

ный захват кислорода и углерода при осаждении существенно не влияет на свойства слоев ввиду полной изоморфности нитрида, карбида и монооксида титана.

При термообработке азот из нитридного слоя не диффундирует в слой карбида, образующийся в области границы раздела алмаз/Ti, что устраняет легирование им приконтактного слоя алмаза. В условиях вакуумной термообработки нитрид титана является достаточно эффективным диффузионным барьером для золота и титана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф00-182).

1. Алмаз в электронной технике: Сб. ст. / Под ред. В.Б. Кваскова. М., 1990.
2. Hoff H. A., Waytena G. L., Vold C. L. et al. // *Diamond and Related Materials*. 1996. Vol. 5. P. 1450.
3. Di Benedetto R., Marinelli M., Messina G. et al. // *Diamond and Related Materials*. 2001. Vol. 10. P. 698.
4. Brandes G. R., Bectz C. P., Feger C. F. et al. // *Diamond and Related Materials*. 1999. Vol. 8. P. 1936.
5. Лучинский Г. П. Химия титана. М., 1971.
6. Богатырева Г. П. // *Сверхтвердые материалы*. 1980. № 2. С. 23.
7. Kattelus H. P., Tandon J. I., Sala C., Nicolet M.-A. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1986. Vol. 4. P. 1850.
8. Алешин В. Г., Смехнов А. А., Богатырева Г. П., Крук В. Б. Химия поверхности алмаза. Киев, 1990.

Поступила в редакцию 13.09.2002.

**Валерий Сергеевич Соловьев** – кандидат физико-математических наук.

**Григорий Анатольевич Гусаков** – кандидат физико-математических наук, и. о. заведующего лабораторией.

**Олег Владимирович Крекотень** – научный сотрудник.

УДК 535.343+543.422.4:51+546.659

А. Г. ТРЕБНИКОВ, Т. А. ДИК, Н. Н. КОСТЮК

## ИК- И МАСС-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ САМАРИЯ

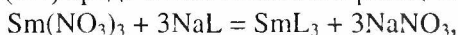
In recent years, much attention has been devoted to investigation of the polymerisation process of rare earth chelate complexes. The work presents IR- and mass-spectra of the following samarium acetylacetonates  $\text{Sm}_4\text{L}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SmL}_3$ . It is shown on base of IR- and mass-spektrography that  $\text{Sm}_4\text{L}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  has the oligomer structure in accordance with its chemical formula.

$\beta$ -Дикетонаты редкоземельных элементов (РЗЭ) являются перспективными веществами при выделении редкоземельных металлов (РЗМ) из их смесей в процессах фракционной сублимации [1]. Для получения отдельных РЗЭ необходимы соединения, химически устойчивые и обладающие высокой упругостью паров при относительно низкой температуре (300–350 °С) [2]. В целом  $\beta$ -дикетонаты РЗМ соответствуют данным требованиям, однако далеко не всегда удается добиться эффективного перевода их в газовую фазу. В большинстве случаев это сопряжено с тем, что РЗЭ, находясь в состоянии окисления +3 и связываясь с тремя молекулами  $\beta$ -дикетонов, остаются координационно ненасыщенными соединениями. Координационное число РЗЭ колеблется в пределах 7–12 [2], в то время как три молекулы  $\beta$ -дикетонов в ацидоформе способны насытить координационную сферу лишь до шести. Координационная ненасыщенность лантаноидов

приводит в свою очередь к полимеризации хелатокомплексов, что в значительной мере снижает их летучесть. В связи с этим возникает необходимость исследования и прогнозирования полимеризационных процессов хелатокомплексов РЗЭ. В этом плане весьма эффективными и экспрессными являются спектральные методы – ИК-спектроскопия в сочетании с масс-спектрометрическими данными.

Спектры ИК-поглощения в интервале частот  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  записывались на спектрофотометре Specord IR-75 с использованием методики таблетирования с KBr и суспендирования в вазелиновом масле. Масс-спектры регистрировались на масс-спектрометре MX-1320.

Синтез  $\text{SmL}_3$  (1) проводили с помощью метода обмена лигандов в этанолю-ацетоновой (1:1) среде в соответствии с реакцией:



где HL – ацетилацетон (2,4-пентандион,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ); L – ацетил-ацетон в ацидоформе.

