

УДК 546.733 : 547.76 : 661.631

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИАЦЕТАТА ЛАНТАНА

Шульгин В. Ф.¹, Конник О. В.¹, Кискин М. А.², Певзнер Н. С.¹, Гусев А. Н.¹

*¹Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского, Республика Крым,
Симферополь, Россия*

*²Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: shulvic@gmail.com*

Обменным взаимодействием хлорида лантана с натриевой солью 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (НЛ) в среде диметилформамида получен соответствующий карбоксилат лантана. Соединение изучено методами элементного и термического анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: карбоксилат лантана, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура.

ВВЕДЕНИЕ

Соли 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-D) широко используется в качестве гербицидов, что вызывает повышенное внимание к данной кислоте химиков разного профиля, в том числе и специалистов в области координационной химии. Были синтезированы и исследованы многочисленные карбоксилаты s- p- и d-металлов. Данные рентгеноструктурного анализа позволили однозначно определить не только способы координации карбоксилат-анионов, но и выявить склонность 2,4-дихлорзамещенного бензольного кольца к π - π взаимодействию, приводящему к упаковке ароматических систем в стопки (стэкинг). Комплексы с f-элементами изучены в значительно меньшей степени, при этом рентгеноструктурные данные определены для единичного числа 2,4-дихлорфеноксиацетатов лантанидов [1–5].

Данная статья посвящена описанию синтеза и результатов исследования строения 2,4-дихлорфеноксиацетата лантана.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез исследуемого компа проводили в среде диметилформамида (dmf) при перемешивании и нагревании до температуры 90–100 °С на магнитной мешалке. К раствору, содержащему 1.5 ммоль (0.365 г) натриевой соли 2,4-D в 10 мл диметилформамида, добавляли 0.5 ммоль (0.186 г) $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и перемешивали в течение 10 мин до полного растворения реагентов. Осадок, выпадавший при охлаждении реакционной смеси, выдерживали под маточником 2–3 суток при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием и сушили на воздухе. Выход составил порядка 70 % от

теоретически возможного в расчете на натриевую соль 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты.

Натриевая соль 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты получена по следующей методике. Готовили при нагревании раствор 9 ммоль 1,2-дихлорфеноксиуксусной кислоты (1.989 г) в 20 мл 96 %-ного этанола. К раствору добавляли 9 ммоль NaOH (0.360 г). Образовавшийся осадок отфильтровали и высушили на воздухе. Выход составлял 76–84 %.

[La₂(2,4-D)₆(dmf)₃] (I)

Найдено С 38.08, Н 2.90, N 2,83

Для C₅₇H₅₁Cl₁₂La₂N₃O₂₁

Вычислено, %: С 37.70, Н 2.83, N 2.31

ИК-спектр (см⁻¹): 1659, 1633, 1574 1477, 1442, 1420, 1387; 1288, 1268, 1254, 1235, 1104, 1077, 1046, 803, 718, 672, 646, 609, 559, 465.

Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе EURO Vector 3000A. ИК-спектры записаны на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Spectrum Two, снабженном приставкой однократно нарушенного полного внутреннего отражения (Perkin Elmer). Термогравиметрические исследования проводились на синхронном термическом анализаторе STA 6000 (Perkin Elmer) в атмосфере азота, скорость нагрева – 10 °С в минуту.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов выполнен на дифрактометре Bruker Smart APEXII, оборудованном CCD-детектором и источником монохроматического излучения (MoKα, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор) с использованием стандартной процедуры [6]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Расчеты проведены с использованием программы SHELXL-2014/7 [7]. Атомы водорода генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Пригодные для рентгеноструктурного исследования кристаллы отобраны из основной массы полученного вещества.

