

УДК 661.143:544.183:541.49:546.654

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ МЕТАКРИЛАТА ЛАНТАНА (III)**<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 квантово-химического исследования функциональных свойств метакрилата лантана (III)  $\text{La}(\text{Macr})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  (Macr – метакрилат-анион), содержащего кристаллизационную воду, методами DFT-D3/TDDFT/PBE0 изучены структура его полимера, электронное строение комплекса в основном и возбужденных состояниях, его спектральные характеристики, реакционная способность и кинетическая устойчивость. Показано, что комплекс метакрилата лантана (III) характеризуется меньшей электрофильностью и кинетической стабильностью, большей поляризуемостью и реакционной способностью, чем акрилат лантана (III). В полимерной сетке метакрилата лантана (III) часть ионов  $\text{La}^{3+}$  можно заместить ионами лантанида (III), при этом метакрилат-анионы, обеспечивая полимерную структуру молекулярной системы  $\text{La}_{n-m}\text{Ln}_m(\text{Macr})_{3n} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{2n}$ , могут сенсibilизировать люминесценцию ионов лантанидов при соответствии триплетных уровней метакрилат-анионов излучательным уровням ионов  $\text{Ln}^{3+}$ . Метакрилат лантана (III) может служить основой для получения новых оптических материалов с перспективными функциональными свойствами.

**Ключевые слова:** метакрилат лантана (III), функциональные свойства, спектральные характеристики, реакционная способность, теория функционала плотности

**A QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF FUNCTIONAL PROPERTIES OF LANTHANUM (III) METHACRYLATE**<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 quantum chemical study of functional properties, lanthanum(III) methacrylate  $\text{La}(\text{Macr})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  (Macr – methacrylate-anion) comprising crystallization water, has been studied by the DFT-D3/TDDFT/PBE0 methods. Structure of lanthanum (III) methacrylate polymer, electronic structure of the complex in the ground and excited states, its spectral characteristics, reactivity and kinetic stability have been investigated. It is shown that the lanthanum (III) methacrylate complex is characterized by lower electrophilicity and kinetic stability as well as by higher polarizability and reactivity than lanthanum (III) acrylate. Some  $\text{La}^{3+}$  ions can be substituted by lanthanide (III) ions in the polymer network of lanthanum (III) methacrylate, at that methacrylate-anions, creating the polymer structure of the molecular system  $\text{La}_{n-m}\text{Ln}_m(\text{Macr})_{3n} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{2n}$ , can sensitize the luminescence of lanthanide ions if there is an accordance between the triplet levels of methacrylate-anions and the emitting levels of  $\text{Ln}^{3+}$  ions. Lanthanum (III) methacrylate can be used as a template for developing new optical materials with advanced functional properties.

**Keywords:** lanthanum (III) methacrylate, functional properties, spectral characteristics, reactivity, density functional theory

Благодаря перспективным функциональным свойствам, образуемые лантанидами устойчивые комплексы активно применяются в современных высокотехнологичных устройствах. Способность комплексных соединений лантанидов полимеризоваться с образованием разнообразных полимерных структур дает возможность создавать новые молекулярные системы с физико-химическими параметрами, значительно отличающимися от параметров низкомолекулярных аналогов, что позволяет получать новые полимеры и композиции на их основе, улучшающие многие функциональные свойства мономеров и обладающие новыми перспективными характеристиками [2].

Экспериментальные и теоретические физико-химические исследования структуры и электронного строения позволяют оценить кинетическую устойчивость и реакционную способность, описать механизмы электронного возбуждения и фотохимических процессов в данных наноразмерных молекулярных системах. Например, знание механизмов фотохимических процессов даст возможность оптимизировать процессы разработки новых оптических материалов для современных сенсорных устройств [2, 4, 5]. Физико-химические характеристики полимеров на основе комплексов лантанидов изучены недостаточно, поэтому исследования функциональных свойств комплексных соединений этих классов представляют значительный интерес.