$\text{NaNO}_3$  отделяли многократным упариванием и фильтрованием (не менее четырех раз). Элементный анализ полученного соединения на самарий, углерод и водород позволил подтвердить его состав. Было

найдено, %: Sm – 33,4; C – 39,9; H – 5,0;

вычислено для  $\text{SmL}_3$ , %: Sm – 33,6; C – 39,0; H – 4,0.

Получение и физико-химическое исследование хелатокомплекса  $\text{Sm}_4\text{L}_8 \cdot 3\text{HL}$  (2) описаны в работе [3].

В табл. 1 представлены частоты спектров ИК-поглощения хелатокомплексов самария с ацетилацетоном:  $\text{SmL}_3$  (1),  $\text{Sm}_4\text{L}_8 \cdot 3\text{HL}$  (2). Необходимо отметить, что в первом случае самарий находится в состоянии окисления +3, а во втором – в состоянии окисления +2. Для обоих соединений Sm будет находиться в состоянии дефицита заполнения его внутренней координационной сферы, так как для трехвалентного самария заполнено только шесть координационных мест при его стремлении, как уже отмечалось, к 7–12. В случае двухвалентного Sm, если его считать аналогом кальция, координационное число должно равняться шести. Вместе с тем в соединении (1) происходит его насыщение лишь до 5,5, что свидетельствует о склонности к полимеризации обоих хелатокомплексов.

Из анализа колебательных спектров исследуемых хелатокомплексов в области  $1650\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  следует, что для обоих соединений наблюдается интенсивное поглощение (см. табл. 1). В ИК-спектре *трис*-ацетилацетоната самария присутствуют две абсорбционные полосы с максимумами при 1588 и  $1510\text{ см}^{-1}$ , что достаточно хорошо согласуется с данными по ИК-спектроскопии ацетилацетонатов переходных металлов [4, 5]. Для соединения двухвалентного самария наблюдается более сложная спектральная картина: три интенсивные абсорбционные полосы при 1596, 1537 и  $1502\text{ см}^{-1}$  и три полосы слабой интенсивности – 1645, 1573 и  $1552\text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемая картина подтверждает наличие в составе хелатокомплекса (2) ацетилацетона в нейтральной форме, об этом свидетельствует полоса поглощения при  $1645\text{ см}^{-1}$ . В целом для соединений батохромный сдвиг полос поглощения двойной связи CO за счет понижения ее кратности до полутора составляет  $140\text{--}120\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания C=O-связи чистого ацетилацетона проявляются при 1715 (*s*) и 1735 (*as*) [6]). Такое смещение свидетельствует о переходе ацетилацетона из нейтральной в ацидоформу. Образование квазиароматического металлоцикла, где ацетилацетон находится в ацидоформе, подтверждается также присутствием полос поглощения валент-

ных колебаний СО- и СС-полуторных связей, а также  $\delta_x = 910 \text{ см}^{-1}$  для комплекса (2) и  $912, 874 \text{ см}^{-1}$  для соединения (1).

Таблица 1

Значения колебательных частот  $\text{Sm}_3\text{L}_8\text{ЗНЛ}$  и  $\text{SmL}_3$  и их отнесение

