



Casa abierta al tiempo
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

T E S I S

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE
UNA FAMILIA DE RADICALES NITRONILO NITRÓXIDO
Y LOS COMPUESTOS OBTENIDOS A PARTIR DE SALES
DE MANGANESO, COBRE Y COBALTO**

Q. F. B. Araceli Vega Paz
PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORA
EN CIENCIAS (QUÍMICA)

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA
(UAM-I)

Asesor de Tesis: Dr. Juan Padilla Noriega

México, D. F.

Junio de 2007

El presente trabajo se realizó en el Área de Inorgánica del Departamento de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa (UAM-I), bajo la asesoría del Dr. Juan Padilla Noriega y con el apoyo económico de la Beca Crédito (130434) otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y del convenio CONACYT 400-200-5-33564-E.

DEDICATORIAS

Finalmente aquí queda plasmado el trabajo que inicié con tanta ilusión, hoy he logrado concluirlo, y le doy gracias a Dios por permitirme llegar hasta aquí.

A mi esposo

Policarpo Galicia, gracias por compartir este momento tan añorado, por estar a mi lado en los triunfos y los fracasos, y por ser mi apoyo.

A mi hija

Miriam Artemisa por ser un hermoso tesoro que complementa mi vida y un motivo más para forjarme nuevas metas.

A mis padres

Su apoyo y confianza han sido un pilar muy importante para lograr mis metas, y de manera muy especial le agradezco a mi madre por estar incondicionalmente a mi lado, y sus acertados consejos.

A mis hermanos

Laura, Carmen, José Luis y Pio, gracias por creer en mí.

Durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral se participó en los siguientes eventos:

El VIII Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica del 3-8 de junio del 2001 se asistió y participo con el trabajo oral **Síntesis y Caracterización de Cúmulos de Manganeso con radicales nitronil nítróxido**. Presentado en la ciudad de Guanajuato, Gto.

El XXVI Congreso Mexicano de Química, realizado en Ixtapa , Guerrero del 9-13 de septiembre del 2001, a donde se asistió y presentó el trabajo oral titulado **Síntesis Caracterización de 2-(2'-hidroxi-3'-metoxifenil)-4,4,5,5-tetrametil-4,5dihidro-1H-Imidazoil-1-oxil-3-óxido**.

Presentación de un seminario con el titulo de **Caracterización magnética de radicales nitronil nítróxido**, el día 6 de noviembre del 2002 En la UAM-I., México, D. F.

En el Encuentro de Química Inorgánica que se llevó a cabo del 11-13 de junio del 2003, en Cuernavaca Morelos, se realizó una presentación en cartel con el trabajo titulado **Ferromagnetismo y antiferromagnetismo observado en un par de isómeros nitronil nítróxido**.

Agradecimientos

- Al Doctor Juan Padilla Noriega por su apoyo y dirección en el desarrollo del presente trabajo, por haberme aceptado en su grupo de trabajo y haber depositado su confianza en mí.
- A los Doctores Roberto Escudero y Francisco Morales por su apoyo y colaboración en las mediciones de susceptibilidad magnética.
- A la Doctora Ma. de Jesús Rosalez Hoz y al M. en C. Marco Antonio Leyva por su valiosa colaboración en la obtención y determinación de las estructuras por difracción de rayos X.
- Al M. en C. Atilano Gutiérrez Carrillo por su apoyo en la obtención de los espectros de RMN.
- Al técnico Roberto Zayas por su apoyo en la utilización de los equipos de Análisis Elemental, Uv-Vis, etc.

RESUMEN

En este trabajo se describe la síntesis y caracterización magnética de una familia de radicales orgánicos α -fenilo-nitronilo nitróxido por técnicas espectroscópicas como resonancia paramagnética electrónica y susceptibilidad magnética. Se aplican ecuaciones matemáticas que permiten explicar teóricamente el comportamiento observado experimentalmente. Se sintetizan ocho radicales α -fenilo-nitronilo nitróxido de los cuales dos isómeros enfocan nuestra atención por tratarse de nuevas estructuras, se determinó su estructura por difracción de rayos X y se encontraron diferentes empaquetamientos, permitiendo establecer la relación magneto-estructural.

Se sintetizó un cúmulo ya reportado en la literatura para desplazar los sustituyentes diamagnéticos contenidos en su estructura por un radical carboxílico y así poder modificar sus propiedades magnéticas, logrando el desplazamiento parcial de la especie diamagnética, al realizar la caracterización espectroscópica se muestra el punto por donde el radical realiza el enlace con el cúmulo, resultando en un comportamiento magnético diferente al observado en la estructura antes de desplazar los ligantes diamagnéticos.

Los radicales orgánicos α -fenilo-nitronilo-nitróxido también son materia prima en la obtención de compuestos a partir de $\text{Cu}(\text{hfac})_2$, $\text{Co}(\text{hfac})_2$, $\text{Mn}(\text{hfac})_2$, notando que no reaccionan los ocho radicales con los hexafluoroacetilacetato metálicos, logrando obtener siete compuestos metal – radical, caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas de las cuales se dispone, los complejos metálicos sintetizados también fueron caracterizados magnéticamente.

Índice

Resumen	i
Índice	iii
Abreviaturas	v
Índice de compuestos	viii
Introducción	1
Complejos de Cu(II), Co(II), y Mn(II) con radicales nitronil nítróxido.....	12
[Mn ₁₂ O ₁₂ (CH ₃ COO) ₁₆ (H ₂ O) ₄]·4H ₂ O·2CH ₃ COOH, Mn ₁₂ OAc hexadeca-μ- acetato-tetraaquadodeca-μ-3-oxo-dodecamanganesobis (ácido acético) tetrahidratado.....	17
Familia de compuestos de Manganeso dodecanucleares	22
Herramientas Teóricas.....	23
Objetivos	27
Parte Experimental	29
Preparación del 2,3-dimetilo-2,3-dinitrobutano.....	31
Síntesis del N-N'-dihidroxilo-2,3- diamino-2,3-dimetilbutano.....	31
Síntesis de radicales NITR.....	32
Procedimiento general para purificación de radicales con grupos carboxílicos.....	33
Síntesis del [Mn ₁₂ (CH ₃ COO) ₆ (p-CO ₂ -fenilo-nitronilo-nitroxido) ₁₀ (H ₂ O) ₄]·4H ₂ O.....	34
Síntesis de compuestos de M(II)(hfac) ₂ NITR _x , donde M es Mn, Co, Cu.....	35
Purificación de los compuestos de M(II)(hfac) ₂ NITR _x	36
Resultados y Discusión	37
Caracterización espectroscópica de los radicales α-fenilo nitronilo nítróxido	38
Análisis Cristalográfico de la familia de radicales.....	44
Estudio magnético de los radicales nitronilo nítróxido.....	58
Herramientas de apoyo en la caracterización del [Mn ₁₂ O ₁₂ (CH ₃ COO) ₆ (p-CO ₂ -φ-NIT) ₁₀ (H ₂ O) ₄]·4H ₂ O, Mn ₁₂ -rad.....	77
Caracterización magnética de [Mn ₁₂ O ₁₂ (CH ₃ COO) ₆ (p-CO ₂ -φ-NIT) ₁₀ (H ₂ O) ₄]·4H ₂ O, Mn ₁₂ -rad.....	77

Compuestos obtenidos a partir de sales metálicas con radicales α -fenilo-nitronilo nítróxico.....	84
Caracterización espectroscópica de los complejos metálicos.....	88
Caracterización magnética de los complejos metálicos.....	94
Conclusiones	111
Perspectivas	114
Bibliografía	116
Apéndice	125

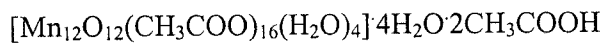
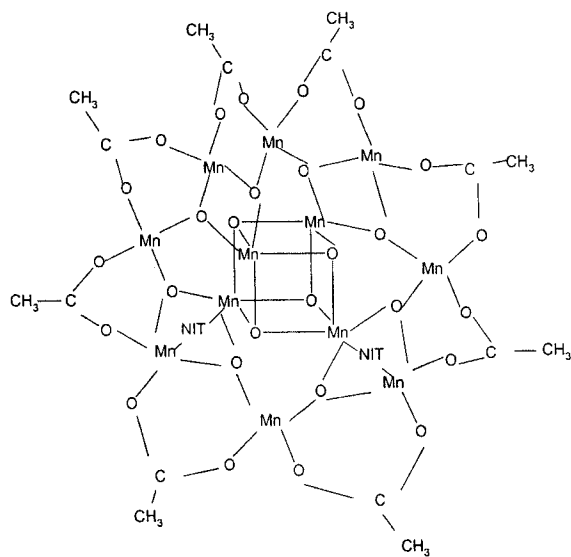
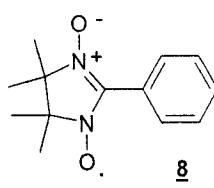
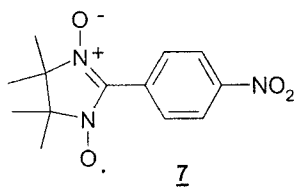
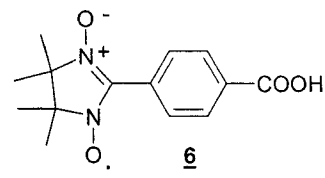
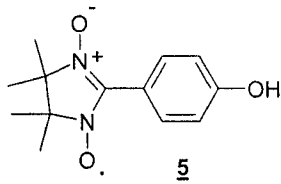
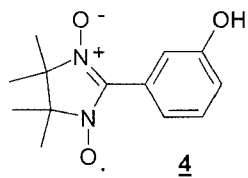
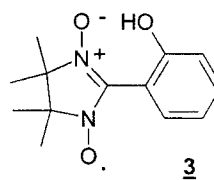
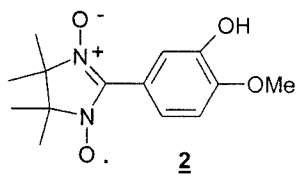
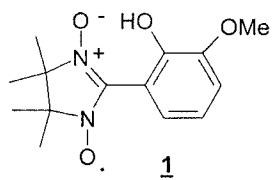
Abreviaturas

NITR	2-R-4,4,5,5-tetrametilo-4,5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-óxido
φ-NIT	2-(fenilo)-4,4,5,5-tetrametilo-4,5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-óxido
RPE	Resonancia Paramagnética Electrónica
<i>p</i>-NO₂-φ-NIT	2-(4'-nitrofenilo)-4, 4, 5, 5-tetrametilo-4, 5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-óxido
<i>p</i>-CO₂H-φ-NIT	2-(4'-carboxifenilo)-4, 4, 5, 5-tetrametilo-4, 5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-óxido
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
HQNN	2-(2', 5'-dihidroxifenilo)-4, 4, 5, 5-tetrametilo-4,5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-óxido
NAPNN	2-(Naftilo)-4, 4, 5, 5-tetrametilo-4,5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-óxido
QNNN	2-(Quinolilo)-4, 4, 5, 5-tetrametilo-4,5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-óxido
Et	Etano
<i>m</i>-N-metilpiridinio-α-NIT	2-(3-N-metilpiridinio)-4,4,5,5-tetrametilo-4,5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-N-óxido
<i>p</i>Pi-NIT	2-(4-piridinio)-4,4,5,5-tetrametilo-4,5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-N-óxido
(SMe)φ-NIT	2-(4-metiltiofenilo)-4,4,5,5-tetrametilo-4,5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-N-óxido
2-CAT-NIT	2-(5-carboxilo-2-tienilo)-4,4,5,5-tetrametilo-4,5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-N-óxido
F₅φ-NIT	pentafluorofenilo nitronilo nitróxido
'BNOφ-NIT	2-{3', 5'-bis(N-tert-butilaminóxilo)fenilo}-4,4,5,5-tetrametilo-4,5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-óxido
Biradical	5, 5'-bis-(3"-oxido-1"-oxilo-4",4",5",5"-tetrametilimidazolina-2"-il)-2,2'-bipiridina
hfac	hexafluoroacetilacetato

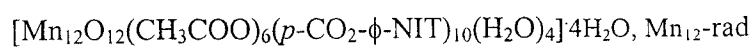
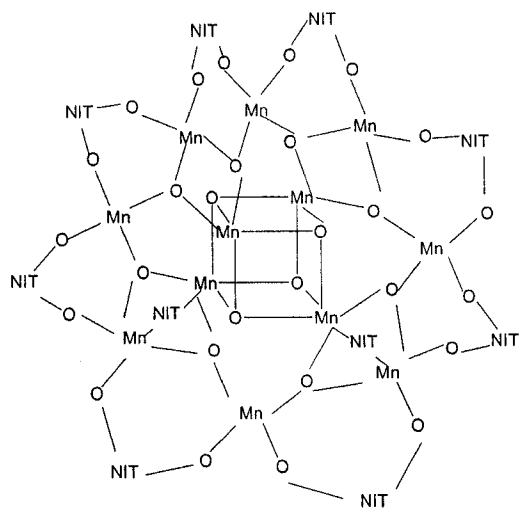
IsoPr	isopropilo
Me	metilo
ϕ	fenilo
hin	4,4,5,5-tetrametiloimidazolina-1-oxilo
hnn	4,4,5,5-tetrametiloimidazolina-1-oxilo-3-óxido
bpi-NIT	(N ₂ O ₂)-6, 6,'-bis(3''-óxido-1''-oxilo-4'',4'',5'',5''-tetrametiloimidazolina-2''-il)-2,2'-bipiridina
Pi-NIT	2-(2-piridilo)-4,4,5,5-tetrametilo-4,5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-óxido
BzImH-NIT	2-(2-benzimidazolilo)-4,4,5,5-tetrametilo-4,5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-óxido
ImH-NIT	2-(2-imidazolilo)-4,4,5,5-tetrametilo-4,5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-óxido
MeOϕ-NIT	2-(4-metoxifenilo)-4,4,5,5-tetrametilo-4,5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-óxido
tf	Tereftalato
tz-NIT	2-(2-tiazol)-4,4,5,5-tetrametilo-4,5-dihidro-1H-imidazol-1-oxilo-3-óxido
Meϕ-NIT	2-(4-metilfenilo)-4,4,5,5-tetrametilo-4,5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-óxido
bpiN(NIT)₂	6-aminometilo-bis[metilo-2-(4,5-dihidro-4,4,5,5-tetrametiloimidazolinilo-3-óxido-1-oxi)]-2,2'-bipiridina
dca	Dicianocobalamina
N(CN)₂⁻	Anión dicianoamida
SCN⁻	Anión ciano
2-pi-im	2-(2'-piridilo)-4,4,5,5-tetrametilmidazolina-1-oxilo
bispi-im	2,6-bis(1'-oxilo-4'',4',5',5'-tetrametilo-4',5'-dihidro-1'H-imidazol-2'-il)-piridina
3Pi-IM	2-(3-piridilo)-4,4,5,5-tetrametilo-4,5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo
4-PMNIT	2-(4-pirimidilo)-4,4,5,5-tetrametilo-4,5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-óxido

Mn₁₂OAc	Hexadeca- μ -acetato-tetraaquadodeca- μ -3-oxo-dodecamanganesobis (ácido acético) tetrahidratado.
EC	Enfriado con el Campo
ECC	Enfriado a Campo Cero
IUM	Imán Unimolecular
HmpH	2-(hidroximetilo) piridina
hepH	2-(hidroxietilo) piridina
<i>m</i>-MePi-NIT	radical catiónico <i>m</i> -N-metilo piridinio nitronilo nitróxido
SOMO	Orbital Molecular Ocupado por un Electrón Desapareado
NHOMO	Orbital Molecular siguiente más alto Ocupado doblemente
TC	Transferencia de Carga
<i>o</i>-vainilla-NIT	2-(2'-hidroxilo-3'-metoxifenilo)-4, 4, 5, 5-tetrametilo-4, 5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-óxido.
<i>m</i>-vainilla-NIT	2-(3'-hidroxilo-4'-metoxifenilo)-4, 4, 5, 5-tetrametilo-4, 5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-óxido.
<i>o</i>-OH-ϕ-NIT	2-(2'-hidroxifenilo)-4, 4, 5, 5-tetrametilo-4, 5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-óxido.
<i>m</i>-OH-ϕ-NIT	2-(3'-hidroxifenilo)-4, 4, 5, 5-tetrametilo-4, 5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-óxido.
<i>p</i>-OH-ϕ-NIT	2-(4'-hidroxifenilo)-4, 4, 5, 5-tetrametilo-4, 5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-óxido.
BABI	2-terbutilaminoxilbencimidazol
Mn₁₂-rad	[Mn ₁₂ O ₁₂ (CH ₃ COO) ₆ (<i>p</i> -CO ₂ - ϕ -NIT) ₁₀ (H ₂ O) ₄]·4H ₂ O
PIT	Paramagnetismo Independiente de la Temperatura

ÍNDICE DE COMPUESTOS

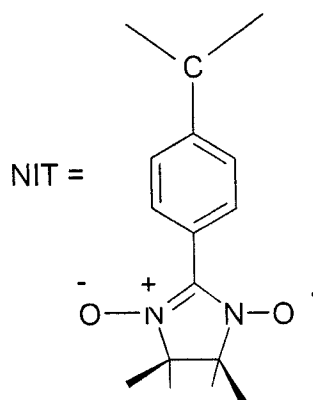


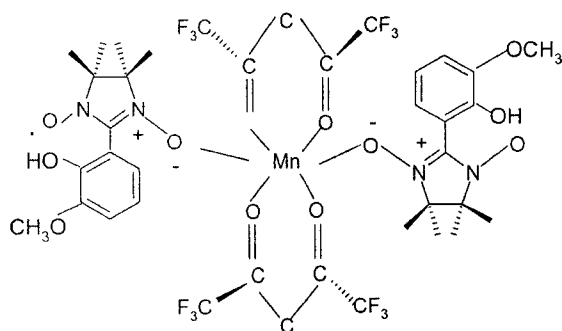
9



10

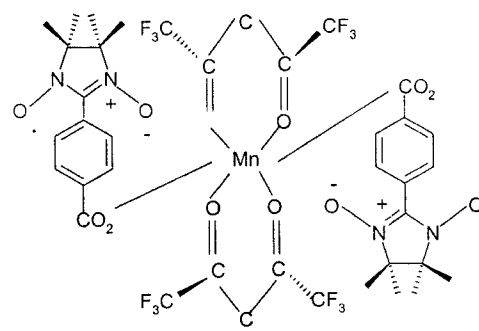
Donde:





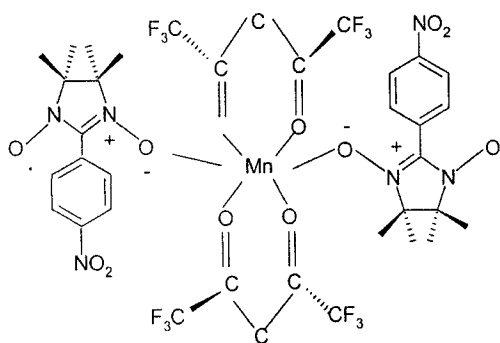
$\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{o-vainilla-NIT})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

11



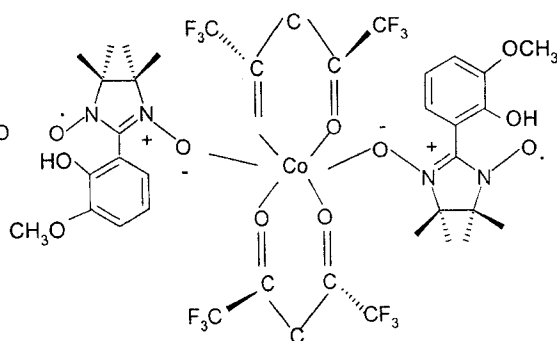
$[\text{Mn}(\text{hfac}), (\text{p-CO-phenilo-NIT})_2], \text{p-CO-phenilo-NIT}$

12



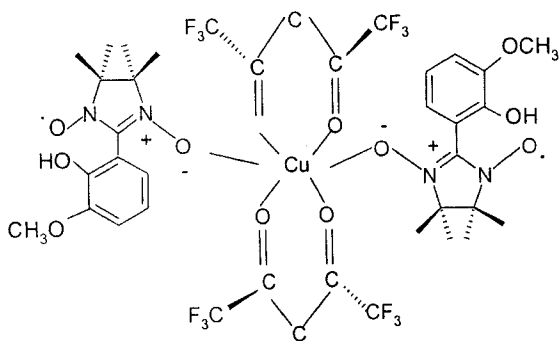
$\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{p-NO}_2\text{-phenilo-NIT})_2$

13



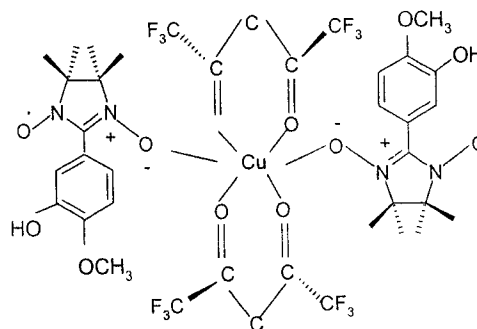
$\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{o-vainilla-NIT})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

14



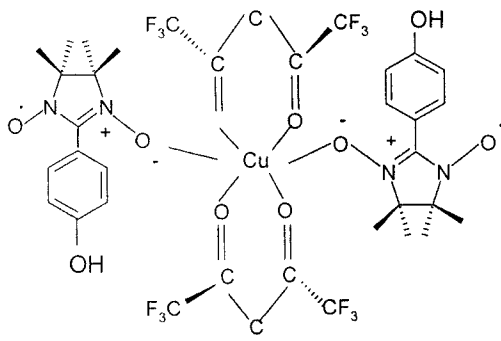
$\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{o-vainilla-NIT})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

15



$[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{m-vainilla-NIT})_2] \cdot 2\text{EtOH}$

16



$\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{p-OH-fenilo-NIT})_2$

17

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista biológico los sistemas con grupos $-\text{NO}^\cdot$ se utilizan como agentes funguicidas, donde provocan una reacción de oxidación en solución ácida o neutra^{1a}. En enfermedades inmunosupresoras de los seres humanos se han desarrollado medicamentos donde se incluyen radicales nitronilo nítróxido pues de acuerdo a los estudios realizados los macrófagos son producidos un flujo rico en óxido nítrico y $-\text{NO}^\cdot$, provocando la muerte de los microorganismos invasores.^{1b}

En disfunciones renales se ha encontrado una aplicación de los radicales libres, encontrando que el radical 4-hidroxilo-2,2,6,6-tetrametilpiperidino-1-óxido- TEMPO logra incrementar la presión y resistencia vascular renal al aplicarlo en el organismo.^{1c} Pero la utilidad de las especies radicalares no ocurre solamente en el sistema biológico. En los 80's se inició un gran interés en el campo del magnetismo de sistemas moleculares, el cual puede resumirse en la aplicación de la magnetoquímica a sistemas moleculares. La magnetoquímica es esencialmente el uso de técnicas magnéticas para obtener información estructural en sistemas paramagnéticos simples, y es una rama de la química donde se utilizan mediciones físicas. Por otro lado el magnetismo molecular es un campo interdisciplinario donde hay una síntesis y designación química de los nuevos complejos que incrementan complejidad, y donde en apoyo con los físicos se logran sofisticadas mediciones experimentales para modelar las características magnéticas de los nuevos sistemas moleculares.

Los radicales libres nitronilo nítróxidos, NITR (Figura 1), se sintetizaron por primera vez en 1968 por Edwin F. Ullman,^{1d} indicando su relativa estabilidad en presencia de oxígeno. El primer miembro de la entonces nueva clase de radicales fue el ϕ -NIT (Figura 2), iniciándose así la síntesis de una gran cantidad de radicales nitronilo nítróxido; dos años después se reportó un estudio con RPE de un extenso grupo de nitronilo nítróxidos.² Posteriormente se continuó con la síntesis de biradicales NITR,³ y se comenzó a visualizar a estas moléculas como posibles marcadores de espín.

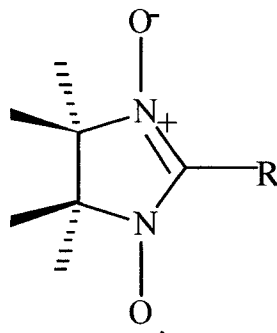


Figura 1. Estructura general de los radicales nitronilo nitróxido.

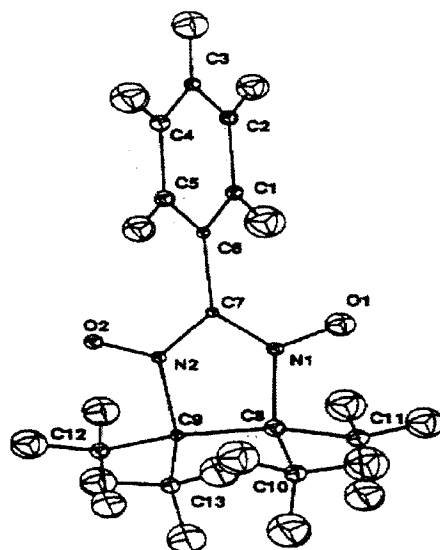


Figura 2. Estructura obtenida por difracción de rayos X, del radical ϕ -NIT.

La principal característica de los radicales NITR es la presencia de dos sitios donadores equivalentes (-N-O), con un electrón desapareado y deslocalizado. Se consideran bases débiles de Lewis, es decir, las propiedades donadoras son débiles, son compuestos intermedios entre el anión hidroxilamino y el catión nitrosonio en cuanto a su capacidad donadora (Figura 3). El electrón desapareado se encuentra en un orbital π^* .

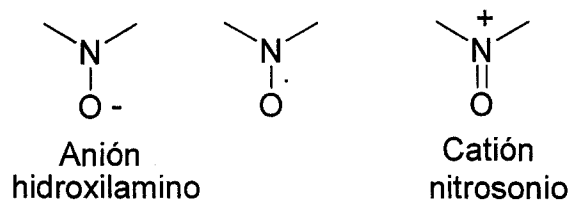


Figura 3. Estructura general del grupo hidroxilammonio, nitronilo y nitrosonio.

Durante la década de los 80's los reportes existentes indicaban que la mayoría de los radicales orgánicos y organometálicos presentaban interacciones intermoleculares antiferromagnéticas (AFM). El primer compuesto puramente orgánico que presentó interacciones intermoleculares ferromagnéticas fue el *p*-NO₂-φ-NIT; convirtiéndose en el radical nitronilo nitróxido más ampliamente estudiado,⁴⁻⁶ que se caracteriza por presentar varias fases polimórficas: α, β, γ, que también han sido estudiadas minuciosamente.⁷⁻⁹ Todas las fases presentan un comportamiento ferromagnético,^{8,10} sin embargo, la temperatura de Curie más alta (0.65 K), la presenta la fase γ, cuyo sistema es triclínico (Figura 4). La fase α es un sistema monoclinico al crecer en acetonitrilo; en cambio la fase β es un sistema ortorrómbico y al someterse a una temperatura de 132° C se transforma en una cuarta fase polimórfica conocida como β_h monoclinica.⁹ Las propiedades magnéticas dependen de los arreglos tridimensionales de los espines y las distancias presentes entre ellos, esto implica que el comportamiento magnético está en función del empaquetamiento cristalográfico. Otro compuesto que resulta de particular interés por su capacidad de donar el hidrógeno carboxílico es el *p*-CO₂H-φ-NIT, que estructuralmente forma dímeros debido a los enlaces de hidrógeno entre los grupos -COOH y -NO, y que es un radical que presenta interacciones intermoleculares antiferromagnéticas.^{11,12}

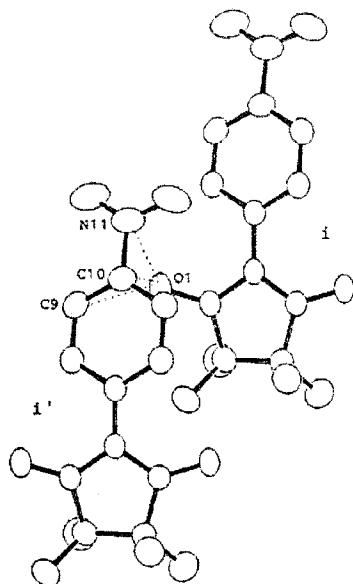


Figura 4. Estructura cristalográfica de la fase γ del radical $p\text{-NO}_2\text{-}\phi\text{-NIT}$.

En la literatura se presentan diferentes trabajos con radicales α -fenilo nitronilo nitróxido, donde cambia el tipo de sustituyente en el anillo aromático y la posición como lo muestra el estudio de los isómeros hidroxifenílicos (*orto*, *meta* y *para*). En el caso específico del isómero *para*, que presenta ferromagnetismo bidimensional,¹³ y con la presencia de enlaces de hidrógeno intermoleclar fuertes del tipo $\text{-N}\cdots\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}\text{-}$, se forman cadenas en zigzag.¹⁴ El isómero *orto* tiene enlaces de hidrógeno intramoleculares fuertes del tipo $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}\cdots\text{N}$, y también presenta enlaces de hidrógeno intermoleculares débiles entre los grupos -NO y el -H del grupo metilo; debido a los contactos del anillo de benceno se promueve la estructura tridimensional y el radical muestra un comportamiento ferromagnético; mientras que, en el isómero *meta*, se promueve la dimerización con enlaces intermoleculares fuertes ($\text{O}\cdots\text{N}\cdots\text{O}\cdots\text{N}$), y con enlaces de hidrógeno débiles se forman láminas bidimensionales, y este arreglo tiene un comportamiento antiferromagnético.^{15,16} También se ha reportado un análisis de distribución de densidad de espín de estos isómeros basado en RPE, empleando soluciones de los radicales en CCl_4 ;¹⁷ otro grupo realizó ese análisis mediante RMN de ^1H (Deuterando y sin deuterar el radical) y ^{13}C .¹⁸

Otra familia interesante de radicales fenilo nitronilo nitróxido reportada en la literatura, es la que se obtiene del derivado de la hidroquinona, HQNN, para la que,

dependiendo de las condiciones de cristalización; se puede obtener la fase α o la fase β (Figura 5).

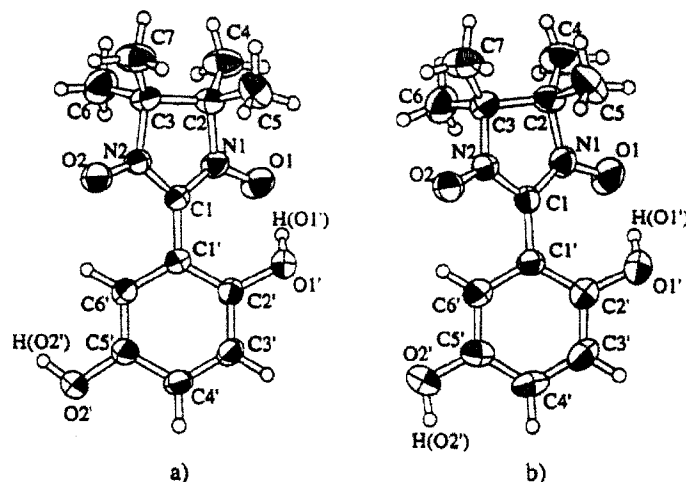


Figura 5. Estructuras de la fase a) α y b) β del radical HQNN.

En ambas fases se presentan enlaces de hidrógeno del mismo tipo, pero con diferentes longitudes de enlace.¹⁹ Con los resultados obtenidos del estudio a ambos radicales, se realiza una correlación magneto-estructural, y se concluye que los enlaces de hidrógeno pueden ser efectivos en el control de las propiedades magnéticas.²⁰ Uno de los estudios más detallados en cuanto a correlación magneto-estructural, es la descripción de los isómeros 1 y 2 NAPNN (derivados de naftaleno, Figura 6) y 2, 3 y 4-QNPN (derivados de quinolona, Figura 7).

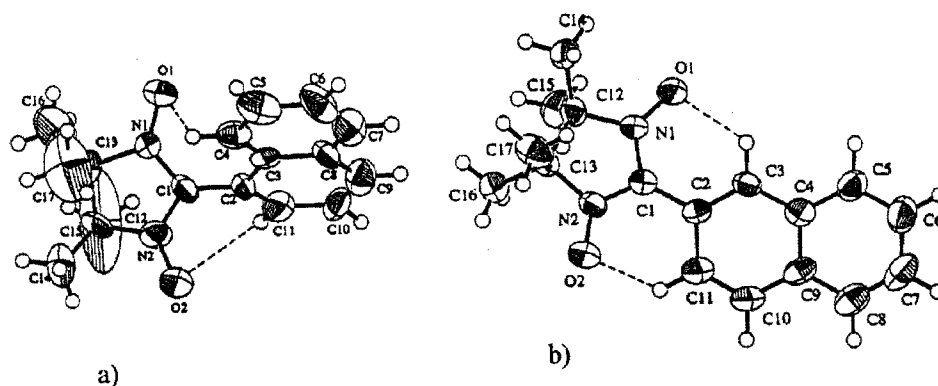


Figura 6. Estructuras isoméricas de radical NAPNN; a) 1-NAPNN, b) 2-NAPNN.

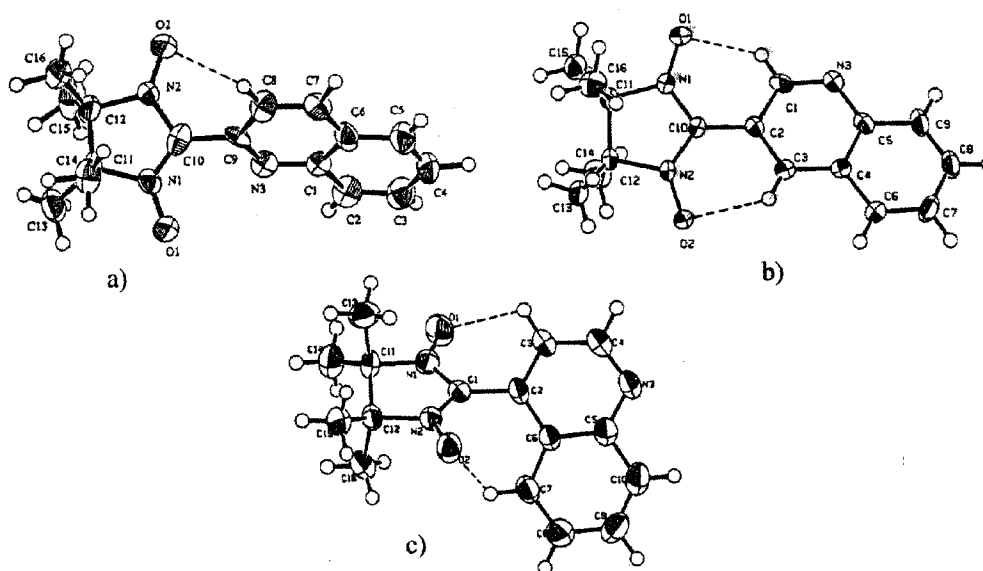


Figura 7.- Estructuras de los isómeros a) 2-QNNN, b) 3-QNNN y c) 4-QNNN.

Primeramente se muestran similitudes y diferencias estructurales entre los 5 radicales, el caso del radical 1-NAPNN es un sistema monoclinico con contactos intermoleculares entre los átomos de oxígeno del grupo ONCNO y el anillo naftilo, así como los átomos de oxígeno y los grupos metilo de moléculas vecinas; el 2-NAPNN es un sistema ortorrómbico; la 2-QNNN es un sistema monoclinico, aunque tiene un grupo espacial como el 1-NAPNN, el arreglo molecular es diferente; la 3-QNNN también es un sistema monoclinico,²¹ además tiene contactos intermoleculares entre el oxígeno del grupo ONCNO y los grupos metilo, se tiene un arreglo en láminas bidimensionales paralelas entre sí, el radical 4-QNNN es un sistema triclinico, y forma estructuras dimericas, hay contactos entre los átomos de N y O del grupo -NO y el anillo de quinolina.²² El comportamiento magnético varía entre los isómeros; los radicales 2 y 3-QNNN presentan interacciones intermoleculares ferromagnéticas, mientras que 4-QNNN presenta comportamiento antiferromagnético; los isómeros 1 y 2-NAPNN también muestran comportamiento ferromagnético; con los datos experimentales hacen un análisis de las propiedades magnéticas; llegan a la conclusión de que las interacciones magnéticas están íntimamente relacionadas al empaquetamiento molecular de los monocristales, y una característica muy importante del empaquetamiento molecular son los enlaces de hidrógeno.^{21,22}

Los radicales derivados de la piridina son uno de los grupos más conocidos debido probablemente a que favorecen las reacciones con iones metálicos. El primer radical catiónico reportado de esta familia fue el 2-(4-N-R-piridinio)-4,4,5,5-tetrametilo-4,5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-N-óxido iodo, donde R puede ser Me ó Et;²³ de acuerdo a las estructuras cristalográficas no se encontraron cambios significativos entre las especies catiónicas y la estructura neutra.²⁴⁻²⁶ Los dos cationes indican la presencia de interacciones intermoleculares antiferromagnéticas aunque no son de la misma intensidad.²³ Otro catión es el *m*-N-metilpiridinio- α -NIT,²⁷ que presenta una estructura bidimensional, las moléculas coexisten como dímeros, presenta arreglos moleculares intradímeros e interdímero, de acuerdo a los resultados magnéticos pudieron interpretar la presencia de interacciones intradiméricas ferromagnéticas fuertes e interacciones interdiméricas débiles, y emplean un modelo adecuado para obtener un ajuste teórico. A este grupo iónico se une el catión nitronilo nítróxido derivado del 5, 10-difenilo-5,10-dihidrofenzazina, el catión forma una estructura dimérica, con interacciones ferromagnéticas fuertes.²⁸ También reportaron la síntesis *p*Pi-NIT, con una estructura unidimensional, la interpretación de las mediciones magnéticas indican interacciones intermoleculares ferromagnéticas débiles.²⁹ Del radical 2-(5-pirimidinilo)-4,4,5,5-tetrametilo-4,5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-N-óxido, se ha dado a conocer su estructura y propiedades magnéticas, debido al empaquetamiento en forma de racimo donde se describen interacciones entre los grupo -NO con dos radicales vecinos y una tercera interacción con el grupo-NO de otra molécula vecina, el análisis gráfico de la susceptibilidad sugiere interacciones ferro y antiferromagnéticas, lo que sugiere el mecanismo de acoplamiento intermolecular propuesto por McConell, que involucra la polarización de espín que indica densidades de espín alternada (signos opuestos) en los átomos de carbono y oxígeno responsables de las interacciones y considerados los responsables del comportamiento ferromagnético.³⁰

También se han reportado radicales que cuentan con un átomo de azufre en su estructura, dado que este juega un papel importante en la distribución de densidad de espín, como el (SMe) ϕ -NIT.³¹ En el empaquetamiento cristalográfico se encuentran contactos cortos intermoleculares, en el enfoque de este estudio mediante la difracción polarizada de neutrones, encontrando que la densidad de espín estaba localizada en el fragmento O-N-C-

N-O con una contribución negativa, y la deslocalización del electrón desapareado en el grupo -SMe es significativa,³² lo que sugiere que está involucrado en las interacciones intermoleculares; se lleva a cabo una comparación de los datos experimentales con los cálculos de teoría de funcionales de la densidad, determinando que el radical presenta un ordenamiento ferromagnético en tres dimensiones.³³ En la literatura aparece el estudio del 2-CAT-NIT, que presenta una transición de fase a 145 K por arriba de este punto se aprecia un comportamiento ferromagnético y por debajo se presenta la fase antiferromagnética (Figura 8),³⁴ el ancho de la curva de histéresis es mayor que el observado en otro tipo de radicales (15 ± 2 K).³⁵ Termodinámicamente una transición de fase de primer orden se caracteriza por presentar histéresis y cambios estructurales; mientras que, una transición de segundo orden siempre está asociada a un proceso de desorden; como una desorganización en la estructura; por ejemplo en la orientación, por lo que, en 2-CAT-NIT se sugiere una transición de fase de primer orden.³⁶

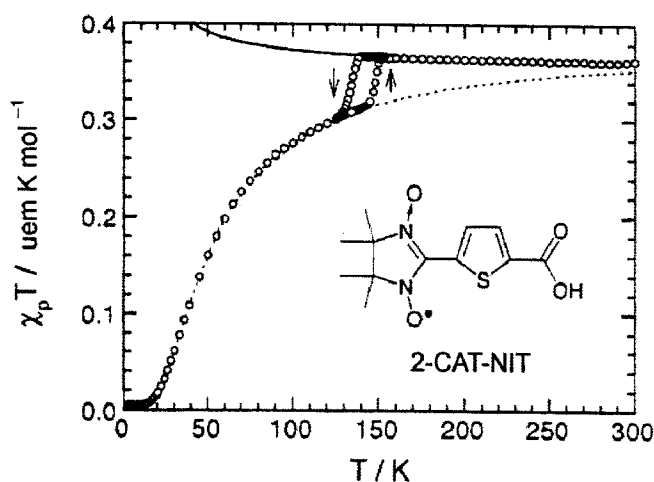


Figura 8. En la gráfica se puede observar el comportamiento magnético en función de la temperatura para el 2-CAT-NIT.

Otro caso descrito donde aparecen evidencias de transmisión de interacciones ferromagnéticas entre los enlaces de hidrógeno, es el referente al radical 2-(6-etinilo-2-piridilo)-4,4,5,5-tetrametilo-4,5-dihidro-1H-imidazoilo-1-oxilo-3-óxido, que tiene un arreglo espacial donde forma cadenas en zigzag, con distancias intercadena cortas. El estudio magneto-estructural del radical sugieren que en este la propagación de las interacciones ferromagnéticas a lo largo de las cadenas unidimensionales. En el mismo

estudio analizan la distribución de densidad de espín ya que este se ve afectado por la interacción magnética.³⁷ Otro radical es el $F_5\phi$ -NIT, que estructuralmente forma una cadena con interacciones antiferromagnéticas, tiene la ventaja de no presentar efectos anisotrópicos, y se realizó un estudio detallado de las mediciones de calor específico.³⁸

Se conoce una familia de nitronilo nitróxidos, donde el anillo de 5 miembros, del imidazol, cambia a uno de 6 miembros preparado a partir de la diacetonaamina, y que son conocidos como pirimidinilo nitronilo nitróxidos (Figura 9), como era de esperarse, el cambio de tamaño del anillo aromático causa una variación en las estructuras y empaquetamientos cristalográficos.³⁹

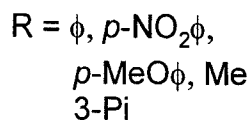
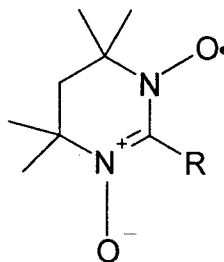


Figura 9. Estructura general de la familia pirimidinilo nitronilo nitróxido.

Con la finalidad de obtener magnetos moleculares de alta dimensionalidad,^{40,41} se han desarrollado nuevos compuestos radicales con dos sitios ligantes bidentados (biradicales), como los derivados de *m*-bisfenileno(imidazol). Estos compuestos en particular resultan interesantes por sus interacciones antiferromagnéticas alternadas a lo largo de cadenas unidimensionales.^{42,43} El primer sistema ferrimagnético reportado es un biradical que se obtuvo mezclado con monoradical, y donde el biradical tiene un espín $S = 1$ y el monoradical un $S = 1/2$, ambos en el estado basal.⁴⁴ La mezcla de ambos radicales forman un ensamblaje heteroespín (Figura 10); se hizo un estudio con RPE del sistema con el fin de encontrar el acomodo correcto de los espines.^{45,46}

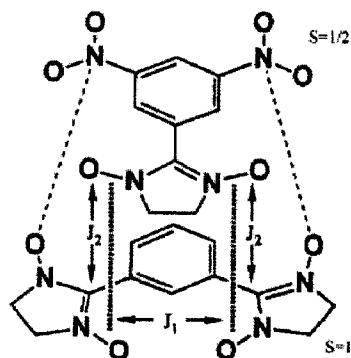


Figura 10. Estructura en forma de cadena, donde forman parte un monoradical y un biradical.

La complejidad estructural varía en los biradicales como el caso del 6,6'-(4, 4, 5, 5-tetrametiloimidazolidina-3-óxido-1-oxilo)-3, 3, 3', 3'-tetrametilo-1,1'-espirobisindano, que es un sistema espiro conjugado, donde el fragmento espiro cíclico es rígido y de esta manera aumenta la rotación sobre el enlace carbono-carbono del fenilo.⁴⁷ El radical presenta comportamiento antiferromagnético; al realizar mediciones de RPE, tanto en sólido como en solución se observó interacción magnética. En solución y a temperatura ambiente el espectro mostró 9 señales, que es lo esperado para 4 átomos de nitrógeno equivalentes.

También se encuentran descritos en la literatura la síntesis de una serie de biradicales anionizados, basados en el nitronilo nitróxido y sales de potasio y sodio,⁴⁸ y mediante esterificación estos biradicales pueden utilizarse en la síntesis de triradicales, se sugiere que tienen la capacidad de formar bloques orgánicos ferrimagnéticos.⁴⁹⁻⁵¹

También se han obtenido nitronilo nitróxidos, a partir de trifeniloaminas y son compuestos estables, los resultados teóricos y experimentales indican que los átomos de oxígeno del nitronilo nitróxido tienen una densidad de espín positiva, y que debido a la polarización, los hidrógenos también poseen pequeñas densidades de espín positivas, de acuerdo al principio de McConnell I,⁵² la interacción intermolecular lleva a un acoplamiento antiferromagnético espín-espín. Entre los multiradicales también se ha descrito la síntesis del ¹BNO ϕ -NIT, cuya molécula es plana, y en la que las interacciones intermoleculares siguieren antiferromagnetismo, aunque también hay un traslape significativo entre los orbitales moleculares de los electrones desapareados. El arreglo alterno de $S = \frac{1}{2}$ y $S = 1$ que se forma se conoce como escalera ferrimagnética, con

escalones de interacciones antiferromagnéticas intramoleculares y soportes de interacciones intermoleculares entre los espines, se encuentra una transición de fase a $T = 0.28$ K.⁵³

La lista de radicales nitronilo nitróxido es extensa, desde estructuras muy sencillas hasta polímeros, como el sintetizado a partir del poli(feniloacetaldehído) del que se realizó un estudio magnético por RPE y se determinó que contiene aproximadamente 50 espines.⁵⁴ A este grupo se unen el poli{4-(4,'4,'5,'5'-tetrametilo-3'-óxido-1'-oxilimidazolinio-2'-il)-1,2-fenilenevinileno}, que es estable a temperatura ambiente durante 7 días y a partir de este momento comienza a descomponerse al perder estabilidad; el polímero presenta interacciones intramoleculares ferromagnéticas.⁵⁵

La necesidad de comprender las propiedades de los radicales nitronilo nitróxido y con la finalidad de esclarecer su comportamiento magnético, los grupos dedicados a su estudio han utilizado otras herramientas como son la difracción de neutrón polarizado y métodos computacionales;^{56,57} se han realizado cálculos del tensor g a partir de funcionales de la densidad incluyendo métodos como Douglas-Kroll, basado en una expansión ascendente en términos del potencial externo del hamiltoniano;⁵⁸ logrando así combinar información experimental como estructuras cristalográficas y propiedades magnéticas con estudios computacionales.⁵⁹ Aplicando paquetes comerciales se han podido realizar ajustes de las mediciones magnéticas.⁶⁰

Es claro que las estrategias de síntesis permiten la producción de materiales magnéticos, con una gran variedad de estructuras, como son cadenas, sistemas laminares y tridimensionales.

Complejos de Cu(II), Co(II), y Mn(II) con radicales nitronilo nitróxido.

Desde el punto de vista químico era conveniente una estrategia para sintetizar cadenas de espín alternados, con interacciones ferrimagnéticas, basada en grupos ligantes capaces de enlazarse a dos metales diferentes, con átomos donadores diferentes.⁶¹ En la década de los 80's se sintetizaron magnetos moleculares, utilizando iones metálicos enlazados a radicales nitronilo nitróxido.⁶² Un método para lograr la síntesis requiere que en la estructura del radical haya grupos donadores y por otro lado que el ión metálico

contenga co-ligantes como el hfac,⁶³ que es una estructura neutra magnéticamente e incrementa la acidez del ión metálico, favoreciendo la reacción metal-radical.

Existen reportes de compuestos que contienen radicales como el NITR (donde R = IsoPr, Me y ϕ), con $\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.⁶³⁻⁶⁵ Donde dependiendo de la proporción en la cual se mezclan las materias primas el producto final cambia y donde el estado de oxidación del manganeso no cambia.⁶⁶ Esta sal reacciona con radicales como el hin y hnn, donde los compuestos resultantes son cadenas unidimensionales alternadas metal-radical, con interacciones antiferromagnéticas; con el radical hnn se detecta un comportamiento ferrimagnético por debajo de 4.4 K.⁶⁷

Entre los compuestos de manganeso con hfac se encuentra el $\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{pPi-NIT})_2$, un compuesto donde existen interacciones ferro y antiferromagnéticas.⁶⁸ También se conoce el $\{[\text{Mn}(\text{hfac})_2]_2(\text{biradical})\}$, donde la función de la biperidina es de agente quelante permitiendo que los radicales se enlacen simétricamente en configuración *trans* dando lugar a la formación de cadenas.⁶⁹ Así mismo aparece el reporte del $[\text{Mn}(\text{pPi-NIT})_2(\phi\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, que es un compuesto con simetría octaédrica distorsionada y el ion manganeso se enlaza a dos radicales a través del átomo de nitrógeno del anillo de piridina, también está enlazado a dos grupos benzoato y ha dos moléculas de agua, y en el cual se observan interacciones ferromagnéticas intramoleculares entre el Mn (II) y el radical, mientras que al disminuir la temperatura se observan interacciones antiferromagnéticas.⁷⁰

Para el compuesto $\text{Mn}(\text{hfac})_2\text{MeO}\phi\text{-NIT}$, se pudo notar en correlación magneto-estructural, que las cadenas forman hélices, en un arreglo tridimensional.⁷¹ Los estudios muestran que se trata de un compuesto ferrimagnético, con espín total $S = 2$. Pero al utilizar el radical $\text{N}\phi\text{Et}_2\text{NIT}$, bajo las mismas condiciones el compuesto que se obtiene es una cadena unidimensional en la que se alternan los espines $5/2$ y $1/2$, presentando un comportamiento ferrimagnético típico.⁷²

Se forma complejos con los radicales derivados de la piridina e imidazol como: bpi-NIT, Pi-NIT, BzImH-NIT y ImH-NIT (Figura 11).⁷³⁻⁷⁵ que cuentan con fragmentos que actúan potencialmente como agentes quelantes, y se favorece la coordinación a iones metálicos débilmente ácidos, como el perclorato de manganeso. Con este tipo de ligantes se han logrado sintetizar compuestos poliméricos tridimensionales.⁷⁶

En el caso del compuesto $\text{Mn}(p\text{CO}_2\phi\text{-NIT})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, sintetizado a partir del $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ y el $p\text{CO}_2\text{H}\phi\text{-NIT}$, puede notarse que el radical no se comporta como agente quelante, puede ser desprotonado fácilmente resultando una estructura de cadena unidimensional, con acoplamiento antiferromagnético fuerte entre los iones manganeso y el grupo $-\text{NO}$ del radical, la χ_T vs. T tiende a disminuir ca. 40 K y aproximadamente a 20 K alcanza un máximo.⁷⁷ Un compuesto lineal $\{[\text{oPONIT}]\text{MnCl}(\mu\text{-Cl})\}_2$,^{78,79} es un sistema de 4 espines, con un espín $S = 4$ en el estado basal, presenta interacciones ferro y antiferromagnéticas. Se conoce un compuesto tridimensional de manganeso con nitronilo nitróxido, $[\text{Mn}(\text{tz-NIT})(\text{dca})_2]$, donde se incluye dca, y el radical utilizado es el tz-NIT, que actúa como agente quelante, y presenta interacciones antiferromagnéticas débiles.

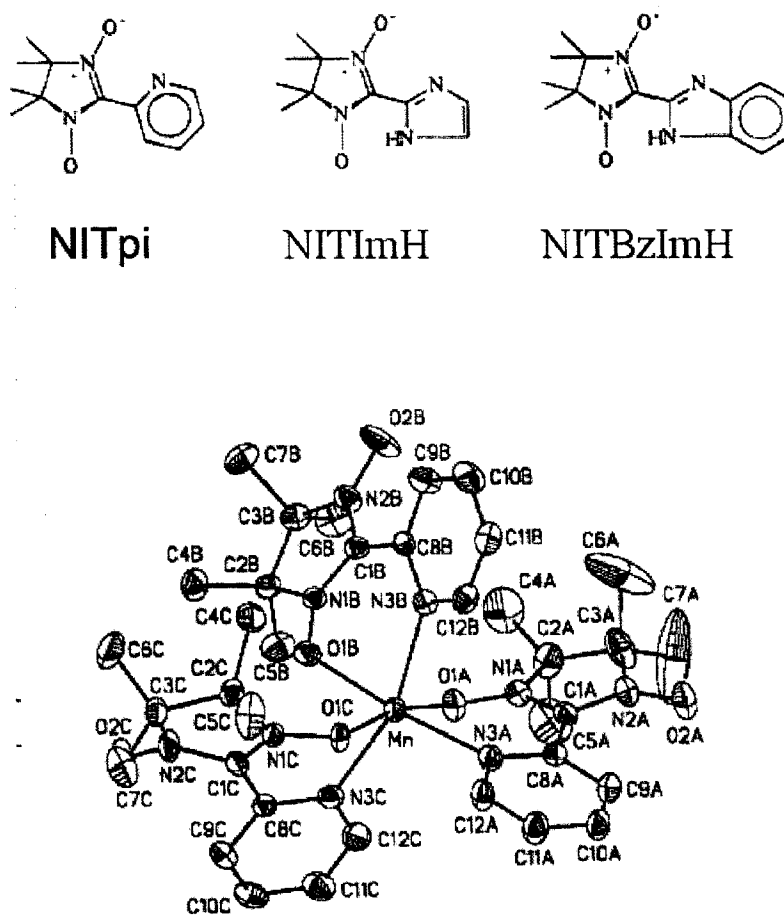


Figura 11. En la parte superior se muestran los esquemas de radicales derivados de NITPi y NITImH y NITBzImH; en la parte inferior aparece la estructura de rayos X del $[\text{Mn}(\text{Pi-NIT})_3]^{2+}$.

Entre los metales de coordinación más estudiados está el cobalto (II), y también ha reaccionado con los radicales nitronilo nítróxido, como un ejemplo está el $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITeT})]_2$, de su estructura cristalográfica se determinó que forma dímeros, y cada ión de Co (II) está hexacoordinado.⁶²

Se han sintetizado varios compuestos a partir del hexafluoroacetilacetato de cobalto (II), algunos con arreglo unidimensional, formando cadenas en forma de hélice como $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{MeO}\phi\text{-NIT})]$, es atractivo que el compuesto presenta una relajación de la magnetización, anisotropía magnética tipo *Ising* y un efecto de histéresis (Figura 12), es decir es un IUM mostrando que estas características no son exclusivas de estructuras tridimensionales,⁸¹ pero también obtuvieron el monómero.^{82, 83}

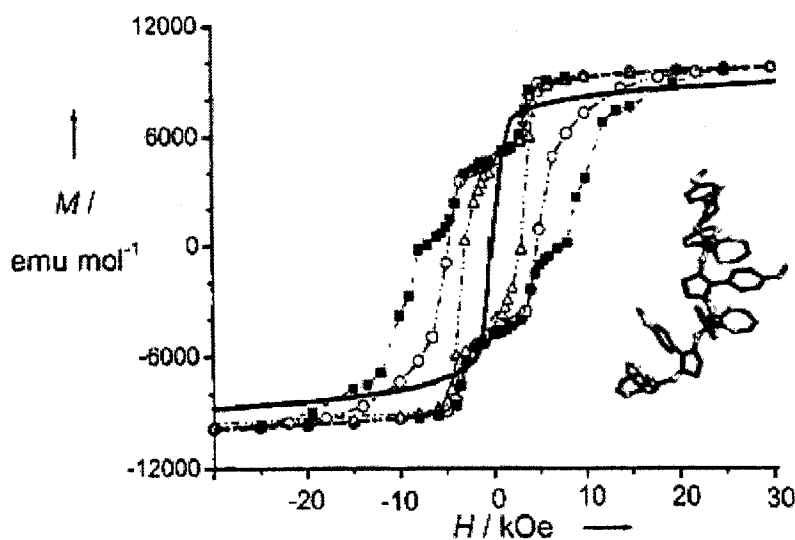


Figura 12. Curva de histéresis en el monocristal $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{MeO}\phi\text{-NIT})]$, a diferentes temperaturas, 2.0 K(■), 3.0 K(o), 4.5 K(Δ).

Como nos hemos dado cuenta, hay muchas estructuras metal-radical, sintetizadas a partir de diferentes sales metálicas pero incluyendo radicales derivados de la piridina, gracias al efecto quelante que puede ejercer, y se han obtenido compuestos de cobalto (II) isoestructural a los complejos de Mn (II) y Cu (II).⁸⁴ Como el caso del biradical bpi-NIT, a partir del cual se sintetizó el $[\text{Co}(\text{bpi-NIT})\text{H}_2\text{O}(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4)_2$, pero su comportamiento

magnético se ve afectado, ya que en este caso las interacciones antiferromagnéticas predominan, al igual que en la isoestructura de Cu (II).⁷³

El Cu(II), se ha usado ampliamente en la formación de complejos con los radicales NITR donde R corresponde al grupo N-heteroaromático;⁸⁵⁻⁹⁰ Se obtienen compuestos con diversos radicales como el bpiN(NIT)₂,⁹¹ y pPiNIT; con este último se logran polímeros uni y bidimensionales, donde todos los miembros de la serie presentan interacciones antiferromagnéticas dominantes, cabe hacer mención que utilizan el N(CN)₂⁻ como ligante terminal.⁸⁶

También existen cadenas unidimensionales con aniones que facilitan la multidimensionalidad, específicamente el SCN⁻, favoreciendo la estructura en zigzag, debido a que el radical se coordina al metal a través del nitrógeno del grupo imino.⁸⁹

Se ha logrado sintetizar a partir de sales de Cu(II) con biradicales tridentados derivados de la piridina, algunos complejos de los que mediante mediciones magnéticas y RPE se han determinado sus comportamientos magnéticos, también se realizaron cálculos de orbital molecular y distribución de densidad de espín con teoría de funcionales de la densidad.⁹²

Al utilizar el radical 4-PMNIT, con el CuBr₂ se logra un complejo hexanuclear, [Cu(Br)₂(4-PMNIT)]₆, con interacciones ferromagnéticas atribuidas a las interacciones entre un espín del cobre y el espín del radical.⁹³ En la literatura se encuentran dos compuestos de Cu(II) con el radical *p*-CO₂H- ϕ -NIT, el primero de estos trabajos parte del acetato de cobre el cual al reaccionar con el radical produce un compuesto antiferromagnético, la síntesis la llevan a cabo con el isómero *m*-CO₂H- ϕ -NIT, los dos complejos formados son estructuras diméricas.⁹⁴ Un segundo trabajo explica la síntesis del complejo [Cu₂(*p*-CO₂H- ϕ -NIT)₂Cl₄], utilizando el CuCl₂, donde se realiza un análisis exclusivamente cristalográfico.⁹⁵

Partiendo del Cu(hfac)₂·xH₂O, con el radical 3Pi-IM, se obtiene el complejo Cu(hfac)₂(3Pi-IM)₂ y dos especies más, la fase α y la fase β , los tres miembros de este grupo son ferromagnetos.⁹⁶ Difieren en el grupo espacial en el que cristalizan.⁹⁷ Con el radical hin se obtuvo el compuesto [Cu(hfac)₂hin] formando cadenas (Figura 13), las

mediciones magnéticas indican la presencia de acoplamientos ferromagnéticos intracadena.⁶⁷

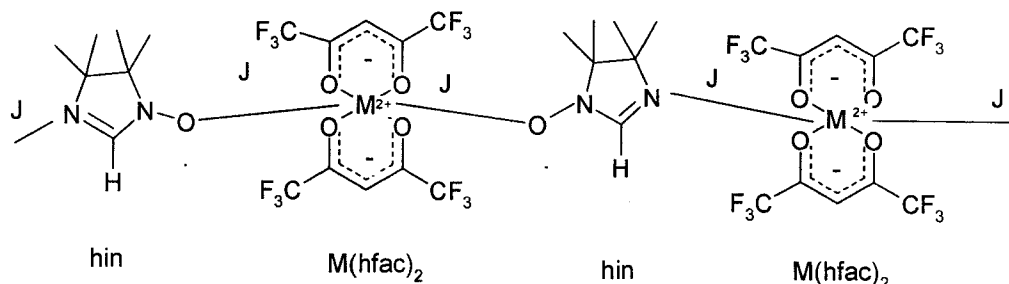


Figura 13. Esquematiza la estructura en cadena del $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]\text{hin}$.

Con el interés de obtener compuestos con alta dimensionalidad utilizando los radicales nitronilo nitróxido se han desarrollado estrategias de síntesis con el ion $\text{Cu}(\text{II})$ y *para*-fenolato nitronilo nitróxido, donde el producto muestra un arreglo supramolecular, con acoplamiento intramolecular ferromagnético, y dilución magnética.⁹⁸

Mediante esta recopilación de información encontramos que existen muchos arreglos moleculares, debido a la coordinación de los radicales nitronilo nitróxido con iones metálicos, cadenas lineales, compuestos poliméricos, moléculas cíclicas, etc., en algunos casos para lograr coordinaciones de este tipo se parte de moléculas previamente estudiadas magnéticamente como el caso de complejos dodecanucleados de manganeso, que se coordinan con ligantes diamagnéticos como el caso del $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$.

**$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, Mn_{12}OAc HEXADECANA- μ -
ACETATO-TETRAAQUADODECA- μ -3-OXO-DODECAMANGANESO BIS
(ÁCIDO ACÉTICO) TETRAHIDRATADO.**

Un compuesto ampliamente estudiado es el $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$,^{99,100} conocido como Mn_{12}OAc (Figura 14), forma cristales de simetría tetragonal, con parámetros de celda $a = 1.732$ y $b = 1.239$

nm y $Z = 2$. La molécula posee una simetría S_4 , el centro está formado por 4 iones de Mn^{4+} (formando un cubo, considera una subred), y está rodeado por una corona de 8 iones Mn^{3+} , que forman la segunda subred. Cada uno de los iones Mn^{3+} tiene un espín $3/2$ y cada ión de Mn^{4+} tiene un espín de 2, los iones metálicos se enlazan mediante ligandos oxígeno (enlaces tipo oxo) que permiten una interacción de intercambio indirecta.¹⁰¹

El magnetismo de la molécula se debe al espín, la magnetización esta en función del campo magnético aplicado a bajas temperaturas, es decir las interacciones dipolares orientan los momentos magnéticos para alinearse con el campo magnético aplicado. Las mediciones de resonancia paramagnética electrónica a alta frecuencia muestran que el espín total, S , de la molécula es 10, se entiende que es el resultado del estado basal con 8 iones de la corona formando una subred ferromagnéticamente acoplada ($8 \times 2 = 16$), y 4 iones en el centro formando una subred ferromagnéticamente acoplada ($4 \times 3/2 = 6$). Las subredes se acoplan antiferromagnéticamente, una con respecto a la otra, por lo tanto $S = 16 - 6 = 10$.¹⁰²⁻¹⁰⁴ Pero en la molécula se presenta desdoblamiento de campo cero axial, que lleva a un desdoblamiento de $S = 10$ en 21 niveles, cada uno caracterizado por la proyección del número cuántico de espín, M_S , donde $-S \leq M_S \leq S$.

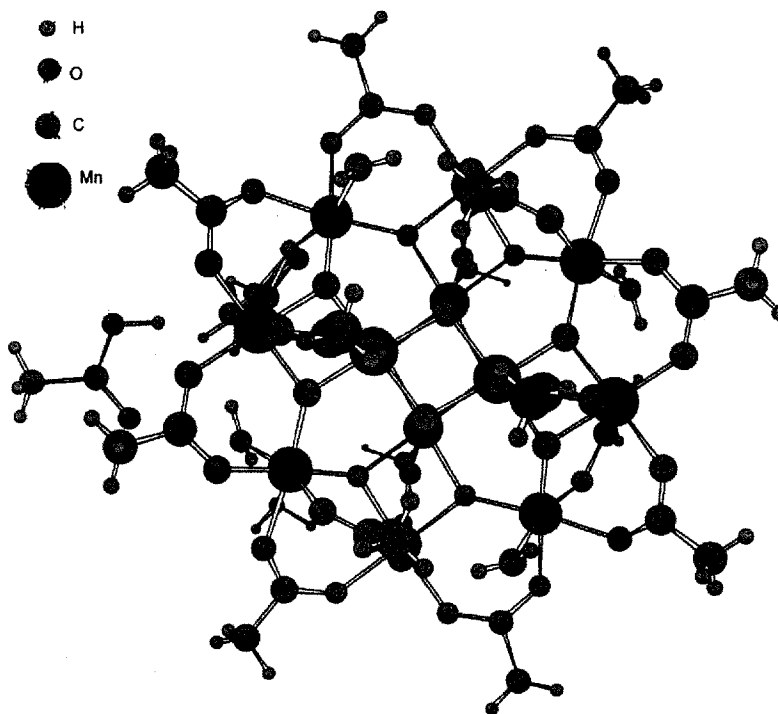


Figura 14. Estructura cristalográfica de $Mn_{12}OAc$.

Cuando el campo es cero, el espín de la molécula tiene 2 estados basales degenerados separados por una barrera anisotrópica correspondiente al espín paralelo ($M_S = S$) o antiparalelo ($M_S = -S$) al eje c ; al aplicar el campo la simetría se rompe pasando a una curva de potencial asimétrica, el sistema está inicialmente poblado en el estado basal metaestable $M_S = S$, como se observa en el pozo del lado izquierdo (Figura 15). Se logra cruzar la barrera energética al aplicar un campo magnético provocando que el estado sea resonante con un nivel excitado en el pozo del lado derecho, esto se conoce como el modelo de tunelaje resonante, al cual le sigue, una espontánea y rápida caída del estado excitado al estado basal.¹⁰⁵ El Hamiltoniano simplificado para el sistema es:

$$\mathcal{H} = -DS_z^2 - g\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{H}$$

Donde D = energía anisotrópica que rompe la degeneración a campo cero.

Si el campo se aplica a lo largo del eje principal, los eigenestados del Hamiltoniano son $|S, M_S\rangle$, donde S es el espín total y M_S es el correspondiente número cuántico magnético de espín. El modelo que se emplea para explicar el tunelaje muestra que cada estado en el pozo izquierdo coincide con un estado en el pozo derecho, indicando una resonancia múltiple. La estimación de la barrera anisotrópica a campo cero se calculó de la siguiente manera:

$G (D/g)S^2$, teniendo conocimiento de que $D = -0.5 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 1.9$

$$(1.9)(0.21 \text{ cm}^{-1})(100) = 41 \text{ cm}^{-1}$$

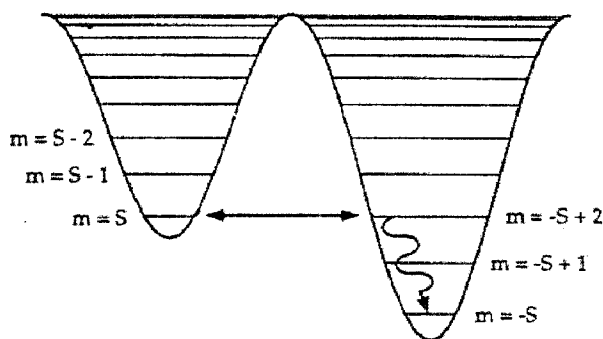


Figura 15. Muestra el modelo de tunelaje resonante.

El compuesto $Mn_{12}OAc$ muestra una curva de histéresis con escalonamiento de origen puramente dinámico (Figura 16), estos saltos ocurren a bajas temperaturas y cuando la dirección del campo es opuesta a la magnetización.¹⁰⁶ En las regiones planas de la curva los tiempos de relajación son mayores a 600 s mientras que en los saltos el tiempo de relajación es menor a los 600 s. El tiempo de relajación de la magnetización obedece la ley de Arrhenius^{105, 107}

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta/kT)$$

$$\tau_0 = 2.1 \times 10^{-7} \text{ s}$$

$$\Delta/k = 62 \text{ K}$$

Pero el mecanismo de relajación puede representarse por el modelo de la Figura 15, es decir se requiere hacer mediciones a la magnetización a temperaturas muy bajas para observar los 21 pasos. Por ejemplo al realizar una medición cercana a 10 mK y 8.74 T se observan 19 pasos. Experimentalmente la velocidad de transición decrece conforme la temperatura disminuye. A este mecanismo se le conoce como tunelaje resonante térmicamente asistido.

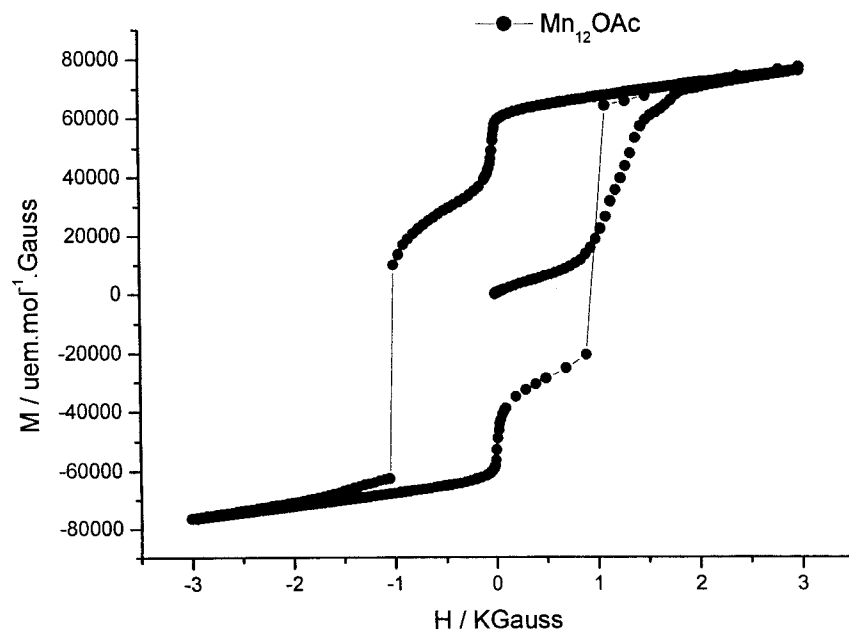


Figura 16. Escalonamiento en la de curva histéresis del $Mn_{12}OAc$.

La lenta relajación de la magnetización observada a bajas temperaturas se respalda por la diferencia entre la magnetización EC y ECC (Figura 17). Se puede observar cómo las dos curvas se superponen hasta 3 K (independientemente de la orientación).^{104, 105} Cabe mencionar que el manganeso (III) presenta una configuración d^4 ; el estado 5E_g para el Mn(III) octaédrico presenta distorsión Jahn-Teller, la cual debe ser apreciable debido al número impar de electrones e_g , y es el efecto Jahn-Teller asociado directamente a la lenta relajación de la magnetización. Tales características del $Mn_{12}OAc$ indican un comportamiento de IUM. Los iones acetato son diamagnéticos implicando que el comportamiento del compuesto se debe exclusivamente a la interacción de los iones de manganeso. Después del $Mn_{12}OAc$ se sintetizó una gran variedad de derivados con 12 iones manganeso.