Кристаллографические параметры и детали уточнения структур для I: C₅₇H₅₁Cl₁₂La₂N₃O₂₁, M = 1817.23 г/моль, размер кристалла 0.40 x 0.08 x 0.08 мм, бесцветные кристаллы, T = 296(2)К, триклинная сингония, пр. гр. \bar{P} , a = 14.0574(5), b = 16.2363(6), c = 16.4724(5) Å, α = 98.6940(10)°, β = 92.2180(10)°, γ = 104.9260(10)°, V = 3579.2(2) Å³, Z = 2, ρ = 1.686 г/см³, μ = 1.697 мм⁻¹, θ = 2.18 – 29.28°, –19 ≤ h ≤ 19, –23 ≤ k ≤ 23, –21 ≤ l ≤ 23; всего 44911 отражений, независимых отражений 21727, отражений с I ≥ 2σ(I) 14716, R_{int} = 0.0542, T_{min}/T_{max} 0.5975/0.7461, S = 1.030, R₁ = 0.0615, wR₂ = 0.1409 (для всех данных), Δρ_{min}/Δρ_{max} = -1.066/1.239 e⁻³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура соединения представляет собой одномерный полимер с чередующимися димерными звеньями Ln(1)Ln(2), связанными по принципу «хвост к голове» и расположенными на расстоянии 4.220 Å Me(1)-Me(1) и 4.361 Å Me(2)-Me(2) Å друг от друга.

С точки зрения топологии полимера в качестве элементарного звена следует рассматривать биядерную структурную единицу $[Ln_2L_6(dmf)_3]$, которая содержит два кристаллографически независимых иона лантана, координирующих по 10 атомов кислорода. Геометрия координационного полиэдра соответствует искаженной двухшапочной квадратной антипризме (Рис. 1.)

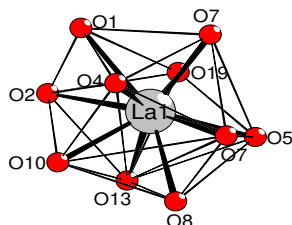


Рис. 1. Координационный многогранник лантана в карбоксилате **I**.

Координационный узел каждого из катионов образован атомами кислорода карбоксильных групп аниона 2,4-D и атомами карбонильной группы диметилформамида. Состав координационных сфер несколько отличается: Ln1 координирует две молекулы dmf, а Ln2 – одну.

В комплексе часть анионов 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты действуют как бидентатно-мостиковые лиганды, а часть выполняет тридентатно-мостиковую функцию, связывая по два катиона металла (рис. 2).

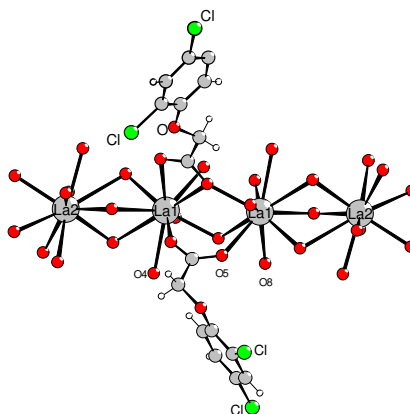


Рис. 2. Фрагмент полимерной структуры комплекса **I** с примерами различной мостиковой координации карбоксилатного лиганда.

Расстояния лантан – кислород лежат в характерном для карбоксилатов лантанидов диапазоне (Табл. 1) [4, 5], однако длины связей La(2)-O(13) заметно превосходят типичные значения, что позволяет рассматривать координационное число атома La(2), приближающимся к девяти.

Длины связей и валентные углы в пределах органических лигандов лежат в обычных пределах [9].

Кристаллическая структура характеризуется развитой системой коротких контактов, однако невалентные π/π -взаимодействия (стэкинг) не обнаружены. В то же время фиксируется образование многочисленных коротких контактов с участием атомов хлора.

Таблица 1.

Отдельные длины связей (Å) для комплекса I.

Связь	Расстояние, в Å	Связь	Расстояние, в Å
La(1)-O(1)	2.670(3)	La(2)-O(2)	2.475(3)
La(1)-O(2)	2.792(3)	La(2)-O(10)	2.573(3)
La(1)-O(4)	2.513(3)	La(2)-O(11)	2.668(4)
La(1)-O(5)*	2.567(3)	La(2)-O(13)	2.918(3)
La(1)-O(7)	2.717(3)	La(2)-O(14)	2.586(3)
La(1)-O(7)*	2.455(3)	La(2)-O(16)	2.628(3)
La(1)-O(8)	2.666(3)	La(2)-O(16)*	2.527(3)
La(1)-O(10)	2.549(3)	La(2)-O(17)	2.653(3)
La(1)-O(13)	2.506(3)	La(2)-O(20)	2.580(4)
La(1)-O(19)	2.611(3)	La(2)-O(21)	2.522(4)

*) атомы, связанные центром симметрии.