Частоты колебаний $\text{Sm}_3(\text{AA})_8\bullet 3\text{HAA}$ , $\text{см}^{-1}$	Частоты колебаний $\text{Sm}(\text{AA})_3$ , $\text{см}^{-1}$	Отнесение
3400–3300 <sub>ср.</sub>	—	$\nu(\text{OH})$
3150–3090 <sub>сл.</sub>	—	
3050–2800 <sub>сл.</sub>	3100–2850 <sub>сл.</sub>	$\nu(\text{CH})$
1645 <sub>сл.</sub>	—	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1596 <sub>о.с.</sub>	—	$\nu(\text{C}=\text{O}), \nu(\text{C} \text{---} \overset{\text{***}}{\text{C}})$
1573 <sub>о.сл.</sub>	1588 <sub>о.с.</sub>	$\nu(\text{C} \text{---} \overset{\text{***}}{\text{O}}), \nu(\text{C} \text{---} \overset{\text{***}}{\text{C}}), \delta(\text{CH}_3)$
1552 <sub>сл.</sub>		
1537 <sub>о.сл.</sub>	1540 <sub>пл.</sub>	
1502 <sub>о.с.</sub>	1510 <sub>о.с.</sub>	
*1485 <sub>пл.</sub>	1462 <sub>с.</sub>	$\delta(\text{CH}_3)$
*1430 <sub>о.с.</sub>	1374 <sub>о.с.</sub>	
*1360 <sub>о.с.</sub>	—	
—	1304 <sub>ср.</sub>	$\nu(\text{C} \text{---} \overset{\text{***}}{\text{C}}), \nu(\text{CC}), \delta_x, \delta(\text{CH}_\gamma)$
1254 <sub>ср.</sub>	1254 <sub>ср.</sub>	
1177 <sub>о.сл.</sub>	1190 <sub>пл.</sub>	$\nu(\text{C} \text{---} \overset{\text{***}}{\text{O}}), \delta(\text{CCH}_\gamma)$
1105 <sub>о.сл.</sub>	1118 <sub>пл.</sub>	$\delta(\text{CCH})_{\text{CH}_3}$
1080 <sub>о.сл.</sub>	1058 <sub>о.сл.</sub>	
1006 <sub>ср.</sub>	1012 <sub>ср.</sub>	$\delta(\text{CH}_3)$
910 <sub>ср.</sub>	912 <sub>ср.</sub>	$\nu(\text{C} \text{---} \overset{\text{***}}{\text{O}}), \nu(\text{C} \text{---} \overset{\text{***}}{\text{C}}), \delta_x$
—	874 <sub>о.сл.</sub>	
765 <sub>сл.</sub>	762 <sub>сл.</sub>	$\delta(\text{CH}_\gamma)_{\text{вн.}}$
745 <sub>сл.</sub>	730 <sub>пл.</sub>	$\delta_{x, \text{вн.}}$
649 <sub>сл.</sub>	656 <sub>сл.</sub>	$\delta_{x, \text{вн.}}, \delta(\text{C}-\text{CH}_3)_{\text{вн.}}$
530 <sub>сл.</sub>	530 <sub>ср.</sub>	$\delta(\text{CCO})$
—	472 <sub>о.ср.</sub>	$\nu(\text{SmO}), \nu(\text{CC}), \delta_x$
425 <sub>сл.</sub>	420 <sub>пл.</sub>	$\nu(\text{SmO}), \nu(\text{CC}), \delta_x, \delta(\text{CCH}_3)$
—	394 <sub>ср.</sub>	

Примечание. Колебания:  $\nu$  – валентные,  $\delta$  – деформационные; вн. – внеплоскостные; интенсивность: о.с. – очень сильная, с. – сильная, ср. – средняя, сл. – слабая, о.сл. – очень слабая; пл. – плечо, х. – хелат.

• – возможное наложение полос вазелинового масла.

В табл. 2 представлены данные масс-спектра *трис*-ацетилацетоната самария. Очевидно, что максимальная относительная интенсивность принадлежит осколку фрагментации ацетилацетона  $[\text{COCH}_3]^+$  с  $m/e=43$ . Интересной особенностью масс-спектра является наличие сигнала ацетилацетона в нейтральной форме с  $m/e=100$ , хотя в состав хелатокомплекса (1) ацетилацетон входит исключительно в ацидоформе (см. данные табл. 1). Кроме того, наблюдается довольно слабый сигнал протонированного ацетилацетона с  $m/e=101$ . Сигналы масс-спектра со значением  $m/e=102-162$  свидетельствуют о том, что при электронном ударе в условиях записи масс-спектров происходят не только процессы деструкции органического лиганда, но также наблюдаются рекомбинационные процессы. Так, хорошо идентифицируются сигналы с  $m/e = 154, 155$ , относящиеся к образованным в условиях электронного удара органическим соединениям ацетилацетона с

ацетоном и с элиминированием двух и одного протонов. Образование ацетона в ходе деструкции и рекомбинации осколков ацетилацетона подтверждается довольно интенсивным сигналом (15,8 %) с  $m/e=58$ , соответствующим по массе ацетону (см. табл. 2). Наличие рекомбинационных процессов, наблюдаемых при регистрации масс-спектров, не позволяет однозначно идентифицировать сигналы 29 и 30, которые принадлежат  $[\text{HCO}]^+$  и(или)  $[\text{CH}_2\text{CH}_3]^+$ , а также  $[\text{H}_2\text{CO}]^+$  и(или)  $[\text{CH}_3\text{CH}_3]^+$ .

