



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.05

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9052>

### Образование сольвата ацетилацетоната марганца(III) с хлороформом

В. П. Зломанов✉, Р. С. Эшмаков, И. В. Пролубщикова

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
Ленинские горы, 1, Москва 119991, Российская Федерация

#### Аннотация

Ацетилацетонаты металлов — координационные соединения, состоящие из ацетилацетонат-аниона ( $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ , который обозначают как асас) и ионов металлов. Обычно оба атома кислорода аниона связываются с металлом с образованием шестичленного хелатного кольца. Простейшие комплексы имеют формулу  $\text{M}(\text{асас})_3$  и  $\text{M}(\text{асас})_2$ . Многие комплексы растворимы в органических растворителях, и такие растворы используются для синтеза катализаторов. Процессы образования сольватов ацетилацетонатов различных металлов практически не изучены. Следует отметить, что определение состава и свойств сольватов важны для понимания особенностей процессов экстракции ацетилацетонатов металлов. Ацетилацетонат марганца(III)  $\text{Mn}(\text{асас})_3$ , в частности, также находит широкое применение. Перекристаллизацию комплекса чаще всего проводят из растворов в хлороформе, при этом возможно образование соответствующих сольватов, которые могут влиять на структуру и свойства  $\text{Mn}(\text{асас})_3$ . Данные об условиях синтеза и составе сольватов ацетилацетоната марганца(III) с хлороформом отсутствуют. Поэтому цель настоящей работы — изучение возможности образования и установление состава таких сольватов.

Образование сольвата в растворе было установлено с помощью метода Фурье ИК-спектроскопии по смещению полосы поглощения связи С-Н хлороформа. Состав сольвата  $\text{Mn}(\text{асас})_3 \cdot 2\text{CHCl}_3$  был определен с помощью метода гравиметрии.

**Ключевые слова:** марганец, ацетилацетонат, сольват, гравиметрия, ИК-спектроскопия

**Для цитирования:** Зломанов В. П., Эшмаков Р. С., Пролубщикова И. В. Образование сольвата ацетилацетоната марганца(III) с хлороформом. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 29–32. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9052>

**For citation:** Zlomanov V. P., Eshmakov R. S., Prolubshchikova I. V. Formation of a solvate of manganese(III) acetylacetonate and chloroform. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 29–32. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/0000> <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9052>

✉ Зломанов Владимир Павлович, e-mail: [zlomanov1@mail.ru](mailto:zlomanov1@mail.ru)

© Зломанов В. П., Эшмаков Р. С., Пролубщикова И. В., 2022



## 1. Введение

Ацетилацетонат марганца(III) —  $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$  — используется как исходное вещество для синтеза электролитов [1], катализаторов [2–8]. Независимо от метода синтеза перекристаллизацию  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  чаще всего проводят из растворов в хлороформе. При этом возможно образование соответствующих сольватов, которые могут влиять на структуру и свойства  $\text{Mn}(\text{acac})_3$ . Процессы образования сольватов ацетилацетонатов различных металлов практически не изучены. Имеются данные об образовании с хлороформом сольватов ацетилацетонатов трехвалентных хрома, железа и скандия [9, 10]. Однако для  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  такие данные отсутствуют. Цель настоящей работы — изучение возможности образования сольватов ацетилацетоната марганца(III) с хлороформом методами гравиметрии и Фурье ИК-спектроскопии.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Синтез

Для оценки возможности образования сольватов как растворитель использовали хлороформ, который хорошо растворяет ацетилацетонат марганца(III). Насыщенный раствор  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  в хлороформе готовили при комнатной температуре. Раствор фильтровали и оставляли на воздухе до выпадения кристаллов, которые затем отделяли декантацией. Пересыщение создавалось за счет испарения хлороформа, что позволяло регулировать скорость образования и роста зародышей новых фаз, в том числе и возможных сольватов. Время кристаллизации составляло от одного до нескольких дней. При охлаждении сначала выделялись крупные блестящие черные кристаллы сольвата  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  с хлороформом, которые после просушивания (более суток) на воздухе разлагались, что проявлялось как помутнение поверхности и превращение кристаллов в порошок.

### 2.2. Гравиметрическое определение состава сольвата $\text{Mn}(\text{acac})_3$ с хлороформом

Состав сольвата  $\text{Mn}(\text{acac})_3 \cdot n\text{CHCl}_3$ , полученного при перекристаллизации  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  из хлороформа, определялся методом гравиметрии. Для этого насыщенный раствор ацетилацетоната марганца(III) в хлороформе наливали в предварительно взвешенную колбу объемом 50 мл и оставляли на воздухе. После испарения несвязанного растворителя и появления признаков разложения (потеря блеска, изменение цвета с черного на грязно-зеленый) первых нескольких

кристаллов фиксировали массу колбы и вычисляли массу сольвата. Через 2 недели, после того, как разложение сольвата было практически завершено (масса перестала меняться), колбу с веществом нагревали феном до 100 °С в течение 10 мин. для удаления последних количеств растворителя, после чего снова фиксировали массу. Взвешивания осуществляли на весах с точностью до 0.01 г. Вещество в открытой колбе на протяжении всего времени эксперимента хранили в темном и сухом месте, температура поддерживалась почти постоянной ( $23 \pm 1$  °С).

