

В.О. ТРУШ,¹ О.О. ЛІЦС,¹ Т.Ю. СЛИВА,¹ Я.О. ГУМЕНЮК,² В.М. АМІРХАНОВ¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії
(Вул. Льва Толстого, 12, Київ 01033)

² Національний університет біоресурсів і природокористування України,
Науково-навчальний інститут енергетики, автоматики і енергозбереження, кафедра фізики
(Вул. Героїв Оборони, 15, Київ 03041)

ДОСЛІДЖЕННЯ ПАРАМАГНІТНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ЛАНТАНОЇДІВ СКЛАДУ [LnL₃ · Phen] (L = CCl₃C(O)NP(O)(OCH₃)₂) МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПІЇ НА ЯДРАХ ¹H ТА ³¹P

УДК 543.5

Синтезовано ряд координаційних сполук лантаноїдів з диметил-*N*-трихлорацетиламідофосфатом HL (HL = CCl₃C(O)N(H)P(O)(OCH₃)₂, лігандом карбаціламідофосфатного (CAPh) типу складу [LnL₃ · Phen], де Phen – 1,10 фенантролін, Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er. Розчини ліганду HL та синтезованих на його основі комплексів в ацетоні досліджені методом ЯМР ¹H та ³¹P при кімнатній температурі 298 К. Оскільки хімічні зсуви сигналів ¹H мають псевдоконтактну природу, то ізотропні зсуви сигналів ³¹P вдалося розкласти на контактну та псевдоконтактну складові. Було встановлено існування у розчині сполук [LnL₃ · Phen] двох серій комплексів, що мають однакову будову координаційної сфери в межах кожної серії: Ln = Ce, Pr, Nd, Sm (L1) та Ln = Tb, Dy, Ho, Er (L2). Для цих комплексів було розраховано значення константи надтонкої взаємодії: 0,18 МГц (L1) та 0,13 МГц (L2).

Ключові слова: координаційні сполуки лантаноїдів, карбаціламідофосфати, ЯМР-спектроскопія, ізотропний хімічний зсув.

1. Вступ

Специфічні магнітні властивості йонів лантаноїдів (III) та ефекти, які вони індукують у ЯМР-спектрах координуваних до них органічних лігандів, роблять їх цінними об'єктами для застосування у ролі лантаноїд-зсуваючих реагентів (ЛЗР). Комплекси лантаноїдів (III), зокрема хелатного типу, використовуються як інструментарій у структурному аналізі з використанням ЯМР-спектроскопії [1, 2]. ЛЗР широко застосовують для вивчення будови органічних сполук, їх конформацій у розчині, енантіомерної чистоти, виявлення хіраль-

ності тощо [3]. Відомо, що йони Ln(III) можуть ізоморфно заміщувати йони Ca(II), тому парамагнітні катіони лантаноїдів можуть бути використані як магнітні та оптичні зонди для дослідження кальцій вмісних сполук [4]. Врешті-решт, хелати Ln(III) стають все більш важливими в медичних методах діагностики з використанням спінової ЯМР-візуалізації, в медичних діагностичних методах з використанням магнітно-резонансної томографії [5, 6]. З урахуванням вищезгаданого розробка методів оцінки структури лантанідних комплексів у розчині є важливою та актуальною [7]. Об'єктом проведених досліджень були внутрішньоконтактні координаційні сполуки лантаноїдів на основі ліганду карбаціламідофосфатного

© В.О. ТРУШ, О.О. ЛІЦС, Т.Ю. СЛИВА,
Я.О. ГУМЕНЮК, В.М. АМІРХАНОВ, 2019

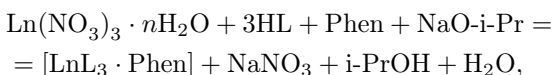
(КАФ, САРh) типу – диметил-N-трихлорацетиламідодифосфату ($\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$). Особливою перевагою КАФ-сполук порівняно з іншими хелатуючими оксиген-донорними лігандами, наприклад, β -дикетонами [8], є наявність у складі КАФ ліганду атомів фосфору – зручного ЯМР- ^{31}P зонду. Висока спорідненість цих лігандів до йонів лантаноїдів (III), синтетична можливість введення різних за стеричними характеристиками та електронною будовою замісників біля функціонального хелатуючого фрагменту $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})=$ призвела до систематичного вивчення комплексів лантаноїдів з КАФ лігандами [9–15]. У представленій роботі було синтезовано та досліджено методом ЯМР-спектроскопії на ядрах ^1H та ^{31}P два ряди координаційних сполук лантаноїдів з диметил-N-трихлорацетиламідодифосфатом (HL) складу $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}]$, де $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Yb}$. У складі комплексів ліганд перебуває у депротонованому стані (L), див. схему синтезу.