Таблица 2

Масс-спектр  $\text{SmL}_3$ 

$m/e$	$I, \%$	Отнесение (рассчитанные значения $m/e$ )
15	3,7	$[\text{CH}_3]^+$ (15)
17	1,2	$[\text{OH}]^+$ (17)
18	6,6	$[\text{H}_2\text{O}]^+$ (18)
27	5	$[\text{CCH}_3]^+$ (27)
28	9,1	$[\text{CO}]^+$ (28)
29	5,4	$[\text{HCO}]^+$ и/или $[\text{C}_2\text{H}_5]^+$ (29)
30	2	$[\text{H}_2\text{CO}]^+$ и/или $[\text{C}_2\text{H}_6]^+$ (30)
31	11,2	$[\text{OCH}_3]^+$ (31)
39	5,4	$[\text{C}_2\text{CH}_3]^+$ (39)
40	2	$[\text{COC}]^+$ (40)
41	4,2	$[\text{COCH}]^+$ (41)
42	5,8	$[\text{COH}_2]^+$ (42)
43	100	$[\text{COCH}_3]^+$ (43)
44	5	$[\text{HCOCH}_3]^+$ (44)
54	1,7	$[\text{CH}_2\text{COC}]^+$ (54)
55	0,8	$[\text{CH}_3\text{COC}]^+$ (55)
58	15,8	$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^+$ (58)
59	7,1	$[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}]^+$ (59)
72	2,5	$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3]^+$ (72)
74	2,5	$[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3]^+$ (74)
85	30,8	$[\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}]^+$ (85)
100	16,6	$[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]^+$ (100)
101	0,8	$[\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]^+$ (101)
122	4,2	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3]^+$ (122)
154	1,7	$[\text{HAA}+\text{Ac}-2\text{H}]^+$ (154)
155	1,7	$[\text{HAA}+\text{Ac}-\text{H}]^+$ (155)
163–170	1,7–3,7	$[\text{SmO}]^+$ (160–170)
205–210	0,8–1,7	$[\text{SmL}-\text{CHCO}]^+$ (202–212)
223–229	1,2–2,5	$[\text{SmOHAc}]^+$ (219–229)
226–233	0,8–2,5	$[\text{SmL}-\text{CH}_3-2\text{H}]^+$ (226–236)
241–251	6–15,8	$[\text{SmL}-2\text{H}]^+$ (241–251)
258–268	1–8	$[\text{SmLCH}_3]^+$ (258–268)
339–349	13–76,3	$[\text{SmL}_2-3\text{H}]^+$ (339–349)
438–448	2,6–26,3	$[\text{SmL}_3-3\text{H}]^+$ (438–448)

Примечание. Здесь и в табл. 3  $I$  – относительная интенсивность сигнала.

Не представляет труда идентифицировать в масс-спектре сигналы, принадлежащие самарийсодержащим осколкам. Это связано с тем, что природный самарий состоит из семи изотопов:  $^{144}\text{Sm}$  – 3,1 %,  $^{147}\text{Sm}$  – 15,0 %,  $^{148}\text{Sm}$  – 11,3 %,  $^{149}\text{Sm}$  – 13,8 %,  $^{150}\text{Sm}$  – 7,4 %,  $^{152}\text{Sm}$  – 26,7 %,  $^{154}\text{Sm}$  – 22,7 % [7], которые дают в масс-спектре летучих хелатокомплексов легко интерпретируемую, характерную устойчивую сумму сигналов: подряд три сигнала сильной интенсивности, предваряемые сигналом самой слабой интенсивности и оканчивающиеся двумя сигналами максимальной интенсивности, отделенными от триплета сигналом слабой интенсивности. Иногда в

случае слабого и очень слабого проявления сигналов самарийсодержащих осколков слабые сигналы не регистрируются прибором и картина проявления слабых и очень слабых сигналов состоит из пяти пиков, где первые три имеют меньшую интенсивность, чем последующие два. Для последних двух сигналов, имеющих максимальную интенсивность, сохраняется соответствие их природному изотопному составу: предпоследний сигнал всегда более интенсивен, чем последний. Так, в масс-спектре *трис*-ацетилацетоната самария не наблюдали первого слабого сигнала, относящегося к  $[^{144}\text{SmO}]$ , в то время как оставшиеся сигналы проявлялись при  $m/e=163-167$ . Наличие сигналов  $[\text{SmO}]^+$  является типичным для ацетилацетонатов РЗЭ [8]. Отличительной особенностью такого сигнала от известных в литературе является образование  $[\text{SmO}]^+$ , а не  $[\text{SmOH}]^+$ , которое характерно для РЗМ, способных находиться в двухвалентном состоянии. Однако надо отметить, что в работе [8] были исследованы масс-спектры *трис*-ацетилацетонатов самария с нейтральными лигандами:  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дипиридиллом, 1,10-фенантролином. Наличие столь сильных нейтральных лигандов гарантирует насыщение внутренней координационной сферы металла-комплексообразователя и соответственно подавляет полимеризационные процессы. В нашем случае для чистого *трис*-ацетилацетоната самария его фрагментация требует больших усилий. Это, очевидно, и приводит к элиминированию протона из состава  $[\text{SmOH}]^+$ .

