



MD 4660 C1 2020.06.30

## REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală(11) **4660** (13) **C1**  
(51) Int.Cl.: *C07F 5/00* (2006.01)  
*C07F 13/00* (2006.01)  
*C07C 51/41* (2006.01)  
*C07C 53/124* (2006.01)

## (12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: a 2017 0106 (22) Data depozit: 2017.12.18  (41) Data publicării cererii: 2019.06.30, BOPI nr. 6/2019	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2019.11.30, BOPI nr. 11/2019
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ, MD (72) Inventatori: DARII Mariana, MD; KRAVȚOV Victor, MD; BACA Svetlana, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ, MD	

## (54) Compuși coordinațivi dotriacontanucleari heterometalici ai oxihidroxi-izobutiraiților de mangan cu lantanide și procedeu de obținere a acestora

## (57) Rezumat:

1  
Invenția se referă la chimia coordinativă, și anume la obținerea compușilor coordinațivi dotriacontanucleari heterometalici ai oxihidroxi-izobutiraiților de mangan cu lantanide. Acești compuși au fost în atenția cercetătorilor în ultimii ani, datorită interesului din ce în ce mai mare pentru aplicațiile potențiale în stocarea și prelucrarea informației sau în spintronica moleculară.

Conform invenției, se revendică compușii tetrakis( $\mu_4$ -izobutirato)-tetradecakis( $\mu_4$ -oxo)-hexakis( $\mu_3$ -izobutirato)-dodecakis( $\mu_3$ -hidrox)-bis( $\mu_3$ -oxo)-triacontakis( $\mu_2$ -izobutirato)-bis(izobutirato)-hexa-lantanid(III)-hexadeca-mangan(III)-deca-mangan(II) cu formula  $[Mn_{26}Ln_6O_{16}(OH)_{12}(O_2CCH(CH_3)_2)_{42}]$ , unde  $Ln = Tb, Dy, Ho$ .

De asemenea, se revendică procedeu de obținere a acestora, care include, în prima etapă, interacțiunea izobutiraițului de Mn(II) cu hexametilentetramina într-un amestec de acetone/etanol, agitarea soluției rezultante, filtrarea acesteia și obținerea cristalelor

2  
compusului hexanuclear  
 $[Mn_6O_2(O_2CCH(CH_3)_2)_{10}(C_2H_5OH)_{1,5}(hmta)(H_2O)_{1,5}] \cdot 0,5C_2H_5OH$ , în a doua etapă, interacțiunea compusului hexanuclear obținut cu nitrat de lantanid  $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  sau  $Ho(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , dizolvat în diclormetan, în prezență de 2,4,6-tris-(2-piridil)-s-triazină dizolvată în acetone, agitarea soluției obținute, filtrarea și menținerea acesteia, cu obținerea cristalelor de culoare brună închisă de  $[Mn_6O_2(O_2CCH(CH_3)_2)_{10}(CH_3CN)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ , separarea cristalelor obținute prin filtrare, după care în filtratul obținut se cristalizează plăci hexagonale de culoare galbenă de  $[Mn_{10}O_2(O_2CCH(CH_3)_2)_{18}(H_2O)_2] \cdot 0,33CH_2Cl_2$  și blocuri de culoare brună de  $[Mn_{26}Ln_6O_{16}(OH)_{12}(O_2CCH(CH_3)_2)_{42}]$ , apoi urmează separarea, spălarea și uscarea acestora.

Revendicări: 2

Figuri: 2

MD 4660 C1 2020.06.30

## (54) Heterometallic dotriacontanuclear coordination compounds of manganese oxy-hydroxy-isobutyrate with lanthanides and process for their preparation

### (57) Abstract:

1

The invention relates to coordination chemistry, in particular to the preparation of heterometallic dotriacontanuclear coordination compounds of manganese oxy-hydroxy-isobutyrate with lanthanides. These compounds have been the focus of attention of researchers in recent years, due to the growing interest in potential applications in the storage and processing of information or in molecular spintronics.

According to the invention, claimed are the tetrakis( $\mu_4$ -isobutyrate)-tetradecakis( $\mu_4$ -oxo)-hexakis( $\mu_3$ -isobutyrate)-dodecakis( $\mu_3$ -hydroxo)-bis( $\mu_3$ -oxo)-triacontakis( $\mu_2$ -isobutyrate)-bis(isobutyrate)-hexalanthanide(III)-hexadeca-manganese(III)-decamanganese(II) compounds with the formula  $[\text{Mn}_{26}\text{Ln}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{42}]$ , where  $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ .

Also, claimed is a process for their preparation, comprising, in the first stage, interacting the manganese (II) isobutyrate with hexamethylenetetramine in a mixture of acetonitrile/ethanol, stirring the resulting

2

solution, filtration thereof and obtaining crystals of the hexanuclear compound  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{10}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{1.5}(\text{hmta})(\text{H}_2\text{O})_{1.5}] \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , in the second stage, interacting the obtained hexanuclear compound with lanthanide nitrate ( $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), dissolved in dichloromethane, in the presence of 2,4,6-tris-(2-pyridyl)-s-triazine dissolved in acetonitrile, stirring the resulting solution, filtering and aging thereof, to obtain dark-brown crystals of  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , separating the obtained crystals by filtration, after which in the obtained filtrate are crystallized hexagonal yellow plates of  $[\text{Mn}_{10}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{18}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.33\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and brown blocks of  $[\text{Mn}_{26}\text{Ln}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{42}]$ , followed by their separation, washing and drying.