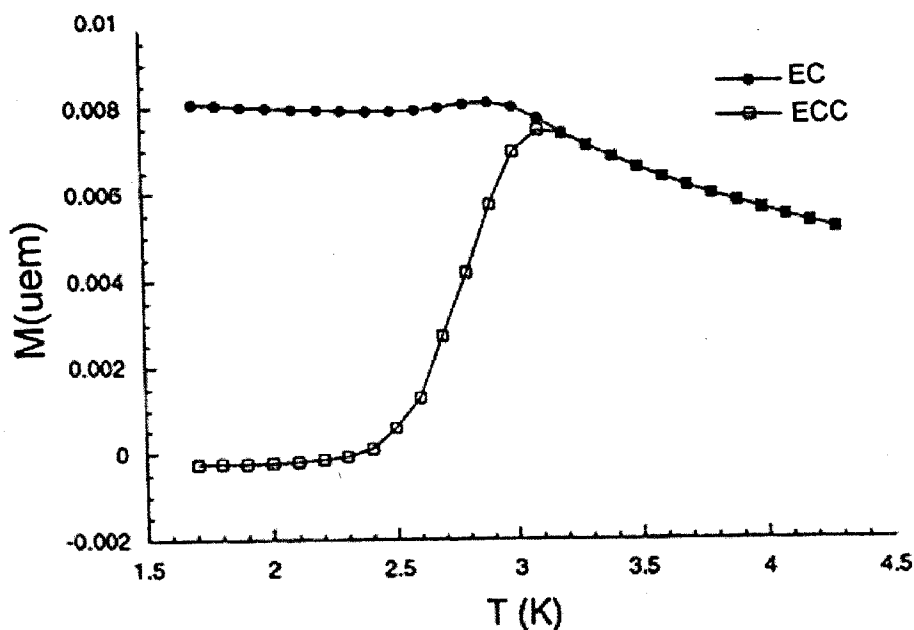


Figura 17. Medición de M vs. T para el $Mn_{12}OAc$.

FAMILIA DE COMPUESTOS DE MANGANESO DODECANUCLEARES

Con el interés de incrementar y mejorar las propiedades magnéticas se ha buscado la síntesis de derivados del Mn_{12}OAc , donde los ligantes acetato se sustituyen por otros grupos que contribuyen en las interacciones magnéticas, un ejemplo es el $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{C}\phi)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$,¹⁰⁸ con un $S = 14$ en el estado basal, los grupos acetato son desplazados totalmente por benzoatos.

El $(\text{PPh}_4)[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$,¹⁰⁹ está constituido de 1 Mn(II), 7 Mn(III), 4 Mn(IV), y tiene un $S = 19/2$, mientras que el $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_3]$ tiene un $S = 9$,¹¹⁰ ambos se comportan como IUM al igual que $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{C-}p\text{Me-}\phi)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$,^{111,112} con espin $S = 10$ y el $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_8(\text{O}_2\text{P-}\phi_2)_8(\text{H}_2\text{O})_4]$.^{113, 114} se utiliza la defenilofosfinato como especie sustituyente, permitiendo mantener las características de IUM. Se ha reportado una familia del tipo $[\text{Mn}_{12}\text{O}_8\text{X}_4(\text{O}_2\text{C}\phi)_8\text{L}_6]$ ¹¹⁵ cuyos miembros también reúnen las características de imanes unimoleculares, y donde $X = \text{Cl}$ o Br , mientras que L corresponde derivados de piridina, ya sea hmpH o hepH , encontraron diferencias de espin entre los miembros de este grupo. La variedad de compuestos con centro molecular $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}]$, es muy amplio y entre ellos se encuentra el $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{NO}_3)_4(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Bu}^t)_{12}(\text{H}_2\text{O})_4]$, al introducir grupos $-\text{NO}_3$ conserva el $S = 10$ en el estado basal, y presenta la curva de histéresis con escalonamiento.¹¹⁶ Sin embargo en la búsqueda de este tipo de compuestos se han sintetizado una gran cantidad de derivados que no se comportan como imanes unimoleculares.¹¹⁰ Tomando como base todos los resultados durante la búsqueda de IUM's se sugiere que el tipo de ligante que se emplea está directamente relacionado con el comportamiento magnético del compuesto sintetizado.

Se conocen un par de compuestos con 12 núcleos de manganeso, donde los grupos ligantes son radicales, el $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{Bu})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$,¹¹⁷ los iones acetato son desplazados utilizando una mezcla azeotrópica ácido acético-tolueno; y el $(m\text{-MePi-NIT})^+[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{C}\phi)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^-$, esta sal se obtiene de la reacción entre el correspondiente anión dodecanuclear y el radical catiónico $m\text{-MePi-NIT}$.¹¹⁸ También se han introducido cationes del tipo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+$ con efectos paramagnéticos en magnetos unimoleculares aniónicos $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^-$.¹¹⁹

HERRAMIENTAS TEÓRICAS

En la búsqueda de compuestos ferromagnéticos orgánicos se desarrollaron teorías físicas para explicar lo que ocurría experimentalmente, y así surgieron propuestas para explicar el ferromagnetismo. Una de ellas se basa en los enlaces de hidrógeno, que se utilizan en la construcción de moléculas con espín alto, y los espines se alinean paralelamente con los espines de otra molécula.¹²⁰ La segunda propuesta se basa en la transferencia de carga por contactos cortos propuesta por McConnell. Cuando dos espines de radicales vecinos interactúan se favorecen las interacciones antiferromagnética, sin embargo también puede ser que los espines se acoplen ferromagnéticamente, y los modelos teóricos McConell I y II explican la interacción ferromagnética en compuestos orgánicos.

Modelo de McConell I

Propuesto por McConell en 1963, predice las interacciones ferromagnéticas intermoleculares por contactos cortos entre moléculas. En una molécula se consideran los electrones con densidad de espín positiva y en otra molécula los electrones con densidad de espín negativa; y esto se describe mejor con el Hamiltoniano de Heisenberg para dos moléculas (A y B) interaccionantes:

$$H = -2S^A \cdot S^B \cdot \sum J_{ij}^{AB} \cdot \delta_i^A \cdot \delta_j^B$$

Donde S^A y S^B son los espines totales de A y B.

J es la integral de intercambio entre orbitales de los átomos i y j perteneciente a A y B respectivamente, y finalmente δ_i^A y δ_j^B corresponden a las densidades de espín en los átomos i y j. El ferromagnetismo ocurre cuando la interacción de intercambio entre dos radicales es negativa es decir el producto de δ_i^A y δ_j^B es negativo, esto significa que la interacción ferromagnética puede presentarse en un aglomerado molecular donde los

orbitales π con una densidad de espín positiva y orbitales π con densidad de espín negativa se traslapan unos con otros.

Modelo de McConell II

Desarrollado por McConell en 1967, propone la transferencia de carga como un medio para que exista el alineamiento ferromagnético.

Considerando el acoplamiento magnético entre dos moléculas radicalares A y B acopladas por una interacción de transferencia de carga intermolecular y tomando en cuenta únicamente el SOMO y el NHOMO, se consideran 2 configuraciones electrónicas en el estado basal (Figura 18), con una diferencia en el estado electrónico de A, la interacción de intercambio intramolecular ó efecto de polarización de espín provocan una diferencia de energía entre los orbitales i y j; en a) se presenta el caso de un efecto pequeño de polarización de espín y una separación de niveles de energía grande entre SOMO y NHOMO de la molécula A. En este caso la transferencia de carga ocurre del SOMO i de la molécula A al SOMO j en la molécula B. Entonces la interacción de transferencia de carga resulta en el acoplamiento antiferromagnético entre los electrones desapareados.

Para el caso b) la molécula A hay un efecto de polarización mayor que el caso anterior y una energía de separación pequeña entre los dos orbitales a la frontera. Aquí la transferencia de carga ocurre entre NHOMO de j en la molécula A y el SOMO de j en la molécula B. Existe una resonancia de transferencia de carga sin pérdida de energía por intercambio intramolecular, de esta resonancia resultan interacciones de intercambio intermolecular.

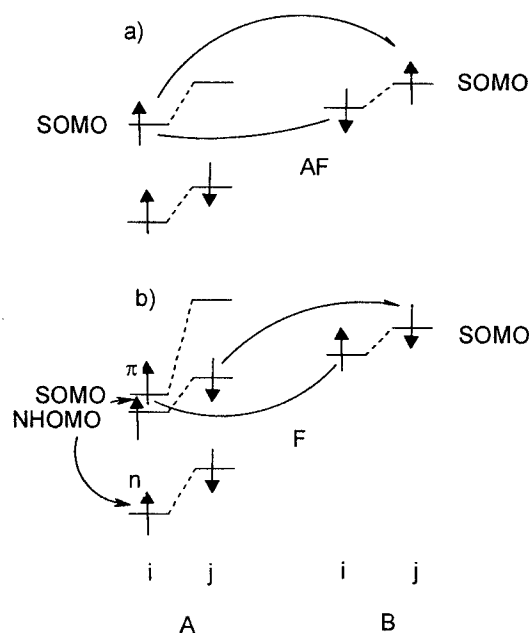


Figura 18. Interacciones a) Antiferromagnéticas (AF), b) Ferromagnéticas (F).

Entonces la transferencia de carga no siempre lleva a interacciones ferromagnéticas, la explicación principal se basa en una baja simetría debido a la distorsión Jahn-Teller; el teorema de Jahn-Teller dice que una molécula no lineal con estado basal degenerado electrónicamente puede presentar distorsión con la finalidad de reducir la simetría, eliminar la degeneración y disminuir la energía; sin embargo esta explicación no siempre coincide con los resultados de la difracción de rayos X y mediciones magnéticas, así se propusieron modificaciones al modelo de McConell, como es el caso de Kahn y Kollmar,^{121,122} quienes consideran solo el singulete excitado más bajo con TC y el estado triplete.

Ortogonalidad

Uno de los requisitos para que ocurran las interacciones ferromagnéticas intermoleculares es la relación ortogonal entre SOMO-SOMO, por ejemplo cuando dos moléculas de radical, se encuentran cerca una de la otra y se atraen, tienden a formar enlaces entre ellas o contactos cortos, en ambos casos el traslapamiento orbital contiene

electrones en el SOMO, importante en el acoplamiento antiferromagnético, sin embargo el alineamiento paralelo de los espines se logra evitando el solapamiento del SOMO. Es decir que el ferromagnetismo ocurre cuando los SOMO de moléculas adyacentes son ortogonales evitándose la formación de enlaces covalentes.

Polarización de espín

Otra condición necesaria para el acoplamiento ferromagnético es la polarización de espín, existen algunos compuestos como el radical galvanoxilo, Figura 19, que presenta interacciones de intercambio fuertes entre el electrón desapareado y otros electrones apareados en la molécula; el electrón desapareado (espín \uparrow) repele electrostáticamente al electrón (espín \downarrow) de un orbital molecular totalmente ocupado, entonces la energía del orbital con espín \downarrow es inestable, y el electrón con espín \downarrow tiende a formar un enlace con el electrón desapareado en la molécula adyacente, dando como resultado un enlace covalente entre un electrón desapareado y un electrón del orbital molecular totalmente lleno de una molécula vecina, en consecuencia se tiene un alineamiento ferromagnético.

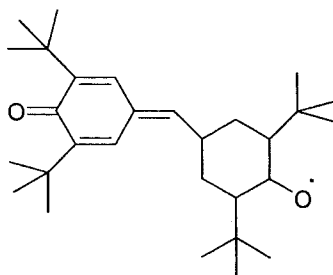


Figura 19. Estructura del radical galvanoxilo

Entonces los contactos cortos, el efecto de la polarización de espín y el mecanismo de transferencia de carga se consideran como una combinación de los dos postulados de McConnell.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

El objetivo general del presente proyecto es sintetizar y caracterizar un grupo de compuestos Mn(II), Cu(II) y Co(II) con radicales orgánicos nitronilo nítróxido (NITR).

OBJETIVOS PARTICULARES

Sintetizar y caracterizar todas las materias primas necesarias para obtener los radicales orgánicos nitronilo nítróxido, dentro de este grupo se incluyen tanto estructuras nuevas como otras ya reportadas.

La caracterización de los compuestos sintetizados se hará por determinación de solubilidad, punto de fusión, absorción atómica y análisis elemental; se usarán técnicas espectroscópicas de infrarrojo y ultravioleta-visible, de ser posible la obtención de cristales únicos se usara la difracción de rayos X.

La caracterización magnética se hará a través de mediciones de resonancia paramagnética electrónica (RPE), en polvos y soluciones. También se harán mediciones de susceptibilidad magnética y de magnetización en función del campo magnético.

Las mediciones magnéticas se realizarán en el intervalo de temperatura más amplio posible, 2-300 K. A partir de las mediciones magnéticas se obtendrán los parámetros que caractericen a las muestras, como: el factor g de Landé, la constante de acoplamiento hiperfino, temperatura crítica, magnetización de saturación, etc.

Se utilizarán programas comerciales para simular los espectros de RPE. Se propondrán modelos teóricos para corroborar los datos experimentales.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

El monitoreo de las reacciones se hizo mediante cromatografía en capa fina sobre cromatofolios Merck, empleado como fase estacionaria gel de sílice 60 F₂₅₄ y como reveladores radiación ultravioleta y vapores de yodo. La purificación por cromatografía en columna se utilizó como fase estacionaria gel de sílice 60 Merck 70-230 mallas.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos.

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectro de infrarrojo Perkin-Elmer STIR 1600, las muestras se utilizaron en estado sólido en pastillas de KBr.

Los análisis elementales se determinaron en un analizador de C, H, N y S, Perkin-Elmer, modelo 2400, serie II

Los espectros de UV-Vis se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo Lambda 40.

Los espectros de RMN se adquirieron en un espectro Bruker, modelo AVANCE DMX-500 en una frecuencia ¹H: 500.13 MHz, se utilizó un probe de 5 mm, detección inversa con gradiente de campo "z". El disolvente utilizado fue coroforno deuterado (CDCl₃) con tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los desplazamientos químicos se reportan en partes por millón (ppm) a partir de la referencias interna (TMS). Para indicar la multiplicidad de las señales se utilizan las abreviaturas: s (singulete), d (doblete).

La determinación de la estructuras por difracción de rayos X se realizó en los difractómetros Enraf Nonis CCD y Bruker P4.

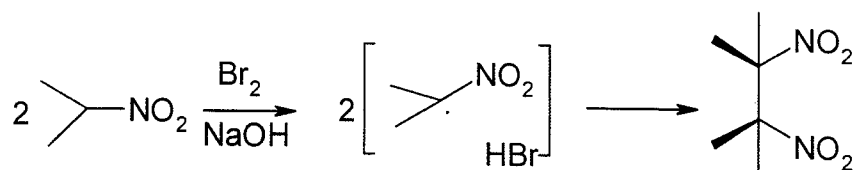
Las mediciones magnéticas se hicieron en un suceptómetro SQUID modelo MPM-5S.

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica se obtuvieron en un equipo Bruker, modelo ER200D-SRC, en muestras sólidas a temperatura ambiente y líquidas en disolventes H₂O, CH₂Cl₂ y C₆H₆, a temperatura ambiente y 77 K.

Para los ajustes y cálculos matemáticos se utilizaron los programas: Origin 6.1, WinEPR, Simfonia, Mercury 1.4.2

PREPARACIÓN DEL 2,3-DIMETILO-2,3-DINITROBUTANO

El primer paso en la obtención de los radicales α -fenil-nitronilo nitróxido fue la síntesis del 2,3-dimetilo-2,3-dinitrobutano,¹²³ y para esto se disuelve en un matraz bola de 3 cuellos 1 mol (80 g) de 2-nitropropano en 168 mL de hidróxido de sodio 6 M, se mantiene en baño de hielo y con agitación magnética se adicionan 0.5 moles (40 g) de bromo, gota a gota, seguido de la adición de 350 mL de etanol, se mantiene en reflujo por 3 h. con agitación magnética, se deja enfriar a temperatura ambiente. Una vez que precipita, se adiciona 1 L de agua a 5°C y se filtra el producto blanco (Esquema 1), con un p.f = 182-183°C, el producto reportado tiene un p. f = 181-183 °C (el producto que vende Aldrich tiene un p.f. = 214-215°C). El rendimiento en el laboratorio es de 60%.



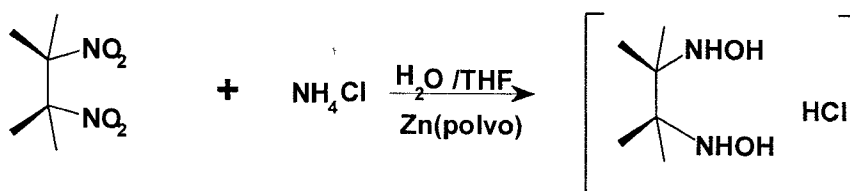
Esquema 1. Ruta de síntesis del 2, 3- dimetilo-2, 3-dinitrobutano.

El 2,3-dimetilo-2,3-dinitrobutano es el punto de partida para obtener el N-N'-dihidroxiamino-2, 3-dimetilbutano, que es la materia prima para la síntesis del radical libre.

SÍNTESIS DEL N-N'-DIHIDROXIAMINO-2, 3- DIMETILBUTANO^{123,124}

En un matraz E. M. se hace una mezcla de 200 mL de agua-THF(1:1), se adicionan 10 g (0.19 mol) de cloruro de amonio; manteniendo en agitación, se agregan 17.5 g (0.1 mol) de 2,3-dimetilo-2, 3-dinitrobutano, se agrega lentamente zinc en polvo (26 g = 0.4 mol, por 2.5 h), esta adición se realiza en baño de hielo, La mezcla se mantiene en agitación por 24 h. Se realizan 4 lavados con agua (50 mL c/u) y 4 con THF (50 mL c/u). Se acidifica a pH = 2 (con HCl : H₂O en una proporción 1 : 1). Se concentra y el aceite que se recupera se mezcla con carbonato de potasio anhidro. (la cantidad necesaria para formar una pasta suave), se mantiene a 5°C por 8 h. y se hace una extracción soxhlet durante 24 h, usando

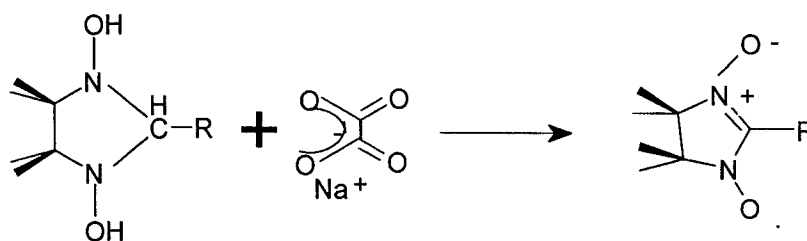
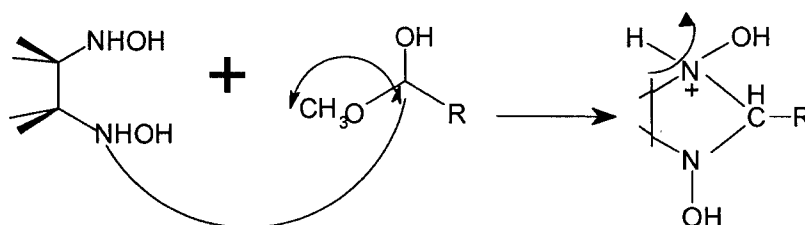
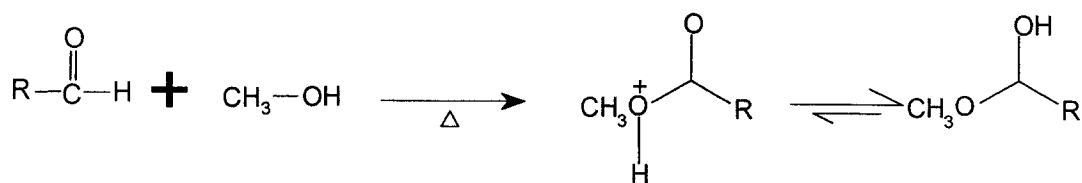
diclorometano anhidro como disolvente. El disolvente se evapora y el aceite amarillo recuperado se disuelve en éter de petróleo manteniéndolo en hielo seco (-78 °C) por 24 h, se filtra. El N-N'-dihidroxi-2,3- diamino-2,3-dimetilbutano es un polvo blanco muy volátil (Esquema 2), con p.f.= 159-161°C, el rendimiento es ~30%, el p.f. reportado = 159-160°C.



Esquema 2. Síntesis del N-N'-dihidroxi-2,3- diamino-2,3-dimetilbutano clorohidratado.

SÍNTESIS DE RADICALES NITR^{123,124}

Se disuelve 1 g (0.004 mol) del aldehído (RCHO) correspondiente en 40 mL de metanol (en ebullición), si es necesario se mantiene en calentamiento para lograr una disolución, se adiciona moles 1 g (0.007 mol) de la N-N'-dihidroxiamina, se mantiene la agitación hasta disolver totalmente. Se deja el tiempo necesario para que la reacción se complete, se hace el seguimiento de la reacción por cromatografía en placa fina de gel de sílice-60, usando como eluyente éter dietílico-diclorometano (9 : 1). Para el proceso de oxidación se adiciona al medio de reacción 50 mL de cloroformo y 0.5 g de peryodato de sodio disuelto en 100 mL de agua (acidulada con 0.5 mL de ácido acético glacial), se mantiene en agitación, una vez concluida la oxidación se extrae la fase clorofórmica y se seca con sulfato de magnesio 4 g (0.4 mol), se evapora el solvente, la purificación se realiza por cromatografía en columna de gel de sílice 60 (70-230 mesh ASTM), usando como eluyente éter dietílico : diclorometano (9:1). Se propone el siguiente mecanismo de reacción (Esquema 3):



donde R = 2-OH-3-OMe-C₆H₃ (**1**), 3-OH-4-OMe-C₆H₃ (**2**), 2-OH-C₆H₄ (**3**), 3-OH-C₆H₄ (**4**), 4-OH-C₆H₄ (**5**), 4-CO₂H-C₆H₄ (**6**), 4-NO₂-C₆H₄ (**7**), C₆H₅ (**8**)

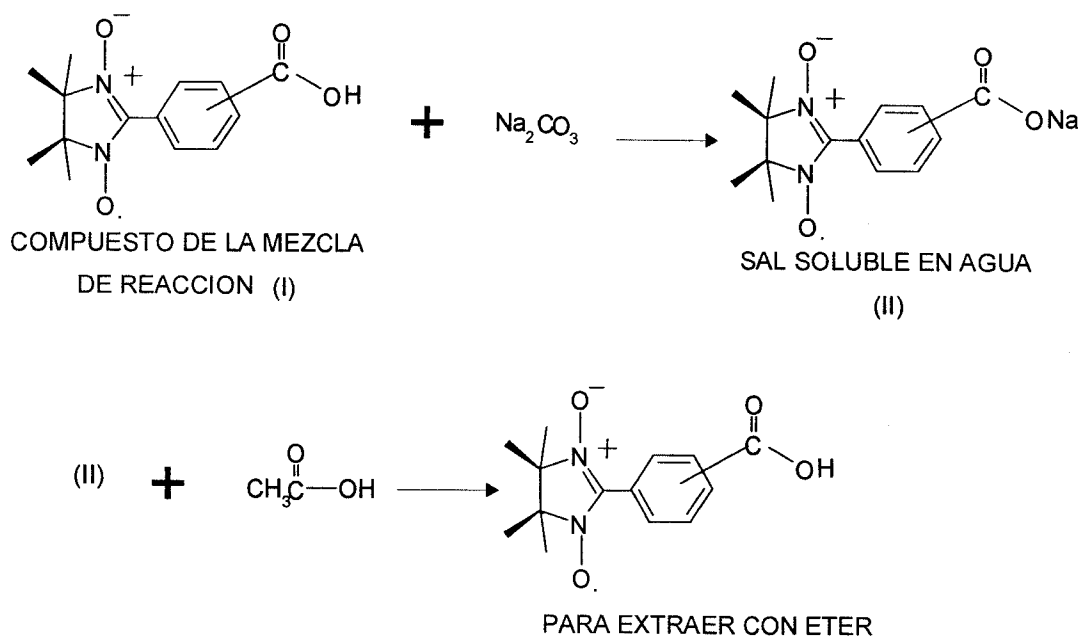
Esquema 3. Mecanismo de reacción para obtener los radicales nitronilo nitróxido.

Y mediante esta secuencia de reacciones obtienen los radicales libres α -fenilo nitronilo nitróxido: (**1**) *o*-vainilla-NIT, (**2**) *m*-vainilla-NIT, (**3**) *o*-OH- ϕ -NIT, (**4**) *m*-OH- ϕ -NIT, (**5**) *p*-OH- ϕ -NIT, (**6**) *p*-CO₂H- ϕ -NIT, (**7**) *p*-NO₂- ϕ -NIT, (**8**) ϕ -NIT.

PROCEDIMIENTO GENERAL PARA PURIFICACIÓN DE RADICALES CON GRUPOS CARBOXÍLICOS.¹²³

Para radicales nitronilo nitróxido donde el grupo R es un arilo monosustituido con un grupo carboxílico, se extrae la fase clorofórmica, se lava con 10 mL de H₂O destilada para arrastrar el peryodato presente en la mezcla de reacción, se lava con 75 mL de Na₂CO₃ 0.2 M, se extrae con 10 mL de cloroformo y acidifica con 0.5 mL de CH₃COOH y se extrae

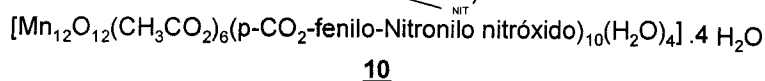
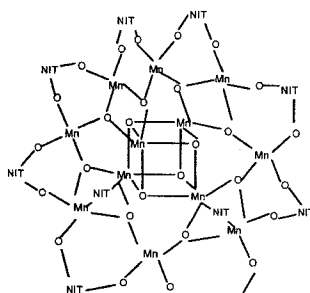
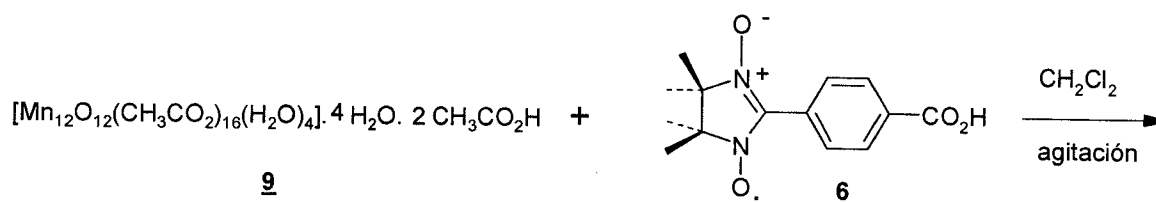
el producto con éter dietílico (3 porciones de 75 mL c/u), se lava con varias porciones de H₂O (10 mL c/u) y se seca con sulfato de magnesio, se deja en reposo durante 5 h, se extrae el solvente. El sólido obtenido se disuelve en 10 mL de cloroformo y se adiciona gota a gota 100 mL de n-pentano (Esquema 4).



Esquema 4. Purificación del radical carboxílico mediante extracciones

SÍNTESIS DEL [Mn₁₂(CH₃COO)₆(*p*-CO₂-fenilo-nitronilo-nitróxido)₁₀(H₂O)₄]⁺4H₂O

La síntesis del [Mn₁₂(CH₃COO)₆(*p*-CO₂-fenilo-nitronilo-nitróxido)₁₀(H₂O)₄]⁺4H₂O se logra pesando 0.025 g (0.013 mol) de Mn₁₂OAc (preparado según la técnica de Lis),⁹⁹ y en un matraz E. M. se disuelve en 30 mL de CH₂Cl₂, manteniendo en agitación se agregan 0.110 g (0.400 mol) del radical *p*-CO₂H-fenilo nitronilo nitróxido previamente disuelto en 10 mL de CH₂Cl₂, la mezcla de reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante toda la noche; se agregan 20 mL de n-hexano para provocar la precipitación, se filtra y el precipitado se disuelve nuevamente en CH₂Cl₂, repitiendo el proceso 2 veces mas, una vez terminado el método el producto se lava con éter dietílico.



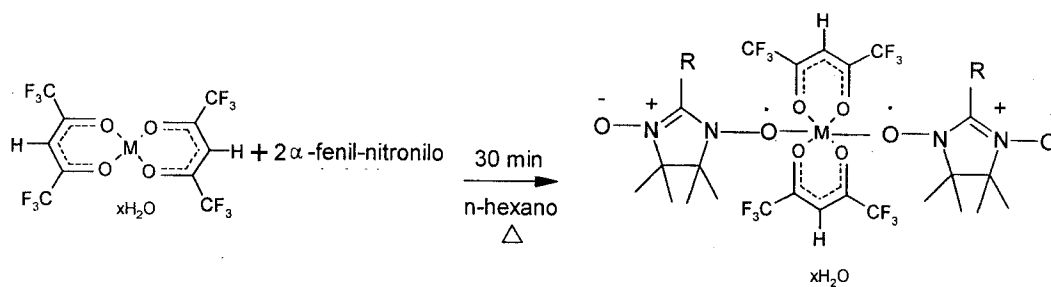
Esquema 5. Síntesis del complejo $[\text{Mn}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_6(p\text{-CO}_2\text{-fenilo-nitronilo-nitróxido})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mediante sustitución de iones acetato por la especie radicalar.

El rendimiento del compuesto **10** es de 35%. El análisis elemental para $\text{C}_{152}\text{H}_{194}\text{N}_{20}\text{O}_{72}\text{Mn}_{12}$ (**10**) es: % calculado (experimental) C, 44.39 (44.80); H, 4.76 (4.84); N, 6.81 (6.58); Mn, 16.04 (15.99).

SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE $\text{M(II)}(\text{hfac})_2\text{NITR}_x$ DONDE M ES Mn, Co, Cu.⁶⁵

En un matraz E.M. se pesa 0.001 mol de $\text{M}(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (es decir 0.47 g de la sal de Mn^{2+} y de Co^{2+} , y 0.50 g para la sal de Cu^{2+}), se agrega n-hexano (80 mL) caliente, se tapa y mantiene en agitación el tiempo necesario para disolver completamente el polvo; En un segundo matraz se disuelven 0.5 g (0.002 mol) del radical NITR correspondiente con 60 mL de n-heptano, Esquema 6. La solución del radical se adiciona con un embudo a la solución de la sal metálica, se tapa la mezcla de soluciones se calentaron y mantuvieron en agitación por 30 min., y se filtra en caliente, el líquido obtenido se conserva en un vaso de precipitado tapado y en refrigeración a 5°C por 3 hrs., se filtra y se deja en reposo por 3 días a 5°C permitiendo una evaporación del disolvente, se filtra y el precipitado obtenido se lava abundantemente con n-hexano. Sintetizando 7 compuestos ya que, la sal de

Mn(hfac)₂·xH₂O reacciona con los radicales **(1)** *o*-vainilla-NIT, **(6)** *p*-CO₂H-φ-NIT y **(7)** *p*-NO₂-φ-NIT y se obtienen los productos **11**, **12** y **13** respectivamente; el Co(hfac)₂·xH₂O reacciona con el radical **(1)** *o*-vainilla-NIT para obtener el compuesto **14**; y el Cu(hfac)₂·xH₂O reacciona con los radicales **(1)** *o*-vainilla-NIT, **(2)** *m*-vainilla-NIT, **(5)** *p*-OH-φ-NIT y se obtienen los compuestos **15**, **16** y **17** respectivamente.



M= Mn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺

Esquema 6. Síntesis de los complejos de M²⁺(hfac)₂·xH₂O con los radicales libres *α*-fenilo nitronitro nitróxido.

PURIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE M(II)(hfac)₂NITR_x.

Los compuestos sintetizados se purificaron por recristalización.

Cada compuesto se disolvió en EtOH anh., con agitación suave a temperatura ambiente, se filtra la solución, y se adicionan lentamente n-hexano, se mantiene en vaso de precipitado a 5°C con lenta evaporación de la mezcla EtOH/n-hexano.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha enfatizado anteriormente, los radicales nitronilo nítróxido han despertado un interés especial por ser moléculas estables a temperatura ambiente, y gracias al electrón desapareado que poseen se pueden utilizar como marcadores de espin. En el presente proyecto, se trabajó con una familia de radicales fenilo nitronilo nítróxido, que consta de 8 miembros, que sintetizan al reaccionar la N-N'-dihidroxilo-2,3-diamino-2,3-dimetilbutano con el aldehído correspondiente, como se describe en la sección experimental.

CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE LOS RADICALES α -FENILO NITRONILO NÍTRÓXIDO.

De los 8 miembros de esta familia de radicales, los compuestos **1** y **2** son estructuras de las que no hay información bibliográfica, es decir, son dos nuevos miembros que se agregan a la larga lista de este tipo de compuestos.

La caracterización se realizó por espectroscopía infrarrojo, IR, preparando pastillas de KBr; en la Tabla 1 se muestran las asignaciones de las señales atribuidas a los grupos principales.

De los resultados de IR para los radicales nitronil nítróxido se describe una banda característica a una frecuencia de 1312 a 1385 cm^{-1} , y siempre esta presente.³

TABLA 1

Asignación de señales atribuidas a los grupos funcionales característicos (cm^{-1}).^{1d,3}

	-C=O	O-H	-C-H	-C=N	-C-N	-N-O	-C-O-C	-NO ₂	C=C-
<u>1</u>		3422(f)	2926(d) 1458(m) 789(m)	1637(d)	1250(m)	1385(m)	1065(m)		1521(m)
<u>2</u>		3504(f)	2996(d) 1444(m) 768(m)	1599(f)	1256(m)	1375(m)	1150(m)		1542(m)
<u>3</u>		3430(d)	2935(d) 1426(f) 795(f)	1594(f)	1241(f)	1377(f)			1553(m)
<u>4</u>		3178(f)	2930(d) 1458(f) 760(f)	1603(f)	1283(f)	1363(f)			1504(m)
<u>5</u>		3168 (f)	2877(d) 1454(f) 788(f)	1600(f)	1288(f)	1315(f)			1518(m)
<u>6</u>	2981(m) 1708(f) 1392(f)		2497(m) 1448(m) 775(m)	1609(m)	1263(f)	1347(f)			1541(m)
<u>7</u>			1437(f) 752(f)	1597(f)	1216(m)	1359(f)		1654(d)	1517(m)
<u>8</u>			2986(m) 1458(f) 769(f)	1576(m)	1217(m)	1397(f)			1517(d)

(f): fuerte, (m): mediana, (d): débil.

Puede notar que las bandas aparecen a diferentes frecuencias, y esto esta en función del tipo de sustituyentes en el anillo aromático y la posición que ocupa.

Se determinaron puntos de fusión (Tabla 2), también se utilizó el análisis elemental. Puede notarse que la presencia de grupos electroattractores ó electrodonadores, así como el volumen de dichos grupos intervienen en el rendimiento de reacción en la síntesis de los

radicales. El radical 1 tiene dos sustituyentes electrodonadores, el grupo -OH en posición *orto* y el grupo -OCH₃ en posición *meta*, por efecto de resonancia el grupo -OCH₃ no aumenta significativamente la densidad electrónica en el anillo aromático además su efecto inductivo, aunque menos importante, causa una disminución electrónica en los carbonos próximos a él, el grupo -OH en *orto* aumenta la densidad electrónica del anillo aromático por efecto de resonancia contribuyendo a un buen rendimiento del radical libre. El radical 2 se obtiene en bajo rendimiento, es importante destacar que el grupo -OH esta en posición *meta*, es decir que la capacidad para incrementar la densidad electrónica en el anillo de benceno es deficiente y el grupo -OCH₃ en posición *para* tiende a aumentar la densidad electrónica del anillo, es decir se presenta un efecto competitivo.

En caso del compuesto 3 se obtuvo un buen rendimiento como es de esperarse para un sistema con un sustituyente electrodonador en posición *orto*, donde su efecto de resonancia es más importante por lo tanto incrementa la densidad electrónica del anillo aromático. El rendimiento de 4 se ve afectado por que al encontrarse el grupo -OH en *meta*, va a aumentar la densidad electrónica del anillo de benceno por efecto de resonancia, además, el efecto inductivo electroattractor débil, aunque de menor importancia, produce una disminución de la densidad electrónica de los átomos vecinos.

Los radicales 6 y 7 tienen sustituyentes electroattractores en posición *para*, y atraen electrones por efecto inductivo, pero este efecto se ve magnificado en la posición *meta*.

TABLA 2

ANÁLISIS ELEMENTAL, PUNTOS DE FUSIÓN Y PORCENTAJE DE RENDIMIENTO PARA LOS RADICALES LIBRES								
A. Elem	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
	P.f.exp = 150-151 °C Rendimiento = 61 %	P.f.exp = 90-91 °C Rendimiento = 17 %	P.f.exp = 112-113 °C P.f.teo = 110-111 °C Rendimiento = 60 %	P.f.exp = 144-145 °C Rendimiento = 30 %	P.f.exp = 141-143 °C P.f.teo = 134-135 °C Rendimiento = 13 %	P.f.exp = 174-176 °C P.f.teo = 178 °C Rendimiento = 20 %	P.f.exp = 175-176 °C P.f.teo = 176 °C Rendimiento = 17 %	P.f.exp = 170 °C P.f.teo = 168-169 °C Rendimiento = 89 %
C(Calc.)	(60.22)	(53.43)	(62.64)	(62.64)	(62.64)	(60.65)	(56.11)	(66.95)
Exp.	59.66	53.01	63.06	62.17	62.22	60.83	56.02	67.10
H(Calc.)	(6.86)	(6.08)	(6.87)	(6.87)	(6.87)	(6.14)	(5.80)	(7.30)
Exp.	6.75	6.12	6.97	6.79	6.90	6.40	5.74	7.21
N(Calc.)	(10.03)	(8.9)	(11.24)	(11.24)	(11.24)	(10.11)	(15.10)	(12.02)
Exp.	10.03	8.46	11.44	11.32	11.40	9.54	15.12	12.05
O(Calc.)	(22.91)	(20.32)	(19.25)	(19.25)	(19.25)	(23.10)	(23.00)	(13.73)
Exp.	23.08		18.53	19.72	19.48	23.23	23.12	13.64
Cl(Calc.)		(11.26)						
Exp.								

En la Tabla 3 se presentan las transiciones electrónicas, en un disolvente no polar, el benceno, para evitar la interacción con los solutos; todos los radicales presentan sistemas π conjugados. Los espectros de absorción electrónica se caracterizan por dos grupos de bandas de absorción, una de longitud de onda corta atribuída a la transición $\pi-\pi^*$ del radical y otra de intensidad baja con longitud de onda larga, atribuída a la transición $n-\pi^*$. En todos los miembros de la familia radicalar se aprecia un efecto hipsocrómico en la región del UV debido al anillo aromático. Al observar los valores de absorptividad molar máxima, ϵ_{\max} , en la región del UV-cercano (200-380 nm), se tienen valores de $\log \epsilon_{\max}$ que varían entre los diferentes compuestos, tal es el caso de los radicales 6 y 7 donde $\log \epsilon_{\max}$ es mayor al valor obtenido para el resto de la familia radicalar, y es de esperarse, ya que los sustituyentes en el anillo aromático son considerados grupos cromóforos que actúan sobre el anillo de benceno, ambos radicales cuentan con grupos voluminosos electroattractores, en posición *para*.

TABLA 3

TRANSICIONES ELECTRÓNICAS CON LOS VALORES DE ϵ_{\max} , PARA LOS RADICALES ORGÁNICOS LIBRES

1	2	3	4	5	6	7	8
$\lambda(\text{nm})$	$\lambda(\text{nm})$	$\lambda(\text{nm})$	$\lambda(\text{nm})$	$\lambda(\text{nm})$	$\lambda(\text{nm})$	$\lambda(\text{nm})$	$\lambda(\text{nm})$
$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$	$\log \epsilon$	$\log \epsilon$	$\log \epsilon$	$\log \epsilon$	$\log \epsilon$
303	291	304*	285	291	296	320	287
4.07	3.96	3.30	3.48	4.00	4.48	4.43	4.04
341	305*	348	350*	351*	364*	402	305*
3.98	3.76	3.56	3.34	3.41	4.22	3.51	3.98
386	344*	537*	367	367	382	578*	348*
3.71	3.54	2.32	3.67	3.89	4.28	2.53	3.97
506*	368	580	540	579*	570*	628	365
2.87	3.71	2.45	2.43	2.44	2.45	2.56	4.25
	580*	620*	585	625	610	687*	584
	2.32	2.30	2.39	2.38	2.41	2.53	2.61
	629		633	682	660*	320	628
	2.36		1.95	2.35	2.38	4.43	2.65
	685		692*	1.97			682*
	2.31						2.60

*Hombros

ANÁLISIS CRISTALOGRAFICO DE LA FAMILIA DE RADICALES

Se pudo determinar la estructura cristalográfica de 7 de los radicales. En la Tabla 4 se presentan los datos cristalográficos, en la literatura se encuentran reportadas las estructuras de rayos X, para los isómeros **3**, **4** y **5**, así como las de **6**, **7**, **8**, sin embargo la información que aparece en las publicaciones no arroja toda la información como son ángulos de torsión, etc.. En las Figuras 20 y 21 se muestran las estructuras de los isómeros *o*-vainilla-NIT (**1**) y *m*-vainilla-NIT (**2**), donde el ángulo de torsión es 30.53 y 30.81°, respectivamente.

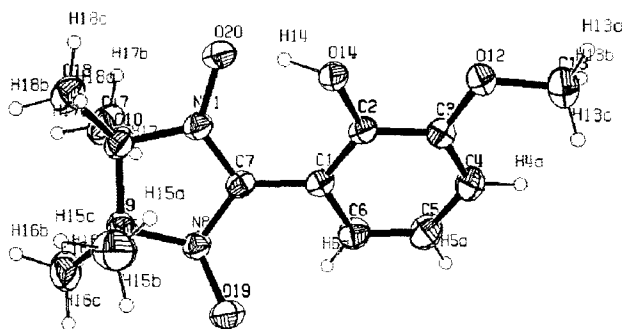


Figura 20. Estructura cristalográfica de **1**.

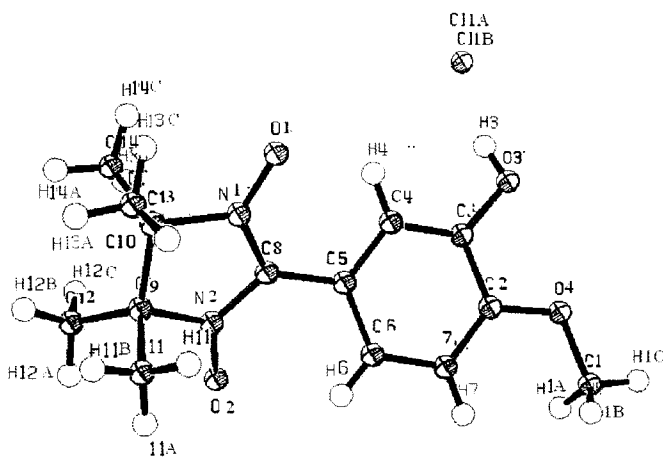


Figura 21. Estructura cristalográfica de **2**.

TABLA 4

Datos obtenidos de las respectivas estructuras de rayos X.

DATOS CRIST.	1	2	3	4	6	7	8
Formula empirica	$C_{14}H_{19}N_2O_4$	$C_{14}H_{19}N_2O_4Cl$	$C_{13}H_{17}O_3N_2$	$C_{13}H_{17}O_3N_2$	$C_{14}H_{17}O_4N_2$	$C_{13}H_{16}O_4N_3$	$C_{13}H_{17}N_2O_2$
Color	Café	Azul intenso	Púrpura	Azul	Azul obscuro	verde	púrpura
Tamaño del cristal (mm ³)	0.70x0.36x0.22	0.61x0.21x0.1	0.5x0.4x0.17	0.5x0.4x0.03	0.25x0.25x0.09	0.50x0.20x0.08	0.45x0.33x0.21
Sistema	Tetragonal	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P4_2/n$	Pbca	Pbca	I12/a1	C2/c	P-1	P121/a1
D. celda unidad (Å)	a=20.064(8), c=7.3819(5)	a=9.755, b=15.458, c=20.080	a=12.9697(4), b=13.6089(4), c=14.7875(4)	a=12.8460(6), b=8.3207(4), c=24.9975(1)	a=25.6452(6), b=9.4357(3), c=12.7937(4)	a=6.447(1), b=9.173(3), c=12.066(3)	a=12.305(2), b=10.235(11), c=21.051(17)
Volumen (Å ³)	2971(3)	3027.9	2610.04(1)	2586.1(2)	2944.45(2)	681.7(3)	2554(6)
Z	8	8	8	8	8	2	8
Peso formula	279.31	314.76	249.30	249.30	277.30	278.28	233.29
Densidad (g/cm ³)	1.249	1.381	1.269	1.281	1.247	1.356	1.213
Coefficiente de absorción(m m ⁻¹)	0.092	0.270	0.091	0.092	0.092	0.102	0.083
F(000)	1192	1328	1064	1064	1168	294	1000

En el caso de los compuestos **1** y **2** únicamente cambia la posición de los sustituyentes en el anillo aromático, es decir son isómeros, y esto es suficiente para que el compuesto **1** presente un puente de hidrógeno intramolecular muy fuerte, mientras que en **2** no existen tal tipo de enlaces, lo que implica que las propiedades estructurales cambian entre isómeros, ya que el sustituyente ejerce un fuerte efecto en el empaquetamiento. Las celdas unitarias de ambos compuestos contienen 8 moléculas pero mientras **1** es tetragonal, en **2** el sistema es ortorrómbico; en el primero se aprecia el enlace de hidrógeno fuerte intramolecular $\text{N11-O20} \cdots \text{H14-O14}$ (1.446 Å) e interacciones intermoleculares $\text{N8-O19} \cdots \text{O14-H14}$ (2.763 Å) formando láminas (Figura 22), también hay interacciones laminares, formando una estructura tridimensional, en la tabla 5 se pueden apreciar las distancias en Å de las interacciones presentes.

De acuerdo al análisis cristalográfico del radical **2** se detectó la presencia de un átomo de cloro que se encuentra desordenado, es decir, el átomo está en 2 posiciones, un 70% se encuentra en una posición y el 30% restante en otra posición, probablemente la presencia del átomo de cloro se debe a que el agua destilada presentaba tal impureza, ya que la única fuente de cloro es el CH_2Cl_2 y resulta difícil romper el enlace covalente durante el proceso de recristalización; así que, el átomo de cloro interactúa con 3 moléculas de radical; por un lado se forman contactos cortos a través del grupo -N-O , mientras que las otras dos interacciones ocurren por medio del oxígeno del grupo -O-H , y cada grupo -O-H forma contactos cortos con una segunda molécula de cloro y así se forma una red cuadrada a lo largo del eje *b*, como se muestra en la Figura 23. También puede apreciarse que cada una de las moléculas que están comunicadas al cloro forman dímeros por dos enlaces de hidrógeno del tipo $\text{-N-O} \cdots \text{H-CH}_2$, uno $\text{N-O} \cdots \text{H-CH}_2\text{-O}$ y un $\text{CH}_2\text{-H} \cdots \text{Cl}_{1A}\text{-Cl}$. En la Tabla 5 se encuentran descritas las distancias, y en todos los casos son menores a la suma de los radios de Van Der Waals; Los puentes de hidrógeno entre el hidrógeno del grupo -O-H y la molécula de cloro son considerados muy fuertes dado que, la distancia es considerablemente menor a la suma de los radios de Van Der Waals.

El empaquetamiento resulta más complejo ya que cada molécula de cloro forma un enlace de hidrógeno con una cuarta molécula de radical mediante un enlace del tipo $\text{CH}_2\text{-H} \cdots \text{Cl}_{1A}\text{-Cl}_{1B}$, que a su vez se comunica con la red cuadrada por el enlace $\text{-N-O}_1 \cdots \text{H}_{1C}$

CH₂-O- y a otros dímeros por el enlace -N-O₂... H_{1A}-CH₂-O-, puede apreciarse a lo largo del eje *a* una cadena escalonada por el cloro; Así se deduce que se trata de un empaquetamiento bidimensional.

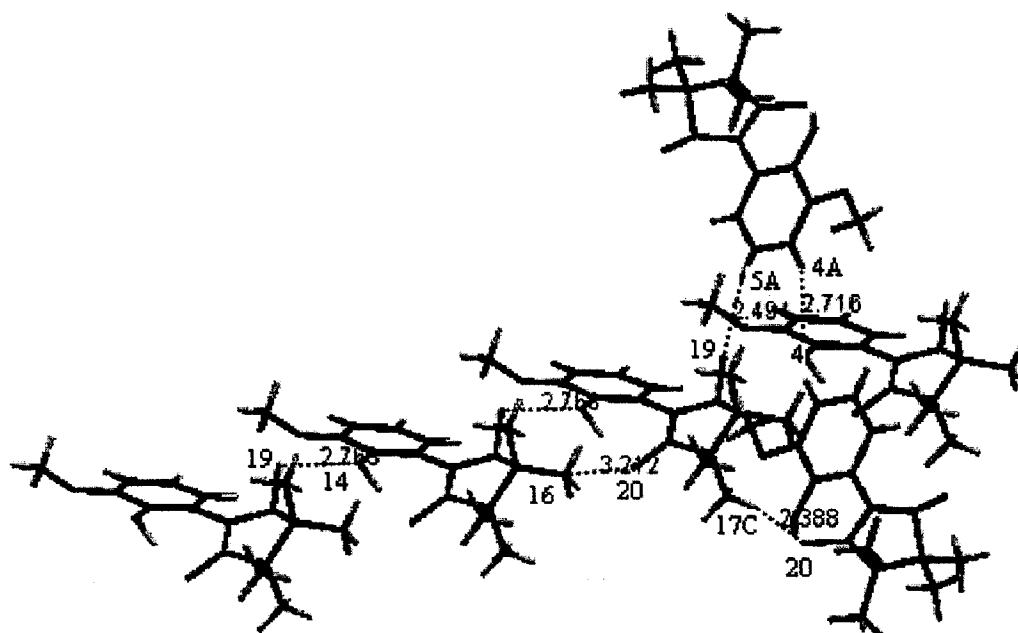


Figura 22. Distancias cortas (en Å) intra e interlaminares que están presentes en el compuesto **1**.

TABLA 5

Distancias entre moléculas en la celda unidad (en Å)

contactos presentes en la celda unitaria de 1				
-N ₈ -O ₁₉ ...O ₁₄ -H ₁₄	3HC ₁₆ ...O ₂₀ -N ₁₁	-N ₈ -O ₁₉ ...H _{5A} -C ₅	H ₁₉ -O ₁₄ ...H _{4A} -C ₄	2HC-H _{17C} ...O ₂₀ -N ₁₁
(intralaminar)	(intralaminar)	(interlaminar)	(interlaminar)	(interlaminar)
2.763	3.212	2.494	2.716	2.388
-N ₁₁ -O ₂₀ ...H ₁₄ -O ₁₄				
E. de Hidrógeno				
(intramolecular)				
1.446				

contactos presentes en la celda unitaria de <u>2</u>				
-N ₂ -O ₂ ····Cl _{1A}	-N ₂ -O ₂ ····Cl _{1B}	-H ₃ -O ₃ ····Cl _{1A}	-H ₃ -O ₃ ····Cl _{1B}	-H ₃ -O ₃ ····Cl _{1A}
2.735	2.593	2.586	2.768	2.966
-H ₃ -O ₃ ····Cl _{1B}	-N ₁ -O ₁ ····H _{1c} -CH ₂	Cl _{1A} ····H ₃ -O ₃ ⁻	Cl _{1B} ····H ₃ -O ₃ ⁻	
2.824	2.506	1.802	1.990	
Enlaces de hidrógeno intradimero				
CH ₂ -H _{14B} ····C ₅ ⁻	CH ₂ -H _{14B} ····C ₄ ⁻	OCH ₂ -H _{1A} ····O ₂ -N-	CH ₂ -H _{11A} ····Cl _{1A} ⁻	
2.780	2.858	2.516	2.793	
Enlaces de hidrógeno interdimero				
Cl _{1A} ····H _{12B} -CH ₂	OCH ₂ -H _{11A} ····Cl _{1A}			
2.632	2.793			

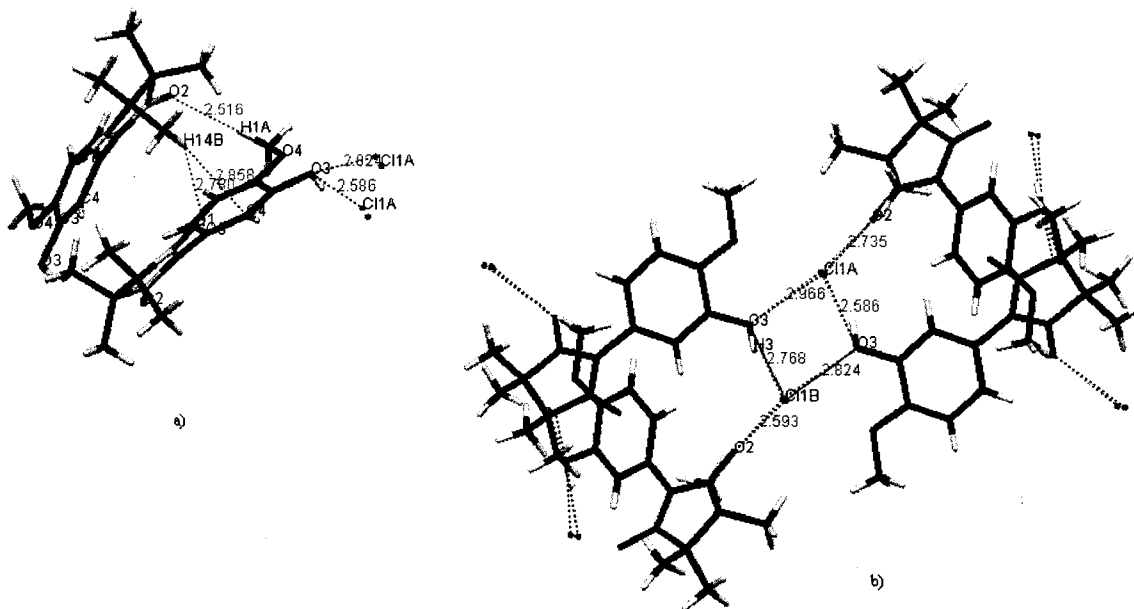


Figura 23. Para el radical 2 a) se puede apreciar la formación de dímeros, b) la red cuadrada por el puenteo de cloro.

Otros isómeros son los hidroxifenilo-NIT (Figuras 24 y 25), donde lo que cambia es la posición del grupo hidroxilo (-OH) en el anillo aromático, tal sustituyente actúa como grupo electrodonador, es decir confiere densidad electrónica al anillo aromático.

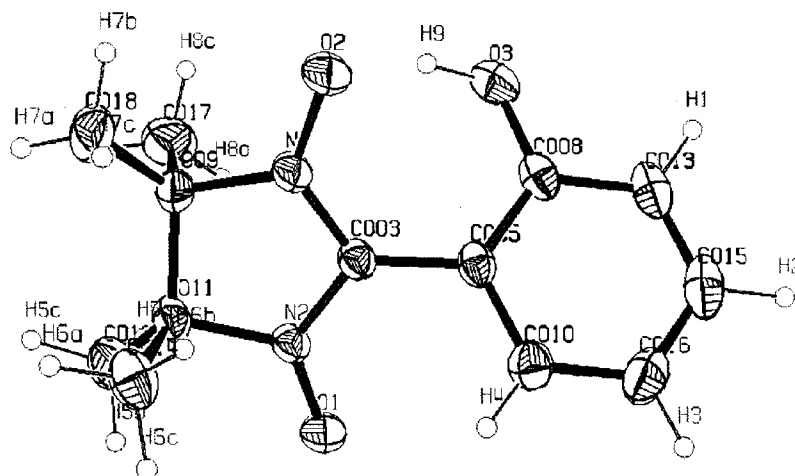


Figura 24. Estructura de rayos X para **3**.

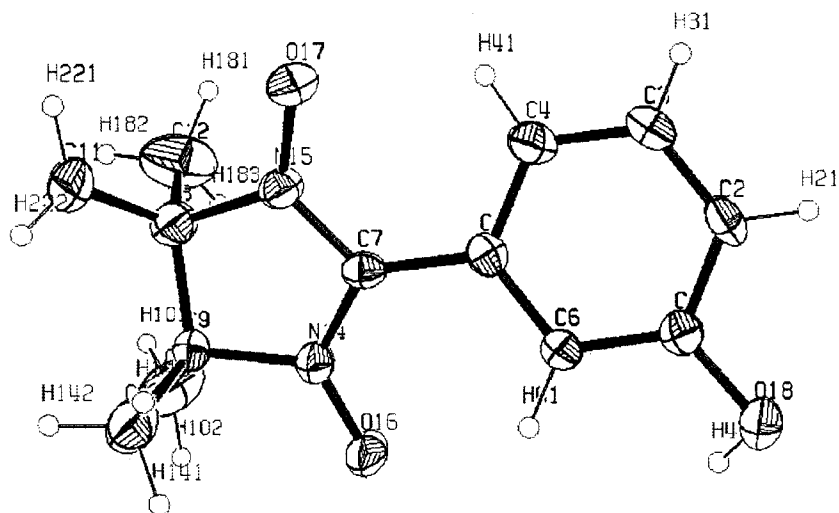


Figura 25. Estructura cristalográfica de **4**.

El *o*-OH- ϕ -NIT tiene un ángulo de torsión de 39.39° (el reportado es cercano a 40°) y presenta un enlace de hidrógeno intramolecular -O-H \cdots O-N-fuerte, forma dímeros mediante dos contactos cortos -H-C \cdots H-CH₃ (Figura 26), cada dímero se une a cuatro dímeros diferentes por contactos cortos del tipo -N-O \cdots H-C- y HO-C \cdots H-C-C (Figura 27), y cada uno de los radicales en el empaquetamiento presenta un contacto del tipo -C-H \cdots O-N-, formando una red cuadrada; a lo largo del eje *a* se forman contactos del tipo -N-O \cdots H-CH- entre dímeros vecinos resultando láminas en zigzag (Figura 28).

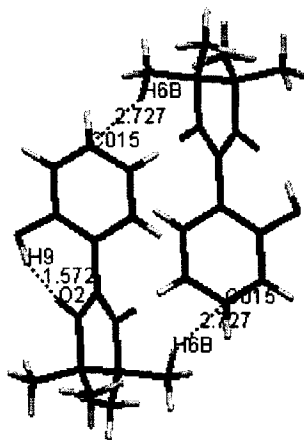


Figura 26. El compuesto **3** forma dímeros por dos contactos del tipo -H-C15 \cdots H6B-CH₃.

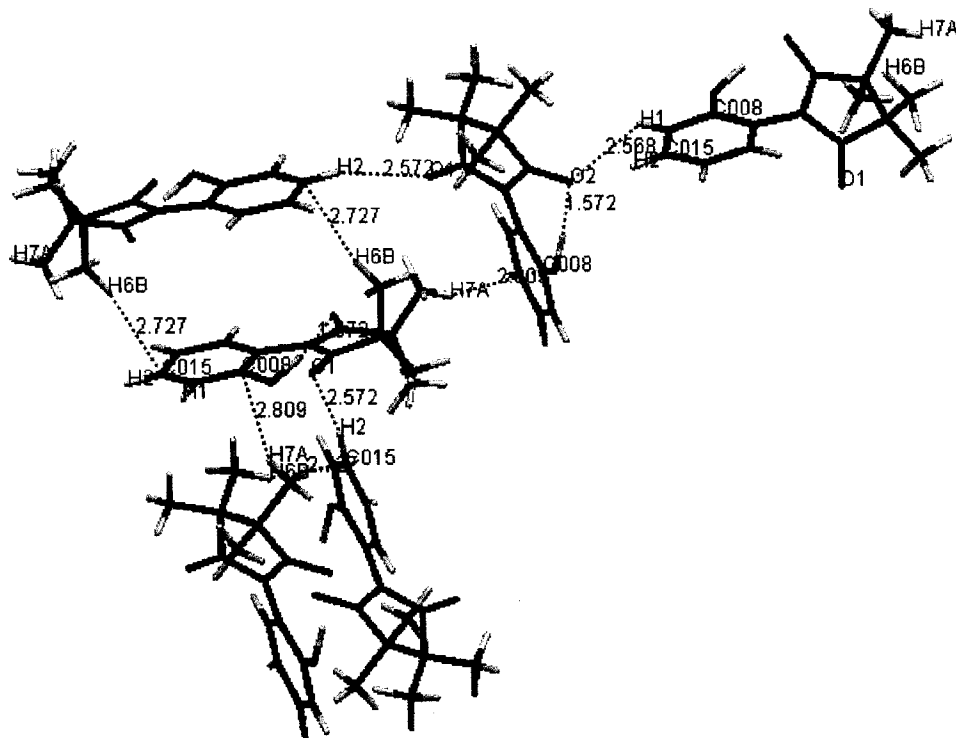


Figura 27. Estructura formada por los dímeros del radical **3**.

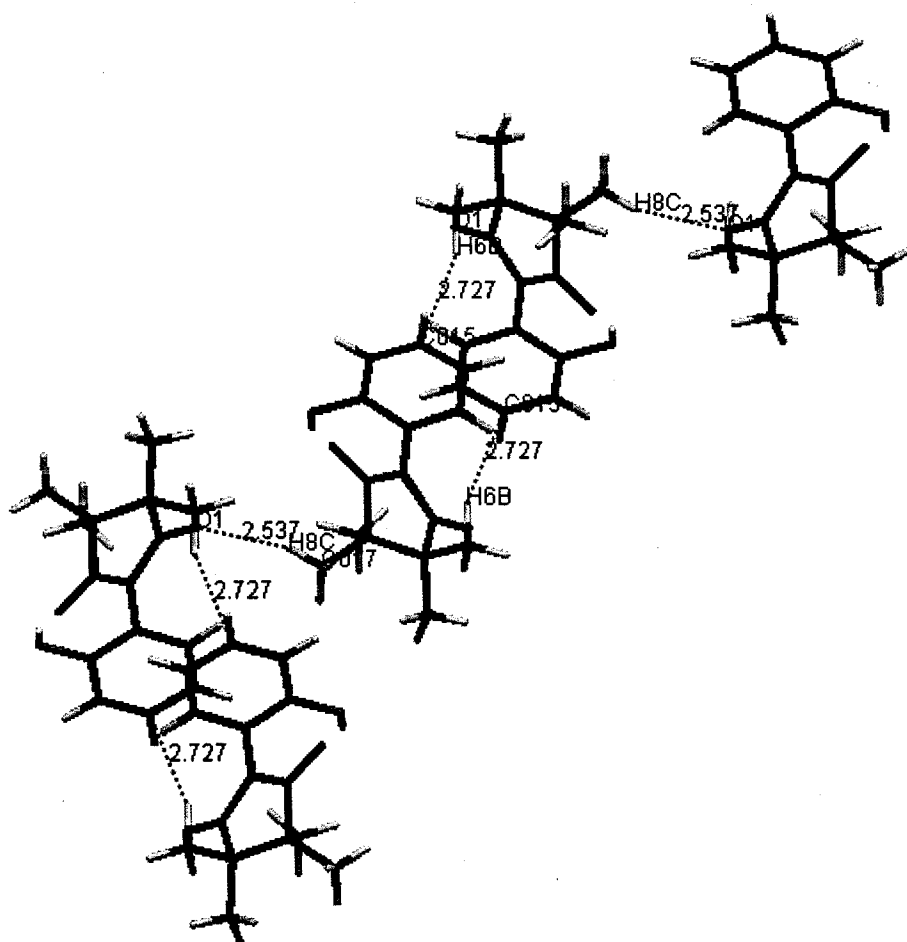


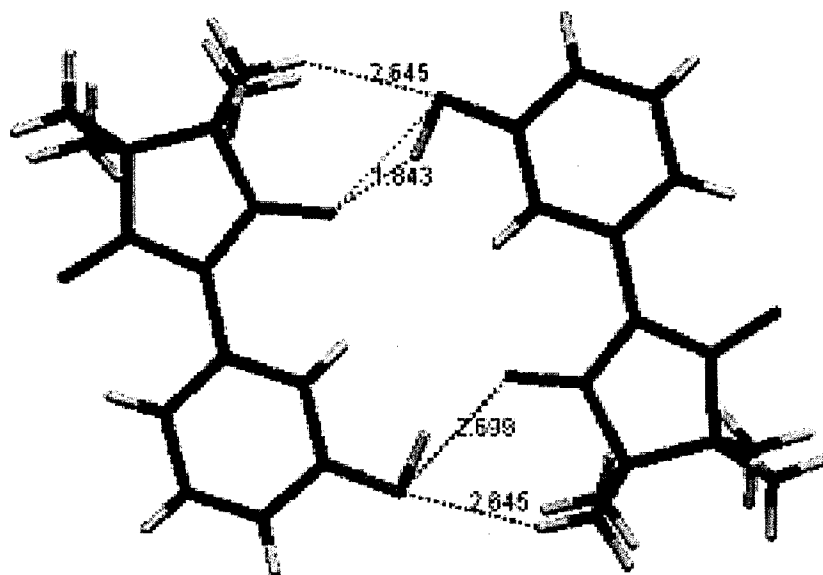
Figura 28. Cadena en zigzag a lo largo del eje a, por contactos de 2.537 Å ($-C_{17}-H_{18c} \cdots O_1-N_2-$).

Por otro lado el radical *m*-OH- ϕ -NIT con un ángulo de torsión de 17.28, presenta dos enlaces de hidrógeno O-H \cdots O-N (1.843 Å) formando dímeros, en la formación de cada dímero también se encuentran dos contactos del tipo H-O \cdots O-N- y otros dos contactos H-O \cdots H-CH- (Figura 29), se ensambla a otros para formar láminas escalonadas mediante contactos del tipo -N-O \cdots H-CH-, a lo largo del eje b (Tabla 6). Cada dímero forma contactos con otro dímero perpendicular por -CH₂-H \cdots C-C- (Figura 30), para lograr cadenas perpendiculares entre sí, que mantienen comunicación.

TABLA 6

Distancias entre moléculas en la celda unidad (en Å)

contactos presentes en la celda unidad de 3				
-C-H ₂ ...O ₁ -N-	H ₉ O ₃ -C ₈ ...H _{7a} -C ₁₈ -	-N-O ₂ ...H ₁ -C-	2H-C ₁₄ -H _{6b} ...C ₁₅ -H ₂	
(interdímero)	(interdímero)	(interdímero)	(intradímero)	
2.572	2.809	2.568	2.727	
Enlace de hidrógeno				
-O ₃ -H ₉ ...O ₂ -N ₁ -				
(intramolecular)				
1.572				
contactos presentes en la celda unidad de 4				
H ₁ -O ₃ ...O ₁ -N-	H ₁ -O ₃ ...H ₁ -CH-	-O ₃ -H ₁ ...O ₁ -N-	-N-O ₂ ...H ₈ -CH-	-C-H ₄ ...O ₂ -N-
(intradímero)	(intradímero)	(intradímero)	(intralámmina)	(interlámmina)
2.699	2.645	1.843	2.706	2.498
-CH-H _{1L} ...C ₁ -C-	-CH-H _{1L} ...C ₃ -C-			
(interlámmina)	(interlámmina)			
2.701	2.881			

Figura 29. El radical **4** forma dímeros por enlaces de hidrógeno.

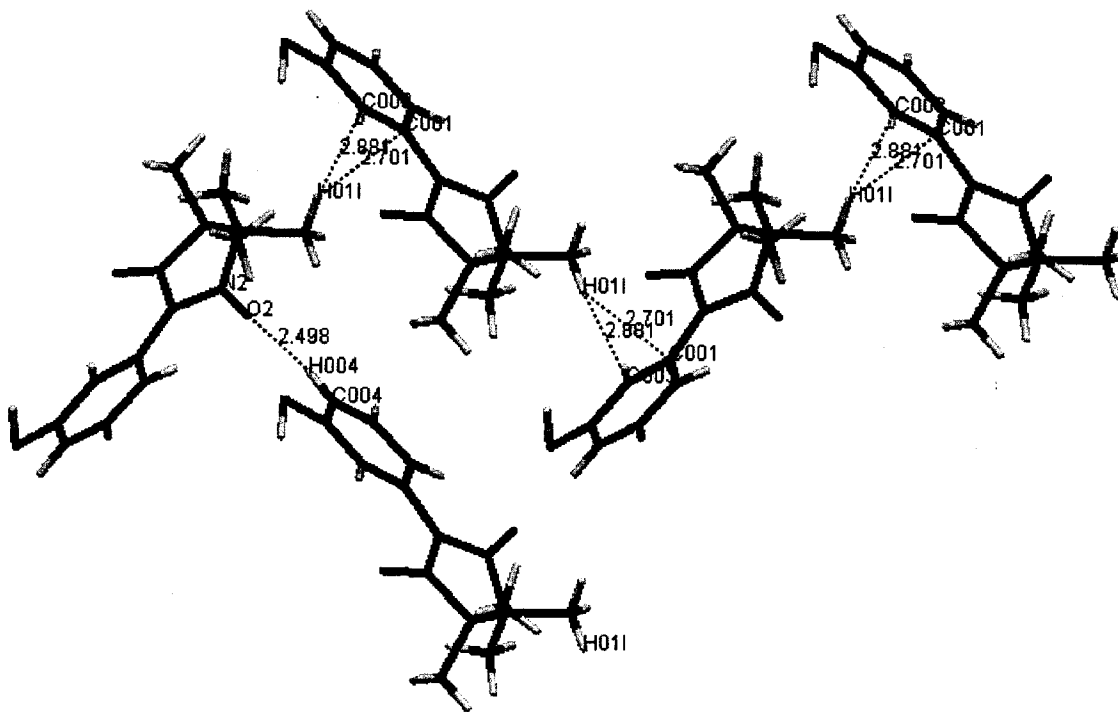


Figura 30. Se pueden apreciar los diferentes tipos de contactos presentes en **4**, a lo largo del eje c se forman cadenas entre dímeros perpendiculares.

Se presentan también las estructuras obtenidas de rayos X (Figuras 31 y 32) para el radical **6** y **7** respectivamente, ambos tienen sustituyentes electroattractores en el anillo aromático.