2. Методи дослідження

Синтезовані координаційні сполуки ідентифіковано на підставі аналізу на вміст металу [16] та ІЧ-спектроскопічно (ІЧ-спектри записані в діапазоні $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ на фур'є-спектрофотометрі FT-IR Spectrum BX-II, Perkin Elmer, зразки готували у вигляді таблеток з бромідом калію (о.с.ч.)). ^1H ЯМР спектри (розчини в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) та ^{31}P ЯМР спектри ацетонових розчинів записували на AVANCE 400 Bruker NMR спектрометрі за температури 298 К.

3. Експериментальні результати та їх обговорення

Диметил-N-трихлорацетиламідодифосфат (HL) та його натрієва сіль (NaL) були синтезовані та ідентифіковані згідно з роботою [17], комплекси лантаноїдів складу $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}]$ – відповідно до [18–20]. Загальна схема синтезу комплексів така:



де HL – молекулярна форма ліганду ($\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$); L – депротонована форма ліганду ($\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{N}^-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$); Phen – 1,10-фенантролін; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm},$

Tb, Dy, Ho, Er; NaO-i-Pr – ізопропілат натрію; i-PrOH – ізопропіловий спирт.

Для сполук складу $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}]$ в кристалічному стані реалізуються два типи координаційного оточення центрального атома: викривлена двошарпкова тригональна призма (ДТП) та викривлена квадратна антипризма (АП) [21].

4. ЯМР-спектроскопічні дослідження

В табл. 1 наведено хімічні зсуви (δ , м.ч.) у спектрах ЯМР ^1H (розчин в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) та ^{31}P (розчин в $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) комплексів складу $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}]$. У спектрах ЯМР ^1H комплексів для $\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$ та Yb спостерігаються по одному сигналу від метильних протонів у вигляді дублетів (d), тоді як для комплексних сполук інших лантаноїдів сигнал метильних протонів фіксується у вигляді уширеного синглету. У спектрах ЯМР ^{31}P (див. табл. 1) ацетонових розчинів комплексів спостерігається один синглет, що свідчить про магнітну еквівалентність всіх атомів фосфору в молекулі.

В табл. 2 наведено величини ізотропних хімічних зсувів фосфору та протонів (Δ^{P} та Δ^{H} відповідно), які дорівнюють різниці хімічних зсувів у спектрах ЯМР між парамагнітною та аналогічною діамангнітною комплексною сполукою [22].

Як відомо, ізотропний зсув являє собою ядерні резонансні зрушення, що виникають внаслідок двох різних взаємодій: “контактної” надчутливої взаємодії Фермі та електронно-ядерної “дипольної” або “псевдоконтактної” взаємодії. Сумарний ізотропний зсув, що спостерігається – це алгебраїчна сума зсувів, спричинених контактним ($\Delta\nu_c$) і псевдоконтактним $\Delta\nu_{pc}$ механізмом: $\Delta\nu_i = \Delta\nu_c + \Delta\nu_{pc}$. Контактний, або скалярний, внесок у ізотропний зсув зумовлений делокалізацією густини неспареного електрону на резонуючому ядрі та прямо пропорційний до значення квадрата електронної хвильової функції на досліджуваному конкретному ядрі. Для розрахунку контактного зсуву Роубен та Фіат [16] запропонували таке рівняння:

$$\Delta_c = \frac{\Delta\nu_c}{\nu_0} = \frac{2\pi\mu_B J(J+1)g(g-1)}{3kT\mu_N} \cdot \frac{A}{h}, \quad (1)$$