Claims: 2

Fig.: 2

## (54) Гетерометаллические дотриаконтаядерные координационные соединения окси-гидрокси-изобутиратов марганца с лантанидами и способ их получения

### (57) Реферат:

1

Изобретение относится к координационной химии, а именно к получению гетерометаллических дотриаконтаядерных координационных соединений окси-гидрокси-изобутиратов марганца с лантанидами. Эти соединения были в центре внимания исследователей в последние годы, из-за растущего интереса к потенциальным применениям в хранении и обработке информации или в молекулярной спинтронике.

Согласно изобретению, заявляются соединения тетраakis( $\mu_4$ -изобутирато)-тетрадекаakis( $\mu_4$ -оксо)-гексаakis( $\mu_3$ -изобутирато)-додекаakis( $\mu_3$ -гидроксо)-бис( $\mu_3$ -оксо)-триаконтakis( $\mu_2$ -изобутирато)-бис(изобутирато)-гекса-лантанид(III)-гексадека-марганец(III)-дека-марганец(II) с формулой  $[\text{Mn}_{26}\text{Ln}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{42}]$ , где  $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ .

Также, заявляется способ их получения, который включает, на первом этапе, взаимодействие изобутирата марганца(II) с гексаметиленetetраминоm в смеси ацетонитрил/этанол, перемешивание

2

полученного раствора, его фильтрование и получение кристаллов гексаядерного соединения

$[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{10}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{1.5}(\text{hmta})(\text{H}_2\text{O})_{1.5}] \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , на втором этапе, взаимодействие полученного гексаядерного соединения с нитратом лантанида  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , растворенном в дихлорметане, в присутствии 2,4,6-трис-(2-пиридил)-s-триазина растворенного в ацетонитриле, перемешивание полученного раствора, его фильтрование и выдержку, с получением кристаллов темно-коричневого цвета соединения  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , сепарацию полученных кристаллов фильтрованием, после чего в полученном фильтрате кристаллизуются шестиугольные пластины желтого цвета соединения  $[\text{Mn}_{10}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{18}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.33\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и блоки коричневого цвета соединения  $[\text{Mn}_{26}\text{Ln}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{42}]$ , затем следует их сепарация, промывка и сушка.

П. формулы: 2

Фиг.: 2

**Descriere:**

Invenția se referă la chimia coordinativă, și anume la obținerea compușilor coordinativi dotriacontanucleari heterometalici ai oxo-hidroxi-izobutiraiților de mangan cu lantanide (clusterilor de carboxilat de mangan(II, III) cu lantanide, Ln(III)= Tb, Dy, Ho). Acești compuși au fost în atenția cercetătorilor în ultimii ani datorită interesului din ce în ce mai mare pentru aplicațiile potențiale în stocarea și prelucrarea informației sau în spintronica moleculară.

Este cunoscut că până la moment au fost raportate cu cea mai mare nuclearitate clusteri Mn/Ln ce conțin 22 atomi de metal  $\{Mn_{21}Ln\}$  cu formula  $[Mn_{21}DyO_{21}(O_2C(CH_3)_3)_{20}(O_2CH)_4(NO_3)_4(H_2O)_2] \cdot 5CH_3NO_2 \cdot H_2O$  - bis( $\mu_4$ -oxo)-tris( $\mu_3$ -pivalato)-tris( $\mu_3$ -formato)-octadecakis( $\mu_3$ -oxo)-( $\mu_2$ -formato)-heptadecakis( $\mu_2$ -pivalato)-( $\mu_2$ -nitrat)-( $\mu_2$ -oxo)-dinitrat-octa-aqua-octadeca-mangan(III)-tri-mangan(IV)-disprosiu(III) nitrometan solvat [1].

Dezavantajul de sinteză a acestor clusteri  $\{Mn_{21}Ln\}$  este utilizarea în sinteză a nitrometanului  $CH_3NO_2$  și permanganatului de tetrabutilamoniu  $Bu_4NMnO_4$  care sunt substanțe periculoase și explozive.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în sinteza compușilor coordinativi ai oxo-hidroxi-izobutiraiților de mangan cu lantanide, având cea mai mare nuclearitate cunoscută astăzi, care conțin ca nucleu 32 atomi de metal heteronucleari  $\{Mn_{26}Ln_6\}$  și elaborarea procedurii pentru obținerea compușilor dați.

