

УДК 546.654:547.581

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ СОЛЕЙ ЛАНТАНОИДОВ С 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2024 г. М. А. Кискин¹, О. В. Конник², В. Ф. Шульгин^{2,*}, А. Н. Гусев²

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Крым

*e-mail: shuvic@gmail.com

Поступила в редакцию 27.02.2024 г.

После доработки 09.04.2024 г.

Принята к публикации 24.04.2024 г.

Синтезированы соединения трех типов: $[\text{LnL}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]$ ($\text{Ln} = \text{Nd (I), Sm (II), Eu (III)}$), $[\text{LnL}_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Gd (IV), Tb (V)}$) и $[\text{DyL}_2(\text{NO}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$ (VI) при взаимодействии нитрата соответствующего лантаноида с NaL ($\text{L}^- =$ анион 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты) в этаноле. Состав и строение I–VI исследованы методами элементного и термогравиметрического анализов, ИК-спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа (№ 2311578 (I), 2311579 (II), 2311580 (III), 2311581 (IV), 2311582 (VI)). Все соединения имеют одномерную полимерную структуру, в которой атомы металлов соединены мостиковыми карбоксилатными группами. За счет реализации π – π -взаимодействий и межмолекулярных контактов между цепочками формируется трехмерная супрамолекулярная структура.

Ключевые слова: карбоксилаты, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, лантаноиды, невалентные взаимодействия, рентгеноструктурный анализ.

DOI: 10.31857/S0132344X24080033, **EDN:** MRFOUG

Координационные соединения на основе трехвалентных катионов редкоземельных металлов вызывают большой интерес благодаря проявлению свойств молекулярных магнитов [1], узкополосной люминесценции [2–5] и протонной проводимости [6]. Металлорганические каркасы лантаноидов широко используются в дисплеях и осветительном оборудовании [7–11], люминесцентных термометрах [12], флуоресцентных датчиках, при защите от подделок и хранения информации [13–16]. При этом проявляются такие преимущества, как экологичность, энергосбережение, высокая эффективность и длительный срок службы [17]. Особое внимание при конструировании материалов данного типа уделяется органическому лиганду, его способности не только формировать кластер [18], но и образовывать межкластерные связи. Одним из подобных лигандов является 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (**HL**), склонная к реализации π – π -супрамолекулярных взаимодействий и разветвленной сети межмолекулярных контактов [19]. Анализ особенностей кристаллических структур 2,4-дихлорфеноксиацетатов f -элементов [20–24] и их способности реализовывать стэкинг-вза-

модействия позволил выделить несколько соединений, проявляющих данный тип межмолекулярного взаимодействия. В работах [23, 24] для построения супрамолекулярных структур вводили дополнительные бипиридиновые лиганды. При системном исследовании 2,4-дихлорфеноксиацетатов ряда лантаноидов, полученных из ДМФА, стэкинг-взаимодействие с участием ароматических систем не обнаружено [25]. Представляет интерес изучить состав и строение солей лантаноидов и 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, полученных из менее полярных растворителей, в первую очередь из водного этанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При выполнении работы использованы коммерчески доступные нитраты лантаноидов квалификации «х.ч.», 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (>99%) и этанол (96%) без дополнительной отчистки.

Синтез солей лантанидов и 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (общая методика). Исследуемые соединения получены взаимодействием

0.35 ммоль нитрата соответствующего лантаноида 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°C в течение 30 мин и оставляли охлаждаться до образования кристаллического вещества. Кристаллы отфильтровывали, промывали небольшим количеством этанола и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход продукта составил около 60% в расчете на соль лантаноида.

[NdL₃(C₂H₅OH)] (I). ИК (ν , см⁻¹): 3425, 1666, 1594, 1561, 1477, 1459, 1426, 1391, 1335, 1285, 1265, 1246, 1230, 1104, 1073, 1063, 1036, 940, 869, 838, 802, 769, 715, 698, 646, 603, 558, 466, 442, 407.

Найдено, %: С 36.37; Н 1.97.
Для C₂₆H₂₁O₁₀Cl₆Nd
вычислено, %: С 36.72; Н 2.48.

[SmL₃(C₂H₅OH)] (II). ИК (ν , см⁻¹): 3353, 1652, 1571, 1476, 1449, 1424, 1390, 1334, 1287, 1263, 1233, 1105, 1075, 1045, 937, 869, 839, 800, 767, 717, 696, 647, 605, 557, 468, 441.

Найдено, %: С 36.17; Н 2.71.
Для C₂₆H₂₁O₁₀Cl₆Sm
вычислено, %: С 36.46; Н 2.47.

[EuL₃(C₂H₅OH)] (III). ИК (ν , см⁻¹): 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, %: С 36.30; Н 2.63.

Для C₂₆H₂₁O₁₀Cl₆Eu
вычислено, %: С 36.39; Н 2.47.

[GdL₃(H₂O)] (IV). ИК (ν , см⁻¹): 3283, 1637, 1589, 1573, 1475, 1450, 1429, 1390, 1335, 1286, 1263, 1255, 1226, 1104, 1077, 1043, 926, 875, 838, 801, 716, 696, 647, 606, 556, 465, 439.

Найдено, %: С 34.21; Н 2.28.
Для C₂₄H₁₇O₁₀Cl₆Gd
вычислено, %: С 34.51; Н 2.05.

[TbL₃(H₂O)] (V). ИК (ν , см⁻¹): 3293, 1650, 1584, 1554, 1475, 1451, 1430, 1417, 1391, 1334, 1286, 1264, 1252, 1227, 1154, 1104, 1078, 1044, 956, 942, 864, 838, 802, 766, 716, 647, 606, 556, 475, 440, 414.

