

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА (II)
 С БУТЕНОЛИДАМИ

С. Н. САРКИСЯН, А. А. АВЕТИСЯН, Л. И. САГРАДЯН и А. Д. ТРОИЦКАЯ

Ереванский политехнический институт

Поступило 15 VII 1977

В литературе данные о комплексных соединениях с бутенолидами отсутствуют.

При взаимодействии водных растворов хлорида и сульфата марганца с α -ацето- β , γ , γ -триметил- $\Delta^{\alpha\beta}$ -бутенолидом $C_9H_{12}O_3$ [1] и хлорида марганца с α -циано- β , γ , γ -триметил- $\Delta^{\alpha\beta}$ -бутенолидом $C_8H_9O_2N$ [2] нами выделены комплексы:

$Mn(C_9H_{12}O_3)_6Cl_2 \cdot 2H_2O$, $Mn(C_9H_{12}O_3)_6SO_4 \cdot H_2O$ и $Mn(C_8H_9O_2N)_6Cl_2 \cdot H_2O$

Экспериментальная часть

$Mn(C_9H_{12}O_3)_6Cl_2 \cdot 2H_2O$ (I). К раствору 0,5 г (0,0025 моля) $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ в 15 мл воды прибавляли 0,8 г (0,005 моля) бутенолида $C_9H_{12}O_3$. Смесь слегка нагревали до полного расплавления лиганда (т. пл. 52°), затем продолжали нагревать еще 4—5 мин. до помутнения раствора. Раствор фильтровали, переносили в кристаллизатор, охлаждаемый льдом. Охлажденный раствор превращался в густую белую массу, которую отфильтровывали, промывали несколько раз холодной водой и спиртом и сушили на воздухе.

$Mn(C_9H_{12}O_3)_6SO_4 \cdot H_2O$ (II) получен аналогично предыдущему.

$Mn(C_8H_9O_2N)_6Cl_2 \cdot H_2O$ (III)—розовые кристаллы, получены аналогично соединению I (табл. 1).

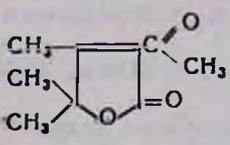
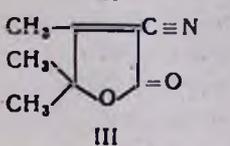
Таблица 1

Соединение	Т. пл., °С	Найдено, %						Вычислено, %							
		N	Mn	H	C	Cl	S	H ₂ O	N	Mn	H	C	Cl	S	H ₂ O
I	59		5,21	5,83	56,11	7,00		3,74	4,71	6,15	55,38	6,07			3,08
			5,03	6,38	55,97	6,81		3,84							
II	68		4,97	6,73	55,32		3,4	1,90	4,67	6,12	55,05		2,72	1,53	
			5,23	6,85	55,83		3,27	1,78							
III	80	7,85	5,91		54,13	6,97		2,08	8,0	5,24	54,86	6,70			1,71
		7,45	6,15		55,22	7,33		2,30							

Все полученные комплексы хорошо растворяются в воде и органических растворителях.

Волновые числа максимумов полос поглощения лигандов и соединений получены на спектрофотометре UR-20 (табл. 2).

Таблица 2

Лиганды и полученные комплексы	П о г л о щ е н и е, ν , см^{-1}				
	C=O лактона	C=O кетона	C=C	C≡N	прочие частоты
 <p>I</p>	1785—1790	1715	1650		
II	1745	1690	1620—1625		565, 1190, 1240 1290, 1330
III	1745	1680	1620—1640		
 <p>III</p>	1790		1670 1615—1620	2235 2215	480, 530, 1050, 1075, 1210

Обсуждение результатов

Вопрос о способе координации лигандов мы попытались решить путем анализа спектров поглощения некоординированных бутенолидов и комплексных соединений, а также литературных данных [3—6] о ИК спектрах аналогичных соединений с учетом обычных интервалов характеристических частот. Действительно, частоты колебаний C=O лактона, C=O кетонной группировки и C=C двойной связи лактонного кольца, найденные в спектрах поглощения комплексов I, II понижены по сравнению с соответствующими частотами в некоординированных лигандах. Наибольшее смещение полос поглощения наблюдается у C=O лактонного кольца, ведущее к перераспределению электронной плотности в этой связи, что может служить указанием на комплексообразование и координацию бутенолида $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ в соединениях I, II через атомы кислорода карбонильной группы. Полосы поглощения в области 565 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям $\nu_{\text{Mn}-\text{O}}$.

Для соединения III наибольшее понижение частоты на 50 см^{-1} наблюдается в области двойной связи. Частота валентного колебания группы C≡N понижена на 15 см^{-1} по сравнению с частотой некоординированного циано-бутенолида. Полосы поглощения с максимумом 480 и 530 см^{-1} можно отнести к $\nu_{\text{Mn}-\text{N}}$. Основной причиной понижения частот валентных колебаний $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ является перераспределение электронной плотности (оттягивание ее от атомов кислорода и азота)

в силу координации лигандов с центральным атомом. В комплексах марганца (I, II, III) бутенолиды α_1 и α_2 выступают в роли монодентатных лигандов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, Г. Е. Татевосян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 6, 962 (1970).
2. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Т. Мацоян, ЖОрХ, 7, 962 (1971).
3. Ю. Я. Харитонов, Р. И. Мачхошвили, П. В. Гогоришвили, М. В. Каркарашвили, ЖНХ, 17, 1059 (1972).
4. О. Х. Шамилишвили, Р. И. Мачхошвили, Ю. Я. Харитонов, Т. Г. Джибладзе, ЖНХ, 20, 3003 (1975).
5. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, Изд. «Мир», М., 1964.
6. Л. А. Казыцына, М. Б. Куллетская, Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии, Изд. МГУ, М., 1968.