Problema se rezolvă prin aceea că se revendică compușii coordinativi dotriacontanucleari heterometalici ai oxo-hidroxi-izobutiraiților de mangan cu lantanide, tetrakis( $\mu_4$ -izobutirato)-tetradecakis( $\mu_4$ -oxo)-hexakis( $\mu_3$ -izobutirato)-dodecakis( $\mu_3$ -hidrox)-bis( $\mu_3$ -oxo)-triacontakis( $\mu_2$ -izobutirato)-bis(izobutirato)-hexa-lantanid(III)-hexadeca-mangan(III)-deca-mangan(II) cu formula  $[Mn_{26}Ln_6O_{16}(OH)_{12}(O_2CCH(CH_3)_2)_{42}]$ , unde Ln = Tb, Dy, Ho. De asemenea, se revendică și procedeul de obținere a compușilor, care include, în prima etapă, interacțiunea izobutiraițului de Mn(II) cu hexametilentetramina într-un amestec de acetonitril/etanol, agitarea soluției rezultante, filtrarea acesteia și obținerea cristalelor compusului hexanuclear bis( $\mu_4$ -oxo)-bis( $\mu_3$ -izobutirato)-octakis( $\mu_2$ -izobutirato)-aqua-etanol-hexametilentetramin-di-mangan(III)-tetra-mangan(II) etanol solvat cu formula  $[Mn_6O_2(O_2CCH(CH_3)_2)_{10}(C_2H_5OH)_{1,5}(hmta)(H_2O)_{1,5}] \cdot 0,5C_2H_5OH$ . A doua etapă include interacțiunea compusului  $[Mn_6O_2(O_2CCH(CH_3)_2)_{10}(C_2H_5OH)_{1,5}(hmta)(H_2O)_{1,5}] \cdot 0,5C_2H_5OH$  cu nitrat de lantanid  $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  sau  $Ho(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , dizolvat în diclorometan, în prezență de 2,4,6-tris-(2-piridil)-s-triazină dizolvată în acetonitril, agitarea soluției obținute, filtrarea și menținerea acesteia timp de 5 zile, cu obținerea cristalelor de culoare brună închisă de bis( $\mu_4$ -oxo)-bis( $\mu_3$ -izobutirato)-octakis( $\mu_2$ -izobutirato)-bis(aqua)-bis(acetonitril)-di-mangan(III)-tetra-mangan(II) hidrat cu formula  $[Mn_6O_2(O_2CCH(CH_3)_2)_{10}(CH_3CN)_2(H_2O)_2] \cdot (H_2O)$ , separarea cristalelor obținute prin filtrare, după care în filtratul obținut se cristalizează plăci hexagonale de culoare galbenă de bis( $\mu_4$ -oxo)-dodecakis( $\mu_3$ -izobutirato)-hexakis( $\mu_2$ -izobutirato)-bis(aqua)-di-mangan(III)-octa-mangan(II) diclorometan solvat cu formula  $[Mn_{10}O_2(O_2CCH(CH_3)_2)_{18}(H_2O)_2] \cdot 0,33CH_2Cl_2$  și blocuri de culoare brună de  $[Mn_{26}Ln_6O_{16}(OH)_{12}(O_2CCH(CH_3)_2)_{42}]$ , apoi urmează separarea, spălarea și uscarea acestora.

Rezultatul invenției constă în crearea unor noi izomorfi izostructurali ai compușilor dotriacontanucleari heterometalici de oxo-hidroxi-izobutiraiți de mangan cu lantanide,  $[Mn_{26}Ln_6O_{16}(OH)_{12}(O_2CCH(CH_3)_2)_{42}]$ , unde Ln = Tb, Dy, Ho, în prezența 2,4,6-tris-(2-piridil)-s-triazinei. În rezultatul reacției se obțin concomitent încă doi compuși noi hexa- și decanucleari:  $[Mn_6O_2(O_2CCH(CH_3)_2)_{10}(CH_3CN)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$  și  $[Mn_{10}O_2(O_2CCH(CH_3)_2)_{18}(H_2O)_2] \cdot 0,33CH_2Cl_2$ . Compușii revendicați, structura, proprietățile lor și procedeul de obținere nu sunt descrise în literatura de specialitate.

Procedeul de obținere a acestor compuși este simplu în executare, substanțele inițiale sunt accesibile, randamentul constituie 10...13% față de cel teoretic calculat. Compușii revendicați sunt foarte puțin stabili în contact cu aerul, de aceea sunt păstrați în soluție, insolubili în acetonitril, puțin solubili în diclorometan, bine solubili în alcoolii, dimetilformamidă, dimetilsulfoxidă, cloroform și apă.

Invenția se explică cu ajutorul desenelor din fig. 1-2, care reprezintă:

- fig. 1, schema sintezei compușilor 1-4;

- fig. 2, structura moleculară a compusului heterometalic  $[Mn_{26}Dy_6O_{16}(OH)_{12}(O_2CCH(CH_3)_2)_{42}]$ .

**Exemplu de obținere a bis( $\mu_4$ -oxo)-bis( $\mu_3$ -izobutirato)-octakis( $\mu_2$ -izobutirato)-aqua-etanol-hexametilentetramin-di-mangan(III)-tetra-mangan(II) etanol solvat (1):**

În prima etapă, la o soluție caldă de izobutirat de mangan (0,13 g, 0,6 mmoli) dizolvat în 2,5 ml etanol s-a adăugat o soluție caldă de hexametilentetramină (hmta) (0,08 g, 0,6 mmoli) dizolvată în 2,5 ml acetonitril. Soluția rezultantă a fost agitată timp de 30 min la 50°C, apoi a fost filtrată. Cristalele obținute de  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{10}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{1,5}(\text{hmta})(\text{H}_2\text{O})_{1,5}] \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1) de culoare cafenie închisă, au fost filtrate după 2 zile, spălate cu acetonitril și uscate la aer (randament: 0,035 g, 25% în raport cu sarea Mn).

