

CZU: 546:54-386+546.711

DOI: 10.46727/c.v1.18-19-03-2023.p53-55

**SINTEZA ȘI STRUCTURA UNUI COMPUS BINUCLEAR AL Mn(II)  
CU DIANILINGLIOXIMA ȘI ACIDUL IZOFTALIC**

**SYNTHESIS AND STRUCTURE OF A Mn(II) BINUCLEAR COMPOUND  
WITH DIANILINGLYOXIME AND ISOPHTHALIC ACID**

*Dumitru Ureche, doctorand, Institutul de Chimie al USM din Chișinău  
Ion Bulhac, dr.hab., conf. cerc., Institutul de Chimie al USM din Chișinău  
Paulina Bouroș, dr., conf. cerc., Institutul de Fizică Aplicată al USM din Chișinău*

*Dumitru Ureche, PhD student, Institute of Chemistry of MSU from Chisinau,  
ORCID:0000-0001-6511-3426, dumitru.ureche@ichem.md  
Ion Bulhac, Dr. Hab., Assoc. Prof., Institute of Chemistry of MSU from Chisinau  
ORCID: 0000-0002-2437-2875  
Paulina Bourosh, Dr., Assoc. Prof., Institute of Applied Physics of MSU from Chisinau  
ORCID: 0000-0002-3418-531X*

**Abstract.** As a result of the interaction between manganese(II) acetate tetrahydrate, dianilineglyoxime (DAnH<sub>2</sub>) and 1,3-benzenedicarboxylic acid (1,3-bdcH<sub>2</sub>) in the molar ratio of 2:1:2 in the medium of ethanol and DMSO, a new complex compound of Mn(II) was obtained. His investigations revealed the formation of the centrosymmetric binuclear complex compound with the formula [Mn<sub>2</sub>(DAnH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(1,3-bdc)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>]. The exo-bidentate bideprotonated 1,3-bdc<sup>2-</sup> ligand is used as a bridging ligand in this compound. The structure is stabilized by intramolecular O–H···O hydrogen bonds between the DAnH<sub>2</sub> and (1,3-bdc) components.

**Keywords:** Mn(II), dianilineglyoxime, 1,3-benzenedicarboxylic acid.

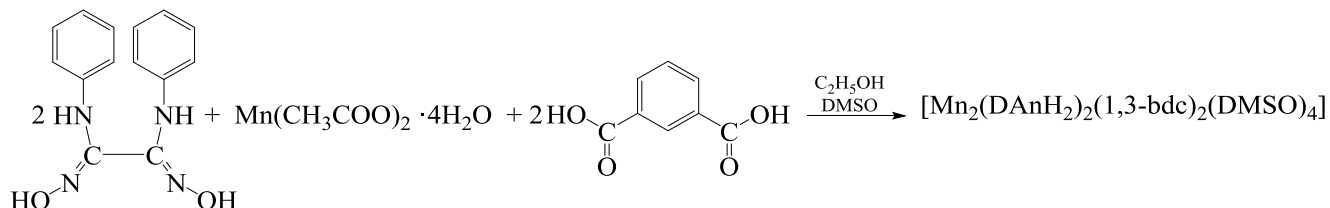
## Introducere

Compușii metalici ai liganzilor oximici formează un domeniu aparte în chimia compușilor coordinativi, studiul minuțios al cărora include decenii [1]. Cu toate acestea ei rămân atractivi din punct de vedere structural, așa cum un șir de factori chimici și fizici pot determina structura compușilor finali [2]. Liganzii dioximici în majoritatea cazurilor coordonează la atomul central prin intermediul atomilor N-donori ca liganzi bidentați atât în formă moleculară, cât și mono- sau bideprotonată. Capacitatea coordinativă a acestor liganzi poate mări posibilitatea de a coordina atât prin atomii O-donori ai grupărilor oximice [3], cât și prin introducerea substituenților cu grupări funcționale [4]. Ca rezultat acești liganzi oximici heterofuncționali duc la crearea compușilor cu nuclearitate mai înaltă.

