

УДК 546.661:539.26

DOI 10.29039/2413-1725-2024-10-2-290-296

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЙ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИАЦЕТАТ Eu(III)-Gd(III): СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Конник О. В.¹, Кискин М. А.², Шпак М. Е.¹, Гусев А. Н.¹

¹*ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь,
Республика Крым, Россия*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: o.v.konnik@yandex.ru*

Методами элементного и термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа исследована гетерометаллическая соль 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (HL) европия(III)-гадолиния(III) состава $[Eu_{1,9}Gd_{0,1}L_6DMF_3 \cdot 0,5H_2O]$. Комплекс имеет одномерную полимерную структуру, в которой атомы металла соединены мостиковыми карбоксилат-анионами. Кристаллическая структура соединения имеет разветвленную сетку невалентных взаимодействий. Комплекс проявляет яркую люминесценцию в красной области спектра с квантовым выходом 36,5 %.

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

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время MOF на основе комплексов лантаноидов находят широкое применение в технике благодаря отличным характеристикам узкополосной люминесценции. При этом в качестве органического лиганда обычно используются соединения, способные поглощать в ультрафиолетовой области спектра (например, ароматические карбоновые кислоты) и переносить энергию возбуждения на катион металла благодаря эффекту фотоантенны [1]. Ранее были исследованы 2,4-дихлорфеноксиацетаты лантаноидов, полученных из раствора в N,N-диметилформамиде (DMF) [2]. Комплекс европия(III) показал высокое значение квантового выхода люминесценции. Нами была поставлена задача изменить значение квантового выхода за счет частичного замещения катионов европия на катионы гадолиния.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследуемое соединение было получено следующим образом: 1,05 ммоль 2,4-дихлорфеноксиацетата натрия растворили в 30 мл N,N-диметилформамида при перемешивании и нагревании до 80 °С. К полученному раствору добавили 0,333 ммоль кристаллогидрата нитрата европия. После перемешивания в течении 0,5 часа, нагрев отключили. Когда раствор охладился до 40 °С, к нему добавили 10 мл раствора DMF с 0,017 ммоль нитрата гадолиния и перемешивали 5 минут.

Полученный раствор оставили при комнатной температуре до образования кристаллического осадка. Кристаллы отфильтровывали и высушили на воздухе. Выход комплекса составил около 55 % от теоретического.

$\text{Eu}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{L}_6\text{DMF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (I): ИК (ν_{max} , cm^{-1}): 3454, 1656, 1633, 1595, 1577, 1440, 1420, 1387, 1333, 1288, 1268, 1253, 1234, 1102, 1075, 1045, 929, 871, 862, 840, 805, 715, 677, 665, 645, 610, 557, 465, 443. Найдено: (в %) С 37.22, Н 3.82, N 2.30; (в % от общей массы лантаноидов) Eu 94.72, Gd 5.28. Рассчитано для $\text{C}_{57}\text{H}_{52}\text{Cl}_{12}\text{Eu}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{N}_3\text{O}_{21.50}$: (в %) С 36.95, Н 2.83, N 2.27; (в % от общей массы лантаноидов): Eu 94.84, Gd 5.16.

Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе EURO Vector 3000A. Соотношение лантаноидов в соединении определяли на приборе SuperMini200 Rigaku. ИК-спектр записывали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Spectrum Two, снабженном приставкой однократно нарушенного полного внутреннего отражения (Perkin Elmer). Термогравиметрическое исследование проводилось на синхронном термогравиметрическом анализаторе STA 6000 в атмосфере азота, скорость нагревания 10 градусов в минуту. Спектры люминесценции поликристаллического образца изучены на приборе Fluoromax-4.

Пригодные для рентгеноструктурного исследования кристаллы отобраны из основной массы полученного кристаллического вещества. Рентгеноструктурный анализ монокристалла выполнен на дифрактометрах Bruker D8 Venture, оборудованном CCD-детектором и источником монохроматического излучения (MoK α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) с использованием стандартных процедур [3], введена полуэмпирическая поправка на поглощение [4]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Расчеты проведены с использованием программ SHELX-2014/2015 [5] и Olex2 [6]. Структура решена с учетом разупорядочения одной из координационных позиций атомов Ln2. Координация молекулы DMF реализуется с заселенностью $p = 0.55$ и молекулы воды с $p = 0.45$; последняя образует H-связь с сольватной молекулой DMF ($p = 0.45$). Атомы водорода генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Геометрия полиэдров атомов металлов была определена с использованием программы SHAPE 2.1 [7].

Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры I: размер кристалла 0.28x0.06x0.06 мм, бесцветные кристаллы, T = 150(2) К, триклинная сингония, пр. гр. P-1, a = 13.8425(4), b = 16.0887(5), c = 16.2059(5) Å , $\alpha = 98.7790(10)^\circ$, $\beta = 104.8870(10)^\circ$, $\gamma = 92.0350(10)^\circ$, V = 3436.61(18) Å^3 , Z = 2, $\rho = 1.787 \text{ г/см}^3$, $\mu = 2.350 \text{ мм}^{-1}$, $\theta = 2.77\text{--}32.88^\circ$, $-17 \leq h \leq 20$, $-24 \leq k \leq 23$, $-23 \leq l \leq 19$; всего 41599 отражений, независимых отражений 23199, отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ 19870, $R_{\text{int}} = 0.0503$, $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.4350/0.7465$, S = 1.019, R1 = 0.0598, wR2 = 0.1353 (для всех данных), $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}} = -4.868/3.469 \text{ e}\text{Å}^{-3}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термогравиметрические исследования полученного образца показали, что в интервале температур от 110 °С до 220 °С происходит ступенчатая потеря массы с минимумами на кривой ДСК при 125 °С, 145 °С и 175 °С с общей потерей массы

9,5 %. Данный процесс может быть связан с потерей сольватных молекул воды и DMF. Нагрев соединения выше 260 °С приводит к его разложению, которое сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДСК при температуре 295 °С.

В ИК-спектре гетерометаллического комплекса проявляются полосы поглощения, характерные для данного лиганда: валентные ассиметричные и маятниковые колебания группировки Ar–O–C ($1288\text{--}1234\text{ см}^{-1}$), колебания связи хлор–углерод бензольного кольца (сильная полоса 1075 см^{-1}), характерные для плоскостных и внеплоскостных деформационных колебаний связей углерод–водород бензольного кольца полосы поглощения в области $871\text{--}715\text{ см}^{-1}$.

Координация аниона кислоты катионом лантаноида приводит к смещению в длинноволновую область полосы ассиметричных валентных колебаниям карбоксилат-аниона и расщепляет ее на две составляющие (1633 и 1575 см^{-1}). Симметричные колебания карбоксилат-аниона проявляются при 1440 и 1420 см^{-1} . Разность частот $\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}} = 155\text{--}193\text{ см}^{-1}$ характерна для хелатирующей функции карбоксилат-аниона. Полоса поглощения при 1656 см^{-1} в ИК-спектре комплекса может быть отнесена к координированной карбонильной группе диметилформамида.

Согласно данным рентгеноструктурных исследований гетерометаллический 2,4-дихлорфеноксиацетат сохраняет структуру соли европия(III) и представляет собой линейные цепи, состоящие из двудерных димерных звеньев, связанных друг с другом по принципу «голова к голове» (рис. 1).

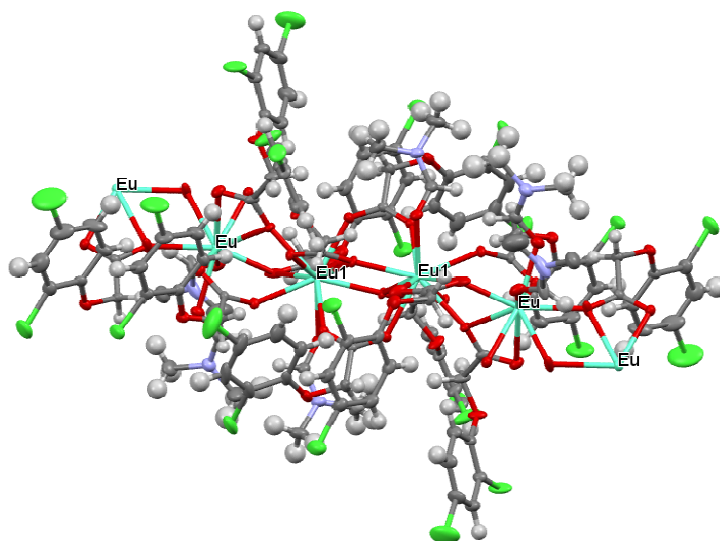


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры 2,4-дихлорфеноксиацетата европия(III)-гадолиния(III) (обозначение лантаноида символом «Eu» является условным).

Координационный полиэдр каждого атома лантаноида представляет собой искаженную одношапочную квадратную антипризму. В димерном фрагменте атомы металла соединены двумя хелатно-мостиковыми и одной мостиковой группой (Ln1...Ln2 4.083 Å). Звенья между собой связаны двумя хелатно-мостиковыми (Ln1...Ln1 4.182 Å) и двумя хелатно-мостиковыми и двумя мостиковыми группами (Ln2...Ln2 4.098 Å). В кристалле атом лантаноида Ln1 координирует две молекулы DMF, а Ln2 - одну молекулу с заселенностью 0.55 или это же место может занимать молекула воды с заселенностью 0.45 Длины связей в координационных полиэдрах представлены в таблице 1.