S-a determinat, %: C - 39,90; H - 6,13; N - 3,55. Pentru  $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{Mn}_{10}\text{O}_{40}$  s-a calculat, %: C - 40,25; H - 6,55; N - 3,75. FT/IR (v,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3440 br/m, 2965 m, 2929 w, 2871 w, 1579 v/s, 1556 sh, 1469 s, 1412 v/s, 1367 s, 1242 sh, 1230 m, 1168 w, 1092 m, 1049 w, 1020 m, 998 s, 927 m, 839 m, 778 sh, 764 m, 660 m, 605 s, 540 s. Structura moleculară și cristalină a  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{10}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{1,5}(\text{hmta})(\text{H}_2\text{O})_{1,5}] \cdot 0,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1) a fost determinată, aplicând difracția razelor X, datele experimentale sunt prezentate în tabel și fig. 1.

**Exemplu de obținere a tetrakis( $\mu_4$ -izobutirato)-tetradecakis( $\mu_4$ -oxo)-hexakis( $\mu_3$ -izobutirato)-dodecakis( $\mu_3$ -hidroxo)-bis( $\mu_3$ -oxo)-triacontakis( $\mu_2$ -izobutirato)-bis(izobutirato)-hexa-disprosiu(III)-hexadeca-mangan(III)-deca-mangan(II) (2):**

În a doua etapă, reacția compusului precursor hexanuclear 1 cu  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dizolvat în diclormetan în prezența 2,4,6-tris-(2-piridil)-s-triazinei dizolvate în acetonitril, dă naștere unui cluster heterometalic  $[\text{Mn}_{26}\text{Dy}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{42}]$  (2) și concomitent celor doi clusteri homometalici noi polinucleari cu valență mixtă: compusului hexanuclear  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3) și compusului decanuclear  $[\text{Mn}_{10}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{18}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,33\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4).

Pentru a obține aceste cristale s-a adăugat precursorul hexanuclear 1 (0,30 g, 0,2 mmoli) și  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,046 g, 0,1 mmoli) în 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  la o soluție de 2,4,6-tris-(2-piridil)-s-triazină (0,03 g, 0,096 mmoli) în 5 ml acetonitril. Soluția obținută a fost agitată timp de 30 min la 50°C, filtrată și menținută într-un flacon acoperit timp de 5 zile. Cristalele de culoare brună închisă de  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3) au fost separate prin filtrare, spălate cu acetonitril și uscate în aer. Apoi, în filtrat, plăci hexagonale de culoare galbenă de  $[\text{Mn}_{10}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{18}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,33\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4) și blocuri de culoare brună de  $[\text{Mn}_{26}\text{Dy}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{42}]$  (2) încep să se cristalizeze, care sunt separate, spălate cu acetonitril și uscate în aer, apoi determinată structura cu ajutorul razelor X. Deși 2,4,6-tris-(2-piridil)-s-triazina nu a coordonat la ionii metalici, prezența acestui ligand este obligatorie în reacție.

Pentru compusul 2,  $\text{C}_{168}\text{H}_{306}\text{Dy}_6\text{Mn}_{26}\text{O}_{112}$  s-a determinat, %: C - 29,69; H - 4,55, s-a calculat, %: C - 30,94; H - 4,73. FT/IR (v,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3215 br/m, 2970 m, 2931 w, 2874 w, 1576 sh, 1548 v/s, 1472 s, 1413 v/s, 1375 v/s, 1361 v/s, 1292 s, 1248 m, 1238 sh, 1170 w, 1095 m, 1005 m, 928 w, 840 w, 822 w, 771 m, 685 w.

FT/IR (v,  $\text{cm}^{-1}$ ) pentru compusul 3: 3664 br/m, 2971 m, 2928 w, 2902 w, 1553 sh, 1548 v/s, 1471 s, 1411 v/s, 1373 v/s, 1360 v/s, 1283 s, 1248 m, 1247 sh, 1169 w, 1092 m, 1066 m, 926 w, 841 w, 766 m, 675 w.

FT/IR (v,  $\text{cm}^{-1}$ ) pentru compusul 4: 3370 br/m, 2971 m, 2928 w, 2902 w, 1578 sh, 1548 v/s, 1472 s, 1412 v/s, 1375 v/s, 1362 v/s, 1285 s, 1246 m, 1230 sh, 1170 w, 1094 m, 1076 m, 1066 m, 1051 s, 998 w, 842 w, 776 m, 697 w.

Structura moleculară și cristalină a  $[\text{Mn}_{26}\text{Dy}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{42}]$  (2),  $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3) și  $[\text{Mn}_{10}\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{18}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,33\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4) a fost determinată, aplicând difracția razelor X și este prezentată în tabel și fig. 1.

