

Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского  
Биология. Химия. Том 9 (75). 2023. № 3. С. 300–305.

**УДК 546.661 : 539.26**

## КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ СОЛИ ЕВРОПИЯ(III) С 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

*Конник О. В.<sup>1</sup>, Кискин М. А.<sup>2</sup>, Смык Д. А.<sup>1</sup>, Шульгин В. Ф.<sup>1</sup>, Гусев А. Н.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского, Симферополь,  
Республика Крым, Россия,*

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

Методами элементного и термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа исследована соль 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (HL) с европием(III) состава  $[\text{EuL}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]$ . Комплекс имеет одномерную полимерную структуру, в которой центральные атомы соединены мостиковыми карбоксилат-анионами. За счет реализации  $\pi/\pi$ -взаимодействий и межмолекулярных контактов между одномерными цепями формируется трехмерная структура.

**Ключевые слова:** карбоксилат, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, европий, невалентные взаимодействия, рентгеноструктурный анализ.

### ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения на основе катионов редкоземельных металлов вызывают большой интерес благодаря проявлению свойств молекулярных магнитов [1], узкополосной люминесценции [2–5] и протонной проводимости [6]. Особое внимание при конструировании комплексов данного типа уделяется органическому лиганду, его способности не только формировать кластер, но и образовывать межкластерные связи. Одним из подобных лигандов является 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (HL), склонная к реализации  $\pi/\pi$ -супрамолекулярных взаимодействий и разветвленной сети межмолекулярных контактов [7]. При системном исследовании 2,4-дихлорфеноксиацетатов ряда лантаноидов, полученных из ДМФА, стэкинг между ароматическими системами не проявляется. Поэтому представлялось интересным изучить состав и строение солей лантаноидов и 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, полученных из менее полярных растворителей в первую очередь из водного этанола. В настоящем сообщении описано получение и исследование соли аниона 2,4-Д с катионом европия(III).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемое соединение получено взаимодействием раствора 0,35 ммоль нитрата европия в 10 мл 96 %-ного водного этанола с раствором 1,05 ммоль 2,4-дихлорфеноксиацетата натрия в 40 мл этанола. Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке при нагревании до 70 °С в течение 30 минут и оставляли охлаждаться до образования кристаллического вещества. Кристаллы отфильтровали, промывали небольшим количеством этанола и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход продукта составил около 60% в расчете на соль лантаноида.

[EuL<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH] (I): ИК (см<sup>-1</sup>): 3368, 1650, 1592, 1573, 1475, 1450, 1432, 1382, 1333, 1287, 1268, 1255, 1233, 1102, 1075, 1045, 937, 864, 839, 803, 715, 698, 663, 645, 603, 556, 462. Найдено (в %): С 36.30, Н 2.63. Для C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>6</sub>EuO<sub>10</sub> рассчитано (в %): С 36.39, Н 2.47.

Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе EURO Vector 3000А. ИК-спектры записывали 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 в атмосфере азота, скорость нагрева 10 градусов в минуту.

Пригодные для рентгеноструктурного исследования кристаллы отобраны из основной массы полученного вещества. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов выполнен на дифрактометре Bruker Smart APEX II оборудованном CCD-детектором и источником монохроматического излучения (MoK $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å, графитовый монохроматор) с использованием стандартных процедур [8], введена полуэмпирическая поправка на поглощение [9]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Расчеты проведены с использованием программы SHELX-2014/2015 [10]. Атомы водорода генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Геометрия координационного полиэдра катиона европия была определена с использованием программы SHAPE 2.1 [11].

Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры I: C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>6</sub>EuO<sub>10</sub>, M = 858.09 г/моль, размер кристалла 0.4x0.05x0.05 мм, бесцветные кристаллы, T = 100(2) К, триклинная сингония, пр. гр.  $\bar{P}$ , a = 7.8044(7), b = 12.8035(96), c = 15.3632(12) Å,  $\alpha = 80.188(2)^\circ$ ,  $\beta = 77.613(3)^\circ$ ,  $\gamma = 87.271(2)^\circ$ , V = 1477.4(2) Å<sup>3</sup>, Z = 2,  $\rho = 1.929$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 2.722$  мм<sup>-1</sup>,  $\theta = 2.67$ – $33.01^\circ$ ,  $-10 \leq h \leq 10$ ,  $-17 \leq k \leq 14$ ,  $-20 \leq l \leq 19$ ; всего 13683 отражений, независимых отражений 7264, отражений с  $I \geq 2\sigma(I)$  6616,  $R_{int} = 0.0474$ ,  $T_{min}/T_{max} = 0.4506/0.7466$ , S = 1.049,  $R_1 = 0.0474$ ,  $wR_2 = 0.1255$  (для всех данных),  $\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max} = -5.000/3.229$  eÅ<sup>-3</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термогравиметрические исследования показывают, что в комплексе I в диапазоне температур от 90 °С до 140 °С происходит уменьшение массы на 4–5 %, сопровождающееся эндотермическим эффектом. Это достаточно хорошо

согласуется с потерей одной молекулы этанола (теоретический расчет 5,4 %). Комплекс стабилен до температуры 185 °С.