Масса колбы с веществом в начале разложения, т. е. масса колбы с сольватом составила  $M = 34.17 \pm 0.01$  г. В конце разложения после прогрева феном масса колбы с кристаллами (ацетилацетоната марганца(III) без хлороформа) стала равной  $m = 31.45 \pm 0.01$  г. Масса пустой колбы равна  $m_k = 27.48 \pm 0.01$  г. Если состав сольвата выразить формулой  $\text{Mn}(\text{acac})_3 \cdot n\text{CHCl}_3$ , то из полученных данных число  $n$  молекул хлороформа в сольвате можно рассчитать как:

$$n = \frac{(M - m) * M(\text{Mn}(\text{acac})_3)}{(m - m_k) * M(\text{CHCl}_3)} = \frac{(34.17 - 31.45) * 352.265}{(31.45 - 27.48) * 119.378} = 2.022,$$

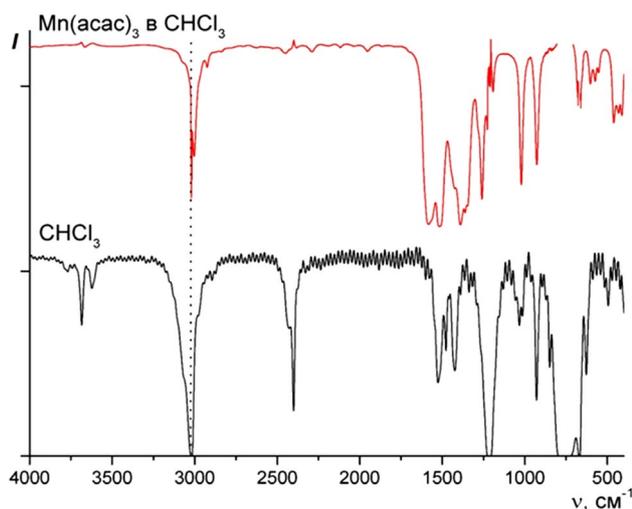
$$\Delta n = \left( \frac{\Delta M + \Delta m}{M - m} + \frac{\Delta m + \Delta m_k}{m - m_k} \right) * n = \left( \frac{0.01 + 0.01}{34.17 - 31.45} + \frac{0.01 + 0.01}{31.45 - 27.48} \right) * 2.022 \pm 0.03,$$

то есть  $n = 2.02 \pm 0.03$ , а состав сольвата, соответственно, можно отразить формулой  $\text{Mn}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{CHCl}_3$ , т. е. ацетилацетонат трехвалентного марганца так же, как и соответствующие производные железа(III), хрома(III) и скандия(III), образует сольваты с хлороформом в соотношении 1:2.

### 2.3. Фурье ИК-спектроскопия

Для установления возможности образования сольватов анализировали ИК-спектры растворов при помощи прибора Perkin Elmer Frontier FT-IR. Спектр пропускания раствора  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  в хлороформе записывали в кювете из бромида калия. Калибровку прибора проводили с помощью кюветы с чистым хлороформом.

В ИК-спектре пропускания раствора  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  в хлороформе относительно хлороформа (рис. 1) наблюдается яркая полоса при  $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ . Она соответствует колебаниям связи C-H в  $\text{CHCl}_3$



**Рис. 1.** ИК-спектры пропускания чистого хлороформа (относительно воздуха) и раствора  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  в хлороформе (относительно хлороформа). Интенсивности спектров нормализованы

[11]. Интенсивность ее не должна быть значительной, так как при записи спектра она должна быть вычтена как фон.  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  не имеет столь интенсивных полос поглощения в данной области [12–14]. Кроме того, рассматриваемая полоса сдвинута относительно спектра чистого хлороформа. Наблюдаемая полоса обусловлена взаимодействием молекул хлороформа с молекулами  $\text{Mn}(\text{acac})_3$ , т. е. свидетельствует об образовании сольватов  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  с  $\text{CHCl}_3$ .