Таблица 1

Длины связей с участием атомов металла в комплексе I.

Связь	d, (Å)	Связь	d, (Å)
Ln1 – O1	2.538(3)	Ln2 – O2	2.332(3)
Ln1 – O19	2.511(2)	Ln2 – O10	2.462(2)
Ln1 – O4	2.407(2)	Ln2 – O11	2.568(3)
Ln1 – O5	2.469(2)	Ln2 – O14	2.460(2)
Ln1 – O7	2.633(2)	Ln2 – O16	2.416(2)
Ln1 – O7	2.342(2)	Ln2 – O16	2.528(3)
Ln1 – O8	2.554(2)	Ln2 – O17	2.554(2)
Ln1 – O10	2.464(2)	Ln2 – O20	2.416(3)
Ln1 – O13	2.376(2)	Ln2 – O21	2.508(5)
		Ln2 – O1W	2.429(5)

В кристалле наблюдаются взаимодействия внутри цепочки за счет C-H...O контактов между атомами H фенильной группы и O атомами карбоксилатных или окси-групп и O-H...O связей между молекулой воды и карбоксилатной группой. Взаимодействия между цепочками осуществляют нековалентные C-H...Cl и Cl...Cl связи.

На рисунке 2 представлен спектр люминесценции исследованного соединения, изученный при комнатной температуре, с отнесением характеристических переходов катиона европия(III). Гетерометаллический комплекс I принципиально отличается от синтезированных в работах [8, 9] 4,4'-бипиридин-содержащих 2,4-дихлорфеноксиацетатов. Замена молекул воды на молекулы DMF и наличие димерного фрагмента Ln1Ln2 с Ln-O(η,μ -O₂CR) и Ln-O(μ -O₂CR) связями увеличивает жесткость координационного полиэдра. Это приводит к увеличению квантового выхода до 36,5 %, но не приводит к его увеличению за счет незначительного разбавления катионов европия катионами гадолиния в сравнении с чистым комплексом европия(III). Соотношение интенсивностей переходов ⁵D₀→⁷F₂ и ⁵D₀→⁷F₃ свидетельствует о низкосимметричном координационном окружении катиона европия [10], что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа.

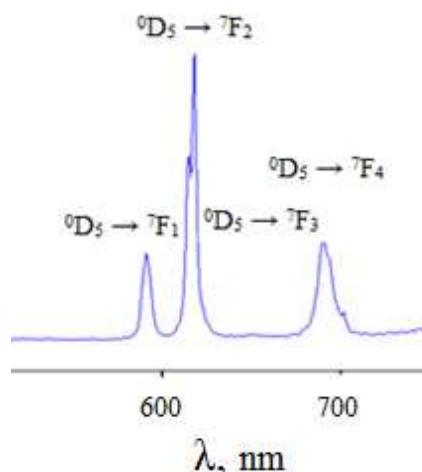


Рис. 2. Спектр люминесценции комплекса I (длина волны возбуждения 395 нм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из раствора в *N,N*-диметилформамиде получен гетерометаллический комплекс европия-гадолиния состава $\text{Eu}_{1,9}\text{Gd}_{0,1}\text{L}_6\text{DMF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Замещение части катионов европия на катионы гадолиния не приводит к изменению структуры комплекса и слабо изменяет значение квантового выхода люминесценции.

Список литературы

1. Two-photon antenna effect induced in octupolar europium complexes / A. Picot, F. Malvolti, B. le Gguennic [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 46. – P. 2659–2665.
2. Lanthanum and some lanthanides 2,4-dichlorophenoxyacetates: structure and luminescent properties / A. N. Gusev, O. V. Konnik, V. F. Shul'gin [et al.] // *Polyhedron.* – 2024. – Vol. 249. – P. 116749.
3. Smart (control) and saint (integration) software. Version 5.0. Madison, wi, usa: bruker axs inc., 1997.
4. Krause I. An empirical correction for the influence of low-energy contamination / L. Krause, R. Herbstirmer, D. Stalke // *J. Appl. Crystallogr.* – 2015. – Vol. 48(6). – P. 1907–1913.
5. Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with Shelxl / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallogr., sect. C: Struct. Chem.* – 2015. – Vol. 71(1). – P. 3–8.
6. A complete structure solution, refinement and analysis program olex2 / O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea [et al.] // *Journal of applied crystallography.* – 2009 – Vol. 42. – P. 339–341.
7. 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.
8. Controlled syntheses, structures and photoluminescence of two europium coordination polymers based on 2,4-dcp (2,4-dichlorophenoxyacetate) and 4,4'-bpy (4,40 -bipyridine) ligands / D. Ma, K. Lu, H. Guo [et al.] // *Journal of molecular structure.* – 2012. – Vol. 1021. – P. 179 – 186.
9. Luminescent microporous metal–organic framework for the recognition and sensing of anions / B. Chen, L. Wang, F. Zapata [et al.] // *Journal of the American Chemical Society.* – 2008. – Vol. 130. – P. 6718–6719.
10. Crystal structure and luminescence of a europium coordination polymer $\{[\text{eu}(\text{m-moba})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_{1/2}(4,4'\text{-bpy})\}_\infty$ / X. Li, X. Zheng, L. Jin [et al.] // *J. Mol. Struct.* – 2000. – Vol. 519. – P. 85–91.