Целью настоящей работы является квантово-химическая оценка в рамках теории функционала плотности некоторых функциональных свойств наноструктурированного метакрилата лантана (III)  $\text{La}(\text{Macr})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  ( $\text{Macr}$  – метакрилат-анион,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$ ), содержащего кристаллизационную воду.

### Материалы и методы исследования

Квантово-химические расчеты фрагмента  $\text{La}_2(\text{Macr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  выполнены в вакуумном приближении с учетом дисперсионных поправок методами DFT-D3/TDDFT с функционалом PBE0 [1] с помощью программ GAMESS-US (версия 05.12.2014) [9] и FireFly 8.1.1 (b9295) [3]. Для атома лантана использован Штутгартский псевдопотенциал и базис ECP46MWB(Y) [7], для других атомов – базис 6-31G(d,p). Полная оптимизация геометрии фрагмента проведена с проверкой минимума энергии по гессиану. Результаты расчетов обработаны с помощью программы Chemcraft 1.8 (b486) [10].

Реакционная способность и кинетическая устойчивость молекулярной системы оценены из термодинамических характеристик и параметров граничных молекулярных орбиталей (МО) – верхней занятой МО (ВЗМО) и нижней вакантной МО (НВМО) – с помощью индексов реакционной способности [5, 8].

### Результаты исследования и их обсуждение

Квантово-химическое моделирование функциональных свойств наноструктурированного метакрилата лантана (III) проведено на основе его экспериментальной полимерной структуры (рис. 1, а) [6], из которой был взят фрагмент, включающий два иона лантана, шесть метакрилат-анионов и четыре молекулы воды (рис. 1, б).

Для удобства рассмотрения в фрагменте  $\text{La}_2(\text{Macr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  нами выделены два типа метакрилат-анионов: бидентантные, связанные с одним ионом лантана (метакрилат-анион с атомами углерода  $\text{C}_9$ – $\text{C}_{10}$ , рис. 1, б), и бидентантно-мостиковые, связанные с двумя ионами лантана (метакрилат-анион с атомами углерода  $\text{C}_{17}$ – $\text{C}_{18}$ ). Выбранные фрагменты, являясь звеньями полимера, связаны между собой мостиковыми метакрилат-анионами и водородными связями между метакрилат-анионами и молекулами воды. В пределах одного слоя полимерные цепочки расположены параллельно и связаны между собой водородными связями и межмолекулярным взаимодействием. Водородные связи и межмолекулярное взаимодействие также связывают между собой соседние слои полимера. На рис. 1, б показана оптимизированная геометрическая структура фрагмента  $\text{La}_2(\text{Macr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ .

Экспериментальные и расчетные характеристики геометрического и электронного строения фрагмента показаны на рис. 2 и в табл. 1 и 2. Для сравнения приведены рассчитанные параметры звена полимера  $\text{La}_2(\text{Acrl})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  ( $\text{Acrl}$  – акрилат-анион) [4]. Согласно расчетам комплексов  $\text{La}_2(\text{Macr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  и  $\text{La}_2(\text{Acrl})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ , при переходе от акрилата к метакрилату лантана (III) граничные МО дестабилизируются (ВЗМО – на 0,375 эВ, НВМО – на 0,174 эВ), что характеризует усиление тенденции к отдаче электрона молекулярной системой. При этом величина энергетической щели ВЗМО–НВМО фрагмента уменьшается на 0,201 эВ, что свидетельствует о снижении жесткости  $\eta$  на 0,100 эВ и электрофильности  $\omega$  на 0,277 эВ. Рост химического потенциала  $\mu$  на 0,274 эВ связан с уменьшением стабильности и увеличением реакционной способности. Более высокая реакционная способность системы  $\text{La}_2(\text{Macr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  относительно  $\text{La}_2(\text{Acrl})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  подтверждается искаженной структурой звена полимера и ростом полярности (дипольный момент увеличивается от 0 до 1,58 Д).