Pentru sinteza  $[\text{Mn}_{26}\text{Ln}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{42}]$ , unde Ln = Tb, Ho, de asemenea s-au utilizat săruri de  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Structura moleculară și cristalină  $[\text{Mn}_{26}\text{Tb}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{42}]$  și  $[\text{Mn}_{26}\text{Ho}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{42}]$  a fost determinată, aplicând difracția razelor X. Compusul  $[\text{Mn}_{26}\text{Tb}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{42}]$ , ce cristalizează în grupul spațial ortorombic Pnna, având parametrii  $a = 28.177(1)$ ,  $b = 58.315(1)$ ,  $c = 16.089(1)$  Å,  $Z = 4$ ,  $V = 26437(1)$  Å<sup>3</sup>. Compusul  $[\text{Mn}_{26}\text{Ho}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{42}]$ , ce cristalizează în grupul spațial ortorombic Pnna, având parametrii  $a = 28.297(1)$ ,  $b = 58.583(1)$ ,  $c = 15.948(1)$  Å,  $Z = 4$ ,  $V = 26437(1)$  Å<sup>3</sup>.

Compusul 2,  $[\text{Mn}_{26}\text{Dy}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_{42}]$ , ce cristalizează în grupul spațial ortorombic Pnna, având parametrii  $a = 28.1756(5)$ ,  $b = 58.3652(14)$ ,  $c = 15.9656(4)$  Å,  $Z = 4$ ,  $V = 26255.4(11)$  Å<sup>3</sup>, se poziționează pe o axă de rotație de ordinul doi și posedă simetria moleculară C<sub>2</sub>. Acesta include nucleul  $[\text{Mn}^{\text{II}}_{10}\text{Mn}^{\text{III}}_{16}\text{Dy}^{\text{III}}_6]^{86+}$ , în care atomii de metal sunt legați prin

paisprezece atomi  $\mu_4$ -O, doi  $\mu_3$ -O, douăsprezece grupări OH<sup>-</sup> și încapsulat în patruzeci și două de fragmente de legătură de izobutirat. Luând în considerație calculele pentru compusul **2**, a fost evidențiat faptul că 16 centre metalice de Mn sunt în starea de oxidare +3; restul 10 – în starea de oxidare +2. Poliedrul de coordinare al fiecărui Mn<sup>III</sup> este un octaedru distorsionat cu lungimi de legătură mai mici, Mn<sup>III</sup>-O fiind în intervalul 1.830(12) – 1.987(10) Å, având axele Jahn-Teller prelungite, tipice pentru un ion cu spin înalt (Mn<sup>III</sup>-O: 2.137(10) – 2.594(9) Å), cu excepția unei distanțe interatomice mai lungi Mn<sup>III</sup>-O egală cu 2.922(13) Å. Axele evidente Jahn-Teller susțin atribuirea acestor ioni la ioni Mn<sup>III</sup>. Ionii Mn<sup>II</sup> adoptă de asemenea o geometrie octaedrică distorsionată cu majoritatea distanțelor Mn<sup>II</sup>-O în intervalul 2.024(14) – 2.395(9) Å, însă având trei distanțe interatomice mai lungi (2.681(12) – 3.018(13) Å) și anume cu atomii de O din grupările carboxilice, care coordonează simultan la trei ioni Mn<sup>II</sup> și unul Dy<sup>III</sup>.

Nucleul [Mn<sup>II</sup><sub>10</sub>Mn<sup>III</sup><sub>16</sub>Dy<sup>III</sup><sub>6</sub>]<sup>86+</sup> include fragmentul Mn<sup>III</sup><sub>4</sub>O<sub>4</sub> având structura cuban în centrul său și ceilalți 12 ioni Mn<sup>III</sup>, ce formează două hexagoane regulate situate la periferia clusterului (fig. 2). Poliedrele de coordinare ale ionilor Mn<sup>III</sup> învecinați din hexagon au muchiile sau vârfurile comune, distanțele Mn<sup>III</sup>...Mn<sup>III</sup> fiind în intervalul 3.015 – 3.141 Å. Aceste hexagoane formate din centrele metalice sunt acoperite de grupările Mn<sub>6</sub> și Dy<sub>3</sub>. Distanțele dintre ionii Mn<sup>III</sup> vecini din compus sunt în intervalul 2.792(4) – 3.244(3) Å, iar cele două distanțe mai scurte (2.792(4) și 2.816(4) Å) sunt stabilite între ionii Mn<sup>III</sup> legați de centrul de simetrie din interiorul fragmentului cuban. Distanțele interatomice formate de atomii Dy<sub>2</sub> sau Dy<sub>3</sub> sunt în intervalul 2.237(12) – 2.846(10) Å. Atomii Dy<sub>1</sub> și Dy<sub>2</sub> au numărul de coordinare opt și sunt interconectați prin două punți OH<sup>-</sup> și un atom O din gruparea carboxilat [Dy<sub>1</sub>...Dy<sub>2</sub>, 3.715(1) Å]. Poliedrul de coordinare al atomului Dy<sub>1</sub> are o muchie comună cu cea octaedrică a atomului Mn<sub>1</sub>, în timp ce octaedrul atomului Mn<sub>2</sub> are un vârf comun cu poliedrele atomilor Dy<sub>1</sub> și Dy<sub>2</sub>. Cu atât mai mult, acesta are o muchie comună cu Mn<sub>3</sub> și un vârf cu poliedrele de coordinare ale atomilor Mn<sub>4</sub> și Mn<sub>5</sub>. Înconjurarea în formă de antiprismă pătrată a atomului Dy<sub>3</sub> împărtășește un vârf comun cu poliedrul atomului Dy<sub>2</sub>, se confruntă cu patru octaedre adiacente ale atomului Mn<sup>II</sup> și cu câte o muchie ce aparține celor șase octaedre ale ionilor Mn<sup>III</sup>. Distanța interatomică Dy<sub>2</sub>...Dy<sub>3</sub> este egală cu 4.4363(12) Å, iar distanțele Dy<sub>3</sub>...Mn<sup>II</sup> și Dy<sub>3</sub>...Mn<sup>III</sup> sunt în intervalul 3.294(4) – 3.513(4) și 3.328(3) – 3.373(3) Å. Celelalte distanțe Dy...Mn din compus sunt mai scurte și se încadrează în intervalul 3.382(2) – 3.630(3) Å. Compusul **2** prezintă o împachetare obișnuită și compactă a cristalului, direcționată de interacțiunile van der Waals ce acționează între suprafețele hidrofobe ale compusului. Distanțele dintre ionii metalici inter-cluster sunt mai mari de 8.9 Å.