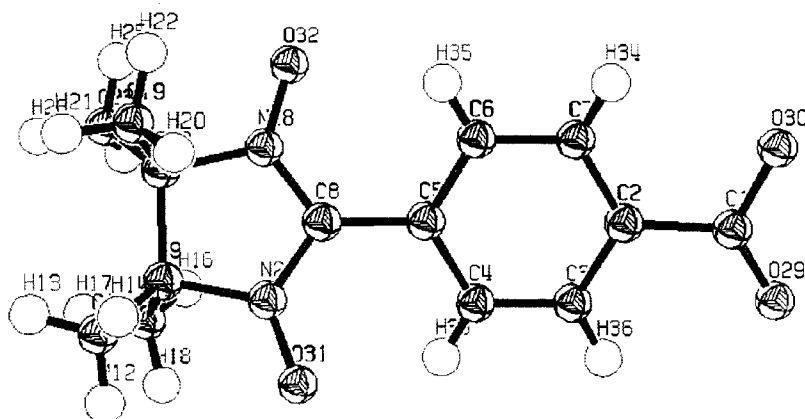


Figura 31. Estructuras de rayos X para el radical 6 con un sustituyente electroattractor.

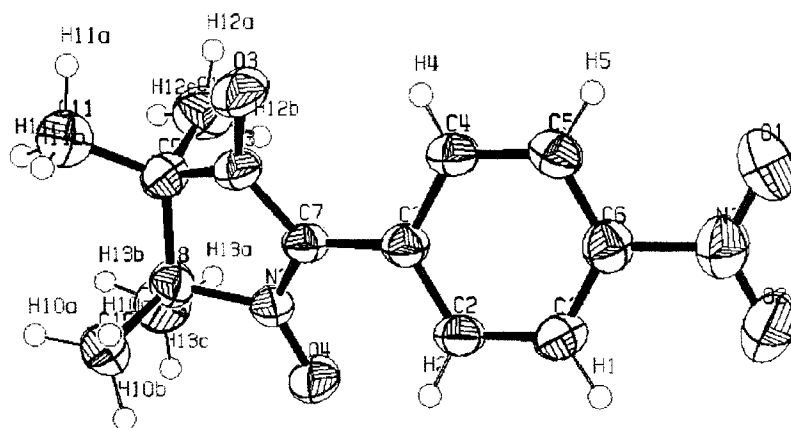


Figura 32. Estructuras de rayos X para el radical 7 con un sustituyente electroattractor.

El radical $p\text{-CO}_2\text{H-}\phi\text{-NIT}$ con un ángulo de torsión de 29.88° y que presenta un enlace de hidrógeno intermolecular de 2.610 \AA , se forman dímeros con contactos del tipo $\text{-N-O}\cdots\text{H-C-}$ y $\text{-N-O}\cdots\text{C-C-}$ (Figura 33), cada dímero interactúa con 2 dímeros

perpendiculares (un dímero del lado derecho y otro del izquierdo), mediante 2 contactos del tipo $-C-C-H\cdots O-N-$ y un contacto $-C-C-H\cdots H-C-C-$ (Figura 34a), además el primer dímero en cuestión (queda en el centro) interactúa con otros 4 dímeros perpendiculares a él, por 2 contactos del tipo $-C-C\cdots H-CH_2-$ y un tercer contacto $-H_3-C\cdots C-C-$ a través de un par de radicales y el otro par interactúa por contactos $O-C-O\cdots H-C-H_2$ y $O-C-O\cdots O-N-$ (Figura 34b), en la tabla 7 se muestran las distancias de los contactos cortos existentes en el empaque cristalino, si se observa el empaquetamiento a lo largo del eje a se puede apreciar la formación de láminas en zigzag, sin embargo al observar la celda unitaria a lo largo del eje b se aprecia que se forma una estructura de red.

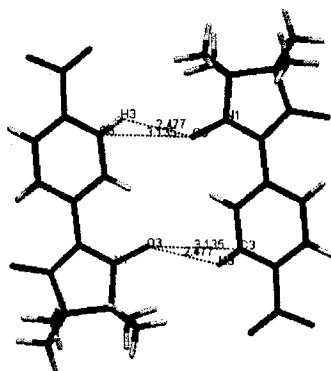


Figura 33. Estructura dimérica del compuesto **6**.

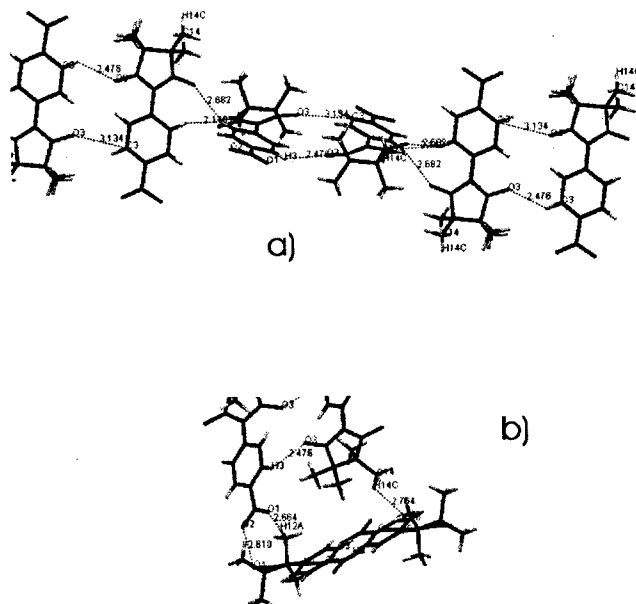


Figura 34. a) En **6** se aprecian contactos entre dímeros perpendiculares y laterales, b) se aprecia el tipo de contactos presentes con 2 pares de dímeros.

Y finalmente el *p*-NO₂-φ-NIT cuyo ángulo de torsión es de 24.69° (el ángulo teórico es 29.71°), los contactos cortos del tipo -N-O[⋯]C-C- y -N-O[⋯]H-C-C- son muy interesantes pues aunque son del mismo tipo no tienen la misma distancia, como puede notarse en la Figura 35, puede apreciarse que de esta forma se obtienen cadenas con unidades invertidas una con respecto a la otra, a lo largo del eje *a* se forman cadenas por contactos del tipo H₂C-H[⋯]O-N- del grupo nitro (sustituyente del anillo aromático), cada cadena se comunica por un lado con una cadena paralela de que corre opuesta, por dos contactos del tipo -N-O[⋯]H-C- y uno del tipo -C-C[⋯]O-N-, por el otro lado se comunica con otra lámina con el mismo tipo de contactos, sin embargo la distancia es diferente (Figura 36). Y a lo largo del eje *c* nos podemos percatar que están presentes contactos -N-O[⋯]H-CH₂ y -N-O[⋯]C-C-, obteniéndose una estructura bidimensional; en la tabla 7 se muestran las distancias de los contactos existentes.

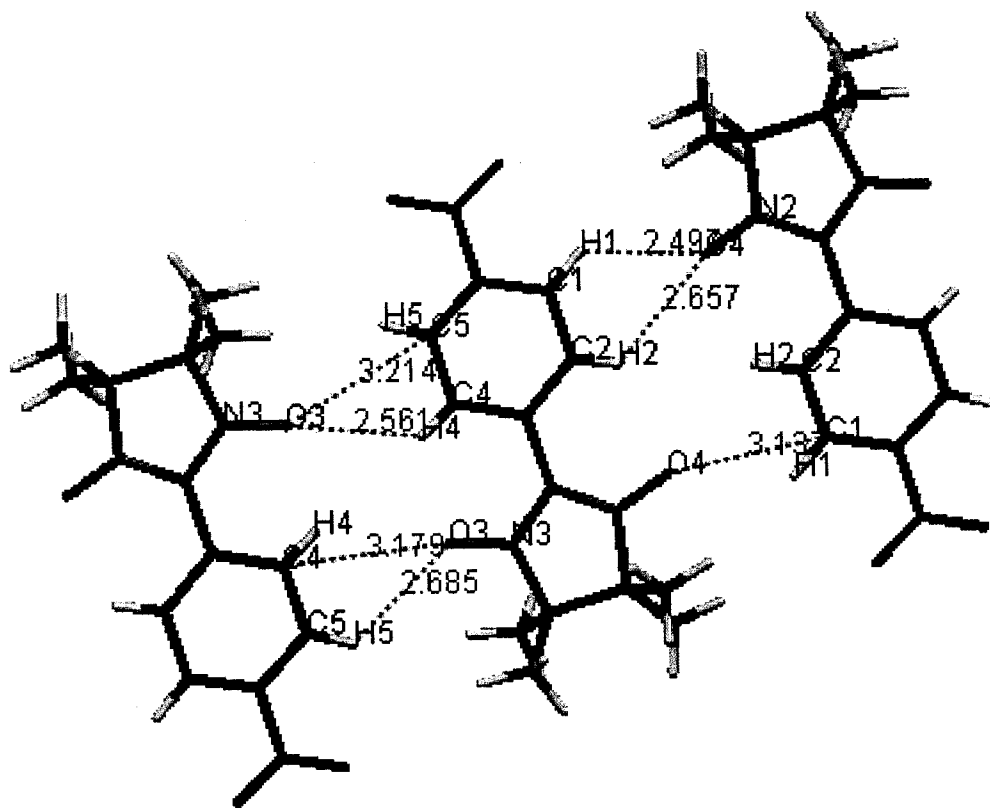


Figura 35. El radical 7 se comunica por contactos del mismo tipo entre ellos tienen distancias diferentes.

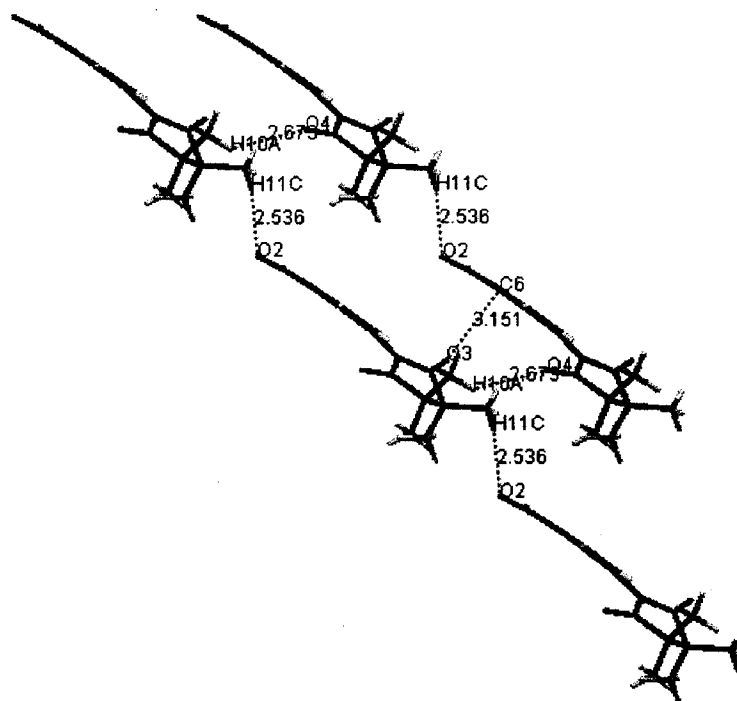


Figura 36. Se puede visualizar como encuentran comunicadas las cadenas paralelas en 7.

TABLA 7

Distancias entre moléculas en la celda unidad (en Å)

Valores obtenidos para <u>6</u>						
C ₃ -H ₃ ...O ₃ -N ₁ (intradímero)	-C-C ₃ ...O ₃ -N ₁ (intradímero)	OC-O ₁ ...H _{12A} -C (intralaminar)	O-C ₁ -O ₂ ...O ₄ -N ₂ (intralaminar)	-C ₅ ...H _{14C} -CH ₂ (interdímero)	-CH ₂ -H _{14C} ...C ₆ -C- (interdímero)	-H ₃ -C ₁₄ ...C ₆ -C- (interdímero)
2.477	3.135	2.664	2.610	2.878	2.765	3.375
C-C ₆ ...O ₄ -N ₂ (interdímero)	C-H ₆ ...H ₆ -C (interdímero)					
2.683	2.150					
Valores obtenidos para <u>7</u>						
H ₂ C-H _{11C} ...O ₂ -N ₁ - (intralaminar en a)	HC-H _{10A} ...O ₄ -N ₂ - (intralaminar en c)	N-O ₃ ...C ₆ -C- (intralaminar en c)	-C-C ₁ ...O ₄ -N ₂ - (interlaminar)	-N ₂ -O ₄ ...H ₁ -C ₁ (interlaminar)	-N ₂ -O ₄ ...H ₂ -C ₂ (interlaminar)	-N ₃ -O ₃ ...H ₄ -C ₄ (interlaminar)
2.536	2.673	3.151	3.137	2.501	2.653	2.561
-N ₃ -O ₃ ...H ₅ -C ₅ (interlaminar)	-N ₃ -O ₃ ...C ₄ -C ₅ - (interlaminar)	-N ₃ -O ₃ ...C ₅ -C ₄ - (interlaminar)				
2.685	3.170	3.214				

ESTUDIO MAGNÉTICO DE LOS RADICALES NITRONILO NITRÓXIDO.

Ya que se tiene un análisis estructural de los radicales, se inició el estudio magnético de esta familia α -fenilo-nitronilo nitroxidos.

Primeramente se realizaron mediciones de RPE en estado sólido (la muestra en todos los casos fue polvo policristalino), a temperatura ambiente (Figura 37). En la Tabla 8 se muestran los valores del factor g para la señal aguda que aparece ca. 3500 Gauss, obtenidos de los espectros de RPE; estos resultados indican que no existe un acoplamiento espín-orbita ya que es un valor aproximado al del electrón libre (2.002319).

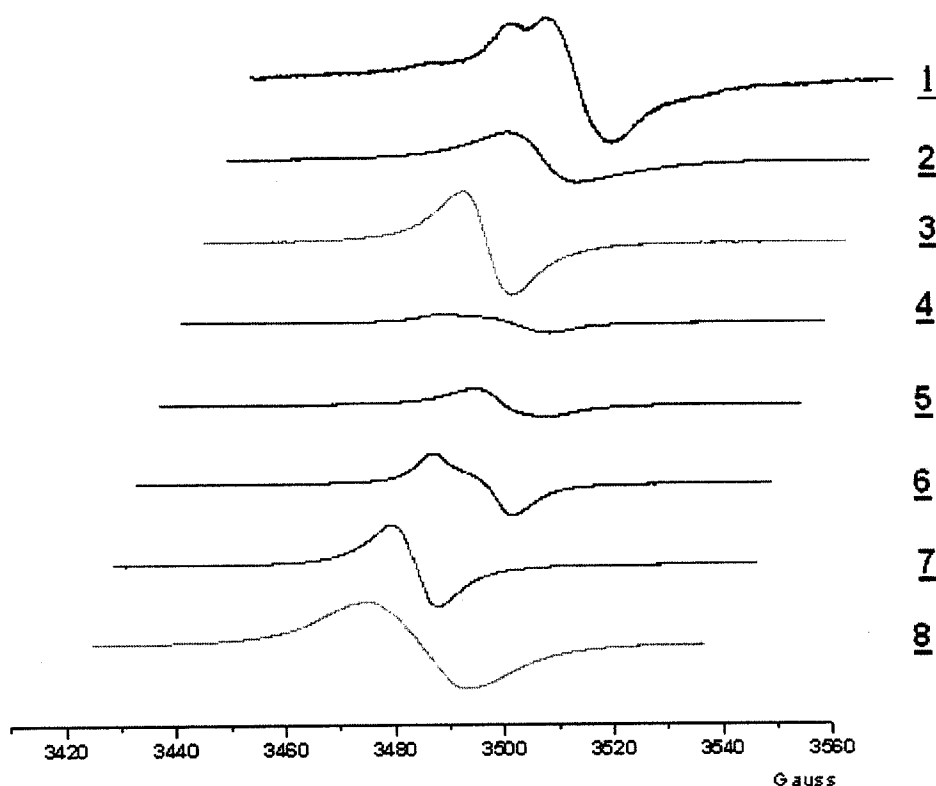


Figura 37. Espectros de RPE obtenidos como polvos policristalinos de los radicales.

Sin embargo, el espectro de RPE para el radical 1 permite la apreciación de desdoblamiento hiperfino debido al espín nuclear del átomo de nitrógeno, $S = 1$; los espectros de los polvos policristalinos de los radicales 4, 5 y 6 indican anisotropía, lo que

puede atribuirse al acoplamiento del momento angular de espín del electrón desapareado con el momento angular orbital inducido.

TABLA 8

Valores del factor g obtenido en muestras policristalinas de los radicales								
Radical	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
Factor g	2.0069	2.0075	2.0077	2.0063	2.0079	2.006	2.0055	2.0054
ΔH_{pp}	11.77	10.64	14.28	10.41	12.81	12.44	10.61	9.65

ΔH_{pp} = ancho de pico a pico.

Se realizó un estudio con 3 disolventes de diferente polaridad: agua, diclorometano y benceno, a temperatura ambiente y a 77 K. Los espectros medidos a temperatura ambiente presentan 5 señales (Figura 38), lo que indica que el electrón desapareado se encuentra deslocalizado en el fragmento O-N-C-N-O; y el valor del factor g y la constante de acoplamiento "a", son isotrópicas; mientras que en los espectros a 77 K ya no aparecen las 5 señales, se presenta una señal parecida a la observada en estado sólido a temperatura ambiente, y esto se debe a que las moléculas cuando se congelan no tienen el movimiento que presentan en solución.

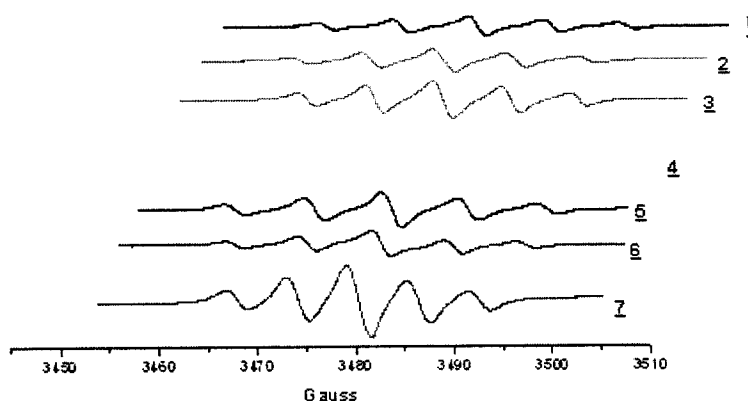


Figura 38. Espectros de RPE de los radicales, disueltos en benceno.

Directamente se obtienen los espectros de RPE valores del g y "a" en los diferentes solventes (Tabla 9), y se puede ver claramente que existe un cambio en función de la polaridad y del tipo de sustituyente presente en el anillo aromático del radical, puede

observarse una tendencia de incremento de “*a*” al aumentar la polaridad del disolvente como consecuencia de la polarización del electrón, en el caso del benceno, un disolvente no polar que no presenta interferencia de algún tipo, mientras que en disolventes polares como el agua se forman enlaces de hidrógeno que se están promediando con las interacciones del radical. Todos los espectros de RPE en solución, se simularon utilizando el programa de Bruker, SIMFONIA con buenos resultados.

De los espectros de RPE se obtuvieron los valores de *g* y “*a*” en los diferentes disolventes (Tabla 9), donde se ve claramente que existe un cambio en función de la polaridad y del tipo de sustituyente presente en el anillo aromático del radical, puede observarse una tendencia de incremento de “*a*” al aumentar la polaridad del disolvente. Para simular los espectros de RPE en solución, fué suficiente utilizar el programa de Bruker SIMFONIA.

TABLA 9

Datos obtenidos de los espectros de los radicales en disolventes de diferente polaridad.

	g^{\bullet}	g°	g^{\diamond}	a^{\bullet}	a°	a^{\diamond}	ΔH_{pp}^{\bullet}	ΔH_{pp}°	ΔH_{pp}^{\diamond}
1	2.0066	2.0066	2.0063	7.66	7.69	8.19	1.80	1.50	0.81
2	2.0067	2.0066	2.0063	7.49	7.66	8.12	2.13	1.42	1.11
3	2.0066	2.0066	2.0064	7.61	7.62	8.12	2.35	1.58	0.80
4	2.0067	2.0066	2.0065	7.45	7.57	8.11	2.50	1.71	1.05
5	2.0066	2.0066	2.0064	7.49	7.59	8.22	1.98	1.75	0.92
6	2.0066	2.0067	2.0064	7.43	7.47	8.07	2.50	1.49	1.10
7	2.0067	2.0067	2.0064	7.28	7.43	8.09	2.36	1.62	1.08
8	2.0067	2.0066	2.0064	7.35	7.57	8.15	2.03	1.55	1.15

• C_6H_6 , $\circ CH_2Cl_2$, $\diamond H_2O$. ΔH_{pp} = ancho de pico a pico.

El programa para simular espectros en solución utiliza el Hamiltoniano:

$$H = g\mu_B B_0 S + aS.I + g_n \mu_N B_0 I$$

Donde aparecen 3 terminos:

interacción de Zeeman electrónica + interacción hiperfina + interacción de Zeeman nuclear

Las simulaciones en solución son de 1er. Orden.

El estudio magnético se apoya en las mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Para obtener el paramagnetismo se corrigieron los datos calculando la corrección diamagnética a partir de las constantes de Pascal,¹²⁵ χ_D : -160.1×10^{-6} uem mol⁻¹ para *o*-vainilla-NIT (**1**) y -180.2×10^{-6} uem mol⁻¹ *m*-vainilla-NIT (**2**), para los isómeros *o*-OH- ϕ -NIT (**3**), *m*-OH- ϕ -NIT (**4**) y *p*-OH- ϕ -NIT (**5**) la corrección es -143.7×10^{-6} uem mol⁻¹, para *p*-CO₂H- ϕ -NIT (**6**) $\chi_D = -143 \times 10^{-6}$ uem mol⁻¹, para *p*-NO₂- ϕ -NIT (**7**) $\chi_D = -145.2 \times 10^{-6}$ uem mol⁻¹, y para ϕ -NIT (**8**) $\chi_D = -152.5 \times 10^{-6}$ uem mol⁻¹.

Los resultados de las mediciones magnéticas indican que en la familia de nitronilo nítróxidos existen diferentes comportamientos magnéticos; primeramente tenemos los isómeros *o*-vainilla-NIT (**1**) y *m*-vainilla-NIT (**2**), en la figura 39 se muestra el χT vs. T para **1**, que es prácticamente una recta. El producto χT disminuye conforme T decrece; mientras que en la gráfica del inverso de la susceptibilidad, se aprecia que no sigue la ley de Curie-Weiss, lo que permite proponer que existen simultáneamente interacciones ferro y antiferromagnéticas, compitiendo en el intervalo de temperatura y se propone el modelo de Heisenberg para una cadena 1D con interacciones ferro y antiferromagnéticas, donde predominan las interacciones antiferromagnéticas.

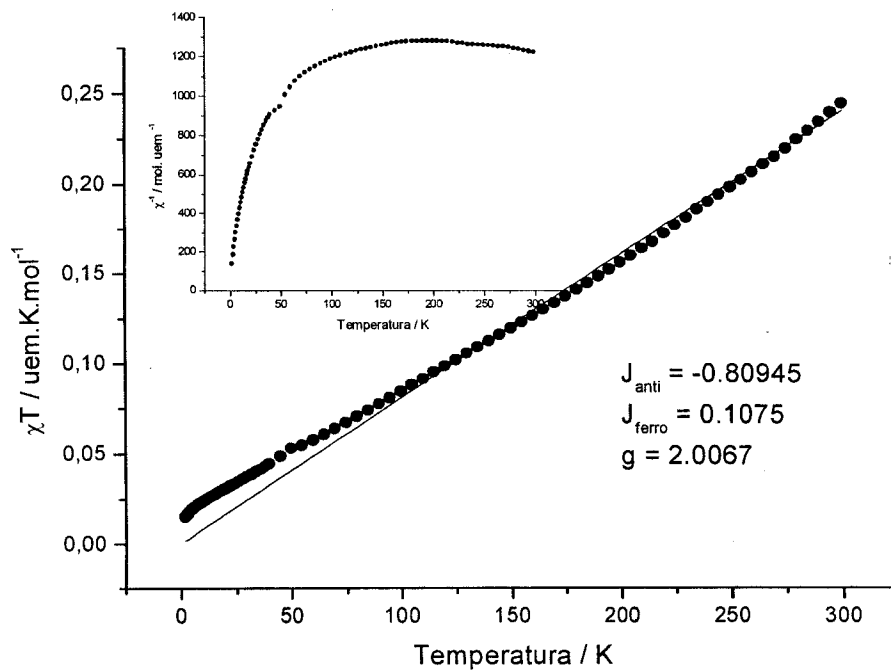


Figura 39. χ vs. T para el radical 1.

Ya que, del empaquetamiento cristalográfico se sabe que se forman enlaces de hidrógeno entre moléculas vecinas a través de $-N-O\cdots H-O-$ y se puede pensar que de esta forma se favorecen las interacciones ferromagnéticas debido a la polarización de espín, y si también se consideran los contactos cortos entre $-N-O\cdots O-N-$ de moléculas vecinas a lo largo de la cadena esto podría explicar un acoplamiento antiferromagnético, dando lugar a la presencia de ambas interacciones. El ajuste del producto χT vs. T del radical 1 se obtuvo con el modelo de cadena alterna de Heisenberg (Ferro / Antiferro), que considera las interacciones de intercambio entre vecinos J_1 y J_2 .

$$H = \sum_{i=1}^N [(J_1 * S_{2i} * S_{2i+1}) + (J_2 * S_{2i} * S_{2i-1})]$$

De donde se deduce que:

$$\chi T = \frac{T * [(AT^3 + BT^2 + CT + D)]}{(T^4 + ET^3 + FT^2 + GT + H)}$$

$$[1 - 2zJ] * [(AT^3 + BT^2 + CT + D)] / (T^4 + ET^3 + FT^2 + GT + H) / (Ng^2\beta^2)$$

Los parámetros A-H se ajustan a una función polinomial

$$X = x_0 + x_1\alpha + x_2\alpha^2 + x_3\alpha^3$$

Coeficientes validos en el intervalo de $2 \leq \alpha \leq 8$				
	x_0	x_1	x_2	x_3
A	1	0	0	0
B	5	0	0	0
C	18.49535656	-6.1326294	1.635404894	-0.114937
D	-1.476022	0.238098	-0.0394290	0.001851
E	5.3195744	-0.25251758	0	0
F	20.12902219	-7.98423527	1.827504022	-0.116829819
G	-2.696851543	2.7164805741	-0.310485224	0.008341925
H	5.1120826687	-2.478242688	0.457077363	-0.02686769

zJ = Interaccion de intercambio intermolecular

Donde se aprecia la dependencia de α , que es el parámetro de alternamiento y se define con $J_{\text{Ferro}}/J_{\text{Antiferro}}$. El ajuste con el modelo descrito se obtuvieron los siguientes valores $J_{\text{Anti}}/k = -0.81 \pm 0.1$ K, $J_{\text{Ferro}}/k = 0.11 \pm 0.008$ K y $g = 2.0067 \pm 0.0002$.

Por otro lado el radical **2**, isómero de **1**, sí obedece la ley de Curie-Weiss (Figura 40), en la curva de χT vs. T al bajar la temperatura el χT disminuye rápidamente indicativo de interacciones antiferromagnéticas.

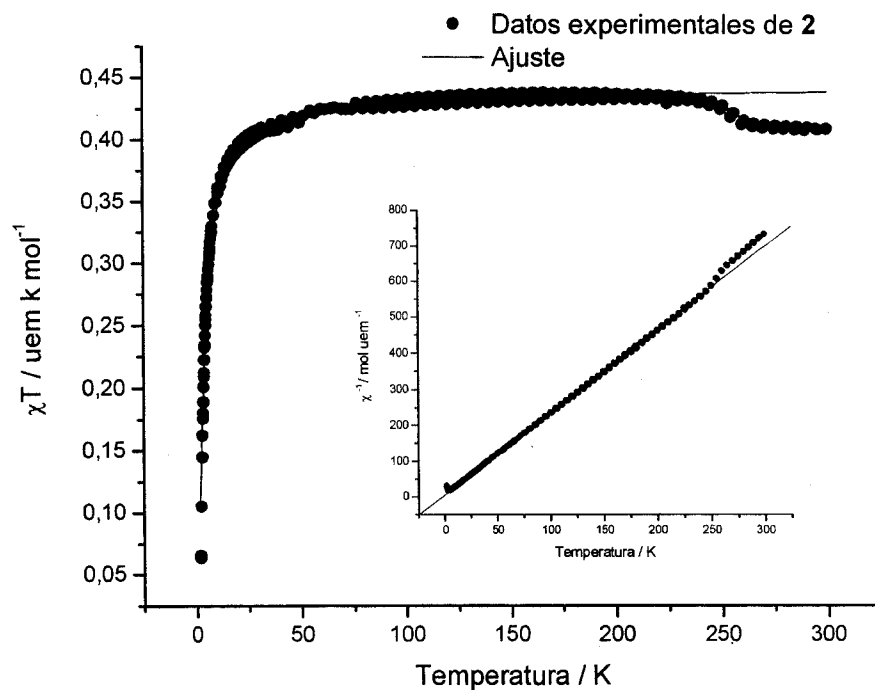


Figura 40. χT vs. T para el radical 2.

Al analizar en empaquetamiento cristalográfico se nota que a lo largo de la cadena están presentes dos contactos entre el anillo aromático y los grupos metilo del anillo imidazol, que se acuerdo a la información bibliografica favorecen el antiferromagnetismo.

El ajuste de la curva de χT vs. T , para el radical 2 se realizó utilizando el modelo de Heisenberg para una cadena lineal isotrópica, con $J/k = -1.61 \pm 0.020$ K y $g = 2.0061 \pm 0.0003$.

$$\chi = (Ng^2\beta^2/kT) * (0.25 + 0.074975x + 0.75235x^2/1 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3)$$

Donde $x = |J|/kT$

En la medición del producto de χT vs. T , en polvo policristalino de 2, se observa a una temperatura cercana a 50 K un pequeño salto, para confirmar que se trataba de un efecto del compuesto se realizaron nuevamente las mediciones, al mantenerse el pequeño salto, sospechamos de una transición de fase magnética. Para confirmar la hipótesis se

realizaron mediciones de capacidad calorífica en función de la temperatura, se utilizaron 3 cristales con un peso total de 3.3 mg., en tal medición se pudo observar un máximo a 2.48 K, y un mínimo en 4.91 K, (Figura 41), la temperatura de Neel por tratarse de un antiferromagneto, o temperatura crítica, para el radical corresponde al máximo de 2.48 K, para este tipo de compuestos resulta poco común una temperatura crítica alta; esta curva no obedece la ley de Debye, debido a anomalías Schottky en la forma λ del pico, como puede apreciarse en el gráfico pequeño de la figura 41, es decir, el pico tipo λ no es totalmente simétrico, debido a la reorientación de los espines.

Se decidió realizar una medición de la capacidad calorífica en función de la temperatura variando el campo magnético externo (Figura 42), conforme aumenta el campo magnético la capacidad calorífica tiende a disminuir, el campo aplicado está abatiendo la temperatura de Neel.

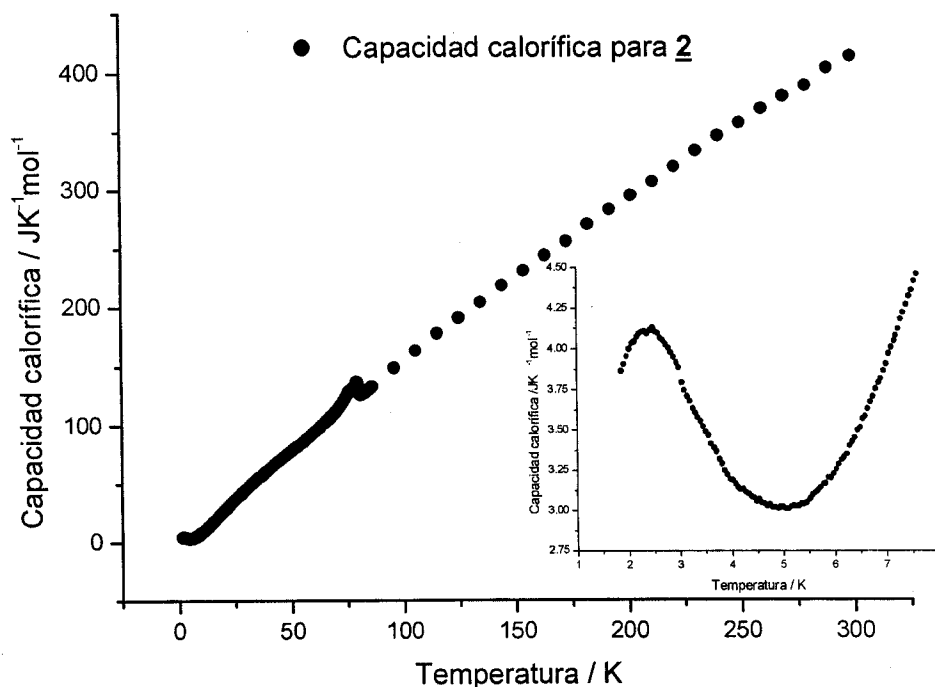


Figura 41. Primera medición de capacidad calorífica, para confirmar que se trata de un efecto de transición de fase.

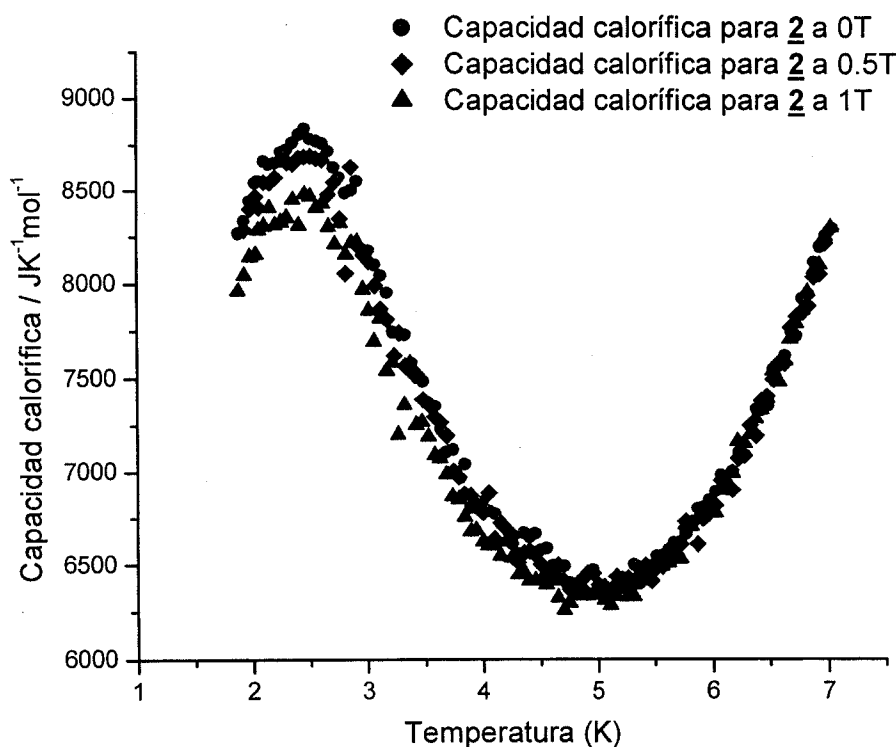


Figura 42. Mediciones de capacidad calorífica vs. Temperatura, a diferentes campos.

La capacidad calorífica de un sistema muestra claramente una transición de fase, es la herramienta más segura para determinar una transición de fase magnética por su sensibilidad a cualquier cambio en el ordenamiento de espín. La transición de fase se ve favorecida en estructuras bi y tridimensionales debido a que las interacciones ocurren a distancias menores que en otro tipo de estructuras.

Las mediciones de magnetización en función de la temperatura de los isómeros *o*-OH- ϕ -NIT (**3**) y *p*-OH- ϕ -NIT (**5**) sugieren interacciones ferromagnéticas (Figuras 43 y 44 respectivamente); mientras que, el isómero *m*-OH- ϕ -NIT (**4**) muestra un acoplamiento antiferromagnético (Figura 45). Los 3 isómeros obedecen la ley de Curie-Weiss, (Ecuación 1), y en la tabla 10 aparecen los valores de la constante de Curie (C) y la constante de Weiss (W), obtenidos del ajuste a la ecuación 1.

$$\chi = C/T - \theta$$

Ec. 1

donde χ es la susceptibilidad magnética.

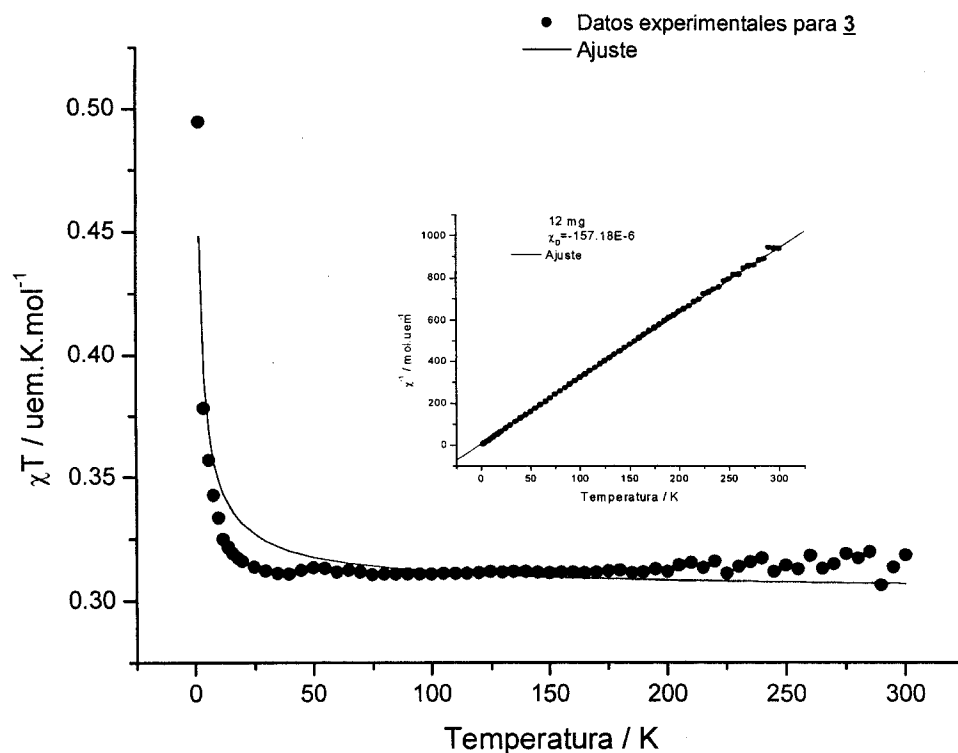


Figura 43. Producto χT vs. T para el radical **3**, la línea sólida indica el ajuste; en el recuadro se observa que sigue la ley de Curie Weiss, con su correspondiente ajuste.

Para el radical *o*-OH- ϕ -NIT (**3**) se consideran las interacciones a lo largo de la cadena como las predominantes y así se obtuvo un buen ajuste al producto de χT vs. T con el modelo de Heisenberg ferromagnético, para $S = \frac{1}{2}$ con $C = 0.30 \pm 0.0015$ uem K mol⁻¹ y $J/k = 0.56 \pm 0.045$ K.

$$\chi T = C * [(1.0 + 5.7979916K + 16.902653K^2 + 29.376885K^3 + 29.832959K^4 + 14.036918 K^5) / (1.0 + 2.7979916K + 7.008678K^2 + 8.6538644K^3 + 4.5743114K^4)]^{2/3}$$

donde

$$K = J/2kT$$

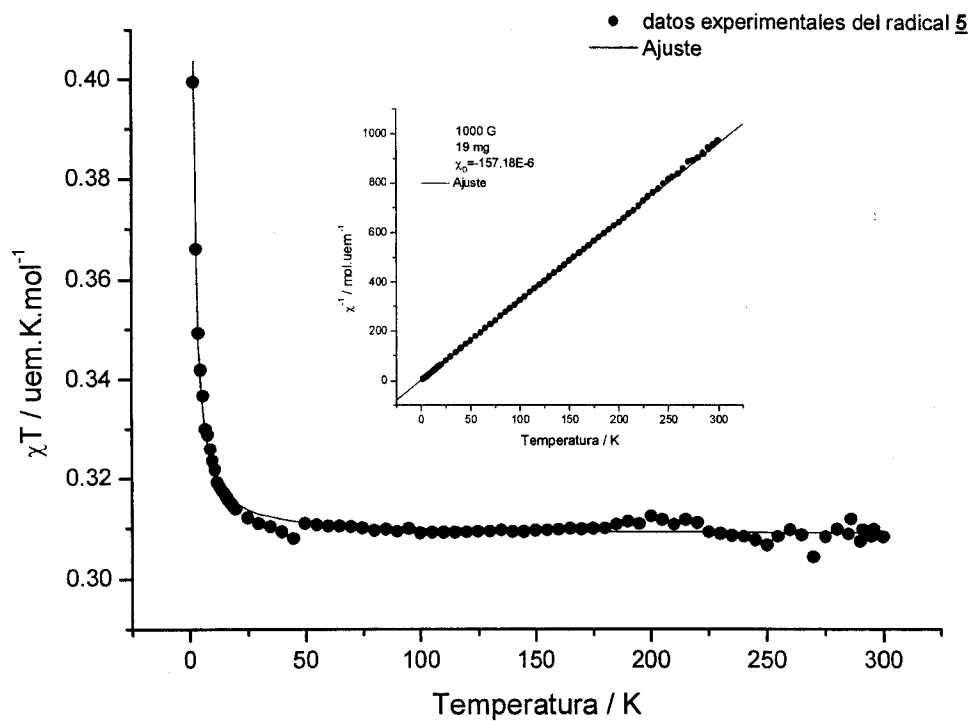


Figura 44. El producto χT vs. T para 5, con el ajuste a los datos experimentales. En el recuadro se grafica $1/\chi$ vs T .

El producto χT vs. T para el radical 5 se ajusta a la ecuación de Heisenberg 1D dando el mejor ajuste con un $J/k = 0.55 \pm 0.0057$ K y $g = 2.0063 \pm 0.0005$.

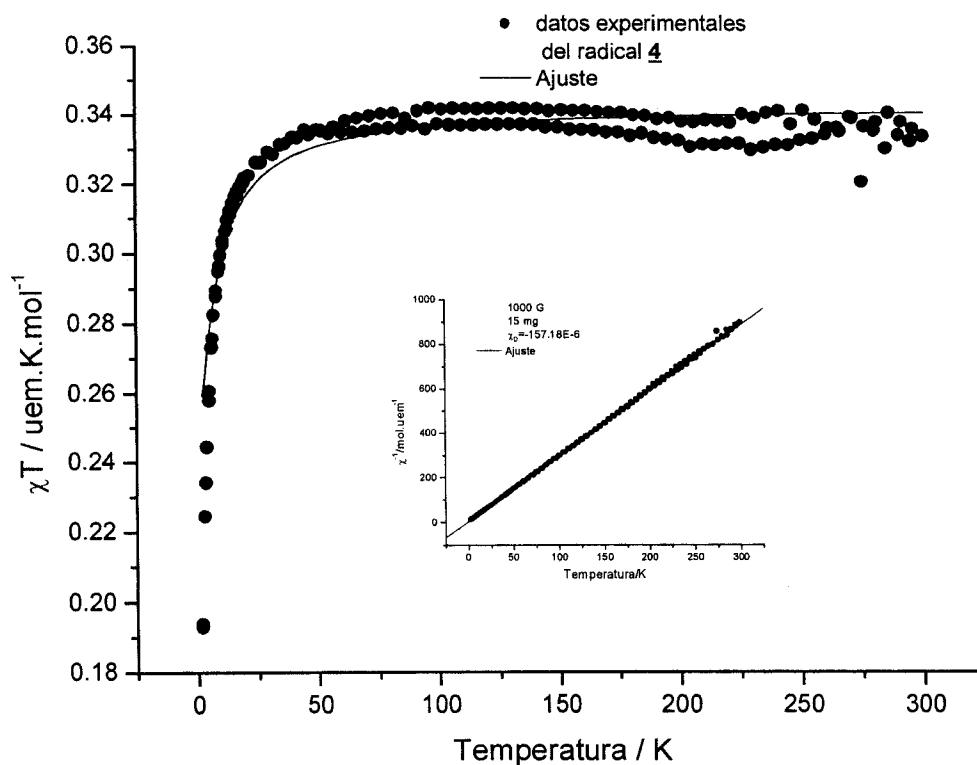


Figura 45. Se grafica χT vs. T y $1/\chi$ vs. T para el radical **4**.

El mejor ajuste para el radical **4** se obtiene con la ecuación de Bleaney-Bowers, con $g = 2.008 \pm 0.0002$ y $J/k = -2.58 \pm 0.22$ K.

$$\chi = (Ng^2\beta^2/kT) * (3 + \exp(-2J/kT))$$

Debido a que del empaquetamiento cristalográfico se sabe que se trata de una estructura bidimensional, y se puede esperar que en los contactos intercadena las distancias sean suficientemente cortas para favorecer una comunicación magnética bidimensional.

Los radicales *p*-CO₂H- ϕ -NIT (**6**) y *p*-NO₂- ϕ -NIT (**7**), también son diferentes en su comportamiento magnético pues a pesar de que ambos tienen un grupo electroatractor en la posición *para* el comportamiento magnético del radical **6** se sugieren interacciones ferro y antiferromagnéticas y el **7** es ferromagnético (Figura 46 y 47 respectivamente).

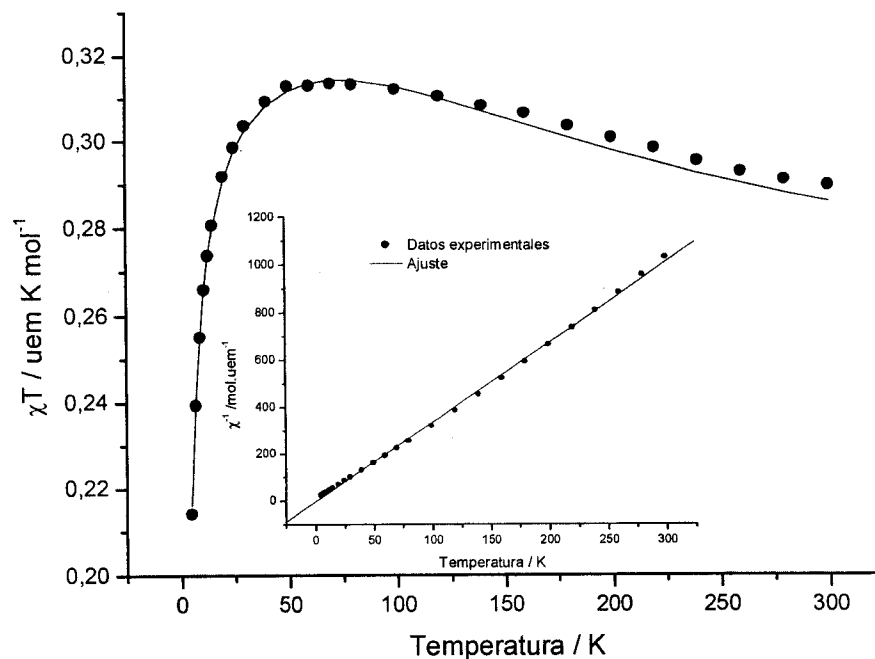


Figura 46. Grafica de $1/\chi$ vs. T y χT vs. T para el radical **6**.

El mejor ajuste para **6** se obtiene con la ecuación

$$\chi_p = 4C/T(3 + \exp(-2J_{\text{FERRO}}/kT)) - 4J_{\text{ANT}}/k$$

donde C = cte. de Curie y k = cte. de Boltzmann

con $J_{\text{ANT}}/k = -3.25 \pm 0.253$ K, $J_{\text{FERR}} = 2.46 \pm 0.0009$ K.

Como se muestra en la curva de la Figura 46, hay un aumento de χT con el aumento de la temperatura hasta 80 K y después de este punto el producto χT disminuye conforme aumenta la temperatura, lo que sugiere interacciones ferro-antiferromagnéticas, debido a interacciones inter- e intra-dímero.

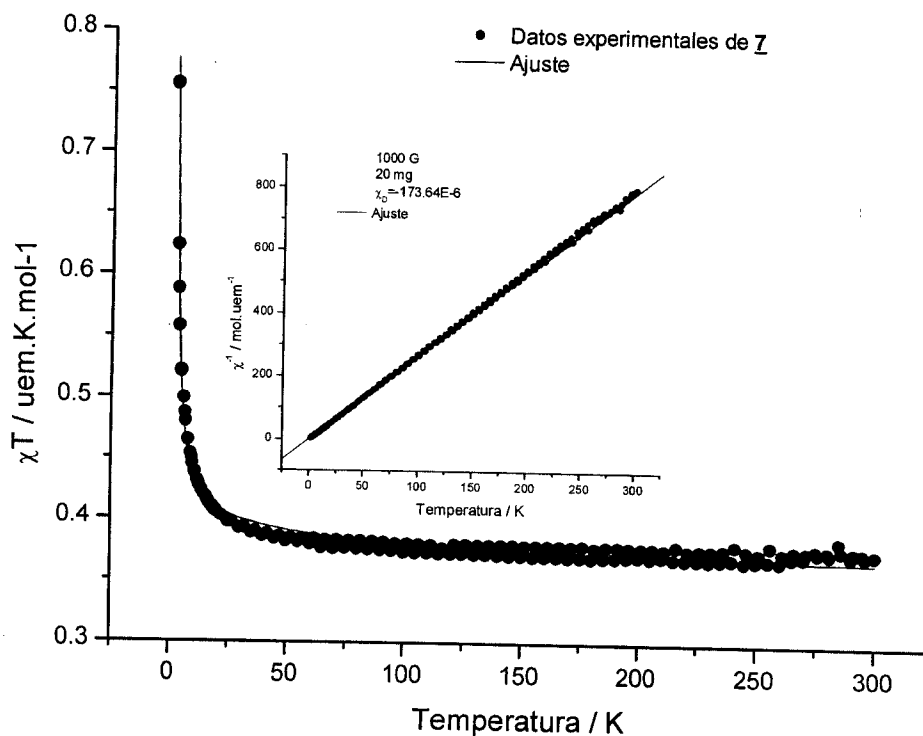


Figura 47. χT vs. T para el radical 7 con el adecuado ajuste.

El radical 7 da el mejor ajuste al modelo de Heisenberg ferromagnético para una cadena lineal, con $J/k = 3.25 \pm 0.0049$ K y $C = 0.35 \pm 0.0510$ uem K mol⁻¹.

$$\chi = C/T * [(1 + 5.7979916x + 16.902653x^2 + 29.376885x^3 + 29.832959x^4 + 14.036918x^5) / (1 + 2.7979916x + 7.008680x^2 + 8.6538644x^3 + 4.5743114x^4)]^{2/3}$$

Donde $x = |J|/kT$

Con excepción de 1 el resto de los compuestos siguen la ley Curie-Weiss, y por lo tanto se conocen los valores de C y θ . Cabe mencionar que θ da una medida de las interacciones intermoleculares, esta información aparece en la tabla 10.

TABLA 10
DATOS OBTENIDOS A PARTIR DE LAS CURVAS DE
MAGNETIZACIÓN

	C (uemKmol ⁻¹)	θ (K)	S	μ _{eff} (MB)	
				a 2 K	a 300 K
<u>1</u>				0.8043	1.4013
<u>2</u>	0.35±0.007	-3.66±0.7	0.48	1.7646	1.4205
<u>3</u>	0.31±0.007	0.54±1.2	0.43	1.9881	1.5961
<u>4</u>	0.34±0.005	-0.39±0.8	0.46	1.2444	1.6474
<u>5</u>	0.31±0.003	0.43±0.5	0.43	1.78706	1.5699
<u>6</u>	0.30±0.02	1.49±.02	0.44	1.3089	1.5236
<u>7</u>	0.37±0.004	1.42±0.6	0.49	2.4578	1.7299

El espín de los compuestos se calculó utilizando la Ec. 2. Para todos los compuestos se obtuvieron valores cercanos a 1/2, estos sistemas presentan un momento magnético efectivo (μ_{eff}) que varía entre 1.40-1.73 MB a 300 K, mientras que a la temperatura de 2 K el μ_{eff} varía entre 0.80-2.46 MB.

$$C = (N\mu_B^2 g^2)S(S+1) / 3k_B \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde C = Constante de Curie

N = Número de avogadro = 6.023E23 mol⁻¹

μ_B = Magnetón de Bohr = 9.274E-21 erg.G⁻¹

k_B = Constante de Boltzmann = 1.3807E-16 erg K⁻¹

Con el estudio realizado a la familia de radicales, se establece que los compuestos 1 y 2, son los únicos que tienen dos sustituyentes en el anillo aromático, y son de un interés especial por algunas características significativas en su comportamiento magnético. El radical 1 presenta un comportamiento magnético que no se ha reportado para este tipo de

compuestos, el gráfico de $1/\chi$ vs. T no obedece la ley de Curie-Weiss, la curva de χT vs. T muestra que se trata de un radical con interacciones tanto ferro como antiferromagnéticas, y el modelo Heisenberg para una cadena alterna 1D da un buen ajuste, aunque el análisis cristalográfico indica que se trata de una estructura 3D, sin embargo la competencia de las interacciones en el intervalo de temperatura favorecen el antiferromagnetismo a lo largo de una cadena.

De acuerdo a los resultados de las mediciones magnéticas para el radical **2** se aprecia un comportamiento antiferromagnético, con un buen ajuste al modelo antiferromagnético de una cadena lineal isotrópica, sin embargo en la curva de χ vs. T de 2 a 4 K el valor de la susceptibilidad aumenta al incrementarse la temperatura, después de este máximo disminuye conforme la temperatura se incrementa, lo que sugiere una transición de fase. El producto de χT vs. T deja ver otro indicativo de transición de fase magnética, y cuando se obtienen las mediciones de capacidad calorífica, se apreció la existencia de una transición de fase magnética a 2.48 K, algo que no muestra ningún radical fenilo nitronilo nitróxido previamente descrito, ya que este tipo de radicales presentan transiciones de fase menores a 1 K,^{126a} en la literatura se reporta el radical BABI con una transición de fase a 1.7 K y también es un antiferromagneto, el análisis cristalográfico indica que se trata de láminas bidimensionales formando una estructura 3D;^{126b} en el análisis cristalográfico del radical **2**, se encontró un empaquetamiento bidimensional. Esto permite comparar dos compuestos que, aunque diferentes estructuralmente, son muy semejantes magnéticamente y el hecho que ambos tengan una temperatura de Neél cercana a 2 K, se atribuye a que los espines se ordenan a una distancia relativamente corta. Las mediciones obtenidas con RPE en los diferentes disolventes claramente muestran que la posición de los sustituyentes en el anillo aromático en los isómeros **1** y **2** influyen directamente en los resultados, y es fácil de detectar, ya que, al encontrarse el grupo -OH en posición orto y formando enlaces de hidrógeno con el disolvente polar, “ a ” es mayor.

Varios de los radicales que utilizamos en la realización del presente trabajo ya se habían descrito en la literatura, pero los objetivos del proyecto requieren su síntesis y caracterización, para que de esta manera pueda apreciarse que los sustituyentes en el anillo de benceno favorecen el ferromagnetismo, y con los resultados obtenidos se realizó una

comparación de lo reportado en la literatura con nuestros resultados. El tipo de sustituyente permite que el radical reaccione en diferente proporción con sales metálicas.

Para el radical **3** reportan un enlace intramolecular fuerte O-H \cdots O-N de 1.519 Å y un ángulo O-H-O de 163.5°, ¹⁵ los datos que nosotros obtenemos del análisis cristalográfico son un ángulo de 160.33°, y un enlace intramolecular de 1.572 Å, y también observamos empaquetamiento tridimensional. Magnéticamente nosotros sintetizamos un radical ferromagnético, tal y como se había descrito previamente observamos comportamiento ya mencionado. En la literatura no se encontró información sobre el ajuste de la susceptibilidad por algún modelo matemático; nosotros ajustamos la curva de χT vs. T con Hamiltoniano de Heisenberg isotrópico ferromagnético dando el mejor ajuste con $C = 0.30 \pm 0.0015$ uem K mol⁻¹ y $J = 0.56 \pm 0.045$ K

El isómero **4**, es antiferromagnético y tiene enlaces de hidrógeno intermolecular formando dímeros, sin embargo cada dímero se ensambla formando láminas bidimensionales, concordando con lo reportado en la literatura. ¹⁵ No se tiene información del ajuste de χT vs. T por algún modelo, nosotros utilizamos el modelo de Bleaney-Bowers con $g = 2.008 \pm 0.0002$ y $J/k = -2.58 \pm 0.22$ K.

El isómero **5**, es un compuesto ferromagnético, ya que obedece la ley de Curie-Weiss con un valor de $C = 0.379$ uem K mol⁻¹ y $\theta = +0.8$ K, se ajustó el producto de χT vs. T con el modelo de Heisenberg 1-D, obteniendo $J/k = 0.49$ K, ¹⁶ en nuestro caso el radical ferromagnético arroja los valores de $C = 0.313$ uem K mol⁻¹ y $\theta = 0.43$ K, también se ajusta al modelo Heisenberg 1-D, con $J/k = 0.55 \pm 0.0057$ K.

Los estudios de RPE que aparecen reportados son en disolución, con disolventes de diferente polaridad (benceno, agua); a mayor polaridad la constante hiperfina isotrópica a incrementa, claro que también influye el sustituyente, en función de los enlaces de hidrógeno que existan. El disolvente es considerado como una perturbación de la estructura electrónica en el grupo -NO; en presencia de un disolvente polar se incrementa la densidad de espín en el átomo de nitrógeno. También se observa que el valor de g decrece con el aumento de la polaridad del disolvente.

El amplio estudio del radical **7**, nos permite hacer una comparación más detallada, de las 4 fases conocidas del radical **7**. Nosotros sintetizamos la fase γ , que corresponde a un sistema triclinico $P-1$, con una estructura bidimensional, en lo que, se forman láminas

perpendiculares. De estudios de RPE se obtuvo $g \approx 2.01$,⁷ muy cercano al obtenido en nuestro caso, $g = 2.0055$. Los parámetros del ajuste de Curie-Weiss descritos son $C = 0.38 \pm 0.01$ uem K mol⁻¹ y $\theta = 2.4 \pm 0.6$ K,²⁵ mientras que, nuestros resultados fueron $C = 0.37 \pm 0.004$ uem K mol⁻¹ y $\theta = 1.42 \pm 0.6$ K. En la literatura el mejor ajuste de la curva de χT vs. T se obtuvo con el modelo de Heisenberg 1-D con $J/k = 4.3$ K,⁷ nosotros obtenemos con el mismo modelo $J/k = 3.25 \pm 0.0049$ K.

En varios casos se habla estructuralmente de bidimensionalidad, sin embargo el ajuste magnético se hace a un modelo unidimensional, esto se atribuye básicamente a que se forman láminas gracias a enlaces de hidrógeno o interacciones fuertes, pero los contactos entre cadena y cadena son débiles de tal manera que no contribuyen magnéticamente.

De la familia de radicales sintetizados, existe otro más del cual ya se tiene información en la literatura,¹² el radical **6**, en el que se forman estructuras diméricas por enlaces de hidrógeno intermoleculares formando cadenas y creando una estructura bidimensional ya que cada cadena tiene interacciones con cadenas vecinas, el producto de χT vs. T indica la presencia de interacciones antiferromagnéticas intermoleculares, se han realizado ajustes con el modelo dimérico debido a que forma dímeros mediante enlaces de hidrógeno; también el de cadena ya que cada dímero se comunica a otro dímero que se encuentra perpendicular y así forman cadenas; el modelo de red cuadrada bidimensional se aplica ya que cada 4 pares de dímeros forman una red cuadrada, y al parecer se obtiene un mejor ajuste con el modelo de Bonner-Fisher para cadenas antiferromagnéticas,¹²⁷ lo que significa que los diferentes ajustes para el mismo compuesto esta en función de la cantidad y tipo de interacciones que se consideraron, en el caso del radical sintetizado por nosotros presenta un comportamiento antiferromagnético por debajo de 80 K, por arriba de esta temperatura el comportamiento es ferromagnético, ajustándose bien al modelo dimérico pero considerando los dos tipos de las interacciones ferro /antiferromagnéticas.

De esta familia de radicales se observa una variedad de comportamientos magnéticos, pero la base de comparación es el radical fenilo-nitronilo nitóxido, **8**, es decir sin sustituyentes en el anillo aromático, del que también obtuvimos la estructura de rayos X, como se muestra en la Figura 48, con un ángulo de torsión de 30.41°, mientras que el reportado es de 30°. Las mediciones magnéticas para el radical **8** indican que predominan las interacciones antiferromagnéticas; es decir, al comparar el comportamiento de **8** con el

resto de los miembros de esta familia, puede notarse que el tipo de sustituyente y su posición en el anillo aromático juega un papel muy importante en el comportamiento magnético de los compuestos. Como puede notarse en los resultados magnéticos, los sustituyentes en el anillo aromático favorecen el comportamiento ferromagnético.

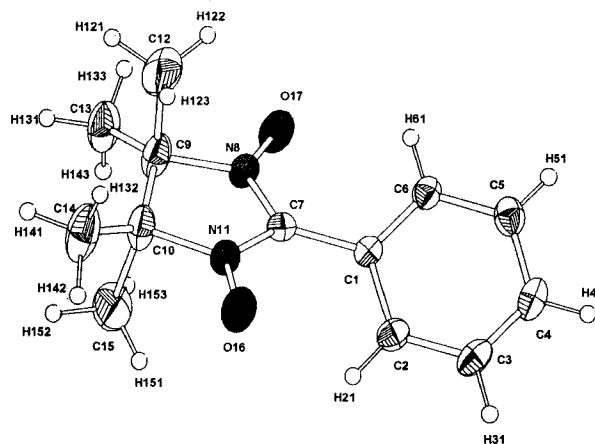


Figura 48. Estructura de rayos X para el radical fenilo-nitronilo-nitróxido.

Hasta el momento se tiene catalogado el comportamiento de la familia α -(fenilo) nitronilo nítróxido, la siguiente etapa consiste en emplear el cúmulo $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ (**9**), Mn_{12}OAc , ya reportado y muy estudiado en la literatura; con la finalidad de sustituir los iones acetato por especies radicalares; El proceso se llevó acabo con el radical *p*- CO_2H -fenilo-NIT (**6**), logrando desplazar 10 de los 16 acetatos.

HERRAMIENTAS DE APOYO EN LA CARACTERIZACIÓN DEL $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{p-CO}_2\text{-}\phi\text{-NIT})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Mn_{12} -rad

Para ayudar a la caracterización se utilizó el espectro de infrarrojo (Tabla 11) y tomando como apoyo el análisis elemental se propone la estructura $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{p-CO}_2\text{-}\phi\text{-NIT})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Mn_{12} -rad (**10**).

Tabla 11

Asignación de señales atribuidas a los grupos funcionales característicos (cm^{-1}).

	-C=O	-C-H	-C=N	-C-N	-N-O	C=C	O-H	M-O
6	2981(m) 1708(f) 1392(f)	2497(m) 1448(m) 775(m)	1609(m)	1263(f)	1347(f)	1541(m)		
9	2934(d) 1709(m) 1334()	1451(s) 713(m)					3599(m) 3334(m)	409(m)
10	2982(m) 1704(f) 1392(f)	2496(d) 1412(m) 758(m)		1265(d)	1363(f)	1450(m)	3447(m)	426(m)

CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DEL $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{p-CO}_2\text{-}\phi\text{-NIT})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Mn_{12} -rad

Dado el interés por conocer el comportamiento magnético, primeramente se obtuvo el espectro de RPE (a temperatura ambiente) en el polvo policristalino.

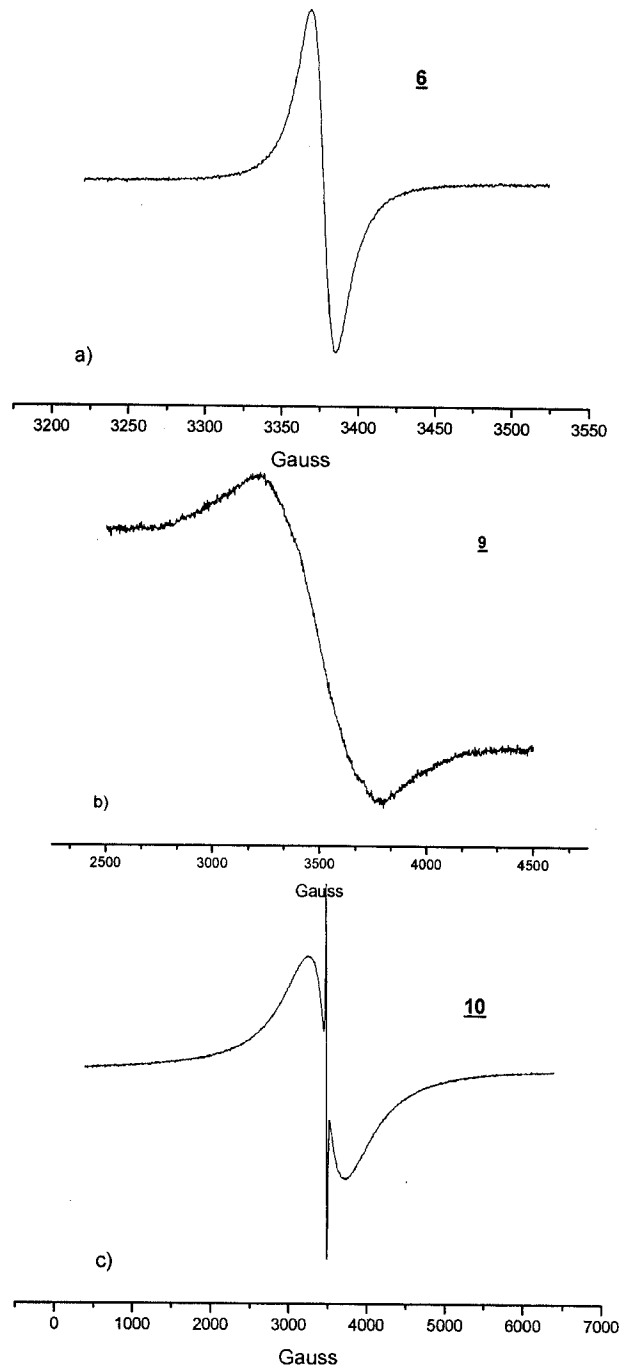


Figura 49. Espectros de RPE en forma de polvo para materias primas y producto, 6: radical puro, 9: $Mn_{12}OAc$, 10: Mn_{12} -rad .

Se observa un espectro con una señal aguda y una envolvente ancha, indicativo de que coexisten radicales y manganeso en el compuesto (Figura 49c), donde el ancho de pico a pico (ΔH_{pp}) para el cúmulo **9** es de 579 Gauss y un $g = 2.001$, Figura 49b, y el radical puro tiene un $\Delta H_{pp} = 17$ Gauss y $g = 2.006$, Figura 49a; el compuesto Mn_{12} -rad, **10**, sintetizado a partir de los dos compuestos anteriores tiene un $\Delta H_{pp} = 474$ Gauss atribuido al manganeso y la señal aguda en el centro del espectro corresponde al radical con un $\Delta H_{pp} = 17$ Gauss y $g = 2.006$, Figura 49c, es decir, que el ΔH_{pp} del Mn_{12} -rad (**10**) es menor 105 Gauss en relación al compuesto $Mn_{12}OAc$ (**9**), esto indica que hay interacción entre los iones de manganeso y los radicales.

También se obtuvo el espectro a 5.5 K para el compuesto **10** (Figura 50) donde se aprecia un sexteto evidencia del desdoblamiento hiperfino debido al espín nuclear del manganeso $I = 5/2$, donde el valor de " a " = 96 Gauss. Al hacer las mediciones de RPE en disolución se observa únicamente la señal correspondiente al radical, lo que muestra que la señal de los 12 manganesos se debe a interacciones en el estado sólido, es decir que en estado líquido existe una dilución magnética.

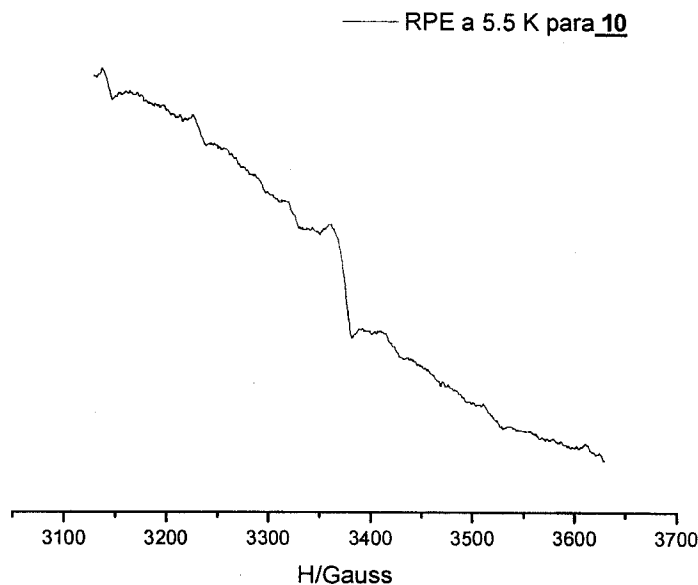


Figura 50. RPE medida a 5.5 K para el Mn_{12} -rad.

Las correcciones diamagnéticas son $-1,938 \times 10^{-6}$ uem mol⁻¹ para el Mn₁₂-rad y -906×10^{-6} uem mol⁻¹ para el Mn₁₂OAc. El producto χT en función de la temperatura indica que el compuesto **10** es un antiferromagneto, se calculó el valor de las constantes de Curie y Weiss (26 uem K mol⁻¹ y -25 K respectivamente, Figura 51, mediante un análisis de regresión lineal.

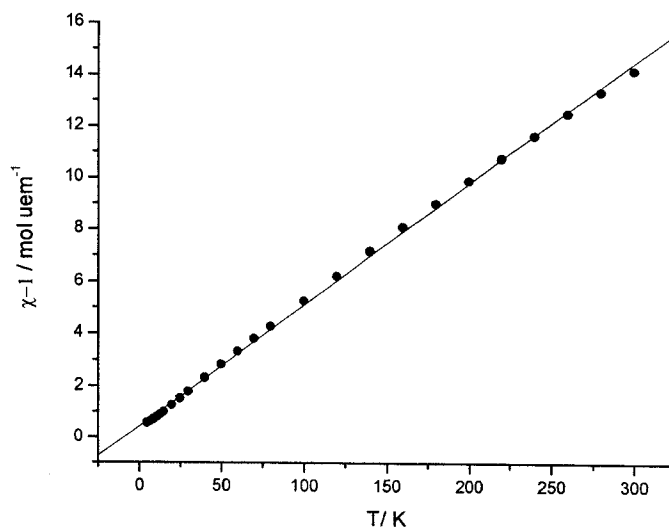


Figura 51. El producto $1/\chi$ vs. T para el compuesto **10** ajustado a la ley de Curie-Weiss, la línea ● representa los datos experimentales y la línea roja es el ajuste.