де μ_B – електронний магнетон Бора; J – повний момент кількості руху електронів ([19]); g – електронний фактор Ланде; μ_N – ядерний магнетон Бора; k – стала Больцмана; T – абсолютна

Таблиця 1. Хімічні зсуви (δ , м.ч.) в спектрах ^1H та ^{31}P -ЯМР комплексних сполук лантанодів складу $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}]$

Ln	^{31}P		^1H					
			Тип протона у L		Тип протона у 1,10-Phen			
			-CH ₃		H _a	H _b	H _c	H _d
	δ , м.ч.	$\delta_{\text{La}} - \delta_{\text{Ln}}$ (Δ), м.ч.	δ , м.ч.	$\delta_{\text{La}} - \delta_{\text{Ln}}$ (Δ), м.ч.	δ , м.ч.	δ , м.ч.	δ , м.ч.	δ , м.ч.
La	-9,81	-	3,48(d)	-	9,77(d)	7,97(dd)	8,67(d)	8,1(s)
Ce	29,3	-39,11	5,33(d)	-1,85		7,84, 7,34, 6,29		
Pr	60,1	-69,91	7,66(d)	-4,18		5,63, 3,76, 3,29, 2,79		
Nd	50,8	-60,61	4,71(d)	-1,23	8,21	7,45	6,77	7,74
Sm	10,7	-20,51	3,80	-0,32	9,07	7,87	8,63	8,08
Tb	-88,8	78,99	19,54	-16,06		-1,48, -3,62		
Dy	29,8	-39,61	33,84	-30,36		-19,65, -23,31		
Ho	-81	71,19	10,56	-7,08		16,24, -0,31, -5,32, -42,5		
Er	-127,84	118,03	-0,23	3,71		13,6, 12,6		
Tm	-82,36	72,55	4,61	-1,13		11,64, 7,78		
Yb	-16,38	6,57	1,55(d)	1,93		13,05, 12,7, 11,7		

Таблиця 2. Ізотропні хімічні зсуви ЯМР ^1H та ^{31}P комплексних сполук лантанодів складу $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}]$, $T = 298 \text{ K}$

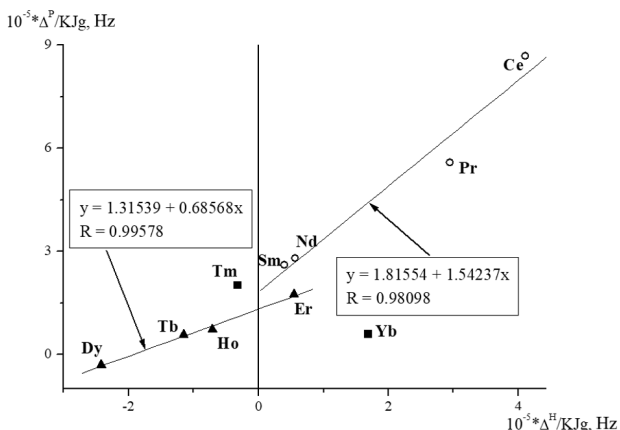
Ln	C_J^*	$10^6 \Delta^{\text{H}}$	$10^6 \Delta^{\text{P}}$	$10^{-4} \frac{\Delta^{\text{H}}}{\text{KJg}}$, Гц	$10^{-4} \frac{\Delta^{\text{P}}}{\text{KJg}}$, Гц	10^8TKJg , Гц ^{-1}K
Ce	-11,8	-1,85	-39,11	4,10644	8,68123	-1,32
Pr	-20,7	-4,18	-69,91	2,94621	5,57867	-4,157
Nd	-8,02	-1,23	-60,61	0,56514	2,78481	-6,377
Sm	0,94	-0,32	-24,65	0,40414	3,1776	-2,32
Tb	-157,5	-16,06	73,99	-1,15003	0,52983	40,917
Dy	-187	-30,36	-39,61	-2,41699	-0,31534	36,804
Ho	-71,2	-7,08	63,19	-0,70977	0,63348	29,227
Er	58,8	3,71	118,03	0,54696	1,7401	19,874
Tm	95,3	-1,13	72,55	-0,31211	2,00388	10,608
Yb	39,2	1,93	6,57	1,69308	0,57635	3,34

* C_J – константа Бліні (Bleaney factor), $C_J = g^2 J(J+1)(2J-1)(2J+3) \langle J || \alpha || J \rangle$, [23–25].