Согласно расчетам колебательных спектров комплекса  $\text{La}_2(\text{Macr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  методом DFT, моды колебаний, связанные с ионом лантана, лежат в области 50–250  $\text{cm}^{-1}$ . Присутствие кристаллизационной воды в полимерной структуре комплексного соединения вызывает появление в колебательных спектрах многочисленных полос, обусловленных молекулами воды и их водородными связями, что может вызвать затруднения при интерпретации экспериментальных колебательных спектров данного комплекса. Таким образом, использование колебательной спектроскопии в качестве аналитического метода для описания материалов на основе метакрилата лантана (III) сопряжено с рядом сложностей и не способно обеспечить необходимую надежность интерпретации колебательных спектров.

Анализ УФ спектров поглощения  $\text{La}_2(\text{Macr})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ , рассчитанных методом TDDFT, показал, что электронное поглощение наблюдается в УФ области, близкой к вакуумной (215–240 нм, рис. 3), и связано с синглет-синглетными переходами метакрилат-анионов, а триплетные уровни этих анионов не соответствуют излучательным уровням иона лантана.

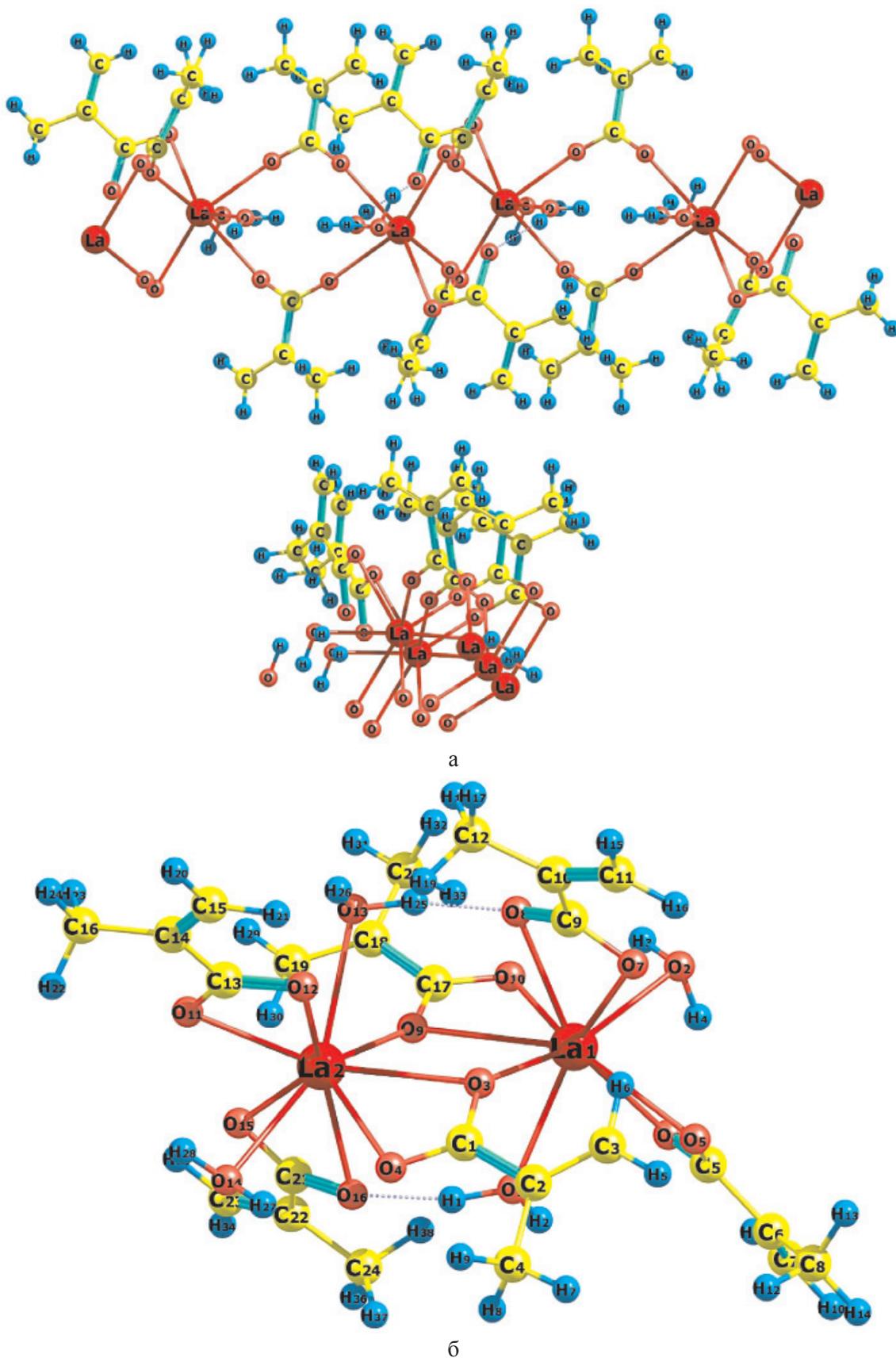


Рис. 1. Экспериментальная структура  $La_n(Macr)_{3n} \cdot (H_2O)_{2n}$  [6] (а), оптимизированная структура фрагмента  $La_2(Macr)_6 \cdot (H_2O)_4$  (б)

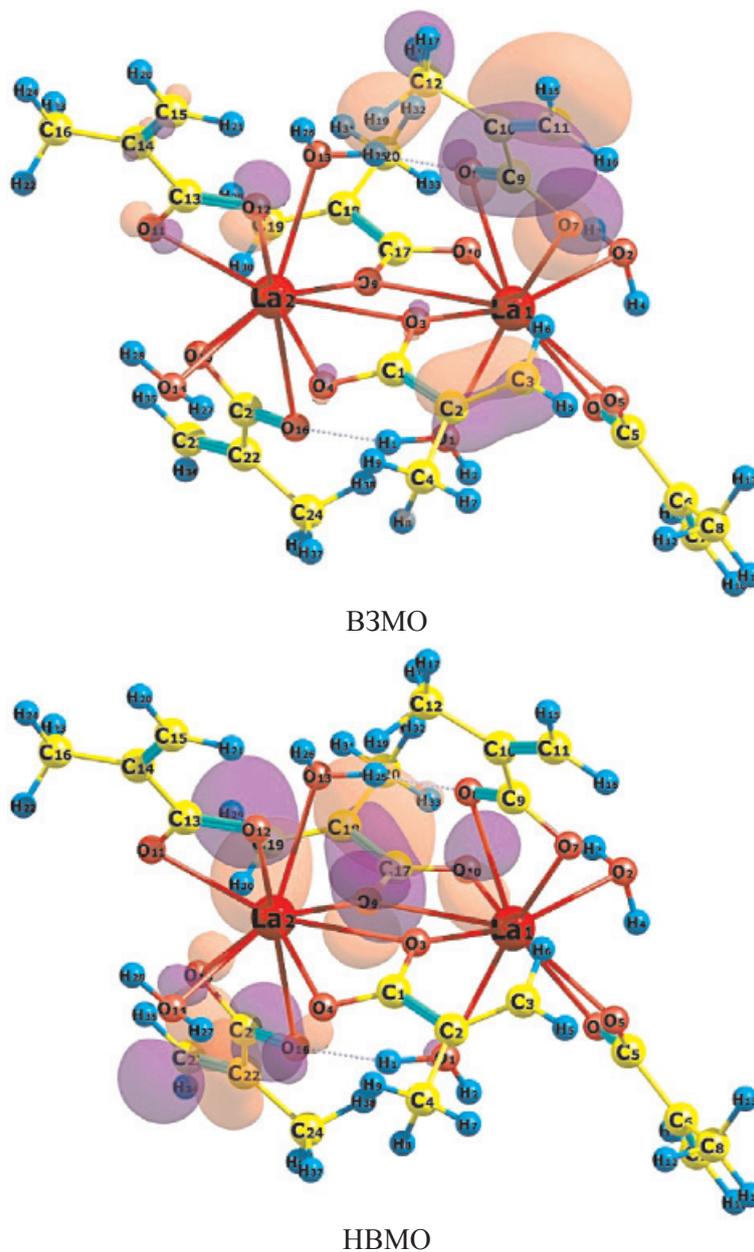


Рис. 2. Граничные МО фрагмента  $La_2(Macr)_6 \cdot (H_2O)_4$

Таблица 1

Оптимизированные длины связей и электронные характеристики фрагментов  $La_2(Macr)_6 \cdot (H_2O)_4$  и  $La_2(Actr)_6 \cdot (H_2O)_4$

