

**ХИМИЯ**  
**CHEMISTRY**УДК 54.386+544.65+546.659  
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2026-70-1-22-31>Поступило в редакцию 18.07.2025  
Received 18.07.2025**Н. Н. Костюк<sup>1</sup>, Т. А. Дик<sup>2</sup>, академик А. Р. Цыганов<sup>3</sup>**<sup>1</sup>*Белорусский национальный технический университет,  
пр. Независимости, 67, 220013, Минск, Республика Беларусь*<sup>2</sup>*Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь*<sup>3</sup>*Международный университет управления и предпринимательства,  
ул. Славинского, 1/3, 220086, Минск, Республика Беларусь***ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ  
УЛЬТРАЧИСТОГО ХЕЛАТА САМАРИЯ (III)**

**Аннотация.** Методом электрохимического синтеза из теноилтрифторацетона получен 1,1,1,6,6,6-гексафтор-3,4-ди(2-тиофенметанон)гександионат-2,5 самария (III). На основании данных масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии показано, что в результате электролиза прошло формирование как тетракетонатного лиганда, так и квазиароматического металлоцикла – основного структурного элемента хелата. Периферийные группы (трифторметил и теноил) тетракетонатного лиганда не подверглись трансформации под воздействием электрического тока. Полученное хелатное соединение самария является перспективным прекурсором для синтеза светодиодных и активных лазерных сред оранжевого свечения.

**Ключевые слова:** хелат, теноилтрифторацетон, самарий, ИК- и масс-спектры

**Для цитирования.** Костюк, Н. Н. Электрохимический синтез и строение ультрачистого хелата самария (III) / Н. Н. Костюк, Т. А. Дик, А. Р. Цыганов // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2026. – Т. 70, № 1. – С. 22–31. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2026-70-1-22-31>

**Nikolai N. Kostyuk<sup>1</sup>, Tatiana A. Dick<sup>2</sup>, Academician Aleksandr R. Tsyhanau<sup>3</sup>**<sup>1</sup>*Belarusian National Technical University,  
67, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus*<sup>2</sup>*Belarusian State University,  
4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus*<sup>3</sup>*International University of Management and Entrepreneurship,  
1/3, Slavinsky Str., 220086, Minsk, Republic of Belarus***ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND STRUCTURE  
OF ULTRAPURE CHELATE SAMARIUM (III)**

**Abstract.** Samarium (III) 1,1,1,6,6,6-hexafluoro-3,4-di(2-thiophenemethanone) hexanedionate-2,5 was obtained from thenoyltrifluoroacetone by electrochemical synthesis. Mass spectrometry and IR spectroscopy data showed that electrolysis resulted in the formation of both the tetraketonate ligand and the quasi-aromatic metallocycle, the main structural element of the chelate. The peripheral groups (trifluoromethyl and thenoyl) of the tetraketonate ligand were not transformed by the electric current. The resulting samarium chelate compound is a promising precursor for the synthesis of orange-emitting light-emitting diodes and active laser media.

**Keywords:** chelate, thenoyltrifluoroacetone, samarium, IR and mass spectra

**For citation.** Kostyuk N. N., Dick T. A., Tsyhanau A. R. Electrochemical synthesis and structure of ultrapure chelate samarium (III). *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2026, vol. 70, no. 1, pp. 22–31 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2026-70-1-22-31>

**Введение.** В настоящее время хелатные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) являются предметом интенсивных исследований [1; 2]. Особое место среди изучаемых хелатов РЗЭ занимают их  $\beta$ -дикетонаты. Данные соединения способны люминесцировать в различных областях видимого спектра. Так, в частности, самарий рассматривается в качестве перспективного источника монохроматического излучения в оранжевой области [3; 4].  $\beta$ -Дикетонаты самария обладают интенсивной люминесценцией [5] и являются перспективными исходными материалами для получения слоев органических светоизлучающих диодов, активных сред лазеров и флуоресцентных меток [6; 7]. Вместе с тем эффективность люминесценции  $\beta$ -дикетонатов самария, как впрочем, и любых других люминесцирующих соединений, во многом зависит от их чистоты. Тушение люминесценции возможно как за счет лигандного окружения, так и сопутствующих примесей [8]. Проблема наличия примесей в целевом продукте синтеза в качестве отдельного направления научных исследований, как правило, не рассматривается. Вместе с тем она имеет широкое распространение. Авторы научных статей в своем большинстве не упоминают экспериментальные результаты, которые в той или иной степени можно интерпретировать с точки зрения наличия примесей. Одним из редких исключений является работа [9], в которой отмечается, что наблюдаемое вынужденное комбинационное рассеивание на электронных переходах в атомарных парах самария с длиной волны 589 нм оказалось достаточно близким к длине волны  $D_1$  – линии натрия. Далее авторы отмечают, что используемый способ получения паров самария не позволяет исключить получение некоторого количества паров натрия в кювете. В ряде экспериментов они неоднократно наблюдали линии поглощения натрия при исследовании паров РЗЭ.

В качестве примеси натрия может появляться не только за счет тепловых эффектов, происходящих на стенках кюветы или на других поверхностях экспериментального оборудования, но и как примесное соединение, оставшееся после синтеза прекурсора.

В большинстве случаев синтез прекурсоров оптических материалов на базе координационных соединений осуществляют путем реакции обмена лиганда по следующим уравнениям (дано на примере соли лантаноида с одноосновной кислотой):



или



где Ln – редкоземельный элемент; M – щелочной металл; HL –  $\beta$ -дикетон; X – анион одноосновной кислоты.