El radical puro (Figura 52) muestra un comportamiento ferro/antiferromagnético, mientras el Mn₁₂OAc presenta un comportamiento típico de un imán unimolecular, es claro que el radical no magnificó el comportamiento de IUM en el compuesto **10**, sin embargo el Mn₁₂-rad presenta ciertas características interesantes, en el gráfico 49 se observa que el compuesto **9** a temperatura ambiental tiene $\chi T = 17.43$ uem K mol⁻¹, un valor mucho menor al esperado para iones totalmente desacoplados (32 uem K mol⁻¹), y **10** tiene $\chi T = 25.7$ uem K mol⁻¹, un valor por debajo al esperado para especies que no interactúan (35.5 uem K mol⁻¹). Puede apreciarse cómo al incrementar la temperatura el acoplamiento antiferromagnético entre los iones de manganeso y los radicales nitronilo nitróxido

aumenta; a 20 K el cúmulo 9 muestra un máximo (48.2 uem K mol⁻¹) seguido de un decremento, esto se debe al desdoblamiento de campo cero, a la misma temperatura el Mn₁₂-rad tiene un valor de 14 uem K mol⁻¹ muy cercano al esperado para un acoplamiento antiferromagnético con S = 5 (15 uem K mol⁻¹). Se obtuvo la magnetización reducida medida a diferentes campos (Figura 53). Se observa que las curvas a isocampos no se superponen por lo que el compuesto debe presentar un desdoblamiento de campo cero, el mejor ajuste a la función de Brillouin (Ec. 3) se presenta para un espín S = 6, de los datos a 50 K Gauss (medidas hechas en el intervalo 2-30 K), esto parece indicar que hay una mezcla del estado basal con los estados excitados.

$$B_s(y) = [(2S + 1)/2S] \coth\{[(2s+1)/2S]y\} - 1/2 S \coth(1/2S)y \quad \text{Ec. 3}$$

Donde: $y = g\beta SH/kT$

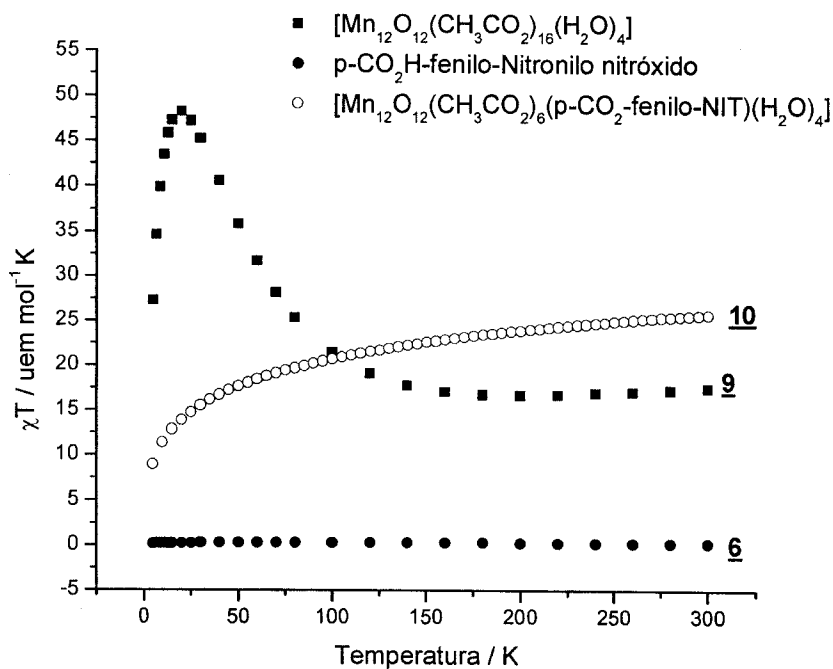


Figura 52. Producto χT vs. T para las materias primas y el producto final

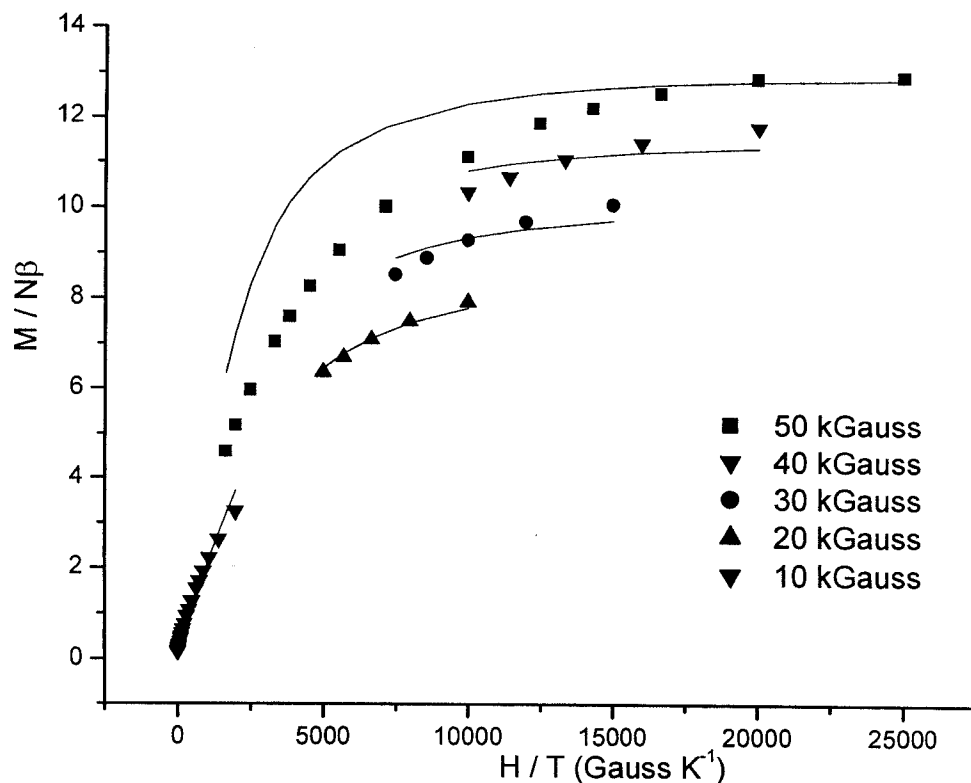


Figura 53. Mediciones experimentales de la magnetización reducida a diferentes campos, las líneas sólidas corresponden al ajuste con la ecuación de Brillouin.

La curva de magnetización en función del campo (Figura 54), permite observar que el $Mn_{12}OAc$ presenta un escalonamiento que se asocia al tunelaje cuántico resonante, el Mn_{12-rad} presenta una curva en forma de S elongada, es decir desaparece el campo coercivo.

El Mn_{12-rad} es una especie sintetizada a partir del $Mn_{12}OAc$, logrando desplazar 10 de los iones acetato por el radical, las características magnéticas se modifican ya que el Mn_{12-rad} es un compuesto con interacciones antiferromagnéticas, donde los radicales disminuyen el tunelaje cuántico resonante. Existen en la literatura compuestos donde se agregan radicales nitronilo nítróxido como el caso del $(m-MePi-NIT)^+$ $[Mn_{12}O_{12}(O_2C\phi)_{16}(H_2O)_4]$,¹¹⁸ donde el radical se encuentra fuera de la primera esfera de

coordinación, es decir que actúa como un contraión y de esta forma las características siguen siendo iguales a las del $Mn_{12}OAc$, pero en el caso del compuesto **10** no ocurre de la misma manera, pues los radicales que se encuentran en la primera esfera de coordinación y los enlaces ocurren a través del grupo carboxilo y no por oxígeno del grupo $-N-O$.

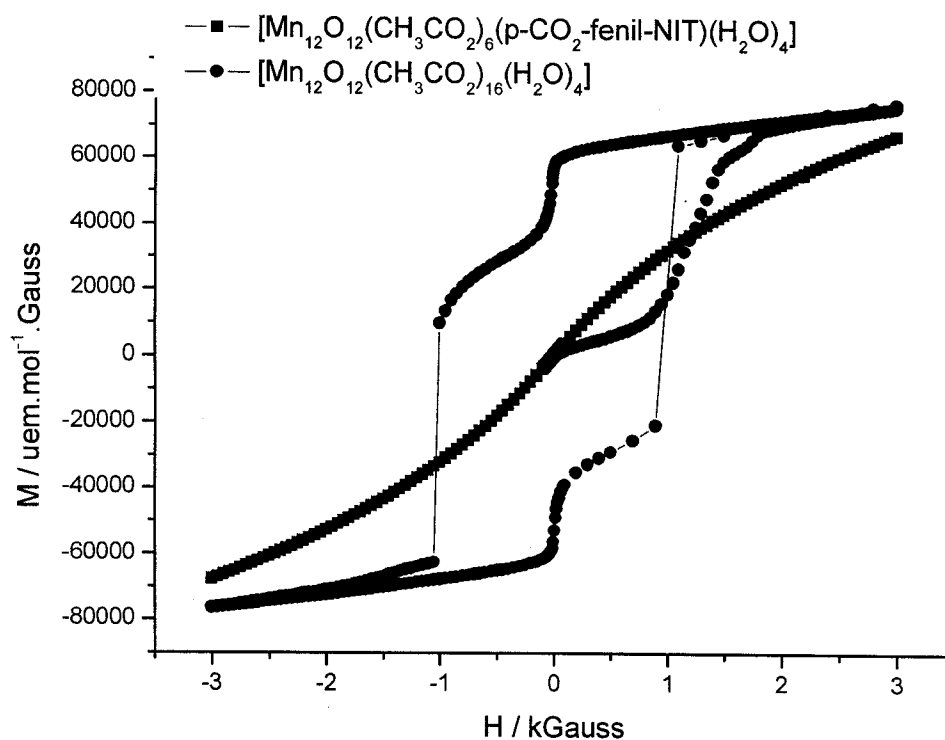


Figura 54. Magnetización en función del campo para el $Mn_{12}OAc$ y el $Mn_{12}(p-CO_2\text{-fenilo-NIT})$.

COMPUESTOS OBTENIDOS A PARTIR DE SALES METÁLICAS CON RADICALES α -FENILO-NITRONILO NITRÓXIDO

Otro de los objetivos de este proyecto es estudiar la interacción de los radicales orgánicos con sales de iones metálicos de transición. Una manera de lograr complejar iones metálicos con radicales nitronilo nitróxido es utilizando sales metálicas con grupos que favorecen la acidez y de esta manera lograr la reacción metal-radical.

En este proyecto se decidió trabajar con $\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mn}(\text{hfac})_2$, los 3 iones metálicos en un estado de oxidación +2; y con el objetivo de obtener compuestos del tipo metal-radical, utilizamos los 7 radicales fenilo sustituidos que se sintetizaron y caracterizaron previamente. En el esquema 6 se muestran los radicales que reaccionaron con los iones metálicos. No todos los radicales permitieron sintetizar nuevos compuestos.

En la Figura 55 se propone la reacción que ocurre entre el $\text{Mn}(\text{II})(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con los radicales **1**, **6**, **7**, que son los tres radicales que reaccionaron con la sal metálica. Mientras que el $\text{Co}(\text{II})(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ reaccionó únicamente con el radical **1**, Figura 56. Y el $\text{Cu}(\text{II})(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dió un producto del tipo metal-radical utilizando los radicales **1**, **2**, **5**.

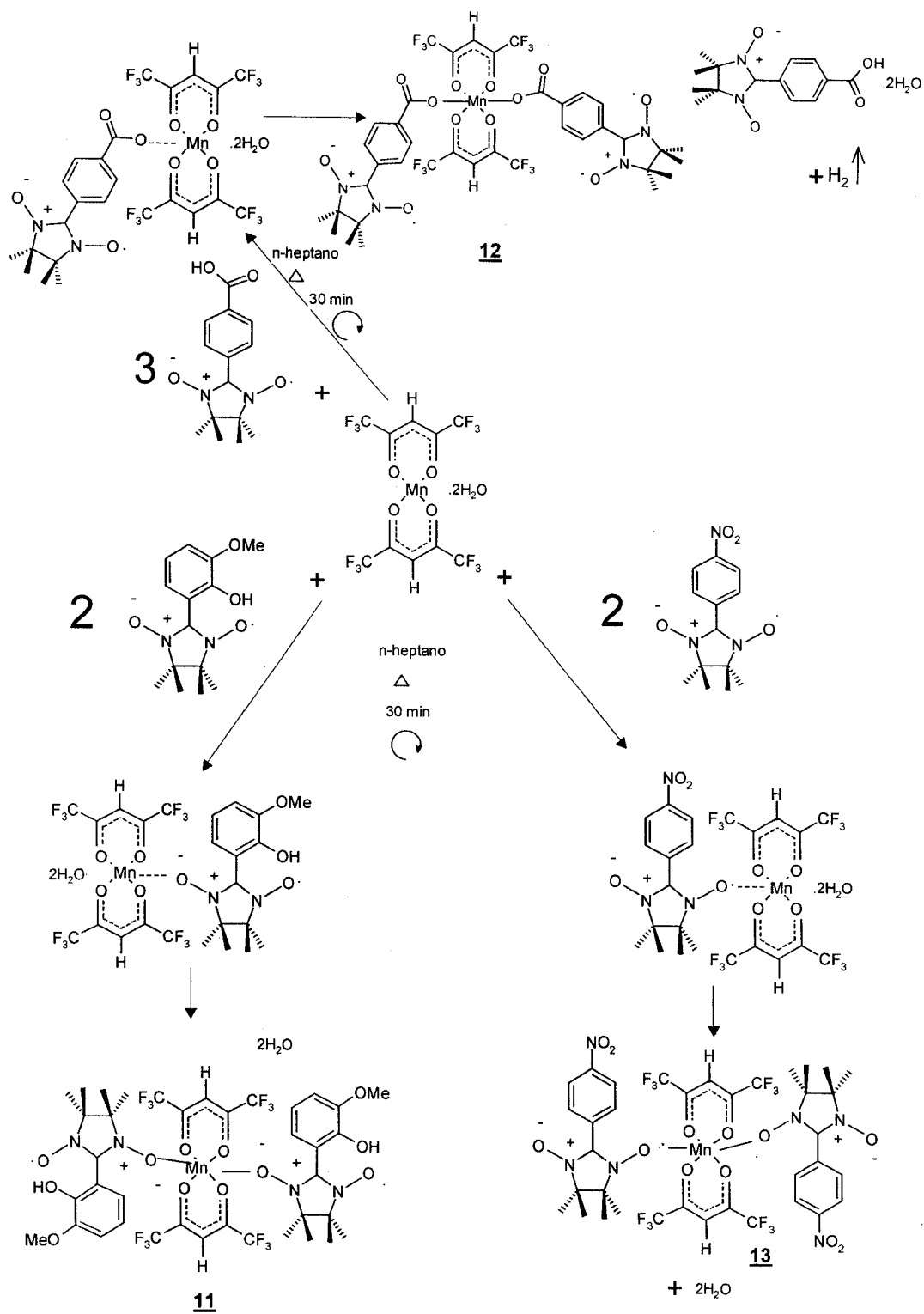


Figura 55. Propuesta de síntesis de los compuestos de Mn(II) con los radicales α -fenilo-nitrilo nitroxido.

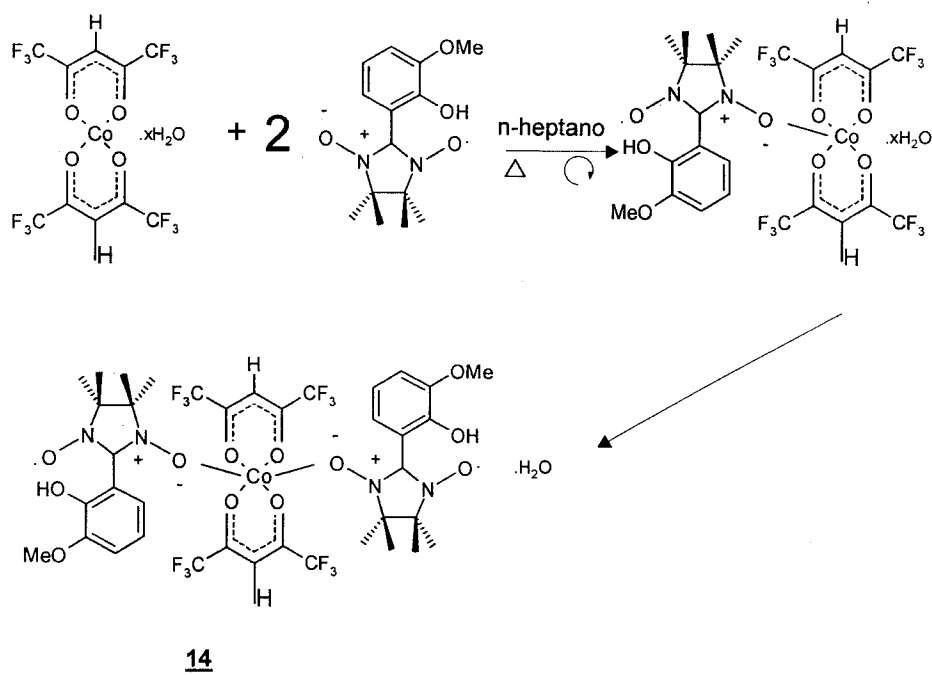


Figura 56. Síntesis del único compuesto de cobalto.

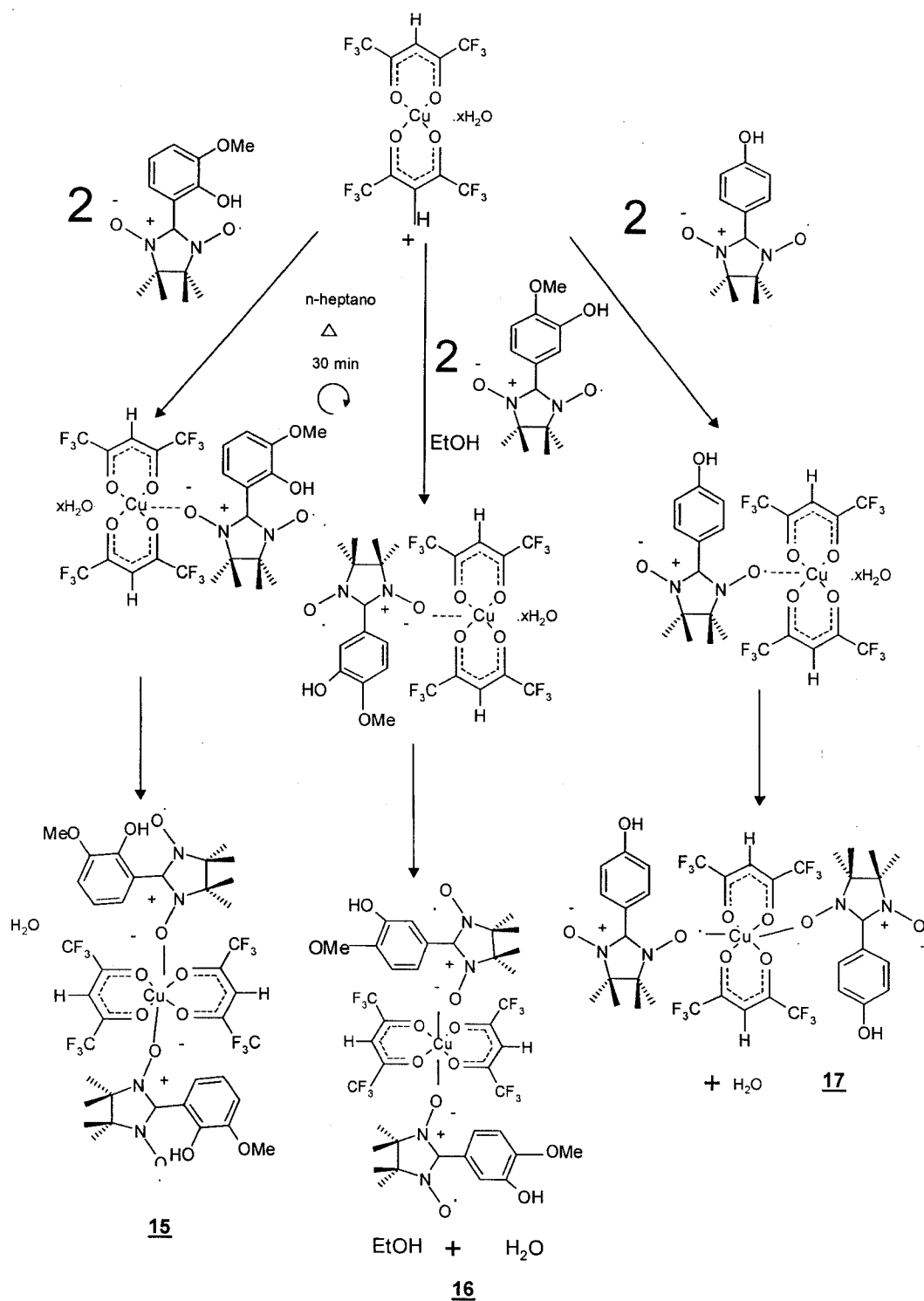


Figura 57. Representación esquemática de la reacción entre los iones de Cu(II) y los radicales nitronitronilo.

CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS

Los compuestos obtenidos se caracterizaron por espectroscopía infrarroja, en la tabla 12 se muestran las señales características atribuidas a los grupos principales en el infrarrojo, es la primera evidencia de que los compuestos mencionados tienen en su estructura metales enlazados a radicales, ya que se encuentran señales atribuidas al grupo –N-O del radical y como puede apreciarse en la tabla 12 la señal que aparece entre 500 y 580 cm^{-1} se atribuye al enlace metal-oxígeno (del grupo –N-O).

TABLA 12

De IR se presentan las señales atribuidas a los grupos funcionales(cm^{-1})								
	O-H-	-C=O	-C-H	-C=N	-N-O	-C=C-	M-O	O-C-O
11	3429(m)	2941(d)	1443(d), 791(d)	1258(f)	1345(d)	1558(d)	583(d),397(m)	
12	3276(f)	2968(d), 1375(f)	1425(d)7 94(m)	1256(f)	1332(d)	1599(f)	581(m),460(d)	880
13	3372(m)	2981(d)	1442(m), 795(m)	1253(f)	1346(f)	1506(m)	582(m), 423(d)	
14	3364(f)	2994(m)	1423(d)	1257(f)	1324(d)	1526(d)	588(m)	
15	3427(m)	2930(d)	1458(m), 794(d)	1258(f)	1345(d)	1525(d)	586(m),352(m) ,316(m)	
16	3236(m)	2968(m)	1460(m) 792(m)	1252(f)	1326(d)	1534(d)	503(f), 346 (m)	
17	3422(m)	2970(d)	1425(d)	1262(f)	1312(d)	1654(m)	556(d), 352(d)	804(d)

Los 7 complejos sintetizados también se analizaron por espectroscopía UV-Vis, en el apéndice se muestran los espectros. En la tabla 13 se presentan las transiciones electrónicas para cada uno de los compuestos, en todos los casos presentan una señal fuerte entre 305 y 350 nm que se atribuye a una transición por transferencia de carga

intramolecular (Figura 58). En la región visible, cercana a 600 nm se presenta una absorción atribuida a una transición $n-\pi^*$,^{78, 95, 128} corroborando la presencia de enlaces M(II)-O-N-, (M = Mn, Cu, Co).

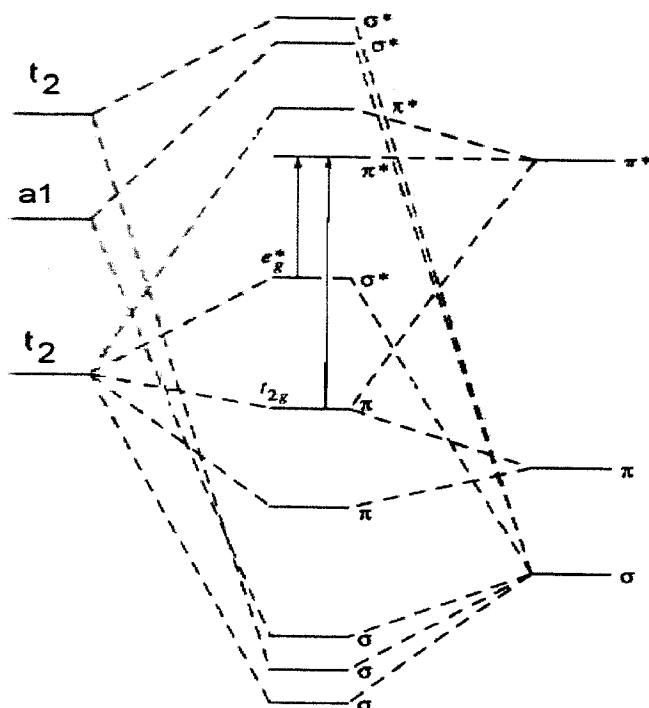


Figura 58. Diagrama de orbitales moleculares (OM) indicando las transiciones por transferencia de carga.

TABLA 13
TRANSICIONES ELECTRÓNICAS CON LOS VALORES DE LOG ϵ , PARA LOS
COMPUESTOS METÁLICOS.

<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>							
$\lambda(\text{nm})$	$\log \epsilon$	$\lambda(\text{nm})$	$\log \epsilon$	$\lambda(\text{nm})$	$\log \epsilon$	$\lambda(\text{nm})$	$\log \epsilon$	$\lambda(\text{nm})$	$\log \epsilon$				
303*	4.12	344	4.65	313	4.78	351*	4.68	310	4.15	367	4.58	365	4.21
352*	4.45	365	4.63	400	3.1	532*	2.91	493*	3.26	578*	2.40	577*	3.01
600*	2.09	578	3.33	614	2.51	562	3	605*	3.59	619	2.63	615	3
		617*	3.28			608*	2.74					617*	2.86

El disolvente es etanol, * valor correspondiente a un hombro.

En la Tabla 14 se presentan los resultados del análisis elemental y el punto de fusión para cada uno de los compuestos sintetizados. Los porcentajes de C, H, y N se obtuvieron por análisis elemental y de metal absorción atómica.

TABLA 14

Resultados del análisis elemental y puntos de fusión para los compuestos metálicos y porcentaje de rendimiento para cada compuesto.

A. Elem	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>
	P.f. = 80 °C	P.f. = 161-	P.f. = 149-	P.f. = NF	P.f. = NF	P.f. = 103	P.f. = 210
	Rendimiento=	162°C	150 °C	Rendimiento	Rendimiento	°C	°C
	75 %	Rendimiento	Rendimiento	= 96 %	= 39 %	Rendimiento	Rendimiento
		= 29 %	= 87 %			= 66 %	= 17 %
C(Calc.)	(42.91)	(41.48)	(42.15)	(43.47)	(38.08)	(44.36)	(44.51)
Exp.	42.92	41.45	42.46	43.49	38.34	44.82	44.48
H(Calc.)	(4.17)	(4.30)	(3.35)	(4.04)	(2.80)	(4.29)	(3.71)
Exp	3.57	3.98	3.35	3.72	2.88	4.06	3.67
N(Calc.)	(5.26)	(3.23)	(8.20)	4.64	(3.70)	(5.18)	(5.72)
Exp	4.38	3.38	8.24	(5.34)	3.09	5.62	5.77
O(Calc.)	(21.06)	(18.41)	(18.72)	(19.81)	(16.91)	(19.22)	(16.32)
Exp							
F(Calc.)	(21.44)	(26.25)	(22.23)	(21.72)	(30.12)	(21.06)	(23.26)
Exp							
M(Calc.)	(5.17)	(6.33)	(5.36)	(5.61)	(8.39)	(5.87)	(6.48)
Exp	4.87	5.92	4.98	5.12	8.00	5.36	6.00

La formula utilizada por el equipo de análisis elemental en la obtención de los porcentajes es: $\% N = [(N_{\text{leído}} - C_{\text{leído}}) - N_{\text{blanco}}] / [\text{peso muestra} * \% \text{ teórico de N}] * 100$; donde N = nitrógeno, C = carbono.

La Resonancia Magnética Nuclear de protón, RMN ^1H , es método espectroscópico utilizado en esta parte del proyecto con la finalidad de apoyar en la determinación estructural, sin embargo, considerando que en la estructura química de los compuestos se encuentra el hexafluoroacetilo acetato el cual se utiliza como un agente relajante, implicando que, en los espectros de los complejos metálicos no se observen señales para todos los protones debido a que se relajan muy rápido y en consecuencia hay un

ensanchamiento de las señales; Es importante hacer hincapié en que están presentes dos especies de naturaleza paramagnética. En la Figura 59 se muestra el espectro de RMN ^1H , para el compuesto **17**, sintetizado a partir de $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ y el radical *p*-OH-fenilo-NIT, donde debido a la presencia de los grupos hexafluoroacetilacetato y del mismo radical, en la estructura molecular permite que las señales sean picos anchos. Se encuentra una señal singlete que integra para los 12 protones de los grupos metilo en el anillo nitronilo nítróxido, la señal aparece a campo alto en 1.7 ppm; a campo bajo, en 7.26 ppm, se encuentra un singlete, que puede corresponder al anillo aromático, se nota que el espectro no se resuelve como es deseable, por la naturaleza del sistema.

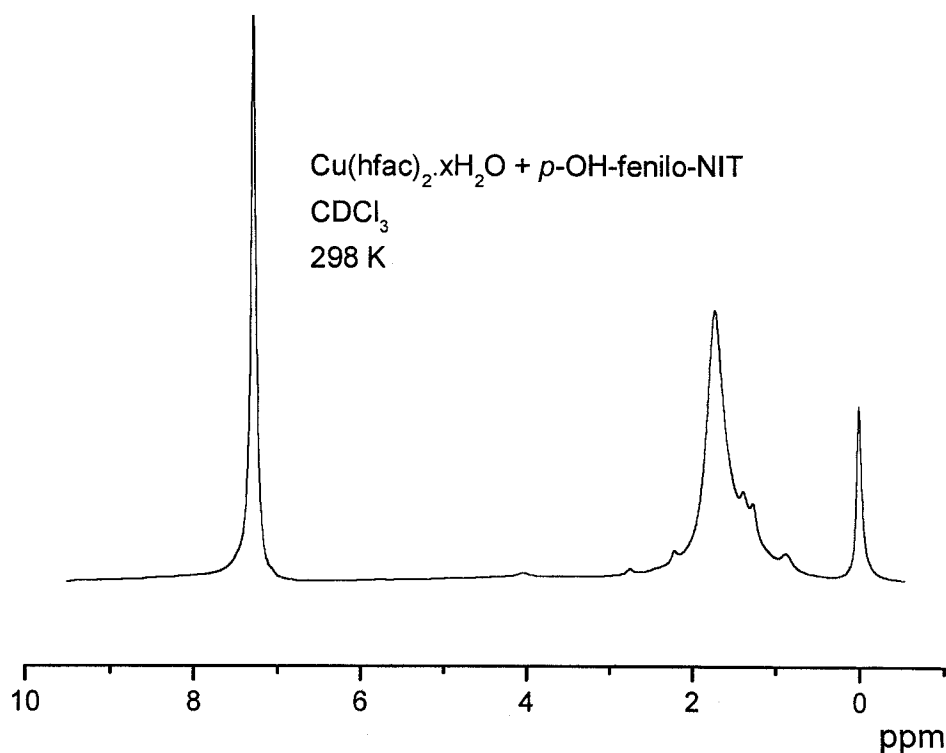


Figura 59. Espectro de RMN ^1H para el radical **5**.

Las señales obtenidas de los espectros de RMN ^1H para cada uno de los compuestos se muestran en el apéndice, en la tabla 15 aparecen las asignaciones de los desplazamientos.

Con RMN¹H básicamente encontramos señales anchas características de centros magnéticos, y no se puede hacer una asignación de todos los protones por la rápida relajación de las moléculas.

TABLA 15

Desplazamientos químicos de RMN de ¹H(500MHz, disolvente CDCl₃, δ en ppm)

	H	multiplicidad	δ
11	Metilo	s	1.26
	-OCH ₃	s	3.97
	anillo	s	7.29
12	Metilo	s	2.58
	-COOH	s	7.50
	H anillo	d	8.13
			y
			7.96
13	Metilo	s	1.30
	anillo	s	8.25
14	Metilo	s	1.26
	-OCH ₃	s	4.27
	anillo	s	7.41
	-OH	s	6.02
15	Metilo	s	1.26
	-OCH ₃	s	4.14
	anillo	s	7.29
16	Metilo	s	1.26
	-OH	s	4.02
	-OCH ₃	s	4.47
17	Metilo	s	1.7
	-OH	s	4
	anillo	s	7.26

En la asignación de señales en los espectros de RMN se tomaron como base los reportes de compuestos semejantes de Niquel¹²⁹ y de los radicales nitronilo nitroxido puros.¹⁸

En todos los casos es muy clara la señal a campo alto que integra para los 12 hidrógenos de los grupos metilo, pero existen otras que no resultan tan obvias como es el caso de la señal que aparece entre 7-8.25 ppm. Los electrones no apareados crean un desplazamiento isotrópico importante debido al acoplamiento del espín nuclear con el espín electrónico, dando como resultado que las señales de los espectros tengan desplazamientos inusuales.

Es importante mencionar que los espectros de RMN ¹⁹F no muestran señal, debido a la rápida relajación del sistema.

CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS

Para la caracterización magnética se realizaron mediciones de RPE en estado sólido a temperatura ambiente, la materia prima $Mn(hfac)_2 \cdot xH_2O$ (Figura 60) mostró un ancho de pico a pico, $\Delta H_{pp} = 469.21$ Gauss y $g = 1.9674$, como se puede notar es una señal muy ancha.

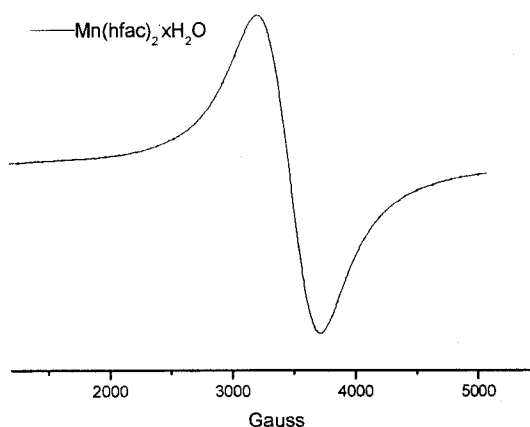


Figura 60. RPE a temperatura ambiente en una muestra de polvo policristalino de $Mn(hfac)_2 \cdot xH_2O$

Se obtuvieron los espectros de RPE a temperatura ambiente, en polvos policristalinos, para los compuestos METAL-RADICAL que tienen en su estructura el ion Mn^{2+} (Figura 61), **11**, **12**, **13**, donde el valor del factor-g obtenido a partir de cada uno de los espectros aparece en la tabla 16, puede notarse que en los tres casos g tiene un valor mayor a la sal metálica, y ligeramente menor al correspondiente radical puro, mientras que el ancho de pico a pico, ΔH_{pp} , no sigue una tendencia, en el caso de **11** el valor es mayor al observado en las materias primas, mientras que en **12** el valor obtenido del espectro de RPE es menor al de los reactivos de partida, y en el caso del compuesto **13** ΔH_{pp} es mayor al correspondiente radical orgánico e inferior al observado en el $Mn(hfac)_2 \cdot xH_2O$; indicando en este primer análisis de los espectros de RPE que los compuestos tienen en su estructura metal y radical.

En el espectro de RPE para **11** aparece en el centro un pequeño pico agudo debido al radical y la envolvente ancha debido al manganeso (Figura 61a). También puede notarse débilmente el desdoblamiento hiperfino causado por el espín nuclear metálico, indicando la presencia del radical y el metal.

El complejo **12** muestra una señal isotrópica (Figura 61b), que se encuentra ligeramente desplazada a un campo menor, con relación al radical orgánico puro, el espectro indica la presencia de interacciones entre el centro metálico Mn (II) y los radicales nitronilo nitróxido (la isotropía de la señal se confirma por mediciones de susceptibilidad magnética, donde el valor de la constante de acoplamiento es ca. 0), el valor de la constante de acoplamiento para el radical puro $J_{Anti}/k = -3.25 \pm 0.253$ K, $J_{Ferro}/k = 2.46 \pm 0.0009$ K .

El tercer compuesto sintetizado con manganeso, **13** (Figura 61c), muestra un espectro de RPE con una señal aguda en el centro del espectro, que indica la presencia de radicales nitronilo nitróxido, y una envolvente ancha revelando la presencia del manganeso (II), lo que indica la interacción metal-radical.

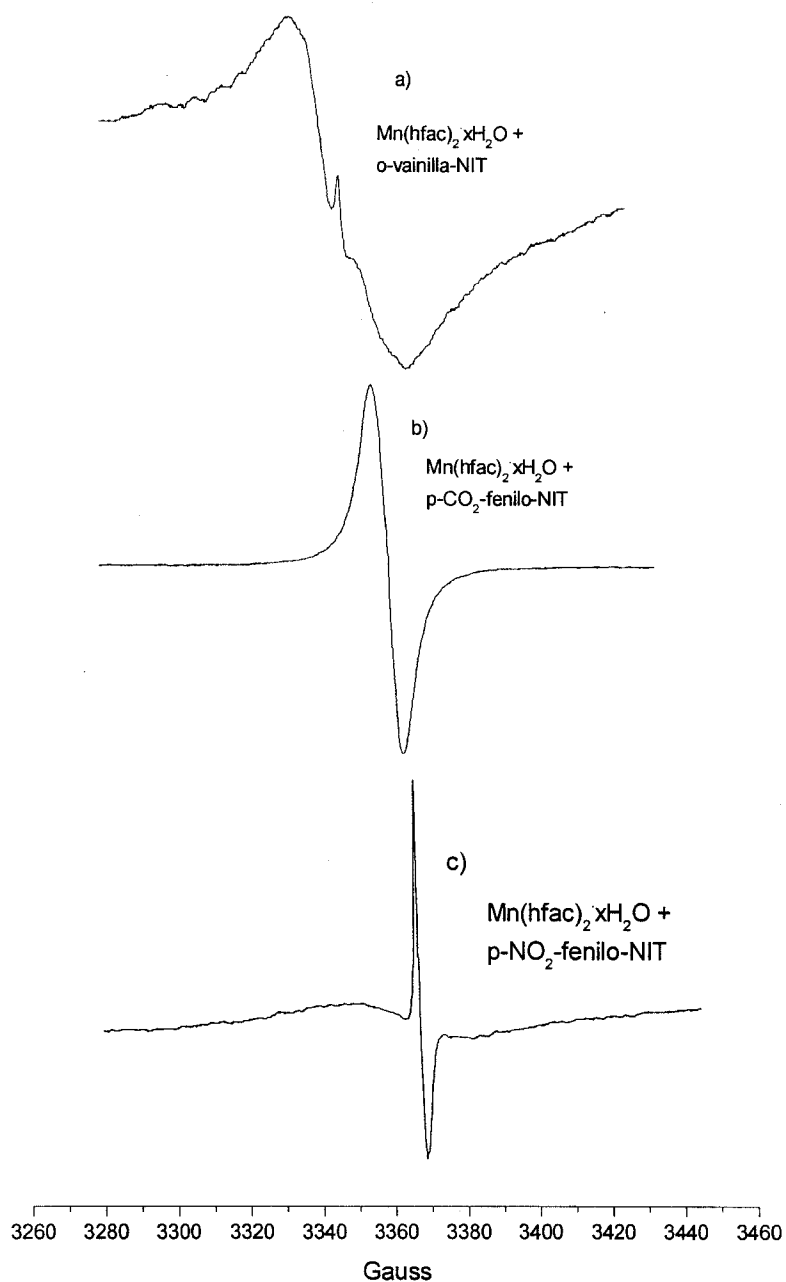
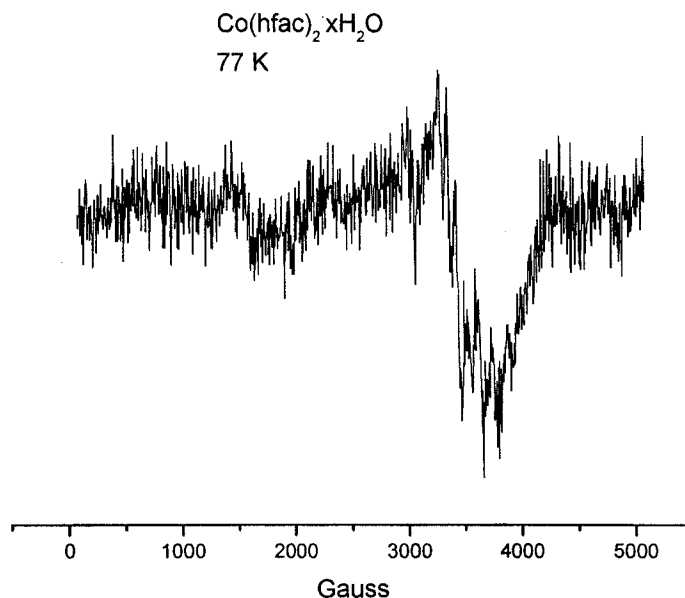


Figura 61. Espectros de RPE a temperatura ambiental de los compuestos sintetizados a partir del $\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con a) o-vainilla, b) p-CO₂- ϕ -NIT, y c) p-NO₂-fenilo-NIT.

TABLA 16

Valores del factor g obtenidos de los espectros de RPE							
	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>
Factor	2.0009	2.0057	1.9941	2.0068	2.099	2.0057	2.055
g							
ΔH_{pp}	581.12	9.58	335.49	39.44	251.48	1.27	17.87
							(77 K)

Se intentó obtener el espectro de RPE del $\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, a temperatura ambiente y en forma policristalina, pero no se detectó alguna señal en la banda X, se optó por obtenerlo a 77 K apreciándose una señal débil (Figura 62), la cual permite obtener un $\Delta H_{pp} \sim 219$ Gauss, esta situación se atribuye a la rápida relajación electrónica y por tal razón no se observa el espectro de RPE a temperatura ambiente, pero al disminuir la temperatura únicamente el estado basal está poblado logrando la señal en el espectro.

Figura 62. RPE para el $\text{Co}(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a 77 K

El único compuesto de cobalto que se logró sintetizar, **14**, fue a partir del radical **2**, o-vainilla-NIT, en el espectro de RPE en la banda X se observa la señal correspondiente al radical, a temperatura ambiente, el espectro de RPE del radical puro, tiene un valor de $g = 2.0069$ y un $\Delta H_{pp} = 11.77$ Gauss, mientras que en la medición realizada al compuesto **14** $g = 2.0068$ y $\Delta H_{pp} = 39.44$ Gauss (Figura 63), se puede notar que el ΔH_{pp} es un valor intermedio entre los obtenidos para los reactivos de partida. A una temperatura de 77 K se tiene un espectro con $\Delta H_{pp} = 5.747$ Gauss y $g = 2.0072$, la forma de la curva es igual que la observada a temperatura ambiental.

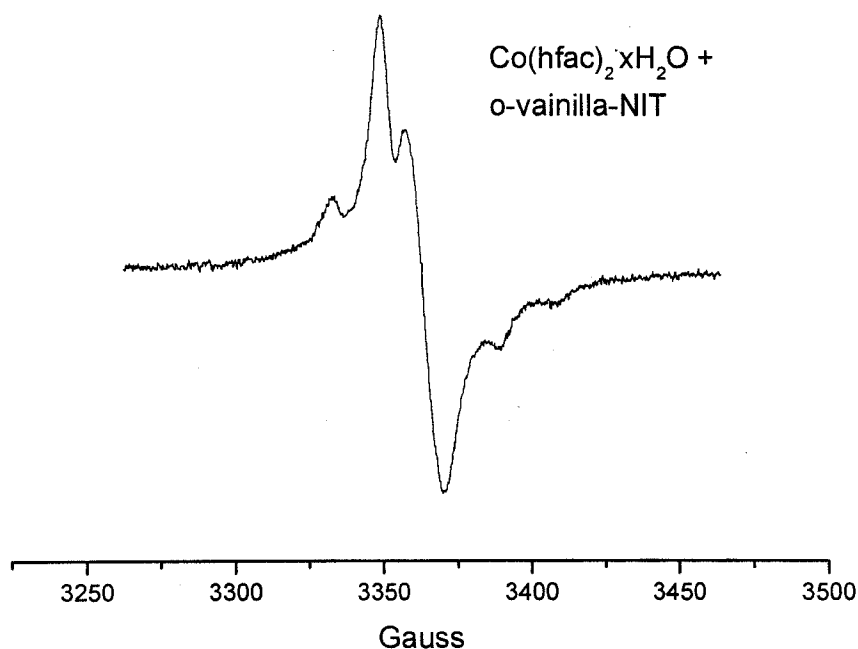


Figura 63. Espectro de RPE obtenido para compuesto **14** sintetizado.

El $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ presenta un espectro de RPE a temperatura ambiental, con una señal cercana a 3500 Gauss con un $\Delta H = 244.38$ Gauss y $g = 2.1224$, también se aprecia una señal satelital ca. 1800 Gauss con $\Delta H = 197.95$ Gauss (Figura 64). Es importante recordar que el Cobre (II) no presenta efectos de desdoblamiento a campo cero, sin embargo puede presentar efecto Jahn-Teller.

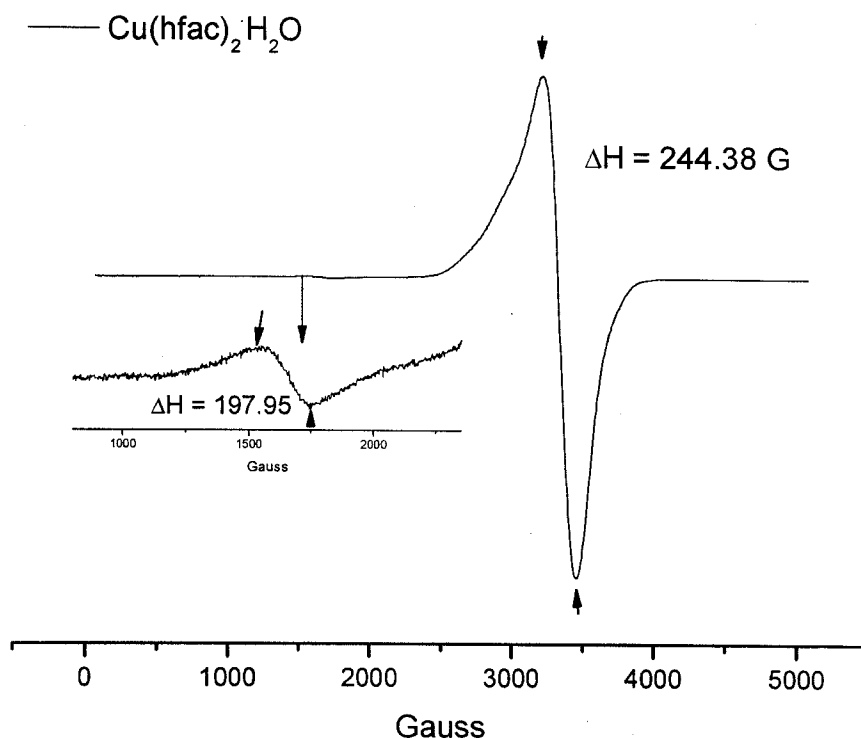


Figura 64. Espectro de RPE para la sal de Cu(II).

Al hacer reaccionar $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con el radical **1** se obtuvo el compuesto **15**, cuya señal de RPE (Figura 65a) a temperatura ambiente muestra un desdoblamiento hiperfino débil con ΔH_{pp} ligeramente mayor al hexafluoroacetilacetato metálico, a 77 K la señal se agudiza considerablemente ($\Delta H_{\text{pp}} = 17.87$ Gauss), y se puede apreciar el desdoblamiento hiperfino debido al espín nuclear del cobre $I = 3/2$.

Utilizando el $\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con el isómero **2** se obtuvo el complejo **16**, que en el espectro de RPE se mostró una señal aguda, pues el ΔH_{pp} es menor a los reactivos de partida; El valor de g también disminuye, y se distingue un desdoblamiento hiperfino débil.

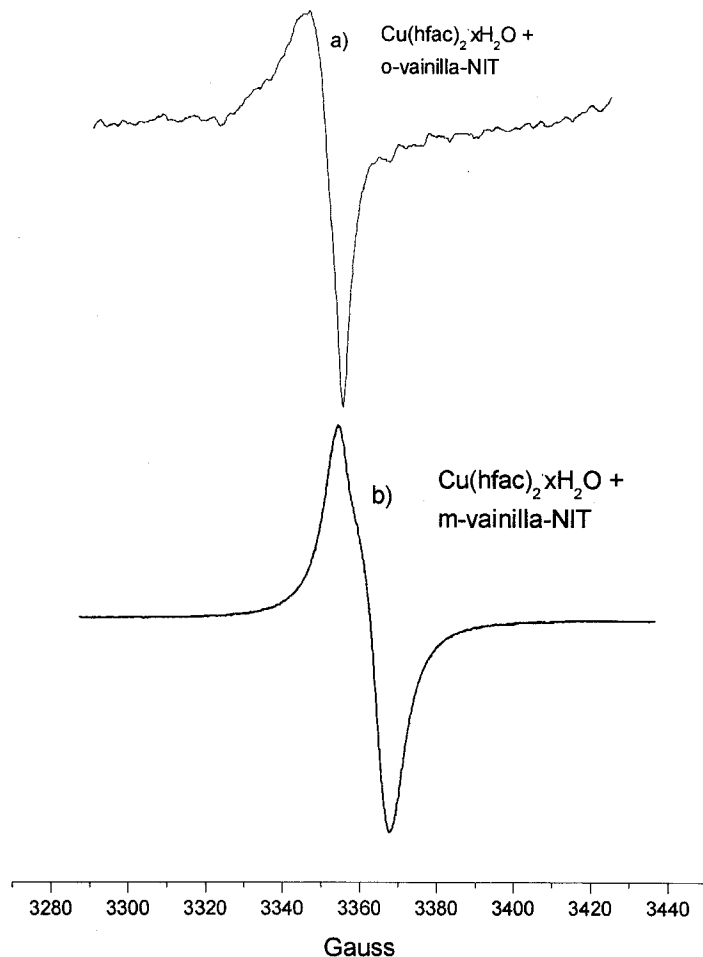


Figura 65. Los compuestos a) **15** y b) **16** se obtuvieron a partir de la sal de cobre y se puede apreciar la diferencia en los espectros de RPE.

El compuesto **17** resulta de interés ya que a temperatura ambiental no se detectó señal pero a baja temperatura (77 K) se consiguió observar la línea espectral, como se muestra en la Figura 66, lo que sugiere que la separación de los orbitales es muy grande y por lo tanto no se detecta señal, también se alcanza a diferenciar el desdoblamiento hiperfino debido al cobre, lo que está indicando que hay interacciones entre el Cu (II) y el radical.

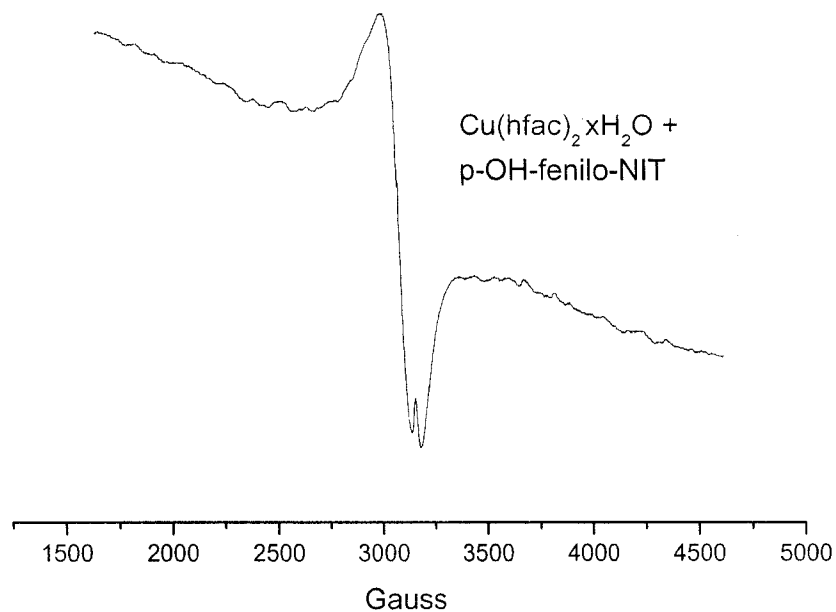
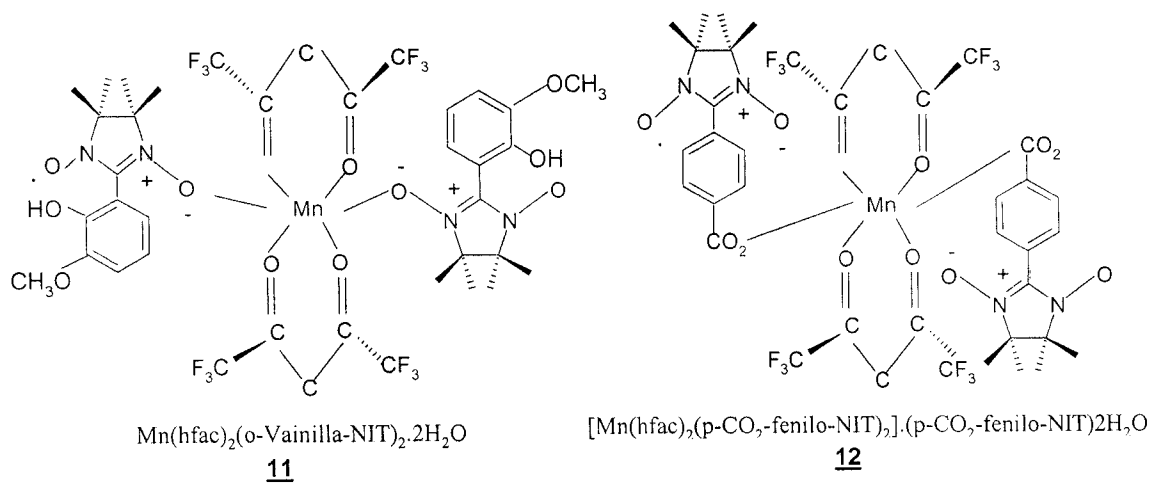
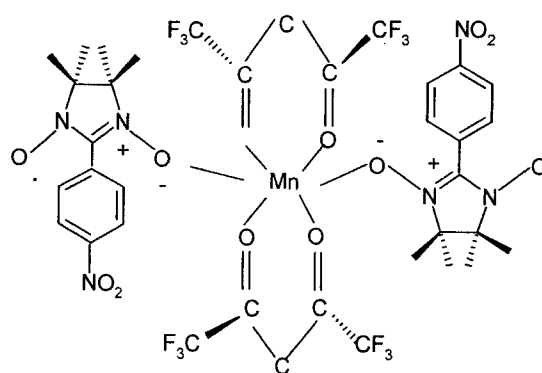


Figura 66. Espectro de RPE a 77 K para el compuesto 17.

Con la información que se tiene hasta este punto sugerimos las siguientes estructuras para los compuestos sintetizados:

Con el manganeso se obtuvieron 3 complejos

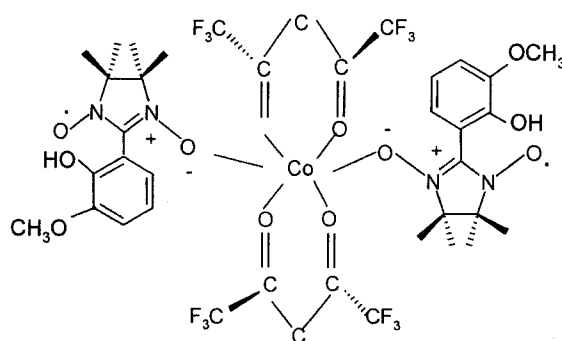




$\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{p-NO}_2\text{-fenilo-NIT})_2$

13

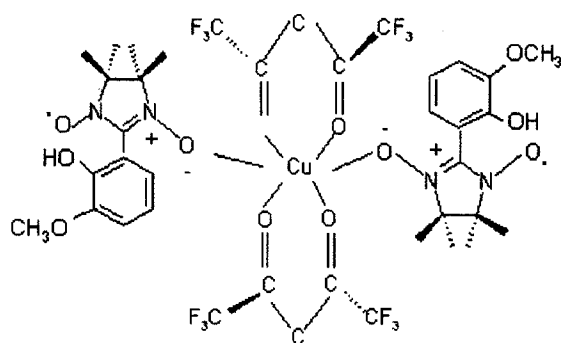
Con el ion $\text{Co}(\text{II})$ solamente se sintetizó uno:



$\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{o-vainilla-NIT})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

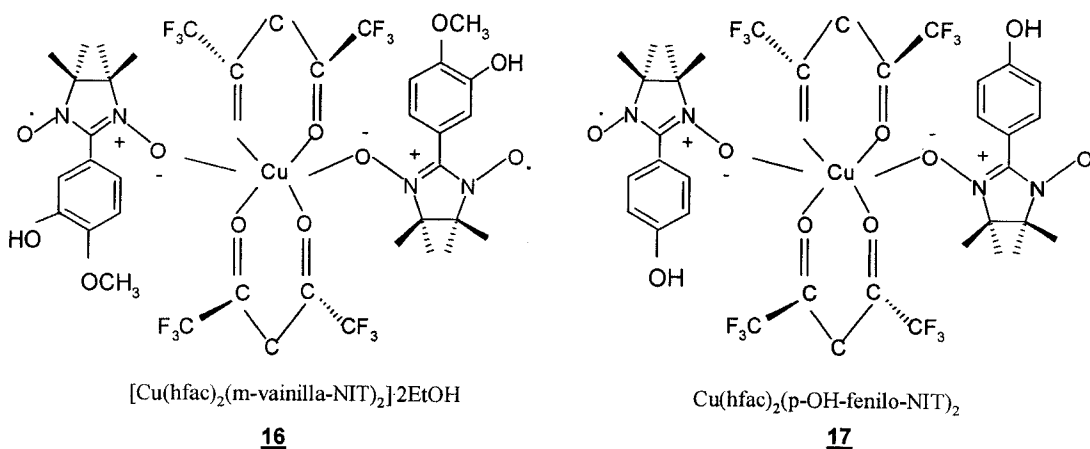
14

Con el cobre se sintetizaron 3:



$\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{o-vainilla-NIT})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

15



Se calcularon las correcciones diamagnéticas para cada uno de los compuestos sintetizados, a partir de las constantes de Pascal:

-520×10^{-6} uem mol⁻¹ para **11**, -635.4×10^{-6} uem mol⁻¹ para el compuesto **12**, -468.7×10^{-6} uem mol⁻¹ para **13**, -505×10^{-6} uem mol⁻¹ en el caso de **14**, -331.9×10^{-6} uem mol⁻¹ cuando se tiene el **15**, -559×10^{-6} uem mol⁻¹ para **16**, -458.2×10^{-6} uem mol⁻¹ para el compuesto **17**.

De acuerdo con los gráficos de χ^{-1} vs. T los compuestos que obedecen la ley Curie-Weiss son el **11**, **12** y **14**, en la tabla 17 se pueden observar los datos obtenidos de las curvas de magnetización. En todos los casos el valor de θ es negativo, para el $\text{Mn}(\text{hfac})_2(o\text{-vainilla-NIT})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11**) la ley de Curie-Weiss se obedece hasta 160 K.

TABLA 17

C	θ / K	$\mu_{\text{eff}} / \text{MB}$ (2 K)	$\mu_{\text{eff}} / \text{MB}$ (Temp. amb)
/ uem.K.mol ⁻¹			
11	$5.79 \pm 7.39\text{E-}4$	-3.21 ± 0.05	5.779
12	$3.21 \pm 5.6\text{E-}4$	-2.24 ± 0.08	4.210
14	3.20 ± 0.001	-10.14 ± 0.15	3.763

El complejo $\text{Mn}(\text{hfac})_2(o\text{-vainilla-NIT})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11**) gráficamente indica un comportamiento antiferromagnético (Figura 67), a 2 K $\chi T = 4.177$ uem K mol⁻¹, mientras que a 255 K este producto es de 6.506 uem K mol⁻¹, que es mayor para dos espines $S = 1/2$ y uno $S = 5/2$ ($0.375 \times 2 = 0.75 + 4.377 = 3.627$ uem K mol⁻¹), lo que sugiere la presencia

de interacciones ferromagnéticas, tal vez debido al enlace entre los grupos $-\text{NO}$ del radical y los iones de Mn(II) así como interacciones radical-radical. Se puede notar a 60 K una meseta con $\chi T = 5.34 \text{ uem K mol}^{-1}$, aproximado al valor esperado cuando los dos radicales se acoplan ferromagnéticamente y antiferromagnéticamente respecto al ión metálico ($4.037 + 0.75 = 5.127 \text{ uem K mol}^{-1}$) indicando que el estado basal está poblado térmicamente; después de este punto conforme disminuye la temperatura el decremento de χT es muy suave y se atribuye a las interacciones intramoleculares a lo largo de la cadena.

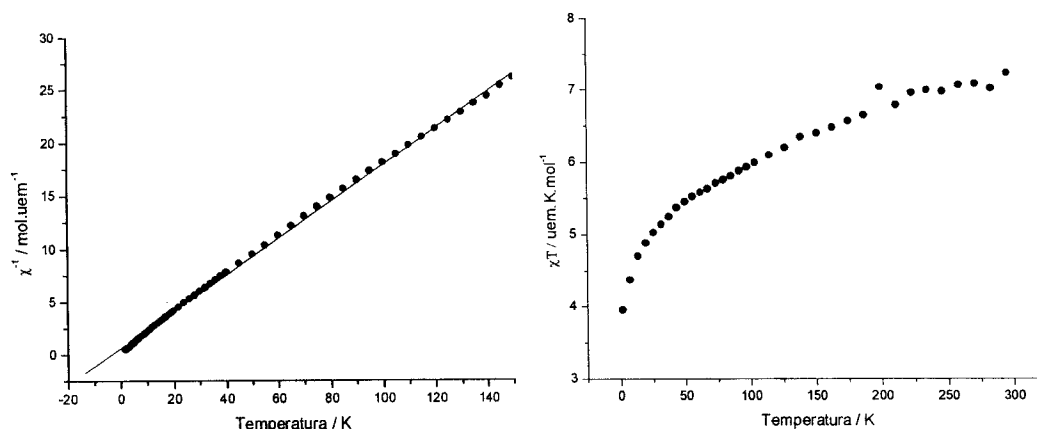


Figura 67. Comportamiento magnético para el compuesto **11**.

El compuesto **12** muestra un decremento continuo de χT conforme la temperatura baja lo que sugiere interacciones antiferromagnéticas. A una temperatura de 2 K el producto χT es de $2.21 \text{ uem K mol}^{-1}$ y al llegar a una temperatura de 242 K el producto es $3.256 \text{ uem K mol}^{-1}$, es decir, siguiendo la tendencia a 300 K se espera un valor aproximado al correspondiente a un espín $S = 5/2$ y dos $S = 1/2$ ($4.377 - 0.75 = 3.627 \text{ uem K mol}^{-1}$), considerando un sistema radical- Mn(II) -radical acoplado antiferromagnéticamente, donde el espín total $S_T = 3/2$.

El dato de susceptibilidad magnética se ajusta partiendo del Hamiltoniano de Heisenberg:

$$H = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$$

Llegando a la ec. de HDVV

$$\chi_{\text{para}} T = N g^2 \beta^2 T / 6k(T-\theta) * [15 + 1.5 \exp(-3J/kT) / 2 + \exp(-3J/kT)]$$

El mejor ajuste se obtuvo con $g = 1.9 \pm 0.003$, $J_{\text{rad-Cu}}/k = +0.97 \pm 0.06 \text{cm}^{-1}$ y $\theta = -3.47 \pm 0.85 \text{K}$

Como se puede observar en la Figura 68.

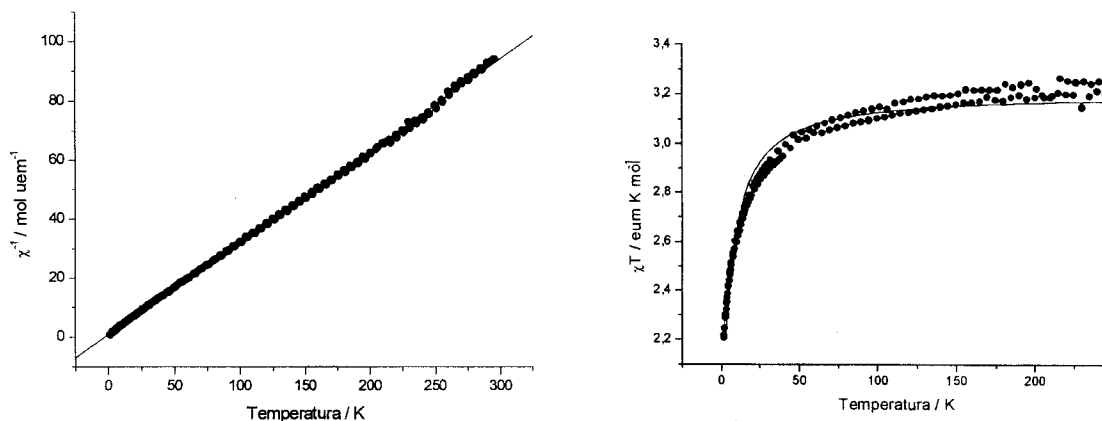


Figura 68. Comportamiento magnético de **12**.

Para el compuesto $\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{p-NO}_2\text{-}\phi\text{-NIT})_2$ (**13**), se puede apreciar como χT disminuye gradualmente con la temperatura (Figura 69), y se alcanza a detectar una meseta entre 44 y 50 K donde el valor de χT es de $1.6 \text{ uem K mol}^{-1}$, cercano al valor solo de espín esperado para $S = 3/2$ como resultado de acoplamiento antiferromagnético del ión Mn(II) , $S = 5/2$, y dos radicales (cada uno con $S = 1/2$) formando enlaces -N-O-Mn(II)- . Puede notarse que por debajo de los 30 K, χT disminuye rápidamente al bajar la temperatura debido probablemente a interacciones antiferromagnéticas adicionales a lo largo de la cadena. El tipo de gráfico sugiere interacciones antiferromagnéticas predominantes. A 2 K el producto χT es de $0.3049 \text{ uem K mol}^{-1}$ mientras que a temperatura ambiental χT es de $3.34301 \text{ uem K mol}^{-1}$, ligeramente menor al calculado para un sistema totalmente desacoplado con $S = 5/2$ ($4.377 \text{ uem K mol}^{-1}$) y dos $S = 1/2$ ($0.375 \times 2 = 0.75 \text{ uem K mol}^{-1}$) correspondientes a los radicales.

Para lograr un ajuste al producto χT experimental consideramos el Hamiltoniano

$$H = -2JS_1S_2 - 2J'S_1S_3$$

El producto χT se derivó asumiendo $S_1 = S_2 = S_3 = 1/2$:

$$\chi T = (Ng^2\mu^2/3k)(\Sigma S_i(S_i + 1)(2S_i + 1)/f(S_i) / \Sigma(2S_i + 1)f(S_i))$$

$$\text{Donde } f(S_i) = \Sigma \exp(-E(S_i)/kT)$$

Y S_i = al número cuántico de espín total

Llegando a la ec. para la susceptibilidad:

$$\chi T = 1/8g^2[6(e^{-\Delta_1/T} + e^{-\Delta_2/T}) + 30e^{-\Delta_3/T} / 1 + 3(e^{-\Delta_1/T} + e^{-\Delta_2/T}) + 5e^{-\Delta_3/T}]$$

$$\Delta_1 = 1/k[-3/2(J + J') - ((J + J/2)^2 + 2(J - J'))^{1/2}]$$

$$\Delta_2 = 1/k[-3/2(J + J') + ((J + J/2)^2 + 2(J - J'))^{1/2}]$$

$$\Delta_3 = 1/k[-3(J - J')]$$

Donde el mejor ajuste para el dato de susceptibilidad se obtuvo con $g = 3.06 \pm 0.020$, $J/k = -149.66 \pm 5.50$ K, $J'/k = -3.13 \pm 0.2116$ K.

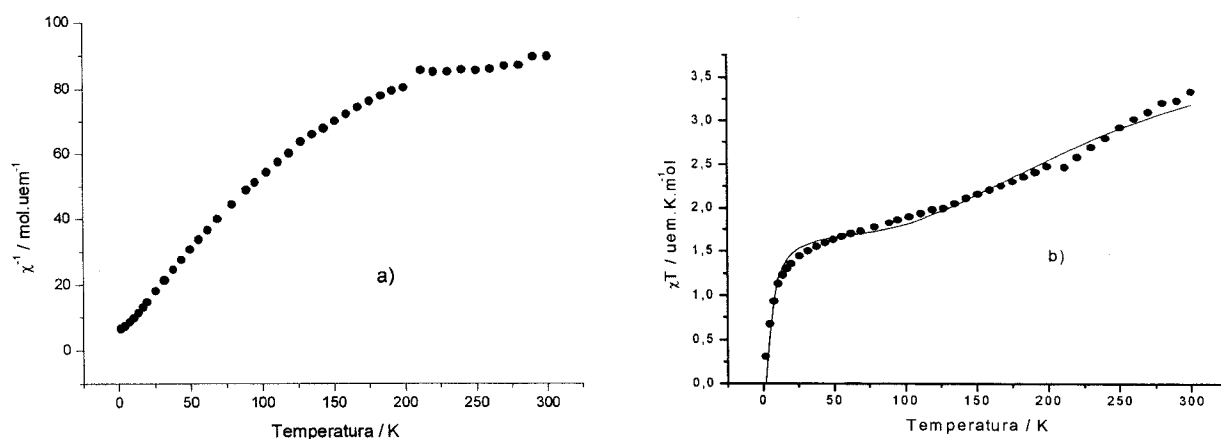


Figura 69. Para el compuesto **13** se muestra a) la curva de χ^{-1} vs. T, b) el producto χT vs. T

El compuesto $\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{o-vainilla-NIT})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**14**) presenta comportamiento antiferromagnético; a temperatura ambiente χT es de $3.150 \text{ uem K mol}^{-1}$, mayor al calculado con la ecuación solo de espín, $(0.375 - 1.875 - 0.375 = 1.875 \text{ uem K mol}^{-1})$, el

producto χT decrece con la disminución de la temperatura, a 2 K $\chi T = 1.77 \text{ uem K mol}^{-1}$ que es mayor a lo esperado para el estado basal de $S = 1/2$, este incremento se atribuye al acoplamiento antiferromagnético entre los dobletes de Kramer del Co(II) y los radicales, es decir, el sistema que se propone es:

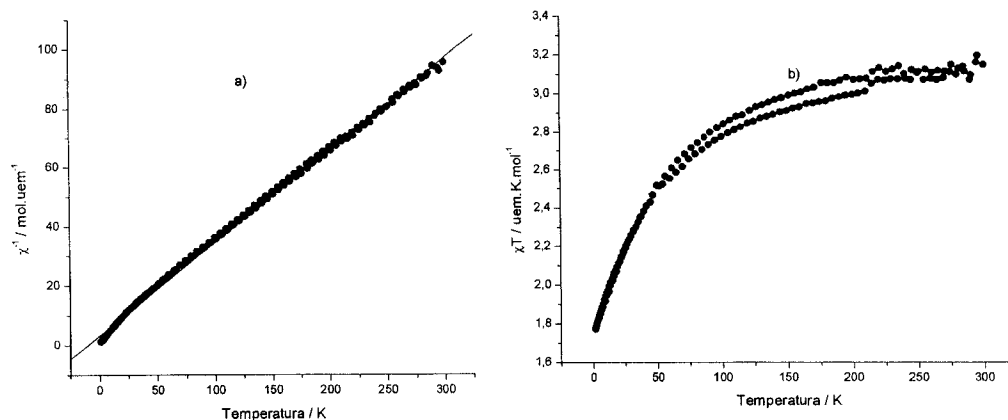
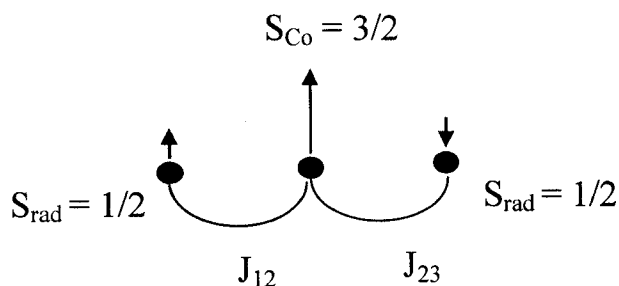


Figura 70. Muestra el ajuste a la ley de C-W a), el comportamiento antiferromagnético para el compuesto **14**.