Analiza cu raze X pe cristal a arătat că compusul precursor **1** și compusul **3** reprezintă compuși hexanucleari neutri stabili (tabel, fig. 1). Compusul **1** cristalizează în grupul spațial monoclinic, P2<sub>1</sub>/c, având parametrii  $a = 14.4027(13)$ ,  $b = 21.8397(19)$ ,  $c = 22.1653(19)$  Å,  $V = 6884.3(11)$  Å<sup>3</sup>. Compusul **3** cristalizează în grupul spațial monoclinic, C2/c, având parametrii  $a = 19.2281(8)$ ,  $b = 21.8448(8)$ ,  $c = 15.7521(7)$  Å,  $\beta = 99.40(4)^\circ$ ,  $V = 6527.6(5)$  Å<sup>3</sup>. Acestea includ un nucleu {Mn<sup>II</sup><sub>4</sub>Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>2</sub>}<sup>10+</sup> format din tetraedre Mn<sub>4</sub> distorsionate, ce sunt centrate de un ion  $\mu_4$ -O<sup>2-</sup>; unirea periferică în compus este executată de 10 izobutirați de legătură. Etanol, hmta și două molecule de apă în compusul **1**, respectiv, două CH<sub>3</sub>CN și două molecule de apă în compusul **3**, completează poliedrele de coordinare ale atomilor terminali de Mn aparținând tetraedrelor diferite Mn<sub>4</sub>O. În interiorul nucleului compusului, doi atomi de Mn centrali sunt în starea de oxidare +3, în timp ce patru atomi de Mn terminali sunt în starea de oxidare +2, aceste date fiind în concordanță cu calculele balanței de sarcină și ale valențelor componentelor. Toți atomii de Mn centrali au lungimile de legătură Mn–O în intervalul 2.116(4) – 2.312(4) Å pentru ionii Mn<sup>II</sup>, 1.888(3) – 2.246(4) Å pentru ionii Mn<sup>III</sup>, iar distanța interatomică Mn–N 2.318(5) Å este similară celei din celelalte cluster Mn<sub>6</sub> descrise în literatură (I. L. Malaestean, A. Ellern, J. van Leusen, V. Ch. Kravtsov, P. Kogerler and S.G. Baca. CrystEngComm. 2014, 16, pag. 6523; I. L. Malaestean, V. Ch. Kravtsov, M. Speldrich, G. Dulcevscaia, Yu. A. Simonov, J. Lipkowski, A. Ellern, S. G. Baca and P. Kogerler. Inorg. Chem., 2010, 49, pag. 7764).

Compusul **4** cristalizează în grupul spațial triclinic, P-1, având parametrii  $a = 13.8258(9)$  Å,  $b = 14.0550(9)$  Å,  $c = 30.9761(18)$  Å,  $\alpha = 87.893(5)$ ,  $\beta = 82.419(5)$ ,  $\gamma = 61.726(7)^\circ$ ,  $V = 5252.6(6)$  Å<sup>3</sup> (tabel). Compusul decanuclear **4** (fig. 1) este asemănător compusului decanuclear Mn(is)<sub>2</sub> raportat în surse (I. L. Malaestean, M. Speldrich, A. Ellern, S. G. Baca, M. Ward and P. Kogerler. Eur. J. Inorg. Chem., 2009, pag. 4209; I. L. Malaestean, A. Ellern and P. Kogerler. Eur. J. Inorg. Chem., 2013, pag. 1635), având nucleul [Mn<sup>II</sup><sub>8</sub>Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>18</sub>], care se bazează pe un centru hexanuclear [Mn<sup>II</sup><sub>4</sub>Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>( $\mu_4$ -O<sub>2</sub>)]<sup>10+</sup>, iar grupările carboxilat extind această unitate unindu-le

- cu patru centre periferice Mn<sup>II</sup>. Deosebirea este legată de două molecule de apă care coordonează la centrele Mn<sup>II</sup> exterioare în compusul **3**, în loc de izobutirat, grupările alcoolice sau liganzii de pirazol în sursele: I. L. Malaestean, M. Speldrich, A. Ellern, S. G. Baca, M. Ward and P. Kogerler. Eur. J. Inorg. Chem., 2009, pag. 4209; I. L. Malaestean, A. Ellern and P. Kogerler. Eur. J. Inorg. Chem., 2013, pag. 1635; prin urmare, sfera de coordonare a doi atomi de Mn este complet ocupată, conducând la o geometrie octaedrică a metalului. Distanțele interatomice Mn<sup>III</sup>–O fiind în intervalul 1.872(5) – 2.243(6) Å și Mn<sup>II</sup>–O în intervalul 2.066(7) – 2.416(6) Å sunt similare celor stabilite în nucleele Mn<sub>10</sub> menționate mai sus.