Из всех самарийсодержащих осколков хелатокомплекса (1) максимальной интенсивностью обладают сигналы с  $m/e=339-349$ , принадлежащие *бис*-ацетилацетонатам самария с элиминированными тремя протонами. Наблюдаемая картина также соответствует выдвинутому предположению о необходимости большего усилия при фрагментации *трис*-ацетилацетонатов самария без нейтральных лигандов. Причем наблюдаемая в нашем масс-спектре фрагментация хелатокомплекса (1) отличается от фрагментации *трис*-ацетилацетонатов самария с нейтральными лигандами, для которых максимальными интенсивностями обладают сигналы *трис*-ацетилацетонатов самария. При этом для хелатокомплексов, описанных в литературе, не характерно элиминирование протонов для *моно*-, *бис*- и *трис*-ацетилацетонатных самариевых осколков [8]. В нашем случае *бис*- и *трис*-осколки комплекса подвержены элиминированию трех протонов в результате воздействия электронного удара, а для *моно*-осколка хелатокомплекса характерно элиминирование двух протонов (см. табл. 2). Кроме сигналов *моно*-, *бис*- и *трис*-ацетилацетонатов самария, в масс-спектре наблюдаются сигналы с  $m/e=258-268$ , принадлежащие  $[\text{SmLCH}_3]^+$  и превосходящие по интенсивности сигналы *моно*-ацетилацетоната самария. Фрагментация *трис*-ацетилацетоната самария после образования в результате электронного удара *трис*-, *бис*- и *моно*-осколков ацетилацетоната самария с соответствующим элиминированием протонов приводит к появлению *моно*-ацетилацетонатов самария с элиминированными частями органической молекулы: отрыв от ацетилацетоната  $\text{CH}_3$ -группы и двух протонов (осколок с  $m/e=226-223$ ), а также отрыв от ацетилацетона фрагмента  $\text{CHCO}$  (осколок с  $m/e=205-210$ ).

Весьма интересным является появление сигналов с  $m/e=223-229$ , принадлежащих  $\text{SmOH}$  с ацетоном и свидетельствующих о том, что упомянутые перегруппировочные процессы органической части хелатокомплекса (2) приводят не только к появлению новых органических соединений, но и

к образованию самариевых комплексов с ними, в частности с ацетоном. Дальнейшая фрагментация гидроксосамариевого соединения с ацетоном приводит к образованию сигнала  $[SmO]^+$ .

В табл. 3 представлены данные масс-спектрометрического исследования комплекса  $Sm_4L_8 \cdot 3HL$ . Максимальную интенсивность имеет сигнал с  $m/e=43$ . Фрагментация органической части хелатокомплекса здесь не приводится, так как в большинстве случаев она совпадает с фрагментацией для  $SmL_3$ . В отличие от *трис*-ацетилацетоната самария в масс-спектре соединения (2) проявляются сигналы  $[SmH]^+$  и  $[SmOH]^+$ . Наличие последних согласуется с данными литературы [8] и может быть объяснено наличием в составе соединения (2)  $Sm(II)$ . О более сложном характере фрагментации хелатокомплекса (2) свидетельствует наличие осколков не только  $[SmH]^+$ , но и  $[SmC]^+$  и  $[SmCH_3]^+$ . Таким образом, конечной стадией фрагментации хелатокомплекса (2) в случае самарийсодержащих осколков являются четыре вещества: гидрид самария, карбид самария, гидроксосамарий и самарий с  $CH_3$ -группой.