În această lucrare vor fi prezentate rezultatele sintezei și investigațiilor unui nou compus complex binuclear al Mn(II) ce a fost obținut utilizând dianilinglioxima (DanH<sub>2</sub>), acidul 1,3-benzenedicarboxilic (1,3-bdcH<sub>2</sub>) și dimetilsulfoxidul (DMSO). Rezultatele prezentate completează studiul compușilor complecși bi- și polinucleari ai Zn(II), Mn(II) și Ni(II) folosind ca proliganzi dianilinglioxima și acizii benzenedicarboxilici 1,3- și 1,4-substituiți în diferiți solvenți [5, 6].

## Rezultate și discuții

Compusul binuclear de Mn(II) a fost sintetizat în urma reacției dintre acetatul de mangan(II) tetrahidrat, dianilinglioxima și acidul 1,3-benzendicarboxilic în raport molar de 2:1:2 în mediul de etanol și DMSO. Sinteza complexului de mangan(II) a decurs conform schemei:



Compoziția chimică a compusului prezentat a fost determinată din datele analizei elementale, iar structura - din datele spectrelor IR și metodei difracției razelor X pe monocristal.

În spectrul IR al compusului sunt prezente mai multe benzi de absorbție ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3201  $\nu(\text{OH})$ , 3067  $\nu(\text{NH})$ , 1867  $\nu(\text{OH})$  a grupelor oximice care participă la formarea legăturilor de hidrogen intramoleculare cu anionii carboxilici, de asemenea 1599  $\nu(\text{C}=\text{O})+\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1534 și 1496  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1011  $\nu(\text{S}=\text{O})_{\text{DMSO}}$  și 693-745  $\delta(\text{CH})$  ale inelelor benzenice mono- și 1,3-substituite [7].

Studiul cu raze X a stabilit că în cristal se conțin doi compuși complecși moleculari binucleari centrisimetrice similari după compoziție, însă cristalografic independenți, în care cei doi atomi de metal sunt legați între ei prin doi liganzi punte exo-bidentați de carboxilat (Figura 1). Poliedrul de coordinare al atomilor de mangan este un octaedru, format din setul de atomi donori  $\text{N}_2\text{O}_4$ . La fiecare atom de metal coordonează doi liganzi bideprotonați 1,3-bdc<sup>2-</sup>, fiecare prin-un atom de oxigen, câte un ligand neutru DAnH<sub>2</sub> coordonat bidentat-chelat prin doi atomi de azot, iar completează poliedrul de coordinare al atomului central în pozițiile axiale doi liganzi monodentați de DMSO, coordinați prin atomii de oxigen. Compusul complex este stabilizat prin patru legături de hidrogen intramoleculare de tip O-H...O dintre liganzii DAnH<sub>2</sub> și 1,3-bdc<sup>2-</sup> (distanțele O...O sunt egale cu 2.561(4) și 2.562(4) Å).

