

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.05

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ  
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МАРГАНЦА(III)

© 2023 г. Р. С. Эшмаков<sup>а</sup>, \*, И. В. Пролубщиков<sup>а</sup>, В. П. Зломанов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: rodion.eshmakov@chemistry.msu.ru

Поступила в редакцию 24.04.2022 г.

После доработки 25.07.2022 г.

Принята к публикации 27.07.2022 г.

Рассмотрена зависимость устойчивости модификаций  $Mn(C_5H_7O_2)_3$  от свойств растворителя, выбранного для перекристаллизации. Малополярные растворители с небольшой величиной диэлектрической проницаемости способствуют усилению межмолекулярных взаимодействий, что приводит к образованию модификации  $\beta$ - $Mn(C_5H_7O_2)_3$  при синтезе  $Mn(C_5H_7O_2)_3$  из растворов в хлороформе. Использование смесей хлороформа с петролейным эфиром позволяет регулировать пересыщение, скорость образования и роста зародышей фаз за счет испарения хлороформа в изотермических условиях. Использование полярных растворителей для перекристаллизации способствует образованию  $\gamma$ - $Mn(C_5H_7O_2)_3$ . Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрического и масс-спектрального анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии определен состав продуктов термического разложения  $\beta$ - $Mn(C_5H_7O_2)_3$  в сухой инертной атмосфере. В интервале температур 140–240°C  $\beta$ - $Mn(C_5H_7O_2)_3$  плавится с образованием  $Mn(C_5H_7O_2)_2$ . При температурах 500–550°C  $Mn(C_5H_7O_2)_2$  разлагается до смеси  $MnO$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$  и углерода.

**Ключевые слова:** ацетилацетонат марганца(III), термолит, разложение, термический анализ, кристаллическая структура, ИК-спектроскопия, термогравиметрия, масс-спектральный анализ

**DOI:** 10.31857/S0044457X22600633, **EDN:** GUVRKK

ВВЕДЕНИЕ

Ацетилацетонат марганца(III)  $Mn(acac)_3$  ( $acac^- = C_5H_7O_2^-$ ) – важный продукт химической промышленности, используемый как одноэлектронный окислитель фенолов [1], катализатор полимеризации алкенов [2] и отвердевания алкидных эмалей [3]. Он применяется также для получения марганец-оксидных катодных материалов литиевых аккумуляторов [4]. Структура получаемого оксида зависит от структуры исходного  $Mn(acac)_3$  и влияет на характеристики материала, например, на каталитическую активность или электроемкость [5]. Описаны четыре моноклинные и две ромбические структурные модификации  $Mn(acac)_3$  (табл. 1).

При синтезе модификаций  $Mn(acac)_3$  основную роль играют условия перекристаллизации, а именно температура и природа растворителя. При этом способ получения  $Mn(acac)_3$  – восстановление  $KMnO_4$  ацетилацетоном [10, 11], сопорционирование растворов солей  $Mn(II)$  и  $KMnO_4$  в присутствии ацетилацетона [12, 13], окисление  $Mn(acac)_2$  [14–16], реакция  $Mn_2O_3$  с ацетилацетоном в авто-

клаве [17] – значения не имеет.  $Mn(acac)_3$  растворяется в ацетилацетоне, но не в воде [12]. Конечный продукт образуется при кристаллизации из ацетилацетона по мере его расходования.

При анализе данных о структуре и условиях синтеза модификаций  $Mn(acac)_3$  авторы [8] установили завышение симметрии элементарной ячейки модификации  $\beta$ - $Mn(acac)_3$  в [6], так как обнаружили слабые сверхструктурные рефлексы, требующие понижения симметрии с удвоением объема ячейки. В работе [6] слабые отражения могли быть пропущены из-за недостаточной чувствительности скантронного точечного детектора. Авторы [9] предположили, что в работах [7, 8] пространственная группа кристаллов могла быть определена неверно, так как им не удалось воспроизвести синтез модификации  $\gamma$ - $Mn(acac)_3$  перекристаллизацией из  $CH_3OH$  [9], а структуру  $\delta$ - $Mn(acac)_3$  они предложили отнести к пр. гр.  $P2_1/c$ , как и  $\beta$ - $Mn(acac)_3$ . Таким образом, структуры  $\beta$ - $Mn(acac)_3$  и  $\delta$ - $Mn(acac)_3$  тождественны и являются лишь разными способами описания одной и той же модификации со статистическим распределением молекул  $Mn(acac)_3$  с двумя раз-

**Таблица 1.** Симметрия и размеры элементарных ячеек модификаций  $Mn(acac)_3$ , условия их кристаллизации (температура и растворитель)

Название	Пр. гр.	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	$\beta$ , град	Растворитель	<i>T</i> , К	Ссылка
$\beta$ - $Mn(acac)_3$ (ACACMN02*)	<i>P21/c</i>	14.013(1)	7.600(1)	16.373(1)	99.33(1)	Бензол + этиловый эфир	298	[6]
$\gamma$ - $Mn(acac)_3$ (ACACMN21)	<i>P21/n</i>	7.786(1)	27.975(4)	8.020(1)	100.34(1)	Метанол Ацетонитрил	298	[7]
$\epsilon$ - $Mn(acac)_3$ (ACACMN22)	<i>P21/n</i>	16.117	7.511	27.831	100.03	Циклогексан + + петролейный эфир	180	[8]
$\delta$ - $Mn(acac)_3$ (ACACMN23)	<i>P21</i>	19.799	7.618	23.288	99.13	Циклогексан + + петролейный эфир	298	
(ACACMN25)	<i>Pbca</i>	15.0556(3)	13.2378(3)	16.6101(4)	90	Ацетонитрил	298	[9]
(ACACMN32)	<i>Pbca</i>	15.4517(9)	13.4583(9)	16.736(1)	90	Ацетонитрил	100	

\* В скобках приведены коды структур ICSD, поскольку не все структуры имеют номенклатурные обозначения.

личающимися по типу искажения координационными полиэдрами [9]. Помимо  $\gamma$ - $Mn(acac)_3$ , условия получения достоверно не определены и для структуры ACACMN32: обе они получены перекристаллизацией при комнатной температуре из ацетонитрила [7, 9].