$La_2(Macr)_6 \cdot (H_2O)_4^a$					$La_2(Actr)_6 \cdot (H_2O)_4$			
Длины связей (Å)			Заряды на атомах		Длины связей (Å)		Заряды на атомах	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Связь	Расчет	Эксп, <sup>б</sup>	Атом	Заряд, e	Связь	Расчет	Атом	Заряд, e
$La_1-La_2$	4,253	4,268	$La_1$	1,40	$La_1-La_2$	4,281	$La_1$	1,40
$La_1-O_7$	2,520	2,574	$La_2$	1,37	$La_1-O_7$	2,587	$La_2$	1,40
$La_1-O_8$	2,621	2,672	$O_7$	-0,59	$La_1-O_8$	2,519	$O_7$	-0,58
$O_7-C_9$	1,263	1,254	$O_8$	-0,65	$O_7-C_1$	1,267	$O_8$	-0,62
$O_8-C_9$	1,279	1,260	$C_9$	0,65	$O_8-C_1$	1,275	$C_1$	0,60

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	1,494	1,507	C <sub>10</sub>	0,05	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,485	C <sub>2</sub>	-0,15
C <sub>10</sub> -C <sub>11</sub>	1,336	1,330	C <sub>11</sub>	-0,30	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,332	C <sub>3</sub>	-0,27
C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	1,498	1,444	C <sub>12</sub>	-0,48	La <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	2,584	O <sub>3</sub>	-0,56
La <sub>1</sub> -O <sub>10</sub>	2,545	2,603	O <sub>9</sub>	-0,68	La <sub>1</sub> -O <sub>9</sub>	2,633	O <sub>9</sub>	-0,71
La <sub>1</sub> -O <sub>9</sub>	2,703	2,674	O <sub>10</sub>	-0,61	La <sub>2</sub> -O <sub>9</sub>	2,500	C <sub>4</sub>	0,66
La <sub>2</sub> -O <sub>9</sub>	2,546	2,547	C <sub>17</sub>	0,65	O <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,252	C <sub>5</sub>	-0,16
O <sub>10</sub> -C <sub>17</sub>	1,263	1,245	C <sub>18</sub>	0,04	O <sub>9</sub> -C <sub>4</sub>	1,291	C <sub>6</sub>	-0,27
O <sub>9</sub> -C <sub>17</sub>	1,279	1,283	C <sub>19</sub>	-0,30	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1,479	μ	0,00 Д
C <sub>17</sub> -C <sub>18</sub>	1,489	1,500	C <sub>20</sub>	-0,43	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1,333	-	-
C <sub>18</sub> -C <sub>19</sub>	1,337	1,333	μ	1,58 Д	-	-	-	-

Примечание. <sup>a</sup> – Данные расчетов [4]; <sup>b</sup> – экспериментальные данные [6].

Таблица 2

Рассчитанные энергии граничных МО  $\epsilon_p$ , щель ВЗМО-НВМО  $\Delta\epsilon$  и индексы реакционной способности фрагментов  $La_2(Macr)_6 \cdot (H_2O)_4$  и  $La_2(Acr)_6 \cdot (H_2O)_4$

Параметры	НМаcr <sup>a</sup>	$La_2(Macr)_6 \cdot (H_2O)_4$	$La_2(Acr)_6 \cdot (H_2O)_4$ <sup>b</sup>
$\epsilon_{ВЗМО}$ , эВ	-7,589	-7,323	-7,698
$\epsilon_{НВМО}$ , эВ	-0,933	-0,980	-1,154
$\Delta\epsilon = \epsilon_{НВМО} - \epsilon_{ВЗМО}$ , эВ	6,656	6,343	6,544
$I = -\epsilon_{ВЗМО}$ , эВ	7,589	7,323	7,698
$A = -\epsilon_{НВМО}$ , эВ	0,933	0,980	1,154
$\mu = -(I + A)/2$ , эВ	-4,261	-4,152	-4,426
$\eta = (I - A)/2$ , эВ	3,328	3,172	3,272
$s = 1/(2\eta)$ , эВ <sup>-1</sup>	0,150	0,158	0,153
$\omega = \mu^2/(2\eta)$ , эВ	2,728	2,717	2,994

Примечание. <sup>a</sup> НМаcr – метакриловая кислота, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)COOH; <sup>b</sup> [4].