В случае проведения реакции получения хелата РЗЭ по уравнению (1) синтез протекает по одностадийной схеме в едином реакционном объеме. Одновременно генерируются примеси солей щелочных металлов и  $\text{H}_2\text{O}$ . Даже при проведении реакции в неводных средах в итоге получается целевой продукт, значительно загрязненный солью щелочного металла и включающий воду во внутреннюю координационную сферу иона РЗЭ. Если от примеси, например, NaCl в определенной мере можно избавляться путем многократной перекристаллизации хелата, то вода не может быть никоим образом извлечена из состава комплексного соединения лантаноида. Чтобы избежать гидратации и гидролиза целевого продукта, получение хелатов РЗЭ проводят в две стадии в соответствии с реакциями (2) и (3). Однако, как следует из приведенных уравнений, проблема очистки от солей щелочных металлов по-прежнему остается актуальной. Для того чтобы избавиться от них целевой продукт необходимо проводить либо ряд последовательных перекристаллизаций, либо использовать дополнительные трудоемкие методы. Обычно в качестве таковых применяются зонная плавка или препаративная жидкостная хроматография [10]. В любом случае резко уменьшается выход целевого продукта и приходится использовать дорогостоящую аппаратуру. Данный путь гарантирует получение ультрачистых прекурсоров для люминесцирующих сред, но в то же время является затратным и трудноисполнимым в случае масштабирования процесса синтеза. В целом такой подход можно оценить как малопродуктивный.

Необходимо отметить, что существенной стороной проблемы «остаточных примесей» в составе целевого продукта для f-элементов является их относительно малый вес. Так, фтор- и фенилсодержащие  $\beta$ -дикетоны образуют с РЗЭ хелаты с молекулярной массой от 750 а. е. м. и выше. Молекулярная масса NaCl составляет 58,5 а. е. м. Примесь, например, NaCl 5 % по весу в целевом хелате будет составлять в мольном отношении к нему пропорцию  $\approx(1,2 : 2)$ . С точки зрения молекулярного состава мы имеем не хелат с примесью, а смесь двух веществ, более чем на треть состоящую из NaCl. Такой смеси нельзя присвоить даже низшую квалификацию чистоты «ч», используемую для реактивов. Проблема усугубляется тем фактом, что элементный анализ в данном случае не является действенным методом контроля наличия примесей из-за их относительно малой весовой составляющей и специфики выделения.

Между тем, потребности в ультрачистых  $\beta$ -дикетонатах переходных металлов давно выходят за рамки объемов лабораторного препаративного синтеза. Так, франко-швейцарская фирма IonBond уже несколько десятилетий использует  $\beta$ -дикетонаты переходных металлов для массового производства металлических деталей с фасонной поверхностью<sup>1</sup>.

Выходом из сложившейся ситуации может стать разработка новых подходов к синтезу хелатов РЗЭ, которые гарантировали бы высокую степень чистоты целевого продукта, были доступны и не требовали сложного аппаратного обеспечения для их очистки. В качестве такого подхода можно использовать электрохимический синтез в неводных средах с растворимым самариевым анодом. В [11] показано, что возможно получение ультрачистых  $\beta$ -дикетонатов самария с помощью электролиза. При этом не наблюдалась трансформация самого  $\beta$ -дикетоната за исключением перехода его в ацидоформу за счет элиминирования протона в Y-положении под действием электрического тока. В связи с этим в данной работе был проведен эксперимент по получению тетракетонатного хелатного соединения самария за счет более активного электрохимически  $\beta$ -дикетонатного лиганда. Можно спрогнозировать, что хелат самария на основе тетракетонатного лиганда будет иметь ярко выраженный характер неорганического полимерного вещества вследствие потенциальной возможности лиганда образовывать как хелатные металлоциклы, так и создавать дополнительные многочисленные донорно-акцепторные связи в самых разных направлениях в пространстве. Отметим также, что электрохимический синтез, с точки зрения требований «зеленой» химии, имеет предельно близкие к оптимальным параметры.

**Материалы и методы исследования.** При проведении электрохимического синтеза тетракетонатного хелата самария в качестве растворителей использовали ацетонитрил квалификации ч., этанол РВО и бензол х. ч. Растворители дополнительно очищали, а этанол абсолютировали в соответствии с общепринятыми стандартными методиками. Теноилтрифторацетон (Httac, 1,1,1-трифтор-4-(2-тиенил)-2,4-бутандион) фирмы Aldrich дважды перекристаллизовывали из абсолютного этанола. В качестве анодного материала был взят металлический самарий марки СмМК1.

Электролиз ацетонитрильного раствора теноилтрифторацетона 0,2М концентрации осуществляли в бездиафрагменной цилиндрической ячейке при подаче постоянного тока напряжением 3 В. В качестве электролита использовали бромид тетраэтиламмония. Во время электролиза через раствор барботировался аргон. Никелевый катод, изготовленный из фольги, располагался вдоль внутренней боковой поверхности ячейки. В центре ячейки помещался самариевый анод. Исходная плотность тока составляла 16 мА/см<sup>2</sup>. Соотношение площадей катода и анода составляло 13 : 1. За 240 мин электролиза было пропущено в ячейке 900 Кл электричества. Раствор все это время оставался прозрачным. Наблюдалось падение плотности тока до 3 мА/см<sup>2</sup>, что свидетельствовало об отсутствии паразитических токов. Потери массы анода составили 1,058 г, что соответствует 226 %-ному выходу по току для Sm(III). Высокое значение выхода по току для металла, превышающее 100 %, говорит о процессе параллельного химического растворения самария в ходе электролиза.

Полученный маточный раствор упаривали до кашеобразного состояния и обрабатывали бензолом. Выпавший в результате осадок отфильтровывали, а бензольную вытяжку упаривали. Та-

<sup>1</sup> Ionbond: официальный сайт. – 2020. – URL: <https://www.ionbond.com/technology/cvd/2020> (дата обращения: 12.02.2020).

ким образом, был получен бурый осадок целевого продукта смолообразной консистенции с температурой плавления  $95 \pm 1,5$  °С.

ИК-спектры в интервале частот  $4000\text{--}400$   $\text{см}^{-1}$  регистрировали на спектрофотометре Specord IR-75. Образцы готовили в виде таблеток с бромидом калия и суспензий в вазелиновом масле.