Кристаллизация  $Mn(acac)_3$  при 100–180 К и комнатной температуре приводит к образованию разных структур. В [8] при охлаждении до 180 К описан фазовый переход  $\delta$ - $Mn(acac)_3$  в структуру  $\epsilon$ - $Mn(acac)_3$  с пр. гр. *P21/n* вдвое большего объема, чем у  $\beta$ - $Mn(acac)_3$ . Аналогичный результат был получен в [9], однако также было выявлено существование ромбической структуры ACACMN25 для кристаллов, полученных из раствора в  $CH_3CN$  при 100 К. При схожести параметров ромбические структуры имеют различное строение входящих в состав кристалла молекул. В [9] показано, что координационный полиэдр высокотемпературной ромбической модификации испытывает ромбическое искажение, а низкотемпературной – тетрагональное удлинение (эффект Яна–Теллера).

Таким образом, условия перекристаллизации важны для формирования конечной структуры продукта. Влияние растворителя на структуру  $Mn(acac)_3$  в полной мере не изучено.

Термолизом  $Mn(acac)_3$  получают оксиды марганца. Из-за отсутствия данных фазового анализа результаты работ [18–22] о составе продуктов термического разложения  $Mn(acac)_3$  требуют уточнения.

Цель настоящей работы – оценка влияния условий перекристаллизации на кристаллическую структуру  $Mn(acac)_3$  и уточнение особенностей процесса термического разложения  $\beta$ - $Mn(acac)_3$ .

В работе применяли рентгенофазовый анализ (РФА), ИК-спектроскопию, термогравиметрический анализ (ТГА) и масс-спектроскопию (МС), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$Mn(acac)_3$  синтезировали из  $MnSO_4$  и  $KMnO_4$  в присутствии аммиачного раствора ацетилацетона по методике [12]. Используемые реактивы имели квалификацию чистоты не ниже, чем “ч. д. а.” Перекристаллизацию проводили из трех типов растворителей:  $CH_3OH$  (раствор I),  $CHCl_3$  (раствор II), смесь  $CHCl_3$  с петролейным эфиром (1 : 3 по объему, раствор III). Метанол использовали для уточнения условий получения  $\gamma$ - $Mn(acac)_3$ , приведенных в [7]. Необходимые растворители и ацетилацетон предварительно очищали перегонкой.

Хлороформ хорошо растворяет  $Mn(acac)_3$  [12]. По таким характеристикам, как полярность и диэлектрическая проницаемость, смесь  $CHCl_3$  с петролейным эфиром близка к смеси бензола и петролейного эфира [23], которую использовали для получения  $\beta$ - $Mn(acac)_3$  [6]. Добавление петролейного эфира к раствору  $Mn(acac)_3$  в  $CHCl_3$  позволяет регулировать пересыщение, скорость

образования и роста зародышей новых фаз, в том числе и возможных сольватов.

При кристаллизации  $\text{Mn}(\text{асас})_3$  из раствора I пересыщение создавали выдерживанием при  $-20^\circ\text{C}$  в течение 5 сут насыщенного раствора, приготовленного при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отделяли декантацией и сушили на бумажном фильтре. Испарение  $\text{CH}_3\text{OH}$  из раствора при комнатной температуре приводило к образованию вязких плохо кристаллизующихся растворов.

Для перекристаллизации из раствора II готовили при комнатной температуре насыщенный раствор  $\text{Mn}(\text{асас})_3$  в хлороформе, затем раствор фильтровали. Для получения раствора III к фильтрату добавляли трехкратный объем петролейного эфира. При охлаждении раствора II выделялись крупные блестящие черные кристаллы сольвата  $\text{Mn}(\text{асас})_3$  с хлороформом, которые после просушивания (более суток) на воздухе разлагались, что проявлялось в виде помутнения поверхности и превращения кристаллов в порошок [24].

При перекристаллизации из раствора III пересыщение создавалось за счет испарения растворителя, причем  $\text{CHCl}_3$  испарялся раньше петролейного эфира. Поэтому выпавшие кристаллы находились под слоем почти бесцветного раствора. Время кристаллизации составляло от одного до нескольких дней.

Порошковые рентгенограммы получали при комнатной температуре с использованием  $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучения на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 со сцинтилляционным детектором при угловом шаге  $0.02^\circ$ . Параметры элементарной ячейки определяли для монокристаллов  $\text{Mn}(\text{асас})_3$ , выбранных из растворов I и III. Эксперимент выполняли при  $22^\circ\text{C}$  с использованием  $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучения ( $\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$ ) на дифрактометре STADI VARI с координатным детектором PILATUS 100 K.

ИК-спектры образцов в виде таблеток с KBr регистрировали на спектрометре Perkin Elmer Frontier FT-IR при максимальном разрешении прибора. Спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения Perkin Elmer Spectrum 10, Origin и данных работ [25–28].

ТГА, ДСК и МС проводили с использованием термовесов Netzsch STA 409 PC и масс-спектрометра Netzsch QMS 403C при нагревании вещества ( $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) в корундовом тигле в токе аргона (30 мл/мин). Для уточнения состава продуктов термолиза осуществляли отжиг  $\beta\text{-Mn}(\text{асас})_3$  в токе аргона в течение 20 мин при 140, 165, 215, 240, 300, 400 и  $500^\circ\text{C}$ . Температуры выбраны согласно результатам ДСК. Отожженные образцы охлаждали до комнатной температуры в токе аргона.