Наиболее информативным в ИК-спектре исследуемого карбоксилата лантана является диапазон 1670–1400 см^{-1} . В данном диапазоне частот наблюдается серия многокомпонентных полос поглощения, которые можно приписать следующим колебаниям:

- область 1670–1570 см^{-1} валентные ассиметричные колебания карбоксилат-аниона (наиболее вероятная сильная полоса при 1614 см^{-1}) и валентные колебания связей углерод-углерод бензольного кольца;
- область 1478–1390 см^{-1} валентные колебания связей углерод-углерод бензольного кольца, симметричные валентные колебания карбоксилат-аниона, деформационные колебания метиленовой группы.

Кроме того, в ИК-спектре зафиксированы полосы поглощения ассиметричных валентных и маятниковых колебаний группировки Ag–O–C (1290–1200 см^{-1}). Серию полос в области частот 1100–1000 см^{-1} можно отнести к симметричным валентным колебаниям группы Ag–O–C, а также колебаниям связи хлор-бензол (предположительно сильная полоса при 1073 см^{-1}). Многочисленные полосы поглощения в области 900–760 см^{-1} характерны для плоскостных и неплоскостных деформационных колебаний связей углерод-водород бензольного кольца.

При координации кислоты лантаном наблюдается смещение в низкочастотную область полосы, которую можно приписать ассиметричным валентным колебанием карбоксилат-аниона 1614 до 1570 см^{-1} . Для симметричных колебаний аниона

изменений практически не происходит. Разность частот $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}} = 130\text{--}150\text{ см}^{-1}$ может свидетельствовать о хелатоформной функции карбоксилат-аниона.

Карбонильная группировка диметилформамида проявляется в ИК-спектре комплекса в виде плеча широкой многокомпонентной полосы в диапазоне $1660\text{--}1600\text{ см}^{-1}$.

На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии комплекса наблюдается потеря 5% массы в интервале температур $100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$. Расчеты показывают, что такое изменение массы образца соответствует удалению одного моля диметилформамида на формульную единицу соединения. Десольватация сопровождается заметными тепловыми эффектами с минимумами на кривой ДСК при 160 и $180\text{ }^\circ\text{C}$. Оставшиеся молекулы растворителя остаются в комплексе, так как дальнейшее нагревание не приводит к заметной потере массы вплоть до температуры $280\text{ }^\circ\text{C}$. Эти факты указывают на то, что молекулы диметилформамида прочно координированы катионом лантана(III).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хлорид лантана реагирует с натриевой солью 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в среде диметилформамида с образованием одномерного полимера, в котором катионы лантана(III) попарно связаны бидентатно- и тридентатно-мостиковыми карбоксильными группами. Катионы лантана имеют координационное число 10 и геометрию координационного полиэдра, отвечающую искаженной двухшапочной квадратной антипризме.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № FZEG-2020-0030 госзадания МОН России.

Список литературы

1. Herbicides interacting with lanthanide(III) and calcium(II) ions: structural and biochemical similarities of Gd and Ca polymers / C. Dendrinou-Samara, D. Drosou, L. Iordanidis et al. / Journal of Inorganic Biochemistry – 2002 – Vol. 92 – P. 156–164.
2. Guo, J. *catena*-Poly[[aqua](2,4-dichlorophenoxy)acetato]neodymium(III)-[di- μ -(2,4-dichlorophenoxyacetato)] / J. Guo, W. J. Liang, W. D. Song // Acta Crystallogr. – 2007 – Vol. E63 – P. m936–m938.
3. Synthesis and crystal structures of lanthanide complexes with foliage growth regulators: phenoxyalcanoic acid / S. M. Shi, Z. F. Chen, Y. C. Liu et al. // Journal of Coordination Chemistry – 2008 – Vol. 61, No 17 – P. 2725–2734.
4. Synthesis, X-ray structure and luminescent properties of a new 1D terbium(III) coordination polymer based on 2,4-dichlorophenoxyacetate and 4,4'-bipyridine / D. Ma, L. Qin, X. Zhao et al. // Synthetic Metals – 2012 – Vol. 162 – P. 2282–2287.
5. Controlled syntheses, structure and photoluminescence of two europium coordination polymers based on 2,4-dcp (2,4-dichlorophenoxyacetate) and 4,4'-bpy (4,4'-bipyridine) ligands / D. Ma, K. Lu, H. Guo et al. // Journal of Molecular Structure – 2012 – Vol. 1021 – P. 179–186.
6. SMART (control) and SAINT (integration) Software, Version 5,0, Madison (WI, USA), Bruker AXS Inc., 1997.
7. Sheldrick G. M., SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures. Göttingen University / G. M. Sheldrick – Göttingen (Germany), 1997.