**Результаты и их обсуждение.** Элементный анализ выделенного осадка на металл позволил предположить, что в результате синтеза был получен хелат состава  $[\text{Sm}(\text{hfth})_3]$  (найдено % Sm – 11,60; вычислено % Sm – 11,72), где Hhfth – 1,1,1,6,6,6-гексафтор-3,4-ди(2-тиофенметанон)гександион-2,5 (рис. 1). На рис. 1 представлено строение получаемого в ходе электролиза тетракетонатного лиганда. Необходимо учитывать, что на рис. 1 дан транс-вариант строения тетракетона (транс- по концевым группам). Однако в ходе электролиза могут образовываться и цис-тетракетонатные соединения. Следует также отметить, что тетракетонат не является плоской молекулой вследствие возможности вращения групп молекул вдоль связей С–С. Вместе с тем данное расположение карбонильных групп позволяет образовывать квазиароматический хелатный цикл с металлом в двух противоположных направлениях. При этом необходимо элиминирование протона от углеродного атома, находящегося между двумя карбонильными группами. В таком случае отрыв второго протона у противоположной СН-группы будет крайне затруднен в результате возникновения дополнительного отрицательного заряда на атомах углеродов. В связи с этим следует ожидать, что после образования квазиароматического цикла хелата вторая пара карбонильных групп сможет образовать хелат или взаимодействовать с соседними атомами металла только по координационному типу (чистое донорно-акцепторное связывание).

На рис. 2 представлен основной мотив структуры 1,1,1,6,6,6-гексафтор-3,4-ди(2-тиофенметанон)гександионата-2,5 самария (III). Формирование структуры  $[\text{Sm}(\text{hfth})_3]$  базируется на трех постулатах. Первый: образование трех квазиароматических металлоциклов хелатного характера за счет элиминирования протонов в  $\Upsilon$ -положении и переходов трех тетракетонатных лигандов в ацидоформу. Второй: минимально допустимое координационное число, когда у самария наступает насыщение координационной сферы, равно 7. При этом для данного соединения возможно

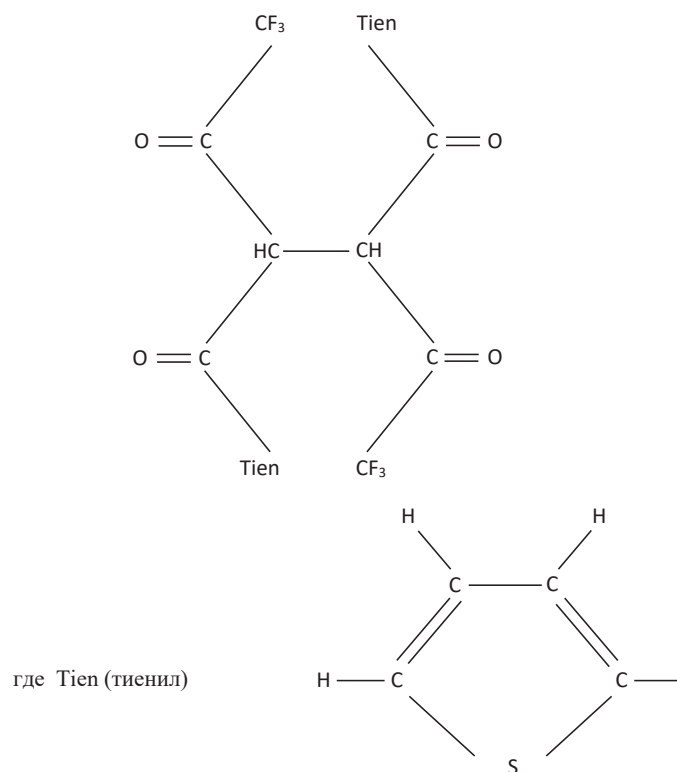


Рис. 1. Структурная формула 1,1,1,6,6,6-гексафтор-3,4-ди(2-тиофенметанон)гександиона

Fig. 1. Structural formula of 1,1,1,6,6,6-hexafluoro-3,4-di(2-thiophenemethanone)hexanedione

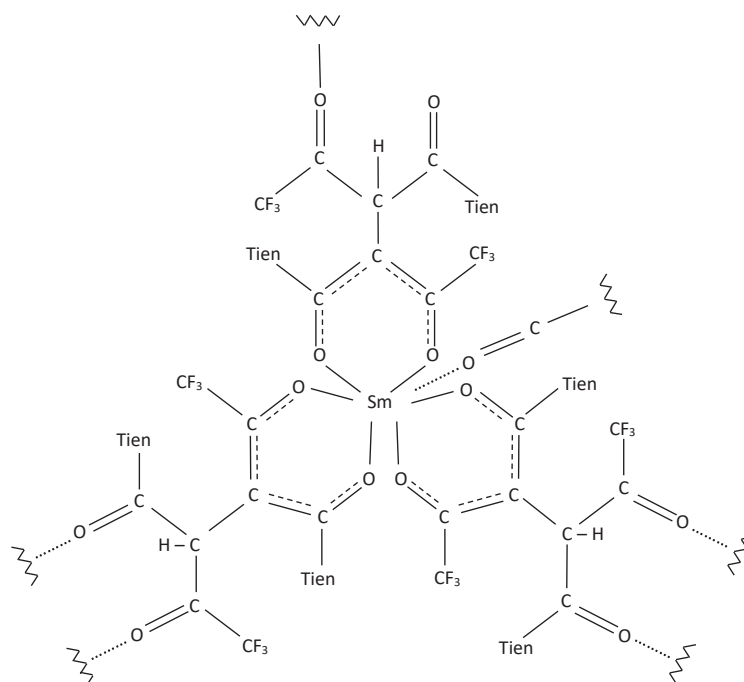


Рис. 2. Основной мотив строения 1,1,1,6,6,6-гексафтор-3,4-ди(2-тиофенметанон)гександионата 2,5 самария (III)

Fig. 2. The main structural motif of 1,1,1,6,6,6-hexafluoro-3,4-di(2-thiophenemethanone)hexanedionate 2,5 samarium (III)

увеличение координационных чисел центрального атома-комплексообразователя до 12. Третий: свободные и связанные за счет образования хелатного кольца карбонильные группы способны к образованию дополнительных координационных связей.