El compuesto $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(o\text{-vainilla-NIT})]$ (**15**) presenta a 2 K un valor de χT de $0.41 \text{ uem K mol}^{-1}$ aproximado al valor calculado para un electrón desapareado $S = 1/2$ ($0.375 \text{ uem K mol}^{-1}$), mientras que a 296 K, $\chi T = 10.74 \text{ uem K mol}^{-1}$, mucho mayor al esperado

para un sistema de 3 espines $S = \frac{1}{2}$ totalmente desacoplados ($1.125 \text{ uem K mol}^{-1}$), la forma del gráfico (Figura 71) sugiere la presencia de interacciones ferro y antiferromagnéticas.

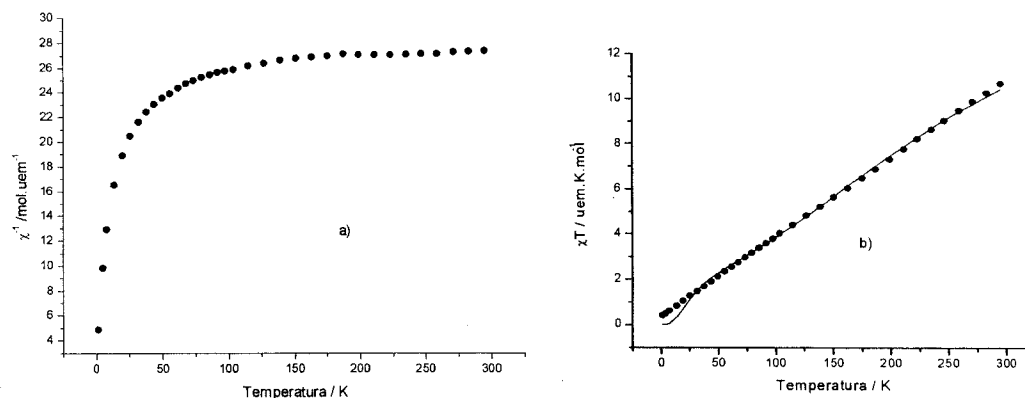


Figura 71. Comportamiento magnético del compuesto **15**.

El compuesto **17** presenta un comportamiento semejante al complejo **15**, con $\chi T = 0.0014 \text{ uem K mol}^{-1}$ a 2 K, lo que significa que en el estado basal $S = 0$ y mientras que a 300 K $\chi T = 0.1363 \text{ uem K mol}^{-1}$, un valor menor al esperado para sistema donde los espines no interactúan con $S = 1/2$ ($0.375 \text{ uem K mol}^{-1}$) y dos $S = 1/2$ ($0.375 \times 2 = 0.75 \text{ uem K mol}^{-1}$). El gráfico indica que se trata de un sistema donde compiten las interacciones ferro y antiferromagnéticas, pero existe un predominio de las últimas. En la literatura solamente se reporta un caso de un comportamiento semejante, se trata del compuesto $\text{Co}(2,6\text{-pi-NIT})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$,¹³⁰ del que no se da alguna explicación detallada sobre el comportamiento magnético.

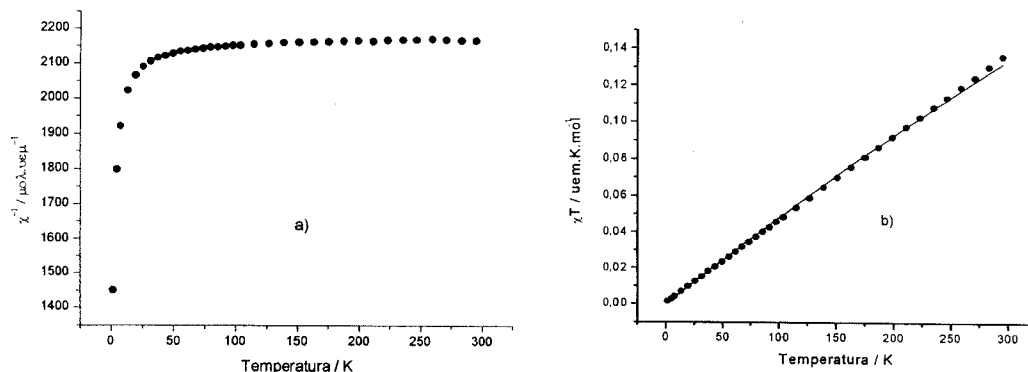


Figura 72. Muestra el comportamiento magnético del compuesto **17**.

El mejor ajuste tomando en cuenta las interacciones intramoleculares se obtuvo a partir de

$$\mathcal{H} = -JS_{Mn}S_{rad} + (g_{Mn}S_{Mn} + g_{rad}S_{rad})\beta H$$

$$\chi_M = Ng^2\beta^2(28 + 10e^{-3J/kT}/7 + 5e^{-3J/kT})/kT - zJ'(28 + 10e^{-3J/kT}/7 + 5e^{-3J/kT})$$

Donde $J/k = -101.95 \pm 3.76$ K, $J'/k = 1.01 \pm 0.006$ K y $z = 8$

En el análisis de las mediciones magnéticas para el compuesto **16**, encontramos que a temperatura ambiente el producto χT tiene un valor de $1.687 \text{ uem K mol}^{-1}$, que es mayor al esperado para un espín de cobre ($S = 1/2$, $\chi T = 0.375 \text{ uem K mol}^{-1}$) y 2 ligantes nitronilo nítróxico ($1.13 \text{ uem K mol}^{-1}$). Puede apreciarse un decremento monótonico conforme la temperatura disminuye pero después de 11 K el producto χT decrece rápidamente, indicativo de interacciones intramoleculares antiferromagnéticas a lo largo de la cadena, a 2 K el valor del producto es de $0.468 \text{ uem K mol}^{-1}$.

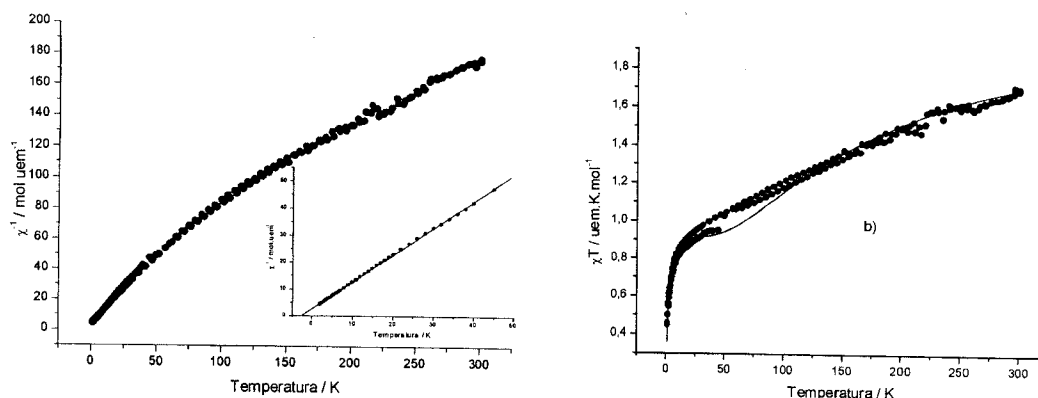


Figura 73. Comportamiento magnético para **16**.

Con el mismo modelo utilizado en el compuesto **13** se obtiene un buen ajuste con: $g = 2.25 \pm 0.02$, $J/k = -73.64 \pm 10.181$ K y $J'/k = -2.30 \pm 0.5132$ K

El no contar con estructuras de rayos X hace complicado poder explicar más ampliamente el comportamiento magnético de los compuestos. La información cristalográfica es de gran importancia para poder proponer un modelo que permita el ajuste de las curvas magnéticas. Sin embargo se pueden hacer varias observaciones. Los compuestos sintetizados presentan comportamientos magnéticos parecidos, predominando los antiferromagnetos. Puede notarse que los radicales que reaccionaron con los iones metálicos fueron el *o*-vainilla-NIT (**1**), *m*-vainilla-NIT (**2**), *p*-OH-fenilo-NIT (**5**), *p*-CO₂H-fenilo-NIT (**6**), *p*-NO₂-fenilo-NIT (**7**), la mayoría de estos radicales tienen sustituyentes en posición *para* en el anillo bencénico, favoreciendo las interacciones antiferromagnéticas. En el compuesto **11** y **13** puede notarse en la curva de χ^{-1} vs. T que sufren una desviación de la ley de Curie-Weiss a altas temperaturas.

Algunos compuestos como **12** y **14**, tienen un comportamiento antiferromagnético y obedecen la ley de Curie-Weiss en todo el intervalo de temperatura (2-300 K).

El caso del complejo **15** y **17** es diferente a los anteriores ya que no obedecen la ley de Curie-Weiss en todo el intervalo de temperatura (2-300 K), la curva de χT vs T sugiere la competencia de interacciones ferro y antiferromagnéticas, y a bajas temperaturas predominan las antiferromagnéticas.

CONCLUSIONES

Del grupo de radicales sintetizados para la realización de este proyecto se encontraron puntos de gran interés como es el caso del radical **1** que presenta un enlace de hidrógeno intramolecular muy fuerte, y cuyo comportamiento magnético que no se había apreciado en algún otro radical del tipo nitronilo nitróxido, pues indica la competencia de las interacciones ferro y antiferromagnéticas.

Por otro lado, el radical **2** no presenta enlaces de hidrógeno intramolecular, aunque si los tiene intermoleculares, se comporta antiferromagnéticamente y presenta una transición de fase a una temperatura crítica mayor a la observada en esta clase de radicales, hasta el momento no se tiene conocimiento de algún nitronilo nitróxido que tenga una transición de fase a una temperatura tan alta. Estos dos isómeros muestran cómo la presencia y tipo de enlaces de hidrógeno favorecen uno u otro tipo de interacciones magnéticas.

Los isómeros **3**, **4** y **5**, aunque ya sintetizados y reportados en la literatura, se estudiaron nuevamente ya que el grupo $-OH$ confiere densidad electrónica al anillo aromático, y en consecuencia, al radical. Pudimos apreciar que el empaquetamiento cristalográfico es diferente, y cómo esto afecta su comportamiento magnético. De acuerdo a lo reportado en la literatura no se habían propuesto modelos matemáticos para ajustar las curvas magnéticas, en el presente trabajo proponemos los modelos que mejor se ajustan.

Los radicales **6** y **7** contienen grupos electroattractores en el anillo aromático, ambos sustituyentes se encuentran en posición *para*, sin embargo cristalográfica y magnéticamente son muy diferentes. El radical **6** tiene un grupo $-COOH$, permitiendo el desplazamiento del protón por otro catión.

Al analizar los comportamientos magnéticos de los radicales se aprecia que la mayoría son ferromagnetos, lo que representa cumplir uno de los objetivos al lograr influir en el acoplamiento de los espines al agregar sustituyentes al anillo aromático, dado que el fenilo-nitronilo nitróxido es un antiferromagneto, y al colocar diferentes tipos de sustituyentes en el anillo aromático se ve favorecido el comportamiento ferromagnético.

El compuesto **10** se sintetizó por desplazamiento de iones acetato por el radical **6**, logrando desplazar un máximo de 10 iones acetato. Se trata de un complejo de gran volumen lo que dificulta su cristalización, y presenta un desdoblamiento de campo cero.

Los 7 compuestos metal-radical obtenidos a partir de sales metálicas de Co (II), Cu (II) y Mn (II) se caracterizaron usando espectroscopía IR, UV-visible, y análisis elemental; en la síntesis de estos complejos los radicales que sí reaccionaron son los que tienen sustituyentes en posición *para*, lo que podría esperarse ya que tienen un menor impedimento estérico. El radical **1** reaccionó con los 3 iones metálicos a pesar de no tener sustituyentes en posición *para*, lo que puede deberse a que el grupo metoxilo tiene un efecto inductivo y tiende a disminuir la densidad electrónica de los carbonos próximos a él, facilitando la reacción del radical con el metal. La caracterización magnética de los complejos muestra la importancia del sustituyente en el anillo aromático del radical α -fenilo-nitronilo-nitróxido; también se debe considerar que en todas las estructuras se encuentra el hexafluoroacetilacetato, este grupo no transfiere las interacciones magnéticas, es decir, que a lo largo de la estructura la transferencia ocurre a través del radical, la competencia de interacciones ferro y antiferromagnéticas se atribuye a la existencia de contactos cortos.

PERSPECTIVAS

En la magnetoquímica una línea de investigación es la caracterización estructural y el comportamiento magnético de complejos polinucleares, y una de las estrategias de síntesis está basada en utilizar sales metálicas y grupos ligantes orgánicos, la cual se utilizó en el presente trabajo en donde se hicieron reaccionar radicales orgánicos nitronilo nítróxido y las sales del tipo $M(II)(hfac)_2 \cdot xH_2O$, donde $M = Co, Cu, Mn$. Al no favorecer la formación de buenos monocristales para la determinación de la estructura a través de difracción de rayos X, es necesario adicionar a las estructuras sintetizadas moléculas que ayuden en la obtención de monocristales.

Debido a la gran importancia que tiene conocer las estructuras cristalinas es indispensable favorecer la cristalización, así lo primordial es obtener los monocristales de los compuestos metal-radical, y se debe tener presente que se pueden sintetizar compuestos de este tipo partiendo de otro tipo de sal metálica con la acidez adecuada para permitir la reacción metal-radical, todo esto sin olvidar el tipo de sustituyente que existe en el anillo aromático del radical ya que resulta de particular interés para que ocurra el enlace con el metal y de esta manera lograr compuestos polinucleares 1D, y como los radicales nitronilo nítróxido favorecen la formación de cadenas unidimensionales con sales metálicas como las empleadas en este proyecto, se puede aprovechar tal ventaja para lograr estructuras unidimensionales con características magnéticas de interés.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- a) L. Peng, C. Chem, C. R. Gonzalez y V. Balagh-Nair, *Int. J. Mol Sci.*, **2002**, 3, 1145-1161; b) Infect. Immun., K. Yoshida, T. Akaike, T. Doi, K. Sato, S. Ijiri, M. Suga, M. Ando y H. Maeda, *Infect. Immun.*, **1993**, 61, 3552-3555; c) W. J. Welch, J. Blau, H. Xie, T. Chabrashvili, C. S. Wilcox, *Am. J. Physiol. Heart. Circ. Physiol.*, **2004**, 288, 22-28; d) J. H. Osiecki, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1078-1079.
- 2.- E. F. Ullman, L. Call, y J. H. Osiecki, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3623-3630.
- 3.- E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, y R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7049-7059.
- 4.- K. Awaga, y Y. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 158, 556-558.
- 5.- K. Awaga, y Y. Maruyama, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 91, 2743-2747.
- 6.- M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi y M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 186, 401-404.
- 7.- M. Takahashi, P. Turek, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, M. Ishikawa y M. Kinoshita, *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 67, 746-748.
- 8.- M. Kinoshita, *M. Jpn. Appl. Phys.*, **1994**, 33, 5718-5822.
- 9.- Y. Nakazawa, M. Tamura, N. Shirakawa, D. Shiomi, M. Takahashi, M. Kinoshita y M. Ishikawa, *Phys. Rev. B*, **1992 II**, 46, 8906-8914.
- 10.- K. Takeda, M. Mito, T. Kawae, M. Takumi, K. Nagata, M. Tamura y M. Kinoshita, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 671-676.
- 11.- K. Inoue y H. Iwamura, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 207, 551-554.
- 12.- A. Caneschi, D. Gatteschi, C. Sangregorio, M. G. F. Vaz, U. Costantino, M. Nocchetti, R. Vivian, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 338, 127-132.
- 13.- E. Hernández, M. Mas, E. Molins, C. Rovira, y J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 882-884.
- 14.- E. Hernández, M. Mas, E. Molins, C. Rovira, y J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 105, 919-926.
- 15.- J. Cirujeda, M. Mas, E. Molins, F. Lanfranc de Panthou, J. Laugier, J. Geun Paark, C. Paulsen, P. Rey, C. Rovira, and J. Veciana, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 709-712.
- 16.- J. Cirujeda, L. E. Ochando, J. M. Amigo, C. Rovira, J. Rius and J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 55-57.

- 17.- J. Cirujeda, J.V. Gancedo, O. Jürgens, F. Mota, J. J. Novoa, C. Rovira, y J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 11393-11405.
- 18.- H. Heise, F. H. Köhler, F. Mota, J. J. Novoa, y J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9659-9667.
- 19.- T. Sugawara, M. M. Matsushita, A. Izuoka, N. Wada, N. Takeda, y M. Ishikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1723-1724.
- 20.- M. M. Matsushita, A. Izuoka, T. Sugawara, T. Kobayashi, N. Wada, N. Takeda, y M. Ishikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 4369-4379.
- 21.- T. Sugano, M. Tamura, M. Kinoshita, Y. Sakai, y Y. Ohashi, *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, *200*, 235-240.
- 22.- T. Sugano, M. Kurmoo, H. Uekusa, Y. Ohashi and P. Day, *Journal of Solid State Chemistry*, **1999**, *145*, 427-442.
- 23.- K. Awaga, T. Inabe, U. Nagashima, T. Nakamura, M. Matsumoto, Y. Kawabata and Y. Maruyama, *Chem. Lett.*, **1991**, 1777-1780.
- 24.- K. Awaga, T. Inabe, U. Nagashima, y Y. Maruyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1617-1618.
- 25.- P. Turek, K. Nozawa, D. Shioni, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, y M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, *180*, 327-331.
- 26.- M. Kinoshita, P. Turek, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shioni, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, M. Takahashi, K. Awaga, T. Inabe, y Y. Maruyama, *Chem. Lett.*, **1991**, 1225-1228.
- 27.- K. Awaga, T. Inabe, y Y. Maruyama, T. Nakamura, y M. Matsumoto, *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, *195*, 21-24.
- 28.- S. Hiraoka, T. Okamoto, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, y K. Okeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 58-59.
- 29.- K. Awaga, T. Inabe, y Y. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, *190*, 349-352.
- 30.- F. L. Panthou, D. Luneau, J. Laugier, y P. Rey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9095-9100.
- 31.- Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi, A. Grand, E. Ressouche, R. Sessoli, y J. Schweizer, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 3616-3621.

- 32.- Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi, E. Ressouche, J. Chweizer, y R. Sessoli, *Phys. B*, **1999**, 267-268, 51-55.
- 33.- S. Pillet, M. Souhassou, Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi, y C. Lemte, *New. Chem. J.*, **2001**, 25, 131-143.
- 34.- T. Sugano, *Chem. Lett.*, **2001**, 32-33.
- 35.- J. G. Vegter, T. Hibma, y J. Kommandeur, *Phys. Lett.*, **1969**, 3, 427-432
- 36.- T. Sugano, *Polyhedron*, **2001**, 20, 1285-1289.
- 37.- F. M. Romero, R. Ziessel, M. Bonnet, Y. Pontillon, E. Ressouche, J. Schweizer, B. Delley, A. Grand, y C. Paulsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 1298-1309.
- 38.- Y. Yoshida, N. Tateiwa, M. Mito, T. Kawae, K. Takeda, Y. Hosokoshi, y K. Inoue, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 94, 037203-1/037203-4.
- 39.- P. Brough, R. Chiarelli, J. Pécaut, A. Rassat, y P. Rey, *Chem. Commun.*, **2003**, 2722-2723.
- 40.- C. Stroh, P. Turek, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 2337-2338.
- 41.- T. Mitsumori, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 2467-2478.
- 42.- R. Akabane, M. Tanaka, K. Matsuo, y N. Koga, K. Matsuda, y H. Iwamura, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 8854-8861.
- 43.- L. Catala, J. L. Moigne, N. Kyritsakas, P. Rey, J. J. Novoa, y P. Turek, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 2466-2480.
- 44.- A. Izuoka, M. Fukada, R. Kumai, M. Itakura, S. Hikami, y T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2609-2610.
- 45.- M. Nishizawa, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Itoh, H. Sawa, R. Kato, H. Sakurai, A. Izuoka, y T. Sugawara, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 503-509.
- 46.- D. Shiomi, K. Sato, y T. Takui, *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, 104, 1961-1965.
- 47.- N. L. Frank, R. Clérac, J-P. Sutter, N. Daro, O. Kahn, C. Coulon, M. T. Green, S. Golhen, y L. Ouahab, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2053-2061.
- 48.- S. Hase, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, *Polyedron*, **2001**, 20, 1403-1409.
- 49.- T. Kanaya, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, *Polyedron*, **2001**, 20, 1397-1402.
- 50.- D. Shiomi, M. Nishizawa, K. Kamiyama, S. Hase, T. Kanaya, K. Sato, T. Takui, *Synth. Met.*, **2001**, 121, 1810-1811.

- 51.- D. Shiomi, T. Kanaya, K. Sato, M. Mito, K. Takeda, y T. Takui, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 11823-11824.
- 52.- H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **1963**, *39*, 1910-1910.
- 53.- Y. Hosokoshi, K. Katoh, Y. Nakazawa, H. Nakano, y K. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 7921-7922.
- 54.- Y. Miura, K. Inui, F. Yamaguchi, M. Inoue, Y. Teki, T. Takui, y K. Itoh, *Polymer Chem.*, **1992**, *30*, 959-966.
- 55.- H. Nishide, Y. Hozumi, T. Nii, y E. Tsuchida, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 3986-3991.
- 56.- A. Zheludev, V. Barone, M. Bonnet, B. Delley, A. Grand, E. Rosseuche, P. Rey, R. Subre, y J. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2019-2027.
- 57.- Y. Pontillon, T. Akita, A. Grand, K. Kobayashi, E. Lelievre-Berna, J. Pécaut, E. Ressouche, y J. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10126-10133.
- 58.- K. M. Neyman, D. I. Ganyushin, y A. V. Matveev, V. A. Nasluzov, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 1512-1540.
- 59.- C. Adamo, A. Di Matteo, P. Rey, y V. Barone, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3481-3488.
- 60.- M. Deumal, M. J. Bearpark, J. J. Novoa, y M. A. Robb, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 1299-1315.
- 61.- D. Gatteschi, *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, 635-644.
- 62.- A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, y R. Sessoli, *Inorg. Chem. Soc.*, **1988**, *27*, 1553-1557.
- 63.- A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, L. Pardi, P. Rey, y C. Zanchini, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 2027-2032.
- 64.- A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, y C. Zanchini, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 1969-1980.
- 65.- A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, y R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 1756-1761.
- 66.- A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, R. Sessoli, y C. Zanchini, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 2795-2799.
- 67.- T. Ise, T. Ishida, D. Hashizume, F. Iwasaki, y T. Nogami, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6106-6113.

- 68.- A. Caneschi, F. Ferraro, D. Gatteschi, P. Rey, y R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 4217-4223.
- 69.- D. Luneau, C. Strong, J. Cano, y R. Ziessel, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 633-637.
- 70.- M. Fettouhi, M. Khaled, A. Waheed, S. Golhen, L. Ouahab, J-P. Sutter, y O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3967-3971.
- 71.- A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, y R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3936-3941.
- 72.- Z-L. Liu, Q-H. Zhao, S-Q. L, D-Z. Liao, Z-H. Jiang, S-P. Yan, *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, *4*, 322-325.
- 73.- D. Luneau, F. M. Romero, y R. Ziessel, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 5078-5087.
- 74.- K. Fegy, N. Sanz, D. Luneau, E. Belorizky, y P. Rey, *Inorg. Chem.* **1998**; *37*, 4518-4523.
- 75.- K. Fegy, D. Luneau, E. Belorizky, M. Novac, J-L. Tholence, C. Paulsen, T. Ohm, y P. Rey, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4524-4532.
- 76.- L. Li, D. Laio, Z. Jiang, y S. Yan, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 421-424.
- 77.- N. C. Schiodt, F. F. Biani, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Inorg. Chim. Acta.*, **1996**, *248*, 139-146.
- 78.- A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey y R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3936-3941.
- 79.- A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioi, C. Sangregorio y R. Sessoli, *Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 3907-3912.
- 80.- H-H. Lin, S. Mohanta, Ch-J. Lee, y H-H. Wei, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 1584-1589.
- 81.- A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioi, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, y M. A. Novak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1760-1763.
- 82.- A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioi, R. Sessoli, L. Sorace, V. Tangoulis, y A. Vindigni, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 286-296.
- 83.- B-W. Sun, Q-H. Zhao, D-Z. Liao, Z-H. Jiang, S-P. Yan, G-L. Wang, X-K. Yao, y H-G. Wang, *Can. J. Chem.*, **2000**, *78*, 322-327.
- 84.- Y. Yamamoto, T. Yoshida, T. Suzuki, S. Kaizaki, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *325*, 187-192.
- 85.- F. Lanfranc de Panthou, D. Luneau, R. Musin, L. Öhrström, A. Grand, P. Turek y P. Rey, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 3484-3491.

- 86.- I. Dasna, S. Golhen, L. Ouahab, M. Fettouhi, O. Pena, N. Daro, J-P. Sutter, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 326, 37-46
- 87.- J. Omata, T. Ishida, D. Hashizume, F. Iwasaka y T. Nogami, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3954-3958.
- 88.- D. Zhang, W. Lui, W. Xu, X. Jin y D. Zhu, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 318, 84-88.
- 89.- L. Li, D. Liao, S. Liu, Z. Jiang, S. Yan, *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, 6, 225-228.
- 90.- C. Stroh, E. Belorizky, P. Turek, H. Bolvin y R. Ziessel, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2938-2949.
- 91.-K. Jiang, Y. Wang, L. Ma, y L. Wang, *Analytical Sciences*, **2005**, 21, 13-14
- 92.- H. Oshio, M. Yamamoto, T. Ito, H. Kawauchi, N. Koga, T. Ikoma, y S. Tero-Kubota, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 5518-5525.
- 93.-J. Omata, T. Ishida, D. Hashizume, F. Iwasaki, y T. Nogami, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 3954-3958.
- 94.- U. Schatchneider, T. Weyhermüller, E. Rentschler, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 337, 122-130.
- 95.- Q-H.Zhao, L-C. Li, Z-H. Jiang, D-Z. Liao, S-P. Yan, R-B. Fang, *J. Chem. Cryst.*, **2004**, 34, 191-194.
- 96.- F. Panthou, D. Luneau, R. Musin, L. Öhrström, A. Grand, P. Turek, y P. Rey, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3484-3491.
- 97.- Ch. Rajadurai, S. Ostrovsky, K. Falk, V. Enkelmann, W. Haase, M. Baumgarten, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 581-587.
- 98.- U. Schatchneider, T. Weyhermüller, y E. Rentschler, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2569-2589.
- 99.- T. Lis, *Acta Cryst.*, **1980**, B36, 2042-2046.
- 100.- A. Cornia, A. C. Fabretti, R. Sessoli, L.Sorace, D. Gatteschi A-L Barra, C. Daiguebonne y T. Roisnel, *Acta Cryst.* **2002**, C58, m371.
- 101.- A. Caneschi, T. Ohm, C. Pulseh, D. Rovai, C. Sangregorio, R. Sessoli, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1998**, 177-181, 1330-1336.
- 102.- A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, y M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5873-5874.

- 103.- R. Sessoli, H-L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, y D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 1804-1816.
- 104.- M. A. Novak, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1995**, *146*, 211-213.
- 105.- R. Sessoli, D. gatteschi, A. Caneshi, M. A. Novak, *Nature*, **1993**, *365*, 141-142; J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *76*, 3830-3833.
- 106.- C. Paulsen, J-G. Park, B. Barba, R. Sessoli, A. Caneschi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1995**, *140-144*. 1891-1892.
- 107.- Y. Zhong, y M. P. Sarachik, J. Yoo, y D. N. Hendrickson, *Phys Rew. B*, **2000**, *62*, 9256-9259
- 108.- P. d. W. boyd, Q. LI, j. B. Vincent, K. folting, H-R Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou y D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *110*, 8537-8539.
- 109.- H-L. Tsai, H. J. Eppley, N de Vries, K. Folting, G. Christou y D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1745-1746.
- 110.- H. J. Eppley, H-L. Tsai, N. de Vries, K. Folting, G. Christou y D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 301-317.
- 111.- S. M. J. Aubin, Z. Sun, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, G. Christou y D. N. Hendrickson, *Chem. Commun.*, **1997**, 2239-2240.
- 112.- S. M. J. Aubin, Z. Sun, H. J. Eppley, E. Rumberger, I. A. Guzei, K. Folting, P. K. Gantzel, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 2127-2146.
- 113.- C. Boskovic, M. Pink, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson y G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 9914-9915.
- 114.- M. Soler, P. Artus, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson y G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4902-4912.
- 115.- C. Boskovic, E. K. Brechin, W. E. Streib, K. Folting, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, *124*, 11031-11040
- 116.- P. Artus, C. Boskovic, J. Yoo, W. E Streib, L-C. Brunel, D. N. Hendrickson, y G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4199-4210.
- 117.- P. Gerbier, D. Ruiz-Molina, N. Domingo, D. B. Amabilino, J. Vidal-Gancedo, J. Tejada, D. N. Hendrickson y J. Veciana, *Monatsh. Chem.*, **2003**, *134*, 265-269.

- 118.- K. Takeda y K. Awaga, *Phys. Rev. B.*, **1997**, *56*, 14560-14565.
- 119.- T. K. Sowa, M. Lam, A.L. Minero, L-C. Brunel, G. Christou, y D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6469-6480.
- 120.- P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 4884-4899.
- 121.- C. Kollmar y O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7987-7994.
- 122.- C. Kollmar, M. Couty, y O.kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7994-8005.
- 123.- Marco Fontani, Magnetismo di radicali organici e dei loro composti con ioni metallici. Tesi di Laurea, Università degli Studi di Firenze, Italia. **1995**.
- 124.- A. Caneschi y D. Gatteschi, P. Rey, *Prog. in Inorg. Chem.*, **1991**, *39*, 331-429.
- 125.- Olivier Kahn, Molecular Magnetism, VCH Publisher, **1992**.
- 126.- a) M. Soria, M. Nakano, y Y. Miyazaki, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 976-1031; b) Y. Miyazaki, T. Sakakibara, J. Ferrer, P. Latí, G. Antorrena, F. Palacio, y M. Soria, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 8651-8656.
- 127.- J. C. Bonner y M. E. Fisher, *Phys. Rev. A*, **1964**, *135*, 640-658.
- 128.- Y. Hosokoshi, M. Tamura, H. Sawa, R. Kato, y M. Kinoshita, *J.Mater.Chem.* **1995**, *5*, 41-46.
- 129.- T. Yoshida, S. Laizaki, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 1054-1058.
- 130.- G Francese, F. M. Romero, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, y S. Decurtins, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2087-2095.

APÉNDICE

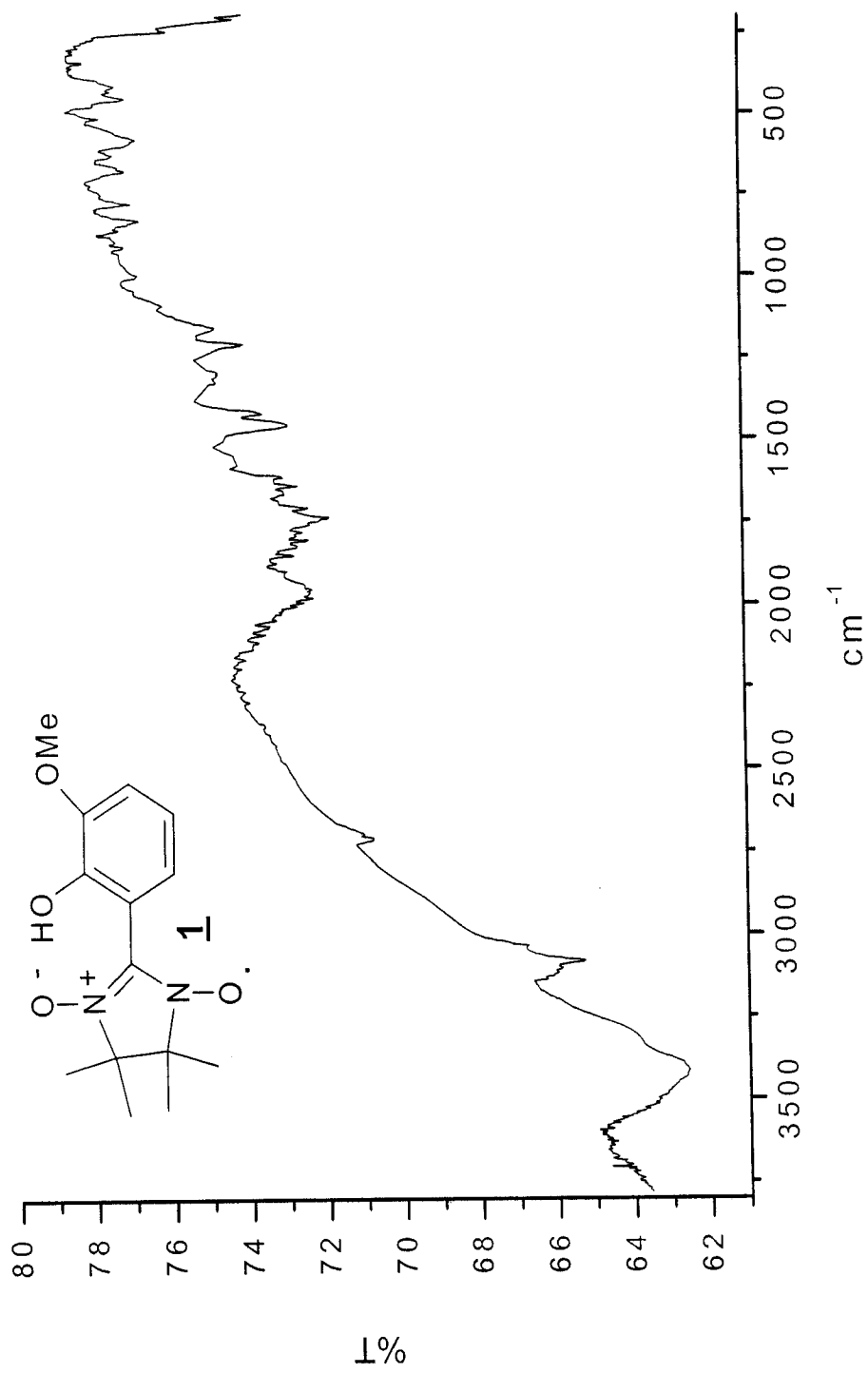


Figura 1. Espectro de IR en pastilla de KBr para **1**.

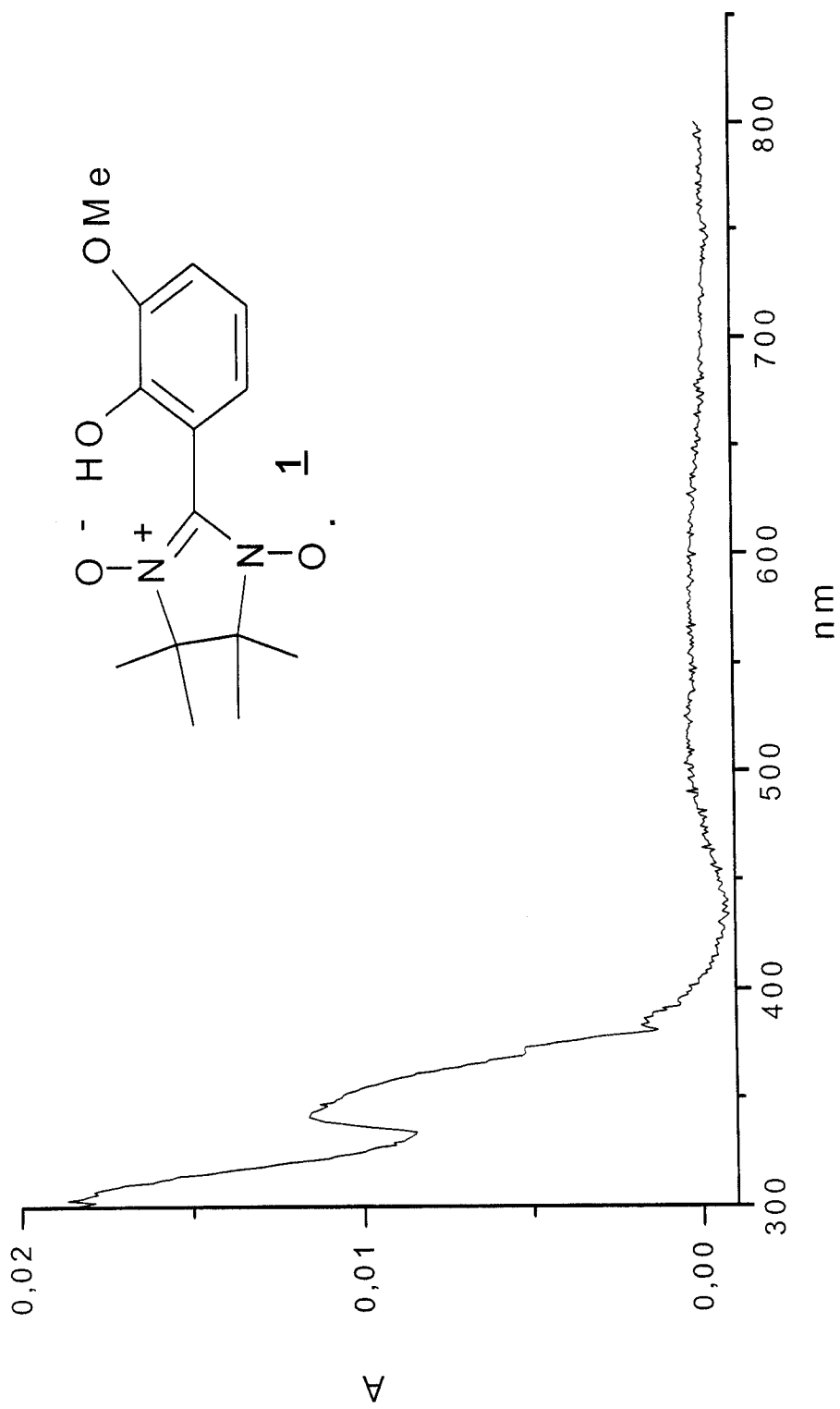


Figura 2. Espectro electrónico para **1**, en benceno.

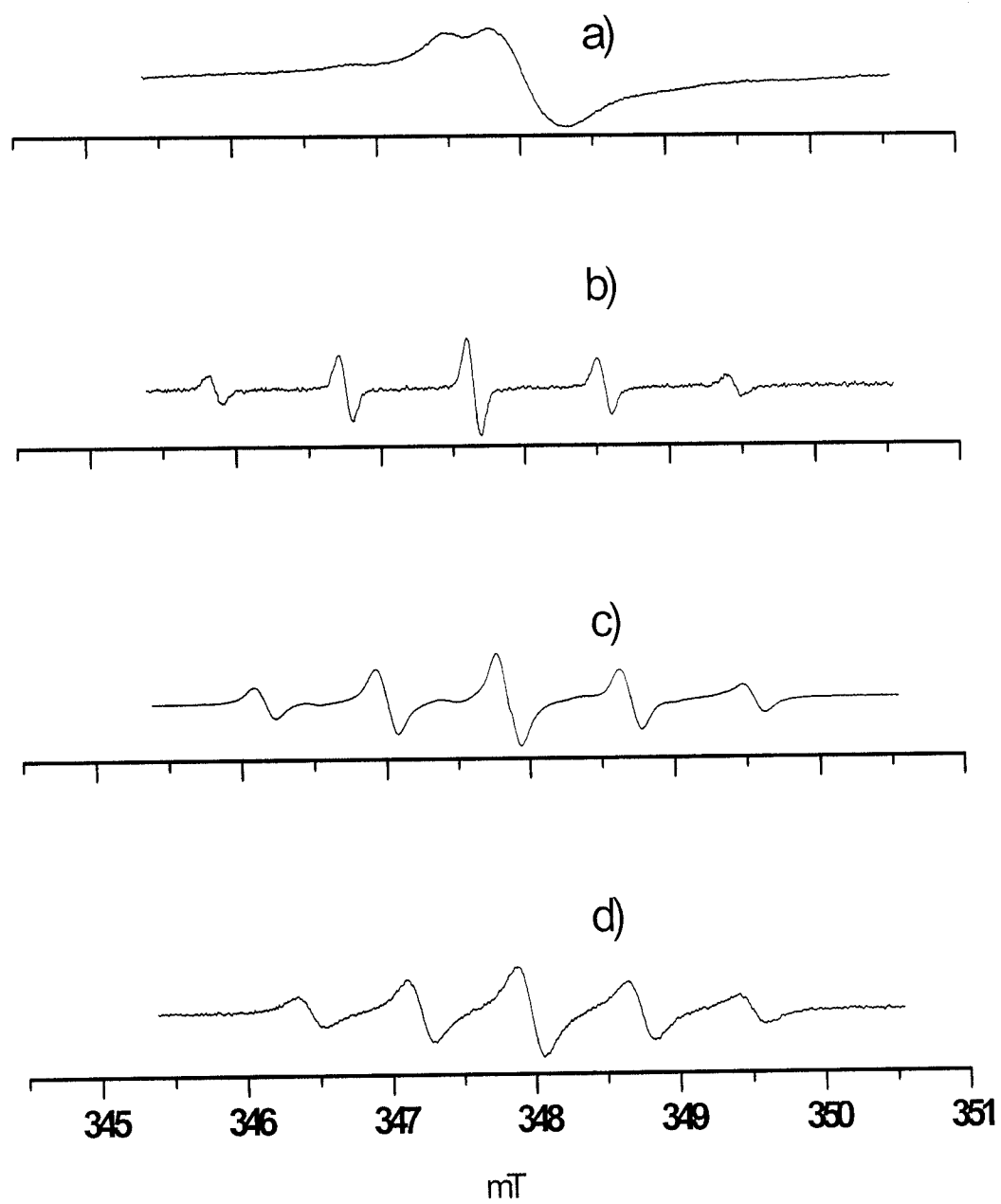


Figura 3. Espectros de RPE para el radical **1** a temperatura ambiente a) polvo policristalino, b) disuelto en agua, c) en diclorometano y d) en benceno.

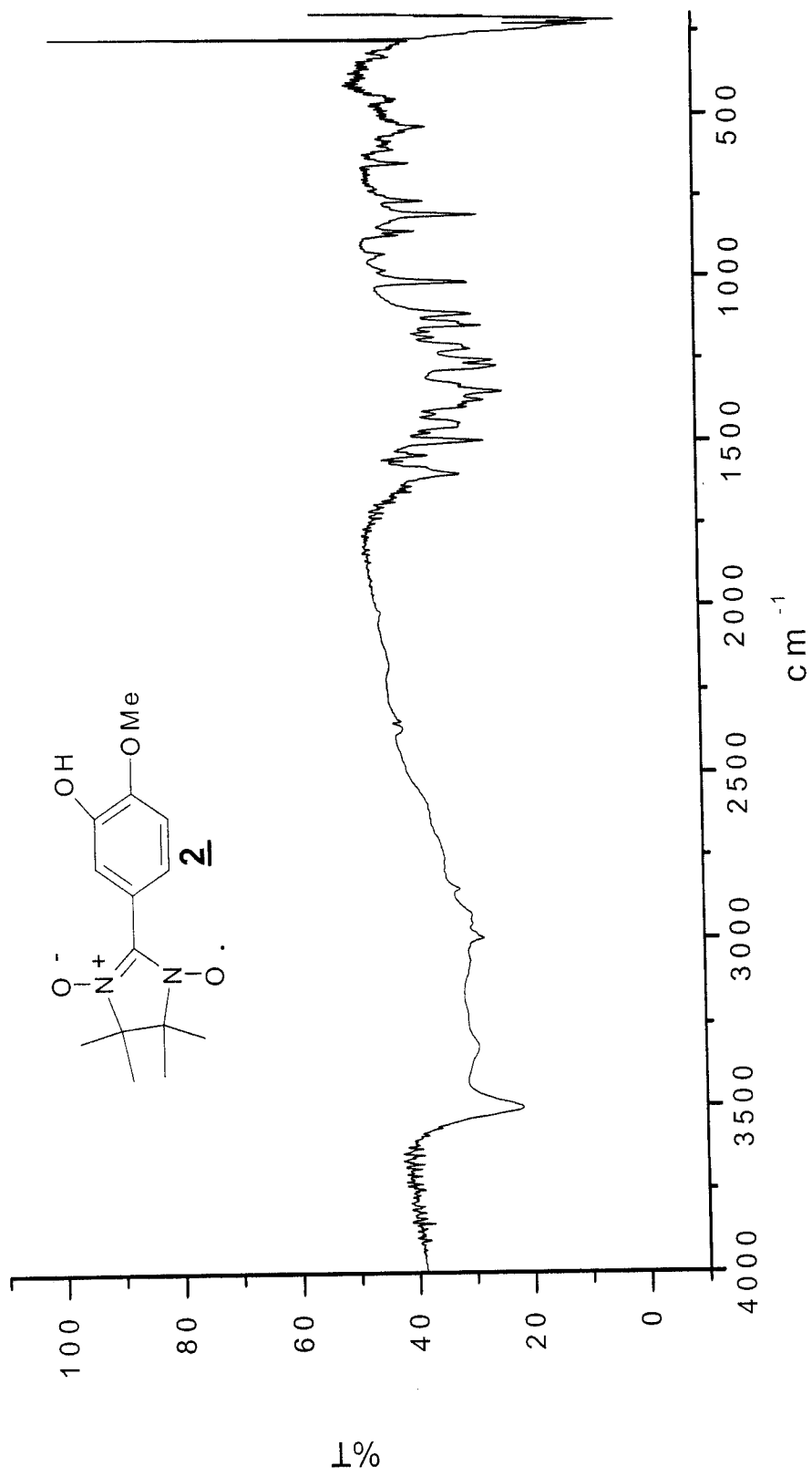


Figura 4. Espectro de IR en pastilla de KBr para **2**.

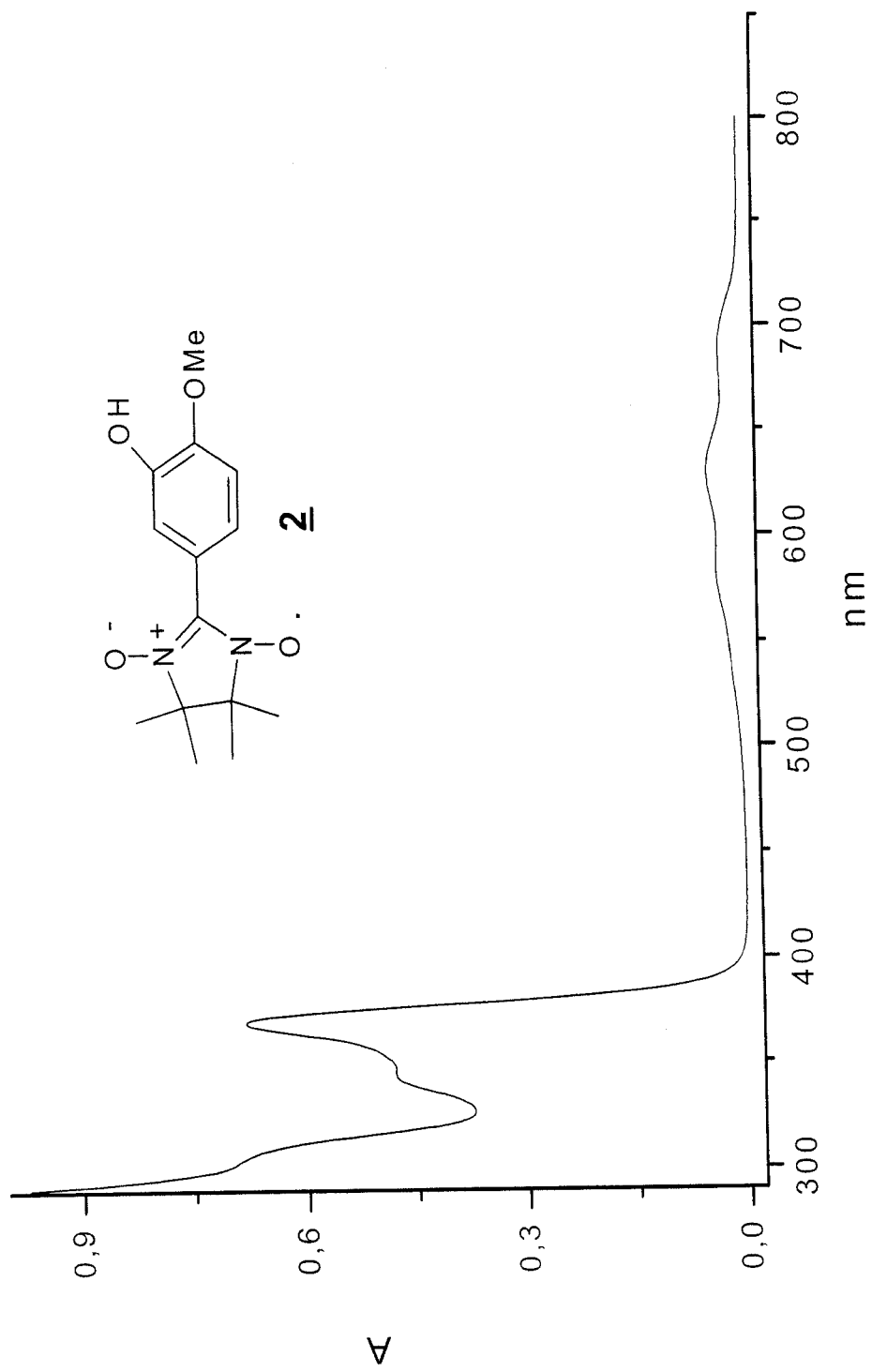


Figura 5. Espectro electrónico para **2** en benceno.

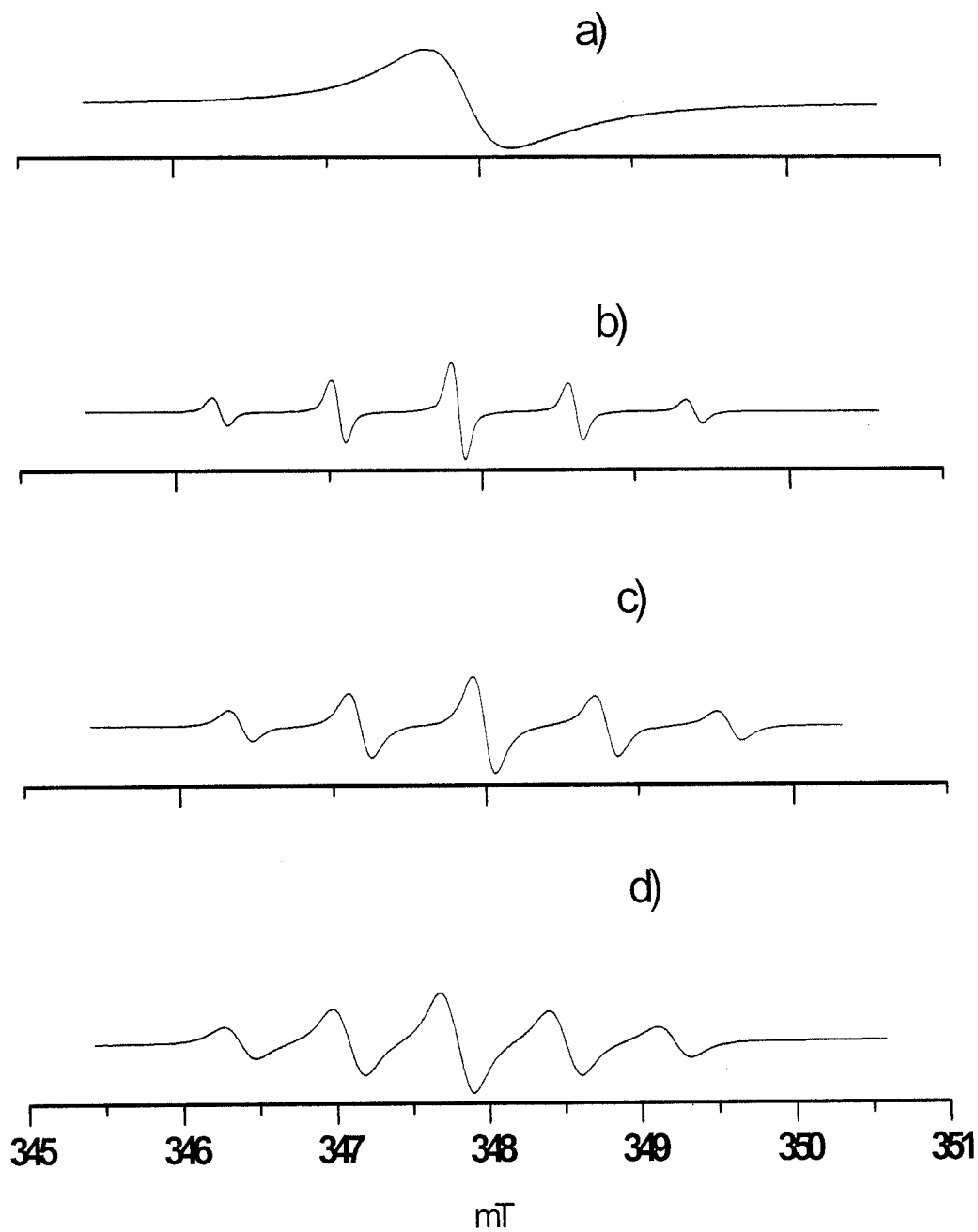


Figura 6. Espectros de RPE para **2** a temperatura ambiente, a) polvopolicristalino, b) disuelto en agua, c) en diclorometano, d) en benceno.

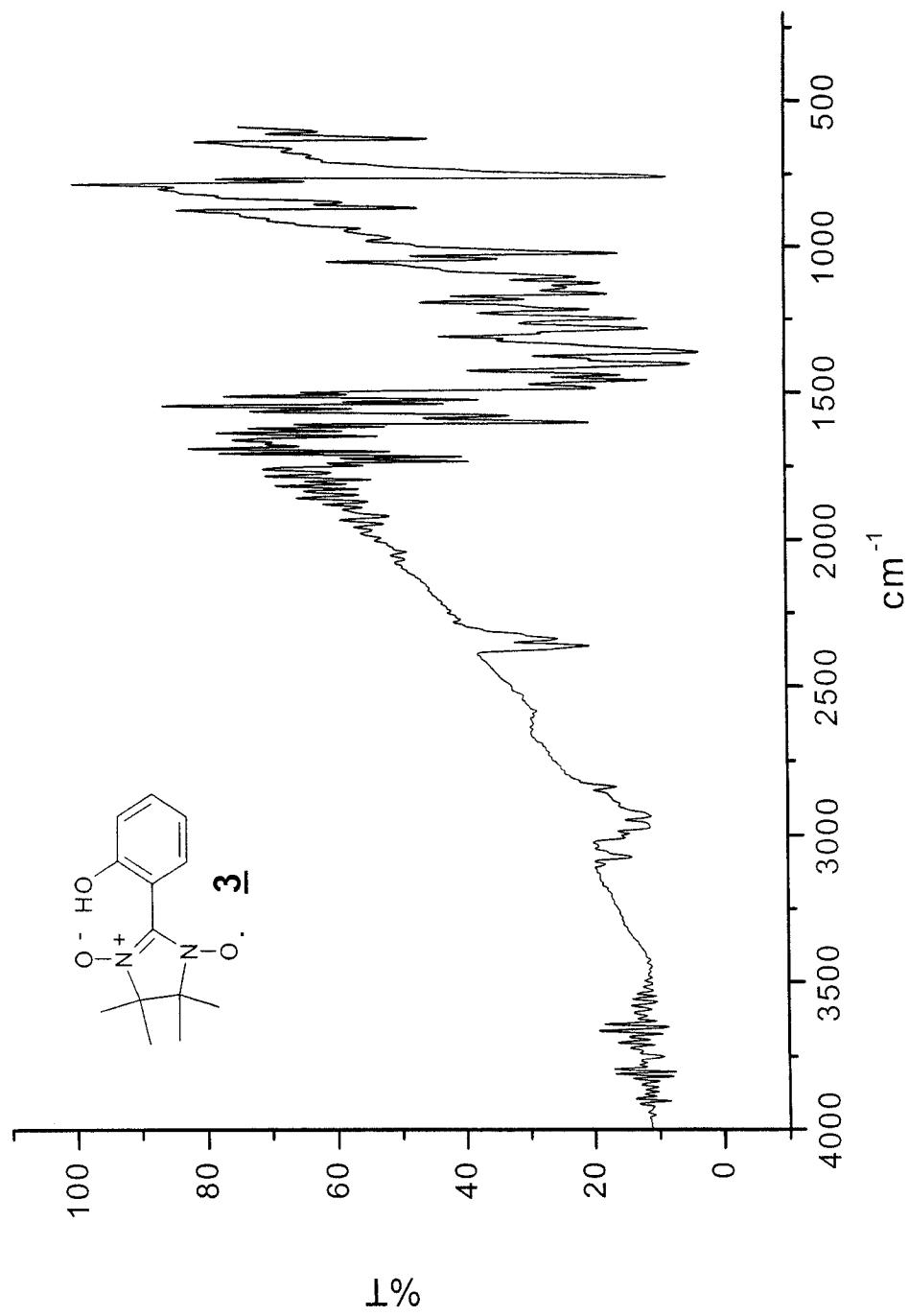


Figura 7 Espectro IR en pastilla de KBr para **3**.

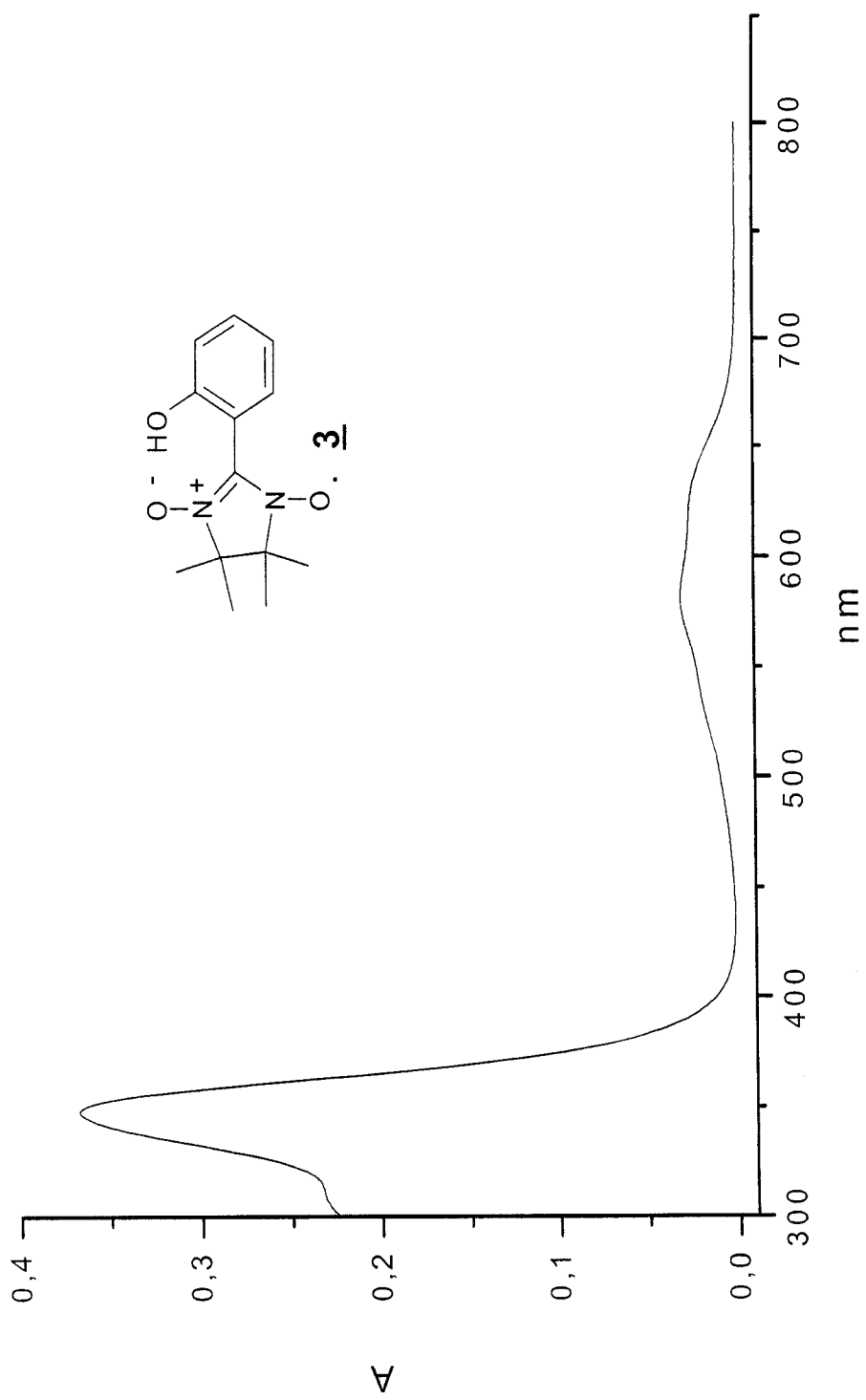


Figura 8. Espectro electrónico para el radical **3**, en benceno.

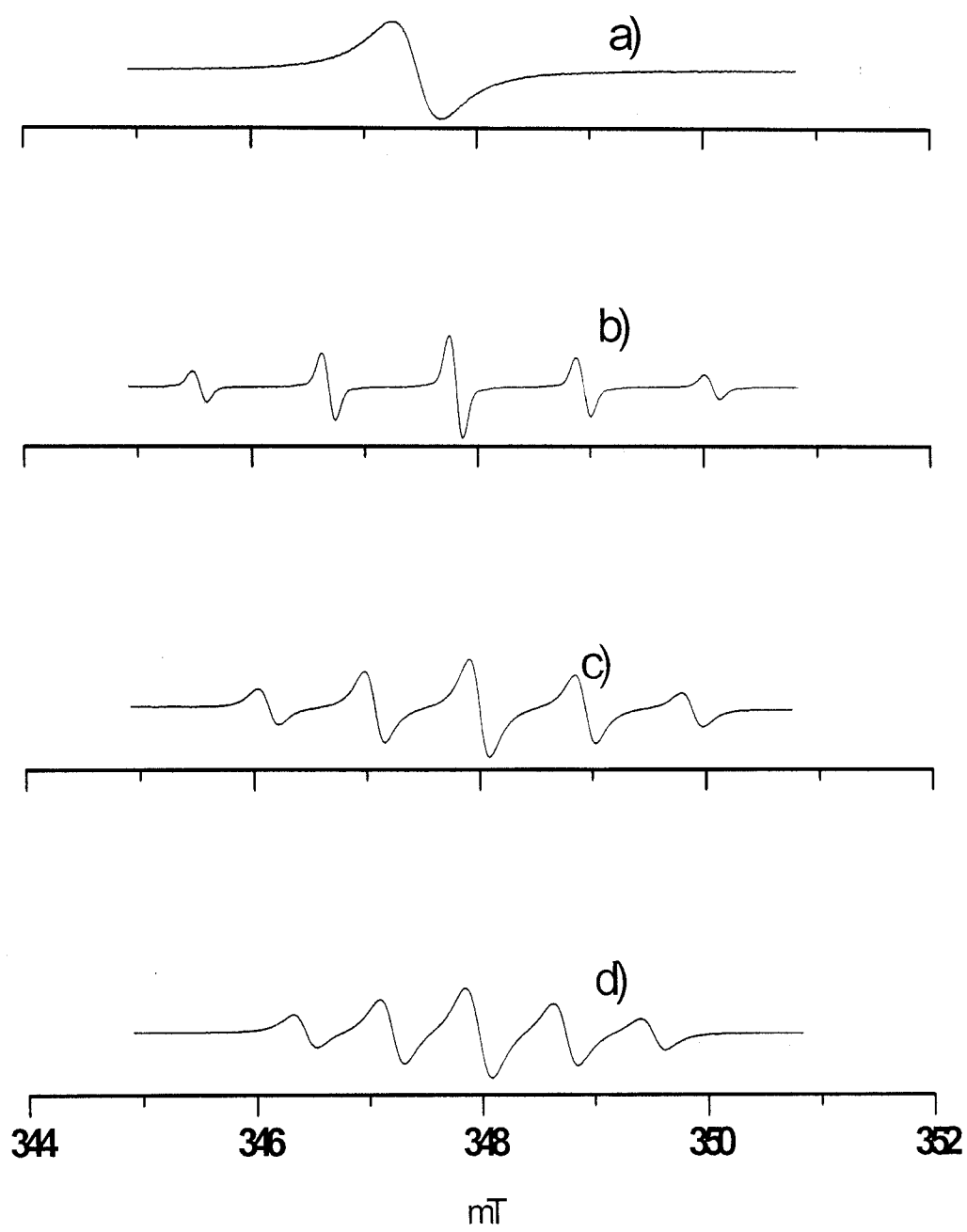


Figura 9. Espectros RPE para **3** a temperatura ambiente a) polvo policristalino, b) en agua, c) en diclorometano, d) benceno.

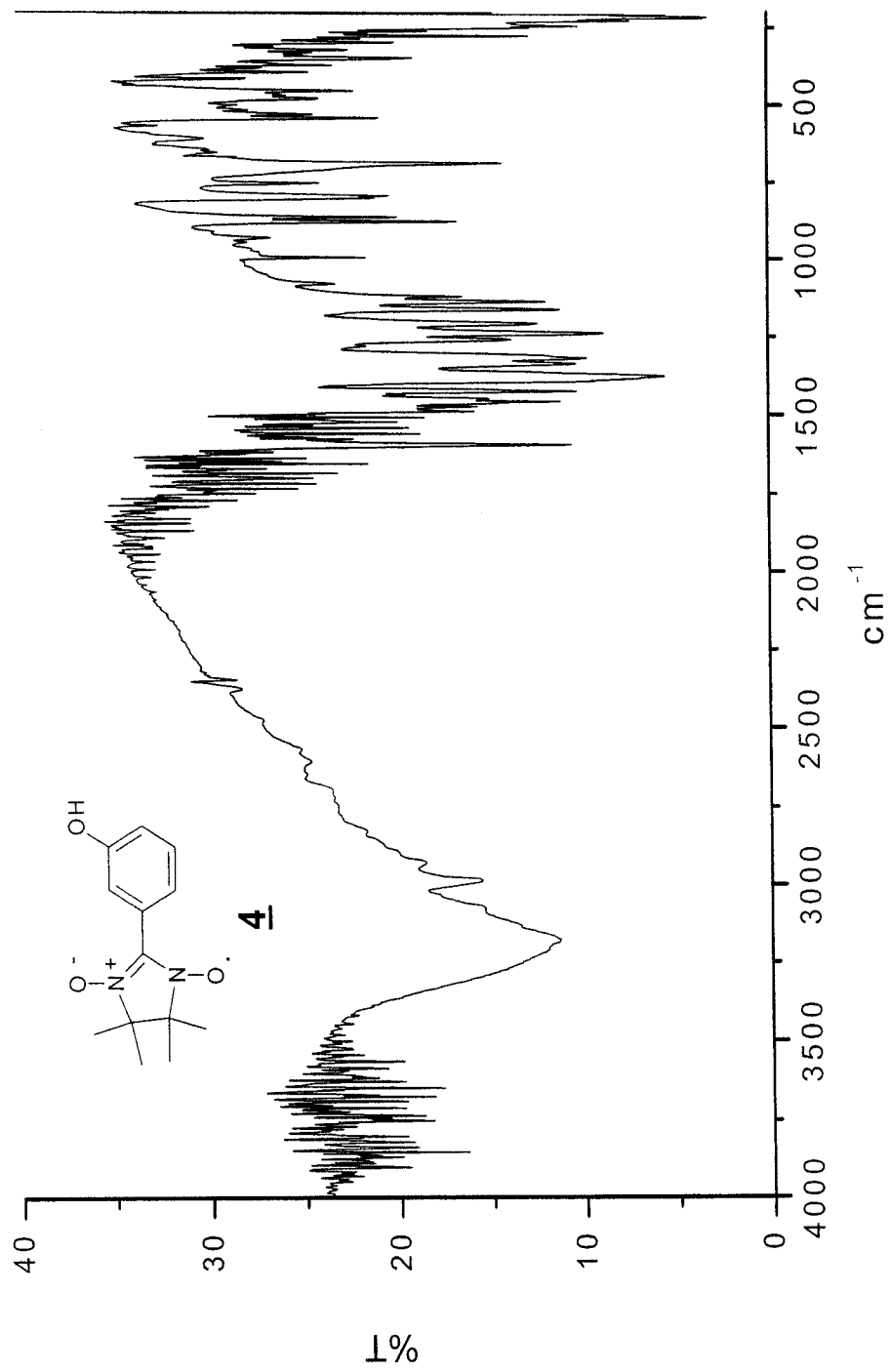


Figura 10. Espectro IR para el radical **4**, en pastilla de KBr.

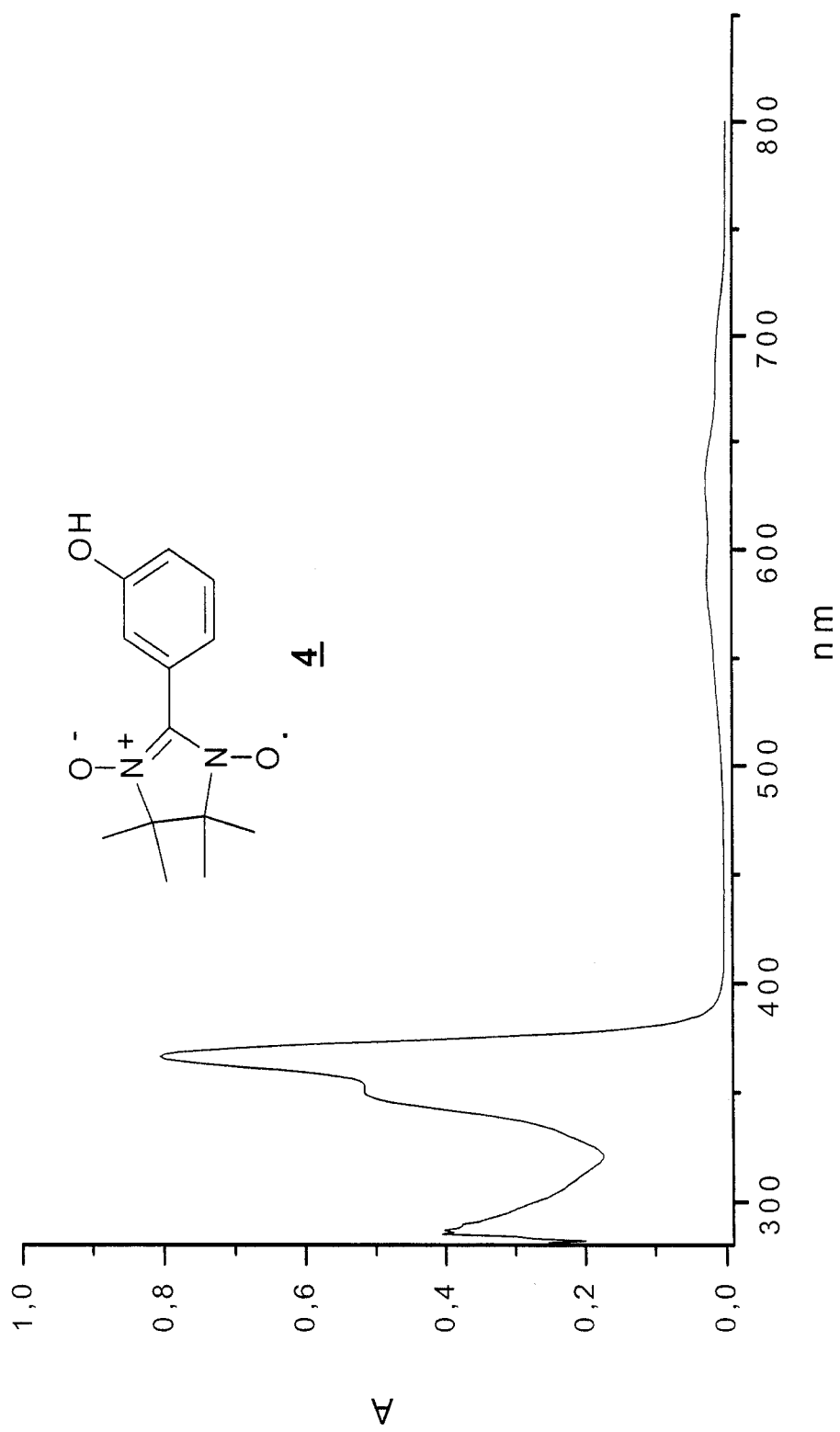


Figura 11. Espectro electrónico para **4**, en benceno.

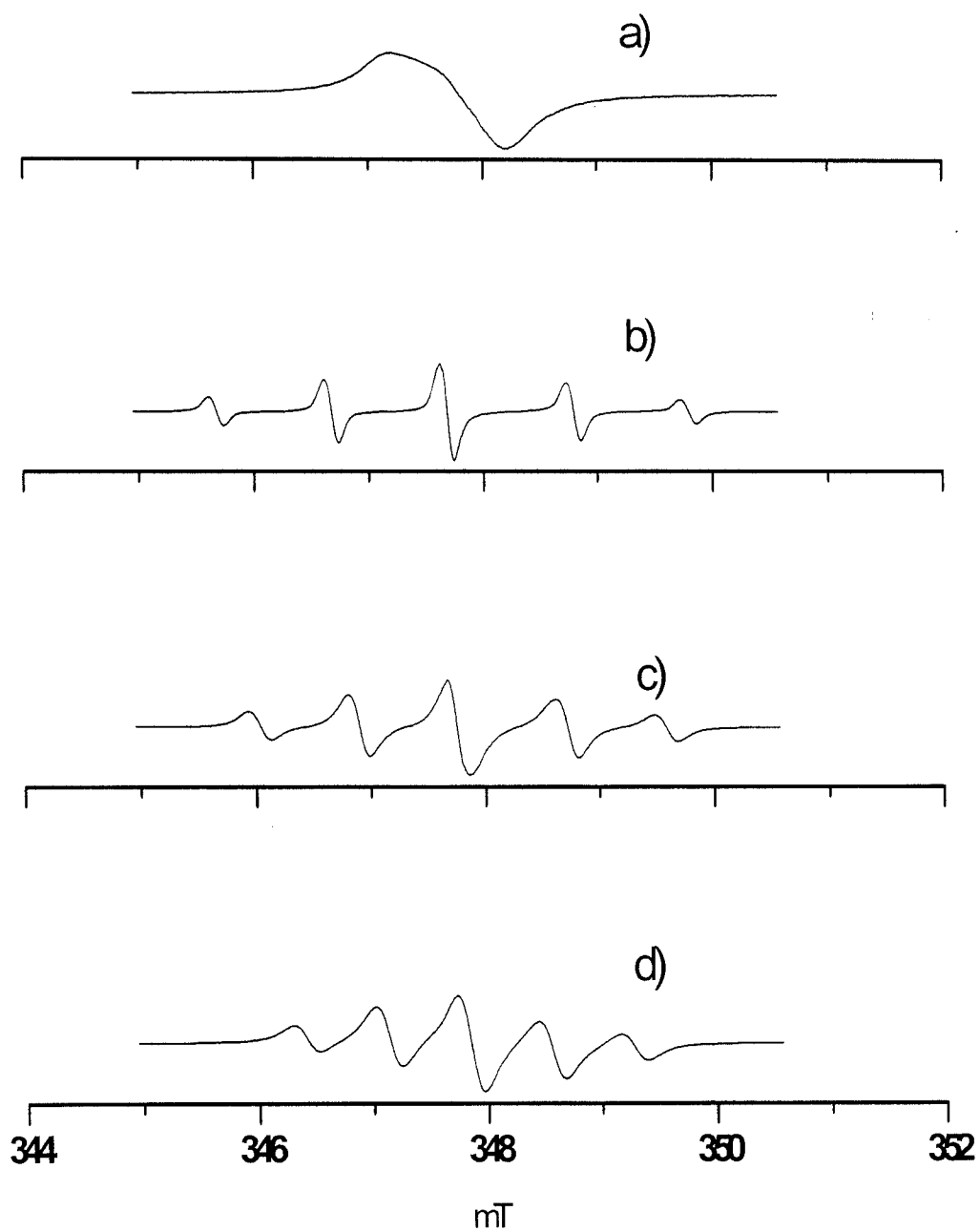


Figura 12. Espectros de RPE para **4** a temperatura ambiente a) polvo policristalino, b) en agua, c) en diclorometano y d) benceno.

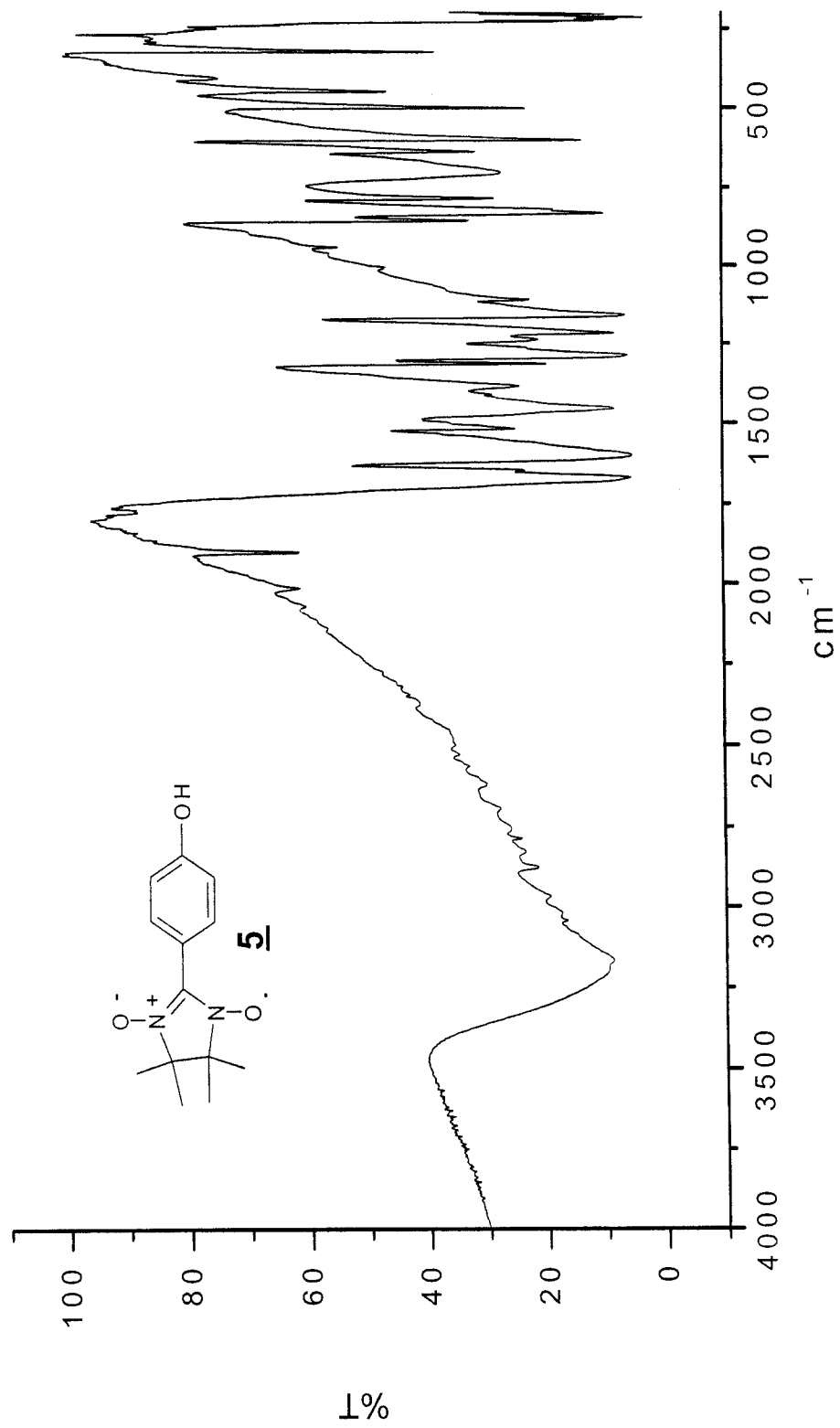


Figura 13. Espectro IR para el radical **5**, en KBr.

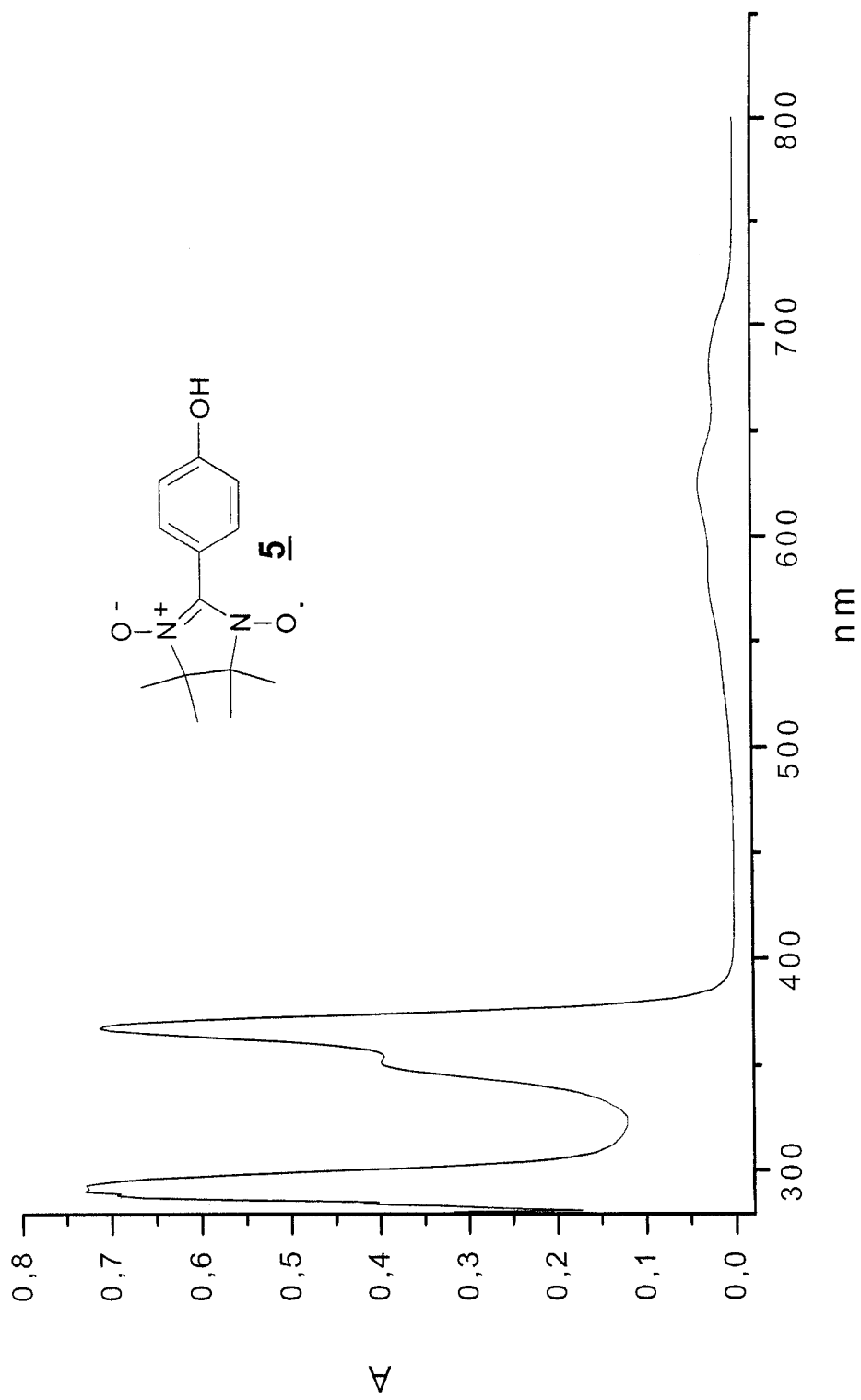


Figura 14. Espectro electrónico para el radical **5**, en benceno.

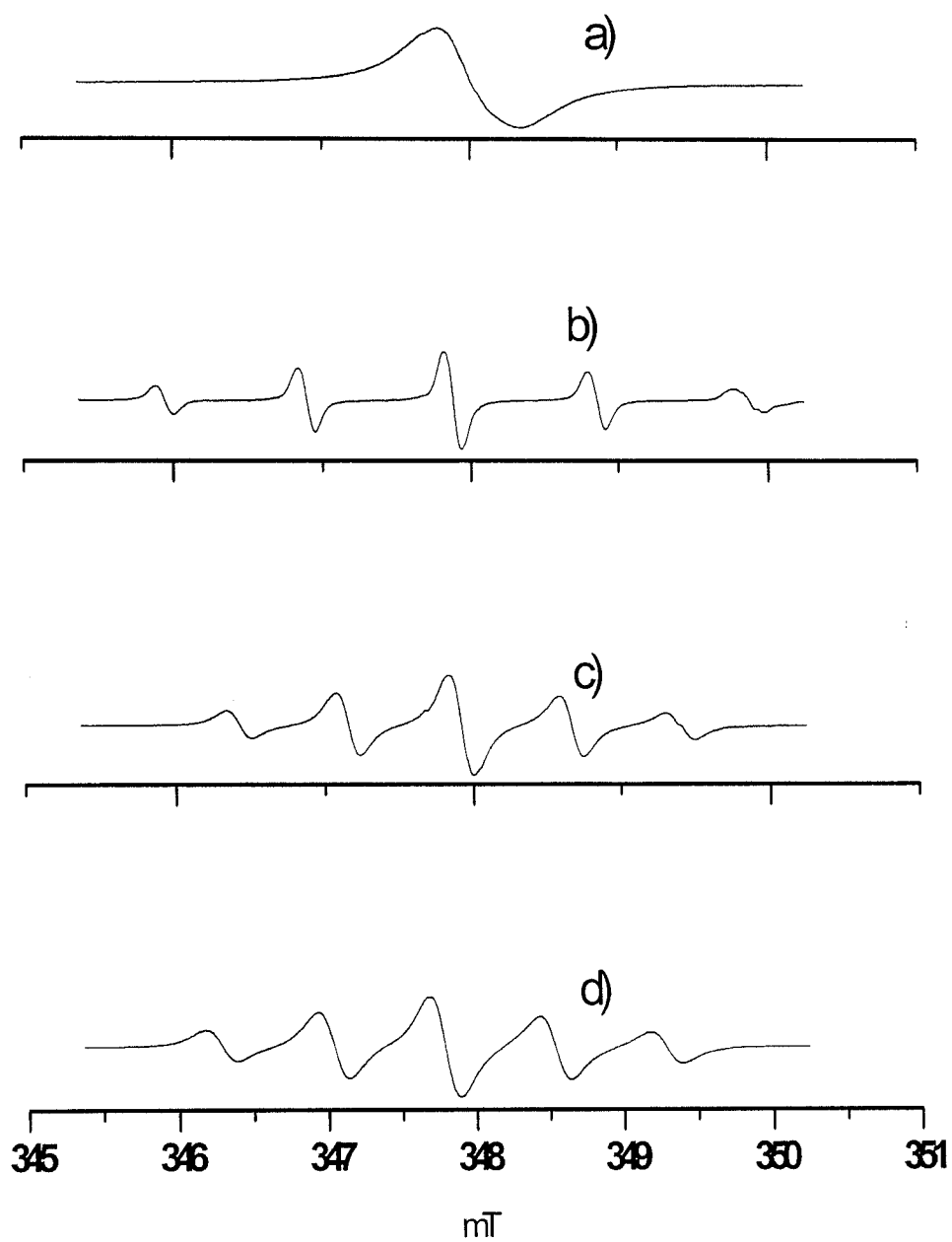


Figura 15. Espectros de RPE para **5**, a temperatura ambiente a) polvo policristalino, b) en agua, c) en diclorometano y d) benceno.

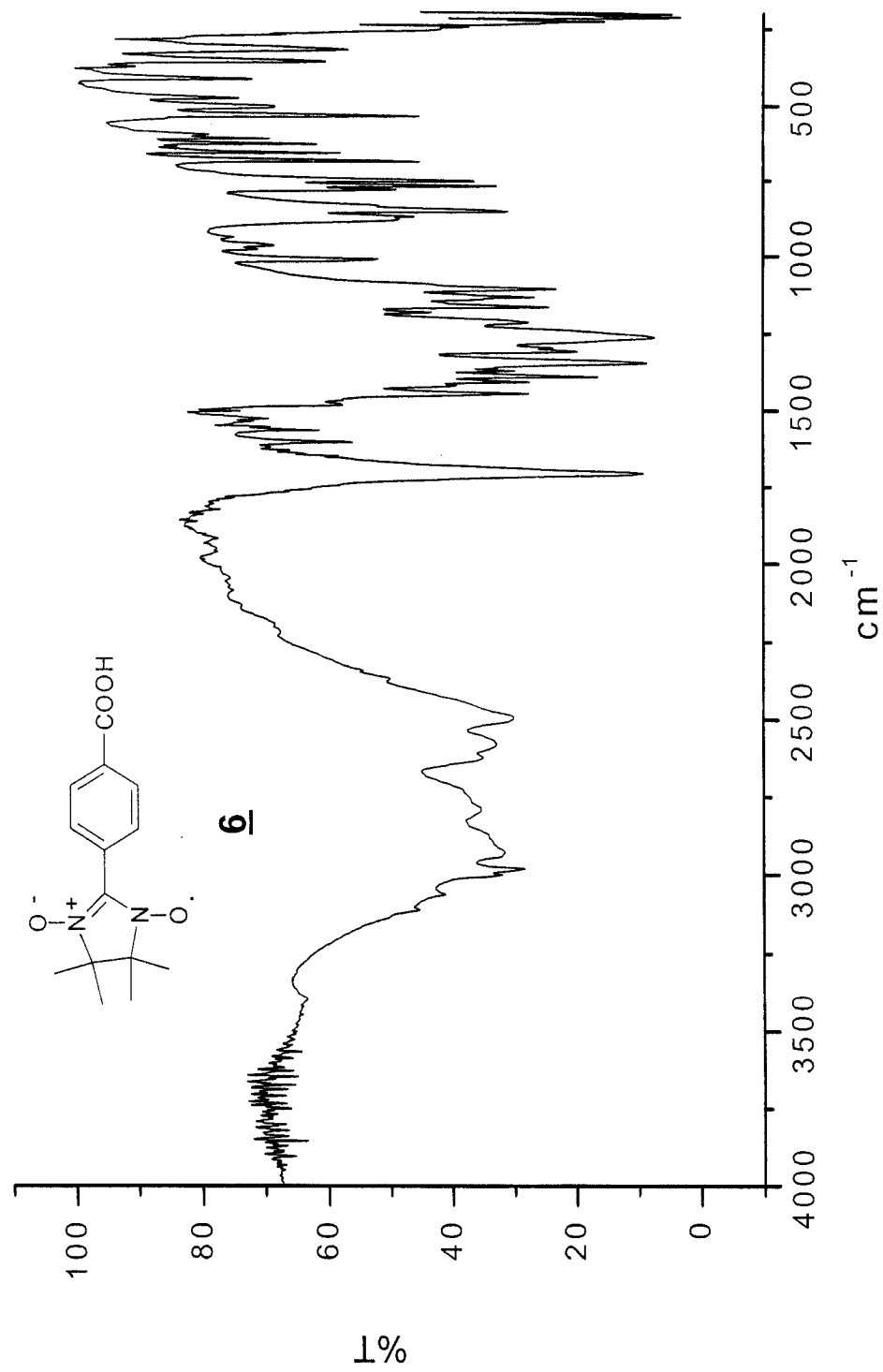


Figura 16 Espectro IR en pastilla de KBr para el radical **6**.

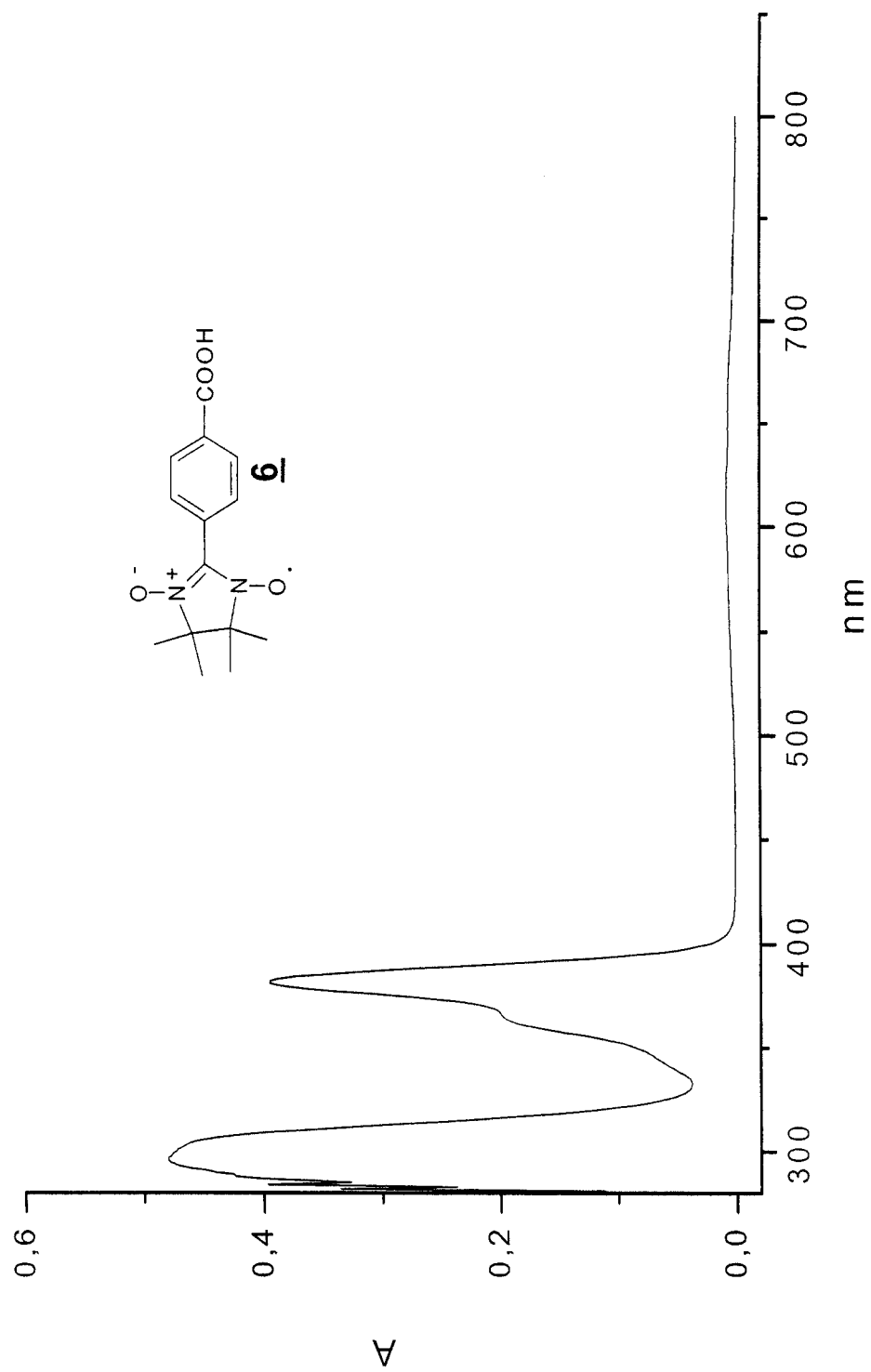


Figura 17. Espectro electrónico para el radical **6**, en benceno.

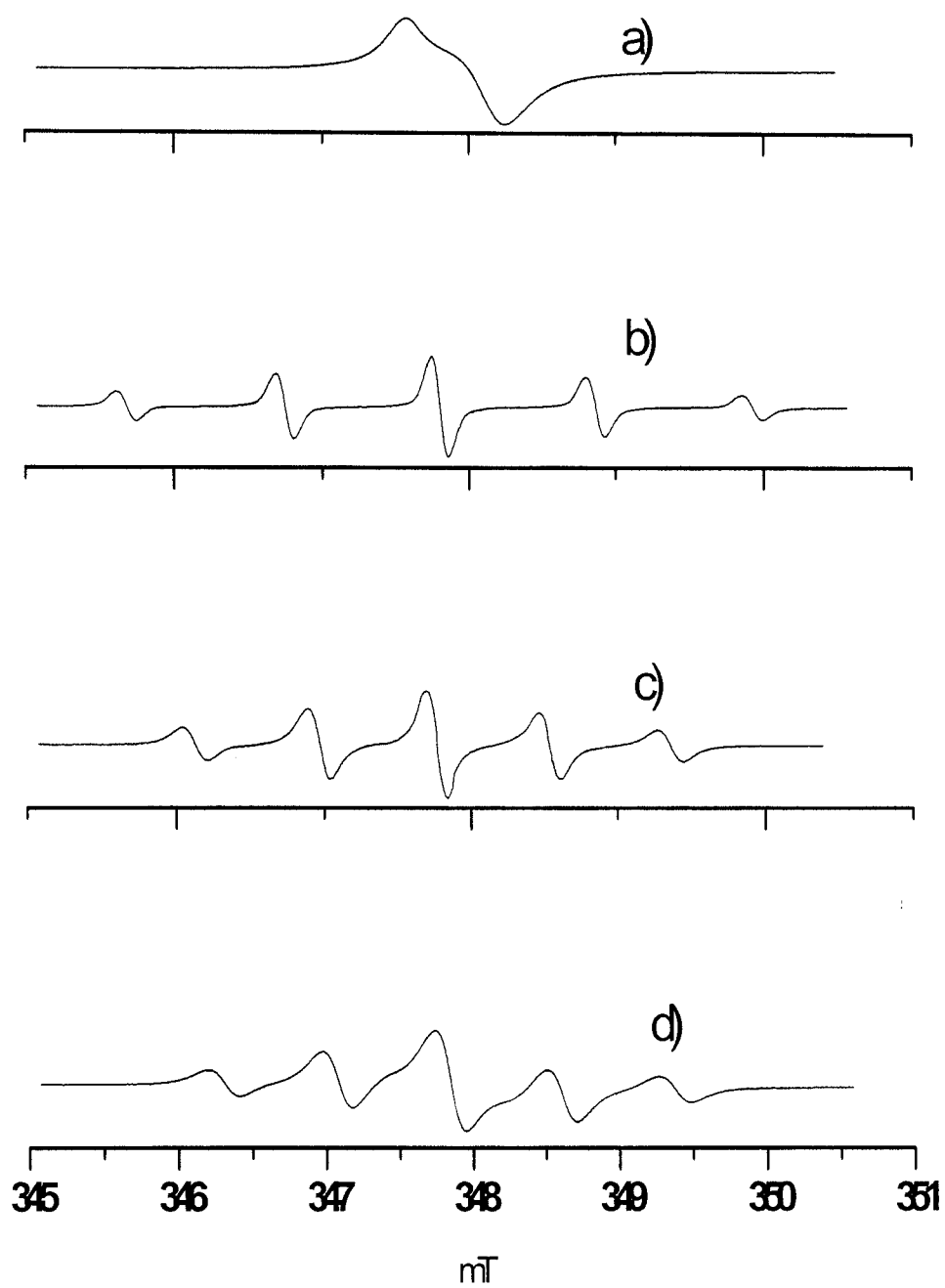


Figura 18. Espectros RPE para **6** a temperatura ambiente a) polvo policristalino, b) en agua, c) en diclorometano y d) benceno.

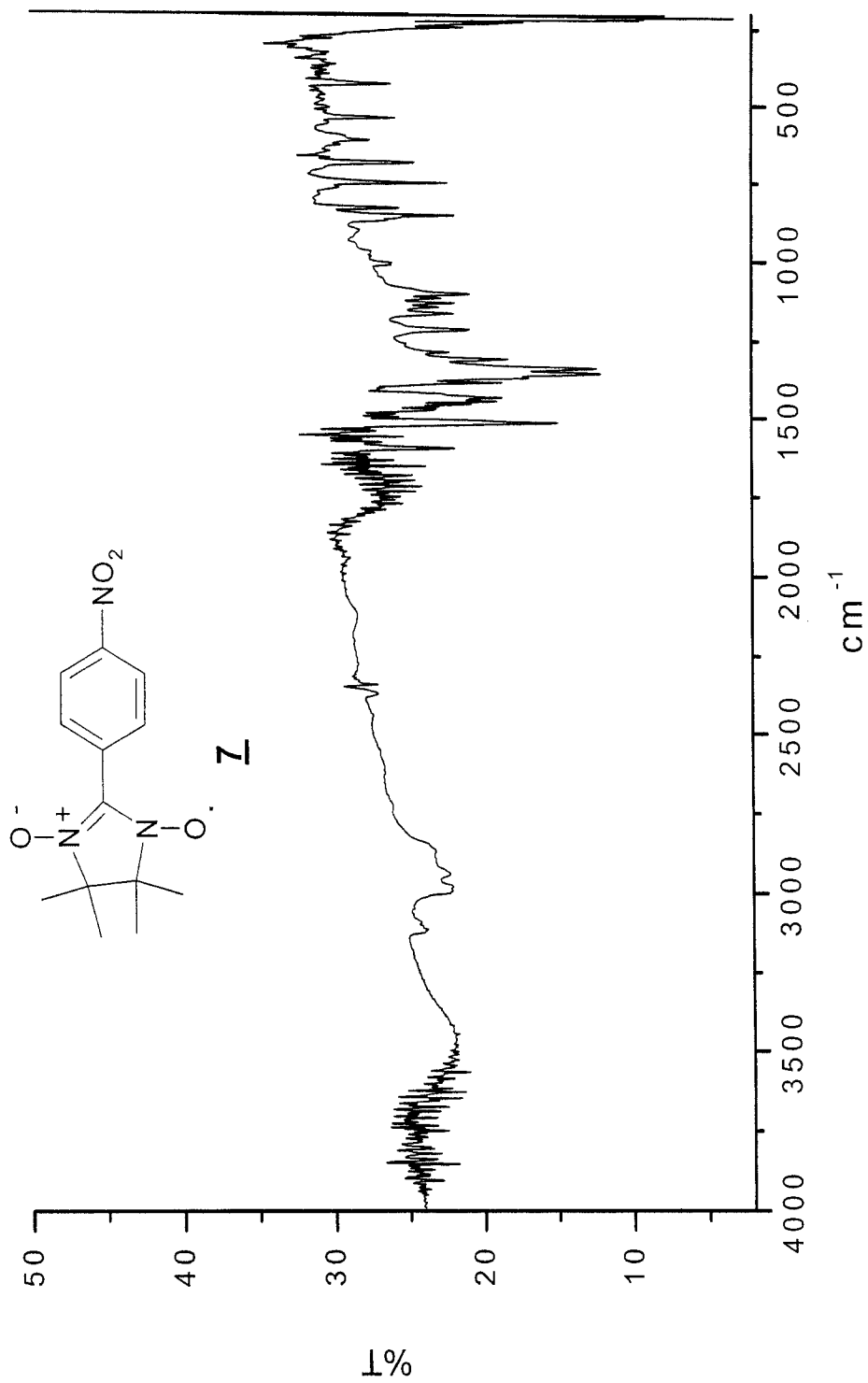


Figura 19. Espectro IR en patilla de KBr para el radical Z.

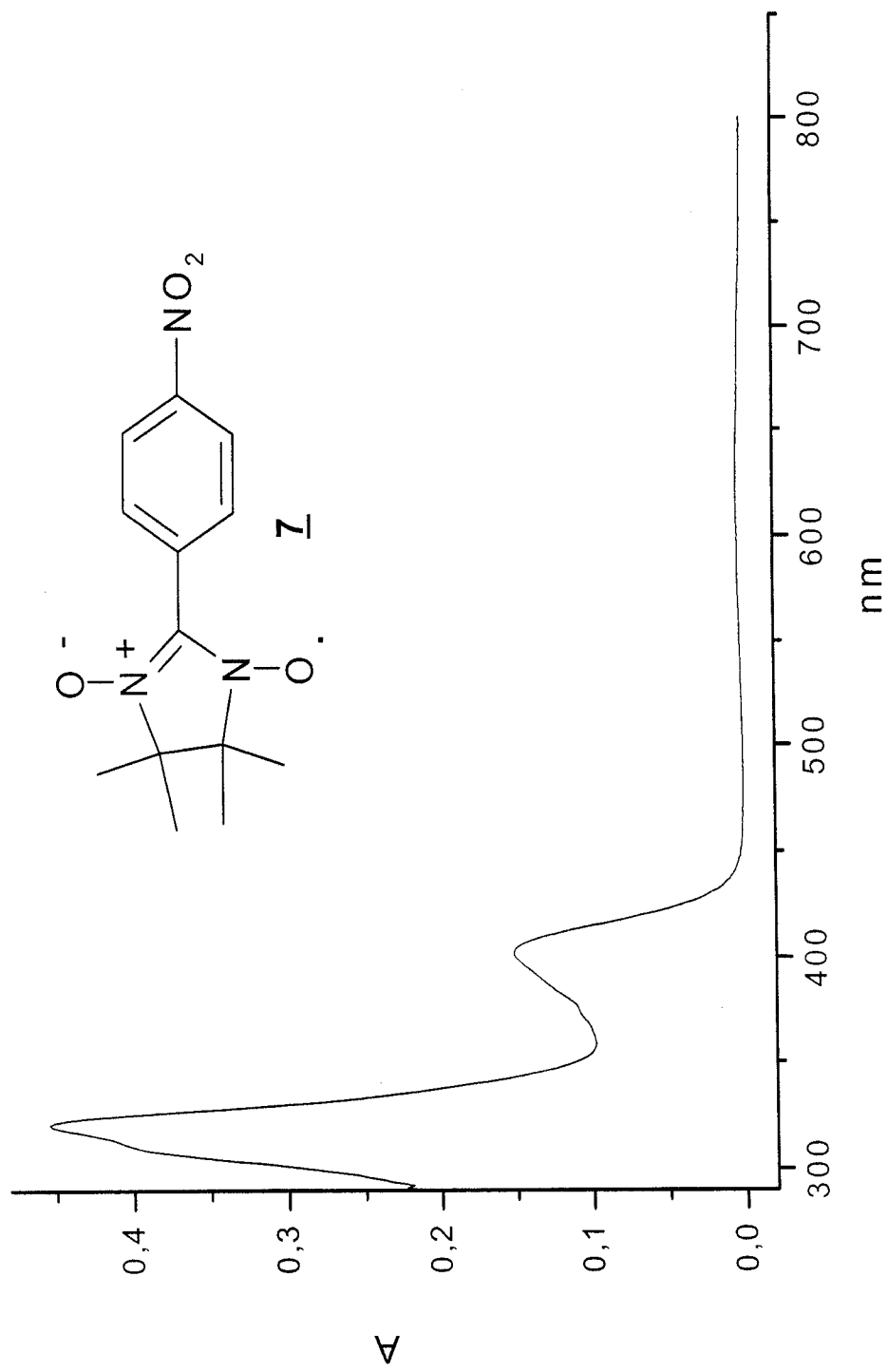


Figura 20. Espectro electrónico para el radical Z, en benceno.

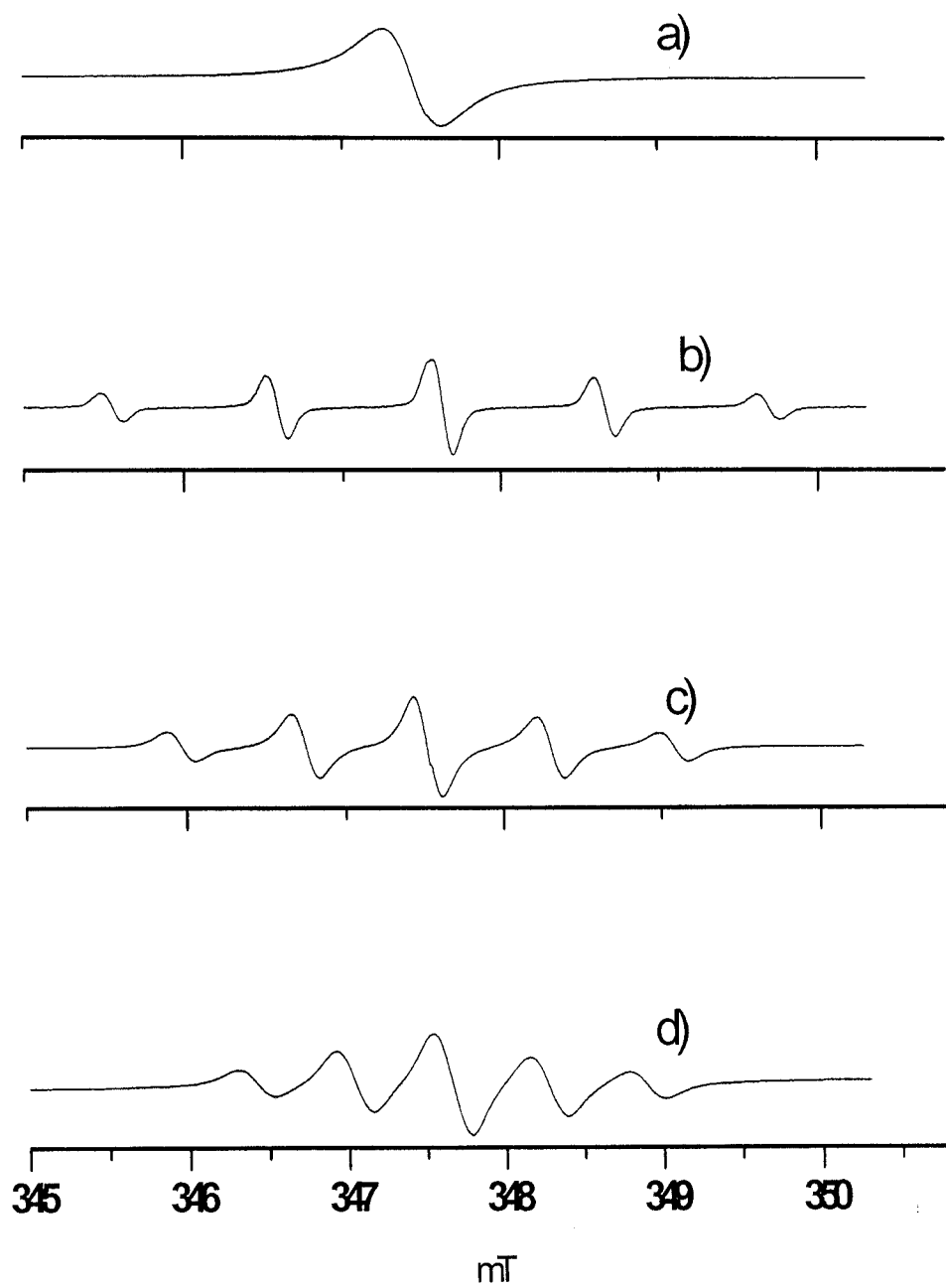


Figura 21. Espectro RPE para 7 a temperatura ambiente a) polvo policristalino, b) en agua, c) en diclorometano y d) benceno.

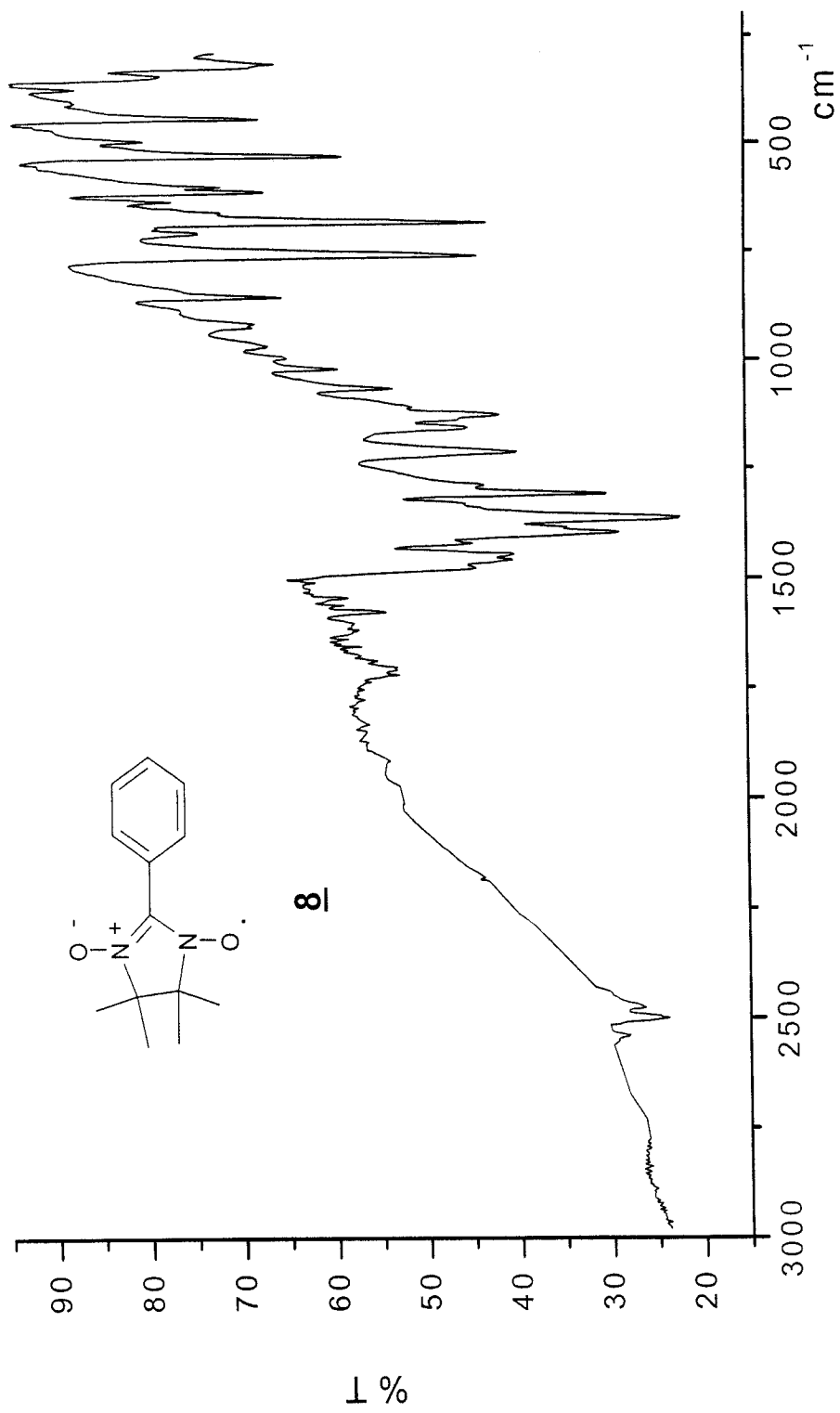


Figura 22. Espectro de IR en pastilla de KBr para el radical **8**.

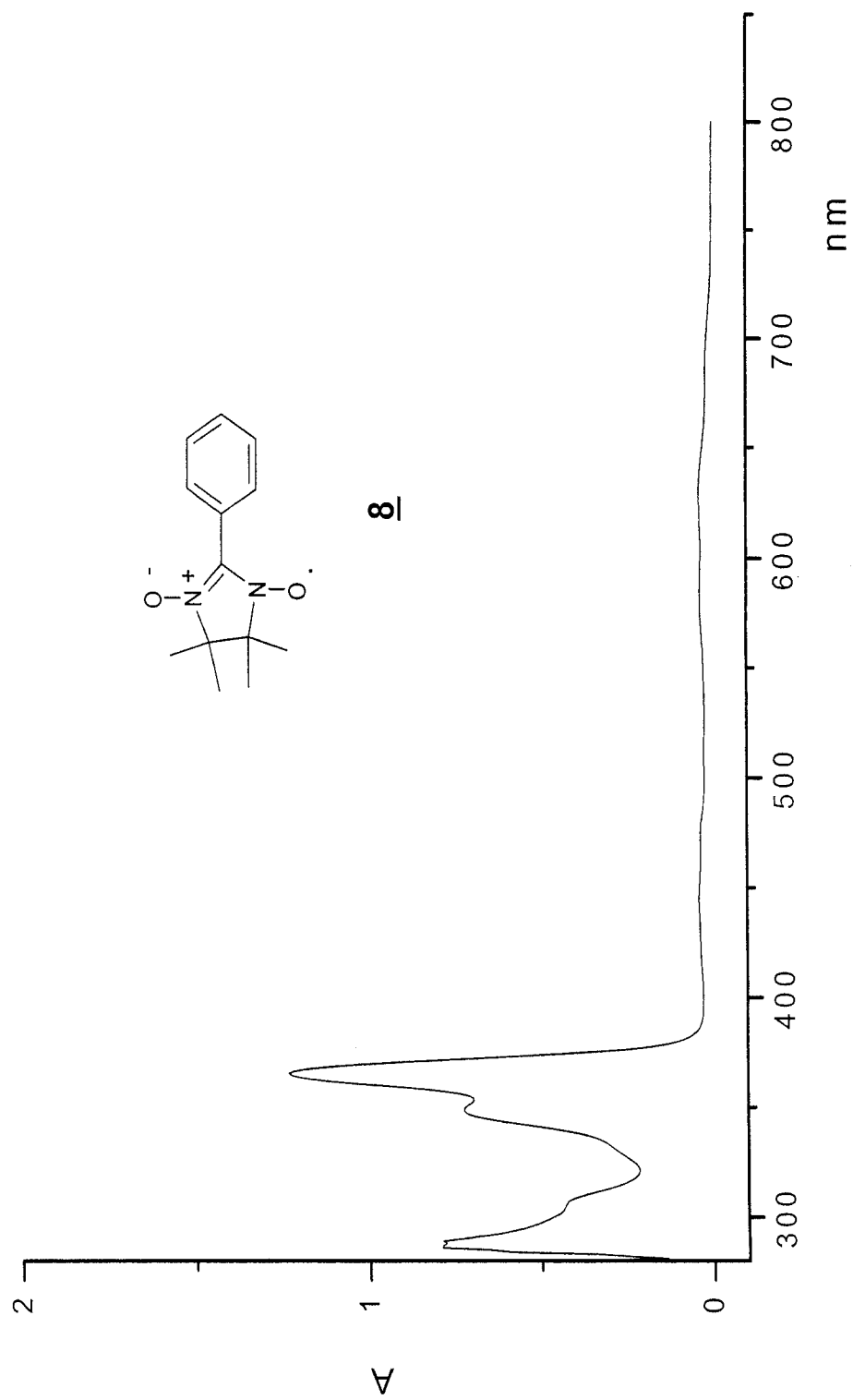


Figura 23. Espectro electrónico para el radical **8**, en benceno

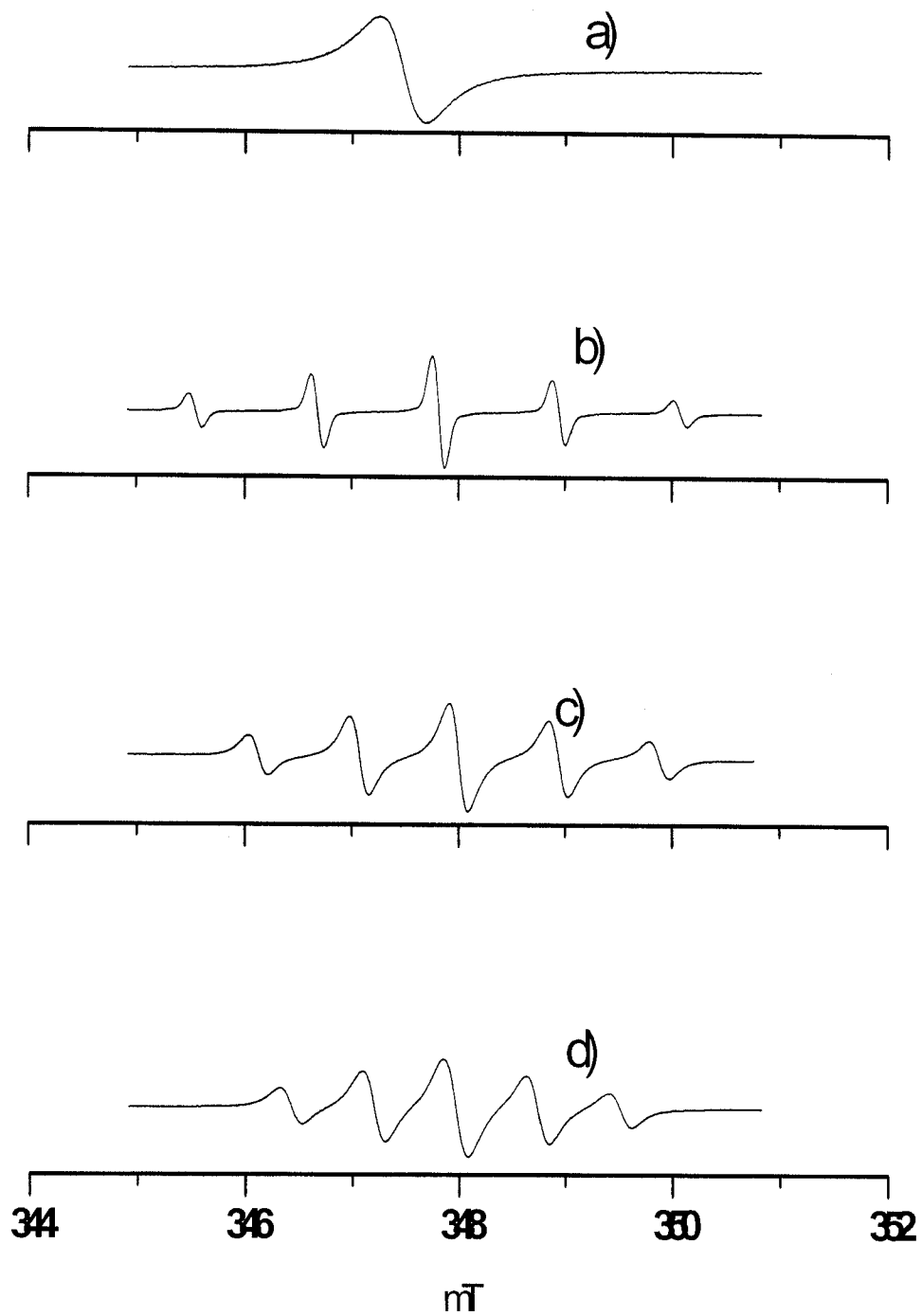
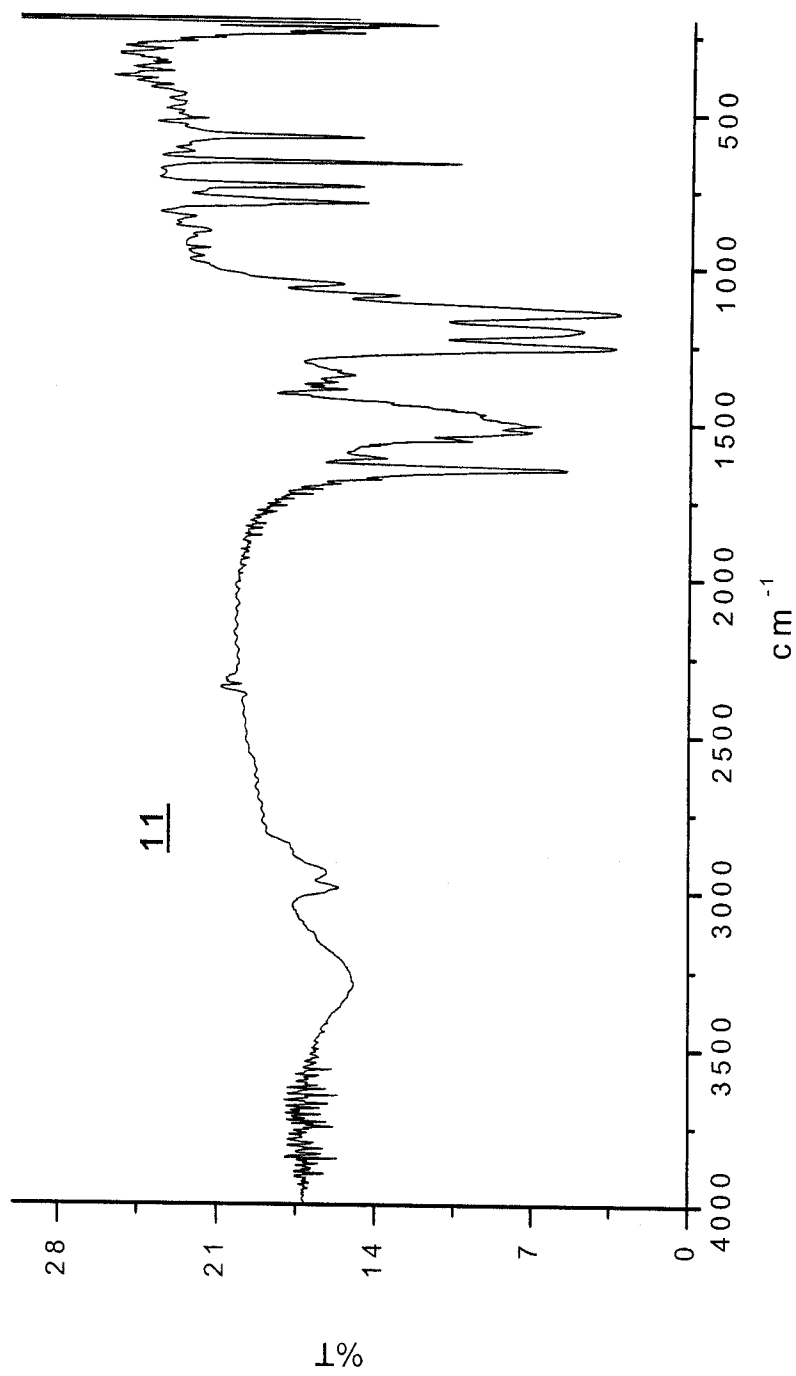


Figura 24. Espectro RPE para **8** a temperatura ambiente a) polvo policristalino, b) en agua, c) en diclorometano y d) benceno

Figura 25. Espectro IR para el complejo II, en pastilla de KBr.

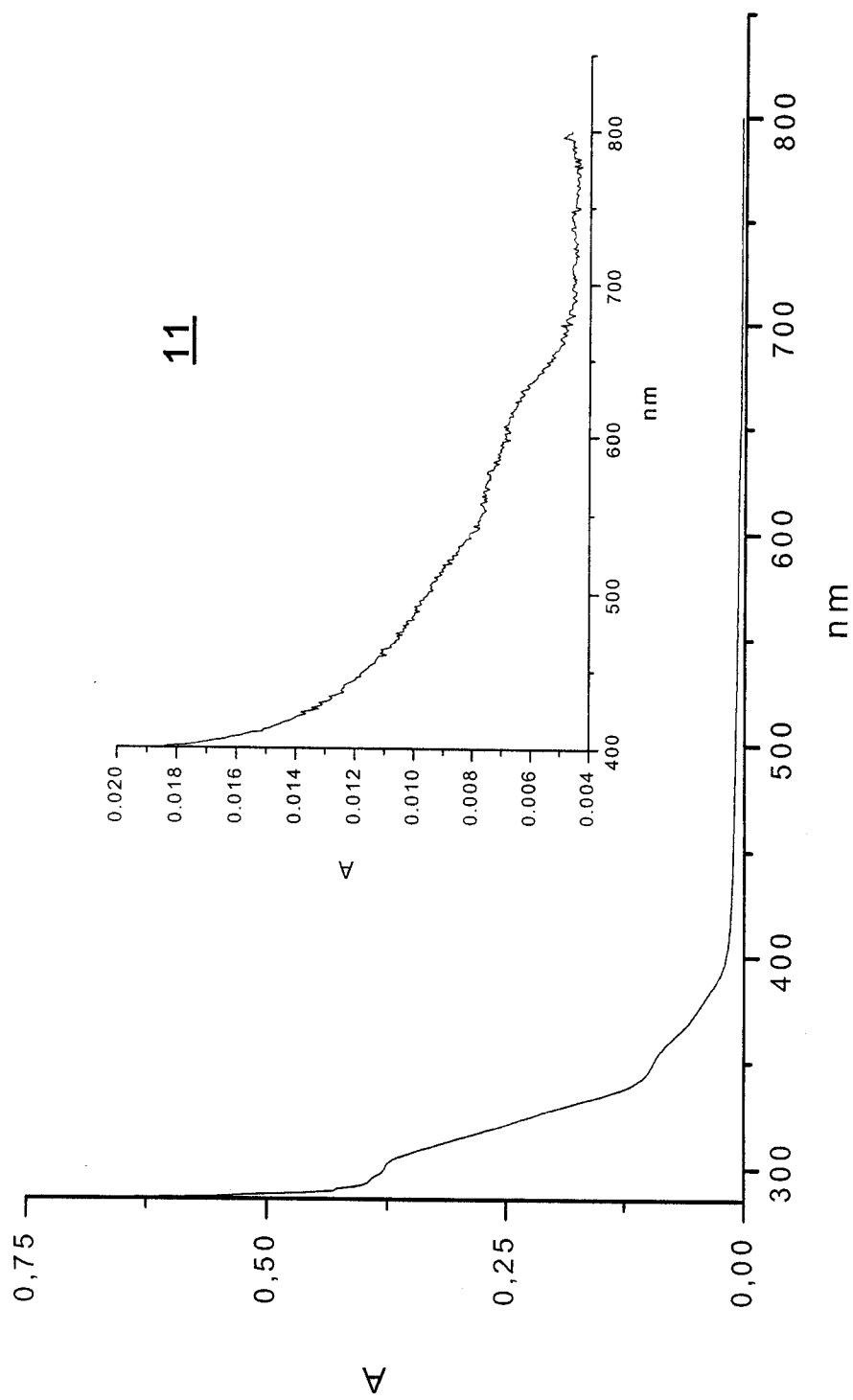
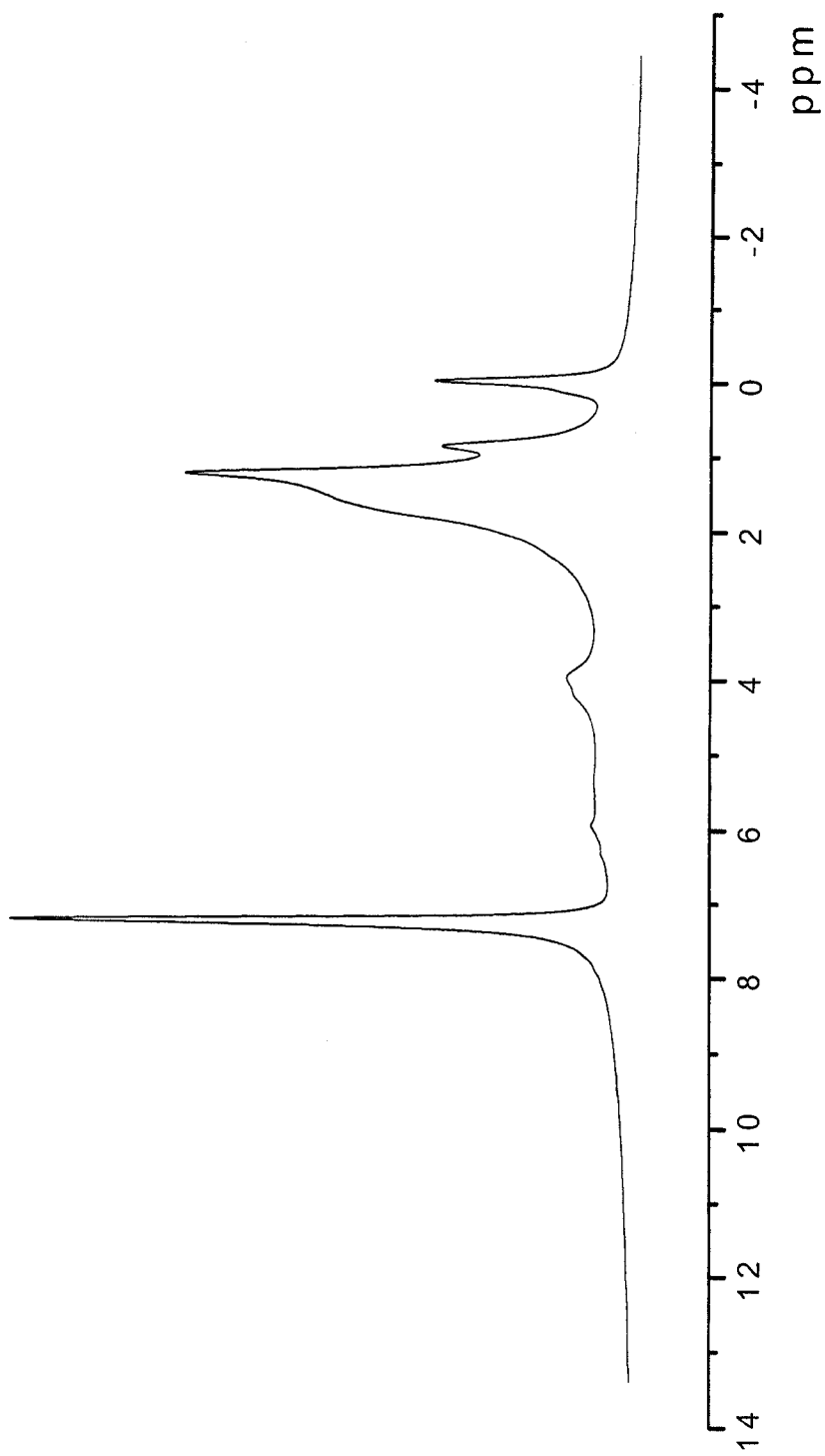


Figura 26. Espectro electrónico para el compuesto 11, en benceno.

Figura 27. Espectro de RMN^1H para el compuesto **11** en CDCl_3 .

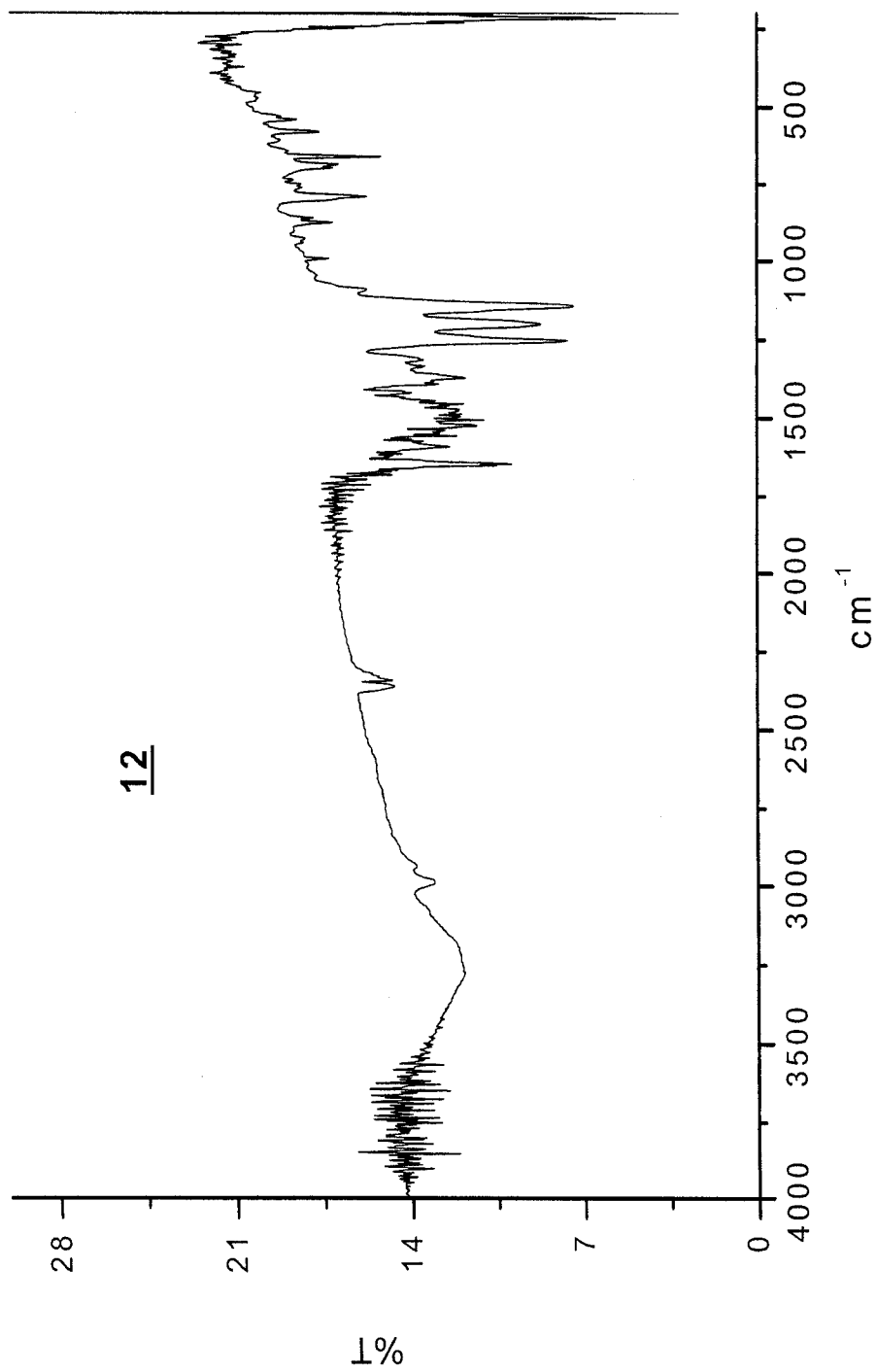


Figura 28. Espectro IR para el complejo 12 en pastilla de KBr.

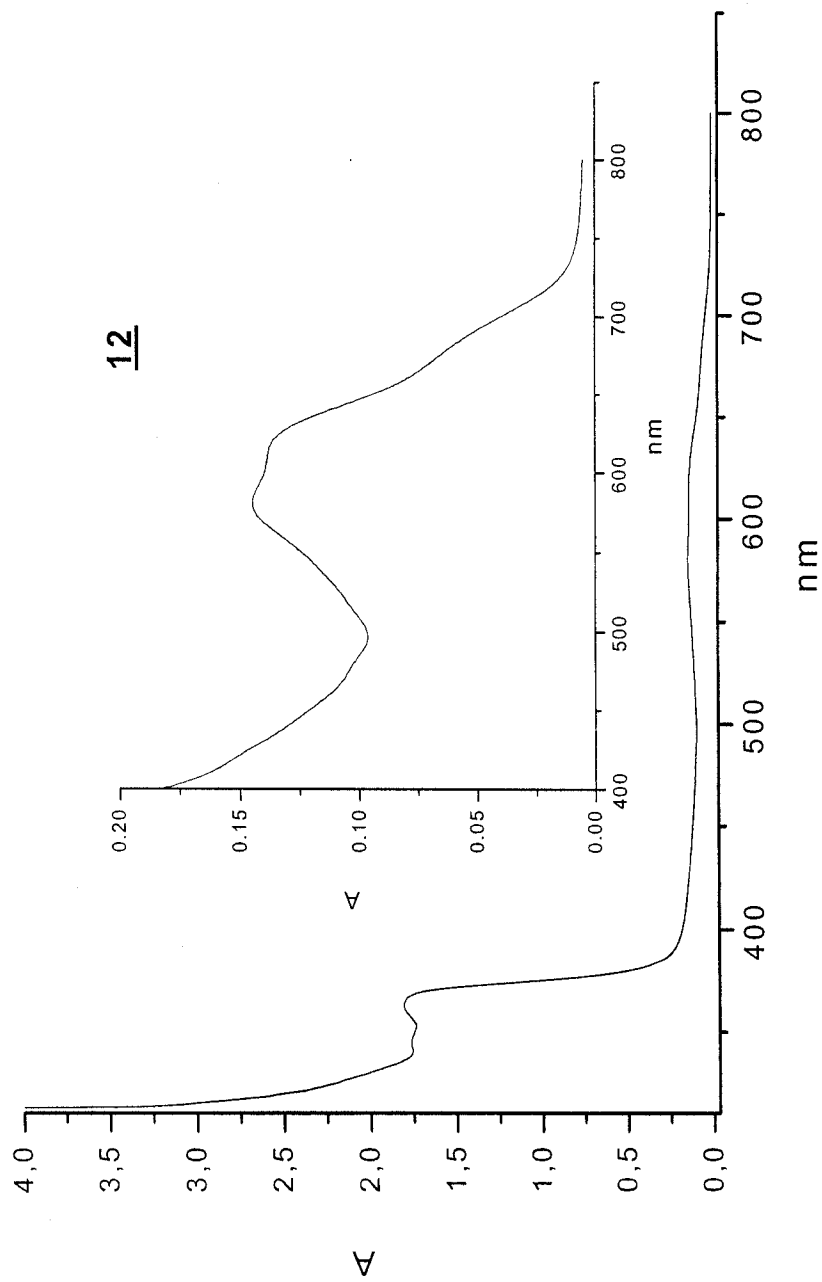


Figura 29. Espectro Uv-Vis para el complejo **12**, en benceno.

