

# SINTEZA ȘI STUDIUL UNUI COMPUS BINUCLEAR NOU AL MANGANULUI(III) CU IZONICOTINOILHIDRAZONA ALDEHIDEI SALICILICE

**Autori: Liudmila GUSINA<sup>1,2</sup>, Alina CIOBOTARI<sup>2</sup>, Diana DRAGANCEA<sup>2</sup>, Ana VEREJAN<sup>1</sup>, Ion BULHAC<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Universitatea Tehnică a Moldovei,

<sup>2</sup>Istituto de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei

**Abstract:** *La interacțiunea clorurii de mangan(II) cu izonicotinoilhidrazona aldehidei salicilice (H<sub>2</sub>L) a fost sintetizat un compus binuclear nou al manganului(III) cu formula [Mn(μ-OCH<sub>3</sub>)(L)(CH<sub>3</sub>OH)]<sub>2</sub>. În complexul centrosimetric ionii de mangan(III) formează o entitate binucleară ce are în calitate de liganzi-punte doi anioni metoxi. Poliedrul fiecărui ion metalic reprezintă o bipiramidă pătrată, în care ionul de mangan coordonează în planul ecuatorial ligandul tridentat în formă dublu deprotonat (L<sup>2-</sup>) și unul dintre anionii-punte metoxi, în timp ce un alt anion-punte metoxi și o moleculă de metanol ocupă locurile pe coordonata axială.*

**Cuvinte cheie:** *mangan(III), compuși coordinativi, analiza cu raze X, baze Schiff.*

Versatilitatea chimiei coordinative a ionului de mangan trezește în continuare un interes sporit, mai ales pentru specialiștii din domeniul magnetismului molecular. Într-adevăr stările de oxidare diverse în combinație cu înconjurarea coordinativă variată stabilite în cazul manganului au condus nu doar la molecule cu trăsături structurale neobișnuite, dar și la proprietăți magnetice specifice. Alegerea liganzilor are un rol cheie în stabilizarea și încapsularea ionilor metalici într-un astfel de mod pentru a promova interacțiuni magnetice intramoleculare. Liganzii obținuți în baza hidrazonelor aldehidelor și cetonelor polifuncționale ocupă un loc deosebit printre liganzii organici, pe de o parte datorită diversității proprietăților donore și capacității de a-și schimba modul de coordonare în funcție de condițiile sintezei, pe de altă parte datorită spectrului larg al activității biologice manifestată de compușii coordinativi ai metalelor de tranziție. Bazele Schiff obținute în urma reacției de condensare a hidrazidei acidului izonicotinic cu aldehida salicilică și derivații ei s-au dovedit a fi liganzi chelatici versatili față de ionii de mangan, drept rezultat obținându-se afit complecși mono- și binucleari, cît și cu structură polimerică [1-4].

În această lucrare se prezintă sinteza și studiul compusului complex binuclear al manganului(III), [Mn(μ-OCH<sub>3</sub>)(L)(CH<sub>3</sub>OH)]<sub>2</sub>, care a fost obținut la interacțiunea clorurii de mangan(II) cu izonicotinoilhidrazona aldehidei salicilice (H<sub>2</sub>L) în metanol.

## **Partea experimentală**

La efectuarea sintezelor au fost folosiți reagenți comerciali, care s-au utilizat fără purificare preventivă. Analizele conținutului elementelor C, H, N în compusul studiat au fost efectuate la analizorul de elemente Vario EL III. Pentru stabilirea structurii moleculare și cristaline s-a utilizat difractometrul Xcalibur „Oxford Diffraction” echipat cu sistemul de detectare CCD și monocromatizor din grafit utilizînd radiația MoK $\alpha$ . Ligandul organic în baza hidrazidei acidului izonicotinic și aldehidei salicilice (H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>) a fost obținut conform procedurii modificate din [5].

## **Complexul [Mn(μ-OCH<sub>3</sub>)(L)(CH<sub>3</sub>OH)]<sub>2</sub>:**

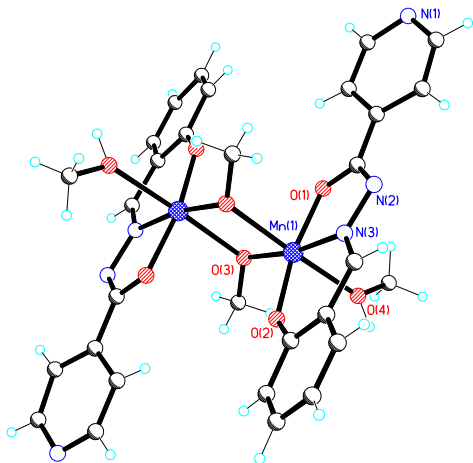
0,050 g (0,25 mmol) de izonicotinoilhidrazonă a aldehidei salicilice au fost dizolvate în 10 ml de metanol și 5 ml de DMF. În alt vas s-au dizolvat 0,060 g (0,25 mmol) de MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O în 10 ml de metanol. Soluțiile obținute s-au amestecat, la care s-au adăugat cîteva picături de trietilamină (Et<sub>3</sub>N). Amestecul obținut s-a agitat permanent la temperatura camerei timp de 15 min. S-a obținut o soluție maro, transparentă care a fost filtrată și lăsată la temperatura camerei pentru o zi, iar precipitatul cristalin ce conținea cristale acceptabile pentru analiza cu raze X a fost separat, spălat cu metanol și uscat la aer.