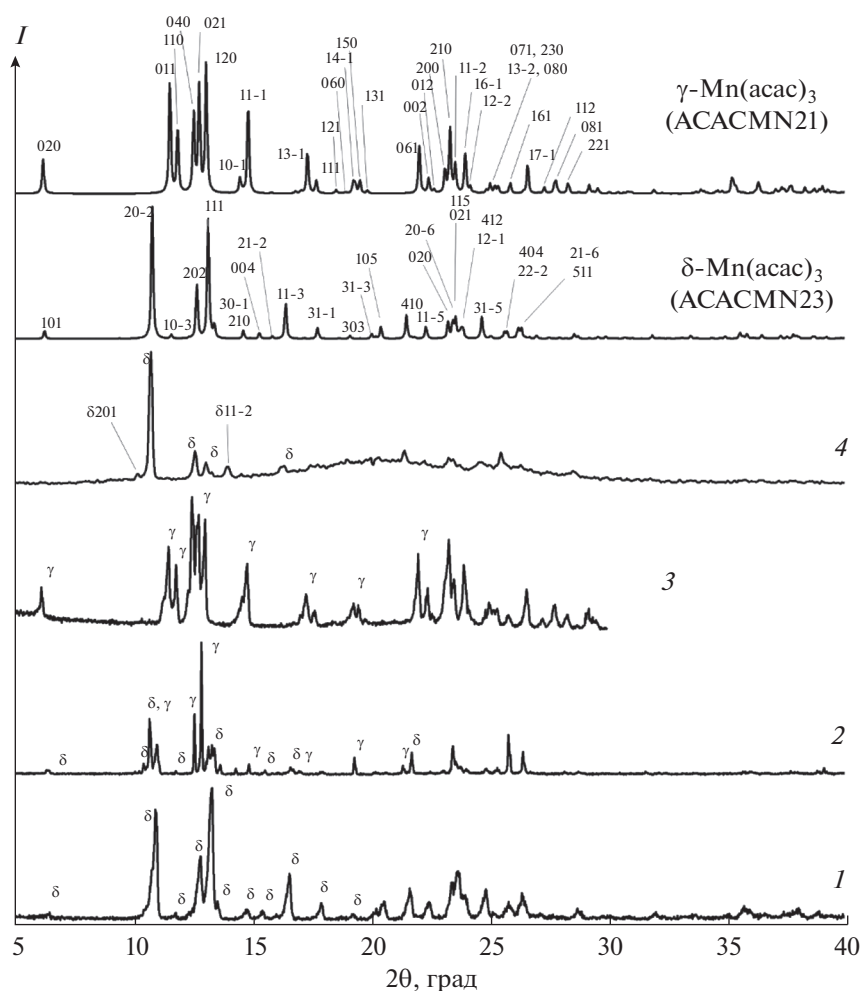
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Оценка влияния условий перекристаллизации (типа растворителя и скорости кристаллизации) на структуру  $\text{Mn}(\text{асас})_3$ .** По данным РФА (рис. 1), эксперименты по выращиванию кристаллов  $\text{Mn}(\text{асас})_3$  из раствора I приводят к образованию как  $\delta\text{-Mn}(\text{асас})_3$  (рис. 1, кривая 4), так и  $\gamma\text{-Mn}(\text{асас})_3$  (кривая 3), а также смеси кристаллов этих двух модификаций (кривая 2). Проявляется текстурирование для рентгенограммы 4, на которой присутствуют отражения 201 и 11–2, соответствующие  $\delta\text{-Mn}(\text{асас})_3$  и не проявляющиеся на расчетной рентгенограмме (рис. 1). При анализе монокристалла (рис. 1, кривая 3), полученного из раствора I, зарегистрировано 947 рефлексов, из которых 890 индицируются в ячейке с пр. гр.  $P2_1/n$  с параметрами  $a = 7.771(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 27.933(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.010(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.32(1)^\circ$ ,  $V = 1710.8(4) \text{ \AA}^3$ , что соответствует  $\gamma\text{-Mn}(\text{асас})_3$ .

По-видимому, при кристаллизации из раствора в метаноле процессы образования и роста фаз  $\gamma\text{-Mn}(\text{асас})_3$  и  $\beta\text{-Mn}(\text{асас})_3$  являются конкурирующими. Структура продукта кристаллизации определяется энтальпией межмолекулярных взаимодействий и температурным фактором, связанным с энтропией взаимодействия. Использование полярных растворителей, характеризующихся высокими величинами полярности и диэлектрической проницаемости, способствует образованию  $\gamma\text{-Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  [7].

Рентгенограмма порошка кристаллов, полученных из раствора II и просушенных более суток на воздухе (блестящие кристаллы сольвата  $\text{Mn}(\text{асас})_3$  с хлороформом при этом превратились в матовую массу), соответствует структуре  $\delta\text{-Mn}(\text{асас})_3$  (рис. 1, кривая 1). Она является одним из вариантов описания структуры  $\beta\text{-Mn}(\text{асас})_3$ , в которой присутствуют два типа статистически расположенных молекул, различающихся положением одного из лигандов. Таким образом, кристаллизация из раствора II приводит сначала к образованию сольвата  $\text{Mn}(\text{асас})_3$  с хлороформом, который при высушивании разлагается с получением  $\beta\text{-Mn}(\text{асас})_3$  [24].

Вид рентгенограмм образцов  $\text{Mn}(\text{асас})_3$ , полученных из раствора III, заметно искажен из-за эффекта текстурирования, поэтому кристаллы, полученные из раствора  $\text{Mn}(\text{асас})_3$  в смеси хлороформа с петролейным эфиром (раствор III), исследовали методом дифракции на монокристалле. При этом зарегистрировано 1136 рефлексов, из которых 1036 индицируются в ячейке с пр. гр.  $P2_1$  с параметрами  $a = 19.77(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.600(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.24(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.13(4)^\circ$ ,  $V = 3447(3) \text{ \AA}^3$ , что соответствует ячейке  $\delta\text{-Mn}(\text{асас})_3$ . В  $P2_1/c$ -ячейке  $\beta\text{-Mn}(\text{асас})_3$  индицируются только 949 рефлексов



**Рис. 1.** Рентгенограммы порошков кристаллов  $\text{Mn}(\text{acac})_3$ , полученных из раствора в  $\text{CHCl}_3$  (1) и  $\text{CH}_3\text{OH}$  (2–4); расчетные рентгенограммы  $\delta\text{-Mn}(\text{acac})_3$  (ACACMN23) и  $\gamma\text{-Mn}(\text{acac})_3$  (ACACMN21). При  $2\theta > 20^\circ$  из-за уширения и перекрывания рефлексов сравнение рентгенограмм неинформативно.

из 1136, причем за удвоение объема отвечает 121 рефлекс. С учетом приведенных выше замечаний по поводу тождественности структур  $\delta\text{-Mn}(\text{acac})_3$  и  $\beta\text{-Mn}(\text{acac})_3$  можно полагать, что перекристаллизация из раствора III приводит к образованию структуры  $\beta\text{-Mn}(\text{acac})_3$ .