### 3. Заключение

В результате проделанной работы методом Фурье ИК-спектроскопии обнаружено, что ацетилацетонат марганца(III) образует сольват с хлороформом в растворе, а методом гравиметрии установлено, что состав кристаллосольвата выражается формулой  $\text{Mn}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{CHCl}_3$ . Полученные результаты являются маленьким шагом в изучении вопроса о сольватации ацетилацетоната марганца(III). Для расширения картины и более глубокого понимания влияния происходящих в растворе процессов на структуру комплекса необходимо проводить изучение его сольватов с рядом других растворителей, причем устанавливая не только их состав, но и структуру. Последняя задача является крайне трудной, но в то же время именно она представляет особый интерес в рамках исследуемой проблемы.

### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Sleightholme A. E. S., Shinkle A. A., Liu Q., Li Y., Monroe C. W., Thompson L. T. Non-aqueous manganese acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries. *Journal of Power Sources*. 2011;196(13): 5742–5745. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.020>
2. Hirano M., Yakabe S., Clark J. H., Morimoto T. Synthesis of sulfoxides by the oxidation of sulfides with sodium chlorite catalysed by manganese(III) acetylacetonate in acetone in the presence of alumina. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. 1996;22: 2693–2698. <https://doi.org/10.1039/P19960002693>
3. Dewar M. J. S., Nakaya T. Oxidative coupling of phenols. *Journal of the American Chemical Society*. 1968;90(25): 7134–7135. <https://doi.org/10.1021/ja01027a051>
4. Van Gorkum R., Bouwman E., Reedijk J. Fast Autoxidation of ethyl linoleate catalyzed by  $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$  and bipyridine: A possible drying catalyst for alkyd paints. *Inorganic Chemistry*. 2004;43(8): 2456–2458. <https://doi.org/10.1021/ic0354217>
5. Sharma R. K., Yadav M., Monga Y., Gaur R., Adholeya A., Zboril R., Varma R. S., Gawande M. B. Silica-based magnetic manganese nanocatalyst – Applications in the oxidation of organic halides and alcohols. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016;4(3): 1123–1130. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01183>
6. Ban H. T., Kase T., Murata M. Manganese-based transition metal complexes as new catalysts for olefin polymerizations. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 2001;39(21): 3733–3738. <https://doi.org/10.1002/pola.10021>
7. Park Y. J., Kim J. G., Kim M. K., Chung H. T., Kim H. G. Preparation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films by a sol-gel method. *Solid State Ionics*. 2000;130(3-4): 203–214. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00551-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00551-8)
8. Shimizu Y., Murata T. Sol-gel synthesis of perovskite-type lanthanum manganite thin films and fine powders using metal acetylacetonate and poly(vinyl alcohol). *Journal of the American Ceramic Society*. 1997;80(10): 2702–2704. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03178.x>
9. Steinbach J. F., Burns J. H. Chloroform-bearing chelates. *Journal of the American Chemical Society*. 1958;80(8): 1839–1841. <https://doi.org/10.1021/ja01541a018>
10. Clarke F. R., Steinbach J. F., Wagner W. F. Halomethane solvates of trivalent acetylacetonates.

*Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1964;26(7): 1311–1316. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80215-3](https://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80215-3)

11. Grinvald I. I., Kalagaev I. Yu., Petukhov A. N., Grushevskaya A. I., Kapustin R. V., Vorotyntsev I. V. Association of haloforms in condensed and gas phases. Ir spectroscopy and Dft calculations. *Journal of Structural Chemistry*. 2018;59(2): 313–320. <https://doi.org/10.1134/S0022476618020087>

12. Pinchas S., Silver B. L., Laulicht I. Infrared absorption spectra of the <sup>18</sup>O-labeled acetylacetonates of Cr(III) and Mn(III). *Journal of Chemical Physics*. 1967;46(4): 1506–1510. <https://doi.org/10.1063/1.1840881>

13. Lawson K. E. The infrared absorption spectra of metal acetylacetonates. *Spectrochimica Acta*. 1961;17(3): 248–258. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(61\)80071-4](https://doi.org/10.1016/0371-1951(61)80071-4)

14. Diaz-Acosta I., Baker J., Hinton J. F., Pulay P. Calculated and experimental geometries and infrared spectra of metal tris-acetylacetonates: vibrational spectroscopy as a probe of molecular structure for ionic complexes. Part II. *Spectrochimica Acta, Part A*. 2003;59(2): 363–377. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(02\)00166-X](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(02)00166-X)

## Информация об авторах

*Зломанов Владимир Павлович*, д. х. н., профессор кафедры неорганической химии Химического факультета, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0327-4715>  
zlomanov1@mail.ru

*Эшмаков Родион Сергеевич*, студент 6-го курса химического факультета, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6002-6515>  
rodion.eshmakov@chemistry.msu.ru

*Пролубшиков Игорь Владиславович*, студент 4-го курса химического факультета, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0735-1658>  
prolubshikoviv@gmail.com

Поступила в редакцию 15.11.2021; одобрена после рецензирования 10.12.2021; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.