Найдено, %: С 34.46; Н 2.27.
Для C₂₄H₁₇O₁₀Cl₆Tb
вычислено, %: С 34.44; Н 2.05.

[DyL₂(NO₃)(C₂H₅OH)₂] (VI). ИК (ν , см⁻¹): 3407, 1650, 1585, 1577, 1554, 1507, 1479, 1454, 1434, 1398,

1338, 1286, 1273, 1253, 1225, 1161, 1123, 1107, 1074, 1034, 1027, 927, 878, 839, 805, 793, 768, 741, 713, 646, 593, 577, 558, 470, 450, 416.

Найдено, %: С 31.97; Н 2.67; N 1.80.

Для C₂₀H₂₂NO₁₁Cl₄Dy
вычислено, %: С 31.74; Н 2.93; N 1.85.

Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе EURO Vector 3000A. ИК-спектры записывали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Spectrum Two, снабженном приставкой однократно нарушенного полного внутреннего отражения (Perkin Elmer). Термогравиметрические исследования проводили на синхронном термическом анализаторе STA 6000 в атмосфере азота, скорость нагрева 10°C/мин.

РСА. Пригодные для рентгеноструктурного исследования кристаллы отобраны из основной массы полученного вещества. РСА монокристаллов проведен на дифрактометрах Bruker Smart APEX II (для I–III, V и VI) и Bruker D8 Venture (для IV), оборудованных CCD-детектором и источником монокроматического излучения (MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор) с использованием стандартных процедур [26]. Для всех структур введена полуэмпирическая поправка на поглощение [27]. В структурах I–IV наблюдается остаточная электронная плотность в ближайшем окружении атомов лантаноидов, что может быть обусловлено несовершенством коррекции поглощения и малыми размерами кристаллов игольчатой формой. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Расчеты проведены с использованием программ SHELX-2014/2015 [28] и Olex2 [29]. При решении структур использовались ограничения RIGU (в II для фрагмента O(4)–C(9)–C(10)–O(5) и ISOR (в II для атома O(8) и IV для атома O(7)). Атомы водорода генерированы геометрически и уточнены в модели "наездника", положение атома Н при атоме О молекулы этанола в I–III и VI фиксировалось ограничением AFIX 43, положение атомов Н в молекуле воды в V — AFIX 7. Геометрия полиэдров атомов металлов определена с использованием программы SHAPE 2.1 [30]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры приведены в табл. 1.

Координаты атомов, величины тепловых параметров и список всех отражений депонированы в Кембриджском банке структурных данных

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур для соединений I–VI

Параметр	Значение				
	I	II	III	IV	VI
Брутто-формула	C ₂₆ H ₂₁ O ₁₀ Cl ₆ Nd	C ₂₆ H ₂₁ O ₁₀ Cl ₆ Sm	C ₂₆ H ₂₁ O ₁₀ Cl ₆ Eu	C ₂₄ H ₁₇ O ₁₀ Cl ₆ Gd	C ₂₀ H ₂₂ NO ₁₁ Cl ₄ Dy
<i>M</i>	850.37	856.48	858.09	835.32	756.68
Размер кристалла, мм	0.1×0.01×0.01	0.12×0.01×0.01	0.4×0.05×0.05	0.25×0.08×0.02	0.3×0.01×0.01
<i>T</i> , К	150(2)	100(2)	100(2)	100	100
Пр. группа; <i>Z</i>	<i>P</i> 1; 2	<i>P</i> 1; 2	<i>P</i> 1; 2	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> ; 4	<i>C</i> 2/ <i>c</i> ; 4
<i>a</i> , Å	7.8856(6)	7.8287(9)	7.8044(7)	10.0979(10)	25.871(2)
<i>b</i> , Å	12.8511(9)	12.7987(15)	12.8035(9)	35.341(2)	10.8251(10)
<i>c</i> , Å	15.3511(14)	15.3489(18)	15.3632(12)	7.9104(6)	9.3742(8)
α , град	80.273(3)	80.250(4)	80.188(2)	90	90
β , град	77.621(3)	77.618(3)	77.613(3)	96.800(2)	98.339(3)
γ , град	87.484(3)	87.350(3)	87.271(2)	90	90
<i>V</i> , Å ³	1497.6(2)	1480.4(3)	1477.4(2)	2803.1(4)	2597.6(4)
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	1.886	1.921	1.929	1.969	1.935
μ , мм ⁻¹	2.324	2.581	2.722	2.978	3.347
Область сбора данных по θ , град	1.94–26.73	2.29–28.28	2.29–28.28	2.03–33.14	2.91–30.51
Диапазоны <i>hkl</i> индексов	$-9 \leq h \leq 9$	$-10 \leq h \leq 9$	$-10 \leq h \leq 10$	$-16 \leq h \leq 18$	$-27 \leq h \leq 34$
	$-16 \leq k \leq 12$	$-17 \leq k \leq 17$	$-17 \leq k \leq 14$	$-53 \leq k \leq 50$	$-9 \leq k \leq 15$
	$-19 \leq l \leq 16$	$-20 \leq l \leq 20$	$-20 \leq l \leq 19$	$-12 \leq l \leq 12$	$-11 \leq l \leq 13$
Число измеренных/независимых отражений	9783/6116	12015/7237	13683/7264	32330/10031	6999/3803
Число отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	3986/389	5398/388	6616/389	8249/371	3335/171
<i>R</i> _{int}	0.0639	0.0610	0.0490	0.0590	0.0292
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.5438/0.7461	0.5391/0.7461	0.4506/0.7466	0.3914/0.7465	0.5278/0.7465
<i>S</i>	1.083	1.032	1.051	1.094	1.038
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ ($I \geq 2\sigma(I)$)	0.0690, 0.0896	0.0692, 0.1074	0.0474, 0.1255	0.0542, 0.1129	0.0290, 0.0559
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (все значения)	0.1226, 0.1032	0.0996, 0.1177	0.0517, 0.1292	0.0717, 0.1198	0.0364, 0.0585
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, е/Å ³	-2.316/1.884	-3.358/3.035	-4.999/3.223	-5.798/2.650	-0.932/0.865

(CCDC № 2311578 (I), 2311579 (II), 2311580 (III), 2311581 (IV), 2311582 (VI); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>).

