

УДК 546.650+543.421/.424+ 539.261

*І.П. Олишевець^а, В.В. Дьяконенко^б, С.В. Шишкіна^б, В.О. Труш^а, Т.Ю. Слива^а,
В.М. Амірханов^а*

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНІ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ АНІОННИХ ТЕТРАКІС-КОМПЛЕКСІВ ЛАНТАНОЇДІВ $CsLnL_4$ ІЗ САФ-ЛІГАНДОМ – ДИМЕТИЛ(ФЕНІЛСУЛЬФОНІЛ)АМІДОФОСФАТОМ

^а Київський національний університет імені Тараса Шевченка

^б ДНУ «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків

Синтезовано нові аніонні координаційні сполуки лантаноїдів із представником САФ лігандів (сульфоніламідофосфатів) складу $Cs[LnL_4]$, де $Ln=La, Nd, Eu, Tb$, $L^-[C_6H_5(SO_2)N(PO)(OCH_3)_2]$. Одержані сполуки досліджено за допомогою ¹H ЯМР, ІЧ та електронної спектроскопії, а також методом рентгеноструктурного аналізу. Сполуку було одержано в монокристалічному вигляді. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено структуру комплексу $Cs[NdL_4]$, доведено її полімерну будову та підтверджено координацію лігандів в ацидоформі через атоми Оксигену фосфорильної та сульфонільної групи. На основі структурних даних координаційний поліедр іона Nd^{3+} інтерпретовано як викривлений додекаедр. На підставі аналізу електронних спектрів поглинання та дифузного відбиття зроблено висновок про подібність будови найближчого оточення центрального атома в розчині комплексу в ацетонітрилі та кристалічному стані.

Ключові слова: САФ ліганди, сульфоніламідофосфати, лантаноїди, координаційні сполуки, *тетракіс*-комплекси, спектроскопія, рентгеноструктурний структурний аналіз.

DOI: 10.32434/0321-4095-2018-121-6-56-62

Вступ

Комплекси лантаноїдів вже широко використовуються у сучасних технологіях і розглядаються як перспективні сполуки для створення нових матеріалів, що можуть знайти своє застосування в різних галузях науки та виробництва, наприклад як люмінесцентні мітки у біомедицині [1], в електролюмінесцентних приладах [2,3]. Координаційні сполуки лантаноїдів з бідентатно-хелатуючими лігандами β-дикетонами вже використовують на практиці та є привабливими об'єктами досліджень багатьох наукових груп [4]. Фосфорильовані сульфаміди (САФ ліганди) загальної формули $R(SO_2)NH(PO)(R')_2$ – це великий клас амполідентатних лігандів, які можна розглядати як структурні аналоги β-дикетонів, що мають низку певних переваг при створенні люмінесцентних сполук і матеріалів [5]. Варіюванням природи замісників біля атома фосфору та сульфуру в складі САФ ліганду можна

певним чином впливати на властивості координаційних сполук на їх основі. Дослідження комплексів лантаноїдів на основі САФ лігандів є перспективним напрямом в координаційній хімії, що обумовлено можливістю їх практичного використання для створення лазерних, оптичних, полімерних люмінофорних матеріалів [6]. Аніонні комплекси лантаноїдів можуть знайти застосування для створення металовмісних іонних рідин, електропровідних розчинів, що містять люмінесціюючі іони [7,8]. Такі комплекси можуть виступати також як вихідні речовини для синтезу гетеробіядерних сполук. У випадку аніонних *тетракіс*-комплексів $[LnL_4]^-$ додатковим фактором, що певним чином обумовлює властивості сполук є варіювання природи катіона, яка впливає на структуру комплексу та, відповідно, геометрію локального оточення центрального іона металу.

Метою даної роботи було синтезувати ані-

онні *tetrapic*-комплекси лантаноїдів складу $Cs[LnL_4]$ з диметил(фенілсульфоніл)амідофосфатом (HL) (рис. 1) та дослідити їх будову та спектральні властивості.

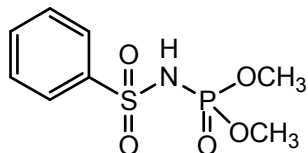


Рис. 1. Будова диметил(фенілсульфоніл)амідофосфату (HL)

Експериментальна частина

Синтез ліганду здійснювали згідно з опублікованою раніше методикою [6].

Для одержання цезієвої солі диметил(фенілсульфоніл)амідофосфату була використана реакція обміну між карбонатом цезію та розчином HL (схема 1).

0,015 моль Cs_2CO_3 розчиняли в 15 мл метанолу та до цього розчину додавали 0,030 моль HL в 15 мл метанолу. Через деякий час з розчину виділявся білий кристалічний осад CsL . Сполука розчинна в спиртах, ацетоні та майже не розчинна в неполярних органічних розчинниках. Температура плавлення CsL 180–182°C.

Аніонні комплекси лантану, неодиму, європію та тербію були синтезовані з використан-

ням розчинів нітратів лантаноїдів і цезієвої солі ліганду в ізопропіловому спирті за наступною схемою:



Наважку 1 ммоль $Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ розчиняли в 10 мл ізопропанолу. В якості дегідратуючого агенту використовували ортоетилформіат еквімолярній до кристалізаційної води нітрату лантаноїду кількості. Розчин нагрівали до повного розчинення солі лантаноїду. До нього приливали розчин 4 ммоль солі ліганду CsL в ізопропанолі, при цьому спостерігали випадіння білого осаду нітрату цезію (схема 2). Розчин охолоджували, відфільтровували, та фільтрат поміщали в ексікатор над $CaCl_2$. Через деякий час з маточного розчину виділялися кристали комплексу.

Одержані координаційні сполуки являють собою кристалічні речовини стійкі на повітрі та слабо забарвлені в кольори, що відповідають гідратованим іонам Ln^{3+} . Вихід координаційних сполук складав 80–90%. Температура плавлення комплексів становить 183–185°C і є дещо нижчою за відповідні температури плавлення аналогічних комплексів складу $Na[LnL_4]$ (188–

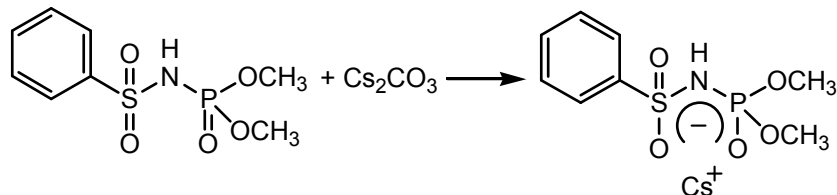


Схема 1

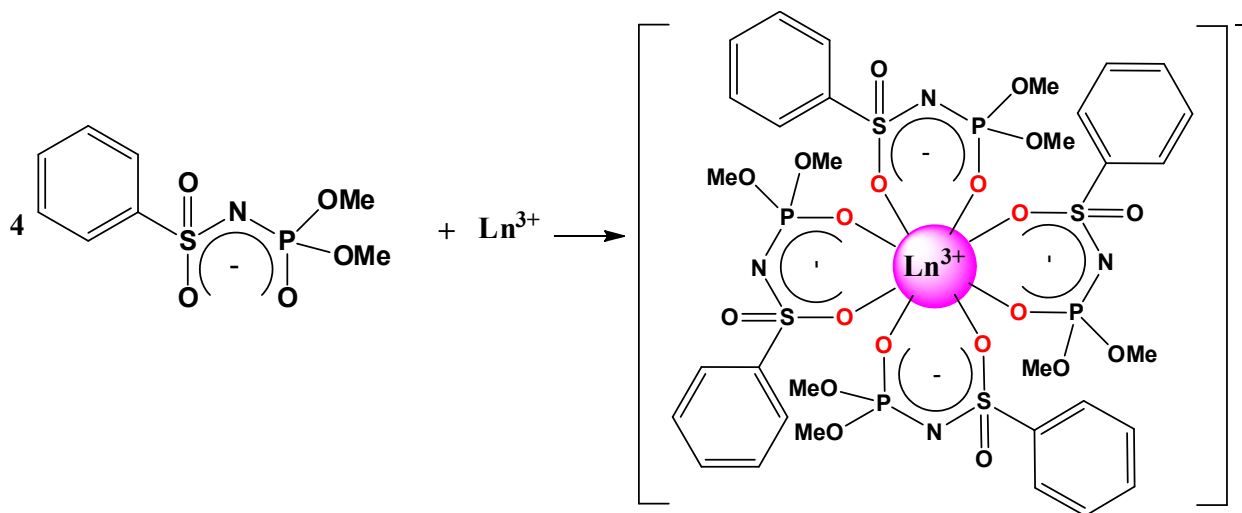


Схема 2

190°C). Склад одержаних комплексів підтверджено аналізом на вміст металу (трилонометрично з індикатором ксиленоловим помаранчевим):

Ln (III)	Знайдено/розраховано, %	Температура плавлення, °C
La	10,44/10,47	184
Nd	10,75/10,80	184
Eu	11,30/11,33	185
Tb	11,75/11,80	183

Склад і будову синтезованих сполук вивчали методами інфрачервоної, електронної, ¹H ЯМР спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу (РСА).

ІЧ спектри синтезованих сполук в діапазоні 400–4000 см⁻¹ записували у вигляді таблеток в КВг на приладі Perkin Elmer ВХ-II.

Зйомку спектрів ¹H ЯМР здійснювали на імпульсному радіоспектрометрі WR-400 (“Bruker”) при кімнатній температурі.

Електронні спектри дифузного відбиття кристалічних зразків комплексу неодиму реєстрували на спектрометрі SPECORDM-40 при кімнатній температурі в діапазоні довжин хвиль 420–440 та 560–610 нм. Спектри поглинання в УФ діапазоні записували для розчинів комплексів у ацетонітрилі на приладі КСВУ-23 «ЛОМО», адаптованому до IBM PC.

Рентгеноструктурний експеримент виконано на дифрактометрі “Xcalibur-3” (МоК_α, CCD детектор, графітовий монохроматор, ω-сканування, 2θ_{max}=50°). Усі розрахунки виконувались з використанням комплексу програм SHELXTL [9,10]. Структуру розшифровано прямим методом і уточнено повноматричним МНК в анізотропному наближенні для всіх атомів, крім водородів. Положення атомів водороду визначали геометрично та уточнювали методом “вершиника” з U_{iso}=nU_{екв} атома, зв’язаного з даним атомом водороду (n=1,5 для метильних груп та n=1,2 для інших атомів водороду).

Кристали Cs[LnL₄] (M=2667,96 г/моль) ромбічні, просторова група Pbc₂a, a=14,7093(9) Å, b=16,9613(10) Å, c=40,131(2) Å, V=10012,2(10) Å³, Z=4, T=293 K, m(MoK_α)=2,123 мм⁻¹, D_{обч}=

=1,770 г/см³, зібрано 87107 відбиттів (6,038°≤2θ≤55°), з них 11408 незалежних відбиттів (R_{int}=0,111, R_{sigma}=0,078), які використано у розрахунках. Остаточні значення R_i=0,083 (I>2σ (I)) та wR₂=0,165. Координати атомів, а також повні таблиці довжин зв’язків і валентних кутів задепоновано до Кембріджської бази структурних даних (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) (CCDC 1843207).

Результати досліджень та їх обговорення

Характеристичними смугами в ІЧ спектрах сульфамідних лігандів є смуги поглинання сульфонільної та фосфорильної груп (табл. 1). В ІЧ спектрах синтезованих координаційних сполук порівняно з аналогічними смугами поглинання в спектрі HL спостерігається низькочастотний зсув ν_{ас}(SO₂) на 88–92 см⁻¹, ν_с(SO₂) на 52–56 см⁻¹, ν(P=O) на 92–95 см⁻¹, що пояснюється зменшенням порядку зв’язків S=O та P=O внаслідок координації лігандів. Ці зсуви можна розглядати як ІЧ спектральний критерій бідентатної координації ліганду через атоми оксигену сульфонільної та фосфорильної груп. Положення інших смуг в ІЧ спектрах синтезованих сполук є малоінформативним.

Таблиця 1

Основні смуги поглинання в ІЧ спектрах синтезованих сполук

Сполука	Частота коливання (см ⁻¹)		
	ν _{ас} (SO ₂)	ν _с (SO ₂)	ν(PO)
HL	1335	1175	1255
CsL	1260	1132	1185
Cs[LaL ₄]	1247	1123	1161
Cs[NdL ₄]	1245	1120	1163
Cs[EuL ₄]	1247	1121	1160
Cs[TbL ₄]	1243	1119	1163

В ЯМР ¹H спектрах сполук HL, CsL, Cs[LaL₄] в розчині DMSO-d₆ спостерігаються кілька груп сигналів (табл. 2). В спектрах CsL спостерігається зсув сигналів в діапазон сильного поля порівняно з аналогічними сигналами в спектрі HL, що можна пояснити перерозподілом електронної густини в молекулі ліганду внаслідок депротонування. Додатково на депротонування ліганду вказує відсутність сигналу

Таблиця 2

Значення хімічних зсувів у ПМР спектрах синтезованих сполук

Сполука	¹ H, δ, м.ч
HL	CH ₃ : (с, 6H) 3,57, C ₆ H ₅ : (м, 2H _β) 7,58, C ₆ H ₅ : (м, 1H _γ) 7,65, C ₆ H ₅ : (м, 1H _α) 7,91;
CsL	L-: CH ₃ : (с, 6H) 3,40, C ₆ H ₅ : (м, 3H) 7,38, C ₆ H ₅ : (м, 2H) 7,83
Cs[LaL ₄]	L-: CH ₃ : (с, 24H) 3,53, C ₆ H ₅ : (м, 12H) 7,39, C ₆ H ₅ : (м, 8H) 7,88

від NH протону в діапазоні 9,36 м.ч.

В ПМР спектрах комплексу лантану спостерігається зміщення сигналів в бік слабкого поля відносно аналогічних сигналів для CsL. Відсутність у спектрах ПМР комплексів Cs[LaL₄] синглету при 9,36 м.ч. свідчить про координацію ліганду саме в депротонованій формі, що узгоджується з даними РСА комплексу неодиму.

З електронних спектрів поглинання комплексів неодиму за величиною і характером розщеплення можна судити про геометрію найближчого оточення центрального атома та силу поля лігандів, за величиною зсуву в порівнянні зі спектром аква-іона – про ступінь ковалентності зв'язку [11,12].

За кількістю смуг поглинання у спектрах неодиму в інтервалі надчутливого переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{5/2}$ (560–610 нм), їх формі та співвідношенню інтенсивності можна зробити висновок про симетрію найближчого оточення центрального атома [13].

Електронні спектри розчинів синтезованих комплексів неодиму у ацетонітрилі ($C=10^{-3}$ М) були записані в двох інтервалах довжин хвиль (560–610 нм та 425–435 нм) (рис. 2).

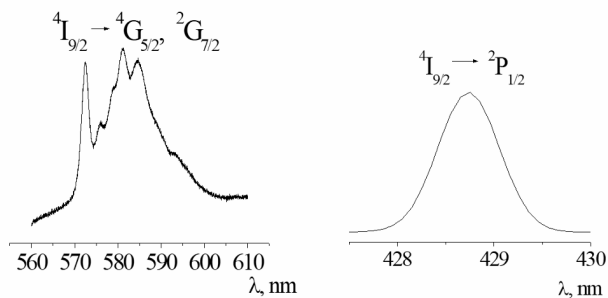


Рис. 2. Електронні спектри поглинання розчину сполуки Cs[NdL₄] в ацетонітрилі

В спектрі сполуки Cs[NdL₄] в діапазоні переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ (425–435 нм) спостерігається єдина смуга поглинання, що вказує на присутність в розчині комплексних частинок лише одного типу (одного центру поглинання). Вигляд смуг поглинання на ділянці надчутливого переходу є характерним для координаційного числа 8 [13] та корелює з даними РСА.

Порівняння електронних спектрів поглинання розчинів комплексів неодиму Cs[NdL₄] зі спектрами дифузного відбиття кристалічного зразка (рис. 3) дозволяє стверджувати, що координаційне оточення центрального атома не руйнується у розчинах в ацетонітрилі.

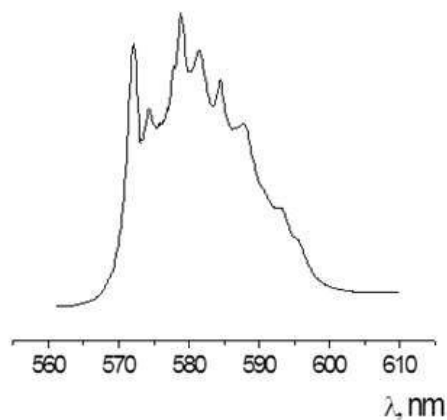


Рис. 3. Електронний спектр дифузного відбиття сполуки Cs[NdL₄]

Монокристали Cs[NdL₄] для структурних досліджень було отримано кристалізацією сполуки при повільному випаровуванні її розчину в ізопропанолі.

Координаційна сполука Cs[NdL₄] кристал-

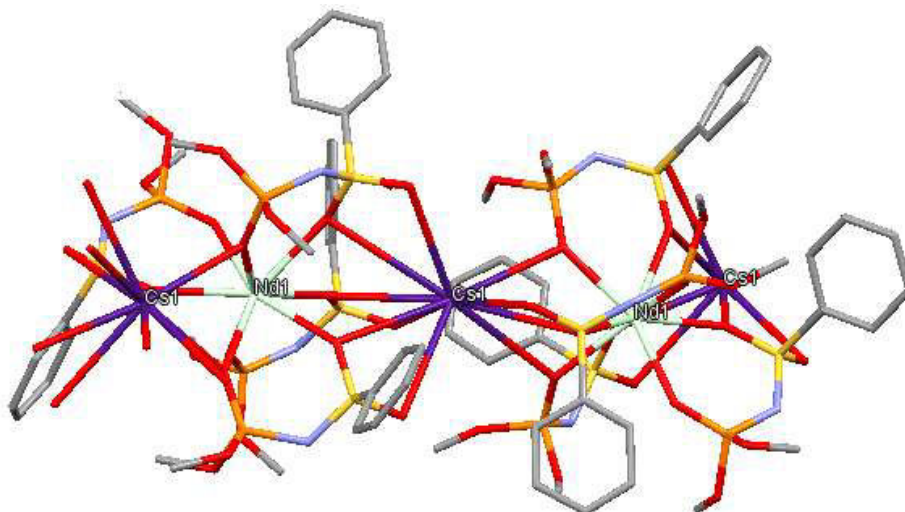


Рис. 4. Фрагмент будови координаційної сполуки Cs[NdL₄]

ізується в орторомбічній сингонії та просторовій групі *Pbca*. Комплекс має 1D-полімерну будову (рис. 4), в якій катіони цезію пов'язують комплексні аніони в зигзагоподібний ланцюг вздовж кристалографічного напрямку *b*. Відстані Cs–Nd складають 4,761(2) та 4,593(2) Å, відстані Cs–Cs та Nd–Nd складають 8,515(1) та 9,312(1) Å, відповідно, а значення кута Cs–Nd–Cs становить 131,09(2)°.

Полімерна будова комплексу обумовлена містковою функцією САФ ліганду: йон цезію утворює зв'язки з вісьмома атомами кисню чотирьох сульфамідних груп та атомами кисню двох фосфорильних груп від двох сусідніх комплексних *tetrapakis*-аніонів. Значення деяких довжин зв'язків у структурі комплексу Cs[NdL₄] наведено у табл. 3.

Таблиця 3
Довжини зв'язків комплексу Cs[NdL₄]

Атоми	d, Å	Атоми	d, Å
Nd1–O1	2,478(5)	Cs1–O1	3,223(6)
Nd1–O3	2,347(8)	Cs1–O2	3,268(7)
Nd1–O6	2,501(6)	Cs1–O6	3,308(5)
Nd1–O8	2,420(7)	Cs1–O7	3,250(7)
Nd1–O11	2,498(5)	Cs1–O8	3,497(7)
Nd1–O15	2,364(6)	Cs1–O11	3,298(6)
Nd1–O16	2,394(6)	Cs1–O12	3,416(7)
Nd1–O17	2,496(5)	Cs1–O16	3,197(5)
		Cs1–O17	3,653(5)
		Cs1–O18	3,431(7)

Схожу будову має і описана раніше сполука Na[NdL₄] [14]. В обох випадках атом неодиму знаходиться у центрі восьмигранника (КЧ 8) (оточений атомами кисню від чотирьох хелатуючих САФ лігандів L⁻). За геометричними критеріями [15] координаційний поліедр іона неодиму можна інтерпретувати як викривлений додекаедр (рис. 5).

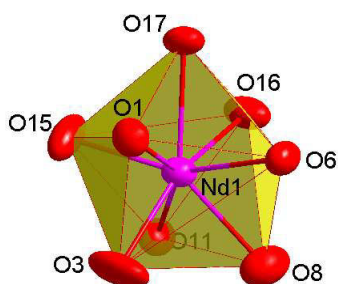


Рис. 5. Будова координаційного поліедру йону Nd³⁺

Фосфорильні ліганди координовані до атома лантанію бідентатно-циклічно через один з киснів сульфонільної групи та кисень фосфорильної групи. Значення довжин зв'язків Nd–O у сполуці Cs[NdL₄] за участю атомів кисню фосфорильних груп лежать в межах 2,346(6)–2,419(7) Å, довжини зв'язків Nd–O за участю атомів кисню сульфонільних груп – 2,478(5)–2,498(5) Å і є дещо меншими за відповідні значення довжин зв'язків у комплексі Na[NdL₄]. Для обох типів *tetrapakis*-комплексів середня довжина зв'язку Ln–O для атомів кисню сульфонільних груп дещо вища, ніж середня довжина Ln–O для фосфорильних груп, що можна пояснити більшою спорідненістю фосфорильної групи до іонів лантанію.

Висновки

Синтезовано та виділено в кристалічному стані нові координаційні сполуки лантанію з диметил(фенілсульфоніл)амідофосфатом складу Cs[LnL₄]. Одержані сполуки охарактеризовані методами ІЧ, ПМР та електронної спектроскопії, а комплекс Cs[NdL₄] також методом РСА. Було встановлено полімерну будову сполуки Cs[NdL₄], а координаційний поліедр іона неодиму інтерпретовано як викривлений додекаедр. Електронні спектри одержаного комплексу неодиму у розчині в ацетонітрилі вказують на збереження КЧ 8 центрального іона при розчиненні комплексу. При порівнянні температур плавлення, спектральних і структурних даних синтезованих сполук і раніше описаних комплексів складу Na[LnL₄] можна зробити висновок про вплив природи позасферного катіона на властивості *tetrapakis*-комплексу, що в подальшому може бути використано при розробці електропровідних розчинів на основі САФ-вмісних комплексів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Bunzli J.-C.G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging // *Chemical Reviews*. – 2010. – Vol.110. – No. 5. – P.2729-2755.
2. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов // *Успехи химии*. – 2005. – Т.74. – № 12. – С.1193-1215.
3. Kido J., Okamoto Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials // *Chemical Reviews*. – 2002. – Vol.102. – P.2357-2368.
4. Study of association of Eu(III) β-diketonato-1,10-phenanthroline complexes in silica-based hybrid materials /

Fadieiev Y.M., Smola S.S., Malinka E.V., Rusakova N.V. // *Journal of Luminescence*. – 2017. – Vol.183. – P.121-128.

5. *Highly luminescent diphenyl-N-benzoylamidophosphate based lanthanide tetrakis-complexes* / Kariaka N.S., Trush V.A., Smola S.S., Fadieiev Ye.M., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V., Sliva T.Y., Amirkhanov V.M. // *Journal of Luminescence*. – 2018. – Vol.194. – P.108-115.

6. *Gawryszewska P., Smolenski P. Ligands: synthesis, characterization and role in biotechnology*. – New York: Nova Science Publishers. – 2014. – 295 p.

7. *Binnemans K. Ionic liquid crystals* // *Chemical Reviews*. – 2005. – Vol.105. – P.4148-4204.

8. *Spectroscopy of new Sm(III) orange emitting phosphors of the type Na[Sm(SP)₄], Na[Sm(WO)₄] (where SP=C₆H₅S(O)₂NP(O)(OCH₃)₂⁻; WO=CCl₃C(O)NP(O)(OCH₃)₂⁻) and the polymeric materials obtained on their base* / Cybinska J., Guzik M., Gerasymchuk Yu., Trush V.A., Lisiecki R., Legendziewicz J. // *Optical Materials*. – 2017. – Vol.63 – P.32-41.

9. *Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination* // *Acta Crystallographica*. – 2015. – Vol.A71. – P.3-8.

10. *Sheldrick G.M. A shot history of SHELX* // *Acta Crystallographica*. – 2008. – Vol.A64. – P.112-122.

11. *Мищенко В.Т., Александрова Н.Н., Полуэктов Н.С. Спектрометрическое исследование смешаннолигандных комплексов некоторых редко земельных элементов с этилендиаминтетрауксусной и щавелевой кислотами* // *Коорд. химия*. – 1977. – Т.3. – С.707-711.

12. *Романенко Е.Д., Костромина Н.А., Терновая Т.В. Определение состава и устойчивости сольватов неодима в водно-метанольных растворах* // *Журн. неорг. химии*. – 1967. – Т.12. – С.701-706.

13. *Dieke G.H. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. – New York: Interscience Publ. – 1968. 401 p.

14. *Structure and spectroscopy of NaNd(SP)₄ chelate: a new type of lanthanide luminophore* / D. Kulesza, M. Sobczyk, J. Legendziewicz, O.M. Moroz, V.M. Amirkhanov // *Structural Chemistry* – 2010. – Vol.21. – P.425-438.

15. *Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А.* // *Журн. структурной химии*. – 1972. – Т.15. – № 6. – С.1463-1465.

Надійшла до редакції 17.08.2018

SYNTHESIS, STRUCTURAL AND SPECTRAL STUDIES OF ANIONIC TETRAKIS-COMPLEXES OF LANTHANIDES CsLnL₄ WITH SAPH-LIGAND – DIMETHYL(PHENYLSULFONYL)AMIDOPHOSPHATE

I.P. Olyshevets^a, V.V. Dyakonenko^b, S.V. Shyshkina^b, V.O. Trush^a, T.Yu. Sliva^a, V.M. Amirkhanov^a

^a Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

^b State Scientific Institution «Institute for Single Crystals» of National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

Novel anionic coordination compounds of lanthanides with sulfonylamidophosphate (SAPh) ligand of general formula Cs[LnL₄] (Ln=La, Nd, Eu, Tb, L⁻=[C₆H₅(SO₂)N(PO)(OCH₃)₂]) have been synthesized. The obtained complexes have been investigated by means of ¹H NMR, IR, electronic spectroscopies and X-ray diffraction analysis. The compound Cs[NdL₄] has been obtained in monocrystalline form. The polymer structure of the complex built from [LnL₄]⁻ anions and cesium cations functioning as linkers has been established by the X-ray diffraction analysis and the coordination of ligands in the acidic form via the phosphoryl and sulfonyl group oxygen atoms has been confirmed. The coordination polyhedron of Nd³⁺ ion was interpreted as a distorted dodecahedron. Based on the analysis of absorption and diffuse reflection spectra, the structures of the closest environment of a central atom in the solution of the complex in acetonitrile and the crystalline state were concluded to be similar.

Keywords: SAPH ligands; sulfonylamidophosphates; lanthanides; coordination compounds; tetrakis-complexes; spectroscopy; X-ray diffraction analysis.

REFERENCES

1. Bunzli J.-C.G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging. *Chemical Reviews*, 2010, vol. 110, pp. 2729-2755.

2. Katkova M.A., Vitukhnovsky A.G., Bochkarev M.N. Coordination compounds of rare-earth metals with organic ligands for electroluminescent diodes. *Russian Chemical Reviews*, 2005, vol. 74, pp. 1089-1109.

3. Kido J., Okamoto Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. *Chemical Reviews*, 2002, vol. 102, pp. 2357-2368.

4. Fadieiev Y.M., Smola S.S., Malinka E.V., Rusakova N.V. Study of association of Eu(III) β-diketonato-1,10-phenanthroline complexes in silica-based hybrid materials. *Journal of Luminescence*, 2017, vol. 183, pp. 121-128.

5. Kariaka N.S., Trush V.A., Smola S.S., Fadieiev Ye.M., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V., Sliva T.Y., Amirkhanov V.M. Highly luminescent diphenyl-N-benzoylamidophosphate based lanthanide tetrakis-complexes. *Journal of Luminescence*, 2018, vol. 194, pp. 108-115.

6. Gawryszewska P., Smolenski P., *Ligands: synthesis, characterization and role in biotechnology*. Nova Science Publishers, 2014. 295 p.

7. Binnemans K. Ionic liquid crystals. *Chemical Reviews*, 2005, vol. 105, pp. 4148-4204.

8. Cybinska J., Guzik M., Gerasymchuk Yu., Trush V.A., Lisiecki R., Legendziewicz J. Spectroscopy of new Sm(III) orange emitting phosphors of the type $\text{Na}[\text{Sm}(\text{SP})_4]$, $\text{Na}[\text{Sm}(\text{WO})_4]$ (where $\text{SP}=\text{C}_6\text{H}_5\text{S}(\text{O})_2\text{NP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2^-$; $\text{WO}=\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{NP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2^-$) and the polymeric materials obtained on their base. *Optical Materials*, 2017, vol. 63, pp. 32-41.

9. Sheldrick G.M. SHELXT integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A*, 2015, vol. A71, pp. 3-8.

10. Sheldrick G.M. A shot history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A*, 2008, vol. A64, pp. 112-122.

11. Mishchenko V.T., Aleksandrova N.N., Poluektov N.S. Spektrometricheskoye issledovaniye smeshannoligandnykh kompleksov nekotorykh redko zemel'nykh elementov s etilendiamintetrauksusnoi i shchhavevoi kislotami [The spectrometric study of mixed ligand complexes of some rare earth elements with ethylenediaminetetraacetic and oxalic acids]. *Koordinatsionnaya Khimiya*, 1977, vol. 3, pp. 707-711. (in Russian).

12. Romanenko Ye.D., Kostromina N.A., Ternovaya T.V. Opredeleniye sostava i ustoichivosti sol'vatov neodima v vodno-metanol'nykh rastvorakh [Determination of the composition and stability of neodymium solvates in water-methanol solutions]. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 1967, vol. 12, pp. 701-706. (in Russian).

13. Dieke G.H., *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. Interscience Publishers, New York, 1968. pp. 401.

14. Kulesza D., Sobczyk M., Legendziewicz J., Moroz O.M., Amirkhanov V.M. Structure and spectroscopy of $\text{NaNd}(\text{SP})_4$ chelate: a new type of lanthanide luminophore. *Structural Chemistry*, 2010, vol. 21, pp. 425-438.

15. Porai-Koshits M.A., Aslanov L.A. Some aspects of the stereochemistry of eight-coordinate complexes. *Journal of Structural Chemistry*, 1972, vol. 13, pp. 244-253.