

ЯМР-СПЕКТРИ ГЕТЕРОЛІГАНДНИХ КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ, ЩО МІСТЯТЬ ДИМЕТИЛ-N-ТРИХЛОРАЦЕТИЛАМІДОФОСФАТ

Труш В. О., Літсис О. О., Слива Т. Ю., Амірханов В. М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

вул. Льва Толстого, 12, Київ, Україна, 01033

olena_litsis@univ.kiev.ua

Важливим напрямком сучасної координаційної хімії є вивчення координаційно-хімічних властивостей амполідентатних хелатуючих лігандів – сполук, які містять кілька донорних центрів та, як правило, формують досить міцні комплекси, найбільш придатні для практичного використання. Висока комплексоутворююча здатність дає змогу застосовувати ці речовини для розділення металів та отримання високо чистих речовин, впливати на спектральні характеристики оптичних матеріалів, створених на основі комплексів металів, а також для використання їх у якості вихідних сполук в процесах газозафазового осадження (MOCVD) тонких плівок та покриттів.

З 1993 року на кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка розпочато систематичні дослідження комплексоутворення нових амідифосфатних лігандів з іонами *s*-, *p*-, *d*- та *f*-елементів. За останні десятиліття синтезовано та досліджено велику кількість моно-, бі- та поліядерних координаційних сполук різноманітної будови.

В ході даної роботи синтезовано два ряди нових комплексів з лігандом карбациламідофосфатного (КАФ, CAPH) типу диметил-N-трихлорацетил-амідифосфатом $\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ (HL) складу $[\text{LnL}_3\cdot\text{Bipy}]$ та $[\text{LnL}_3\cdot\text{Phen}]$ (де Ln = La – Nd, Sm – Yb, Bipy – α,α' -дипіридил, Phen – 1,10-фенантролін). Склад та будову підтверджено методами елементного аналізу, $^1\text{H-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$, та FT-IR спектроскопії. Структуру комплексу з α,α' -дипіридилом $[\text{ErL}_3\cdot\text{Dipy}]$ розшифровано методом повного РСТА.

У спектрах ПМР ацетонових розчинів $[\text{LnL}_3\cdot\text{Dipy}]$ для Ln = La – Sm, Yb спостерігаються від метильних протонів по одному сигналу у вигляді дублетів, тоді як для комплексних сполук інших лантаноїдів даний сигнал фіксується у формі уширеного синглету. Аналогічна картина спостерігається і для $[\text{LnL}_3\cdot\text{Phen}]$ ряду. Магнітна нееквівалентність протонів метильних груп може бути пояснена усередненням положення метильних груп відносно головної магнітної осі комплексу та наявністю деякого контактного вкладу в ізотропний хімічний зсув. У спектрах NMR ^{31}P спостерігається один синглет, що свідчить про магнітну еквівалентність всіх атомів фосфору в молекулі. З використанням різних методів розділення ізотропного хімічного зсуву на контактну та псевдоконтактну складові встановлено, що в ацетонових розчинах $[\text{LnL}_3\cdot\text{Phen}]$ існують два ряди ізоморфних комплексів: для легких лантаноїдів (Ce, Pr, Nd та Sm) константа надтонкої взаємодії (НТВ) Ln-P складає 0.18 МГц, для важких (Tb, Dy, Ho та Er) – 0.13 МГц (див. Табл.).

Таблиця. Ізотропні хімічні зсуви ЯМР ^1H та ^{31}P комплексних сполук лантаноїдів складу $[\text{LnL}_3\cdot\text{Phen}]$, * $F(d, j) = g^2J(J+1)(2J-1)(2J+3)\alpha(2, J)$; ** $\text{KJg} = 2\pi\beta(3kT\gamma_N)^{-1}J(J+1)g(g-1)$

Ln	F(d, j)*	$10^6\Delta\text{H}$	$10^6\Delta\text{P}$	$10^{-4}\Delta\text{H}/\text{KJg}$, Гц	$10^{-4}\Delta\text{P}/\text{KJg}$, 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
Er	58.8	3.71	118.03	0.54696	1.7401	19.874