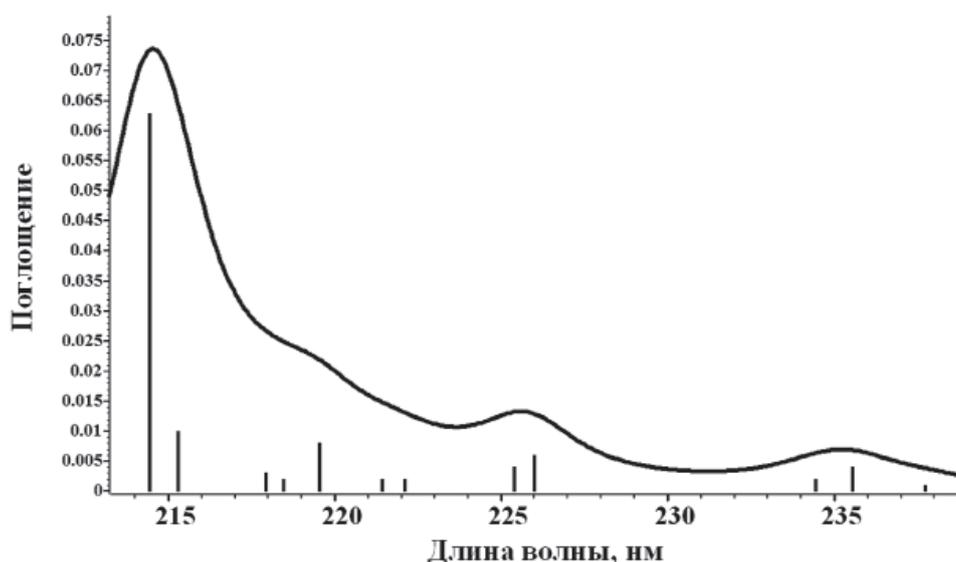


Рис. 3. УФ спектр поглощения  $La_2(Macr)_6 \cdot (H_2O)_4$ , рассчитанный методом TDDFT/PBE0