Как видно из представленной структурной формулы соединения карбонильные группы должны находиться в трех состояниях: группы CO с полуторной связью (центральная часть рис. 2 с самарием), группы CO с двойной связью, которые образуют координационные связи с соседними атомами самария (на рис. 2 обозначены как периферийные группы с дополнительной координационной связью до зигзагообразной линии) и карбонильные группы, не взаимодействующие дополнительно с атомами металла в силу отсутствия строгого регулярного строения молекулы  $[\text{Sm}(\text{hfth})_3]$  и возможных стерических затруднений (на рис. 2 представлена в правой верхней части). Полуторные CС-связи будут также наблюдаться при образовании квазиароматического хелатного кольца и проявляться в ИК-спектре хелата в том же частотном диапазоне, что и карбонильные полуторные связи [12–16].

В табл. 1 приведены частоты колебаний в ИК-спектре  $[\text{Sm}(\text{hfth})_3]$ , отнесение которых осуществлялось на основании [12–16]. Показано, что влияние кинематических параметров на изменение колебательного спектра, в частности, для полос поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{MO})_{\text{хел}}$  (где М – металл-комплексообразователь) хелатного кольца, является значительным для  $\beta$ -дикетонатов, имеющих одинаковые периферийные группы [12]. Частоты  $\nu(\text{MO})_{\text{хел}}$  уменьшаются от десятков до сотен  $\text{см}^{-1}$  при относительно небольшом увеличении массы периферийных групп – менее 20 а. е. м. Так, частоты колебаний 692 и 447  $\text{см}^{-1}$  для бис-ацетилацетоната меди предельно уменьшаются до 450 и 275  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Подчеркнем еще раз, что данные получены для хелатов с одинаковыми периферийными группами. В [13] было изучено влияние кинематических параметров на валентные колебания CO-, CС-связей квазиароматических хелатоциклов, имеющих различные периферийные группы. Было установлено, что изменение массы центрального атома-комплексообразователя от 52 а. е. м. (Cr) до 270 а. е. м. ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) не приводит к заметному изменению значений частот валентных колебаний  $\nu(\text{CO})_{\text{хел}}$  и  $\nu(\text{CC})_{\text{хел}}$ . Из распределения потенциальной энергии по естественным колебательным координатам следует также, что обсуждаемые колебания носят в своем подавляющем большинстве смешанный характер. Это сильно затрудня-

ет возможность их использования в качестве аналитических при интерпретации колебательных спектров. Данное положение полностью соответствует выводам авторов работы [12]. Для несимметричных хелатов также было исследовано влияние замены периферийных метильных групп на такие группы, как трет-бутильные, трифторметильные и фенильные. В результате расчета частот нормальных колебаний и распределения потенциальной энергии выяснилось, что в случае симметричного хелата увеличение массы периферийной группы приводит к понижению всех частот в исследуемой спектральной области ( $1650\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ ) на  $10\text{--}15\text{ см}^{-1}$ . В случае асимметричного хелатного цикла значительных изменений в спектре не обнаружено.

Т а б л и ц а 1. Колебательные частоты  $[\text{Sm}(\text{hfth})_3]$  ( $\text{см}^{-1}$ ) и их отнесениеT a b l e 1. Vibrational frequencies  $[\text{Sm}(\text{hfth})_3]$  ( $\text{см}^{-1}$ ) and their assignment

Колебательные частоты $[\text{Sm}(\text{hfth})_3]$ Vibrational frequencies $[\text{Sm}(\text{hfth})_3]$	Отнесение Assignment
1730 сл.	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1694 сл.	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{сл. коор}}$
1640 ср.	$\nu(\text{CO})_{\text{коор}}, \nu(\text{CC})_{\text{коор}}, \nu(\text{CO})_{\text{хел}}, \nu(\text{CC})_{\text{хел}}$
1605 о. с.	
1532 ср.	$\nu(\text{CO})_{\text{хел}}, \nu(\text{CC})_{\text{хел}}, \nu(\text{CC})_{\text{тиен}}, \delta(\text{CCH}), \delta(\text{CCH})_{\text{тиен}}$
1525 сл.	
1512 о. сл.	
1505 о. сл.	
1460 сл.	$\nu(\text{CO})_{\text{хел}}, \delta(\text{CCH})_{\gamma}$
1407 о. с.	$\nu(\text{CO})_{\text{хел}}, \nu(\text{CC})_{\text{хел}}, \delta(\text{CCH})_{\gamma}, \nu(\text{CC}), \nu(\text{CC})_{\text{тиен}}, \delta(\text{CCH})_{\text{тиен}}$
1350 ср.	$\delta(\text{CF}_3), \nu(\text{CC}), \delta_{\text{хел}}, \nu(\text{CC})_{\text{тиен}}, \delta(\text{CCH})_{\text{тиен}}, \nu(\text{CS})$
1295 о. с.	$\nu(\text{CF}), \delta(\text{CF}_3)$
1280 пл.	$\nu(\text{CF}), \delta(\text{CF}_3), \nu(\text{CC}), \nu(\text{CC})_{\text{хел}}, \delta_{\text{хел}}$
1225 ср.	$\nu(\text{CF}), \delta(\text{CF}_3)$
1179 с.	$\nu(\text{CO})_{\text{хел}}, \delta(\text{CCH})_{\gamma}$
1128 с.	$\nu(\text{CF}), \delta(\text{CF}_3)$
1053 сл.	$\delta(\text{CCH})_{\text{тиен}}, \nu(\text{CC}), \nu(\text{CC})_{\text{тиен}}, \nu(\text{CO})$
928 о. сл.	$\nu(\text{CC})_{\text{хел}}, \nu(\text{CO})_{\text{хел}}, \delta_{\text{хел}}$
853 сл.	$\nu(\text{CS}), \delta(\text{CCH})_{\text{тиен}}$
835 о. сл.	$\nu(\text{CF}), \delta(\text{CF}_3), \nu(\text{CS}), \beta(\text{CCH})_{\text{тиен}}$
784 сл.	$\delta(\text{CH})_{\gamma/\text{вн}}$
773 сл.	$\nu(\text{CF}), \delta(\text{CF}_3), \delta(\text{CCH}), \delta(\text{CCH})_{\text{тиен}}$
720 ср.	$\nu(\text{CF}), \delta(\text{CF}_3), \delta(\text{CH}), \delta_{\text{хел. вн}}$
677 о. сл.	$\nu(\text{SmO}), \nu(\text{CC}), \nu(\text{CO})_{\text{хел}}, \delta(\text{CF}_3)$
660 о. сл.	$\delta_{\text{хел. вн}}, \nu(\text{SmO}), \nu(\text{CC}), \nu(\text{CO})_{\text{хел}}, \delta(\text{CF}_3)$
635 о. сл.	$\delta(\text{CSC}), \delta(\text{CCH})_{\text{тиен}}$
590 сл.	$\delta_{\text{хел. вн}}, \nu(\text{CC})_{\text{хел}}, \nu(\text{CO})_{\text{хел}}$
575 сл.	

П р и м е ч а н и я: с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, о. с. – очень сильная, о. сл. – очень слабая, пл. – плечо, хел. – хелат, вн. – внеплоскостное, коор. – координированное,  $\nu$  – валентные колебания,  $\delta$  – деформационные колебания.

N o t e s: с. – strong, ср. – average, сл. – weak, о. с. – very strong, о. сл. – very weak, пл. – shoulder, хел. – chelate, вн. – out-of-plane, коор. – coordinated,  $\nu$  – stretching vibrations,  $\delta$  – deformation vibrations.

Как видно из представленных данных в ИК-спектре  $[\text{Sm}(\text{hfth})_3]$  (табл. 1) имеются только две характеристичные полосы поглощения с частотами  $1730$  и  $784\text{ см}^{-1}$  слабой интенсивности, принадлежащие  $\nu(\text{CO})$  и  $\delta(\text{CH})_{\gamma/\text{вн}}$  соответственно. Такая спектральная картина полностью подтверждает выводы, сделанные в [13], о том, что подавляющее большинство полос поглощения носят смешанный характер. Общее количество характеристичных частот составляет чуть более 7 %.

В области колебаний карбонильных групп и СС-связей квазиароматического металлоцикла 1740–1500  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются три серии полос поглощения. Первая серия состоит из двух полос поглощения с максимумами при 1730 и 1694  $\text{cm}^{-1}$ , которые относятся к валентным колебаниям  $\nu(\text{CO})$ , атомы кислорода которых либо не образовали, либо очень слабо вовлечены в дополнительное координационное взаимодействие. Указанные полосы имеют слабую интенсивность. Максимальный батохромный сдвиг для второй полосы составляет порядка 26  $\text{cm}^{-1}$ , что свидетельствует о незначительном понижении кратности связи С=О [12; 14–16]. Вторая серия полос поглощения средней и очень сильной интенсивности с максимумами 1640 и 1605  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют полосам поглощения карбонильных групп, которые вовлечены в дополнительное координационное взаимодействие, а также карбонильным группам, которые сформировали полуторные связи в результате потери протона в  $\Upsilon$ -положении. Соответственно, такие карбонильные группы численно преобладают над всеми таковыми в данном соединении, что подтверждается высокой интенсивностью рассматриваемых полос поглощения. Батохромный сдвиг для них составляет от 90 до 125  $\text{cm}^{-1}$  и свидетельствует об образовании металлсодержащего хелатного кольца с вовлечением карбонильных групп в дополнительное глубокое координационное взаимодействие. Третья серия состоит из 4 полос поглощения: 1532, 1525, 1512 и 1505  $\text{cm}^{-1}$ , главным образом слабой и очень слабой интенсивности. Причем по мере уменьшения значений частот интенсивность падает от средней до очень слабой. Соответственно количество карбонильных групп, вовлеченных в сильное дополнительное координационное взаимодействие, уменьшается. Батохромный сдвиг для третьей серии полос поглощения, наоборот, увеличивается от 200 до 225  $\text{cm}^{-1}$ , что говорит о практическом снижении кратности СО-связи от 2 до 1 за счет оттягивания электронной плотности от атомов кислорода на свободные орбитали атомов самария.

В интервале частот 1300–1100  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются интенсивные абсорбционные полосы (1295, 1225, 1128  $\text{cm}^{-1}$ , табл. 1), относящиеся к валентным и деформационным колебаниям  $\text{CF}_3$ -групп. Три абсорбционные полосы 1053, 853 и 635  $\text{cm}^{-1}$  (табл. 1) принадлежат валентным и деформационным колебаниям различных групп атомов тиенильного кольца. Наличие упомянутых частот в ИК-спектре  $[\text{Sm}(\text{hfth})_3]$  свидетельствует о сохранности после электролиза как  $\text{CF}_3$ -групп, так и тиенильного гетероцикла.

В табл. 2 представлены данные масс-спектрометрического исследования  $[\text{Sm}(\text{hfth})_3]$ . Установлено, что в масс-спектре  $[\text{Sm}(\text{hfth})_3]$ , как и в случае 1,1,1,6,6,6-гексафтор-3,4-ди(2-тиофенметанон)-гександионата-2,5 гадолиния (III), нет металлсодержащих осколков, так как их идентификация носит высокую степень надежности. Самарий имеет свой характерный сложный изотопный состав<sup>1</sup> и, следовательно, будет формировать адекватные ему серии сигналов металлсодержащих ионов.

Т а б л и ц а 2. Масс-спектрометрические данные  $[\text{Sm}(\text{hfth})_3]$

T a b l e 2. Mass spectrometric data  $[\text{Sm}(\text{hfth})_3]$

$m/z$	Относительная интенсивность, % Relative intensity, %	Отнесение (рассчитанные значения $m/z$ ) Assignment (calculated $m/z$ values)
154	2,1	$[\text{HL}-\text{C}_3\text{H}_3-\text{CO}-\text{H}^+]^+$ (154)
187	6,2	$[\text{L}-\text{F}-\text{CH}_3]^+$ (187)
188	1,4	$[\text{HL}-\text{F}-\text{CH}_3]^+$ (188)
189	1,4	$[\text{H}_2\text{L}-\text{F}-\text{CH}_3]^+$ (189)
201	1,5	$[\text{LF}-\text{C}_3\text{H}_3]^+$ (201)
202	1,5	$[\text{L}-\text{F}]^+$ (202)
203	1,9	$[\text{HL}-\text{F}]^+$ (203)
206	1,1	$[\text{L}-\text{H}-\text{CH}_2]^+$ (206)
219	9,0	$[\text{L}-2\text{H}]^+$ (219)
220	16,4	$[\text{L}-\text{H}]^+$ (220)
221	3,0	$[\text{L}]^+$ (221)

<sup>1</sup> Самарий // Справочник химика 21 века. – URL: <https://chem21.info/page/197004242065035042016139000052130158037239120135/> (дата обращения 23.06.2025).

Окончание табл. 2

$m/z$	Относительная интенсивность, % Relative intensity, %	Отнесение (рассчитанные значения $m/z$ ) Assignment (calculated $m/z$ values)
223	1,1	$[\text{HL}^*-\text{L}]^+$ (223)
230	1,3	$[\text{HFL}_2-\text{L}-\text{CO}-2\text{H}]^+$ (230)
296	1,3	$[\text{L}^*-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-2\text{CF}-\text{H}]^+$ (296)
297	1,5	$[\text{L}^*-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-2\text{CF}]^+$ (297)
307	1,7	$[\text{L}^*-\text{COCF}_3-2\text{F}]^+$ (307)
308	0,4	$[\text{HL}^*-\text{COCF}_3-2\text{F}]^+$ (308)
309	2,7	$[\text{L}^*-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{CF}_2]^+$ (309)
310	0,5	$[\text{HL}^*-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{CF}_2]^+$ (310)
311	0,4	$[\text{H}_2\text{L}^*-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{CF}_2]^+$ (311)
312	2,0	$[\text{L}^*-\text{C}_4\text{H}_3\text{SCO}-\text{F}]^+$ или $[\text{L}_2^*-\text{CH}_2\text{COCF}_3-\text{F}]^+$ (312)
313	3,0	$[\text{HL}^*-\text{C}_4\text{H}_3\text{SCO}-\text{F}]^+$ или $[\text{L}_2^*-\text{CH}_2\text{COCF}_3-\text{F}]^+$ (313)
314	1,4	$[\text{H}_2\text{L}^*-\text{C}_4\text{H}_3\text{SCO}-\text{F}]^+$ или $[\text{L}_2^*-\text{CH}_2\text{COCF}_3-\text{F}]^+$ (314)
315	0,3	$[\text{HL}^*-\text{CH}_2\text{COCF}_3-\text{F}]^+$ (315)
316	0,3	$[\text{H}_2\text{L}^*-\text{CH}_2\text{COCF}_3-\text{F}]^+$ (316)
327	1,8	$[\text{L}^*-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{CF}-\text{H}]^+$ (327)
330	3,8	$[\text{L}^*-\text{C}_4\text{H}_4\text{SCO}]^+$ (330)
331	28,5	$[\text{L}^*-\text{C}_4\text{H}_3\text{SCO}]^+$ (331)
332	4,0	$[\text{HL}_2^*-\text{C}_4\text{H}_3\text{SCO}]^+$ (332)
333	1,5	$[\text{H}_2\text{L}^*-\text{C}_4\text{H}_3\text{SCO}]^+$ (333)
337	сл.	$[\text{L}_2^*-\text{C}_2\text{H}_2\text{S}-\text{CHS}-2\text{H}]^+$ (337)
355	1,2	$[\text{HL}^*-\text{F}-\text{CF}_3]^+$ (355)
404	0,7	$[\text{L}^*-\text{2F}]^+$ (404)
405	сл.	$[\text{HL}^*-\text{2F}]^+$ (405)
406	сл.	$[\text{H}_2\text{L}^*-\text{2F}]^+$ (406)
423	6,4	$[\text{L}^*-\text{F}]^+$ (423)
424	1,0	$[\text{HL}^*-\text{F}]^+$ (424)
425	0,5	$[\text{H}_2\text{L}^*-\text{F}]^+$ (425)
441	1,6	$[\text{L}^*-\text{H}]^+$ (441)
442	сл.	$[\text{L}^*]^+$ (442)

Примечания: L – теноилтрифторацетон (Httac), L\* – 1,1,1,6,6,6-гексафтор-3,4-ди(2-тиофенметанон)гександион-2,5 (Hhfh), сл. – следы.

Notes: L – thenoyltrifluoroacetone (Httac), L\* – 1,1,1,6,6,6-hexafluoro-3,4-di(2-thiophenemethanone)hexanedione-2,5 (Hhfh), сл. – traces.

Отсутствие металлсодержащих осколков в масс-спектре  $[\text{Sm}(\text{hfh})_3]$  может быть объяснено способностью лиганда к комплексообразованию в двух противоположных направлениях как на базе образования квазиароматического хелатного металлоцикла, так и донорно-акцепторного взаимодействия. Это подтверждается данными ИК-спектроскопии: наличие сильного донорно-акцепторного взаимодействия без перехода в ацидоформу, что приводит к усиленной полимеризации хелатокомплекса за счет пространственного связывания металла с лигандами соседних металлсодержащих узлов. Поэтому в условиях масс-спектрометрического эксперимента невозможно добиться перехода хелата в газовую фазу даже в виде его фрагментов.

Как видно из представленных данных (табл. 2) в масс-спектре  $[\text{Sm}(\text{hfh})_3]$  наблюдаются сигналы с максимальной массой, которая вдвое превышает массу теноилтрифторацетона с учетом потери одного протона: 442 и 441. Наличие этих сигналов показывает, что произошедшая трансформация теноилтрифторацетона в ходе электролиза, как и в случае с 1,1,1,6,6,6-гексафтор-3,4-ди(2-тиофенметанон)гександионатом-2,5 гадолиния (III), связана с его димеризацией. Также можно полагать, что димеризация Httac произошла за счет образования CС-связи после элиминирования протонов в  $\gamma$ -положении. Вторым вероятным путем димеризации теноилтри-

фторацетона может быть связывание двух молекул через тиенильный цикл с его раскрытием. Однако в масс-спектре наблюдаются осколки 1,1,1,6,6,6-гексафтор-3,4-ди(2-тиофенметанон)гександиона-2,5 с элиминированием фрагментов в виде целой тиенильной группы (сигналы 327, 310, 309, табл. 2). Одновременно зафиксированы осколки тиенильного цикла с кетогруппой (сигналы 332, 331, табл. 2). Данные масс-спектрометрии находятся в согласии с выводами, сделанными при рассмотрении ИК-спектров о сохранении тиенильного гетероцикла в составе полученного хелата.

На основании данных масс-спектрометрии установлено, что примеси посторонних металлов в составе полученного соединения отсутствуют. Учитывая достаточную степень разрешающей способности масс-спектрометрии и отсутствие примесей металлов, можно констатировать, что получено соединение высокой степени чистоты.

**Заключение.** Таким образом, при анодном растворении самария в ацетонитрильной среде в присутствии теноитрифторацетона, получен хелат состава  $[\text{Sm}(\text{hfth})_3]$ . Данное соединение не имеет в своем составе нейтральных лигандов. Формирование внутренней координационной сферы хелата происходит за счет трех хелатных квазиароматических металлоциклов, полученных элиминированием протонов тетракетонатов в  $\Upsilon$ -положении, а также образования сильных дополнительных координационных связей с карбонильными группами без перехода второй части лиганда в ацидоформу. В результате самарий как центральный металл-комплексообразователь приобретает координационное число от 7 (минимальное насыщение координационной сферы) и более. Вследствие стерических затруднений и нерегулярного строения хелата координационное число самария будет отличаться друг от друга при переходе от одного атома металла к другому. В итоге, полученный электрохимическим методом хелат самария имеет крайне разветвленное в пространстве полимерное строение, что приводит к отсутствию в его масс-спектре металлсодержащих катионов.

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (ГР № 20191450) и ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» (ГР № 20211794).

**Acknowledgments.** This work was supported by the State Program for Scientific Research “Photonics, Opto- and Microelectronics” (State Program for Scientific Research No. 20191450) and the State Program for Scientific Research “Photonics and Electronics for Innovations” (State Program for Scientific Research No. 20211794).

### Список использованных источников

1. Binnemans, K. Rare-earth beta-diketonates / K. Binnemans // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – 2005. – Vol. 35. – P. 107–272. [https://doi.org/10.1016/s0168-1273\(05\)35003-3](https://doi.org/10.1016/s0168-1273(05)35003-3)
2. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes / G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá [et al.] // Coordination Chemistry Reviews. – 2000. – Vol. 196, N 1. – P. 165–195. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(99\)00054-5](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(99)00054-5)
3. The photoluminescence, optical and physical properties of  $\text{Sm}^{3+}$ -doped lithium yttrium borate glasses / E. Kaewnuam, H. J. Kim, C. K. Jayasankar [et al.] // Physics and Chemistry of Glasses. European Journal of Glass Science and Technology, Part B. – 2016. – Vol. 57, N 2. – P. 85–89. <https://doi.org/10.13036/17533562.57.2.036>
4. Radioluminescence and optical studies of gadolinium calcium phosphate oxyfluoride glasses doped with  $\text{Sm}^{3+}$  / P. Meejitpaisan, S. Insiripong, C. Kedkaew [et al.] // Radiation Physics and Chemistry. – 2017. – Vol. 137. – P. 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.01.043>
5. Способы повышения чувствительности люминесцентного определения лантанидов с использованием их комплексных соединений / С. Б. Мешкова, А. В. Кирияк, З. М. Топилова, С. М. Левшов // Вісник Харківського національного університету. Хімія. – 2008. – № 820, вып. 16 (39). – С. 59–75.
6. Kido, J. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials / J. Kido, Y. Okamoto // Chemical Reviews. – 2002. – Vol. 102, N 6. – P. 2357–2368. <https://doi.org/10.1021/cr010448y>
7. Werts, M. H. V. Making sense of lanthanide luminescence / M. H. V. Werts // Science Progress. – 2005. – Vol. 88, N 2. – P. 101–131. <https://doi.org/10.3184/003685005783238435>
8. Колесников, И. Е. Исследование люминесцентных свойств оксидных нанокристаллических порошков, легированных ионами европия: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.01.05 / Колесников Илья Евгеньевич. – СПб., 2015. – 16 с.
9. Сокоиков, В. Г. Вынужденное комбинационное рассеяние излучения  $\text{XeF}^*$ - и  $\text{KrF}$ -лазеров в парах самария и европия / В. Г. Сокоиков, А. В. Климин // Оптика атмосферы и океана. – 2014. – Т. 27, № 4. – С. 295–301.
10. Степанов, В. М. Особо чистые вещества / В. М. Степанов // Химическая энциклопедия: в 5 т. – М., 1992. – Т. 3. – С. 834–835.

11. Kostyuk, N. N. Synthesis of ultrapure samarium  $\beta$ -diketonates / N. N. Kostyuk, T. A. Dick // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2022. – Vol. 92. – P. 2186–2190. <https://doi.org/10.1134/s1070363222100310>
12. Краденов, К. В. Анализ нормальных колебаний  $\beta$ -дикетонатов меди (II) / К. В. Краденов, Б. А. Колесов. – Новосибирск, 1986. – 41 с. – Деп. в ВИНТИ, № 8696-B86.
13. Дик, Т. А. Роль кинематических факторов в формировании CO-, CC-колебаний в  $\beta$ -дикетонатных металло-комплексах / Т. А. Дик, Н. Н. Костюк, Д. С. Умрейко // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 1991. – Т. 54, № 5. – С. 736–739.
14. Краденов, К. В. Расчет распределения колебательной энергии по естественным координатам на примере  $\beta$ -дикетонатов меди (II) / К. В. Краденов, Б. А. Колесов. – Новосибирск, 1986. – 28 с. – Деп. в ВИНТИ, № 8695-B86.
15. Краденов, К. В. Влияние лигандных заместителей на колебания и силовую постоянную координационной связи в  $\beta$ -дикетонатах меди (II) / К. В. Краденов, Б. А. Колесов, И. К. Игуменов // *Координационная химия*. – 1987. – Т. 13, № 9. – С. 1178–1187.
16. Расчет нормальных колебаний комплекса трис-ацетилацетоната хрома / С. Н. Слабженников, Т. А. Денисенко, О. Б. Литвинова, В. И. Вовна // *Координационная химия*. – 2000. – Т. 26, № 2. – С. 102–111.