8. Tables of lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds / F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1987. – Pt. 2, № 12. – S. 1–19.

SEYNTHESES AND STRUCTURE OF LANTHANUM 2,4-DICHLOROPHENOXYACETATE

Shulgin V. F.¹, Konnic O. V.¹, Kiskin M. A.², Pevzner N. S.¹, Gusev A. N.¹

¹*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea Republic, Russia*

²*N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia*

E-mail: shulvic@gmail.com

By the exchange interaction of lanthanum chloride with the sodium salt of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (HL) in a dimethylformamide medium the corresponding lanthanum carboxylate was obtained. The compound was studied by methods of elemental and thermal analysis, IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis.

The crystal structure of the compound is a one-dimensional polymer with alternating dimeric Ln(1)Ln(2) links connected by the "tail to head" principle and located at a distance of 4.220 Å Me(1)-Me(1) and 4.361 Å Me(2)-Me(2) Å one from the other.

A binuclear structural unit [Ln₂L₆(dmf)₃] should be considered as an elementary link, which contains two crystallographically independent lanthanum ions coordinating 10 oxygen atoms each. The geometry of the coordination polyhedron corresponds to a distorted two-fold square antiprism.

The coordination node of each of the cations is formed by oxygen atoms of the carboxyl groups of the 2,4-D anion and carbonyl group atoms of dimethylformamide. The composition of the coordination spheres is somewhat different; Ln1 coordinates two dmf molecules, and Ln2 coordinates one.

In the complex part of the anions of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid act as bidentate-bridging ligands, and part performs a tridentate-bridging function, binding two metal cations each.

The lanthanum–oxygen distances lie in the range characteristic of lanthanide carboxylates, however the bond lengths of La(2)-O(13) noticeably exceed typical values, which allows us to consider the coordination number of the La(2) atom approaching nine.

The most informative in the IR spectrum of the lanthanum carboxylate under study is the range of 1670–1400 cm⁻¹.

Keywords: lanthanum carboxylate, X-ray diffraction analysis, crystal structure.

References

1. Dendrinou-Samara C., Drosou D., Iordanidis L et al. Herbicides interacting with lanthanide(III) and calcium(II) ions: structural and biochemical similarities of Gd and Ca polymers. *Journal of Inorganic Biochemistry* **92**, 156 (2002).
2. Guo J., Liang W. J., Song W. D. *catena*-Poly[[aqua](2,4-dichlorophenoxy)acetato]neodymium(III)[di-μ-(2,4-dichlorophenoxy)acetato]. *Acta Crystallogr.* **E63**, m936 (2007).

3. Shi S. M., Chen Z. F., Liu Y. C. et al. Synthesis and crystal structures of lanthanide complexes with foliage growth regulators: phenoxyalcanoic acid. *Journal of Coordination Chemistry*. **61**, 2725 (2008).
4. Ma D., Qin L., Zhao X. et al. Synthesis, X-ray structure and luminescent properties of a new 1D terbium(III) coordination polymer based on 2,4-dichlorophenoxyacetate and 4,4'-bipyridine. *Synthetic Metals*. **162**, 2282 (2012).
5. Ma D., Lu K., Guo H. et al. Controlled syntheses, structure and photoluminescence of two europium coordination polymers based on 2,4-dcp (2,4-dichlorophenoxyacetate) and 4,4'-bpy (4,4'-bipyridine) ligands. *Journal of Molecular Structure* **1021** 179 (2012).
6. SMART (control) and SAINT (integration) Software, Version 5.0, Madison (WI, USA), Bruker AXS Inc., 1997.
7. Sheldrick G. M., SHELX97. Program for the Solution of Crystal Structures. Göttingen University, Göttingen (Germany), 1997.
8. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G. et al. Tables of lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. 2*. **12**. S.1 (1987).