Таким образом,  $\beta\text{-Mn}(\text{acac})_3$  удобно получать из раствора III путем испарения растворителя — хлороформа — в изотермических условиях, а получение  $\gamma\text{-Mn}(\text{acac})_3$  возможно охлаждением до  $-20^\circ\text{C}$  насыщенного при комнатной температуре раствора  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  в метаноле. Полученные данные согласуются с результатами работы [9].

**Уточнение особенностей термического разложения  $\beta\text{-Mn}(\text{acac})_3$ .** Состав продуктов термического разложения  $\beta\text{-Mn}(\text{acac})_3$  в инертной атмосфере исследовали при помощи ТГА, МС и ДСК.

На кривых ТГА и ДСК (рис. 2) при температурах 175 и  $250^\circ\text{C}$  наблюдается по два последова-

тельных эффекта. Первый связан с плавлением и разложением исходного вещества, второй — с кристаллизацией продуктов разложения [18, 19, 29]. При  $375^\circ\text{C}$  замечен еще один эффект, отвечающий, возможно, протеканию реакции между твердыми продуктами разложения  $\text{Mn}(\text{acac})_2$ . При конечной температуре эксперимента с учетом потери образцом 60% массы окончательного разложения до  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  не происходит: в этом случае потеря массы составила бы 77.6%.

Масс-спектры фиксировали синхронно с ТГА. Результаты представлены на рис. 3. Экстремумы ионных токов наблюдались при температурах, соответствующих, по данным ТГА, эффектам плавления.  $\text{Mn}(\text{acac})_3$  при разложении в инертной атмосфере сначала отщепляет один лиганд, превращаясь в  $[\text{Mn}(\text{acac})_2]_3$ . При этом в масс-спектре наблюдается ацетилацетонат-ион, который разрушается ионизирующим пучком на несколько

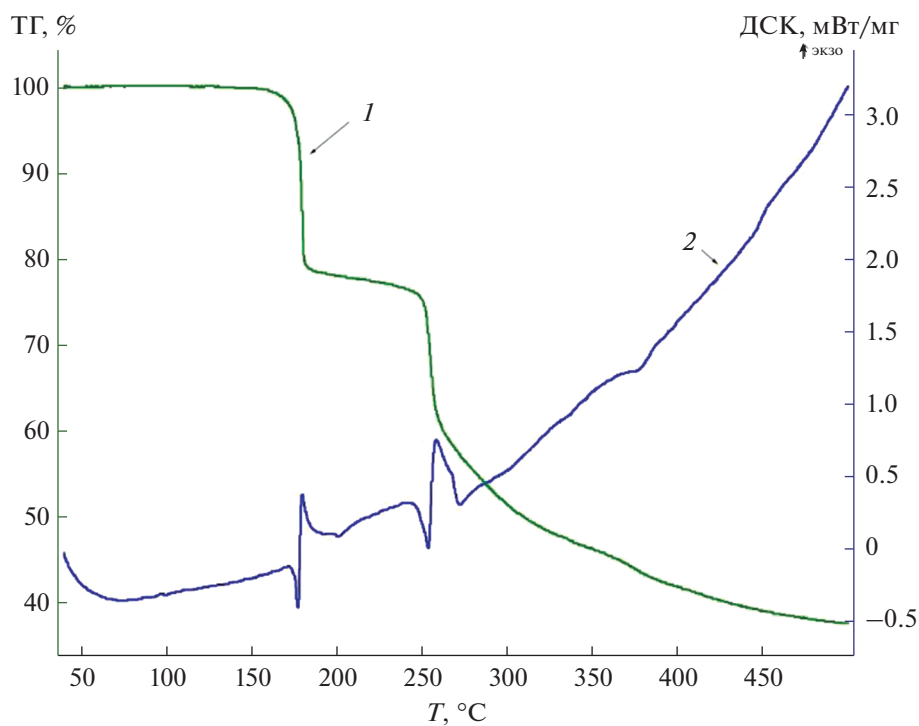


Рис. 2. Кривые ТГА (1) и ДСК (2) кристаллов  $\beta$ -Mn(асас)<sub>3</sub>, полученных из хлороформа и хранившихся 2 сут.

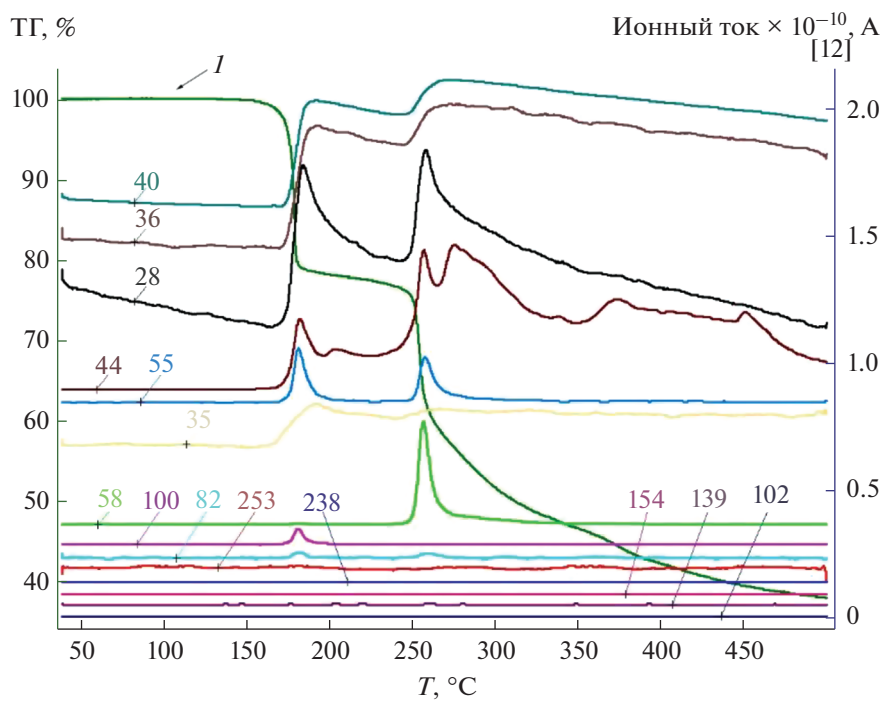


Рис. 3. Масс-спектр и кривая ТГА (1) для  $\beta$ -Mn(асас)<sub>3</sub>. Ионные токи соответствуют указанным массовым числам ионов.