В ИК-спектрах исследуемого карбоксилата при координации аниона кислоты катионом лантаноида наблюдается смещение в низкочастотную область полосы, которую можно приписать ассиметричным валентным колебаниям карбоксилат-аниона (максимум поглощения при 1592 см<sup>-1</sup>). Симметричные колебания карбоксилат-аниона проявляются при 1450 см<sup>-1</sup>. При этом наблюдается расщепление на две полосы поглощения каждого из валентных колебаний. Разность частот  $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s = 142 \text{ см}^{-1}$  характерна для хелатирующей функции карбоксилат-аниона. Полосы поглощения валентных ассиметричных и маятниковых колебаний группировки Ag–O–C лежат в области 1287–1225 см<sup>-1</sup>. Серию полос в области частот 1107–1034 см<sup>-1</sup> можно отнести к валентным колебаниям группы Ag–O–C, а также к колебаниям связи хлор–углерод бензольного кольца (сильная полоса с максимумом при 1075 см<sup>-1</sup>). Многочисленные полосы поглощения в области 900–760 см<sup>-1</sup> характерны для плоскостных и внеплоскостных деформационных колебаний связей углерод-водород бензольного кольца. Широкие полосы с максимумами поглощения в диапазоне 3425–3293 см<sup>-1</sup> отнесены к валентным колебаниям связанной O–H группы молекулы.

Рентгеноструктурные исследования показывают, что соединение является одномерным полимером, содержащим centrosymmetric димерные фрагменты с расстоянием Eu1...Eu1 3.9996(5) Å (рис. 1).

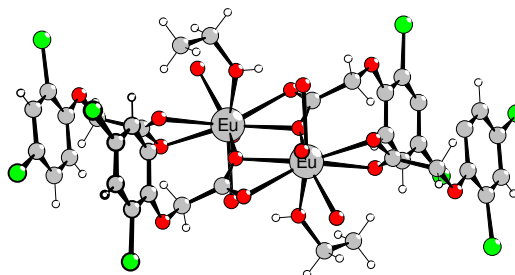


Рис. 1. Центросимметричный димерный фрагмент полимерной цепи комплекса I. Показаны разные способы координации карбоксилат-аниона.

Карбоксилатные лиганды проявляют два способа координации: мостиковый бидентатный и тридентатный хелатно-мостиковый. Атом кислорода молекулы этанола дополняет координационное число центрального атома до 9.

Координационный полиэдр соответствует одношапочной тетрагональной антипризме. Длины связей между атомами кислорода и европия приведены в таблице 1. Длины связей катиона европия с атомом кислорода этанола и карбоксилатными атомами кислорода отличаются незначительно (табл. 1).

**Таблица 1.**  
**Длины связей внутри координационного полиэдра в комплексе I.**

| Связь   | d, (Å)   | Связь   | d, (Å)   |
|---------|----------|---------|----------|
| Eu1-O5  | 2.513(3) | Eu1-O2  | 2.526(3) |
| Eu1-O1  | 2.347(3) | Eu1-O4  | 2.492(3) |
| Eu1-O9  | 2.527(3) | Eu1*-O4 | 2.386(3) |
| Eu1-O8  | 2.501(3) | Eu1-O11 | 2.433(3) |
| Eu1*-O8 | 2.403(3) |         |          |

Примечание: \*) атомы, связанные центром симметрии

Отличительной особенностью кристаллической структуры исследуемого комплекса является связывание полимерных цепей в трехмерные супрамолекулярные структуры за счет сил невалентных  $\pi/\pi$ -взаимодействий (стэкинг) [12] (рис. 2). Плоскости бензольных колец расположены почти параллельно; угол между ними составляет  $3,6^\circ$ . Расстояние между центроидами взаимодействующих бензольных колец составляет  $3,87 \text{ \AA}$ .