Изоструктурность соединений V и IV определена на основании анализа параметров элементарной ячейки для монокристалла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На термограмме образцов I–III в диапазоне температур от 90 до 140°C происходит уменьшение массы на 4–5%, сопровождающееся эндотермическим эффектом на кривой ДСК. Это достаточно хорошо согласуется с потерей одной

молекулы этанола (теоретический расчет 5.4%). Соединения стабильны до температуры 185°C. Для комплексов IV и V потеря 3% массы происходит в диапазоне температур 120–155°C, что соответствует потере внутрисферной молекулы воды. Удаление молекулы этанола, входящей в состав комплекса VI, происходит в интервале температур 30–80°C. При более высокой температуре наблюдается медленная потеря массы, область термической стабильности вещества отсутствует.

В ИК-спектрах исследуемых карбоксилатов при координации аниона кислоты катионом лантаноида наблюдается смещение в низкочастот-

ную область полосы, которую можно приписать ассиметричным валентным колебаниям карбоксилат-аниона (область от 1594 до 1554 см^{-1}). Симметричные колебания карбоксилат-аниона проявляются в диапазоне 1477–1418 см^{-1} . При этом наблюдается расщепление на две полосы поглощения каждого из валентных колебаний. Разность частот $\Delta\nu = \nu_{\text{ас}} - \nu_{\text{с}} = 130\text{--}170 \text{ см}^{-1}$ характерна для хелатирующей функции карбоксилат-аниона. Полосы поглощения валентных ассиметричных и маятниковых колебаний группировки Ag–O–C лежат в области 1287–1225 см^{-1} . Серию полос в области частот 1107–1034 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям группы Ag–O–C, а также к колебаниям связи хлор–углерод бензольного кольца (сильная полоса в диапазоне 1073–1078 см^{-1}). Многочисленные полосы поглощения в области 900–760 см^{-1} характерны для плоскостных и внеплоскостных деформационных колебаний связей углерод–водород бензольного кольца. Широкие полосы с максимумами поглощения в диапазоне 3425–3293 см^{-1} отнесены к валентным колебаниям связанной OH-группы молекул этанола и воды.

В ИК-спектре образца VI отсутствует очень сильная полоса поглощения в области 1400–

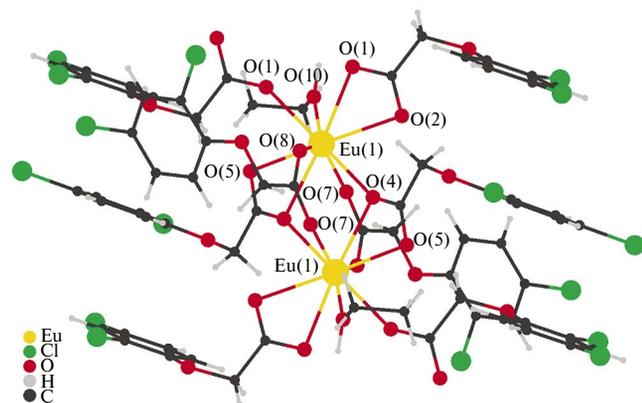


Рис. 1. Центросимметричный димерный фрагмент полимерной цепи в III (показаны разные способы координации карбоксилат-аниона).

1350 см^{-1} . При этом проявляются новые, не характерные для других соединений, полосы — 1507, 1273, 1027 и 793 см^{-1} , что свидетельствует в пользу координации нитрат-аниона катионом металла [31].

Рентгеноструктурные исследования полученных образцов показали, что все соединения являются одномерными полимерами, которые можно разделить на три структурные группы. В первую входят изоструктурные координационные полимеры неодима, самария и европия. В каждом из них одномерный полимер состоит из димерных повторяющихся звеньев $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$, соединенных друг с другом (рис. 1). Карбоксилатные лиганды демонстрируют два типа координации: мостиковый бидентатный и тридентатный хелатно-мостиковый. Таким образом, наблюдается отличие в способе координации одного карбоксилат-аниона по сравнению с аквакомплексом неодима с 2,4-дихлорфеноксиацетат-анионом [21], в котором он проявляет бидентатную функцию. Молекула этанола дополняет координационное число центрального атома до 9. Координационный полиэдр соответствует одношапочной тетрагональной антипризме. Основные длины связей в координационном полиэдре и расстояния между центральными атомами в I–VI приведены в табл. 2. Сокращение расстояния между катионами металлов связано с уменьшением радиуса иона в ряду лантаноидов.

В координационных полимерах гадолиния IV и тербия V девятое место занято молекулой воды (рис. 2). При сохранении тридентатной хелатно-мостиковой функции двух карбоксилат-анионов третий проявляет бидентатную функцию. Геометрия координационного полиэдра соответствует одношапочной тетрагональной антипризме. Несмотря на уменьшение радиусов ионов металлов, расстояние, между центральными атомами увеличивается. Это связано с заменой бидентатно-мостиковой на бидентатную функцию третьего лиганда.