**HETEROMETALLIC 2,4-DICHLOROPHENOXYACETATE Eu(III)-Gd(III):
STRUCTURE AND LUMINESCENT PROPERTIES***Konnik O. V.¹, Kiskin M. A.², Shpak M. E.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: o.v.konnik@yandex.ru*

The salt of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (HL) with europium(III)-gadolinium(III) composition [Eu_{1,9}Gd_{0,1}L₆DMF₃·0.5H₂O] was studied using the methods of elemental and thermogravimetric analysis, IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. Thermogravimetric studies show that in the complex in the temperature range from 110 °C to 220 °C there is a decrease in mass by 9,5 %, accompanied by an endothermic effect. The complex is stable up to a temperature of 260 °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 (1633, 1575 cm⁻¹). Symmetrical vibrations of the carboxylate anion appear when 1477 and 1418 cm⁻¹. In this case, a splitting of each of the stretching vibrations into two absorption bands is observed. The frequency difference $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s = 155\text{--}193\text{ cm}^{-1}$ is characteristic of the chelating function of the carboxylate anion. According to X-ray diffraction studies, heterometallic 2,4-dichlorophenoxyacetate represents linear chains consisting of binuclear dimeric units connected to each other according to the "head to head" principle. The coordination polyhedron of each lanthanide atom is a distorted single-capped square antiprism. In the dimeric fragment, the metal atoms are connected by two chelate-bridge groups and one bridging group (Ln1...Ln2 4.083 Å). The units are connected to each other by two chelate-bridge (Ln1...Ln1 4.182 Å) and two chelate-bridge and two bridge groups (Ln2...Ln2 4.098 Å). In the crystal, interactions within the chain are observed due to C-H...O contacts between the H atoms of the phenyl group and the O atoms of the carboxylate or hydroxy groups and O-H...O bonds between the water molecule and the carboxylate group. The interactions between the chains are carried out by non-covalent C-H...Cl and Cl...Cl bonds. The complex exhibits bright luminescence in the red region of the spectrum with a quantum yield of 36.5%.

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

References

1. Picot A., Malvolti F., Le Guennic B., Baldeck P. L., Williams J. A. G., Andraud C., Maury O., Two-Photon Antenna Effect Induced in Octupolar Europium Complexes, *Inorg. Chem.*, **46**, 2659 (2007).
2. Gusev A. N., Konnik O. V., Shul'gin V. F., Pevzner N. S., Kiskin M. A., Linert W., Lanthanum and some lanthanides 2,4-dichlorophenoxyacetates: structure and luminescent properties, *Polyhedron*, **249**, 116749 (2024).
3. Smart (control) and saint (integration) software. Version 5.0. Madison, WI, USA: Bruker AXS Inc., 1997.
4. Krause L., Herbstirmer R., Stalke D., An empirical correction for the influence of low-energy contamination, *J. appl. crystallogr.*, **48**(6), 1907 (2015).

5. Sheldrick G. M., Crystal structure refinement with Shelxl, *Acta crystallogr., sect. C: struct. Chem.*, **71**(1), 3 (2015).
6. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K., Puschmann H., A Complete structure solution, refinement and analysis program olex2, *Journal of applied crystallography*, **42**, 339 (2009).
7. 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).
8. Ma D., Lu K., Guo H., Pan Y., Liu J., Controlled syntheses, structures and photoluminescence of two europium coordination polymers based on 2,4-dcp (2,4-dichlorophenoxyacetate) and 4,4'-bpy (4,40 - bipyridine) ligands, *Journal of molecular structure.*, **1021**, 179 (2012).
9. Chen B., Wang L., Zapata F., Qian G., Lobkovsky T. B., Luminescent microporous metal–organic framework for the recognition and sensing of anions, *Journal of the American Chemical Society.*, **130**, 6718 (2008).
10. Li X., Zheng X., Jin L., Lu S., Qin W., Crystal Structure And Luminescence Of A Europium Coordination Polymer $\{[\text{Eu}(\text{M-Moba})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]1/2(4,4'\text{-Bpy})\}_\infty$, *J. mol. struct.*, **519**, 85 (2000).