температура; A/h – константа надтонкої взаємодії (НТВ), Гц.

Контактний внесок для зв'язаного у комплекс ліганду можливий лише при ковалентному характері зв'язку метал–ліганд. Отже, величина константи НТВ відображає долю ковалентності у зв'язуванні. Псевдоконтактний (дипольний) зсув, $\Delta\nu_{pc}$ – просторова взаємодія між ядрами ліган-

ду та неспареними електронами на йоні металу [26]. Його величина залежить від геометрії оточення центрального атома, а не від типу зв'язку. Дипольні зсуви мають місце лише для комплексів з магнітною анізотропією (тому, наприклад, для магнітоізотропних октаедричних комплексів Ni (II) та тетраедричних Co (II) $\Delta\nu_{pc} = 0$). Для більшості координаційних сполук обидва внески є визна-



Графік залежності Δ^P/KJg від Δ^H/KJg для сполук $[LnL_3 \cdot Phen]$ при 298 К

чальними у ізотропний зсув, проте у випадку лантанідних – неспарені електрони знаходяться у глибоко лежачих $4f$ -орбіталах, тому їх делокалізація на лігандах (а отже, і $\Delta\nu_c$) є дуже незначною.

В основі методики для одержання значення скалярю константи НТВ лежить припущення, що він не повинен суттєво змінюватися в ряду ізоморфних комплексів лантанойдів з однаковими лігандами [27]. Рівняння для розрахунку константи НТВ A/h виводиться зі співвідношення псевдоконтактних зсувів для двох різних ядер в одному комплексі (наприклад, для ядер фосфору та протонів у досліджуваних комплексах):

$$\Delta_{pc}^P : \Delta_{pc}^H = \frac{3 \cos^2 \theta_P - 1}{r_P^3} : \frac{3 \cos^2 \theta_H - 1}{r_H^3} = R, \quad (2)$$

де r_i – довжина вектора r_i між парамагнітним йоном та ядром P або H; θ_i – кут між r_i та головною магнітною віссю комплексу.

Це співвідношення не залежить від вибраного лантанойду та є функцією лише структурних параметрів θ та r , отже стало для ізоморфної серії комплексів:

$$\Delta_{pc}^P = R \Delta_{pc}^H. \quad (3)$$

Якщо вважати контактний зсув для протонів лігандів несуттєвим, то для ізотропного зсуву на ядрі ^{31}P маємо (при $\Delta^H = \Delta_{pc}^H$):

$$\Delta^P = \Delta_c^P + \Delta_{pc}^P = \Delta_c^P + R \Delta_{pc}^H = \Delta_c^P + R \Delta^H, \quad (4)$$

де Δ^P і Δ^H – ізотропні хімічні зсуви фосфору та протонів відповідно. Перепишучи рівняння (1) у спрощеному вигляді, позначивши

$$\frac{2\pi\mu_B J(J+1)g(g-1)}{3kT\mu_N} = KJg,$$

одержимо вираз для контактного зсуву:

$$\Delta_c^P = KJg \cdot \frac{A}{h}. \quad (5)$$

Підставляючи (5) в (4), одержуємо кінцевий вираз:

$$\Delta^P = \Delta_c^P + R \Delta^H = KJg \cdot \frac{A}{h} + R \Delta^H,$$

$$\frac{\Delta^P}{KJg} = \frac{A}{h} + R \frac{\Delta^H}{KJg}.$$

Таким чином, графік залежності величини Δ^P/KJg від Δ^H/KJg для ряду ізоморфних комплексів повинен мати прямулінійний вигляд, причому тангенс кута нахилу чисельно дорівнює R , а перетин із віссю OY дає величину константи НТВ (Γ_{Π}).