Таблица 2. Основные длины связей, расстояния между центральными атомами (Å) в I–VI

Связь	I	II	III	IV	VI
Ln–O($\eta_1\mu$ -O ₂ CR)	2.413(5)–2.578(5)	2.392(5)–2.539(5)	2.386(3)–2.526(3)	2.374(4)–2.487(4)	
Ln–O($\eta_1\mu$ -O ₂ CR/ $\eta_1\mu$ -O ₂ NO)				2.393(4), 2.464(4)	2.494(2)
Ln–O(μ -O ₂ CR)	2.393(4), 2.567(5)	2.357(5), 2.553(5)	2.347(3), 2.527(3)		2.254(2), 2.3490(18)
Ln–O(C ₂ H ₅ OH/ H ₂ O)	2.481(5)/-	2.443(5)/-	2.433(3)/-	-/2.438(5)	2.3882(19)/-
Ln...Ln	4.0419(10), 4.1811(10)	4.0113(9), 4.1522(9)	3.9996(5), 4.1425(5)	4.064(4)	4.8905(6)

Соединение диспрозия VI кардинально отличается составом от вышеописанных. Координационный полиэдр центрального атома имеет геометрию квадратной антипризмы с координационным числом центрального атома, равным 8 (рис. 3). Два карбоксилат-аниона выполняют бидентатно-мостиковую функцию, нитрат-анион координирован бидентатно. Два остальных места в координационном полиэдре заняты молекулами этанола. Все это приводит к увеличению расстояния между катионами диспрозия до 4.890 Å.

Координационный полимер имеет линейное зигзагообразное строение.

Отличительной особенностью кристаллической структуры исследуемых соединений является наличие внутрицепочных $\pi\cdots\pi$ -взаимодействий (стэкинг) в I–III и межцепочечных $\pi\cdots\pi$ -контактов во всех соединениях, приводящих к формированию слоистой (для I–IV) или трехмерной (для VI) супрамолекулярной структуры (рис. 4–6). Параметры стэкинг-взаи-

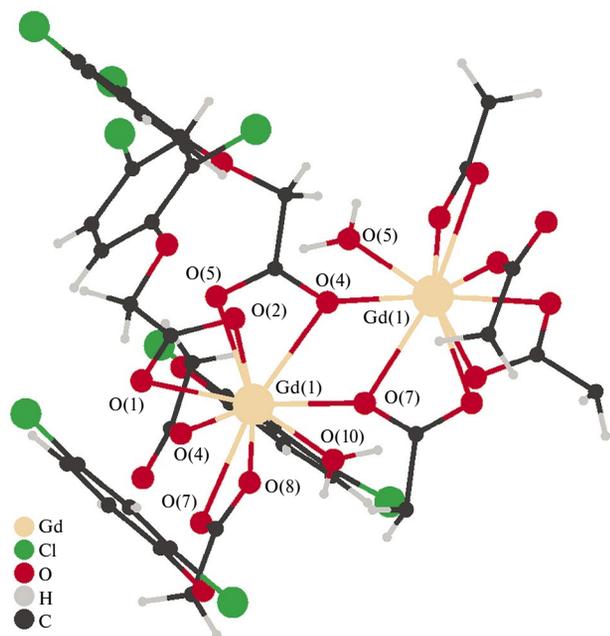


Рис. 2. Фрагмент полимерной цепи в IV (показаны разные способы координации карбоксилат-аниона).

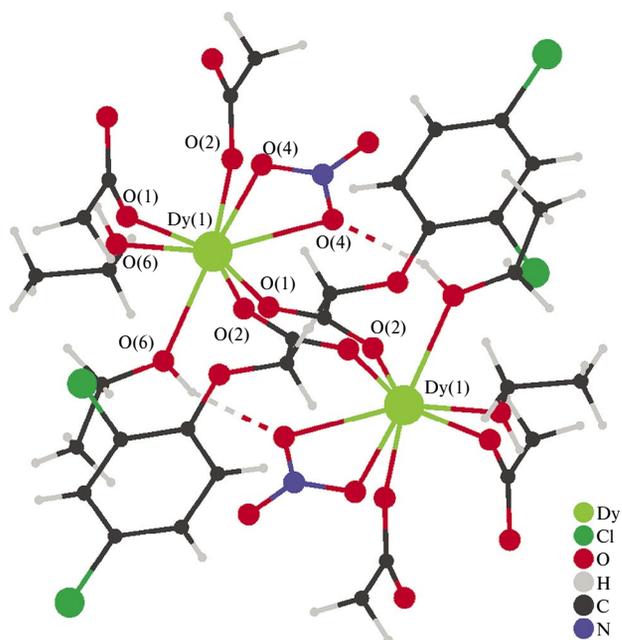


Рис. 3. Фрагмент полимерной цепи в VI.