Таблица 3

Масс-спектр  $Sm_4L_8 \cdot 3HL$

<i>m/e</i>	<i>I</i> , %	Отношение (расчитанные значения <i>m/e</i> )
145–155	До 2,2	$[SmH]^+$ (145–155)
155–162	Следы	$[SmC]^+$ (156–166)
163–171	1,5–2,2	$[SmOH]^+$ (161–171) и
159–168	–	$[SmCH_3]^+$ (159–169)
205–211	0,5–1,4	$[SmL-CHCO]^+$ (202–212) и/или $[SmAc]^+$ (202–212)
228–235	0,2–0,4	$[SmL-CH_3]^+$ (228–238)
243–253	0,4–2,5	$[SmL]^+$ (243–252)
259–270	0,3–2,3	$[SmLCH_3]^+$ (258–268)
305–314	0,15	$[SmL_2-CHCO]^+$ (301–311) и/или $[SmLAc]^+$ (301–311)
329–339	0,4	$[SmL_2-CH]^+$ (329–339) и/или $[SmL(2CO)CH_3]^+$ (331–341) и/или $[SmH_2L_2-CH_3]^+$ (329–339)
349–360	1,1–15,3	$[SmL_2]^+$ (342–352) и/или $[Sm_2Ac]^+$ (346–366) и/или $[Sm_2(OH)COCH_3]^+$ (348–368)
440–449	Следы	$[SmL_3]^+$ (441–451)
456–465	1–6	$[SmL_3CH_3]^+$ (456–466)
541–551	Следы	$[Sm_2L_2(C_3H_5O)]^+$ (541–551)
590–615	Следы	$[Sm_2L_3]^+$ (585–605)
615–635	0,2	$[Sm_2L_3(CO)]^+$ (613–633)
660–680	0,7	$[Sm_2L_4-C_2H_3]^+$ (657–677)
683–703	4	$[Sm_2L_4]^+$ (684–704)
709–725	6	$[Sm_2L_4(CO)]^+$ (711–731)
839–858	Следы	$[Sm_3L_4C]^+$ (840–870)
860–895	0,2	$[Sm_3L_42CH_3]^+$ (858–888) и/или $[Sm_3H_2L_3-CH_3]^+$ (860–900)
958–992	0,3	$[Sm_3L_52CH_3]^+$ (957–987)
999–1038	1,5	$[Sm_3L_6-C_2H_3]^+$ (1000–1020)
1053–1079	3,7	$[Sm_3L_6C_2H_3]^+$ (1053–1083)
1355–1406	Следы	$[Sm_4L_8]^+$ (1369–1409)
1406–1440	0,8	$[Sm_4L_8(C_2O)]^+$ (1409–1449)
1440–1488	3,5	$[Sm_3L_8HL-C_2H_3]^+$ (1442–1482)
1497–1540	4,3	$[Sm_4L_8HLC_2H_3]^+$ (1496–1536) и/или $[Sm_4H_3L_8HLC_2H_3]^+$ (1500–1540)
1770–1800	Следы	$[Sm_5L_{10}Ac]^+$ (1770–1820) и/или $[Sm_5L_{10}]^+$ (1710–1760) $[Sm_{10}L_{20}HL]^+{}^{2+}$ (1760–1810) и/или $[Sm_{10}L_{21}]^+{}^{2+} \equiv [Sm_{10}L_{20}HL]^+{}^{2+}$ (1760–1810)
2110–2130	Следы	$[Sm_6L_{12}]^+$ (2053–2113) и/или $[Sm_6L_{12}Ac]^+$ (2112–2171)
2155–2180	Следы	$[Sm_6L_{13}]^+ \equiv [Sm_6L_{12}HL]^+$ (2141–2202) и/или $[Sm_6L_{11}Ac]^+$ (2155–2235)

Максимальной интенсивностью среди самарийсодержащих осколков хелатокомплекса (2) обладают сигналы, относящиеся к  $[\text{SmL}_2]^+$ . Фрагментация олигомерного хелатокомплекса (2) протекает за счет образования фрагментов с четным содержанием лигандов и самария. Одновременно наблюдаются сигналы, принадлежащие  $[\text{SmL}_3]^+$ , – 440–449, а также 456–465, относящиеся к  $[\text{SmL}_3\text{CH}_3]^+$ . Зафиксированы и сигналы осколков, имеющих три атома самария:  $[\text{Sm}_3\text{L}_4\text{C}]^+$  – 839–858,  $[\text{Sm}_3\text{L}_4\text{2CH}_3]^+$  – 860–895,  $[\text{Sm}_3\text{L}_5\text{2CH}_3]^+$  – 958–992,  $[\text{Sm}_3\text{L}_6-\text{C}_2\text{H}_3]^+$  – 999–1038 и  $[\text{Sm}_3\text{L}_6\text{C}_2\text{H}_3]^+$  – 1053–1079.