Залежність Δ^P/KJg від Δ^H/KJg для комплексів $[LnL_3 \cdot Phen]$ наведена на рис. 1. З одержаних даних випливає, що в ацетонових розчинах існує дві серії комплексів з однаковою в межах кожної серії будовою координаційної сфери: $Ln = Ce, Pr, Nd, Sm$ та $Ln = Tb, Dy, Ho, Er$. Оскільки точки, що відповідають лантанойдам підгрупи ітрію, різко випадають із загальної залежності, то вони не були взяті в розрахунок. Лінійна апроксимація за методом найменших квадратів (МНК) для наступних рядів комплексів $[LnL_3 \cdot Phen]$ приводить до рівнянь:

- для $Ln = Ce, Pr, Nd$ та Sm :

$$y = 1.81554 + 1.54237x; \quad R = 0.98098;$$

- для $Ln = Tb, Dy, Ho$ та Er :

$$y = 1.31539 + 0.68568x; \quad R = 0.99578.$$

Константи НТВ, які визначені для цих серій сполук становлять 0,18 і 0,13 МГц відповідно.

Одержані результати свідчать про те, що ковалентний внесок у зв'язок метал-ліганд для розглянутих сполук є суттєво меншим для важких

лантаноїдів, ніж для легких, що повністю корелює із зміною йонних радіусів та здатністю електронних оболонок до поляризації. Порівняння величин констант НТВ із літературними даними, наприклад, щодо подібних досліджень методом ЯМР ^{17}O [28, 29] свідчить про плідність такого підходу для оцінки не тільки міцності зв'язку метал-ліганд у випадку кінетично інертних систем, а і у випадку систем, що характеризуються внутрішньомолекулярними та міжмолекулярними процесами хімічного обміну.

5. Висновки

В ході даної роботи було синтезовано ряд координаційних сполук лантаноїдів з диметил-N-трихлорацетиламідифосфатом складу $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}]$. Структуру комплексів у розчині досліджено методом поляєрної ЯМР-спектроскопії. Розраховані ізотропні зсуви протонів та фосфору, константи надтонкої взаємодії. З використанням методу розділення ізотропного хімічного зсуву на контактну та псевдоконтактну складові встановлено, що в ацетонових розчинах комплексів складу $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}]$ існують два ряди ізоморфних в межах кожного ряду комплексів: для легких лантаноїдів (Ce, Pr, Nd та Sm) константа НТВ лантаноїд – фосфор становить 0,18 МГц, для важких (Tb, Dy, Ho та Er) – 0,13 МГц.

Роботу виконано в рамках бюджетної теми № 19БФ037-05.