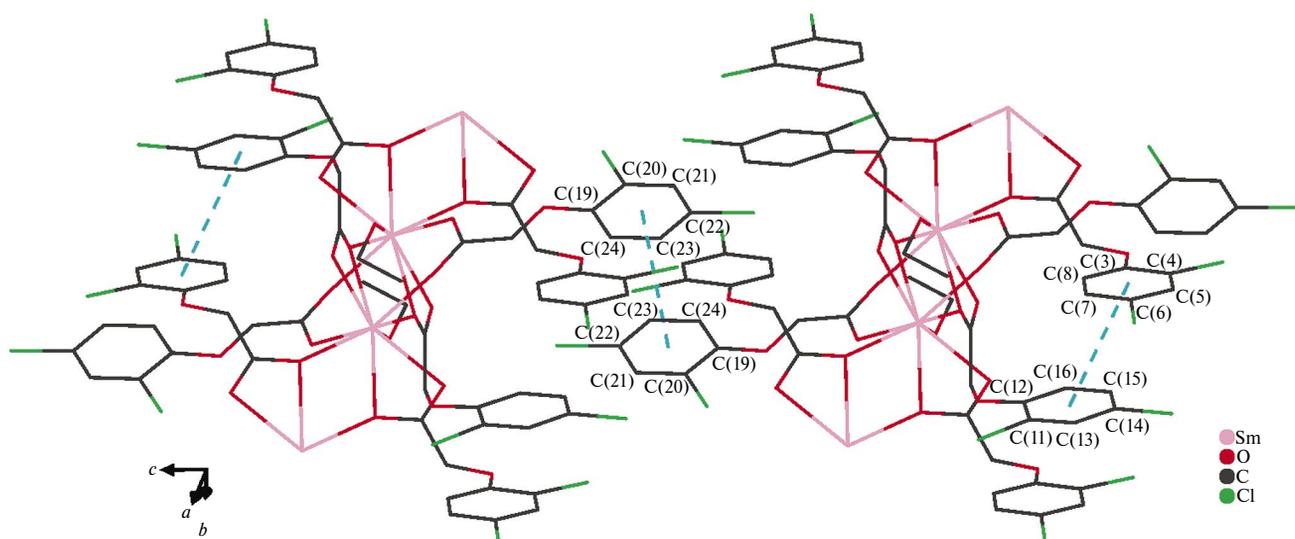


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки II (пронумерованы атомы углерода бензольных колец, связанных $\pi\cdots\pi$ -взаимодействиями).

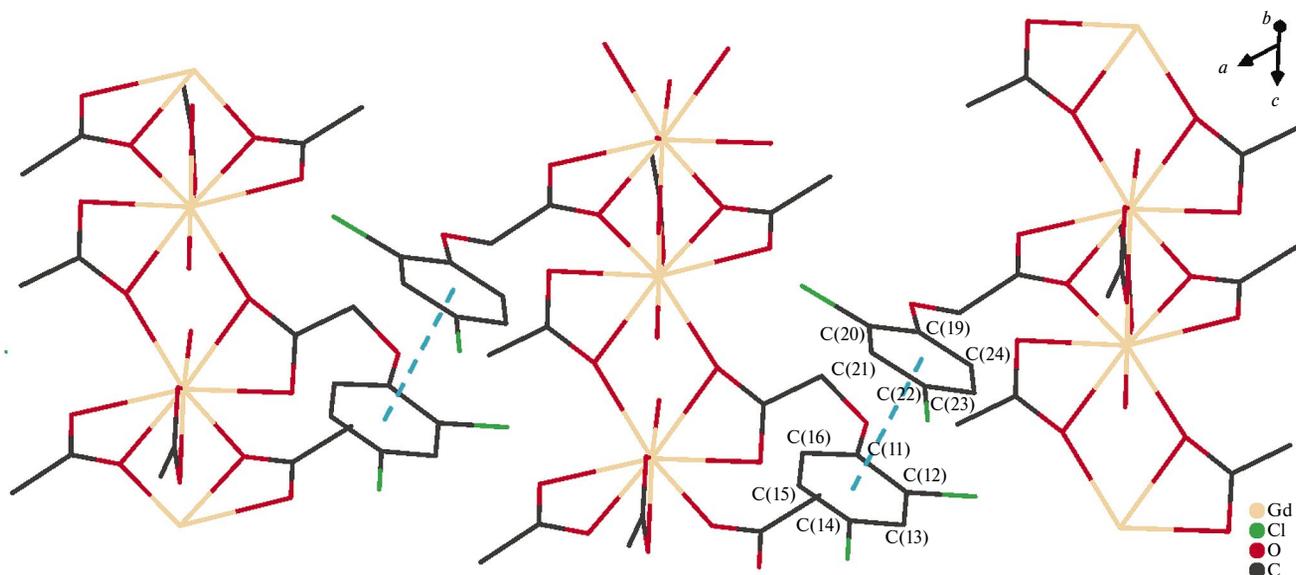


Рис. 5. Фрагмент кристаллической упаковки IV (пронумерованы атомы углерода бензольных колец, связанных π...π-взаимодействиями).

модействий приведены в табл. 3. Дополнительно кристаллическая структура соединений обусловлена контактами С–Cl...л для I–III и С–Н...л для VI (табл. 4) и Н-связями О–Н...О для всех, С–Н...О для I–III и IV и С–Н...Cl для I–III (табл. 5).

Таблица 3. Параметры π...π-взаимодействий в кристаллических структурах I–VI (Cg_i — центроид фенильного цикла; Cg –Perp — кратчайшее расстояние от Cg_i до j -плоскости соседнего цикла, α — угол между вектором Cg_i – Cg_j и нормалью к j -плоскости, сдвиг — расстояние между Cg_i и перпендикулярной проекцией Cg_j на i -плоскость)

Взаимодействие Cg_i ... Cg_j (элемент симметрии)	Cg_i ... Cg_j , Å	Cg –Perp, Å	α , град	Сдвиг, Å
I				
$Cg(C3-C8)$... $Cg(C11-C16)$ (1– x , 1– y , 1– z)	3.893(5)	3.376(4)	3.5(4)	1.804
$Cg(C19-C24)$... $Cg(19-C24)$ (1– x , 1– y , – z)	3.905(5)	3.621(4)	0	1.463
II				
$Cg(C3-C8)$... $Cg(C11-C16)$ (1– x , 1– y , 1– z)	3.874(5)	3.355(3)	3.7(4)	1.760
$Cg(C19-C24)$... $Cg(19-C24)$ (1– x , 1– y , 2– z)	3.899(5)	3.599(3)	0	1.499
III				
$Cg(C3-C8)$... $Cg(C11-C16)$ (1– x , 1– y , 1– z)	3.865(3)	3.347(2)	3.6(2)	1.766
$Cg(C19-C24)$... $Cg(19-C24)$ (1– x , 1– y , 2– z)	3.898(3)	3.600(2)	0	1.496
IV				
$Cg(C11-C16)$... $Cg(C19-C24)$ (–1+ x , y , 1+ z)	3.631(9)	3.571(2)	8.0(3)	0.236
VI				
$Cg(C3-C8)$... $Cg(C3-C8)$ (1/2– x , 3/2– y , 1– z)	3.7152(16)	3.3628(11)	0.02(13)	1.579