По данным табл. 3, осколки хелатокомплекса (2), содержащие нечетное число молекул лигандов или атомов самария, имеют меньшую интенсивность, чем осколки с четным числом. Такое соотношение интенсивностей свидетельствует о том, что фрагментирование олигомера под действием электронного удара протекает главным образом с образованием осколков с четным количеством атомов самария и молекул лиганда. Этот факт указывает на то, что исходный олигомер состоит из четного числа атомов самария и молекул лигандов в ацидоформе. Поскольку сигналы заметной интенсивности в масс-спектре хелатокомплекса (2) появляются в интервале значений  $m/e=1500\text{--}1400$  и относятся к осколкам, содержащим основной фрагмент  $[\text{Sm}_4\text{L}_8]^+$  (см. табл. 3), то можно предположить, что формула олигомера  $\text{Sm}_4\text{L}_8\cdot 3\text{HL}$ , предложенная на основании данных химического анализа, в своей основе соответствует данным масс-спектрометрии.

В интервале значений  $m/e=1770\text{--}2180$  наблюдаются сигналы, которые можно отнести к олигомерам с содержанием атомов самария больше четырех (см. табл. 3). Однако резкое падение интенсивностей данных сигналов позволяет говорить, что они принадлежат, очевидно, к осколкам надполимерных структур.

Таким образом, на основании данных ИК-спектроскопии показано, что для соединений самария (1) и (2) наблюдается образование квазиароматического металлоцикла, что свидетельствует о вхождении в состав исследуемых хелатокомплексов в первом случае трех молекул ацетилацетона, а во втором случае – восьми молекул ацетилацетона в ацидоформе. Наличие молекул ацетилацетона в нейтральной форме в составе хелатокомплекса (2) подтверждается наличием полосы поглощения в его ИК-спектре с максимумом  $1645\text{ см}^{-1}$ . Анализ масс-спектрометрических данных показывает, что выводы о составе исследуемых хелатокомплексов, сделанные на основании ИК-спектроскопических данных, правильны. Первый комплекс представляет собой *трис*-ацетилацетонат самария, а второй – олигомер, в состав которого входят четыре атома самария и восемь молекул ацетилацетона в ацидоформе. О более сложном характере фрагментации комплекса (2) по сравнению с (1) говорит наличие четырех конечных самарийсодержащих осколков для соединения (2) по сравнению с одним в комплексе (1). Наличие осколка  $[\text{SmOH}]^+$  свидетельствует, согласно данным литературы, о двухвалентном состоянии самария [8]. Фрагментация хелатокомплекса (2) протекает главным образом через осколки с четным содержанием атомов самария и молекул лиганда.

1. Кузьмина Н.П., Фэнхуа Лю, Мартыненко Л.И. // Координационная химия. 1998. Т. 24. № 5. С. 363.

2. Суглобов Д.Н., Сидоренко Г.В., Легин Е.К. Летучие органические и комплексные соединения *f*-элементов. М., 1987.

3. Требников А.Г. // Сборник материалов международной межвузовской научно-технической конференции студентов, аспирантов и магистрантов, Гомель, 15–17 мая 2001 г. Гомель, 2001. С. 79.
4. Краденов К.В., Колесов Б.А. // Деп. в ВИНТИ, № 8695-В86. Новосибирск, 1986.
5. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York, 1978. P. 249.
6. Нейланд О.Я., Страдынь Я. П., Силиньш Э.А. и др. Строение и таутомерные превращения  $\beta$ -дикарбонильных соединений. Рига, 1977.
7. Физическая энциклопедия: В 5 т. М., 1992. Т. 3. С. 366.
8. Гавришук Е.М., Дзюбенко Н.Г., Мартыненко Л.И. // Теоретическая и прикладная химия  $\beta$ -дикетонатов металлов. М., 1985. С. 86.

Поступила в редакцию 28.10.2002.

*Александр Григорьевич Требников* – научный сотрудник лаборатории люминесценции НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ.

*Татьяна Алексеевна Дик* – кандидат физико-математических наук, заместитель начальника Главного управления науки БГУ.

*Николай Николаевич Костюк* – кандидат химических наук, заведующий лабораторией люминесценции НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ.