

**UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE**

TEZĂ DE DOCTORAT

**PROIECTAREA UNOR NOI LIGANZI NITRONIL NITROXID
PENTRU SINTEZA DE COMBINAȚII COMPLEXE
HETEROSPIN**

REZUMAT

Doctorand:

Mihai Florin RĂDUCĂ

Conducător doctorat:

Acad. Marius ANDRUH

2025

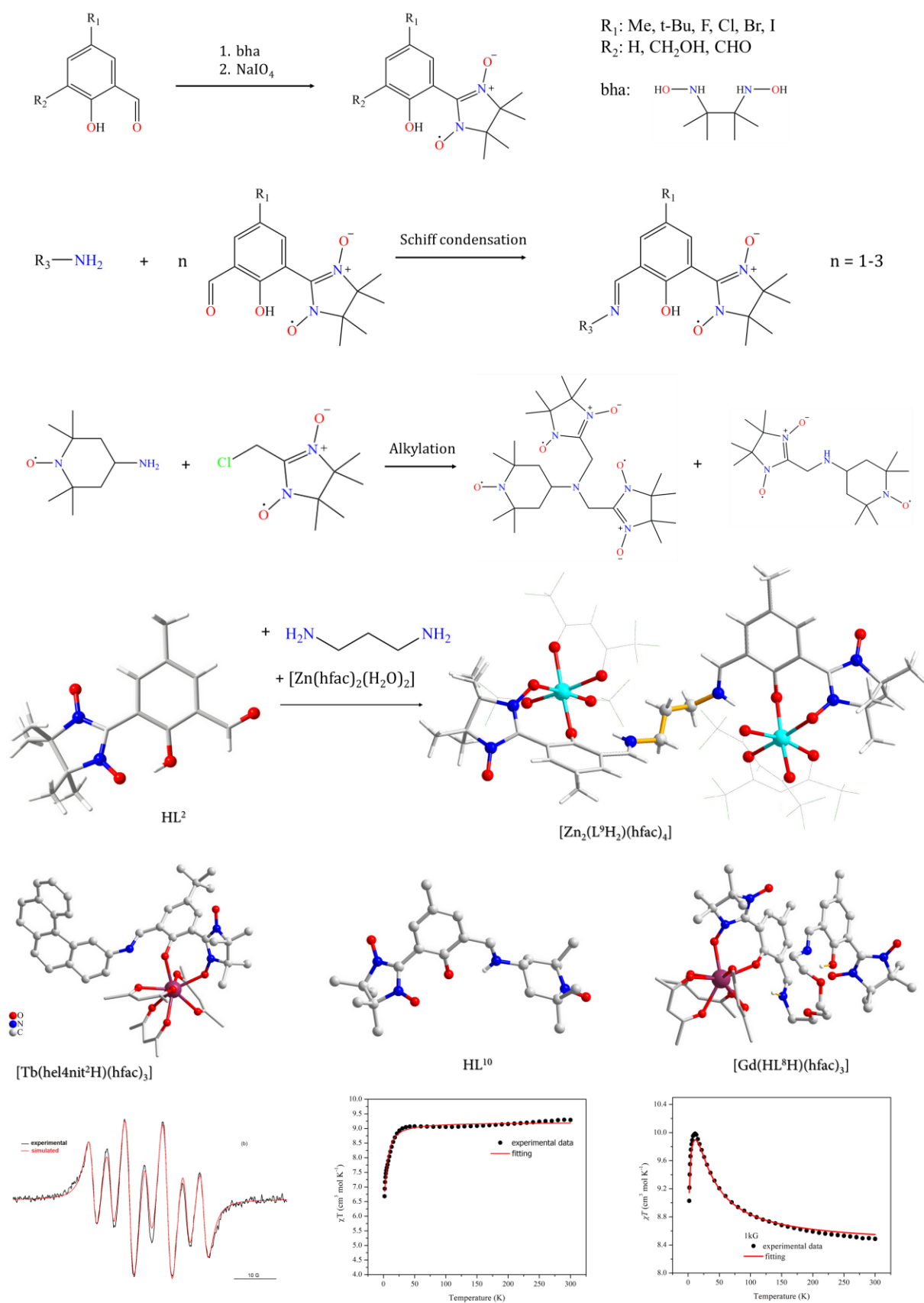
Prezenta teză, intitulată „Proiectarea unor noi liganzi nitronil nitroxid pentru sinteza de combinații complexe heterospin”, își propune să prezinte contribuțiile originale la dezvoltarea unor noi liganzi nitronil nitroxid și ai complexelor acestora.

Sinteza moleculelor organice paramagnetice reprezintă un domeniu de cercetare captivant și în continuă dezvoltare în chimia contemporană. Printre radicalii organici utilizați ca liganzi în chimia coordinativă, nitronil nitroxidul au atras o atenție considerabilă, în principal datorită rolului lor important în domeniul magnetismului molecular și a versatilității lor ca liganzi. Sintetizate pentru prima dată de Ullman la sfârșitul anilor 1960, moleculele de tip nitronil nitroxid (NN) au fost utilizate ulterior pe scară largă pentru obținerea unor compuși coordinativi investigați pentru proprietățile lor magnetice.

Natura paramagnetică specifică a liganzilor de tip NN permite formarea unor complexi heterospin cu configurații de spin $2p-3d$, $2p-4f$ și chiar $2p-3d-4f$, precum și alte combinații posibile, conducând la o mare varietate de topologii moleculare. Mai mult, moleculele simetrice pot fi disimetrizate prin convertirea doar a uneia din două grupări formil într-o unitate nitronil nitroxid. Noi liganzi pot fi obținuți, de asemenea, prin reacții de tip bază Schiff între molecule de amine diamagnetice și specii de NN paramagnetice. În plus, moleculele de nitronil nitroxid care posedă o grupare laterală de tip $\text{CH}_2\text{-Cl}$ pot fi grefate pe diverse substraturi prin reacții de N-, O- sau C-alchilare. Prin urmare, au fost dezvoltate două strategii principale pentru proiectarea liganzilor paramagnetici:

- **(i)** sinteza unor molecule care conțin funcționalități de coordonare și o grupare aldehydă, urmată de conversia aldehydei într-o unitate nitronil nitroxid;
- **(ii)** grefarea unei unități de nitronil nitroxid preformate pe un substrat prin intermediul reacțiilor de alchilare.

Teza este structurată în două părți principale: prima se concentrează pe conceptele teoretice abordate în această lucrare, împreună cu o trecere în revistă a stadiului actual al chimiei radicalilor cu accent pe compușii de coordonare; cea de-a doua prezintă rezultatele experimentale originale, fiecare parte fiind divizată în mai multe capitole. Principalele direcții de cercetare sunt ilustrate pe scurt în Schema 1.



Schema 1. Rezumatul grafic al principalelor teme abordate în teză.

Partea teoretică este divizată în două capitole. Capitolul 1 vizează moleculele organice paramagnetice, cu accent pe radicalii de tip nitronil nitroxid și capacitatea acestora de a forma compuși de coordinare cu diverse nuclearități și topologii de spin.

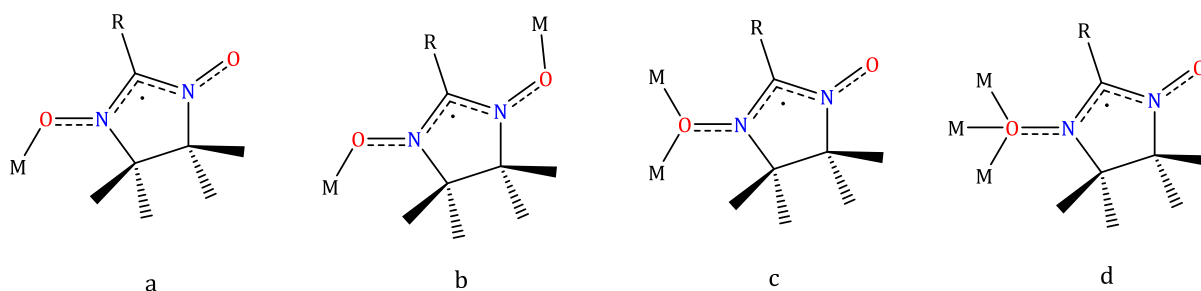
Majoritatea moleculelor organice sunt diamagnetice din pricina electronilor cuplați, însă descoperirea primului radical organic stabil în anul 1900 a determinat studiul sistemelor organice cu înveliș deschis (*open-shell*) care posedă electroni neîmperecheați. Acești radicali organici au permis aplicații importante în știința polimerilor, chimia suprafețelor și, în special, în magnetochimie. În materialele magnetice organice, interacțiunile de schimb izotrop guvernează în principal comportamentul magnetic, care poate fi descris folosind un Hamiltonian de spin efectiv. Interacțiunile magnetice pot fi feromagnetice sau antiferomagnetice, în funcție de suprapunerea orbitalilor moleculari ocupați cu un singur electron (SOMO). Proiectarea materialelor magnetice organice depinde de stabilitatea unităților radicalice, de mecanismele de cuplaj magnetic și de transmiterea interacțiunilor prin material. Atât interacțiunile intra-, cât și cele intermoleculare contribuie la comportamentul magnetic, forțele supramoleculare precum legăturile de hidrogen, stivuirea π - π (π - π *stacking*) și legăturile de halogen jucând un rol cheie în asamblarea structurilor magnetice.