**Таблица 2.** Соотнесение массовых чисел и структурных фрагментов

Массовое число	Формула	Комментарий
154	$Mn(C_5H_7O_2)^+$	—
139	$Mn(C_4H_4O_2)^+$	—
102	$C_4H_6O_3^+$	Уксусный ангидрид
100	$C_5H_7O_2^+$	Ацетилацетонат-ион
82	$CCl_2^+$	Дихлоркарбен (фрагмент $CHCl_3$ )
58	$C_3H_6O^+$	Ацетон
55	$Mn^+$	—
44	$CO_2^+$	—
40	$C_3H_4^+$	Пропин
36	$HCl^+$	Следы хлороформа
35	$Cl^+$	Следы хлороформа
18	$H_2O^+$	—

фрагментов:  $C_3H_4^+$ ,  $CO^+$ ,  $CO_2^+$  (табл. 2). При дальнейшем нагревании оставшиеся лиганды отщепляются и разлагаются электронным пучком на  $(CH_3)_2CO^+$ ,  $C_3H_4^+$ ,  $CO^+$  и  $CO_2^+$ . Ионы  $Mn^+$  образуются при разрушении ионизирующим пучком молекул  $Mn(асас)_2$ . Появление ионов  $CO_2^+$  на завершающих стадиях термолиза может свидетельствовать о восстановлении оксидов марганца углеродсодержащим твердым остатком. Отмеченные факты соответствуют данным [29, 30].

В масс-спектрах обнаруживаются хлорсодержащие фрагменты:  $CCl_2^+$ ,  $HCl^+$ ,  $Cl^+$ , что указывает на присутствие хлороформа в исследуемых образцах.

Для уточнения данных о составе продуктов термического разложения проводили отжиг  $\beta$ - $Mn(асас)_3$  в токе осушенного аргона. Температурный режим отжига был выбран с использованием данных ТГ и ДСК.

В процессе нагревания до  $215^\circ C$  исследуемый образец приобретал светлую окраску, что свидетельствовало об образовании  $Mn(асас)_2$ . Затем образец снова чернел вследствие образования оксидов марганца. При плавлении происходило

**Таблица 3.** Соответствие частот наблюдаемых полос поглощения колебаниям связей в ацетилацетонате марганца(III) [26–28]

Наблюдаемое волновое число, $cm^{-1}$	Колебания связей в ацетилацетонате марганца(III)
2997	Валентные и деформационные колебания связи C–H в метильной группе
1596	Валентные растягивающие колебания связей C=O в хелатном кольце
1512	Валентные растягивающие колебания связей C=C в хелатном кольце
1393	Валентные и деформационные колебания связи C–H в метильной группе $CH_3$
1360	Валентные и деформационные колебания связи C–H в метильной группе $CH_3$
1258	Составная полоса из валентных колебаний связей C=C в кольце и C– $CH_3$
1192	Плоскостные деформационные колебания связей C=CH
1016	Крутильные колебания группы $CH_3$ относительно углерода хелатного цикла
924	Валентные деформационные колебания связи C– $CH_3$
800	Внеплоскостные колебания связей C=C–H
769	Внеплоскостные колебания связей C=C–H
670	Составная полоса, соответствующая колебаниям связей Mn–O, C– $CH_3$ и O=C– $CH_3$
543	Составная полоса, соответствующая валентным колебаниям связей Mn–O, Mn–O=C, $CH_3$ –C=O
449	Составная полоса, соответствующая валентным колебаниям связей Mn–O, C=C, C– $CH_3$
408	Составная полоса, соответствующая валентным колебаниям связей $CH_3$ –C=C, Mn–O=C, O=C– $CH_3$

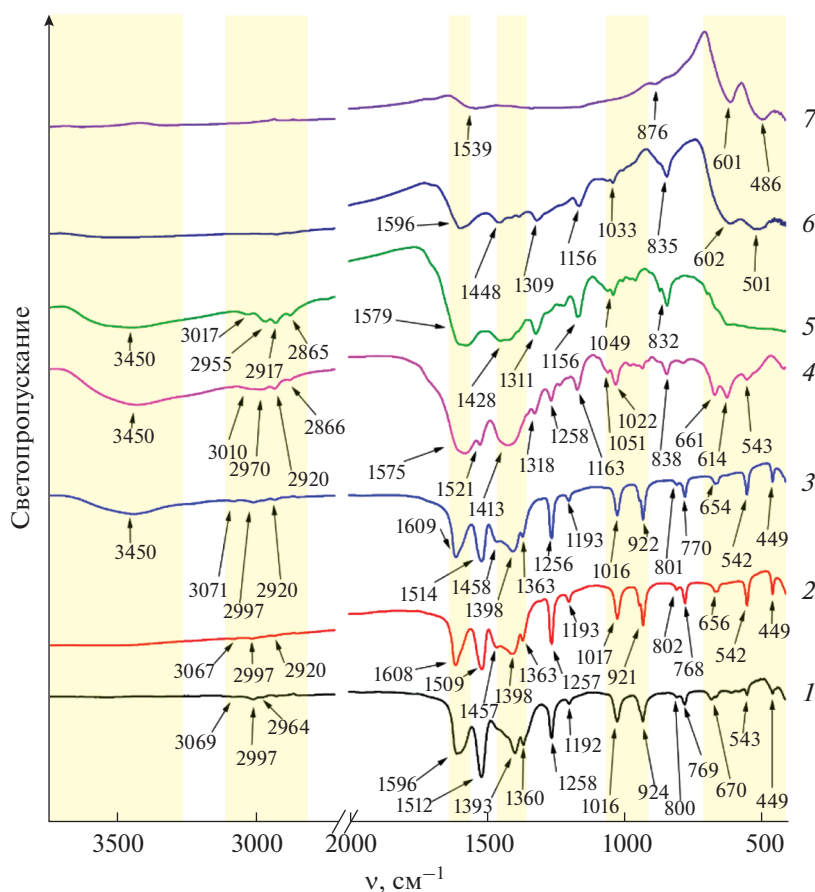


Рис. 4. ИК-спектры продуктов разложения  $\beta$ -Mn(acac)<sub>3</sub> при последовательном нагревании в инертной атмосфере. Интенсивности спектров нормализованы. Спектры при 140 (1), 165 (2), 215 (3), 240 (4), 300 (5), 400 (6), 500 °C (7).