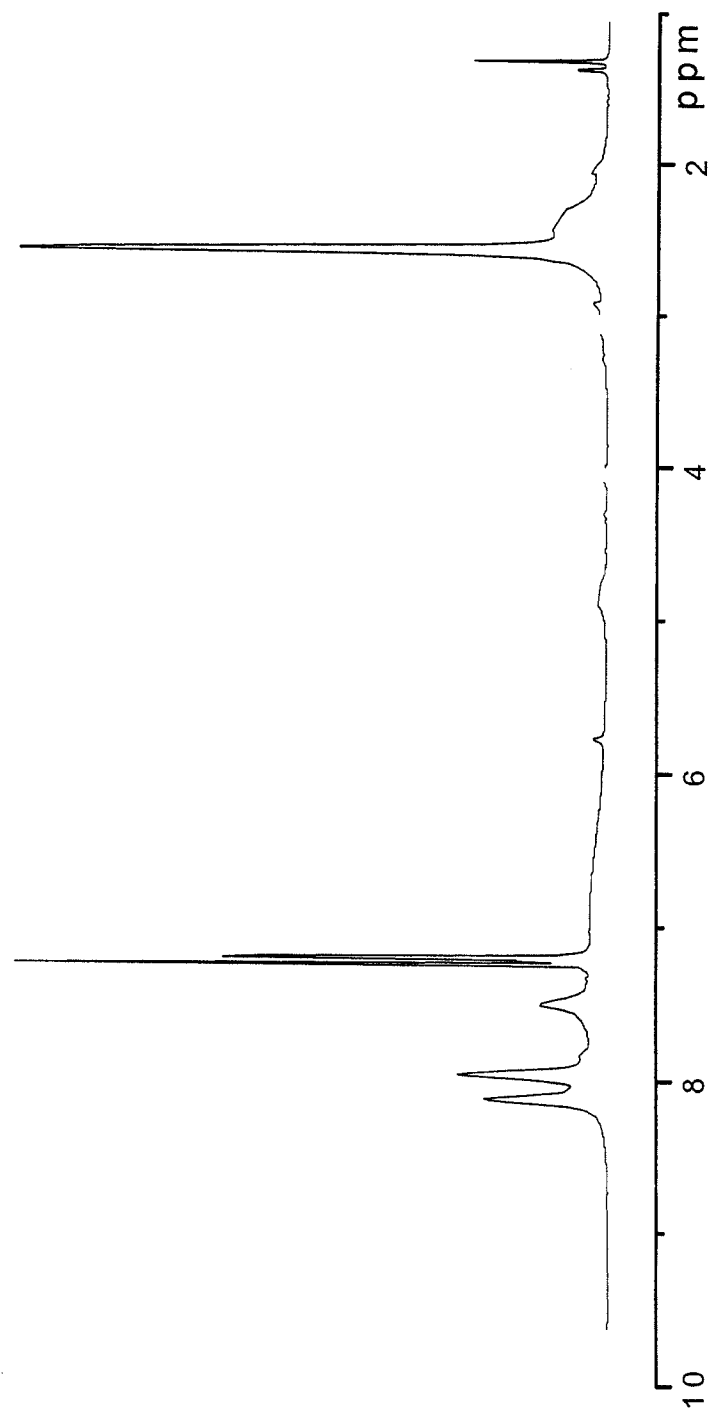


Figura 30. Espectro de RMN1H para el complejo 12, en CDCl₃.

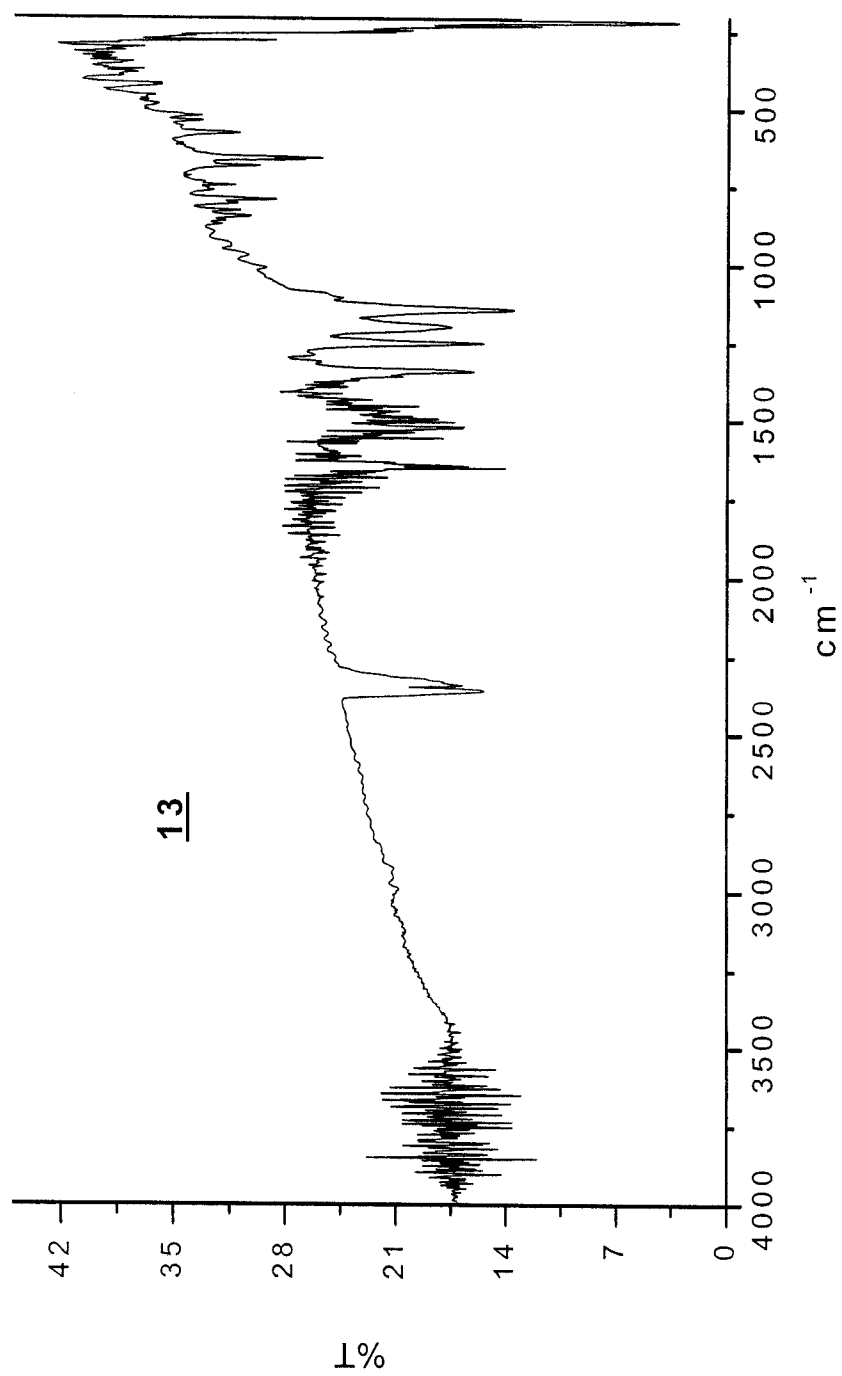


Figura 31. Espectro IR para el complejo **13**, en pastilla de KBr.

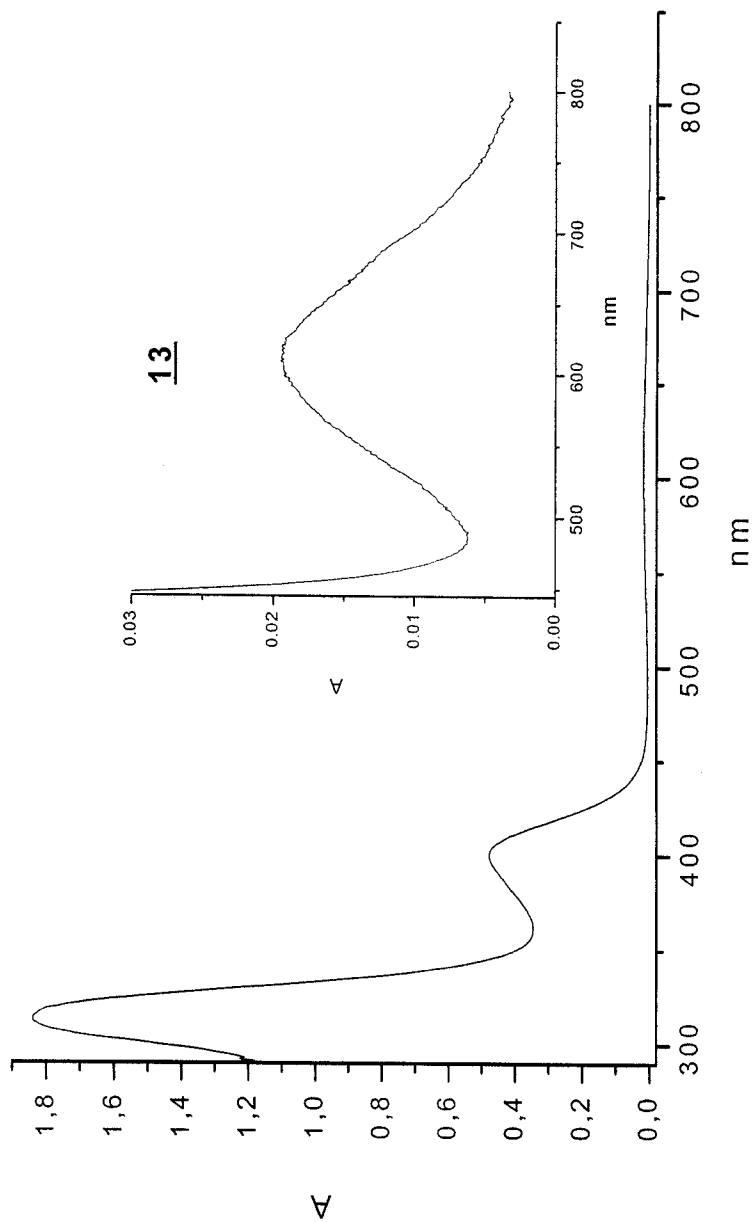
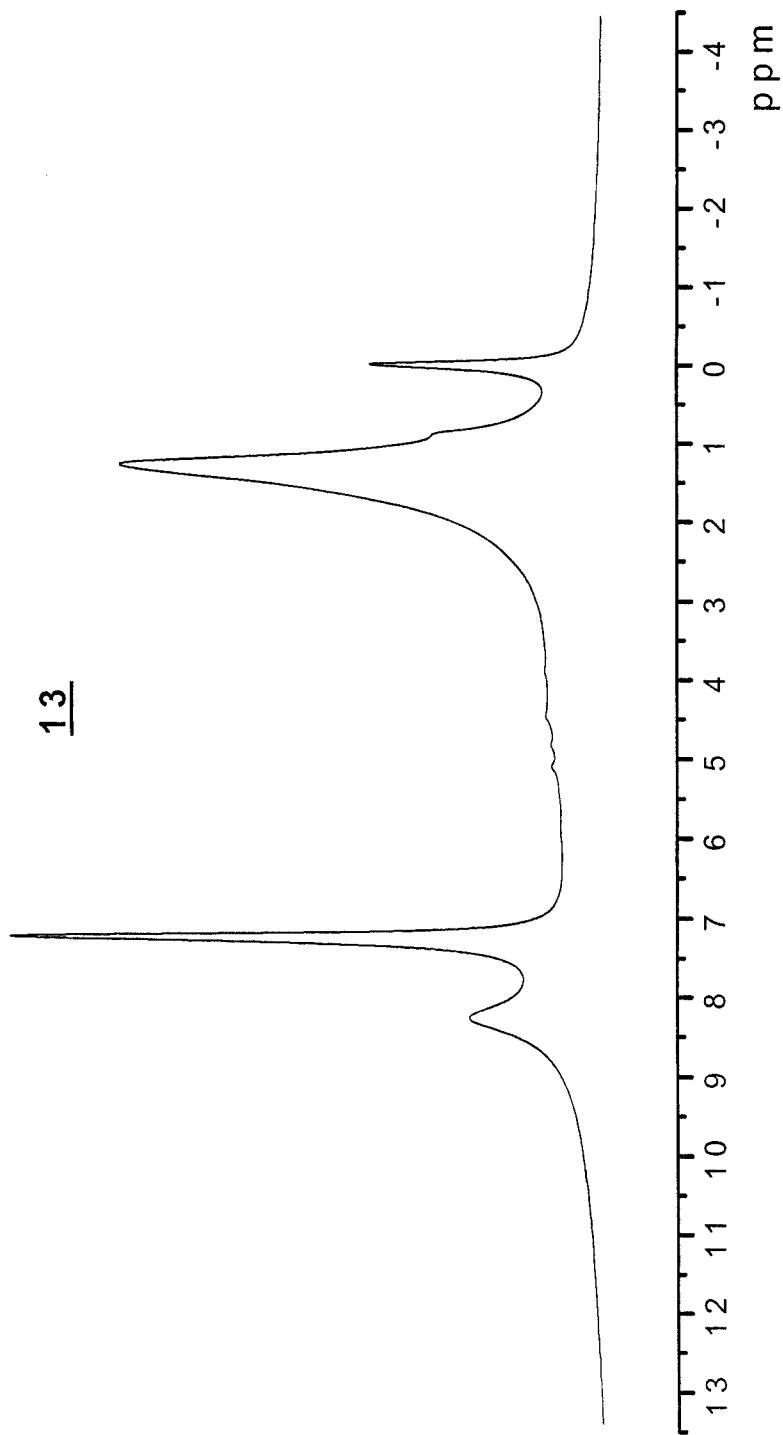


Figura 32. Espectro Uv-vis para el complejo **13**.

Figura 33. Espectro de RMN¹H para el complejo 13, en CDCl₃.

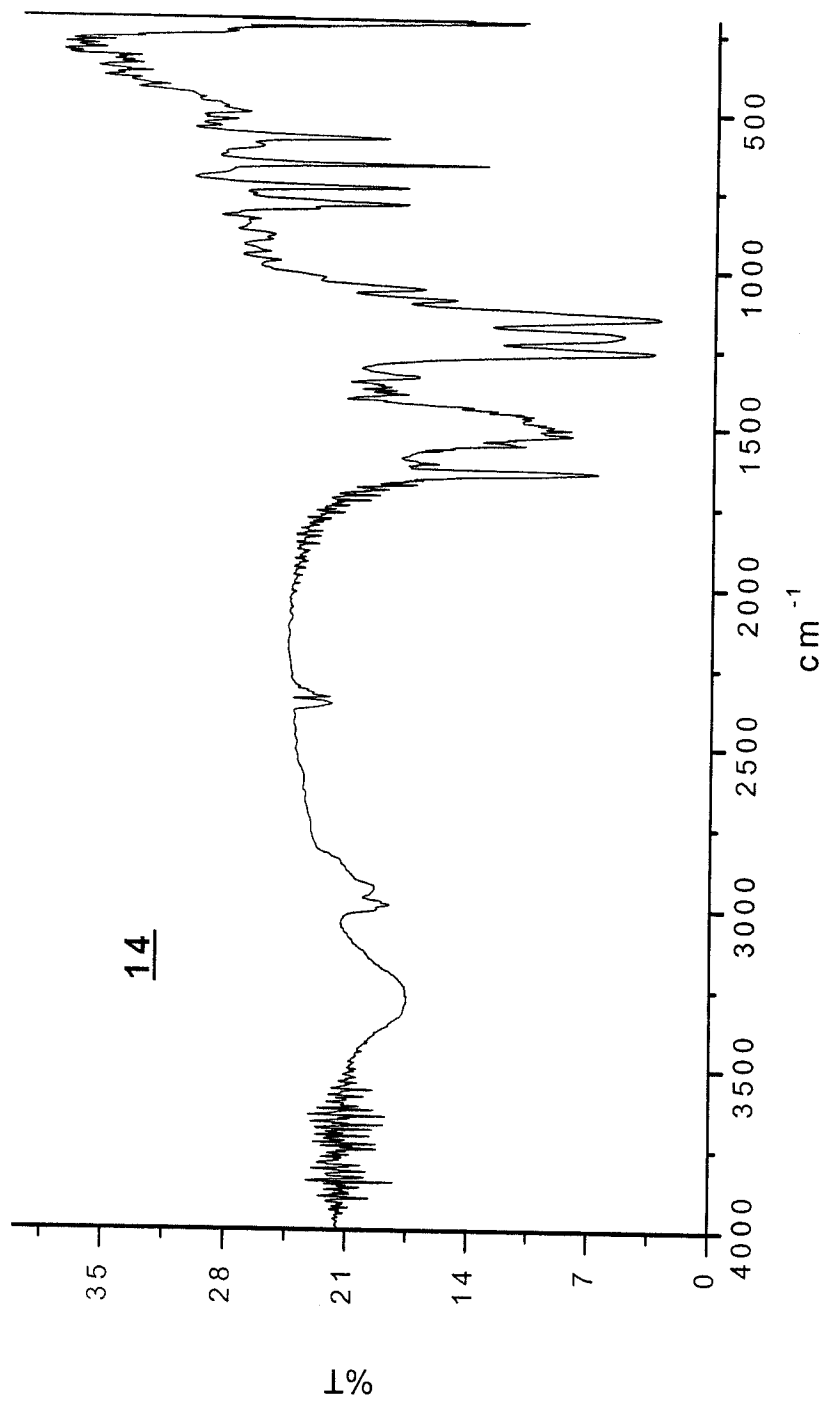


Figura 34. Espectro IR para el compuesto **14**, en pastilla de KBr.

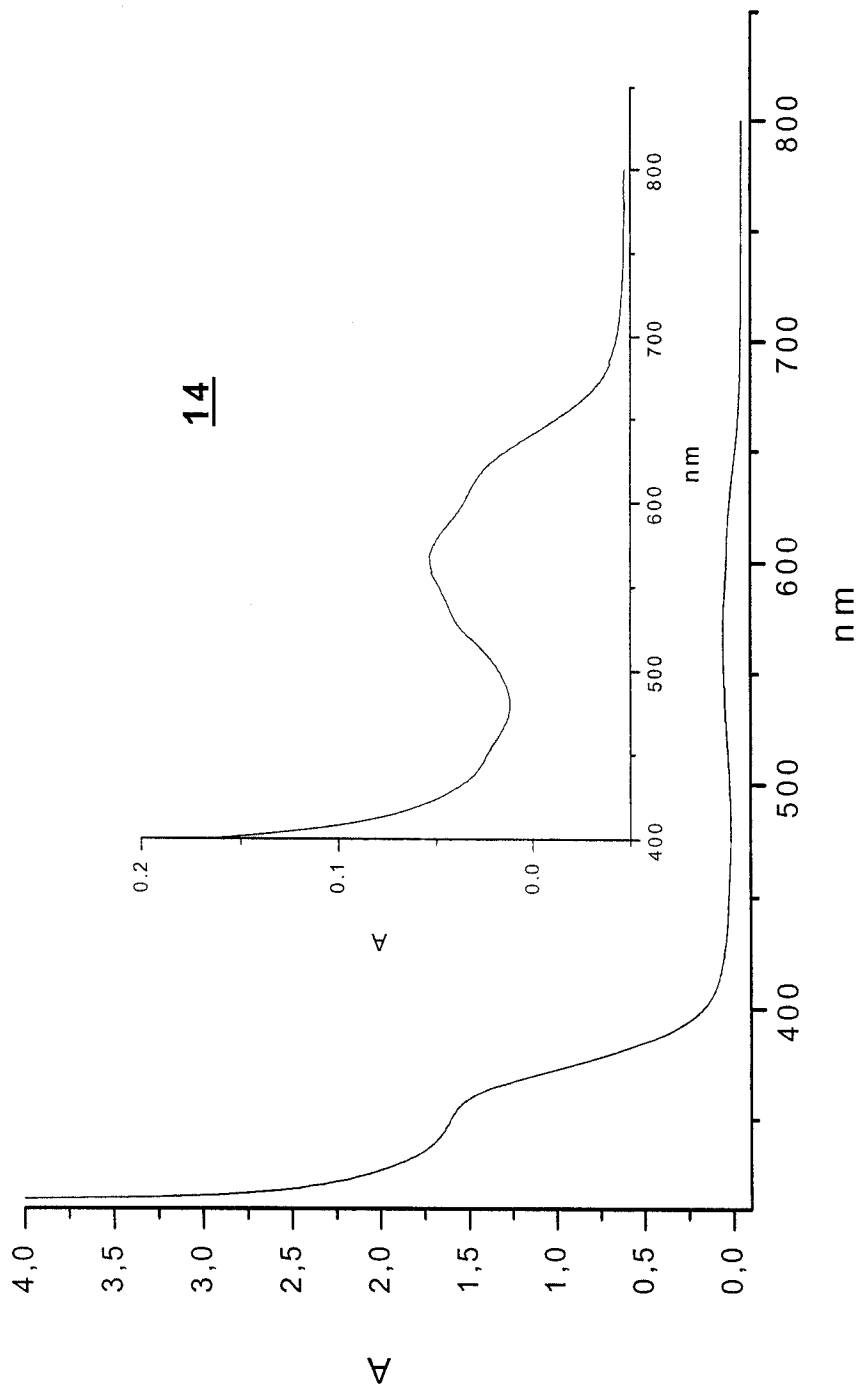
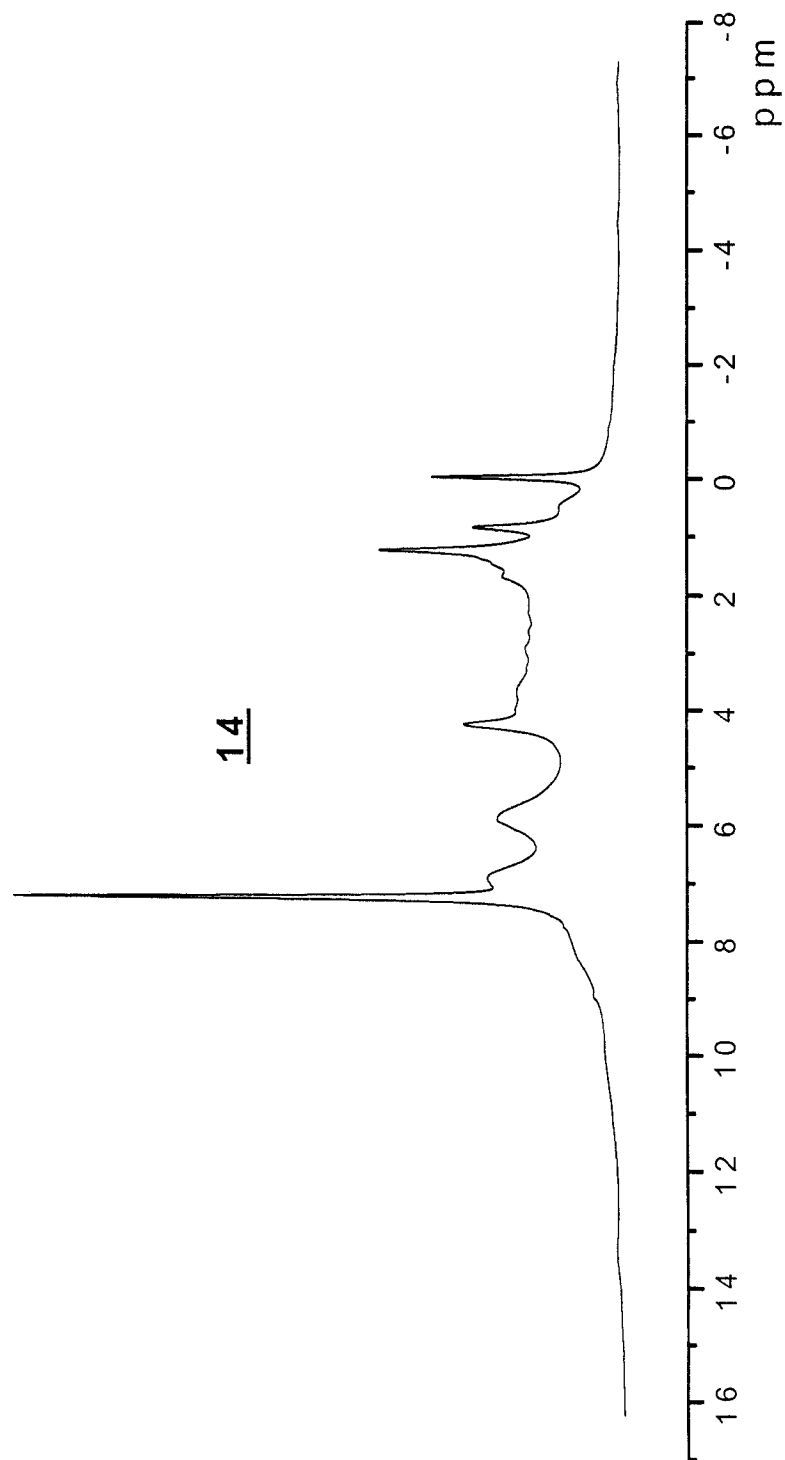
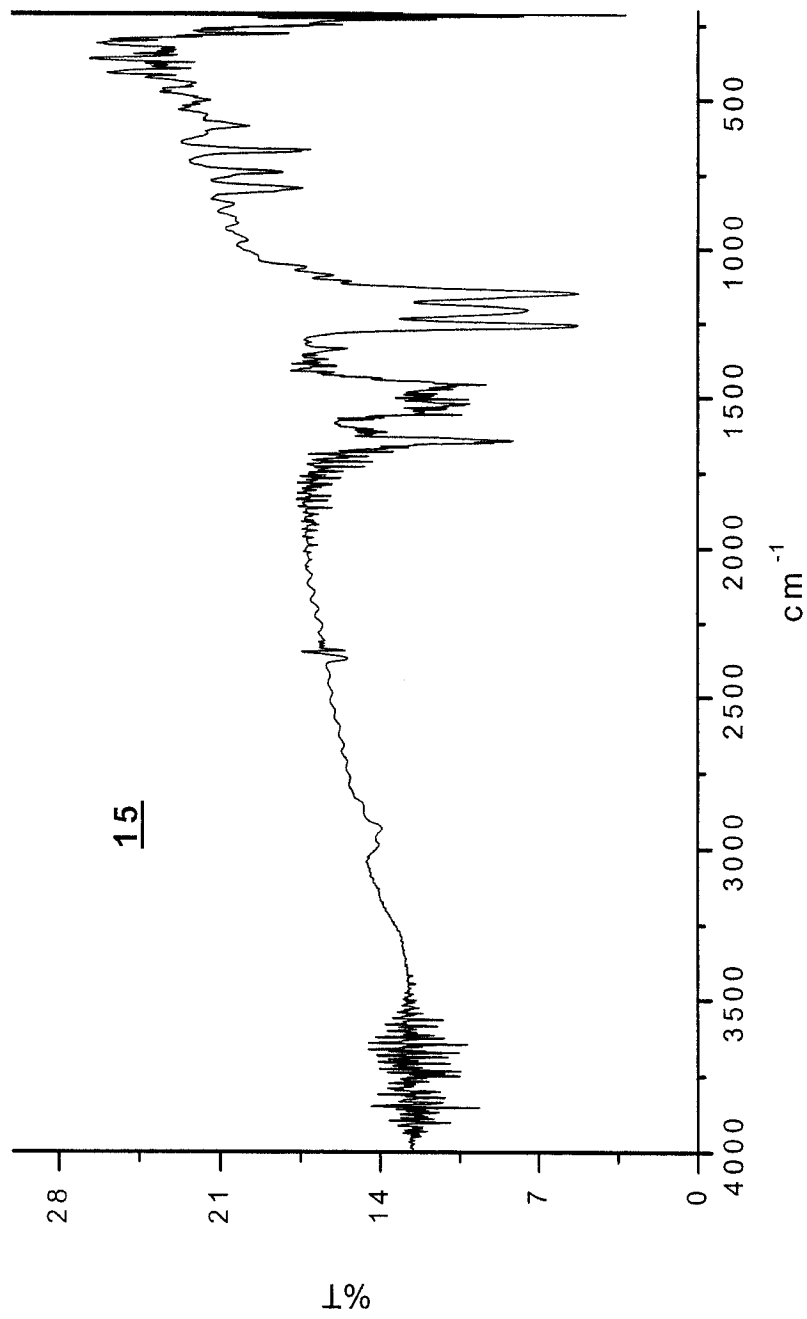


Figura 35. Espectro Uv-vis para el compuesto **14**, en benceno.

Figura 36. Espectro de RMN^1H para el compuesto **14**, CDCl_3 .

Figura 37. Espectro IR para el compuesto 15 en pastilla de KBr.

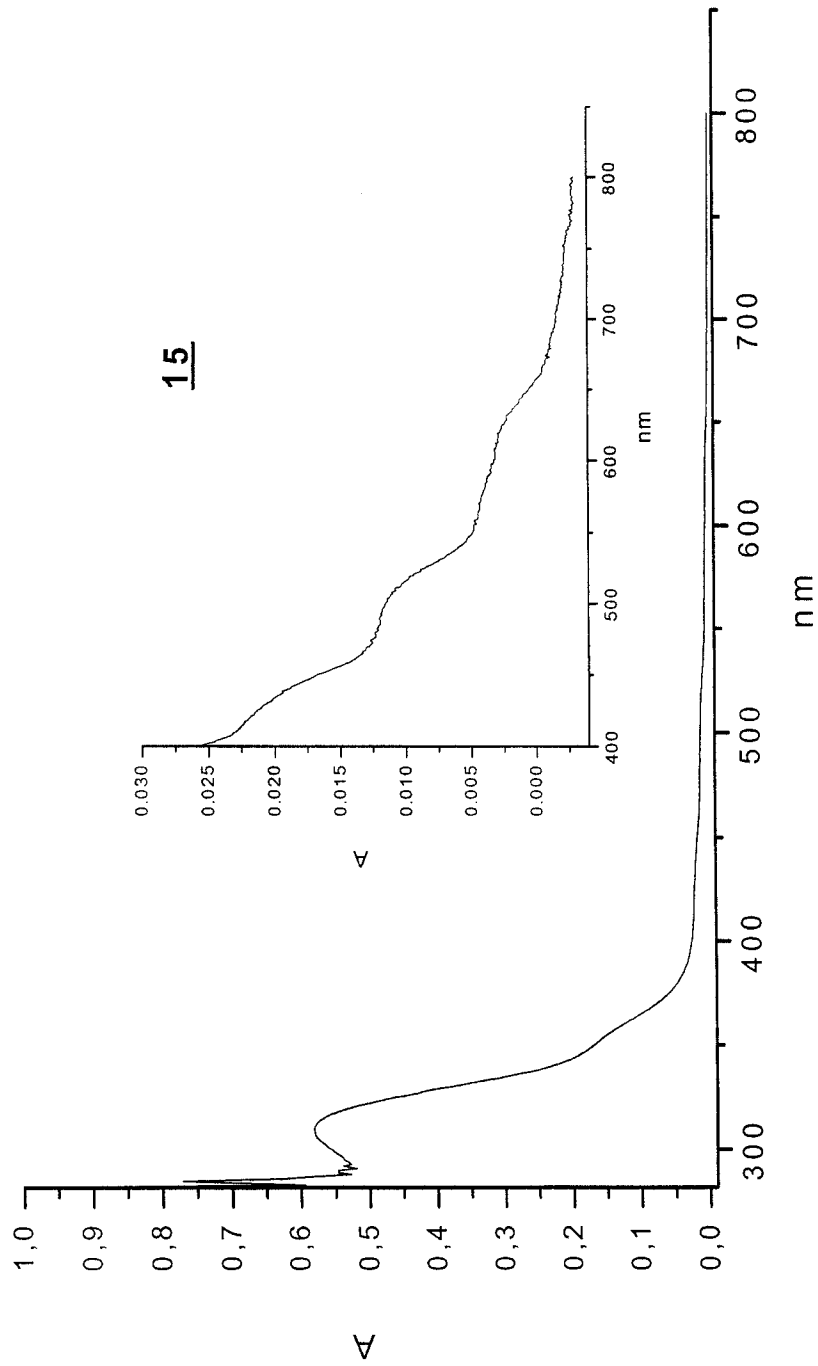
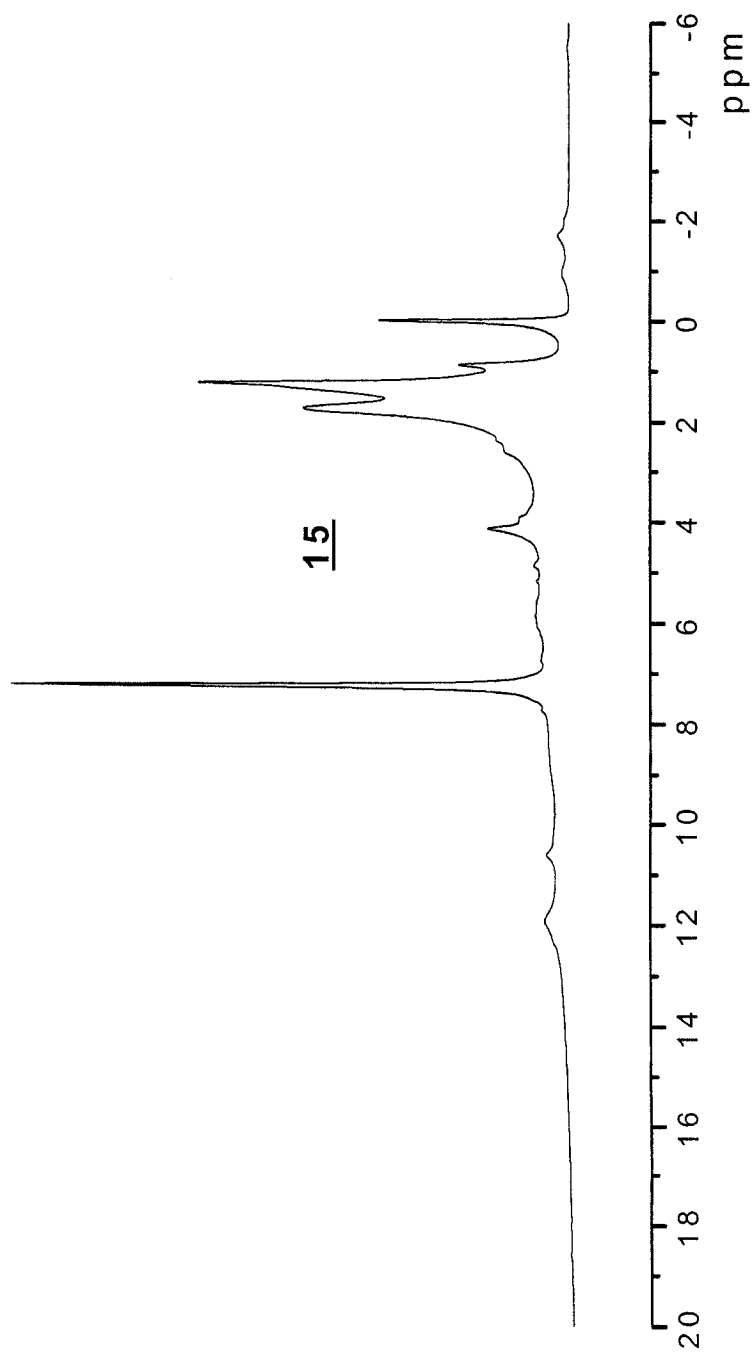


Figura 38. Espectro electrónico para el compuesto **15** en benceno.

Figura 39. Espectro de RMN^1H para el compuesto **15** en CDCl_3

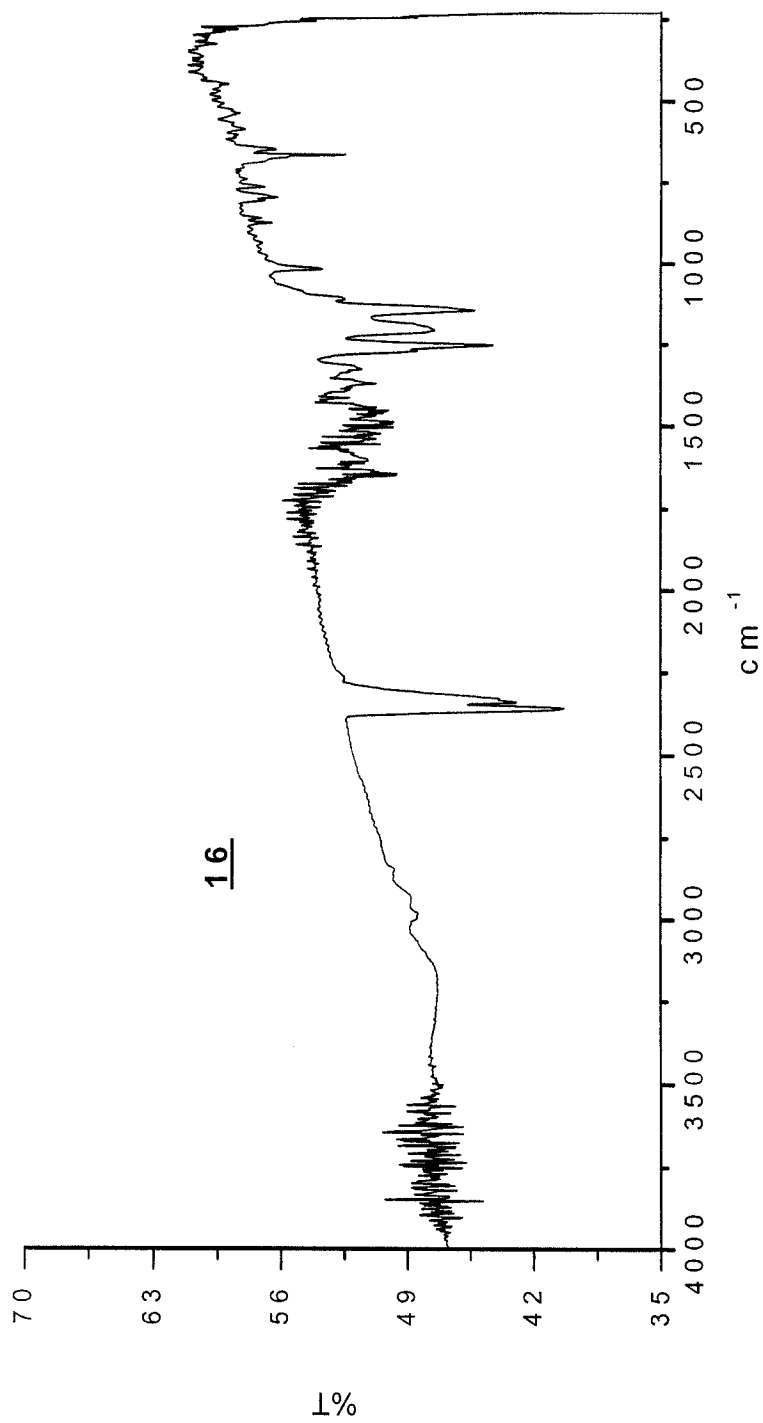


Figura 40. Espectro IR para el compuesto **16** en KBr.

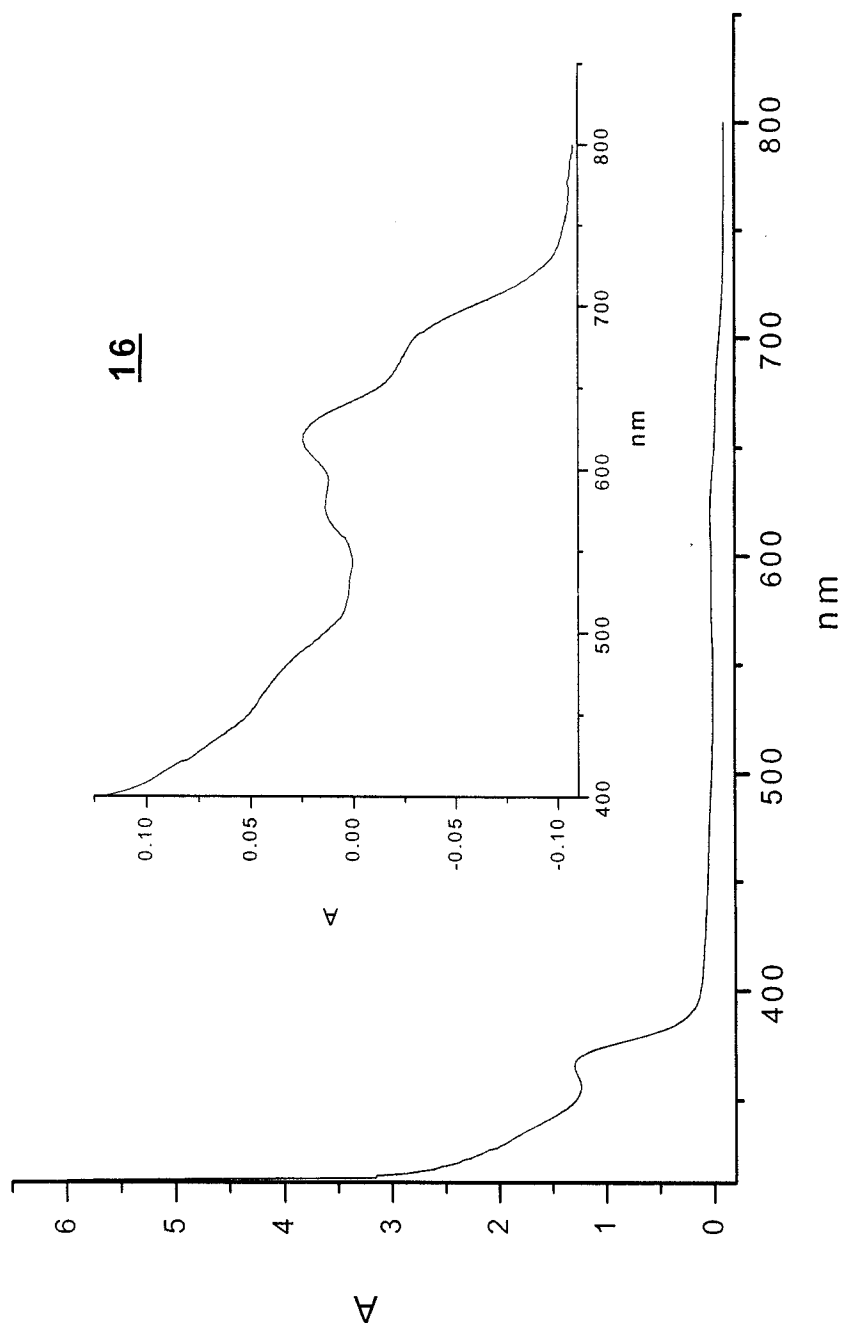
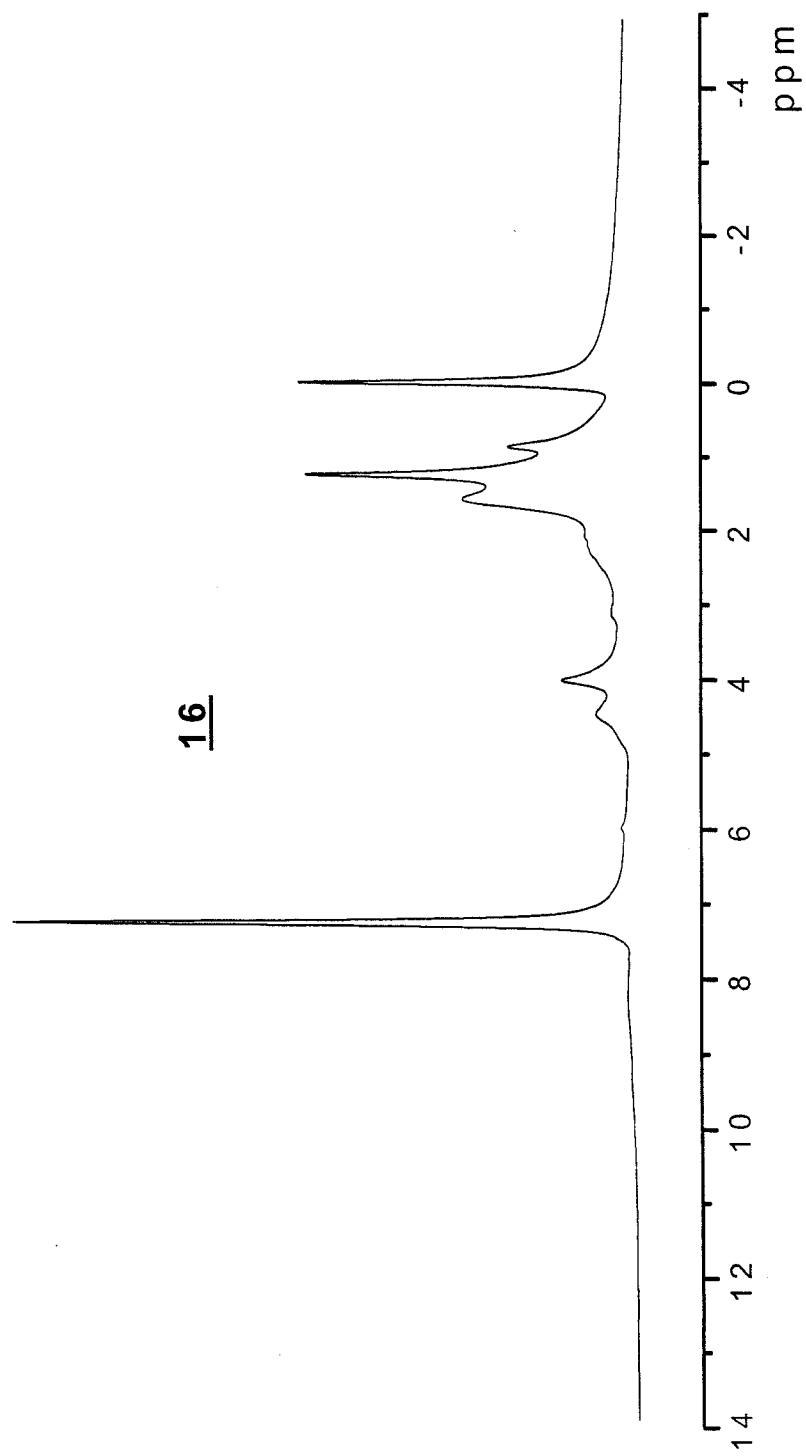


Figura 41. Espectro electrónico para el compuesto **16** en benceno.

Figura 42. Espectro de RMN ^1H para el compuesto **16**, en CDCl_3 .

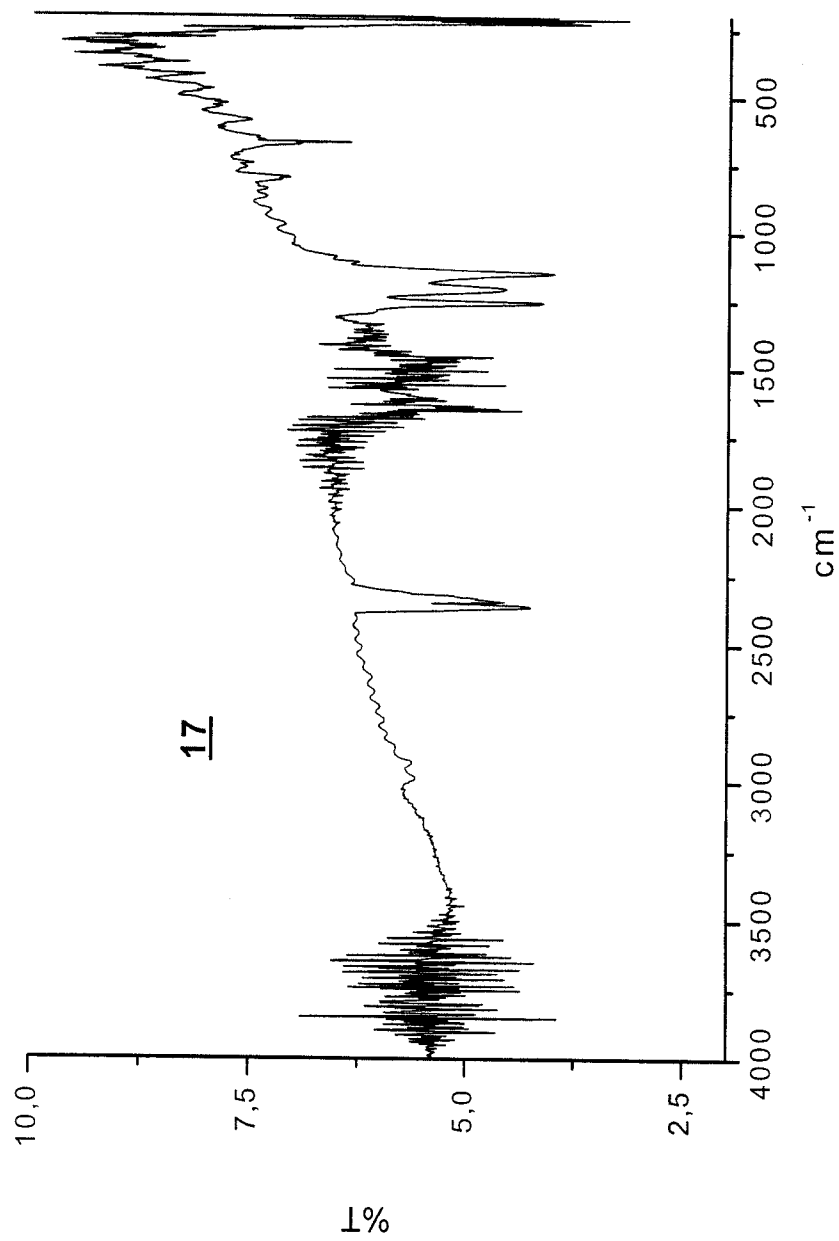


Figura 43. Espectro IR para el compuesto 17 en KBr.

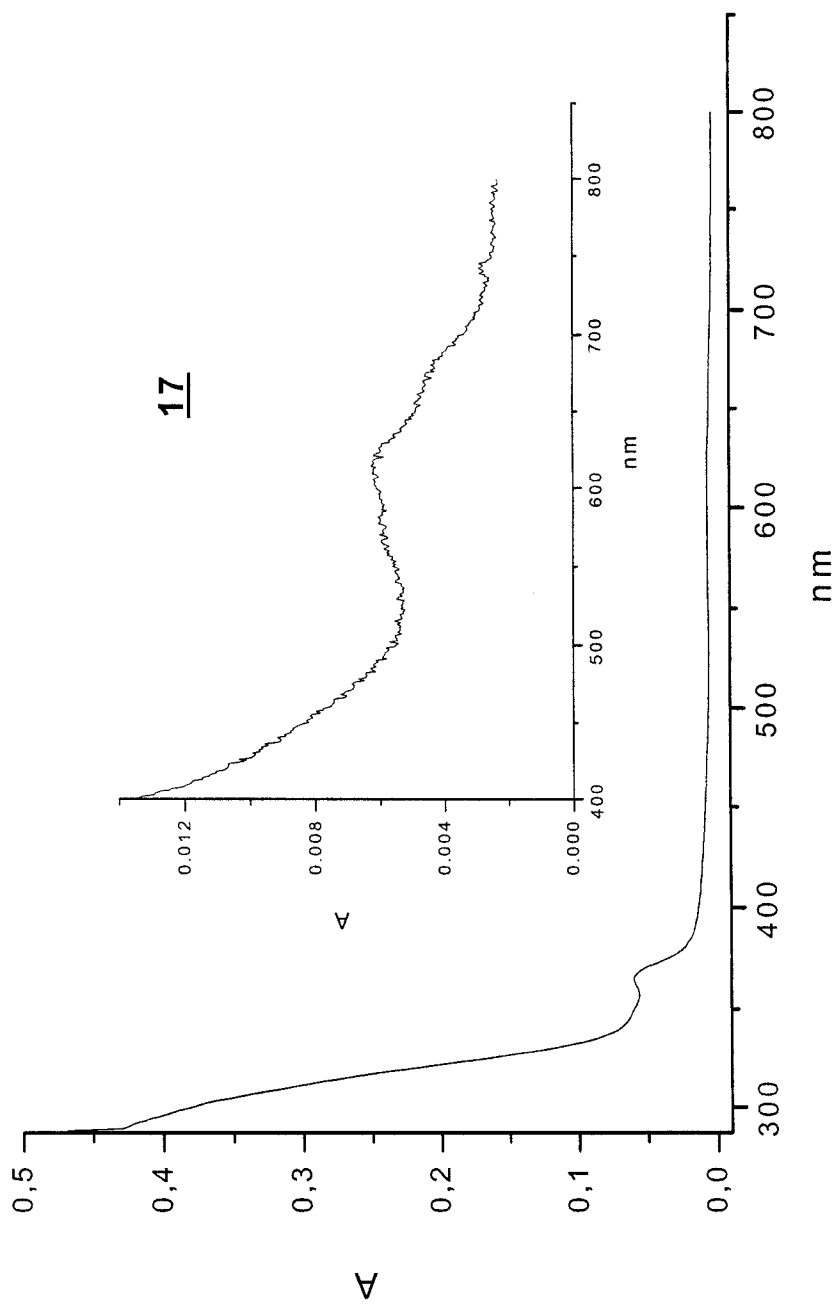
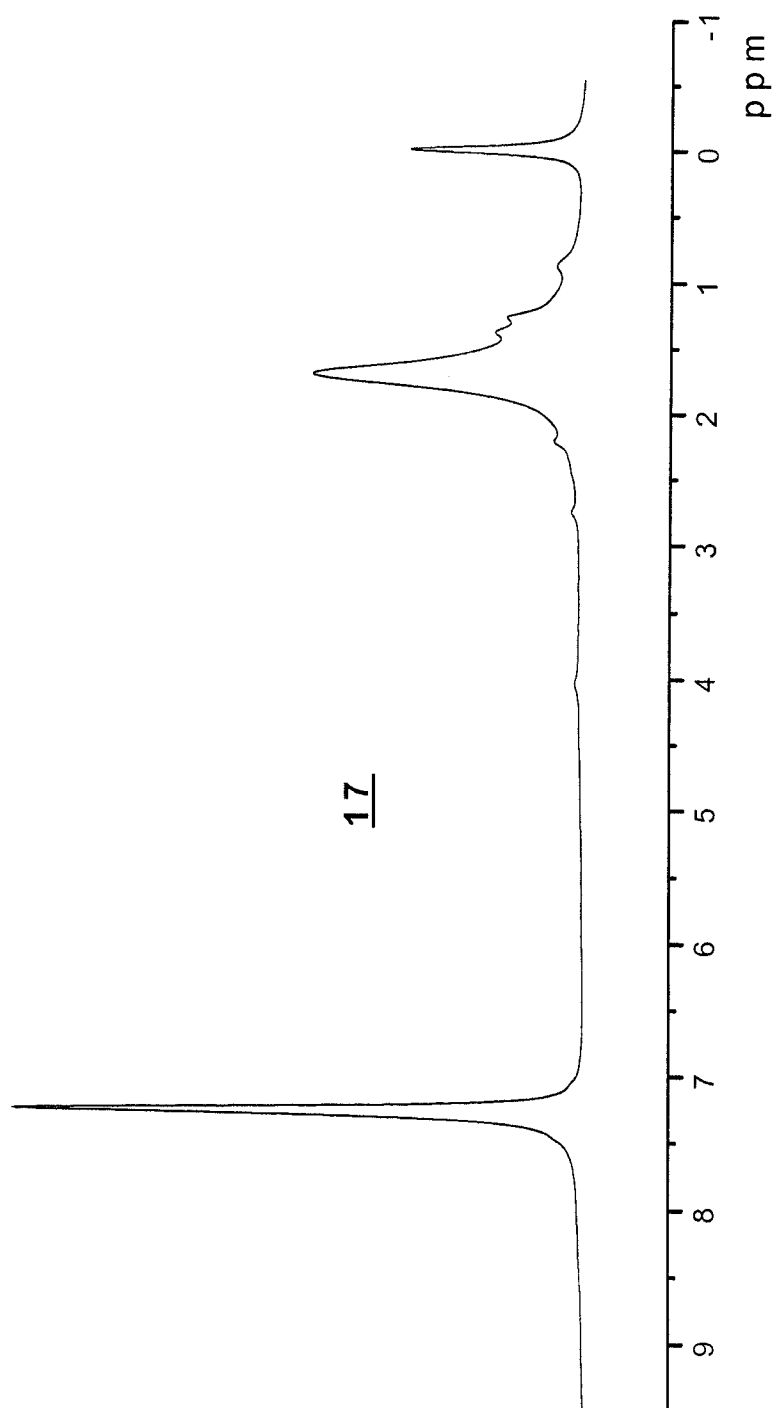
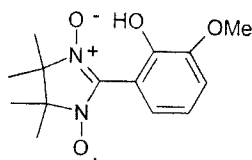


Figura 44. Espectro Uv-vis para el compuesto **17**, en benceno.

Figura 45. Espectro de RMN^1H para el compuesto **17**, en CDCl_3 .

1. Estructura del compuesto **1**, obtenida por difracción de rayos X

Fórmula empírica	$C_{14}H_{19}N_2O_4$	
Peso molecular	279.31	
Dimensiones del cristal	0.70 x 0.36 x 0.22 mm ³	
Color y forma del cristal	Café, prisma regular	
Sistema cristalino	Tetragonal	
Grupo espacial	$P4_2/n$	
Parámetros de la celda	$a = 20.0640(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 20.0640(8) \text{ \AA}$	$\beta \neq 90^\circ$.
	$c = 7.3819(5) \text{ \AA}$	$\gamma \neq 90^\circ$.
Volumen	2971.7(3) Å ³	
Z	8	
Densidad (calculada)	1.249 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.092 mm ⁻¹	
$F(000)$	119	
Difractómetro	Bruker P4	
Radiación y longitud de onda	Mo- K_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)	
Tipo de escan	$\theta/2\theta$	
Temperatura	300(2) K	
Intervalo de colección 2θ	2.03 a 26.00°.	
Intervalo de índices	$-1 \leq h \leq 24, -24 \leq k \leq 1, -9 \leq l \leq 9$	
Reflexiones colectadas	6664	
Reflexiones independientes	2929 ($R_{\text{int}} = 2.93 \%$)	
Reflexiones observadas	1974 $F_o > 4 \sigma(F_o)$	
Rápido escan	Variable speed, 3 a 30 °. mn ⁻¹ in ω	
Intervalo de escan(ω)	0.88 °	

Indices R finales [$I > 2 \sigma(I)$]	$R_1 = 0.0479$ $R_2 = 0.1270$
Indices R (Todos los datos)	$R_1 = 0.0762$ $R_2 = 0.1426$

Tabla 1. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el radical **1**.

Atomo	X/a	Y/b	Z/c	U(eq)
C(1)	2524(1)	4802(1)	4561(3)	44(1)
C(2)	2550(1)	4626(1)	2724(3)	44(1)
C(3)	2103(1)	4139(1)	2076(3)	54(1)
C(4)	1629(1)	3872(1)	3207(3)	69(1)
C(5)	1599(1)	4067(1)	5015(3)	72(1)
C(6)	2041(1)	4514(1)	5699(3)	57(1)
C(7)	2988(1)	5288(1)	5309(2)	42(1)
N(8)	3183(1)	5327(1)	7105(2)	48(1)
C(9)	3796(1)	5757(1)	7160(3)	60(1)
C(10)	3632(1)	6242(1)	5591(3)	60(1)
N(11)	3248(1)	5784(1)	4418(2)	50(1)
O(12)	2190(1)	3976(1)	289(2)	69(1)
C(13)	1851(2)	3410(2)	-378(4)	108(1)
O(14)	2996(1)	4878(1)	1561(2)	52(1)
C(15)	4409(1)	5326(2)	6748(4)	90(1)
C(16)	3859(2)	6087(2)	9003(3)	98(1)
C(17)	3141(2)	6800(1)	6119(4)	89(1)
C(18)	4226(1)	6531(1)	4577(4)	86(1)
O(19)	3267(1)	4691(1)	7927(2)	60(1)
O(20)	3066(1)	5994(1)	2773(2)	66(1)

Tabla 2. Longitudes de enlace (Å) para el radical **1**.

C(1)-C(2)	1.402(3)	C(1)-C(6)	1.407(3)
C(1)-C(7)	1.456(3)	C(2)-O(14)	1.340(2)
C(2)-C(3)	1.409(3)	C(3)-O(12)	1.371(3)
C(3)-C(4)	1.374(3)	C(4)-C(5)	1.392(3)
C(5)-C(6)	1.358(3)	C(7)-N(11)	1.302(2)
C(7)-N(8)	1.385(2)	N(8)-O(19)	1.422(2)
N(8)-C(9)	1.503(3)	C(9)-C(16)	1.519(3)
C(9)-C(15)	1.535(4)	C(9)-C(10)	1.548(3)
C(10)-N(11)	1.479(3)	C(10)-C(18)	1.523(3)
C(10)-C(17)	1.540(4)	N(11)-O(20)	1.336(2)
O(12)-C(13)	1.412(3)		

Tabla 3. Ángulos de enlace (°) para el radical **1**.

C(2)-C(1)-C(6)	119.95(18)	C(2)-C(1)-C(7)	120.80(16)
C(6)-C(1)-C(7)	119.25(18)	O(14)-C(2)-C(1)	123.30(17)
O(14)-C(2)-C(3)	118.00(17)	C(1)-C(2)-C(3)	118.65(17)
O(12)-C(3)-C(4)	125.46(19)	O(12)-C(3)-C(2)	114.24(17)
C(4)-C(3)-C(2)	120.3(2)	C(3)-C(4)-C(5)	120.2(2)
C(6)-C(5)-C(4)	120.9(2)	C(5)-C(6)-C(1)	119.9(2)
N(11)-C(7)-N(8)	109.07(16)	N(11)-C(7)-C(1)	125.19(17)
N(8)-C(7)-C(1)	125.57(16)	C(7)-N(8)-O(19)	113.02(14)
C(7)-N(8)-C(9)	106.84(15)	O(19)-N(8)-C(9)	114.10(16)
N(8)-C(9)-C(16)	110.06(18)	N(8)-C(9)-C(15)	109.03(19)
C(16)-C(9)-C(15)	110.9(2)	N(8)-C(9)-C(10)	99.64(16)
C(16)-C(9)-C(10)	114.4(2)	C(15)-C(9)-C(10)	112.15(19)
N(11)-C(10)-C(18)	110.88(18)	N(11)-C(10)-C(17)	105.5(2)
C(18)-C(10)-C(17)	110.4(2)	N(11)-C(10)-C(9)	99.10(15)
C(18)-C(10)-C(9)	116.1(2)	C(17)-C(10)-C(9)	113.79(19)
C(7)-N(11)-O(20)	126.14(16)	C(7)-N(11)-C(10)	112.85(16)
O(20)-N(11)-C(10)	118.64(15)	C(3)-O(12)-C(13)	117.76(19)

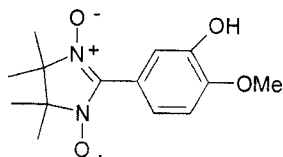
Tabla 4. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el radical **1**.

Átomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	44(1)	42(1)	46(1)	4(1)	4(1)	0(1)
C(2)	43(1)	43(1)	45(1)	8(1)	2(1)	-1(1)
C(3)	58(1)	53(1)	51(1)	5(1)	-6(1)	-10(1)
C(4)	65(1)	71(2)	72(2)	7(1)	-5(1)	-31(1)
C(5)	63(1)	83(2)	68(2)	11(1)	14(1)	-26(1)
C(6)	55(1)	64(1)	51(1)	2(1)	12(1)	-9(1)
C(7)	45(1)	41(1)	41(1)	1(1)	10(1)	1(1)
N(8)	57(1)	46(1)	42(1)	2(1)	6(1)	-6(1)
C(9)	59(1)	74(1)	47(1)	-3(1)	5(1)	-21(1)
C(10)	71(1)	58(1)	53(1)	-2(1)	9(1)	-22(1)
N(11)	60(1)	47(1)	42(1)	4(1)	6(1)	-8(1)
O(12)	90(1)	70(1)	49(1)	-1(1)	-8(1)	-29(1)
C(13)	161(3)	92(2)	72(2)	-9(2)	-14(2)	-59(2)
O(14)	59(1)	54(1)	42(1)	2(1)	6(1)	-12(1)
C(15)	54(1)	120(2)	97(2)	25(2)	1(1)	-2(2)
C(16)	122(2)	117(2)	54(1)	-9(2)	0(2)	-60(2)
C(17)	117(2)	53(1)	96(2)	-12(1)	20(2)	-8(1)
C(18)	90(2)	95(2)	72(2)	8(1)	10(1)	-43(2)
O(19)	76(1)	53(1)	51(1)	8(1)	1(1)	4(1)
O(20)	89(1)	55(1)	54(1)	13(1)	-3(1)	-7(1)

Tabla 5. Coordenadas para los átomos de hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetro de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el radical **1**.

Átomo	X/a	Y/b	Z/c	U(eq)
H(4A)	1328	3559	2764	83
H(5A)	1271	3890	5764	86
H(6A)	2024	4630	6919	68
H(13A)	2004	3311	-1579	162
H(13B)	1381	3499	-406	162
H(13C)	1936	3036	400	162
H(14)	3066(12)	5354(14)	1870(30)	78
H(15A)	4371	5143	5551	135
H(15B)	4437	4970	7614	135
H(15C)	4804	5595	6822	135
H(16A)	3443	6294	9319	146
H(16B)	4203	6419	8961	146
H(16C)	3971	5757	9895	146
H(17A)	2773	6612	6775	133
H(17B)	2980	7015	5044	133
H(17C)	3365	7120	6869	133
H(18A)	4498	6175	4122	129
H(18B)	4485	6803	5385	129
H(18C)	4071	6798	3583	129

2. Estructura del compuesto **2**, obtenida por difracción de rayos X



Fórmula empírica	$C_{14} H_{19} Cl N_2 O_4$	
Peso molecular	314.76	
Dimensiones del cristal	0.42 x 0.21 x 0.1 mm	
Color y forma del cristal	Hojuela azul oscuro	
Sistema cristalino	Ortorrómbico	
Grupo espacial	$P b c a$	
Parámetros de celda	$a = 9.755 \text{ \AA}$	$\alpha = 90.00^\circ$
	$b = 15.458 \text{ \AA}$	$\beta = 90.00^\circ$
	$c = 20.080 \text{ \AA}$	$\gamma = 90.00^\circ$
Volume	3028.11 \AA^3	
Z	8	
Densidad (calculada)	1.381 Mg/m^3	
Coefficiente de Absorción	0.269 mm^{-1}	
F(000)	1328	
Difractómetro	Enraf-Nonius CCD	
Radiación y longitud de onda	$\text{MoK}\alpha$ with $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	
Tipo de escan	ω	
Temperatura	293(2) K	
Intervalo 2θ para la colección	7.02 a 52.04°	
Intervalo de índices	$-10 \leq h \leq 10$ $-18 \leq k \leq 19$ $-24 \leq l \leq 24$	
Reflexiones colectadas	5370	
Reflexiones independientes	2893 ($R_{\text{int}} = 0.0390$)	
Reflexiones observadas	1766 ($F > 4\sigma(F)$)	

Indice R Final [$F > 4\sigma(F)$] R1 = 0.0595, wR2 = 0.1551
 Índices R (Todos los datos) R1 = 0.1087, wR2 = 0.1879

Table 6. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el radical **2**.

Átomo	x	y	z	U(eq)
C(1)	9688(4)	-544(2)	5821(18)	68.7(10)
C(2)	7946(3)	393.4(19)	6247.7(14)	48.3(7)
C(3)	6707(3)	830.0(18)	6123.5(13)	44.4(7)
C(4)	6116(3)	1329.7(18)	6616.2(14)	45.3(7)
C(5)	6719(3)	1368.3(17)	7252.3(13)	43.1(7)
C(6)	7911(3)	910.6(19)	7369(15)	52.1(8)
C(7)	8527(3)	432(2)	6868.2(15)	54.3(8)
C(8)	6194(3)	1936.7(17)	7776.5(13)	43.4(7)
C(9)	6059(3)	2588.6(19)	8844.7(14)	51.7(8)
C(10)	5240(3)	3145(2)	8346.8(15)	56.0(8)
C(11)	7471(4)	2977(3)	9032(2)	82.2(12)
C(12)	5321(5)	2322(3)	9474.6(19)	88.5(13)
C(13)	5619(6)	4080(2)	8312(2)	98.8(15)
C(14)	3671(4)	3061(3)	8443(2)	88.3(13)
N(1)	5570(3)	2708.0(15)	7695.8(12)	49.7(6)
N(2)	6376(3)	1811.1(15)	8431.7(11)	47.1(6)
O(1)	5220(3)	3040.4(15)	7139.4(11)	76.4(8)
O(2)	6850(3)	1112.9(14)	8698.9(10)	67.7(7)
O(3)	6178(2)	747.2(17)	5501.5(10)	61.9(7)
O(4)	8453(2)	-55.4(14)	5717.5(11)	61.9(7)
Cl(1A)	3591(8)	901(5)	5246(3)	75.9(13)
Cl(1B)	3376(14)	743(10)	5283(7)	200(10)

Tabla 7. Longitudes de enlace [Å] para el radical 2.

C(1)-O(4)	1.438(4)	C(1)-H(1A)	0.9600
C(1)-H(1B)	0.9600	C(1)-H(1C)	0.9600
C(2)-O(4)	1.364(3)	C(2)-C(7)	1.370(4)
C(2)-C(3)	1.406(4)	C(3)-O(3)	1.357(3)
C(3)-C(4)	1.381(4)	C(4)-C(5)	1.407(4)
C(4)-H(4)	0.9300	C(5)-C(6)	1.382(4)
C(5)-C(8)	1.464(4)	C(6)-C(7)	1.385(4)
C(6)-H(6)	0.9300	C(7)-H(7)	0.9300
C(8)-N(1)	1.342(3)	C(8)-N(2)	1.349(4)
C(9)-N(2)	1.492(4)	C(9)-C(12)	1.512(5)
C(9)-C(10)	1.542(4)	C(9)-C(11)	1.549(5)
C(10)-C(13)	1.494(5)	C(10)-N(1)	1.506(4)
C(10)-C(14)	1.548(5)	C(11)-H(11A)	0.9600
C(11)-H(11B)	0.9600	C(11)-H(11C)	0.9600
C(12)-H(12A)	0.9600	C(12)-H(12B)	0.9600
C(12)-H(12C)	0.9600	C(13)-H(13A)	0.9600
C(13)-H(13B)	0.9600	C(13)-H(13C)	0.9600
C(14)-H(14A)	0.9600	C(14)-H(14B)	0.9600
C(14)-H(14C)	0.9600	N(1)-O(1)	1.268(5)
N(2)-O(2)	1.291(3)	O(3)-H(3)	0.8200

Tabla 8. Ángulos (°) para el radical **2**.