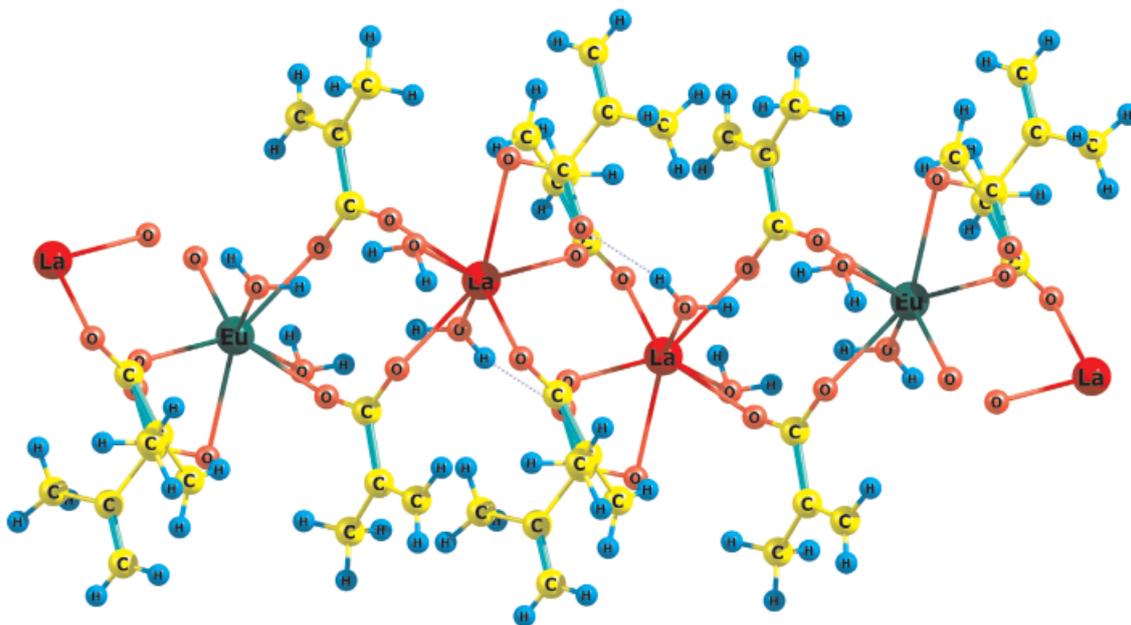


Рис. 4. Структура модифицированного полимера  $La_{n-m}Eu_m(Macr)_{3n} \cdot (H_2O)_{2n}$

Благодаря близости ионных радиусов лантанидов, в полимерной сетке метакрилата лантана (III) можно заместить часть ионов  $La^{3+}$  на ионы лантанида (III), например, европия (III) (рис. 4). Анализ полученных данных показал, что метакрилат-анионы, обеспечивая полимерную структуру молекулярной системы  $La_{n-m}Ln_m(Macr)_{3n} \cdot (H_2O)_{2n}$ , могут сенсibilизировать люминесценцию ионов лантанидов  $Ln^{3+}$  только при соответствии триплетных уровней метакрилат-анионов излучательным уровням ионов  $Ln^{3+}$ .

В этом случае сенсibilизация люминесценции ионов европия  $Eu^{3+}$  возможна как за счет переноса энергии возбуждения с метакрилат-анионов на ион  $Eu^{3+}$ , так и через состояния с переносом заряда иона  $La^{3+}$ . Из-за экранирования 4f-орбиталей и ионного характера связи перенос энергии с лиганда на ион лантанида описывается механизмом Ферстера.

На основе полученных результатов можно сделать заключение о том, что метакрилат лантана (III) может служить основой для получения новых оптических материалов.

### Выводы

Метакрилат лантана (III) характеризуется меньшей электрофильностью и кинетической стабильностью, большей поляризуемостью и реакционной способностью, чем акрилат лантана (III). В полимерной сетке метакрилата лантана (III) часть ионов  $La^{3+}$  можно заместить ионами лантанида (III), тогда метакрилат-анионы, обеспечивая полимерную структуру молекулярной системы  $La_{n-m}Ln_m(Macr)_{3n} \cdot (H_2O)_{2n}$ , могут сенсibilизировать люминесценцию ионов лантанидов при соответствии триплетных уровней метакрилат-анионов излучательным уровням

ионов  $Ln^{3+}$ . При этом сенсibilизация люминесценции возможна как за счет переноса энергии возбуждения с метакрилат-анионов на ион  $Ln^{3+}$ , так и через состояния с переносом заряда иона  $La^{3+}$ . Метакрилат лантана (III) может служить основой для получения новых перспективных оптических материалов.

*Работа выполнена 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 terbium(III) methacrylate // *J. Struct. Chem.* – 2010. – Vol. 51, № 1. – P. 194–197.
3. Granovsky A.A. Firefly 8.1.1 (b9295). Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly>.
4. 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.
5. Reactivity and electronic structure of yttrium(III) methacrylate: A DFT study / V.I. Kharchenko, I.A. Kurbatov, A.I. Cherednichenko, L.N. Alekseyko // *Adv. Curr. Natur. Sci.* – 2016. – № 4. – P. 62–66.
6. Catena-Diaquatrakis( $\alpha$ -methylacrylate)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.
7. 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.
8. Parr R.J., v. Szentpaly L., Liu S. Electrophilicity index // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 121, № 9. – P. 1922–1924.
9. 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.
10. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft 1.8 (b486). Available at: <http://www.chemcraftprog.com> (Accessed on March 15, 2016).