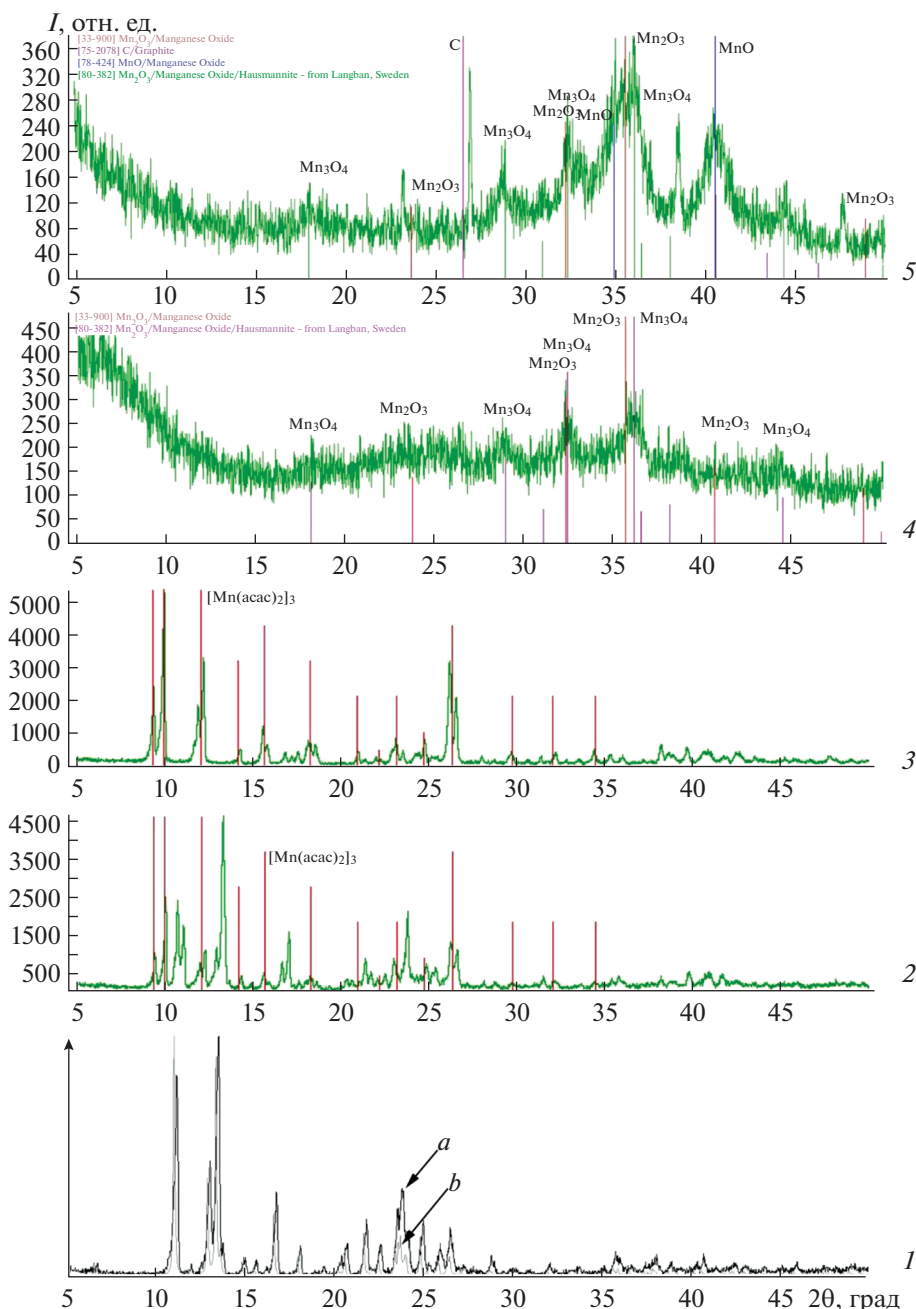
разложение образцов, поэтому отожженное вещество представляло собой застывшую блестящую пористую хрупкую массу серо-черного цвета. Состав продуктов отжига исследовали при помощи ИК-спектроскопии (рис. 4) и рентгенофазового анализа (рис. 5). При РФА использовали рентгенограммы из литературы: Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [31], Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [32], MnO [33] и C [34]. Отнесение полос, наблюдаемых в ИК-спектрах, выполнено в табл. 3. При температуре 140 °C фазовый состав вещества, по данным ИК-спектроскопии и РФА, соответствует  $\beta$ -Mn(acac)<sub>3</sub>, что согласуется с результатами термогравиметрического анализа (рис. 1, 2).

При температуре 165 °C вещество, по данным РФА, представляет собой смесь Mn(acac)<sub>2</sub> и Mn(acac)<sub>3</sub>. ИК-спектр остается практически неизменным, поскольку в Mn(acac)<sub>2</sub> по-прежнему сохраняется хелатный цикл.

Согласно РФА, при температуре 215 °C основным кристаллическим компонентом вещества является [Mn(acac)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> [35]. В ИК-спектре вещества появляется широкая полоса поглощения при

3450 см<sup>-1</sup>, отвечающая колебаниям O—H, которая свидетельствует об образовании воды или гидроксопроизводных в ходе реакции. Меняется соотношение интенсивностей полос колебаний связей C=O (1596 см<sup>-1</sup>) и C=C (1512 см<sup>-1</sup>). Возрастает интенсивность полосы при 543 см<sup>-1</sup>, которую можно отнести к колебанию металлоциклического фрагмента (табл. 3). Новые полосы, соответствующие колебаниям Mn—O, не обнаружены, следовательно, на этой стадии не происходит образования новых связей Mn—OH или Mn—O. Это свидетельствует о разрушении в ходе термоллиза одного из ацетилацетонатных лигандов и восстановлении Mn(III) до Mn(II) с образованием безводного тримерного [Mn(acac)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> при данной температуре. Согласно данным масс-спектрометрии (рис. 3), среди продуктов разложения отщепляющегося лиганда присутствуют CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O. Данные об образовании [Mn(acac)<sub>2</sub>] на этой стадии согласуются с результатами [18, 19, 35].

