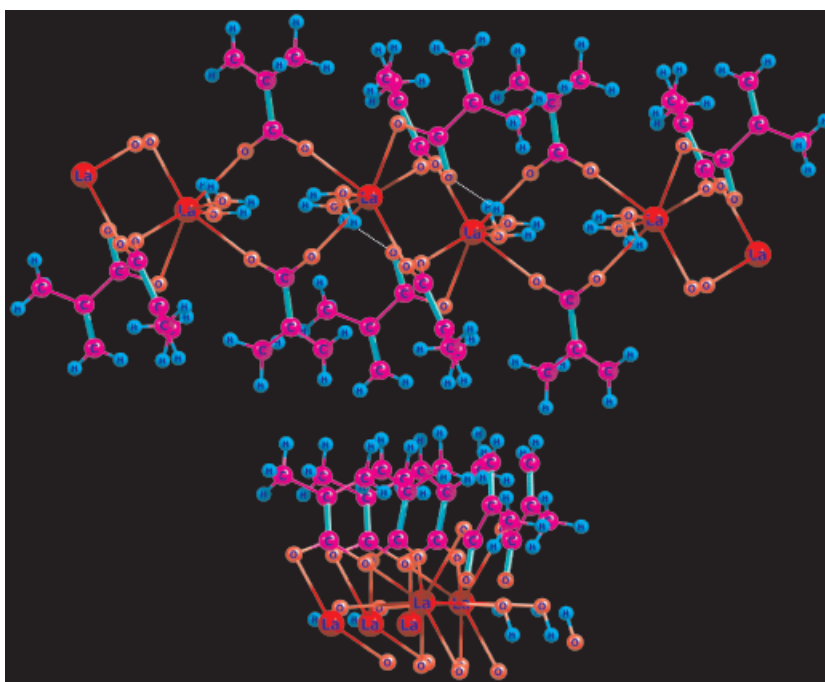
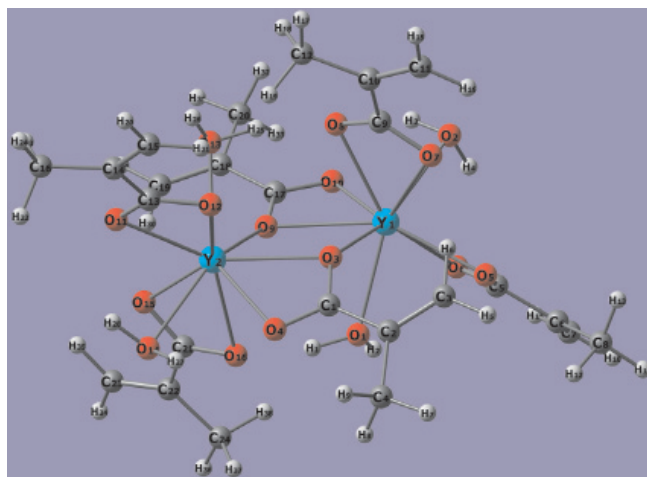
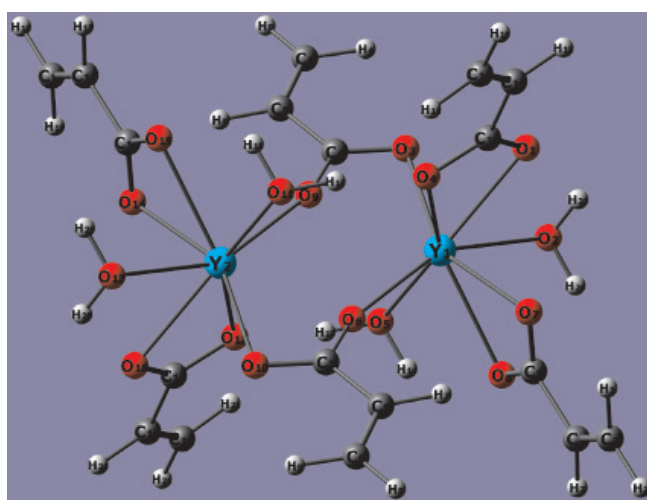


Рис. 1. Экспериментальная геометрическая структура  $La_n(\text{Macr})_m \cdot (\text{H}_2\text{O})_k$  [10]



а

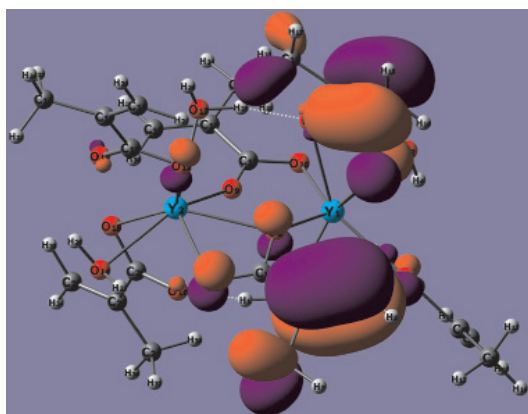


б

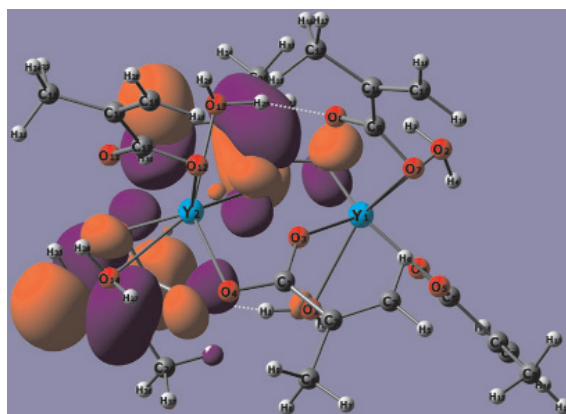
Рис. 2. Оптимизированный фрагмент  $Y_2(\text{Macr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  (а),  $Y_2(\text{Acr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  [8] (б)

Некоторые параметры его геометрии и электронного строения приведены в табл. 1. Для сравнения приведены данные для фрагмента  $Y_2(\text{Acr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  (Acr – акрилат-анион) (рис. 2, б, табл. 1) [8]. Согласно

расчетам комплексов  $Y_2(\text{Macr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  и  $Y_2(\text{Acr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  (рис. 3, табл. 2), при переходе от акрилата к метакрилату иттрия (III) граничные МО дестабилизируются (ВЗМО – на 0,449 эВ, НВМО – на 0,164 эВ).



ВЗМО



НВМО

Рис. 3. Граничные МО фрагмента  $Y_2(\text{Macr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$

Таблица 1

Рассчитанные длины связей (Å), заряды на атомах (по Малликену), дипольный момент  $\mu$  (Д) фрагментов  $Y_2(\text{Маср})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  и  $Y_2(\text{Аср})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$

$Y_2(\text{Маср})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$					$Y_2(\text{Аср})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4^a$			
Длины связей			Заряды на атомах		Длины связей		Заряды на атомах	
Связь	Расчет	Эксп. <sup>б</sup>	Атом	Заряд	Связь	Расчет	Атом	Заряд
$Y_1-Y_2$	3,973	–	$Y_1$	0,88	$Y_1-Y_2$	3,940	$Y_1$	0,89
$Y_1-O_7$	2,362	–	$Y_2$	0,85	$Y_1-O_7$	2,367	$Y_2$	0,88
$Y_1-O_8$	2,422	–	$O_7$	-0,53	$Y_1-O_8$	2,477	$O_7$	-0,54
$O_7-C_9$	1,257	1,254	$O_8$	-0,63	$O_7-C_1$	1,265	$O_8$	-0,59
$O_8-C_9$	1,284	1,260	$C_9$	0,71	$O_8-C_1$	1,272	$C_1$	0,65
$C_9-C_{10}$	1,492	1,507	$C_{10}$	0,04	$C_1-C_2$	1,485	$C_2$	-0,16
$C_{10}-C_{11}$	1,336	1,330	$C_{11}$	-0,30	$C_2-C_3$	1,333	$C_3$	-0,27
$C_{10}-C_{12}$	1,498	1,444	$C_{12}$	-0,47	$Y_1-O_3$	2,375	$O_3$	-0,53
$Y_1-O_{10}$	2,365	–	$O_9$	-0,60	$Y_1-O_9$	2,512	$O_9$	-0,61
$Y_1-O_9$	2,514	–	$O_{10}$	-0,56	$Y_2-O_9$	2,292	$C_4$	0,71
$Y_2-O_9$	2,421	–	$C_{17}$	0,69	$O_3-C_4$	1,251	$C_5$	-0,16
$O_{10}-C_{17}$	1,265	1,245	$C_{18}$	0,02	$O_9-C_4$	1,287	$C_6$	-0,27
$O_9-C_{17}$	1,277	1,283	$C_{19}$	-0,30	$C_4-C_5$	1,477	$\mu$	0,00
$C_{17}-C_{18}$	1,487	1,500	$C_{20}$	-0,43	$C_5-C_6$	1,333	–	–
$C_{18}-C_{19}$	1,337	1,333	$\mu$	1,69	–	–	–	–

Примечание. <sup>a</sup> данные работы [8]; <sup>б</sup> данные для фрагмента  $La_2(\text{Маср})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  [10].

Это свидетельствует о росте тенденции к отдаче электрона, а не к его присоединению. Щель ВЗМО–НВМО сужается на 0,285 эВ, приводя к снижению жесткости на 0,142 эВ, электрофильности на 0,282 эВ и к росту химического потенциала на 0,306 эВ, вызывая снижение стабильности и увеличение реакционной способности. Более высокая реакционная способность

системы  $Y_2(\text{Маср})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  относительно  $Y_2(\text{Аср})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  также подтверждается искаженной геометрической структурой звена полимерной цепочки и ростом полярности системы (дипольный момент изменяется от 0 до 1,69 Д). Рост мягкости  $s$  на 0,007 эВ<sup>-1</sup> также характеризует повышение поляризуемости системы при переходе акрилат → метакрилат.

Таблица 2

Рассчитанные энергии граничных МО  $\epsilon$ , щель ВЗМО–НВМО  $\Delta\epsilon$  и параметры реакционной способности метакриловой кислоты и фрагментов  $Y_2(\text{Маср})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  и  $Y_2(\text{Аср})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$

Параметры	НМаср <sup>a</sup>	$Y_2(\text{Маср})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$	$Y_2(\text{Аср})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4^b$
$\epsilon_{\text{ВЗМО}}$ , эВ	-7,589	-7,298	-7,747
$\epsilon_{\text{НВМО}}$ , эВ	-0,933	-1,001	-1,165
$\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{НВМО}} - \epsilon_{\text{ВЗМО}}$ , эВ	6,656	6,297	6,582
$I = -\epsilon_{\text{ВЗМО}}$ , эВ	7,589	7,298	7,747
$A = -\epsilon_{\text{НВМО}}$ , эВ	0,933	1,001	1,165
$\mu = -(I + A)/2$ , эВ	-4,261	-4,150	-4,456
$\eta = (I - A)/2$ , эВ	3,328	3,149	3,291
$s = 1/(2\eta)$ , эВ <sup>-1</sup>	0,150	0,159	0,152
$\omega = \mu^2/(2\eta)$ , эВ	2,728	2,735	3,017

Примечание. <sup>a</sup> НМаср – метакриловая кислота,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ; <sup>б</sup> [8].



Расчеты методом DFT колебательных спектров комплекса  $Y_2(Масr)_6 \cdot (H_2O)_4$  показали, что колебания, связанные с ионом РЗЭ, лежат в области 50–250  $см^{-1}$ . Наличие кристаллической воды в полимерной структуре комплекса приводит к появлению в колебательных спектрах значительного числа полос, связанных с молекулами воды и водородными связями, что создает сложности при интерпретации спектров комплекса метакрилата иттрия (III).