10 Tabel. Datele cristalografice și parametrii de structură pentru compușii 1-4

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Formula	C <sub>50</sub> H <sub>97</sub> Mn <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>25.50</sub>	C <sub>168</sub> H <sub>306</sub> Dy <sub>6</sub> Mn <sub>26</sub> O <sub>112</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>82</sub> Mn <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5	C <sub>72.34</sub> H <sub>130.66</sub> Cl <sub>0.66</sub> Mn <sub>10</sub> O <sub>40</sub>
M <sub>r</sub>	1491.95	6521.57	1368.76	2213.43
Dimensiunea cristal, mm <sup>3</sup>	0.37 x 0.30 x 0.16	0.28 x 0.18 x 0.10	0.4 x 0.4 x 0.4	0.35 x 0.3 x 0.07
Temperatura, K	173(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Singonia	Monoclinic	Ortorombic	Monoclinic	Triclinic
Grupul spațial	<i>P</i> <sub>2</sub> / <i>c</i>	<i>Pnna</i>	<i>C</i> <sub>2</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> , (Å)	14.4027(13)	28.1756(5)	19.2281(8)	13.8258(9)
<i>b</i> , (Å)	21.8397(19)	58.3652(14)	21.8448(8)	14.0550(9)
<i>c</i> , (Å)	22.1653(19)	15.9656(4)	15.7521(7)	30.9761(18)
$\alpha$ , grad	90	90	90	87.893(5)
$\beta$ , grad	99.105(8)	90	99.40(4)	82.419(5)
$\gamma$ , grad	90	90	90	61.726(7)
<i>V</i> , (Å <sup>3</sup> )	6884.3(11)	26255.4(11)	6527.6(5)	5252.6(6)
<i>Z</i>	4	4	4	2
D <sub>calc</sub> (g/cm <sup>-3</sup> )	1.439	1.650	1.393	1.400
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	1.142	2.966	1.197	1.251
<i>F</i> (000)	3116	13024	2840	2292
Numărul reflexelor colectate	114600 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0471]	= 56019 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0835]	10745 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0274]	= 28011 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0663]
Date / restricții / parametri	14061 / 41 / 839	21174 / 1200 / 1401	5706 / 63 / 401	16495 / 49 / 1185
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0384, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0981	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0894, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2070	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0544, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1323	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0957, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2173
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (pentru toate datele)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0478, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1054	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1706, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2380	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0856, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1533	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1575, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2554

**(56) Referințe bibliografice citate în descriere:**

1. C. Papatriantafyllopoulou, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud and G. Christou. Mn<sub>21</sub>Dy cluster with a record magnetization reversal barrier for a mixed 3d/4f single-molecule magnet. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50, pag. 421-423

**(57) Revendicări:**

1. Compuși coordinativi dotriacontanucleari heterometalici ai oxo-hidroxi-izobutiraiților de mangan cu lantanide, tetrakis(μ<sub>4</sub>-izobutirato)-tetradecakis(μ<sub>4</sub>-oxo)-hexakis(μ<sub>3</sub>-izobutirato)-dodecakis(μ<sub>3</sub>-hidrox)-bis(μ<sub>3</sub>-oxo)-triacontakis(μ<sub>2</sub>-izobutirato)-bis(izobutirato)-hexa-lantanid(III)-hexadeca-mangan(III)-deca-mangan(II) cu formula [Mn<sub>26</sub>Ln<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>42</sub>], unde Ln = Tb, Dy, Ho.

2. Procedeu de obținere a compușilor definiți în revendicarea 1, care include, în prima etapă, interacțiunea izobutiraițului de Mn(II) cu hexametilentetramina într-un amestec de acetonitril/etanol, agitarea soluției rezultante, filtrarea acesteia și obținerea cristalelor compusului hexanuclear