При температуре 240 °C, согласно РФА, вещество аморфизировано и наблюдаются слабые отражения, отвечающие Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. В ИК-спектре присутствует множество колебаний в об-



**Рис. 5.** Дифрактограммы  $\beta$ -Mn(acac)<sub>3</sub> при отжиге в инертной сухой атмосфере. *Ia* – рентгенограмма  $\beta$ -Mn(acac)<sub>3</sub>, полученного из раствора II; *Ib* – расчетная рентгенограмма  $\beta$ -Mn(acac)<sub>3</sub>; рентгенограммы при 165 (2), 215 (3), 240 (4), 500°C (5).

ласти 700–3000 см<sup>-1</sup>, увеличивается интенсивность полосы поглощения при 3450 см<sup>-1</sup>, соответствующей колебаниям O–H. По-прежнему проявляются колебания СН<sub>3</sub>-групп при 3000 см<sup>-1</sup>, на этой стадии не происходит полной деградации углеводородного скелета лиганда. Появляется “плечо” в области 1700 см<sup>-1</sup> у полосы поглощения при 1575 см<sup>-1</sup>, соответствующее колебаниям Mn–OH [36], что говорит о разрушении металлоцикла,

связей C–O и образовании оксо(гидроксо)производных марганца. Полосы при 1575 и 1413 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебаниям C–CH<sub>2</sub>–H, C=O и C=C, уширяются, возможно, из-за наложения. В области колебаний, отвечающих фрагментам C–CH<sub>3</sub> и C=C–H, падает интенсивность полосы при 1258 см<sup>-1</sup> и появляется новая полоса при 1163 см<sup>-1</sup>, принадлежащая, по-видимому, продукту разложения лиганда. Существенно уменьшается ин-



**Таблица 4.** Состав твердой и газовой фазы при термолизе  $\beta$ -Mn(acac)<sub>3</sub> в атмосфере сухого аргона. Процессы на разных стадиях распада

T, °C	Состав твердой фазы (ИК, РФА)	Состав пара (МС)	Происходящие процессы
140	$\beta$ -Mn(acac) <sub>3</sub>	—	—
165	$\beta$ -Mn(acac) <sub>3</sub> , [Mn(acac) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	CO, CO <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	Плавление Mn(acac) <sub>3</sub> . Разрушение связей Mn—O с одним из лигандов и его деструкция. Образование безводного тримерного [Mn(acac) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>
215	[Mn(acac) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	CO, CO <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	»
240	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , предположительно: (RCOO) <sub>x</sub> Mn, MnO(OH) <sub>x</sub>	CO, CO <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	Разрыв связей C—O, разрушение скелета acac <sup>-</sup> . Образование оксо- и гидроксопроизводных Mn
300	—	H <sub>2</sub> O, CO, CO <sub>2</sub>	Дегидратация оксидов марганца, окисление и термолиз органических примесей: разрыв связей C—C, C—H
400	—	CO, CO <sub>2</sub>	Восстановление и кристаллизация оксидов марганца
500	MnO, Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C	CO, CO <sub>2</sub>	»

тенсивность полос при 770, 800, 924 и 1016 см<sup>-1</sup>, относящихся к колебаниям связей C=C—C, C—CH<sub>2</sub>—H, C—CH<sub>3</sub> ацетилацетонатного лиганда. Появляется новая полоса при 838 см<sup>-1</sup>, которая, возможно, принадлежит оксалату марганца [37]. Уменьшается интенсивность полос при 449 и 543 см<sup>-1</sup>, соответствующих колебаниям атома марганца с хелатным циклом. Обнаруживаются новые колебания при 614 и 661 см<sup>-1</sup>, относящиеся к Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно [38, 39]. Указанные факты свидетельствуют о разрушении исходного ацетилацетонатного лиганда. По данным масс-спектрометрии, деструкция ацетилацетонат-иона приводит к образованию C<sub>3</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, CO<sub>2</sub><sup>+</sup>, CO<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> и (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sup>+</sup>.

С повышением температуры до 300°C интенсивность полос колебаний связей O—H и Mn—OH уменьшается. Усиливается полоса при 832 см<sup>-1</sup>, а полосы колебаний связей Mn—O сливаются в широкую зону при 400—600 см<sup>-1</sup>. В масс-спектре обнаруживаются углекислый газ и вода. Таким образом, при данной температуре происходит дегидратация гидроксопроизводных марганца и образование из Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> других оксидов марганца, возможно, за счет восстановления органическими остатками.

При температуре 400°C практически исчезают полосы, соответствующие фрагментам со связями C—H и O—H. Сохраняется полоса колебаний C=O. Из зоны колебаний Mn—O выделяются полосы при 602 и 501 см<sup>-1</sup>.

При 500°C среди продуктов в реакционной смеси обнаруживаются MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и, возможно, углерод. ИК-спектр демонстрирует отсутствие колебаний, которые могут быть отнесены к органическим фрагментам. Присутствуют полосы поглощения при 601 и 486 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебаниям Mn—O в оксидах марганца [40].

Кратко информация о протекающих в ходе термолиза в инертной атмосфере процессах приведена в табл. 4.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структура ацетилацетоната марганца(III) зависит от выбора растворителя и температуры кристаллизации. Модификация  $\beta$ -Mn(acac)<sub>3</sub>, описанная в литературе как ACACMN02 и ACACMN23 (табл. 1), образуется при кристаллизации путем испарения раствора в хлороформе или хлороформе с петролевым эфиром при комнатной температуре, а также часто из растворов в метаноле в качестве второй

фазы. Выбор сильнополярного растворителя (метанола) и понижение температуры до  $-20^{\circ}\text{C}$  делают возможным получение  $\gamma\text{-Mn}(\text{асас})_3$ , отличающегося от  $\beta\text{-Mn}(\text{асас})_3$  молекулярной структурой.

Термолиз  $\beta\text{-Mn}(\text{асас})_3$  в сухой инертной атмосфере протекает в три стадии. На первой стадии ( $140\text{--}240^{\circ}\text{C}$ ) происходит плавление и разложение  $\text{Mn}(\text{асас})_3$  с образованием безводного  $\text{Mn}(\text{асас})_2$ . Вторая стадия протекает в диапазоне температур  $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$ : ацетилацетонат марганца(II) разлагается до смеси  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . При дальнейшем отжиге при  $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$  образуется смесь  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и углерода (третья стадия).