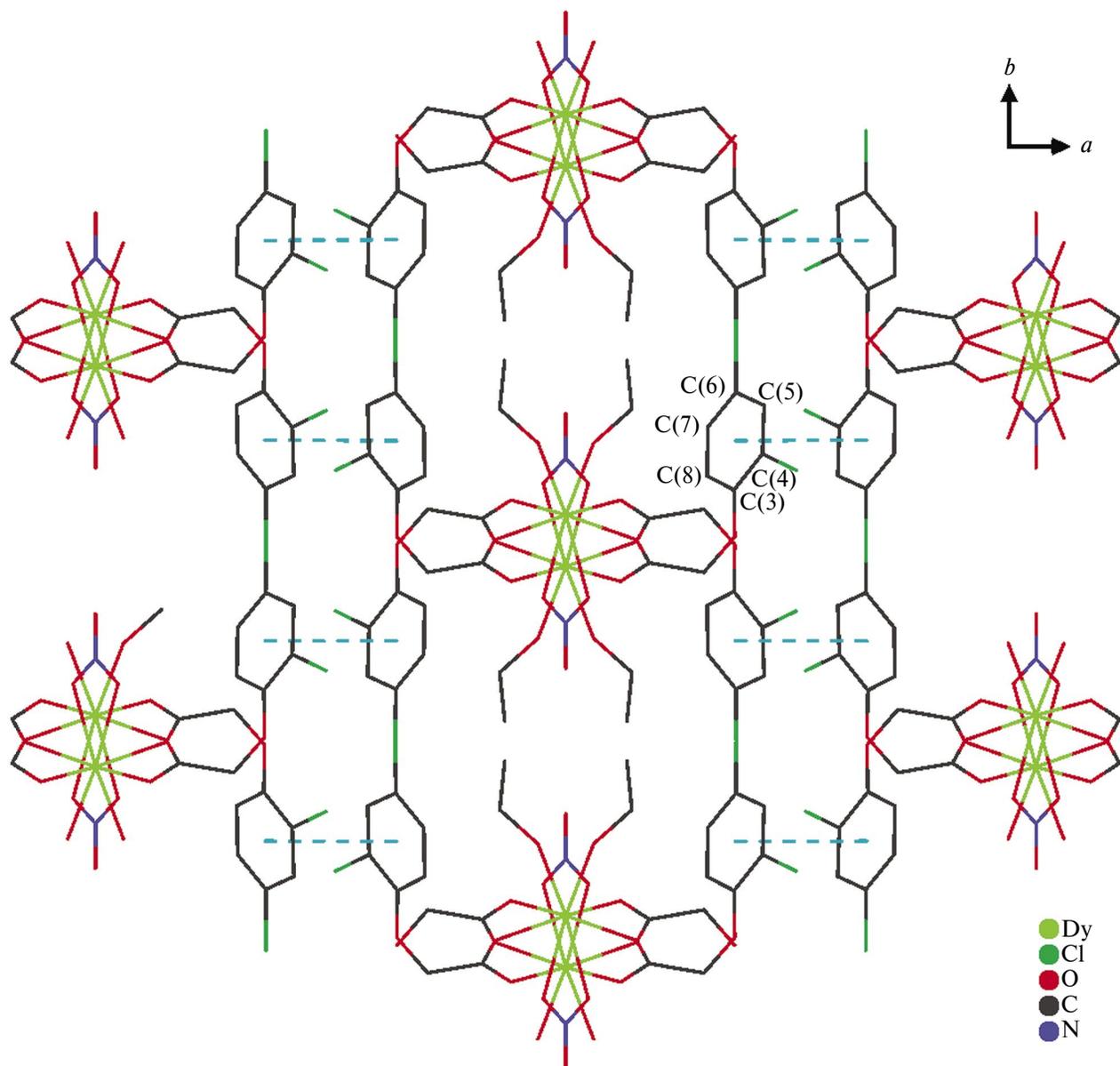


Рис. 6. Фрагмент кристаллической упаковки VI (пронумерованы атомы углерода бензольных колец, связанных π...π-взаимодействиями).

Таким образом, показано, что взаимодействие нитратов неодима(III), самария(III), европия(III), гадолиния(III), тербия(III) и диспрозия(III) с натриевой солью дихлорфеноксиуксусной кислоты (HL) в этаноле в одинаковых условиях приводит к кристаллизации 1D-полимеров, состав и строение которых определяется радиусом иона металла: $[\text{LnL}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), $[\text{LnL}_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$) и $[\text{DyL}_2(\text{NO}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2]$. На исследованной серии соединений показано, как уменьшение радиуса иона металла от неодима(III) к диспрозию(III) определяет изменение

его координационного окружения в результате конкуренции анионов и нейтральных молекул. Сначала две молекулы этанола в I–III замещаются на две меньшие по размеру молекулы воды в IV и V, и при переходе к IV молекулы этанола опять же находятся в координационной сфере металла в результате замещения одного из карбоксилат-анионов на нитрат-анион, способствующего стерической доступности координационных позиций при атоме диспрозия.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Таблица 4. Параметры Y–X...л-взаимодействий в кристаллической упаковке I–VI (Cg_i — центроид фенильного цикла; X/Y...Cg — расстояние от центроида до атома, X–Perp — кратчайшее расстояния от атома X до плоскости цикла, γ — угол между вектором Cg_i –X и нормалью к i -плоскости, Y–X...Cg — угол)