1. A.J. Roche, S.A. Rabinowitz, K.A. Cox. Efficient NMR enantiodiscrimination of bridge fluorinatedparacyclophanes using lanthanide tris beta-diketonate complexes. *Tetrahedron: Asymmetr.* **24**, 1382 (2013).
2. S. Spiliadis, A.A. Pinkerton. Paramagnetic nuclear magnetic resonance study of the lanthanide complexes $[\text{Ln}(\text{SPR})_3]$; R = OMe, OiPr. Determination of Phosphorus hyperfine coupling and solution structures *Inorg. Chim. Acta.* **75**, 125 (1983).
3. А.В. Туров, С.П. Бондаренко, А.А. Ткачук, В.П. Хилля. Изучение конформационной подвижности замещенных 2-метоксисалконов под воздействием лантаноидных сдвигающих реагентов. *Ж. Оп. Х.* **41**, 51 (2005).
4. В.Ф. Золин, Л.Г. Коренева. *Редкоземельный зонд в химии и биологии* (Наука, 1980).
5. M. Woods, D.E. Woessner and A. Dean Sherry. Paramagnetic lanthanide complexes as PARACEST agents for medical imaging. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 500 (2006).
6. M.D. Organ and R.C. Brasch. Chapter 28. Contrast enhancing agents in NMR imaging. *Annu. Rep. Med. Chem.* **20**, 277 (1985).
7. J.A. Peters, M.S. Nieuwenhuizen, A.P.G. Kieboom, D.J. Raber. Analysis of multinuclear lanthanide induced shifts. Part 5'. The coordination polyhedron of 1:3 lanthanide(III)-glycolate complexes in aqueous solution. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **3**, 717 (1988).
8. V.V. Skopenko, V.M. Amirkhanov, T.Yu. Sliva, I.S. Vasilenko, E.L. Anpilova, A.D. Garnovskii. Various types of metal complexes based on chelating β -diketones and their structural analogues. *Russ. Chem. Rev.* **8**, 737 (2004).
9. V.M. Amirkhanov, V.A. Ovchynnikov, V.A. Trush, P. Gawryszewska, L.B. Jerzykiewicz. *Powerful New Ligand Systems: Carbacylamidophosphates (CAPH) and sulfonylamidophosphates (SAPH). in Ligands. Synthesis, Characterization and Role in Biotechnology* (NOVA Publishers, 2014) [ISBN-13: 978-1631171437].
10. O.O. Litsis, I.O. Shatrava, V.M. Amirkhanov, V.A. Ovchynnikov, T.Yu. Sliva, S.V. Shishkina, V.V. Dyakonenko, O.V. Shishkin, V.M. Amirkhanov. New carbacylamidophosphates (CAPH) and CAPH-containing coordination compounds: structural peculiarities. *Struct. Chem.* **27**, 341 (2016).
11. N.S. Kariaka, J.A. Rusanova, S.S. Smola, S.V. Kolotilov, K.O. Znovnyak, M. Weselski, T.Yu. Sliva, V.M. Amirkhanov. First examples of carbacylamidophosphate pentanuclear hydroxo-complexes: Synthesis, structure, luminescence and magnetic properties. *Polyhedron.* **106**, 44 (2016).
12. O. Litsis, V. Ovchynnikov, T. Sliva, S. Shishkina, V. Amirkhanov. Lanthanide coordination compounds with monodentate coordinated β -diketone heteroanalogue-(2,2,2-trichloro-N-(dipiperidin-1-yl-phosphoryl)acetamide: synthesis and spectral investigations. *Chem. J. Moldova.* **13**, 15 (2018).
13. V. Amirkhanov, A. Rauf, T.B. Hadda, V. Ovchynnikov, V. Trush, M. Saleem, M. Raza, T. Rehman, H. Zgou, U. Shaheen, T. Farghaly. Pharmacophores modeling in terms of prediction of theoretical physico-chemical properties and verification by experimental correlations of Carbacylamidophosphates (CAPH) and Sulfonylamidophosphates (SAPH) Tested as New Carbonic Anhydrase Inhibitors. *Mini-Rev. Med. Chem.* **19**, 20 (2019).
14. I.I. Grynyuk, S.V. Prylutska, N.S. Kariaka, T.Yu. Sliva, O.V. Moroz, D.V. Franskevych, V.M. Amirkhanov, O.P. Matyshevska, M.S. Slobodyanik. Computer prediction of biological activity of dimethyl-n-(benzoyl)amidophosphate and dimethyl-n-(phenylsulfonyl)amidophosphate, evaluation of their Cytotoxic activity against leukemia cells *invitro*. *Ukr. Biochem. J.* **87**, 154 (2015).
15. Iu. Shatrava, V. Ovchynnikov, K. Gubina, S. Shishkina, O. Shishkin, V. Amirkhanov. Varieties in structures of Co(II), Ni(II) and Cu(II) coordination compounds based on dimethyl pyridin-2-ylcarbamoylphosphoramidate. *Struct. Chem.* **27**, 1413 (2016).

16. S.J. Lyle, Md.M. Rahman. Complexometric titration of yttrium and lanthanoids. *Talanta*, **10**, 1177 (1963).
17. В.М. Амирханов, В.А. Труш. Свойства и строение диметилового эфира трихлорацетил-амидофосфорной кислоты. *ЖОХ*, **7**, 1120 (1995).
18. J. Cybin'ska, J. Legendziewicz, V. Trush, R. Reisfeld, T. Saraidarov. The orange emission of single crystals and solgels based on Sm³⁺ chelates. *J. Alloy. Compd.* **451**, 94 (2008).
19. M. Puchalska, I. Turowska-Tyrk, V. Trush, J. Legendziewicz. Structural characteristic and luminescence properties of first known example of a pair of europium(III) complexes of phosphoroazo-derivative of β -diketone with inner and both inner and outer sphere 2,2'-bipyridine. *J. Alloy. Compd.* **451**, 264 (2008).
20. V. A. Trush, O.O. Litsis, T.Yu. Sliva, V.M. Amirkhanov. Heteroleptic lanthanide complexes with the CAPH-type ligand dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate. *Vіsn. Odes. nac. univ., Him.* **22**, 62 (2017).
21. G. Oczko, J. Legendziewicz, V. Trush, V. Amirkhanov. X-ray analysis and excited state dynamics in a new class of lanthanide mixed chelates of the type LnPh β ₃·Phen (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb). *New J.Chem.* **27**, 948 (2003).
22. J. Reuben, D. Fiat. Nuclear magnetic resonance studies of solutions of the rare earth ions and their complexes. *J. Chem. Phys.* **51**, 4909 (1969).
23. K.A. Gschneidner, J.-C.G. Bunzli, V.K. Pecharsky. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, (Elsevier, 2003) [ISBN: 978-0-444-51323-6].
24. A.M. Funk, K.-L.N. A. Finney, P. Harvey, A.M. Kenwright, E.R. Neil, N.J. Rogers, P.K. Senanayake and D. Parker. Critical analysis of the limitations of Bleaney's theory of magnetic anisotropy in paramagnetic lanthanide coordination complexes. *Chem. Sci.* **6**, 1655 (2015).
25. B.B. Bleaney. Nuclear Magnetic Resonance Shifts in Solution Due to Lanthanide Ions. *J. Magn. Reson.* **8**, 91 (1972).
26. R.S. Drago, J.I. Zink, R.M. Richman and W.D. Perry. Theory of isotropic shifts in the nmr of paramagnetic materials: Part I. *J. Chem. Educ.* **51**, 371 (1974).
27. A.A. Pinkerton, W.L. Earl. A Nuclear Magnetic Resonance Investigation of bis (O,O'-diethylthiophosphato)-comp-

- plexes of the lanthanids: Separation of contact and pseudo-contact contributions to the chemical shifts. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **3**, 267 (1978).
28. L. Fusaro. An ¹⁷O NMR study of diamagnetic and paramagnetic lanthanide-tris(oxydiacetate) complexes in aqueous solution. *Magn. Reson. Chem.* **56**, 1168 (2018).
29. K. Djanashvili, J.A. Peters. How to determine the number of inner-sphere water molecules in Lanthanide(III) complexes by ¹⁷O NMR spectroscopy. A technical note. *Contrast Media Mol. Imaging* **2**, 67 (2007).

Одержано 17.05.19

*V.A. Trush, O.O. Litsis,
T.Yu. Sliva, Ya.O. Gumenyuk, V.M. Amirkhanov*

¹H- AND ³¹P-NMR SPECTROSCOPY
STUDY OF PARAMAGNETIC LANTHANIDE
COORDINATION COMPOUNDS
[LnL₃·Phen] (L = CCl₃C(O)NP(O)(OCH₃)₂)

S u m m a r y

A series of lanthanide coordination compounds with dimethyl-N-trichloroacetylamidophosphate
CCl₃C(O)N(H)P(O)(OCH₃)₂ (HL)
[HL = CCl₃C(O)N(H)P(O)(OCH₃)₂

is a ligand of the carbacylamidophosphate (CAPH) type], whose compositions are described by the formula [LnL₃·Phen], where Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, and Er; L is the deprotonized form of HL; and Phen is 1,10-Phenanthroline, has been synthesized. Acetonic solutions of HL and complexes synthesized on its basis are studied by means of ¹H- and ³¹P-NMR spectroscopy at room temperature (298 K). Since the chemical shifts of ¹H signals have the pseudocontact origin, the isotropic shifts of ³¹P signals are managed to be decomposed into the contact and pseudocontact components. It is found that there are two series of complexes in the solution of [LnL₃·Phen] compounds with the same structure of the coordination sphere within each of the series Ln = (Ce, Pr, Nd, Sm) (series L1) and Ln = (Tb, Dy, Ho, Er) (series L2). The values of the constant of superfine interaction for those complexes are calculated: 0.18 MHz (series L1) and 0.13 MHz (series L2).