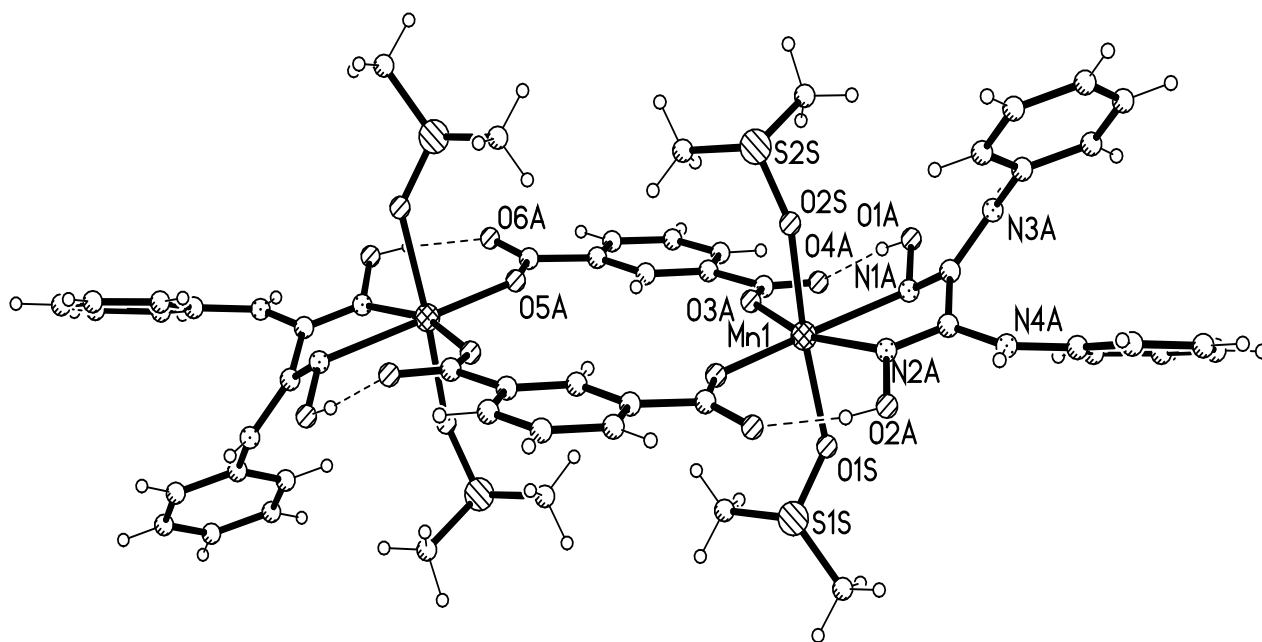


Fig. 1. Structura moleculară a unui din compușii complecși binucleari

## Concluzii

Interacțiunea acetatului de mangan (II) tetrahidrat concomitent cu dianilinglioxima și acidul 1,3-benzendicarboxilic în etanol și DMSO a condus la formarea complexului molecular binuclear cu formula  $[\text{Mn}_2(\text{DAnH}_2)_2(1,3\text{-bdc})_2(\text{DMSO})_4]$ .

*Cercetările au fost realizate în cadrul Programelor de Stat 2020-2023, prin proiectele 20.80009.5007.28 și 20.80009.5007.15 cu finanțarea de către ANCD.*

## BIBLIOGRAFIE

1. CHAKRAVORTY, A. Structural chemistry of transition metal complexes of dioximes. *Coordination Chemistry Reviews*. 1974, 13(1), 1-64. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80250-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80250-7)
2. MOHAN, M.; KUMAR, M. Transition metal chemistry of oxime-containing ligands, Part XXVII; manganese(II) complexes of 2,6-diacetylpyridine dioxime. *Transition Metal Chemistry*. 1985, 10(7), 255-258. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00621081>
3. KILIC, A.; DURAP, F.; BAYSAL, A. The properties of the new Mn(II)-Co(II)-Mn(II)-type heterotrinuclear oxime metal complexes with  $\text{N}_4$  and  $\text{N}_4\text{O}_2$  ligands. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 2010, 67, 423-429. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10847-009-9724-5>
4. URECHE, D.; RIJA, A.; BULHAC, I.; COROPCEANU, E.; BOUROSH, P. Synthesis and Structural Study of 2D coordination polymers of Zn(II), Cd(II) and Mn(II) based on diaminobenzoylglyoxime. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020, 65(12), 1838—1847. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023620120189>
5. URECHE, D.; BULHAC, I.; RIJA, A.; COROPCEANU, E.; BOUROSH, P. Dianilineglyoxime salt and its binuclear Zn(II) and Mn(II) complexes with 1,3-benzenedicarboxylic acid: synthesis and structures. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2019, 45(12), 843-855. DOI: <https://doi.org/10.1134/S107032841912008X>
6. URECHE, D.; BULHAC, I.; SHOVA, S.; BOUROSH, P. Novel Zn(II) binuclear and Ni(II) 1D polymeric coordination compounds based on dianilineglyoxime and dicarboxylic acids: synthesis and structure. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2022, 17(2), 62-72. DOI: <https://doi.org/10.19261/cjm.2022.954>
7. BELLAMY, L.J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Wiley: New York, 1954, 590 p.