Взаимодействие	X...Cg, Å	X–Perp, Å	γ , град	Y–X...Cg, град	Y...Cg, Å
I					
C–C12...Cg(C11–C16) (2–x, 1–y, 1–z)	3.718(4)	3.479	20.67	77.6(3)	3.752(9)
C–C14...Cg(C3–C8) (1–x, 1–y, 1–z)	3.757(4)	3.338	25.59	68.3(3)	3.507(10)
C–C14...Cg(C19–C24) (x, 1+y, z)	3.543(4)	3.499	9.07	113.2(3)	4.523(11)
II					
C–C12...Cg(C11–C16) (–x, 1–y, 1–z)	3.728(4)	3.479	21.05	76.7(3)	3.736(10)
C–C14...Cg(C3–C8) (1–x, 1–y, 1–z)	3.765(4)	3.362	26.76	67.4(3)	3.489(10)
C–C14...Cg(C19–C24) (x, –1+y, z)	3.514(4)	3.470	9.05	113.7(3)	4.513(10)
III					
C–C12...Cg(C11–C16) (–x, 1–y, 1–z)	3.742(2)	3.486	21.28	76.09(17)	3.730(5)
C–C14...Cg(C3–C8) (1–x, 1–y, 1–z)	3.770(2)	3.364	26.84	67.23(17)	3.488(5)
C–C14...Cg(C19–C24) (x, –1+y, z)	3.515(2)	3.468	9.33	112.78(18)	4.489(5)
IV					
C9–H...Cg(C3–C8) (1–x, 1–y, 1–z)	2.68	2.67	6.30	147	3.556(3)

Таблица 5. Параметры H-связей в кристаллах I–VI

Контакт D–H...A	Расстояние, Å			Угол D–H–A, град
	D–Y	D...A	H...A	
I				
O(10)–H(10)...O(8) (1+x, y, z)	0.95	1.89	2.824(7)	166
C(2)–H(2B)...O(5) (1–x, 1–y, 1–z)	0.99	2.49	3.356(9)	147
C(16)–H(16)...Cl(6) (1–x, 1–y, –z)	0.95	2.83	3.691(9)	152
C(18)–H(18A)...Cl(6) (1–x, 1–y, –z)	0.99	2.81	3.608(8)	138
C(25)–H(25B)...O(7)	0.99	2.59	3.260(10)	125
C(26)–H(26B)...O(5) (1–x, 1–y, 1–z)	0.98	2.43	3.231(11)	139
II				
O(10)–H(10)...O(8) (–1+x, y, z)	0.95	1.90	2.845(7)	171
C(2)–H(2A)...O(5) (1–x, 1–y, 1–z)	0.99	2.48	3.350(10)	146
C(16)–H(16)...Cl(6) (1–x, 1–y, 2–z)	0.95	2.80	3.664(9)	152
C18–H18B...Cl6 (1–x, 1–y, 2–z)	0.99	2.80	3.599(8)	138
C(25)–H(25A)...O(7)	0.99	2.55	3.207(10)	124
C(26)–H(26B)...O(5) (1–x, 1–y, 1–z)	0.98	2.40	3.203(11)	139
III				
O(10)–H(10)...O(8) (–1+x, y, z)	0.95	1.89	2.829(4)	169
C(2)–H(2A)...O(5) (1–x, 1–y, 1–z)	0.99	2.46	3.327(5)	146
C(16)–H(16)...Cl(6) (1–x, 1–y, 2–z)	0.95	2.81	3.660(5)	150
C(18)–H(18B)...Cl(6) (1–x, 1–y, 2–z)	0.99	2.81	3.602(4)	137
C(25)–H(25A)...O(7)	0.99	2.56	3.207(6)	123
C(26)–H(26A)...O(5) (1–x, 1–y, 1–z)	0.98	2.38	3.192(6)	139
IV				
O(10)–H(10A)...O(2) (x, 1/2–y, –1/2+z)	0.89	1.95	2.705(8)	142
O(10)–H(10B)...O(1) (x, 1/2–y, 1/2+z)	0.89	2.40	3.180(9)	147
C(10)–H(10C)...O(5) (x, 1/2–y, 1/2+z)	0.97	2.59	3.001(8)	106
C(18)–H(18A)...O(8) (x, 1/2–y, –1/2+z)	0.97	2.57	3.050(9)	111
VI				
O(6)–H(6)...O(4) (x, 1–y, –1/2+z)	0.84	2.04	2.844(3)	159

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ЦКП ФМИ ИОНХ РАН за пользование рентгеновскими дифрактометрами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hou S.L., Dong J., Tang M.H. et al. // *Anal. Chem.* 2019. V. 91. P. 5455.
- Wen G.X., Wu Y.P., Dong W.W. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 10114.
- Yan W., Wang L., Yangxiao K. et al. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 4518.
- Wei J.H., Yi J.W., Han M.L. et al. // *Chem. Asian J.* 2020. V. 14. P. 3694.
- Zeng M.H., Yin Z., Tan Y.X. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 4680.
- Zhou L.J., Deng W.H., Wang Y.L. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 6271.
- Kim T.H., White A.R., Sirdarta J.P. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 33102.
- Chen D., Xu W., Zhou Y. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2017. V. 5. P. 738.
- Fan Y., Guo X., Zhang Y. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 31863.
- Ji W.-Q., Zhang Q.-H., Wang C.-F. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. P. 11700.
- Shang M., Li C., Lin J. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 1372.
- Zhao D., Rao X., Yu J. et al. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 11193.
- Andres J., Hersch R.D., Moser J.-E. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2014. V. 24. P. 5029.
- De Bastiani M., Saidaminov M., Dursun I. et al. // *Chem. Mater.* 2017. V. 29, P. 3367.
- Lin J., Lai M., Dou L. et al. // *Nat. Mater.* 2018. V. 17. P. 261.
- Kang X.M., Hu H.S., Wu Z.L. et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 16610.
- D'Andrade B.W., Forrest S.R. // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. P. 1585.
- Ouchi A., Suzuki Y., Ohki Y., Koizumi Y. // *Coord. Chem. Rev.* 1988. V. 92. P. 29.
- Smith G., Kennard C.H.L., White A.H. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1976. № 7. P. 791.
- Dendrinou-Samara C., Drosou D., Iordanidis L. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2002. V. 92. P. 156.
- Guo J., Liang W.J., Song W.D. // *Acta Crystallogr. E.* 2007. V. 63. P. 1595.
- Shi S.M., Chen Z.F., Liu L. // *J. Coord. Chem.* 2008. V. 61. P. 2725.
- Ma D., Qin L., Zhao H. et al. // *Synthetic Metals.* 2012. V. 162. P. 2282.
- Ma D., Lu K., Guo H. et al. // *J. Mol. Struct.* 2012. V. 1021. P. 179.
- Gusev A.N., Konnik O.V., Shul'gin V.F. et al. // *Polyhedron.* 2023. 116749.
- SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
- Krause L., Herbst-Irmer R., Stalke D. // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. V. 48. P. 1907.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2015. V. 42. P. 339.
- Ruiz-Martínez A., Casanova D., Alvarez S. // *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. P. 1291.
- Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Pt A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry.* Hoboken (New Jersey): John Wiley & Sons, Inc., 2009. P. 183.

Crystal Structure of Lanthanide Salts with 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid

M. A. Kiskin ^a, O. V. Konnik ^b, V. F. Shul'gin ^{b,*}, and A. N. Gusev ^b

^a Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^b Vernadsky Crimea Federal University, Simferopol, Crimea, Russia

*e-mail: shuvic@gmail.com

Compounds of three types, [LnL₃(C₂H₃OH)] (Ln = Nd (I), Sm (II), Eu (III)), [LnL₅(H₂O)] (Ln = Gd (IV), Tb (V)), and [DyL₂(NO₃)(C₂H₃OH)₂] (VI), were obtained by reactions of lanthanide nitrate with NaL (L⁻ = 2,4-dichlorophenoxyacetate anion) in ethanol. The composition and structure of complexes I–VI were investigated by elemental and thermogravimetric analysis, IR spectroscopy, and X-ray diffraction (nos. 2311578 (I), 2311579 (II), 2311580 (III), 2311581 (IV), 2311582 (VI)). All compounds have a one-dimensional polymer structure in which metal atoms are connected by bridging carboxylate groups. The π–π interactions and intermolecular contacts between the chains give rise to a three-dimensional supramolecular structure.

Keywords: carboxylates, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, lanthanides, noncovalent interactions, X-ray diffraction analysis

REFERENCES

1. Hou S.L., Dong J., Tang M.H. et al. // *Anal. Chem.* 2019. V. 91. P. 5455.
2. Wen G.X., Wu Y.P., Dong W.W. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 10114.
3. Yan W., Wang L., Yangxiao K. et al. // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 4518.
4. Wei J.H., Yi J.W., Han M.L. et al. // *Chem. Asian J.* 2020. V. 14. P. 3694.
5. Zeng M.H., Yin Z., Tan Y.X. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 4680.
6. Zhou L.J., Deng W.H., Wang Y.L. et al. // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 6271.
7. Kim T.H., White A.R., Sirdarta J.P. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 33102.
8. Chen D., Xu W., Zhou Y. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2017. V. 5. P. 738.
9. Fan Y., Guo X., Zhang Y. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 31863.
10. Ji W.-Q., Zhang Q.-H., Wang C.-F. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. P. 11700.
11. Shang M., Li C., Lin J. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 1372.
12. Zhao D., Rao X., Yu J. et al. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 11193.
13. Andres J., Hersch R.D., Moser J.-E. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2014. V. 24. P. 5029.
14. De Bastiani M., Saidaminov M., Dursun I. et al. // *Chem. Mater.* 2017. V. 29, P. 3367.
15. Lin J., Lai M., Dou L. et al. // *Nat. Mater.* 2018. V. 17. P. 261.
16. Kang X.M., Hu H.S., Wu Z.L. et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 16610.
17. D'Andrade B.W., Forrest S.R. // *Adv. Mater.* 2004. V. 16. P. 1585.
18. Ouchi A., Suzuki Y., Ohki Y., Koizumi Y. // *Coord. Chem. Rev.* 1988. V. 92. P. 29.
19. Smith G., Kennard C.H.L., White A.H. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1976. № 7. P. 791.
20. Dendrinou-Samara C., Drosou D., Iordanidis L. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2002. V. 92. P. 156.
21. Guo J., Liang W.J., Song W.D. // *Acta Crystallogr. E.* 2007. V. 63. P. 1595.
22. Shi S.M., Chen Z.F., Liu L. // *J. Coord. Chem.* 2008. V. 61. P. 2725.
23. Ma D., Qin L., Zhao H. et al. // *Synthetic Metals.* 2012. V. 162. P. 2282.
24. Ma D., Lu K., Guo H. et al. // *J. Mol. Struct.* 2012. V. 1021. P. 179.
25. Gusev A.N., Konnik O.V., Shul'gin V.F. et al. // *Polyhedron.* 2023. 116749.
26. SMART (control) and SAINT (integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
27. Krause L., Herbst-Irmer R., Stalke D. // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. V. 48. P. 1907.
28. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
29. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2015. V. 42. P. 339.
30. Ruiz-Martínez A., Casanova D., Alvarez S. // *Chem. Eur. J.* 2008. V. 14. P. 1291.
31. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Pt A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry.* Hoboken (New Jersey): John Wiley & Sons, Inc., 2009. P. 183.