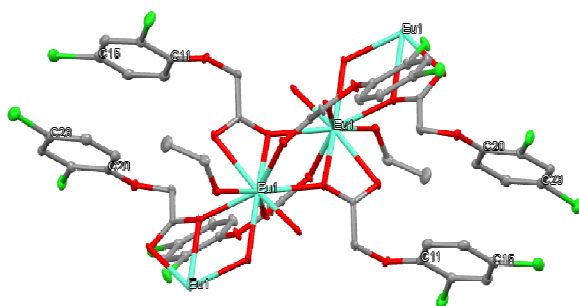


Рис. 2. Фрагмент супрамолекулярной структуры комплекса I. Пронумерованы атомы углерода бензольных колец, связанных силами невалентного  $\pi/\pi$ -взаимодействия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нитрат европия(III) реагирует с натриевой солью 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в среде этилового спирта с образованием одномерного полимера, в котором катионы европия(III) попарно связаны бидентатно- и тридентатно-мостиковыми карбоксилат-анионами. Катионы европия имеют координационное число 9 и геометрию координационного полиэдра, отвечающую одношапочной тетрагональной антипризме.

Список литературы

1. Triple-Interpenetrated Lanthanide-Organic Framework as Dual Wave Bands Self-Calibrated pH Luminescent Probe / S. L. Hou, J. Dong, M. H. Tang [et al.] // *Anal. Chem.* – 2019. – Vol. 91. – P. 5455–5460.
2. An Ultrastable Europium(III)-Organic Framework with the Capacity of Discriminating Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> Ions in Various Solutions / G. X. Wen, Y. P. Wu, W. W. Dong [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2016. – Vol. 55. – P. 10114–10117.
3. Effects of ligand and guest solvent molecules on the luminescence properties of Tb: Eu-codoped indium-based MOFs / W. Yan, L. Wang, K. Yangxiao [et al.] // *Dalton Trans.* – 2016. – Vol. 45. – P. 4518–4521.
4. A Water-stable terbium(III)-organic framework as a chemosensor for inorganic ions, nitro-containing compounds and antibiotics in aqueous solutions / J. H. Wei, J. W. Yi, M. L. Han [et al.] // *Chem. Asian J.* – 2020. – Vol. 14. – P. 3694–3701.
5. Nanoporous cobalt(II) MOF exhibiting four magnetic ground states and changes in gas sorption upon post-synthetic modification / M. H. Zeng, Z. Yin, Y. X. Tan [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 136. – P. 4680–4688.
6. Lanthanide-Potassium Biphenyl-3,3'-disulfonyl-4,4'-dicarboxylate Frameworks: Gas Sorption, Proton Conductivity, and Luminescent Sensing of Metal Ions / L. J. Zhou, W. H. Deng, Y. L. Wang [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2016. – Vol. 55. – P. 6271–6277.
7. Smith G. Herbicides. Part I. Crystal structure of 2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid) / G. Smith, C.H.L. Kennard, A.H. White // *Chem. Soc. Perkin Trans. 2* – 1976. – P. 791–792.
8. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison, WI, USA: Bruker AXS Inc., 1997.
9. Krause L. An empirical correction for the influence of low-energy contamination / L. Krause, R. Herbst-Irmer, D. Stalke // *J. Appl. Crystallogr.* – 2015. – Vol. 48(6). – P. 1907–1913.
10. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL / G.M. Sheldrick // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* – 2015. – Vol. 71(1). – P. 3–8.
11. Ruiz-Martínez A. Polyhedral Structures with an Odd Number of Vertices: Nine-Coordinate Metal Compounds / A. Ruiz-Martínez, D. Casanova, S. Alvarez // *Chem. Eur. J.* – 2008. – Vol. 14. – P. 1291–1303.
12. Banerjee A. Understanding the Behavior of  $\pi$ - $\pi$  Interactions in Crystal Structures in Light of Geometry Corrected Statistical Analysis: Similarities and Differences with the Theoretical Models / A. Banerjee, A. Saha, B.K. Saha // *Cryst. Growth Des.* – 2019. – Vol. 19. – P. 2245–2252.