## **Rezultate și discuții**

La interacțiunea MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O cu reagentul organic obținuți în urma reacției de condensare a hidrazidei acidului izonicotinic cu aldehida salicilică (H<sub>2</sub>L) în raport molar de 1:1 și în prezența

trietilamnei, se obține compusul binuclear al Mn(III) cu formula  $[\text{Mn}(\mu\text{-OCH}_3)(\text{L})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ . Utilizarea trietilamnei, care a fost adăugată la mediul de reacție în calitate de bază, conduce la oxidarea manganului de la +2 la +3. Aceasta favorizează procesul de deprotonare al ligandului, izonicotinoilhidrazona aldehidei salicilice și coordinarea acestuia în forma bideprotonată ( $\text{L}^{2-}$ ). Concomitent are loc deprotonarea moleculei de metanol și coordinarea ulterioară a anionului metoxi în formă de ligand-punte. Ca și celorlalți reprezentanți care conțin grupa amidică  $\text{-NH-CO-}$ , ligandului menționat îi este caracteristic fenomenul de tautomerie ceto-enolică.

Studiul cristalografic a arătat [6] că în complexul centrosimetric ionii de mangan formează un ansamblu binuclear care sunt uniți prin două punți metoxi. Fiecare ion metalic are coordonat în planul ecuatorial al bipiramidei pătrate o moleculă de ligand tridentat dublu deprotonat ( $\text{L}^{2-}$ ) și unul dintre anionii metoxi-punte. Un alt anion metoxi-punte și o moleculă de metanol completează poliedrul de coordinare până la o bipiramidă pătrată. Calculele prin metoda sumei legăturilor de valență au demonstrat că gradul de oxidare al manganului în ambii ioni este +3. Distanța dintre ionii intramoleculari  $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$  este de 3.158(2) Å. În rețeaua cristalină complexii binucleari formează lanțuri prin intermediul legăturilor de hidrogen  $\text{O}(4)\cdots\text{H}\cdots\text{N}(1) = 2.752(8)$ .



Compușul sintetizat face parte din familia compușilor binucleari ai manganului(III), studiul cărora este motivat prin necesitatea înțelegerii naturii interacțiunii dintre centrele paramagnetice, care le reprezintă ionii metalelor de tranziție și prin importanța obținerii magneților moleculari. Compușii

similari descriși în literatura de specialitate au demonstrat că aceștea pot manifesta interacțiuni feromagnetice realizate prin liganzii-punte ce leagă cei doi ioni metalici, proprietăți care pot conduce la obținerea magneților moleculari [1,2].

Aducem sincere mulțumiri Dr. Victor Kravțov și Dr. Pavlina Bouroș pentru efectuarea experimentului cu ajutorul difracției cu raze X a monocristalelor compusului cercetat.

## Bibliografie

1. Ch.-H. Ge, A.-L. Cui, Z.-H. Ni, Yun-Bo Jiang, Li-Fang Zhang, Joan Ribas, Hui-Zhong Kou,  $\mu$ -1,1-Azido-Bridged Ferromagnetic  $\text{Mn}^{\text{III}}$  Dimer with Slow Relaxation of Magnetization. *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 4883–4885.
2. P.-H. Lin, S. Gorelsky, D. Savard, T.J. Burchell, W. Wernsdorfer, R. Clérac, and M. Murugesu. *Synthesis, Characterisation and Computational Studies on a Novel One-Dimensional Arrangement of Schiff-base  $\text{Mn}_3$  Single-Molecule Magnet*. *Dalt. Trans.*, 2010, V.39, 7650-7658.
3. Jun Xu. *Synthesis, Crystal Structure, and Antibacterial Activity of  $N'$ -(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)isonicotinohydrazide and Its Dinuclear Manganese(II) Complex with  $N'$ -(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)isonicotinohydrazide*. *Synth. React. Inorg. Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2013, V. 43, 1329–1333.
4. H. Hosseini-Monfared, R. Bikas, J. Sanchiz, T. Lis, M. Siczek, J. Tucek, R. Zboril, P. Mayer. *Syntheses, structures and magnetic properties of azido- and phenoxobridged complexes of manganese containing tridentate aroylhydrazone based ligands*. *Polyhedron*, 2013, V. 61, 45–55.
5. B. Liu, R.-X. Hu, Z.-F. Chen, X.-B. Chen, H. Liang, K.-B. Yu, *Chinese J. Struct. Chem.* 21, 2002, 414-419.
6. L. Gusina, D. Dragancea, P. Bouroș, V. Kravtsov, I. Bulhac. *Binuclear manganese(III) complex with izonicotinoilhidrazona of salicylic aldehyde: synthesis and crystal structure*. Conferința internațională dedicată aniversării a 55a de la fondarea ICh AȘM, 28-30 mai 2014, Chisinau, p029.