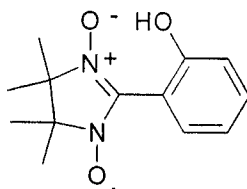
O(4)-C(1)-H(1A)	109.5	O(4)-C(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5	O(4)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5	H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5
O(4)-C(2)-C(7)	125.6(3)	O(4)-C(2)-C(3)	114.7(3)
C(7)-C(2)-C(3)	119.7(3)	O(3)-C(3)-C(4)	123.6(3)
O(3)-C(3)-C(2)	116.4(2)	C(4)-C(3)-C(2)	120.0(3)
C(3)-C(4)-C(5)	119.9(3)	C(3)-C(4)-H(4)	120.0
C(5)-C(4)-H(4)	120.0	C(6)-C(5)-C(4)	119.0(3)
C(6)-C(5)-C(8)	118.7(2)	C(4)-C(5)-C(8)	122.1(3)
C(5)-C(6)-C(7)	121.0(3)	C(5)-C(6)-H(6)	119.5
C(7)-C(6)-H(6)	119.5	C(2)-C(7)-C(6)	120.3(3)
C(2)-C(7)-H(7)	119.9	C(6)-C(7)-H(7)	119.9
N(2)-C(8)-N(1)	107.8(2)	N(2)-C(8)-C(5)	124.9(2)
N(1)-C(8)-C(5)	127.0(2)	N(2)-C(9)-C(12)	110.1(3)
N(2)-C(9)-C(10)	101.3(2)	C(12)-C(9)-C(10)	116.6(3)
N(2)-C(9)-C(11)	105.3(3)	C(12)-C(9)-C(11)	109.0(3)
C(10)-C(9)-C(11)	113.7(3)	C(13)-C(10)-N(1)	109.9(3)
C(13)-C(10)-C(9)	116.2(3)	N(1)-C(10)-C(9)	101.7(2)
C(13)-C(10)-C(14)	109.4(3)	N(1)-C(10)-C(14)	106.4(3)
C(9)-C(10)-C(14)	112.6(3)	C(9)-C(11)-H(11A)	109.5
C(9)-C(11)-H(11B)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
C(9)-C(11)-H(11C)	109.5	H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5	C(9)-C(12)-H(12A)	109.5
C(9)-C(12)-H(12B)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
C(9)-C(12)-H(12C)	109.5	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(10)-C(13)-H(13A)	109.5
C(10)-C(13)-H(13B)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5
C(10)-C(13)-H(13C)	109.5	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5
H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(10)-C(14)-H(14A)	109.5
C(10)-C(14)-H(14B)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5
C(10)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5
H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	O(1)-N(1)-C(8)	125.6(2)
O(1)-N(1)-C(10)	121.5(2)	C(8)-N(1)-C(10)	112.9(2)
O(2)-N(2)-C(8)	125.2(2)	O(2)-N(2)-C(9)	121.1(1)
C(8)-N(2)-C(9)	113.6(2)	C(3)-O(3)-H(3)	109.5
C(2)-O(4)-C(1)	117.2(2)		

Tabla 9. Parámetros de desplazamiento anisotrópico [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] para el radical **2**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	66(2)	67(2)	73(2)	-18.3(18)	8.0(18)	17.2(18)
C(2)	51.9(18)	48.0(16)	44.9(16)	-3.7(13)	6.0(13)	-2.1(14)
C(3)	46.8(17)	48.2(15)	38.2(15)	2.2(12)	0.4(12)	-3.1(13)
C(4)	46.0(16)	43.7(15)	46.2(16)	0.9(13)	1.8(13)	2.2(13)
C(5)	48.9(17)	39.4(14)	40.8(15)	1.3(12)	-1.0(12)	-1.0(13)
C(6)	53.0(18)	57.0(17)	46.3(16)	-3.9(14)	-6.4(14)	7.7(15)
C(7)	47.5(17)	59.5(18)	56.0(18)	-6.0(15)	-2.9(15)	12.4(15)
C(8)	45.6(16)	42.6(14)	41.9(15)	-1.1(12)	-1.6(12)	-1.5(12)
C(9)	62.9(19)	48.7(16)	43.6(16)	-9.7(13)	2.3(14)	-4.6(15)
C(10)	65(2)	48.2(17)	54.2(18)	-11.7(14)	-2.5(15)	6.5(15)
C(11)	77(2)	76(2)	94(3)	-25(2)	-23(2)	-5(2)
C(12)	120(4)	81(3)	65(2)	1(2)	30(2)	4(2)
C(13)	156(5)	52(2)	88(3)	-0.9(19)	-6(3)	-3(3)
C(14)	63(2)	117(3)	86(3)	-32(3)	0(2)	18(2)
N(1)	56.1(15)	46.8(13)	46.3(14)	1.5(11)	-0.9(12)	9.8(12)
N(2)	57.7(15)	42.3(13)	41.4(13)	-2.2(11)	-1.5(11)	1.7(11)
O(1)	109(2)	66.8(15)	53.6(14)	8.9(11)	-6.5(13)	33.2(14)
O(2)	99.4(18)	55.1(13)	48.6(12)	5.3(10)	-9.1(12)	15.4(13)
O(3)	57.8(14)	85.6(16)	42.2(12)	-7.9(11)	-7.0(10)	13.8(12)
O(4)	59.9(14)	72.1(14)	53.8(13)	-13.9(11)	4.9(10)	15.5(11)
Cl(1A)	63(3)	101(3)	63(2)	-16(2)	5.1(19)	-1(2)
Cl(1B)	132(9)	247(16)	221(13)	22(9)	-25(7)	-30(7)

Tabla 10. Coordenadas para los átomos de hidrógeno ($\times 10^4$) parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el radical **2**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	10401	-165	5975	103
H(1B)	9964	-809	5411	103
H(1C)	9525	-985	6150	103
H(4)	5320	1640	6528	54
H(6)	8307	924	7790	63
H(7)	9338	136	6953	65
H(11A)	8033	2537	9229	123
H(11B)	7343	3440	9345	123
H(11C)	7910	3196	8639	123
H(12A)	4561	1955	9363	133
H(12B)	4993	2828	9701	133
H(12C)	5942	2013	9759	133
H(13A)	6552	4134	8165	148
H(13B)	5525	4336	8746	148
H(13C)	5024	4371	8004	148
H(14A)	3406	3349	8847	133
H(14B)	3427	2460	8470	133
H(14C)	3208	3322	8072	133
H(3)	5354	850	5511	93

3. Estructura del compuesto **3**, obtenida por difracción de rayos X

Fórmula empírica	$C_{13} H_{17} N_2 O_3$	
Peso molecular	249.29	
Dimensiones del cristal	0.5 x 0.4 x 0.17 mm	
Color y forma del cristal	Púrpura, prisma	
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	
Grupo espacial	$P b c a$	
Parámetros de celda	$a = 12.9697(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.00^\circ$
	$b = 13.6089(4) \text{ \AA}$	$\beta = 90.00^\circ$
	$c = 14.7875(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.00^\circ$
Volumen	$2610.04(13) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Densidad (calculada)	1.269 Mg/m^3	
Coefficiente de absorción	0.091 mm^{-1}	
F(000)	1064	
Difractómetro	Enraf-Nonius CCD	
Radiación y longitud de onda	$\text{MoK}\alpha$ con $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	
Tipo de escan	Psi-omega	
Temperatura	293(2) K	
Intervalo 2θ para la colección	6.96 a 54.94°	
Intervalo de índices	$-13 \leq h \leq 16$ $-17 \leq k \leq 17$ $-19 \leq l \leq 17$	
Reflexiones colectadas	17324	
Reflexiones independientes	2966 ($R_{\text{int}} = 0.0620$)	
Reflexiones observadas	2112 ($F > 4\sigma(F)$)	
Índice R final [$F > 4\sigma(F)$]	$R1 = 0.0475$, $wR2 = 0.1198$	
Índices R (todos los datos)	$R1 = 0.0727$, $wR2 = 0.1360$	

Tabla 11. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el radical **3**.

	x	y	z	U(eq)
C(003)	321.9(10)	1092.5(10)	3403.4(9)	40.1(3)
C(005)	992.1(11)	988.5(11)	4189.6(9)	42.3(3)
C(008)	1374.7(12)	1809.7(12)	4654.3(10)	49.8(4)
C(009)	-843.4(14)	1753.6(12)	2341.0(11)	54.1(4)
C(010)	1320.9(14)	50.7(14)	4450.2(12)	55.9(4)
C(011)	-507.3(12)	723.1(11)	2014.5(10)	46.8(4)
C(012)	-149(2)	667.5(19)	1037.8(11)	70.0(6)
C(013)	2102.3(14)	1676.7(17)	5335.6(11)	63.4(5)
C(014)	-1288.9(17)	-94.3(18)	2205.1(17)	72.8(6)
C(015)	2433.1(15)	760.7(18)	5566.1(12)	71.3(6)
C(016)	2034.0(17)	-62.8(17)	5138.8(13)	71.4(5)
C(017)	-278(3)	2588.4(17)	1855.2(18)	87.6(8)
C(018)	-2003(2)	1921(3)	2372(2)	94.0(9)
N(1)	-430.7(10)	1740.8(9)	3288.0(8)	50.2(3)
N(2)	384.8(9)	538.1(8)	2637.2(8)	40.7(3)
O(1)	1065.8(9)	-110.0(8)	2471.7(8)	55.4(3)
O(2)	-730.7(10)	2384.0(10)	3885.2(9)	73.8(4)
O(3)	1112.9(13)	2739.9(9)	4435.9(9)	72.7(4)

Tabla 12 Longitudes de enlace [\AA] para el radical **3**.

C(003)-N(1)	1.3268(18)	C(003)-N(2)	1.3637(17)
C(003)-C(005)	1.4585(19)	C(005)-C(010)	1.400(2)
C(005)-C(008)	1.403(2)	C(008)-O(3)	1.350(2)
C(008)-C(013)	1.392(2)	C(009)-N(1)	1.4993(19)
C(009)-C(018)	1.522(3)	C(009)-C(017)	1.531(3)
C(009)-C(011)	1.546(2)	C(010)-C(016)	1.384(3)
C(010)-H(4)	0.951(19)	C(011)-N(2)	1.5000(19)
C(011)-C(012)	1.519(2)	C(011)-C(014)	1.531(3)
C(012)-H(5A)	0.99(2)	C(012)-H(5C)	1.02(3)
C(012)-H(5B)	0.99(3)	C(013)-C(015)	1.362(3)
C(013)-H(1)	1.01(3)	C(014)-H(6A)	0.97(3)
C(014)-H(6B)	1.07(3)	C(014)-H(6C)	1.08(3)
C(015)-C(016)	1.387(3)	C(015)-H(2)	1.00(2)
C(016)-H(3)	0.96(2)	C(017)-H(8C)	0.94(3)
C(017)-H(8A)	1.03(3)	C(017)-H(8B)	0.95(3)
C(018)-H(7B)	0.98(3)	C(018)-H(7A)	0.92(4)
C(018)-H(7C)	1.04(4)	N(1)-O(2)	1.3028(16)
N(2)-O(1)	1.2720(16)	O(3)-H(9)	1.04(3)

Tabla 13 Ángulos (°) para el radical 3.

N(1)-C(003)-N(2)	107.76(12)	N(1)-C(003)-C(005)	127.27(12)
N(2)-C(003)-C(005)	124.95(12)	C(010)-C(005)-C(008)	118.93(14)
C(010)-C(005)-C(003)	119.31(14)	C(008)-C(005)-C(003)	121.61(14)
O(3)-C(008)-C(013)	117.75(15)	O(3)-C(008)-C(005)	122.75(14)
C(013)-C(008)-C(005)	119.39(16)	N(1)-C(009)-C(018)	109.05(16)
N(1)-C(009)-C(017)	106.02(16)	C(018)-C(009)-C(017)	112.1(2)
N(1)-C(009)-C(011)	100.40(11)	C(018)-C(009)-C(011)	115.07(18)
C(017)-C(009)-C(011)	113.05(16)	C(016)-C(010)-C(005)	120.52(18)
C(016)-C(010)-H(4)	121.0(11)	C(005)-C(010)-H(4)	118.4(11)
N(2)-C(011)-C(012)	109.82(14)	N(2)-C(011)-C(014)	106.01(14)
C(012)-C(011)-C(014)	109.97(17)	N(2)-C(011)-C(009)	100.26(11)
C(012)-C(011)-C(009)	115.37(15)	C(014)-C(011)-C(009)	114.51(15)
C(011)-C(012)-H(5A)	110.3(13)	C(011)-C(012)-H(5C)	109.1(13)
H(5A)-C(012)-H(5C)	110.8(19)	C(011)-C(012)-H(5B)	108.7(15)
H(5A)-C(012)-H(5B)	107(2)	H(5C)-C(012)-H(5B)	111(2)
C(015)-C(013)-C(008)	120.91(18)	C(015)-C(013)-H(1)	120.7(15)
C(008)-C(013)-H(1)	118.4(15)	C(011)-C(014)-H(6A)	108.5(14)
C(011)-C(014)-H(6B)	110.0(14)	H(6A)-C(014)-H(6B)	112(2)
C(011)-C(014)-H(6C)	106.2(17)	H(6A)-C(014)-H(6C)	108(2)
H(6B)-C(014)-H(6C)	112(2)	C(013)-C(015)-C(016)	120.54(17)
C(013)-C(015)-H(2)	120.5(13)	C(016)-C(015)-H(2)	119.0(13)
C(010)-C(016)-C(015)	119.63(19)	C(010)-C(016)-H(3)	119.4(13)
C(015)-C(016)-H(3)	120.9(13)	C(009)-C(017)-H(8C)	109.1(17)
C(009)-C(017)-H(8A)	111.0(19)	H(8C)-C(017)-H(8A)	108(3)
C(009)-C(017)-H(8B)	107.1(17)	H(8C)-C(017)-H(8B)	108(2)
H(8A)-C(017)-H(8B)	114(3)	C(009)-C(018)-H(7B)	102.0(16)
C(009)-C(018)-H(7A)	105(2)	H(7B)-C(018)-H(7A)	105(2)
C(009)-C(018)-H(7C)	113(2)	H(7B)-C(018)-H(7C)	115(3)
H(7A)-C(018)-H(7C)	115(3)	O(2)-N(1)-C(003)	125.40(12)
O(2)-N(1)-C(009)	121.24(12)	C(003)-N(1)-C(009)	112.98(11)
O(1)-N(2)-C(003)	125.81(12)	O(1)-N(2)-C(011)	122.27(11)
C(003)-N(2)-C(011)	111.78(11)	C(008)-O(3)-H(9)	109.5(14)

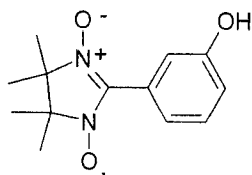
Tabla 14 Parámetros de desplazamiento anisotrópico [$\text{Å}^2 \times 10^3$] para el radical **3**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(003)	37.5(7)	46.9(7)	35.8(7)	-6.0(6)	0.4(5)	1.1(6)
C(005)	37.9(7)	54.8(8)	34.3(7)	-3.6(6)	1.4(6)	-1.0(6)
C(008)	49.1(9)	61.7(10)	38.7(7)	-7.7(7)	1.3(6)	-5.9(7)
C(009)	54.5(10)	63.8(10)	44.2(8)	-9.1(7)	-11.4(7)	15.0(8)
C(010)	60.1(10)	59.1(10)	48.5(9)	2.7(7)	-1.2(7)	0.8(8)
C(011)	44.7(8)	59.3(9)	36.6(7)	-8.2(6)	-3.3(6)	1.5(7)
C(012)	81.6(14)	91.5(15)	36.9(8)	-10.1(9)	-1.1(9)	15.4(13)
C(013)	54.4(10)	93.1(14)	42.7(8)	-10.3(9)	-5.8(7)	-10.1(10)
C(014)	56.9(11)	84.9(15)	76.7(14)	-8.0(11)	-11.7(10)	-17.5(10)
C(015)	56.3(10)	116.1(17)	41.6(9)	4.4(10)	-8.0(8)	3.8(11)
C(016)	73.5(12)	84.4(13)	56.2(10)	17.0(10)	-4.6(9)	18.4(11)
C(017)	136(3)	57.6(12)	69.1(14)	4.3(10)	-12.6(15)	7.5(14)
C(018)	66.9(14)	132(2)	82.8(16)	-37.5(17)	-28.2(12)	46.3(15)
N(1)	47.6(7)	61.4(8)	41.5(7)	-16.5(6)	-3.4(5)	12.8(6)
N(2)	40.0(6)	44.6(6)	37.6(6)	-7.2(5)	1.3(5)	1.8(5)
O(1)	55.6(7)	55.2(6)	55.4(6)	-14.1(5)	0.6(5)	14.3(5)
O(2)	70.5(8)	90.6(9)	60.2(7)	-34.7(7)	-6.5(6)	34.6(7)
O(3)	93.4(11)	53.0(7)	71.7(8)	-15.9(6)	-15.5(7)	-2.4(7)

Tabla 15. Coordenadas para los átomos de hidrógeno ($\times 10^4$) parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el radical **3**.

	x	y	z	U(eq)
H(4)	1054(14)	-503(13)	4135(13)	56(5)
H(5A)	456(19)	1101(17)	943(15)	84(7)
H(3)	2250(18)	-712(16)	5310(15)	82(6)
H(5C)	-742(19)	864(16)	623(16)	88(7)
H(2)	2975(19)	672(16)	6040(17)	93(7)
H(6A)	-1880(02)	-6(16)	1806(19)	98(7)
H(8C)	-410(02)	3180(02)	2161(19)	113(9)
H(8A)	500(03)	2470(02)	1850(03)	139(12)
H(5B)	70(02)	-13(19)	909(17)	95(7)
H(1)	2400(02)	2276(17)	5635(19)	102(8)
H(6B)	-1510(02)	-79(18)	2900(02)	112(9)
H(6C)	-910(02)	-770(02)	2030(02)	122(9)
H(7B)	-2050(02)	2610(02)	2561(19)	102(8)
H(7A)	-2210(03)	1920(02)	1780(02)	125(10)
H(7C)	-2380(03)	1430(03)	2790(03)	169(16)
H(8B)	-570(02)	2637(19)	1270(02)	107(9)
H(9)	360(02)	2753(18)	4200(19)	103(8)

4. Estructura del compuesto 4, obtenida por difracción de rayos X



Formula empírica	$C_{13}H_{17}N_2O_3$	
Peso molecular	249.29	
Dimensiones del cristal	0.12 x 0.1 x 0.09 mm	
Color y forma del cristal	Azul, hojuela	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$I 1 2/a 1$	
Parámetros de celda	$a = 12.8417(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.00^\circ$
	$b = 8.3184(2) \text{ \AA}$	$\beta = 104.43(12)^\circ$
	$c = 24.9742(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.00^\circ$
Volume	$2583.56(9) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Densidad (calculada)	1.271 Mg/m^3	
Coefficiente de absorción	0.092 mm^{-1}	
F(000)	1048	
Difractómetro	Enraf-Nonius CCD	
Radiación y longitud de onda	MoK α with $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	
Tipo de escan	ω	
Temperatura	293(2) K	
Rango 2θ para la colección	4.041 a 28.73°	
Intervalo de índices	$0 \leq h \leq 0 \quad 0 \leq k \leq 0 \quad 0 \leq l \leq 0$	
Reflexiones colectadas	3295	
Reflexiones independientes	2505 ($R_{\text{int}} = 0.0559$)	
Reflexiones observadas	1393 ($F > 4\sigma(F)$)	
Índice R final [$F > 4\sigma(F)$]	$R1 = 0.0369, wR2 = 0.1123$	
Índices R (todos los datos)	$R1 = 0.2, wR2 = 0.042$	

Tabla 16. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el radical **4**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7494(4)	5031(6)	3479(2)	51
C(2)	7608(5)	5621(7)	4013(2)	61
C(3)	8392(5)	5030(7)	4437(2)	58
C(4)	9078(4)	3845(6)	4356(2)	50
C(5)	8953(4)	3195(5)	3826(2)	40
C(6)	8167(4)	3815(6)	3383(2)	43
C(7)	9604(3)	1806(5)	3748(2)	38
C(8)	10863(4)	-326(6)	3971(2)	55
C(9)	10200(4)	-546(6)	3370(2)	46
C(10)	9622(7)	-2124(7)	3256(3)	99
C(11)	12067(5)	-305(11)	4068(3)	107
C(12)	10521(8)	-1449(9)	4389(3)	108
C(13)	10829(5)	-97(10)	2946(3)	94
N(14)	9382(3)	766(5)	3323(2)	45
N(15)	10510(3)	1283(5)	4115(2)	47
O(16)	8557(3)	841(5)	2912(2)	73
O(17)	10999(3)	1987(5)	4556(2)	68
O(18)	6708(4)	5683(5)	3069(2)	82

Tabla 17. Longitudes de enlace [Å] para el radical **4**.

C(1)-C(2)	1.394(7)	C(1)-C(6)	1.389(7)
C(1)-O(18)	1.360(6)	C(2)-C(3)	1.358(8)
C(2)-H(21)	0.932(0)	C(3)-C(4)	1.371(7)
C(3)-H(31)	0.909(0)	C(4)-C(5)	1.402(6)
C(4)-H(41)	0.942(0)	C(5)-C(6)	1.395(6)
C(5)-C(7)	1.468(6)	C(6)-H(61)	0.973(0)
C(7)-N(14)	1.342(6)	C(7)-N(15)	1.361(6)
C(8)-C(9)	1.542(7)	C(8)-C(11)	1.505(8)
C(8)-C(12)	1.544(9)	C(8)-N(15)	1.485(6)
C(9)-C(10)	1.499(8)	C(9)-C(13)	1.528(8)
C(9)-N(14)	1.500(6)	C(10)-H(101)	0.887(0)
C(10)-H(102)	0.914(0)	C(11)-H(221)	0.909(0)
C(11)-H(222)	0.875(0)	C(12)-H(181)	0.944(0)
C(12)-H(182)	0.957(0)	C(12)-H(183)	0.935(0)
C(13)-H(141)	0.965(0)	C(13)-H(142)	0.966(0)
C(13)-H(143)	0.933(0)	N(14)-O(16)	1.281(5)
N(15)-O(17)	1.267(5)	O(18)-H(4)	0.848(0)

Tabla 18. Ángulos (°) para el radical 4.

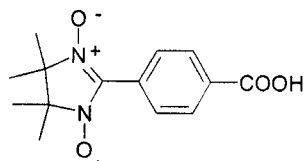
C(2)-C(1)-C(6)	120.0(5)	C(9)-C(8)-C(12)	114.0(5)
C(2)-C(1)-O(18)	117.5(4)	C(11)-C(8)-C(2)	110.6(6)
C(6)-C(1)-O(18)	122.5(4)	C(9)-C(8)-N(15)	102.4(4)
C(1)-C(2)-C(3)	119.9(5)	C(11)-C(8)-N(15)	108.3(5)
C(1)-C(2)-H(21)	118.9(0)	C(12)-C(8)-N(15)	103.1(5)
C(3)-C(2)-H(21)	121.1(0)	C(8)-C(9)-C(10)	114.5(5)
C(2)-C(3)-C(4)	121.6(5)	C(8)-C(9)-C(13)	112.7(5)
C(2)-C(3)-H(31)	119.3(0)	C(10)-C(9)-C(13)	113.9(6)
C(4)-C(3)-H(31)	119.1(0)	C(8)-C(9)-N(14)	101.2(4)
C(3)-C(4)-C(5)	119.4(5)	C(10)-C(9)-N(14)	108.5(5)
C(3)-C(4)-H(41)	118.4(0)	C(13)-C(9)-N(14)	104.4(4)
C(5)-C(4)-H(41)	122.2(0)	C(9)-C(10)-H(101)	122.7(0)
C(4)-C(5)-C(6)	119.7(4)	C(9)-C(10)-H(102)	120.3(0)
C(4)-C(5)-C(7)	119.6(4)	H(101)-C(10)-H(102)	117(0)
C(6)-C(5)-C(7)	120.6(4)	C(8)-C(11)-H(221)	122.4(0)
C(5)-C(6)-C(1)	119.4(4)	C(8)-C(11)-H(222)	120(0)
C(5)-C(6)-H(61)	119.1(0)	H(221)-C(11)-H(222)	117.6(0)
C(1)-C(6)-H(61)	121.5(0)	C(8)-C(12)-H(181)	108.6(0)
C(5)-C(7)-N(14)	126.6(4)	C(8)-C(11)-H(182)	107.9(0)
C(5)-C(7)-N(15)	125.6(4)	H(181)-C(12)-H(182)	110.2(0)
N(14)-C(7)-N(15)	107.7(4)	C(8)-C(12)-H(183)	106.2(0)
C(9)-C(8)-C(11)	117.0(5)	H(181)-C(12)-H(183)	113.4(0)
H(182)-C(12)-H(183)	110.3(0)	C(9)-C(13)-H(141)	107.7(0)
C(9)-C(13)-H(142)	108.4(0)	H(141)-C(13)-H(142)	106.8(0)
C(9)-C(13)-H(143)	114.4(0)	H(141)-C(13)-H(143)	110.3(4)
H(142)-C(13)-H(143)	108.9(0)	C(9)-N(14)-C(7)	113.6(0)
C(9)-N(14)-O(16)	121.4(4)	C(7)-N(14)-O(16)	124.9(4)
C(8)-N(15)-C(7)	112.7(4)	C(8)-N(15)-O(17)	120.8(4)
C(7)-N(15)-O(17)	126.4(4)	C(1)-O(18)-H(4)	94.2(0)

Tabla 19. Parámetros de desplazamiento anisotrópico [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] para el radical **4**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	56(3)	44(3)	49(3)	-4(2)	7(2)	6(2)
C(2)	66(4)	56(3)	61(3)	-23(3)	17(3)	16(3)
C(3)	71(4)	59(3)	44(3)	-17(3)	12(3)	5(3)
C(4)	58(3)	51(3)	41(3)	-6(2)	10(2)	-3(2)
C(5)	42(2)	35(2)	45(3)	-3(2)	13(2)	-4(2)
C(6)	49(3)	41(2)	38(2)	-5(2)	8(2)	4(2)
C(7)	37(2)	43(2)	34(2)	-1(2)	7(2)	-6(2)
C(8)	56(3)	52(3)	51(3)	0(2)	6(2)	4(2)
C(9)	48(3)	48(3)	41(3)	2(2)	11(2)	15(2)
C(10)	123(6)	39(3)	103(5)	-3(3)	-34(4)	-3(4)
C(11)	51(4)	165(8)	90(5)	-49(5)	-10(3)	40(4)
C(12)	187(9)	65(4)	67(4)	16(4)	23(5)	-11(5)
C(13)	73(4)	147(7)	63(4)	32(4)	22(3)	44(4)
N(14)	47(2)	41(2)	45(2)	-4(2)	5(2)	9(2)
N(15)	40(2)	55(2)	41(2)	0(2)	4(2)	1(2)
O(16)	67(2)	71(3)	63(2)	-29(2)	-21(2)	28(2)
O(17)	54(2)	90(3)	51(2)	-13(2)	-4(2)	9(2)
O(18)	88(3)	73(3)	70(3)	-17(2)	-9(2)	41(2)

Tabla 20. Coordenadas para los átomos de hidrógeno ($\times 10^4$) parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para el radical **4**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	6640(09)	4620(104)	2830(05)	100(04)
H(003)	8101	3436	3035	61
H(004)	7164	6441	4078	79
H(006)	9640	3494	4647	64
H(008)	8418	5400	4795	68
H(01A)	9245	-2163	2867	148
H(01B)	9122	-2225	3475	148
H(01C)	10135	-2988	3331	148
H(01D)	10367	-297	2586	132
H(01E)	11440	-830	3002	132
H(01F)	11056	961	2992	132
H(01G)	12396	-185	4462	153
H(01H)	12293	560	3875	153
H(01I)	12318	-1311	3951	153
H(01J)	10982	-1228	4748	167
H(01K)	10627	-2544	4289	167
H(01L)	9796	-1262	4383	167

5. Estructura del compuesto **6**, obtenida por difracción de rayos X

Formula empírica	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₄	
Peso molecular	276.29	
Tamaño del cristal	0.25 x 0.25 x 0.09 mm	
Color y forma del cristal	Azul-oscuro, hojuela	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C 2/c	
Parámetros de celda	a = 25.6452(6) Å	α = 90.00°
	b = 9.4357(3) Å	β = 107.9910(1)°
	c = 12.7937(4) Å	γ = 90.00°
Volumen	2944.45(15) Å ³	
Z	8	
Densidad (calculada)	1.247 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.092 mm ⁻¹	
F(000)	1168	
Difractómetro	Enraf-Nonius CCD	
Radiación y longitud de onda	MoKα con λ=0.71073 Å	
Scan type	ω	
Temperatura	293(2) K	
Intervalo 2θ para la colección	8.36 a 54.92°	
Intervalo de índices	-31 ≤ h ≤ 31 -12 ≤ k ≤ 12 -16 ≤ l ≤ 16	
Reflexiones colectadas	6320	
Reflexiones independientes	3332 (R _{int} = 0.0218)	
Reflexiones observadas	2268 (F > 4σ(F))	
Índice R final [F > 4σ(F)]	R1 = 0.0558, wR2 = 0.1550	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0850, wR2 = 0.1743	

Tabla 21. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el radical **6**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3964.8(8)	6381(2)	-286.6(17)	61.5(5)
C(2)	3914.4(7)	5110(2)	370.7(15)	52.2(5)
C(3)	3398.4(8)	4693(2)	369.4(18)	59.3(5)
C(4)	3326.8(8)	3485(2)	914.2(17)	55.9(5)
C(5)	3780.6(7)	2675.0(19)	1483.6(13)	46.9(4)
C(6)	4302.6(7)	3113(2)	1500.1(15)	54.1(5)
C(7)	4368.7(7)	4324(2)	949.0(16)	55.3(5)
C(8)	3710.2(7)	1333.0(19)	1993.2(13)	46.7(4)
C(9)	3290.8(8)	-745(2)	2390.9(16)	60.4(5)
C(10)	3904.7(8)	-748(2)	3067.0(17)	61.6(5)
C(11)	3080.4(13)	-2075(3)	1734(3)	97.8(9)
C(12)	2911.0(11)	-319(4)	3056(2)	92.4(8)
C(13)	4253.0(12)	-1738(3)	2601(3)	102.5(10)
C(14)	4024.2(13)	-966(4)	4286(2)	106.8(11)
N(1)	3272.4(6)	462.5(18)	1623.5(13)	56.6(4)
N(2)	4069.1(6)	722.9(16)	2860.1(11)	47.7(4)
O(1)	3578.6(7)	7061(2)	-822.7(18)	100.7(7)
O(2)	4472.5(6)	6691.9(19)	-239.1(15)	85.8(6)
O(3)	2866.5(6)	651.2(19)	768.7(14)	86.5(6)
O(4)	4534.4(5)	1242.1(15)	3448.0(10)	56.2(4)

Tabla 22. Longitudes de enlace [Å] para el radical **6**.

C(1)-O(1)	1.202(2)	C(1)-O(2)	1.318(2)
C(1)-C(2)	1.493(3)	C(2)-C(3)	1.380(3)
C(2)-C(7)	1.387(3)	C(3)-C(4)	1.378(3)
C(4)-C(5)	1.395(3)	C(5)-C(6)	1.395(2)
C(5)-C(8)	1.461(3)	C(6)-C(7)	1.380(3)
C(8)-N(2)	1.333(2)	C(8)-N(1)	1.353(2)
C(9)-N(1)	1.495(3)	C(9)-C(11)	1.514(3)
C(9)-C(12)	1.532(3)	C(9)-C(10)	1.545(3)
C(10)-N(2)	1.498(2)	C(10)-C(14)	1.507(3)
C(10)-C(13)	1.535(3)	N(1)-O(3)	1.268(2)
N(2)-O(4)	1.2943(19)		

Tabla 23. Ángulos (°) para el radical **6**.

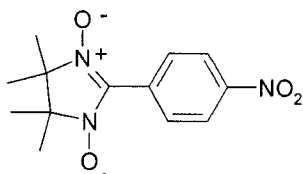
O(1)-C(1)-O(2)	122.4(2)	O(1)-C(1)-C(2)	123.45(19)
O(2)-C(1)-C(2)	114.17(16)	C(3)-C(2)-C(7)	119.70(18)
C(3)-C(2)-C(1)	118.56(17)	C(7)-C(2)-C(1)	121.71(17)
C(4)-C(3)-C(2)	120.84(18)	C(3)-C(4)-C(5)	119.84(17)
C(4)-C(5)-C(6)	119.19(17)	C(4)-C(5)-C(8)	120.66(16)
C(6)-C(5)-C(8)	120.02(16)	C(7)-C(6)-C(5)	120.40(17)
C(6)-C(7)-C(2)	120.00(17)	N(2)-C(8)-N(1)	108.29(16)
N(2)-C(8)-C(5)	126.64(15)	N(1)-C(8)-C(5)	125.02(15)
N(1)-C(9)-C(11)	109.46(19)	N(1)-C(9)-C(12)	105.57(18)
C(11)-C(9)-C(12)	110.3(2)	N(1)-C(9)-C(10)	100.91(15)
C(11)-C(9)-C(10)	115.9(2)	C(12)-C(9)-C(10)	113.73(18)
N(2)-C(10)-C(14)	109.34(19)	N(2)-C(10)-C(13)	105.41(18)
C(14)-C(10)-C(13)	111.2(2)	N(2)-C(10)-C(9)	101.14(15)
C(14)-C(10)-C(9)	115.22(19)	C(13)-C(10)-C(9)	113.5(2)
O(3)-N(1)-C(8)	126.00(16)	O(3)-N(1)-C(9)	121.62(15)
C(8)-N(1)-C(9)	112.24(15)	O(4)-N(2)-C(8)	126.56(15)
O(4)-N(2)-C(10)	120.49(14)	C(8)-N(2)-C(10)	112.79(15)

Tabla 24. Parámetros de desplazamiento anisotrópico [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] para el radical **6**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	52.5(11)	63.6(12)	67.4(12)	9.2(10)	17.2(9)	3.6(9)
C(2)	46.3(10)	55.0(11)	53.6(10)	1.9(8)	13.0(8)	1.5(8)
C(3)	41.6(10)	59.4(11)	73.8(13)	8.4(10)	13.2(9)	8.6(9)
C(4)	37.2(9)	62.5(12)	68.1(11)	2.6(9)	16.1(8)	2.5(8)
C(5)	42.5(9)	54.5(10)	42.1(8)	-2.1(7)	10.8(7)	-0.7(7)
C(6)	37.6(9)	65.9(12)	52.3(10)	6.2(9)	4.3(7)	1.0(8)
C(7)	38.7(9)	65.5(12)	58.4(10)	5.9(9)	9.9(8)	-3.4(8)
C(8)	40.8(9)	54.7(10)	43.9(8)	-1.8(7)	11.9(7)	-0.6(7)
C(9)	58.6(12)	60.1(12)	64.9(12)	3.5(9)	22.4(9)	-6.1(9)
C(10)	57.5(12)	61.1(12)	67.4(12)	11.9(9)	20.8(9)	2.1(9)
C(11)	98(2)	68.2(16)	117(2)	-5.8(15)	17.3(16)	-18.3(14)
C(12)	71.4(15)	121(2)	99.5(18)	15.3(17)	47.3(14)	1.6(15)
C(13)	82.2(18)	69.5(16)	163(3)	-7.9(17)	48.3(18)	14.6(14)
C(14)	97(2)	139(3)	74.1(16)	44.1(17)	11.1(14)	-26.5(18)
N(1)	46.4(9)	64.2(10)	55.1(9)	3.0(7)	9.9(7)	-5.3(7)
N(2)	42.2(8)	58.9(9)	42.0(7)	0.3(6)	12.9(6)	2.2(6)
O(1)	60.0(10)	100.9(13)	138.1(16)	62.4(12)	26.3(10)	15.8(9)
O(2)	50.3(8)	91.8(12)	112.3(13)	40.2(10)	20.7(8)	1.4(8)
O(3)	60.2(9)	95.2(12)	80.5(10)	15.4(9)	-12.8(8)	-22.5(8)
O(4)	42.5(7)	73.4(9)	47.8(7)	-0.9(6)	6.8(5)	0.8(6)

Tabla 25. Coordenadas para los átomos de hidrógeno ($\times 10^4$) parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el radical 6.

	x	y	z	U(eq)
H(11A)	2697	-1970	1347	147
H(11B)	3134	-2872	2222	147
H(11C)	3277	-2226	1216	147
H(12A)	3049	524	3469	139
H(12B)	2896	-1072	3551	139
H(12C)	2550	-141	2565	139
H(13A)	4171	-1572	1826	154
H(13B)	4172	-2705	2723	154
H(13C)	4635	-1555	2961	154
H(14A)	3802	-333	4556	160
H(14B)	4405	-777	4654	160
H(14C)	3942	-1928	4424	160
H(4)	2974(10)	3160(02)	881(19)	75(6)
H(7)	4725(9)	4620(02)	969(16)	62(6)
H(6)	4605(10)	2570(03)	1883(19)	76(7)
H(3)	3089(10)	5210(03)	-18(19)	77(7)

6. Estructura del compuesto **7**, obtenida por difracción de rayos X

Formula empírica	C ₁₃ H ₁₆ N ₃ O ₄	
Peso molecular	278.29	
Tamaño del cristal	0.50 x 0.20 x 0.08 mm	
Color y forma del cristal	Verde rectangular	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Parámetros de celda	a = 6.4466(14) Å	α = 82.375(17)°
	b = 9.173(3) Å	β = 82.79(2)°
	c = 12.066(3) Å	γ = 75.58(17)°
Volumen	618.7(3) Å ³	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.356 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.102 mm ⁻¹	
F(000)	294	
Difractómetro	Kappa-CCD	
Radiación y longitud de onda	MoKα con λ=0.71073 Å	
Scan type	ω	
Temperatura	290(2) K	
Intervalo 2θ para la colección	6.56 a 54.98°	
Intervalo de índices	-8 ≤ h ≤ 8 -11 ≤ k ≤ 11 -15 ≤ l ≤ 14	
Reflexiones colectadas	5140	
Reflexiones independientes	3097 (R _{int} = 0.0310)	
Reflexiones observadas	2026 (F > 4σ(F))	
Índice R final [F > 4σ(F)]	R1 = 0.0538, wR2 = 0.1462	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0848, wR2 = 0.1708	

Tabla 26. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el radical 7.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	4768(3)	8357(2)	3095.0(16)	48.1(5)
C(2)	6009(3)	9269(2)	3325.6(15)	44.4(4)
C(3)	7258(3)	9924.3(19)	2461.3(14)	39.9(4)
C(4)	7310(3)	9572(2)	1369.8(15)	47.4(5)
C(5)	6053(3)	8658(2)	1135.9(17)	51.1(5)
C(6)	4774(3)	8100(2)	2000.0(16)	47.3(4)
C(7)	8333(3)	11065(2)	2679.3(13)	39.7(4)
C(8)	9208(3)	12984(2)	3510.9(15)	44.6(4)
C(9)	10217(3)	12994(2)	2278.2(15)	45.9(5)
C(10)	10786(4)	12196(3)	4369.8(19)	58.8(6)
C(11)	12545(4)	13072(3)	2092(2)	60.2(6)
C(12)	8896(5)	14176(3)	1469(2)	67.7(6)
C(13)	7957(5)	14505(3)	3855(3)	66.7(6)
N(1)	3322(3)	7207(2)	1746.1(17)	64.3(5)
N(2)	7720(2)	11965.5(17)	3509.6(11)	41.3(4)
N(3)	9979(2)	11494.9(17)	2019.1(12)	43.1(4)
O(1)	3425(4)	6901(2)	795.9(16)	97.7(7)
O(2)	2064(3)	6836(2)	2500.4(17)	94.3(7)
O(3)	11067(2)	10842.3(17)	1193.7(11)	59.1(4)
O(4)	6182(2)	11945(18)	4280.0(11)	59.7(4)

Tabla 27. Longitudes de enlace [Å] para el radical **7**.

C(1)-C(2)	1.367(3)	C(1)-C(6)	1.372(3)
C(1)-H(1)	0.94(2)	C(2)-C(3)	1.400(3)
C(2)-H(2)	0.92(2)	C(3)-C(4)	1.391(3)
C(3)-C(7)	1.458(3)	C(4)-C(5)	1.378(3)
C(4)-H(4)	0.87(2)	C(5)-C(6)	1.372(3)
C(5)-H(5)	0.92(3)	C(6)-N(1)	1.470(3)
C(7)-N(2)	1.342(2)	C(7)-N(3)	1.352(2)
C(8)-N(2)	1.497(3)	C(8)-C(13)	1.510(4)
C(8)-C(10)	1.527(3)	C(8)-C(9)	1.546(3)
C(9)-N(3)	1.498(2)	C(9)-C(11)	1.507(3)
C(9)-C(12)	1.523(3)	C(10)-H(10B)	0.99(2)
C(10)-H(10C)	0.98(3)	C(10)-H(10A)	0.99(3)
C(11)-H(11B)	0.752(18)	C(11)-H(11C)	1.00(2)
C(11)-H(11A)	0.99(2)	C(12)-H(12A)	0.95(3)
C(12)-H(12B)	0.95(3)	C(12)-H(12C)	0.97(3)
C(13)-H(13C)	0.97(3)	C(13)-H(13B)	0.95(3)
C(13)-H(13A)	0.97(3)	N(1)-O(1)	1.206(3)
N(1)-O(2)	1.213(2)	N(2)-O(4)	1.2738(18)
N(3)-O(3)	1.271(2)		

Tabla 28. Ángulos (°) para el radical 7.

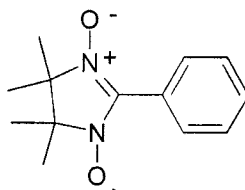
C(2)-C(1)-C(6)	118.53(17)	C(2)-C(1)-H(1)	122.0(14)
C(6)-C(1)-H(1)	119.4(14)	C(1)-C(2)-C(3)	120.60(18)
C(1)-C(2)-H(2)	117.3(12)	C(3)-C(2)-H(2)	122.1(12)
C(4)-C(3)-C(2)	119.14(17)	C(4)-C(3)-C(7)	120.04(15)
C(2)-C(3)-C(7)	120.58(16)	C(5)-C(4)-C(3)	120.21(17)
C(5)-C(4)-H(4)	117.4(16)	C(3)-C(4)-H(4)	122.4(16)
C(6)-C(5)-C(4)	118.63(19)	C(6)-C(5)-H(5)	118.5(15)
C(4)-C(5)-H(5)	122.7(15)	C(1)-C(6)-C(5)	122.72(18)
C(1)-C(6)-N(1)	118.32(17)	C(5)-C(6)-N(1)	118.96(18)
N(2)-C(7)-N(3)	108.45(16)	N(2)-C(7)-C(3)	125.50(14)
N(3)-C(7)-C(3)	125.76(17)	N(2)-C(8)-C(13)	110.13(17)
N(2)-C(8)-C(10)	105.73(16)	C(13)-C(8)-C(10)	110.3(2)
N(2)-C(8)-C(9)	100.45(14)	C(13)-C(8)-C(9)	115.26(19)
C(10)-C(8)-C(9)	114.08(17)	N(3)-C(9)-C(11)	110.5(2)
N(3)-C(9)-C(12)	105.74(18)	C(11)-C(9)-C(12)	110.2(2)
N(3)-C(9)-C(8)	100.05(15)	C(11)-C(9)-C(8)	115.74(18)
C(12)-C(9)-C(8)	113.7(2)	C(8)-C(10)-H(10B)	110.0(14)
C(8)-C(10)-H(10C)	109.1(14)	H(10B)-C(10)-H(10C)	108(2)
C(8)-C(10)-H(10A)	110.1(16)	H(10B)-C(10)-H(10A)	115(2)
H(10C)-C(10)-H(10A)	104(2)	C(9)-C(11)-H(11B)	112.2(13)
C(9)-C(11)-H(11C)	105.7(13)	H(11B)-C(11)-H(11C)	103.4(18)
C(9)-C(11)-H(11A)	109.0(14)	H(11B)-C(11)-H(11A)	114.9(19)
H(11C)-C(11)-H(11A)	111.2(19)	C(9)-C(12)-H(12A)	108.0(17)
C(9)-C(12)-H(12B)	111.6(17)	H(12A)-C(12)-H(12B)	108.0(2)
C(9)-C(12)-H(12C)	106.8(17)	H(12A)-C(12)-H(12C)	113.0(2)
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.0(2)	C(8)-C(13)-H(13C)	109.0(16)
C(8)-C(13)-H(13B)	108.7(18)	H(13C)-C(13)-H(13B)	113.0(2)
C(8)-C(13)-H(13A)	108.0(2)	H(13C)-C(13)-H(13A)	105.0(2)
H(13B)-C(13)-H(13A)	113.0(13)	O(1)-N(1)-O(2)	123.57(19)
O(1)-N(1)-C(6)	118.23(18)	O(2)-N(1)-C(6)	118.19(19)
O(4)-N(2)-C(7)	127.28(16)	O(4)-N(2)-C(8)	120.77(15)
C(7)-N(2)-C(8)	111.76(14)	O(3)-N(3)-C(7)	126.42(15)
O(3)-N(3)-C(9)	121.97(15)	C(7)-N(3)-C(9)	111.17(18)

Tabla 29. Parámetros de desplazamiento anisotrópico [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] para el radical 7.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	53.2(11)	46.0(10)	44.1(10)	-1.9(8)	6.1(8)	-16.5(8)
C(2)	51.2(10)	49.5(10)	32.0(9)	-3.1(8)	0.6(7)	-13.9(8)
C(3)	39.5(9)	44.2(9)	34.7(9)	-5.4(7)	0.4(7)	-9.1(7)
C(4)	53.3(11)	55.9(11)	33.9(9)	-7.6(8)	5.7(8)	-18.1(9)
C(5)	62.1(12)	56.8(11)	37.6(10)	-11.7(8)	-0.8(9)	-18.4(9)
C(6)	51.5(10)	40.4(9)	51.2(11)	-6.5(8)	-4.4(8)	-12.5(8)
C(7)	39.4(8)	49.0(9)	30.0(8)	-4.6(7)	1.0(7)	-10.7(7)
C(8)	41.0(9)	50.6(10)	44.0(10)	-11.1(8)	-2.1(7)	-12.1(8)
C(9)	46.3(10)	46.5(10)	45.3(10)	-4.4(8)	1.9(8)	-14.9(8)
C(10)	51.6(12)	80.8(16)	47.7(12)	-8.8(11)	-10.1(10)	-18.8(11)
C(12)	82.4(18)	58.9(14)	58.3(15)	10.0(12)	-11.4(12)	-16.4(12)
C(13)	67.5(15)	58.0(13)	74.5(17)	-23.6(11)	5.9(13)	-12.3(11)
N(1)	72.1(12)	56.6(10)	72.0(13)	-11.8(9)	-6.0(10)	-27.8(9)
N(2)	38.1(7)	53.2(9)	34.0(7)	-9.2(6)	1.3(6)	-13.3(6)
N(3)	43.3(8)	51.1(9)	35.3(7)	-8.1(6)	6.6(6)	-14.9(6)
O(1)	129.5(18)	113.9(16)	77.6(12)	-33.5(11)	-10.4(12)	-68.6(14)
O(2)	103.6(14)	103.9(15)	96.3(14)	-18.8(11)	11.4(12)	-69.4(13)
O(3)	55.8(8)	74.0(10)	49.5(8)	-22.4(7)	20.6(6)	-23.5(7)
O(4)	55.6(8)	84.4(10)	44.9(8)	-24.9(7)	17.7(6)	-29.0(7)

Tabla 30. Coordenadas para los átomos de hidrógeno ($\times 10^4$) parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el radical 7.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	6020(03)	9410(02)	4069(19)	49(5)
H(5)	5970(04)	8450(03)	420(02)	72(7)
H(4)	8110(04)	9920(03)	810(02)	65(6)
H(10B)	9990(04)	12000(03)	5110(02)	68(6)
H(1)	3850(04)	7950(03)	3660(02)	63(6)
H(11B)	13240(03)	12460(02)	2453(14)	31(4)
H(10C)	11610(04)	11220(03)	4124(19)	64(6)
H(13C)	7350(04)	14370(03)	4630(02)	79(8)
H(10A)	11890(05)	12780(03)	4380(02)	88(8)
H(11C)	12600(04)	14020(03)	2395(19)	70(6)
H(12A)	9380(04)	13920(03)	730(03)	78(8)
H(11A)	13010(04)	13110(03)	1280(02)	75(7)
H(13B)	8890(05)	15180(03)	3740(02)	90(9)
H(12B)	7400(05)	14180(03)	1600(02)	83(8)
H(12C)	9100(04)	15150(04)	1600(02)	88(8)
H(13A)	6730(06)	14850(04)	3420(03)	104(10)

7. Estructura del compuesto **8**, obtenida por difracción de rayos X

Formula empírica	C ₁₃ H ₁₇ N ₂ O ₂	
Peso molecular	233.29	
Tamaño del cristal	0.45x0.33x0.21 mm	
Color y forma del cristal	Púrpura bloque	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21/a	
Parámetros de celda	a = 12.3048(22) Å	α = 90.00°
	b = 10.2353(11) Å	β = 105.5646(83)°
	c = 21.0510(17) Å	γ = 90.00°
Volumen	2554.0630(5754) Å ³	
Z	8	
Densidad (calculada)	1.210 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.083 mm ⁻¹	
F(000)	1000.0	
Difractómetro	Enraf-Nonius CAD4	
Radiación y longitud de onda	MoKα con λ=0.71073 Å	
Scan type	θ-ω	
Temperatura	293(2) K	
Intervalo 2θ para la colección	4.72 a 55.92°	
Intervalo de índices	-0 ≤ h ≤ 13 -13 ≤ k ≤ 13 -23 ≤ l ≤ 23	
Reflexiones colectadas	5019	
Reflexiones independientes	3416 (R _{int} = 0.0228)	
Reflexiones observadas	2416 (F > 4σ(F))	
Índice R final [F > 4σ(F)]	R1 = 0.0692, wR2 = 0.0676	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1152, wR2 = 0.0714	

Tabla 31. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el radical **8**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.1896(3)	0.2796(4)	0.34666(17)	0.0468
C(2)	0.0827(4)	0.3317(4)	0.3207(2)	0.0618
C(3)	0.0704(5)	0.4538(5)	0.2933(2)	0.0748
C(4)	0.1618(5)	0.5244(5)	0.2899(2)	0.0755
C(5)	0.2688(5)	0.4751(5)	0.3162(2)	0.0730
C(6)	0.2828(4)	0.3526(4)	0.3451(2)	0.0589
C(7)	0.2023(3)	0.1485(4)	0.37460(17)	0.0478
N(8)	0.2886(3)	0.1048(3)	0.42345(16)	0.0584
C(9)	0.2777(5)	-0.0384(5)	0.4349(3)	0.0866
C(10)	0.1606(4)	-0.0642(5)	0.4005(3)	0.0853
N(11)	0.1282(3)	0.0498(3)	0.35570(16)	0.0590
C(12)	0.3413(8)	-0.1079(7)	0.3825(4)	0.1824
C(13)	0.3373(5)	-0.0827(6)	0.4991(3)	0.1105
C(14)	0.1097(6)	-0.1838(5)	0.3738(3)	0.1261
C(15)	0.1003(8)	-0.0284(8)	0.4617(4)	0.1815
O(16)	0.0376(3)	0.0524(3)	0.30834(17)	0.0900
O(17)	0.3733(3)	0.1716(3)	0.45604(17)	0.0886
C(18)	0.4215(3)	-0.0947(4)	0.13432(18)	0.0454
C(19)	0.5121(4)	-0.1089(4)	0.1078(2)	0.0570
C(20)	0.5788(4)	-0.2194(5)	0.1216(2)	0.0746
C(21)	0.5547(5)	-0.3168(5)	0.1604(3)	0.0808
C(22)	0.4635(5)	-0.3043(4)	0.1860(2)	0.0731
C(23)	0.3971(4)	-0.1933(4)	0.1737(2)	0.0587
C(24)	0.3527(3)	0.0240(4)	0.12168(17)	0.0439
N(25)	0.2911(3)	0.0718(3)	0.16054(15)	0.0478
C(26)	0.2454(3)	0.2050(4)	0.13887(19)	0.0528
C(27)	0.2485(4)	0.2034(4)	0.0666(2)	0.0560
N(28)	0.3399(3)	0.1049(3)	0.06960(15)	0.0502
C(29)	0.3287(4)	0.3026(4)	0.1813(2)	0.0771
C(30)	0.1302(4)	0.2208(5)	0.1509(3)	0.0822
C(31)	0.2782(5)	0.3300(4)	0.0392(3)	0.0868
C(32)	0.1405(4)	0.1457(5)	0.0194(2)	0.0838
O(33)	0.3875(3)	0.0940(3)	0.02303(14)	0.0733
O(34)	0.2833(3)	0.0243(3)	0.21521(14)	0.0680

Tabla 32. Longitudes de enlace [Å] para el radical **8**.

C(1) - C(2)	1.388(6)
C(1) - C(6)	1.377(6)
C(1) - C(7)	1.457(5)
C(2) - C(3)	1.367(6)
C(2) - H(21)	0.95
C(3) - C(4)	1.354(7)
C(3) - H(31)	0.95
C(4) - C(5)	1.379(7)
C(4) - H(41)	0.93
C(5) - C(6)	1.384(6)
C(5) - H(51)	0.93
C(6) - H(61)	0.93
C(7) - N(8)	1.342(5)
C(7) - N(11)	1.347(5)
N(8) - C(9)	1.497(6)
N(8) - O(17)	1.281(4)
C(9) - C(10)	1.453(7)
C(9) - C(12)	1.673(8)
C(9) - C(13)	1.428(7)
C(10) - N(11)	1.486(5)
C(10) - C(14)	1.420(7)
C(10) - C(15)	1.692(8)
N(11) - O(16)	1.281(4)
C(12) - H(121)	0.96
C(12) - H(122)	0.95
C(12) - H(123)	0.98
C(13) - H(131)	1.00
C(13) - H(132)	1.00
C(13) - H(133)	1.00
C(14) - H(141)	1.00
C(14) - H(142)	1.00
C(14) - H(143)	1.00
C(15) - H(151)	0.95
C(15) - H(152)	0.96
C(15) - H(153)	0.98
C(18) - C(19)	1.382(5)
C(18) - C(23)	1.388(5)
C(18) - C(24)	1.464(5)
C(19) - C(20)	1.381(6)
C(19) - H(191)	0.93
C(20) - C(21)	1.371(7)
C(20) - H(201)	0.93
C(21) - C(22)	1.375(7)

C(21) - H(211)	0.94
C(22) - C(23)	1.383(6)
C(22) - H(221)	0.94
C(23) - H(231)	0.94
C(24) - N(25)	1.347(4)
C(24) - N(28)	1.349(5)
N(25) - C(26)	1.499(5)
N(25) - O(34)	1.277(4)
C(26) - C(27)	1.531(6)
C(26) - C(29)	1.535(6)
C(26) - C(30)	1.514(6)
C(27) - N(28)	1.499(5)
C(27) - C(31)	1.504(6)
C(27) - C(32)	1.548(6)
N(28) - O(33)	1.274(4)
C(29) - H(291)	0.97
C(29) - H(292)	0.96
C(29) - H(293)	0.97
C(30) - H(301)	0.97
C(30) - H(302)	0.96
C(30) - H(303)	0.97
C(31) - H(311)	0.97
C(31) - H(312)	0.97
C(31) - H(313)	0.98
C(32) - H(321)	0.96
C(32) - H(322)	0.96
C(32) - H(323)	0.97

Antiferromagnetic coupling in $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_6(p\text{-CO}_2\text{-phenyl nitronyl nitroxide})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Araceli Vega Paz and Juan Padilla*

Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana, P.O. Box 55-534, 09820 México, DF, México

Received 08 January 2004; accepted 01 March 2004

Abstract

The synthesis of $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_6(p\text{-CO}_2\text{-phenyl nitronyl nitroxide})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*1*), by direct replacement of some of the acetate groups in $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCO}_2\text{H}$ (*2*), with the organic radical *p*-HO₂C-phenyl nitronyl nitroxide, (*3*), is reported. E.p.r. spectra show exchange narrowing in (*1*) due to coupling between the manganese ions and radicals. The isotropic hyperfine splitting constant from the manganese ions is $a = 96$ Oe at 5.5 K. The magnetic susceptibility indicates antiferromagnetic exchange interactions between the manganese ions and the radicals with the Weiss constant $\theta = -25$ K. The spin was determined to be $S = 6$ from magnetization data in the 2–30 K temperature range at 50 kOe, suggesting a mixture of ground state with excited states.

Introduction

The discovery of the superparamagnetic properties of $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCO}_2\text{H}$, better known as Mn₁₂Ac [1], set a landmark in the search for new magnetic materials [2–4]. It is, by far, the most widely studied member of the family of dodecanuclear manganese clusters. It has been demonstrated that its unexpected magnetic behavior is a consequence of a combination of a large negative magnetic anisotropy due to the manganese(III) ions and a high spin ground state [5]. Thus, there have been many attempts to magnify these parameters.

In an attempt to increase the spin, we proposed replacing some of the diamagnetic acetate ligands by paramagnetic radicals. There are just two examples in the literature of manganese clusters with radicals. One is the salt obtained by the reaction between the anion of a dodecanuclear manganese cluster with benzoate ligands and the cationic radical *m*-*N*-methylpyridinium nitronyl nitroxide, (*m*-MPYNN)⁺ $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CPh})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ [6]. The other example is the substitution of the acetate diamagnetic ligands in (*1*) by distillation of an azeotrope of ethanoic acid and toluene, followed by the addition of the 1-[*N*-*t*-butyl-*N*-(oxyl)amino]-4-benzoic acid radical, yielding $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{O}^{\bullet})\text{-}t\text{-Bu})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ [7].

Here, we report the synthesis of a novel dodecanuclear manganese cluster, where 10 of the 16 acetate diamagnetic ligands have been substituted with the paramagnetic radical *p*-CO₂-phenylnitronyl nitroxide.

Experimental

$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCO}_2\text{H}$ (*2*), was prepared using the method described by Lis [1]. (Found C, 20.7; H, 3.4. C₃₆H₇₂O₅₆Mn₁₂ calcd.: C, 21.0; H, 3.5%). I.r. bands in KBr [8]: (cm⁻¹): 3599 (m), 3334 (m, broad), 2934 (vw), 1709 (m), 1558 (s), 1451 (s), 1334 (s), 1257 (m), 1049 (m), 1024 (m), 959 (m), 936 (m), 713 (m), 675 (s), 645 (s), 609 (s), 564 (m), 519 (m), 409 (m). The electronic absorption band in CH₂Cl₂: 500 nm (shoulder).

The 1H-imidazol-1-yloxy,2-(4-carboxyphenyl)-4,5-dihydro-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxide radical, better known as *p*-HO₂C-phenyl nitronyl nitroxide, (*3*), was prepared as previously described [9], in 20% yield, m. p.: 174–176 °C. (Found: C, 60.8; H, 6.4; N, 9.5. C₁₄H₁₇N₂O₄ calcd.: C, 60.6; H, 6.2; N, 10.0%) I.r. bands in KBr (cm⁻¹): 2981 (m), 2497 (m), 1708 (vs), 1541 (m), 1448 (m), 1392 (s), 1346 (vs), 1310 (m), 1263 (vs), 1167 (m), 1136 (m), 1110 (m), 1017 (m), 857 (m), 775 (m), 694 (m), 669 (m), 639 (m), 544 (m), 426 (w). Electronic absorption bands in CH₂Cl₂: 380 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$), and 600 nm ($n \rightarrow \pi^*$).

Synthesis of $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_6(p\text{-CO}_2\text{-phenyl nitronyl nitroxide})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*1*)

Complex (*1*) was prepared by substituting the acetate ions by free nitronyl nitroxide radicals. To a slurry of complex (*2*) (25 mg, 12.5 mmol) in CH₂Cl₂ (30 cm³) was added the radical (*3*) (110 mg, 400 mmol), dissolved in CH₂Cl₂ (10 cm³), and the solution was stirred overnight. Then the solution was filtered and precipitation was provoked by addition of *n*-hexane; the precipitate was redissolved in CH₂Cl₂, and an additional 110 mg of (*3*) were added. The process was repeated

* Author for correspondence

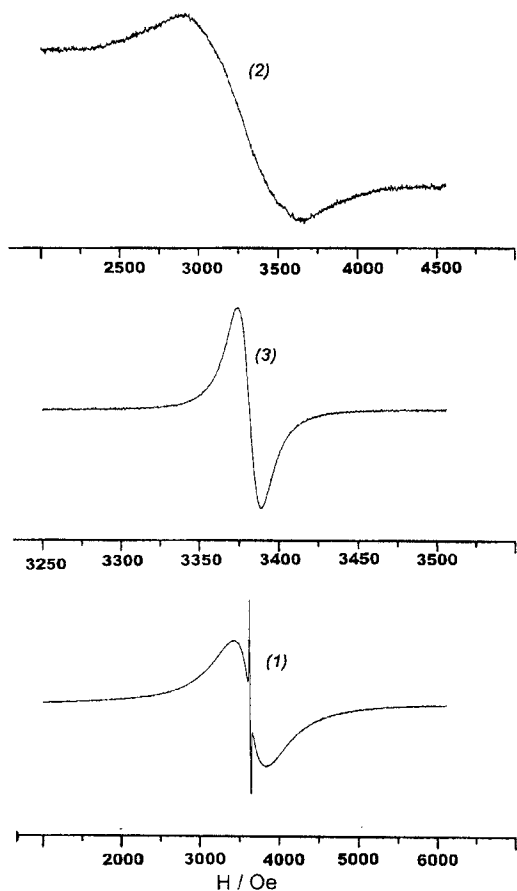


Fig. 1. Room temperature X-band e.p.r. spectra for complexes (2), (3), and (1).

twice. Finally, the resulting blue powder was washed with Et_2O leaving the product in 35% yield (2 mmol). All attempts to obtain single crystals suitable for X-ray diffraction were unsuccessful (Found: C, 44.8; H, 4.8; N, 6.6. $\text{C}_{152}\text{H}_{194}\text{N}_{20}\text{O}_{72}\text{Mn}_{12}$ calcd.: C, 44.4; H, 4.8; N, 6.8%) I.r. bands (cm^{-1}): 3447 (m, broad), 2982 (m), 2636 (w), 2496 (w), 1704 (vs), 1450 (m), 1412 (m), 1392 (s), 1363 (s), 1310 (m), 1265 (m), 1217 (m), 1167 (m), 1134 (m), 1109 (m), 1017 (m), 857 (m), 770 (m), 758 (m), 694 (m), 542 (m), 426 (m). Electronic absorption band in CH_2Cl_2 : 380 nm.

Results and discussion

E.p.r. spectra were recorded for powders using a Bruker ER200D-SRC spectrometer operating in the X-band (9.5 GHz) at room temperature, unless mentioned otherwise.

The e.p.r. spectrum of (1) shows one broad feature with a peak-to-peak line width $\Delta H_{\text{pp}} = 474$ Oe, assigned to the manganese ions (Figure 1); there is also a sharp signal with $\Delta H_{\text{pp}} = 17$ Oe and a g -factor, 2.006, indicative of a radical species. At low temperature (5.5 K) the

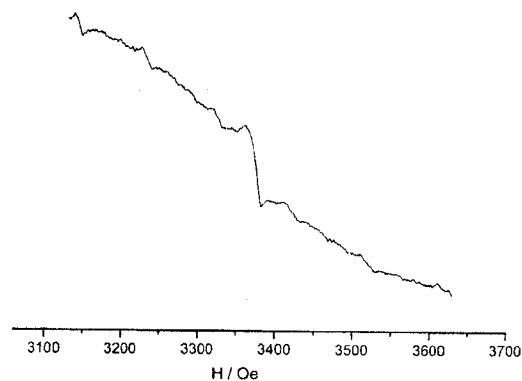


Fig. 2. E.p.r. hyperfine splitting for (1) at 5.5 K.

sextet hyperfine splitting shows up (Figure 2) due to the manganese nuclear spin $I = 5/2$, with $a_{\text{Mn}} = 96$ Oe.

Compound (2) shows a signal with $\Delta H_{\text{pp}} = 579$ Oe and a g -factor = 2.001, while radical (3) shows a feature with $\Delta H_{\text{pp}} = 17$ Oe and a g -factor = 2.006. The fact that (1) reduced its broad signal line width for 105 Oe with respect to the parent compound (2) is evidence of the exchange interaction between the manganese ions and the organic radicals.

The alternating current magnetic susceptibility measurements were performed for complex (1) in a zero field at several frequencies in the 5–300 K range, and no out-of-phase component was observed. The direct current magnetic susceptibility was measured with a Quantum Design SQUID in the 5–300 K range at 10 kOe for all three compounds. The diamagnetic corrections were calculated from Pascal's constants and are: -1938×10^{-6} for (1), -906×10^{-6} for (2), and $-143 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ for (3). The observed χ^T value ($17.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, Figure 3) for (2) at room temperature is smaller than the expected value for non-interacting species, and it is caused by the antiferromagnetic interactions already present at such a temperature among the manganese ions, as has been

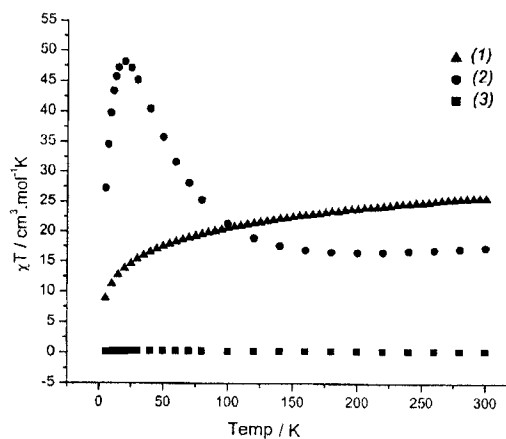


Fig. 3. The χ^T product versus temperature for complexes (1), (2), and (3) measured at 1 kOe magnetic field.

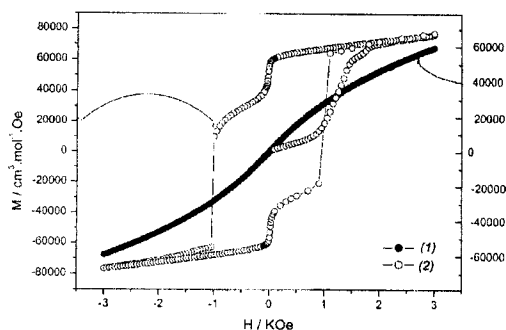


Fig. 4. The magnetization versus field for (1) and (2) at 2 K.

observed previously. For the same reason, the observed χ^T value ($25.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) in (1) is also smaller than that calculated for non-interacting species ($32.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). In addition, as the temperature drops, the antiferromagnetic coupling between the manganese ions and the paramagnetic radicals arises. At 20 K, complex (2) reaches a maximum, before it starts to decrease due to the zero field splitting; at the same temperature, compound (1) has a value of $14 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, close to the expected value for an antiferromagnetic exchange coupled system with an $S = 5$ ground state ($15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, assuming $g = 2$). At the lowest temperature recorded (5 K) no indication of uncoupled radicals is observed. Fitting to the Curie–Weiss equation in the 5–300 K range yields $C = 26 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, and $\theta = -25 \text{ K}$, indicative of an antiferromagnetic exchange coupling, although there is a significant deviation from the Curie–Weiss law at the lowest temperatures due to the incipient magnetic ordering.

The magnetization versus magnetic field curve at 2 K (Figure 4) for complex (1) shows an elongated S-shape, and no saturation is reached at the highest magnetic field measured (30 kOe). Also, it does not show the steps associated with the quantum tunneling resonance characteristic of (2), and the coercive field for (1) disappears.

To estimate the ground spin state, *dc* magnetization data were collected in the 2–30 K range, and static magnetic fields of 10–50 kOe for a polycrystalline sample of complex (1). The sample was restrained in eicosane to prevent torque at high magnetic fields. Figure 5 shows the reduced magnetization $M/N\beta$ versus reduced field H/T , where N is Avogadro's number and β the Bohr Magneton. Fitting the data to the Brillouin equation, assuming that only the ground state is populated, yields $S = 6$, for the data collected at 50 kOe, which is most representative of the true ground state, suggesting a mixture of the ground state with excited states in the measured temperature range (2–30 K).

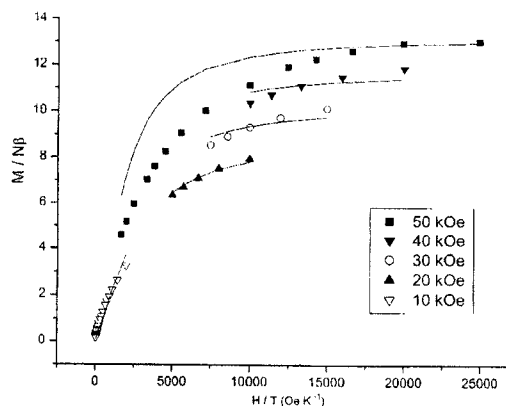


Fig. 5. Isofield plots of reduced magnetization versus reduced field for (1). The solid lines are best fits to the Brillouin function.

Conclusions

The synthesis of a novel dodecanuclear manganese cluster with partial substitution of ten of the sixteen acetate ligands by the radical *p*-O₂C-phenyl nitronyl nitroxide was accomplished. An antiferromagnetic coupling of the manganese ions with the radicals resulted in a loss of quantum tunneling resonance observed in the parent compound.

Acknowledgements

This work was supported by a grant from the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología of Mexico; No. 400-200-5-33564-E. A. V. P. thanks CONACYT for a Ph.D. Scholarship.

References

1. T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **36**, 2042 (1980).
2. D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi and R. Sessoli, *Science*, **265**, 1054 (1994).
3. D.D. Awschalom and D.P. DiVincenzo, *Phys. Today*, **48**, 43 (1995).
4. S. Gider, D.D. Awschalom, T. Douglas, S. Mann and M. Chaparala, *Science*, **268**, 77 (1995).
5. H.J. Eppley, H.-L. Tsai, N. de Vries, K. Folting, G. Christou and D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 301 (1995).
6. K. Takeda and K. Awaga, *Phys. Rev. B*, **56**, 14560 (1997).
7. P. Gerbier, D. Ruiz-Molina, N. Domingo, D.B. Amabilino, J. Vidal-Gancedo, J. Tejada, D.N. Hendrickson and J. Veciana, *Monatsh. Chem.*, **134**, 265 (2003).
8. J.M. North, R.M. Achey and N.S. Dalal, *Phys. Rev. B*, **66**, 174437 (2002).
9. N.C. Schiødt, F.F. de Biani, A. Caneschi and D. Gatteschi, *Inorg. Chim. Acta*, **248**, 139 (1996).



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA


ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00025

"Síntesis y caracterización magnética de una familia de radicales nitronilo nitróxido y los compuestos obtenidos a partir de sales de manganeso, cobre y cobalto"

En México, D.F., se presentaron a las 11:00 horas del día 4 del mes de julio del año 2007 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DRA. MARIA DE JESUS ROSALES HOZ
- DR. EDUARDO GONZALEZ ZAMORA
- DRA. LETICIA LOMAS ROMERO
- DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT
- DR. JUAN PADILLA NORIEGA



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
DIRECCIÓN DE SISTEMAS ESCOLARES



Casa abierta al tiempo

Araceli Vega Paz
ARACELI VEGA PAZ
FIRMA DE LA ALUMNA

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la disertación pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (QUIMICA)
DE: ARACELI VEGA PAZ

De acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

REVISÓ
[Signature]
LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTORA DE LA DIVISIÓN DE CBI
[Signature]
DRA. VERONICA MEDINA BAÑUELOS

PRESIDENTA
[Signature]
DRA. MARIA DE JESUS ROSALES HOZ

VOCAL
[Signature]
DR. EDUARDO GONZALEZ ZAMORA

VOCAL
[Signature]
DRA. LETICIA LOMAS ROMERO

VOCAL
[Signature]
DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT

SECRETARIO
[Signature]
DR. JUAN PADILLA NORIEGA