CRYSTAL STRUCTURE OF EUROPIUM(III) SALT WITH 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACID

Konnik O. V.<sup>1</sup>, Kiskin M. A.<sup>2</sup>, Smyk D. A.<sup>1</sup>, Shulgin V. F.<sup>1</sup>, Gusev A. N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea Republic, Russia

<sup>2</sup>N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia

E-mail: shulvic@gmail.com

The salt of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (HL) with europium(III) composition [EuL<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)] was studied using the methods of elemental and thermogravimetric analysis, IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The complex has a one-dimensional polymer structure in which the central atoms are connected by bridging carboxylate anions. The compounds under study were obtained by reacting 0.35 mmol of the corresponding lanthanide nitrate in 10 ml of 96 % aqueous ethanol with a solution of 1.05 mmol of sodium 2,4-dichlorophenoxyacetate in 40 ml of ethanol.

Thermogravimetric studies show that in the complex in the temperature range from 90 °C to 140 °C there is a decrease in mass by 4–5 %, accompanied by an endothermic effect. The complex is stable up to a temperature of 185 °C.

In the IR spectra of the carboxylate under study, when the acid anion is coordinated by a lanthanide cation, a shift to the low-frequency region of the band is observed, which can be attributed to asymmetric stretching vibrations of the carboxylate anion (region from 1594 to 1554 cm<sup>-1</sup>). Symmetrical vibrations of the carboxylate anion appear in the range 1477 – 1418 cm<sup>-1</sup>. In this case, a splitting of each of the stretching vibrations into two absorption bands is observed. The frequency difference  $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s = 130\text{--}170\text{ cm}^{-1}$  is characteristic of the chelating function of the carboxylate anion.

A distinctive feature of the crystal structure of the complex under study is the binding of polymer chains into three-dimensional supramolecular structures due to the forces of nonvalent  $\pi/\pi$  interactions (stacking). The planes of the benzene rings are located almost parallel; the angle between them is 3.6°.

**Keywords:** carboxylates, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, europium, nonvalent interactions, X-ray diffraction analysis.

### References

- Hou S. L., Dong J., Tang M. H., Jiang X. L., Jiao Z. H. and Zhao B., Triple-Interpenetrated Lanthanide-Organic Framework as Dual Wave Bands Self-Calibrated pH Luminescent Probe, *Anal. Chem.*, **91**, 5455 (2019).
- Wen G. X., Wu Y. P., Dong W. W., Zhao J., Li D. S. and Zhang J., An Ultrastable Europium(III)-Organic Framework with the Capacity of Discriminating Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> Ions in Various Solutions, *Inorg. Chem.*, **55**, 10114 (2016).
- Yan W., Wang L., Yangxiao K., Fu Z. and Wu T., Effects of ligand and guest solvent molecules on the luminescence properties of Tb: Eu-codoped indium-based MOFs, *Dalton Trans.*, **45**, 4518 (2016).
- Wei J. H., Yi J. W., Han M. L., Li B., Liu S., Wu Y. P., Ma L. F. and Li D. S., A Water-stable terbium(III)-organic framework as a chemosensor for inorganic ions, nitro-containing compounds and antibiotics in aqueous solutions, *Chem. – Asian J.*, **14**, 3694 (2020).
- Zeng M. H., Yin Z., Tan Y. X., Zhang W. X., He Y. P. and Kurmoo M., Nanoporous cobalt(II) MOF exhibiting four magnetic ground states and changes in gas sorption upon post-synthetic modification, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 4680 (2014).
- Zhou L. J., Deng W. H., Wang Y. L., Xu G., Yin S. G. and Liu Q., Lanthanide-Potassium Biphenyl-3,3'-disulfonyl-4,4'-dicarboxylate Frameworks: Gas Sorption, Proton Conductivity, and Luminescent Sensing of Metal Ions, *Inorg. Chem.*, **55**, 6271 (2016).
- Smith G., Kennard C. H. L., White A. H., Herbicides. Part I. Crystal structure of 2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid). *Chem. Soc. Perkin Trans. 2* – P.791 (1976).
- SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison, WI, USA: Bruker AXS Inc., 1997.
- Krause L., Herbst-Irmer R., Stalke D., An empirical correction for the influence of low-energy contamination. *J. Appl. Crystallogr.* **48**(6), 1907 (2015).
- Sheldrick G.M., Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, **71**(1), 3 (2015).
- Ruiz-Martínez A., Casanova D., Alvarez S., Polyhedral Structures with an Odd Number of Vertices: Nine-Coordinate Metal Compounds. *Chem. Eur. J.* **14**, 1291 (2008).
- Banerjee A., Saha A., Saha B. K., Understanding the Behavior of  $\pi$ - $\pi$  Interactions in Crystal Structures in Light of Geometry Corrected Statistical Analysis: Similarities and Differences with the Theoretical Models. *Cryst. Growth Des.* **19**, 2245 (2019).