Согласно расчетам методом TDDFT, в УФ спектрах  $Y_2(Масr)_6 \cdot (H_2O)_4$  электронное поглощение, наблюдаемое в УФ области, близкой к вакуумной (215–232 нм), определяется синглет-синглетными переходами метакрилат-анионов, при этом энергии триплетных уровней анионов не соответствуют излучательным уровням ионов РЗЭ. Таким образом, метакрилат-анионы, обеспечивая полимерную структуру системы [2, 3], проявлять антенный эффект лишь для некоторых лантаноидов, соответствуя излучательным уровням ионов  $Ln^{3+}$ . Благодаря полимерной сетке, комплекс метакрилата иттрия (III) может служить основой для получения новых материалов с перспективными функциональными свойствами.

### Выводы

Метакрилат иттрия (III) имеет меньшую электрофильность и стабильность, большую поляризуемость и реакционную способность, чем акрилат иттрия (III). Метакрилат-анионы, обеспечивая полимерную структуру системы, проявляют антенный эффект лишь для некоторых ионов лантаноидов, соответствуя излучательным уровням ионов  $Ln^{3+}$ . Благодаря полимерной сетке, метакрилат иттрия (III) может служить основой для получения материалов с перспективными функциональными свойствами.

*Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования*

*и науки Российской Федерации в рамках государственного контракта № 2014/36 с Дальневосточным федеральным университетом (проект № 1137).*

### Список литературы

1. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 110, № 13. – P. 6158–6171.
2. Bukvetskii B.V., Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G. Crystal structure and luminescence of europium(III) acrylate // *J. Struct. Chem.* – 2009. – Vol. 50, № 3. – P. 485–489.
3. Bukvetskii B.V., Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G. Crystal structure and luminescence of terbium(III) methacrylate // *J. Struct. Chem.* – 2010. – Vol. 51, № 1. – P. 194–197.
4. Granovsky A.A. Firefly 8.1.1 (b9295). Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly>.
5. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // *J. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 132, № 15. – P. 154104, 19 p.
6. Quantum Chemical Study of the Electronic Structure and Excited States of Yttrium Chelate Complexes / V.I. Kharchenko, L.N. Alekseyko, A.G. Mirochnik, P.A. Zhikhareva, A.I. Cherednichenko // *Fund. Res.* – 2013. – № 6, Part 4. – P. 901–905.
7. Spectral and Structural Characteristics of Some Yttrium, Lanthanum and Terbium Chelates / V.I. Kharchenko, L.N. Alekseyko, A.I. Cherednichenko, A.G. Mirochnik, I.A. Kurbatov, P.A. Zhikhareva // *Pacif. Sci. Rev.* – 2013. – Vol. 15, № 3. – P. 146–153.
8. Kharchenko V.I., Kurbatov I.A., Cherednichenko A.I. Effect of dispersion interaction on the electronic structure of yttrium and lanthanum acrylates: A quantum-chemical study // *Fund. Res.* – 2015. – № 10, Part 1. – P. 102–106.
9. Koopmans T.A. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms // *Physica.* – 1934. – Vol. 1, № 1–6. – P. 104–113.
10. *Catena-Diaquatris(α-methylacrylato)lanthanum(III)* / W.M. Lu, J.B. Wu, N. Dong, W.G. Chun, J.M. Gu, K.L. Liang // *Acta Crystallogr. C.* – 1995. – Vol. 51, № 8. – P. 1568–1570.
11. Martin J. M. L., Sundermann A. Correlation consistent valence basis sets for use with the Stuttgart-Dresden-Bonn relativistic effective core potentials: The atoms Ga-Kr and In-Xe // *J. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 114, № 8. – P. 3408–3420.
12. Parr R.J., v. Szentpaly L., Liu S. Electrophilicity index // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 121, № 9. – P. 1922–1924.
13. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupius, J.A. Montgomery // *J. Comp. Chem.* – 1993. – Vol. 14. – P. 1347–1363.
14. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft 1.8 (b486). Available at: <http://www.chemcraftprog.com> (Accessed on March 15, 2016).