bis(μ<sub>4</sub>-oxo)-bis(μ<sub>3</sub>-izobutirato)-octakis(μ<sub>2</sub>-izobutirato)-aqua-etanol-hexametilentetramin-di-mangan(III)-tetra-mangan(II) etanol solvat cu formula [Mn<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>1,5</sub>(hmta)(H<sub>2</sub>O)<sub>1,5</sub>]·0,5C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, în a doua etapă, interacțiunea compusului [Mn<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>1,5</sub>(hmta)(H<sub>2</sub>O)<sub>1,5</sub>]·0,5C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH cu nitrat de lantanid Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O sau Ho(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, dizolvat în diclormetan, în prezență de 2,4,6-tris-(2-piridil)-s-triazină dizolvată în acetonitril, agitarea soluției obținute, filtrarea și menținerea acesteia, cu obținerea cristalelor de culoare brună închisă de bis(μ<sub>4</sub>-oxo)-bis(μ<sub>3</sub>-izobutirato)-octakis(μ<sub>2</sub>-izobutirato)-bis(aqua)-bis(acetonitril)-di-mangan(III)-tetra-mangan(II) hidrat cu formula [Mn<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>10</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·(H<sub>2</sub>O), separarea cristalelor obținute prin filtrare, după care în filtratul obținut se cristalizează plăci hexagonale de culoare galbenă de bis(μ<sub>4</sub>-oxo)-dodecakis(μ<sub>3</sub>-izobutirato)-hexakis(μ<sub>2</sub>-izobutirato)-bis(aqua)-di-mangan(III)-octa-mangan(II) diclormetan solvat cu formula [Mn<sub>10</sub>O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>18</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·0,33CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> și blocuri de culoare brună de [Mn<sub>26</sub>Ln<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>42</sub>], apoi urmează separarea, spălarea și uscarea acestora.

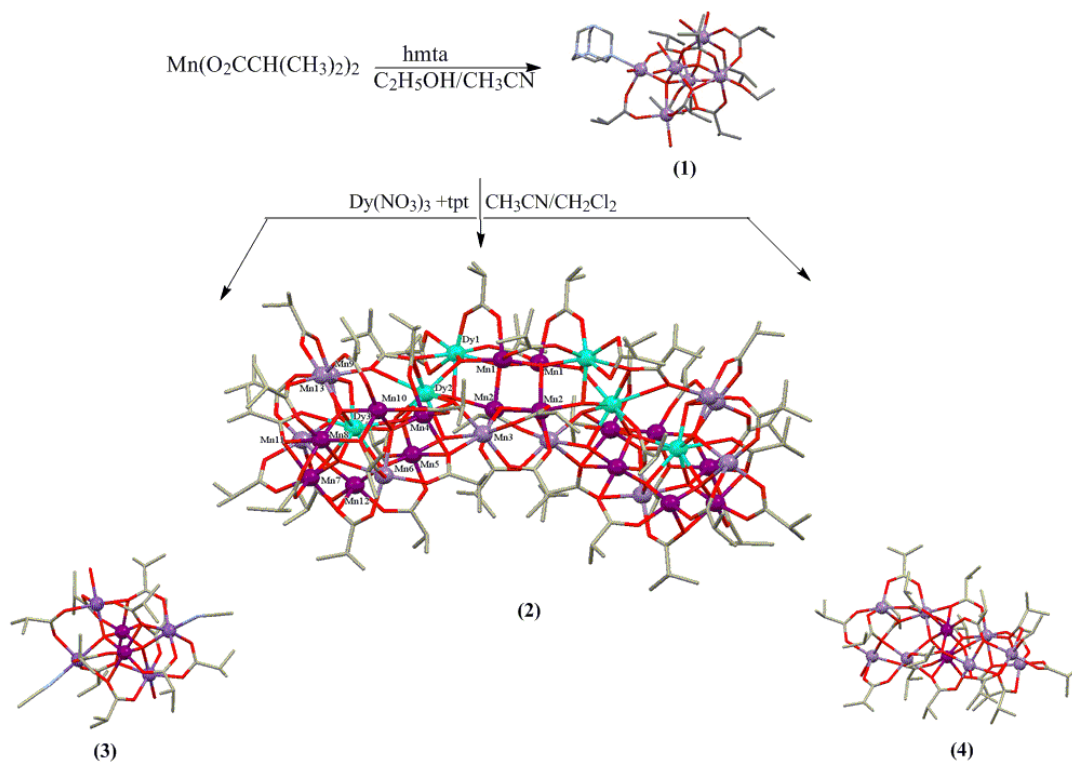


Fig. 1

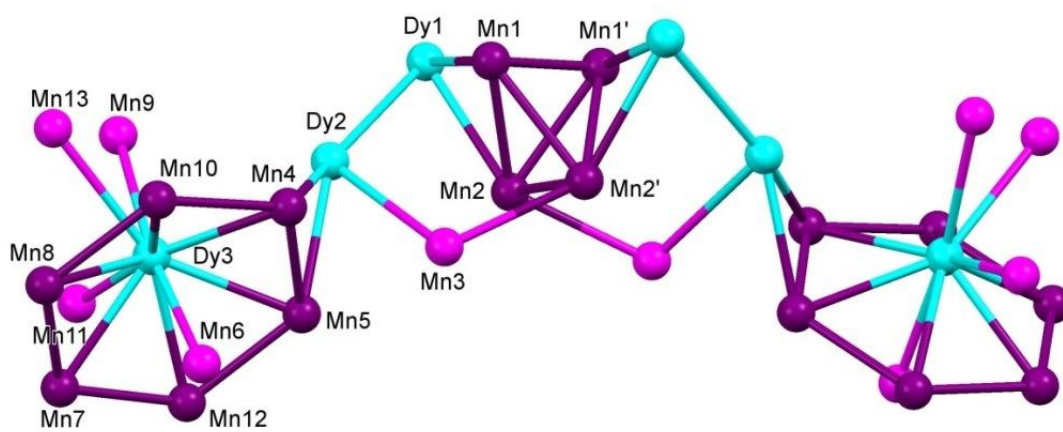


Fig. 2