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность сотрудникам химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова д. х. н. проф. А.В. Яценко за проведение рентгенодифракционного анализа монокристаллов, к. х. н. доц. Т.Б. Шаталовой за выполнение процедуры ТГ, МС-анализа и ДСК.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов при подготовке данной статьи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Snider B.B.* // Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. John Wiley & Sons Ltd, 2001. <https://doi.org/10.1002/047084289X.rm022>
2. *Ban H.T., Kase T., Murata M.* // J. Polym. Sci. A1. 2001. V. 39. № 21. P. 3733. <https://doi.org/10.1002/pola.10021>
3. *Gorkum R., Bouwman E., Reedijk J.* // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 8. P. 2456. <https://doi.org/10.1021/ic0354217>
4. *Sleightholme A.E.S., Shinkle A.A., Liu Q. et al.* // J. Power Sources. 2011. V. 196. № 13. P. 5742. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.020>
5. *Park Y.J., Kim J.G., Kim M.K. et al.* // Solid State Ionics. 2000. V. 130. № 3. P. 203. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)-00551-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)-00551-8)
6. *Fackler J.P., Avdeef A.* // Inorg. Chem. 1974. V. 13. № 8. P. 1864. <https://doi.org/10.1021/ic50138a016>
7. *Stults B.R., Marianelli R.S., Day V.W.* // Inorg. Chem. 1979. V. 18. № 7. P. 1853. <https://doi.org/10.1021/ic50197a028>
8. *Geremia S., Demitri N.* // J. Chem. Educ. 2005. V. 82. № 3. P. 460. <https://doi.org/10.1021/ed082p460>
9. *Arslan E., Lalancette R.A., Bernal I.* // Struct. Chem. 2017. V. 28. № 1. P. 201. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0864-0>
10. *Bhattacharjee M.N., Chaudhuri M.K., Khathing D.T.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1982. № 3. P. 669. <https://doi.org/10.1039/DT9820000669>
11. *Kunstle G.* Patent FRG. №2420775 A1. 1974
12. *Charles R.G., Bryant B.E.* // Inorg. Synth. 1963. P. 183. <https://doi.org/10.1002/9780470132388.ch49>
13. *Cartledge G.H.* Patent USA № 2556316. 1951.
14. *Linke W., Zirker G.* Pat FRG № 1039056B. 1957.
15. *Gach F.* // C.R. Acad. Sci. Ser. Пс: Chim. 1900. P. 98.
16. *Грачев В.И., Носков С.В., Филатов И.Ю.* Пат. РФ № 2277529С1 // Бюлл. 16 от 10.06.2006.
17. *Matthews J.C., Wood L.L.* Pat. USA № 474464. 1969.
18. *Siddiqi M.A., Siddiqui R.A., Atakan B.* // Surf Coat. Tech. 2007. V. 201. № 22. P. 9055. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.036>
19. *McNeill I.C., Liggat J.J.* // Polym. Degrad. Stabil. 1992. V. 37. № 1. P. 25. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(92\)90088-M](https://doi.org/10.1016/0141-3910(92)90088-M)
20. *Babich I.V., Davydenko L.A., Sharanda L.F. et al.* // Thermochim. Acta. 2007. V. 456. № 2. P. 145. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.02.010>
21. *Reichert C., Bancroft G.M., Westmore J.B.* // Can. J. Chem. 1970. V. 48. № 9. P. 1362. <https://doi.org/10.1139/v70-225>
22. *Macdonald C.G., Shannon J.S.* // Aust. J. Chem. 1966. V. 19. № 9. P. 1545. <https://doi.org/10.1071/CH9661545>
23. Новый справочник химика и технолога / Под ред. Москвина А.В. СПб., 2006. 456 с.
24. *Zlomanov V.P., Eshmakov R.S., Prolubshchikov I.V.* // Condensed Matter and Interphases. 2022. V. 24. № 1. P. 29. [Зломанов В.П., Эшмаков Р.С., Пролубщицков И.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24. № 1. С. 29.] <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/000>
25. *Тарасевич Б.Н.* // ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М., 2012. 55 с.
26. *Diaz-Acosta I., Baker J., Hinton J.F. et al.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2003. V. 59. № 2. P. 363. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(02\)00166-X](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(02)00166-X)
27. *Lawson K.E.* // Spectrochim. Acta. 1961. V. 17. № 3. P. 248. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(61\)80071-4](https://doi.org/10.1016/0371-1951(61)80071-4)
28. *Pinchas S., Silver B.L., Laulicht I.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 4. P. 1506. <https://doi.org/10.1063/1.1840881>
29. *Алиханян А.С., Малкерова И.П., Севастьянов В.Г. и др.* // Высокоочищенные вещества. 1987. Т. 3. С. 112.
30. *Semyannikov P.P., Igumenov I.K., Trubin S.V., Asanov I.P.* // J. Phys. IV. France. 2001. V. 11. P. 995.

31. *Jarosch D.* // Miner. Petrol. 1987. V. 37. № 1. P. 15.  
<https://doi.org/10.1007/BF01163155>
32. *Hase W.* // Phys. Status Solidi B. 1963. V. 3. № 12.  
P. K446. <https://doi.org/10.1002/pssb.19630031225>
33. *Jay A.H., Andrews K.W.* // J. Iron Steel I. 1945. V. 152.  
№ 2. P. 15.
34. *Hassel O., Mark H.* // Z. Phys. 1924. V. 25. № 1. P. 317.
35. *Shibata S., Onuma S., Inoue H.* // Inorg. Chem. 1985.  
V. 24. № 11. P. 1723.  
<https://doi.org/10.1021/ic00205a028>
36. *Tran M. van, Ha A.T., Le P.M.L.* // J. Nanomater. 2015.  
V. 16. № 1.  
<https://doi.org/10.1155/2015/609273>
37. *Lemmon E.W., McLinden M.O., Friend D.G. et al.* // National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, 2011.
38. *Wu Z., Yu K., Huang Y. et al.* // Chem. Cent. J. 2007.  
V. 1. № 1. P. 8.  
<https://doi.org/10.1186/1752-153X-1-8>
39. *Sharrouf M., Awad R., Roumié M. et al.* // Mater. Sci. Appl. 2015. V. 6. № 10. P. 850.
40. *Zheng M., Zhang H., Gong X. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2013. V. 8. № 1. P. 166.  
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-16>