## References

1. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 2005, vol. 35, pp. 107–272. [https://doi.org/10.1016/s0168-1273\(05\)35003-3](https://doi.org/10.1016/s0168-1273(05)35003-3)
2. De Sá G. F., Malta O. L., Mello Donegá de C., Simas A. M., Longo R. L., Santa-Cruz P. A., da Silva E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 2000, vol. 196, no. 1, pp. 165–195. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(99\)00054-5](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(99)00054-5)
3. Kaewnuam E., Kim H. J., Jayasankar C. K., Chanthima N., Kaewkhao J. The photoluminescence, optical and physical properties of Sm<sup>3+</sup>-doped lithium yttrium borate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses. European Journal of Glass Science and Technology, Part B*, 2016, vol. 57, no. 2, pp. 85–89. <https://doi.org/10.13036/17533562.57.2.036>
4. Meejitpaisan R., Insiripong S., Kedkaew C., Kim H. J., Kaewkhao J. Radioluminescence and optical studies of gadolinium calcium phosphate oxyfluoride glasses doped with Sm<sup>3+</sup>. *Radiation Physics and Chemistry*, 2017, vol. 137, pp. 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.01.043>
5. Meshkova S. B., Kiriya A. V., Topilova Z. M., Levshov S. M. Ways of increasing the sensitivity of the luminescent determination of lanthanides with the use of their complex compounds. *Visnik Kharkivs'kogo Natsional'nogo Universitetu. Khimiya = Kharkov University Bulletin*, 2008, no. 820, iss. 16(39), pp. 59–75 (in Russian).
6. Kido J., Okamoto Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. *Chemical Reviews*, 2002, vol. 102, no. 6, pp. 2357–2368. <https://doi.org/10.1021/cr010448y>
7. Werts M. H. V. Making sense of lanthanide luminescence. *Science Progress*, 2005, vol. 88, no. 2, pp. 101–131. <https://doi.org/10.3184/003685005783238435>
8. Kolesnikov I. E. *Study of luminescent properties of oxide nanocrystalline powders doped with europium ions*. Saint Petersburg, 2015. 16 p. (in Russian).
9. Sokovikov V. G., Klimkin A. V. Stimulated raman scattering of XeF\* lasers in samarium and europium vapors. *Optika atmosfery i okeana*, 2014, vol. 27, no. 4, pp. 295–301 (in Russian).
10. Stepanov V. M. Highly pure substances. *Khimicheskaya entsiklopediya: v 5 tomakh* [Chemical Encyclopedia: in 5 volumes]. Moscow, 1992, vol. 3, pp. 834–835 (in Russian).
11. Kostyuk N. N., Dick T. A. Synthesis of ultrapure samarium  $\beta$ -diketonates. *Russian Journal of General Chemistry*, 2022, vol. 92, pp. 2186–2190. <https://doi.org/10.1134/s1070363222100310>
12. Kradenov K. V., Kolesov B. A. *Analysis of Normal Vibrations of Copper(II)  $\beta$ -diketonates*. Novosibirsk, 1986. 41 p. (in Russian).
13. Dick T. A., Kostyuk N. N., Umreiko D. S. Role of kinematic factors in the manifestation of CO and CC vibrations in  $\beta$ -diketonate metal complexes. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1991, vol. 54, pp. 432–435. <https://doi.org/10.1007/bf00660017>
14. Kradenov K. V., Kolesov B. A. *Calculation of the Distribution of Vibrational Energy Over Natural Coordinates Using Copper (II)  $\beta$ -diketonates as an Example*. Novosibirsk, 1986. 28 p. (in Russian).
15. Kradenov K. V., Kolesov B. A., Igumenov I. K. The influence of ligand substituents on the vibrations and force constant of the coordination bond in copper (II)  $\beta$ -diketonates. *Koordinatsionnaya khimiya = Coordination Chemistry*, 1987, vol. 13, no. 9, pp. 1178–1187 (in Russian).
16. Slabzhennikov S. N., Denisenko T. A., Litvinova O. B., Vovna V. I. Calculation of normal vibrations of the chromium tris-acetylacetonate complex. *Koordinatsionnaya khimiya = Coordination Chemistry*, 2000, vol. 26, no. 2, pp. 102–111 (in Russian).

## Информация об авторах

Костюк Николай Николаевич – канд. хим. наук, доцент. E-mail: [nkostyuk@bntu.by](mailto:nkostyuk@bntu.by).  
 Дик Татьяна Алексеевна – д-р физ.-мат. наук, доцент, вед. специалист. E-mail: [dick@bsu.by](mailto:dick@bsu.by).  
 Цыганов Александр Риммович – академик, канд. хим. наук, д-р с.-х. наук, профессор, ректор. E-mail: [imb@imb.by](mailto:imb@imb.by).

## Information about the authors

Kostyuk Nikolai N. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor. E-mail: [nkostyuk@bntu.by](mailto:nkostyuk@bntu.by).  
 Dick Tatiana A. – D. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Leading Specialist. E-mail: [dick@bsu.by](mailto:dick@bsu.by).  
 Tsyhanau Aleksandr R. – Academician, Ph. D. (Chemistry), D. Sc. (Agrarian), Professor, Rector. E-mail: [imb@imb.by](mailto:imb@imb.by).