Radicalul nitronil nitroxid (NN) conține două grupări NO echivalente, ceea ce îi permite să funcționeze ca un ligand paramagnetic versatil, capabil să acționeze ca ligand terminal sau să creeze punți între ionii metalici pentru a forma structuri de lanț unidimensionale. Electronul neîmperecheat localizat pe unitățile NO favorizează interacțiunile de schimb magnetic cu ionii metalici paramagnetici coordonați. Începând cu anii 1980, compușii de tip lanț ai metalelor 3d și 4f cu punți NN au fost studiați intens, unii dintre aceștia prezentând ordine magnetică tridimensională. În funcție de substituent (R), NN se poate coordina și ca ligand monodentat. Acești radicali stabili sunt caracterizați printr-o culoare violet-închis distinctivă, care provine din tranzițiile electronice de tip $n-\pi^*$. Radicalul imino nitroxid (IN) este înrudit structural cu NN, prezentând o singură grupare NO (Schema 2).



Schema 2. Structurile radicalilor nitronil nitroxid (NN) și imino nitroxid (IN).

Chimia coordinativă a nitronil nitroxizilor continuă să genereze o mare varietate de sisteme magnetice bistabile unice. Posibilele moduri de coordonare care implică cei doi atomi de oxigen ai radicalului au fost descrise pentru prima dată de Paul Rey în 1989, iar de atunci au fost raportați numeroși compuși care prezintă moduri de coordonare monodentate, în punte (exobidentate) și mixte, ce conectează mai mulți ioni metalici (Schema 3).



Schema 3. Reprezentarea modurilor de legare ale unității N–O din radicalii nitronil nitroxid: (a) monodentat, (b) punte exobidentată, (c) punte μ_2 -O, (d) punte μ_3 -O.

Următorul capitol oferă câteva exemple din literatură de combinații complexe heterospin care conțin ioni metalici 3d, 4f și 3d-4f, împreună cu o scurtă discuție asupra caracteristicilor structurale și a proprietăților magnetice. Capitolul concluzionează că liganzii paramagnetici de tip NN sunt liganzi valoroși datorită capacității lor de a forma compuși de coordonare cu o gamă largă de ioni metalici. Structurile acestora pot fi modificate cu diferite grupări coordonante, permițând moduri de coordonare multiple și făcându-i ideali pentru construcția de compuși coordinativi cu topologii, nuclearități și dimensionalități variate.

Secțiunea ce detaliază contribuțiile originale este structurată în patru capitole.

Capitolul 1 prezintă în detaliu proiectarea și caracteristicile structurale ale liganzilor utilizați pe parcursul acestei cercetări. În plus, se discută moleculele organice specifice, sintetizate pentru validarea conceptului propus.

Precursorul 2,6-bis(hidroximetil)-p-crezol (**HL^a**) este un material de pornire versatil, care poate fi oxidat selectiv fie într-o monoaldehidă (**HL^b**), fie într-o dialdehidă (**HL^c**). Aceste aldehide servesc două scopuri sintetice principale: pot reacționa cu amine primare pentru a forma liganzi Schiff compartimentali sau pot fi convertite în radicali nitronil nitroxid printr-o secvență în două etape cunoscută sub numele de protocolul lui Ullman. În această secvență, aldehida este mai întâi condensată cu 2,3-bis(hidroxilamino)-2,3-dimetilbutan (**bha**) pentru a crea un intermediar de tip imidazolidin-1,3-diol (**HP¹**). Acest intermediar este apoi oxidat cu NaIO_4 pentru a produce radicalul nitronil nitroxid țintă (**HL¹**), care este însoțit de regula de un echivalent imino nitroxid (**HA¹**) și este purificat prin cromatografie pe

coloană. Aceeași procedură se aplică și în cazul transformării dialdehidei (**HL^c**) în radicalul corespunzător, **HL²**. Monocristale de **HL²** potrivite pentru difracția de raze X au fost obținute prin evaporarea eterului dietilic sub presiune redusă, folosind un evaporator rotativ. **HL²** cristalizează în sistemul monoclinic, grupul spațial I2/a (Figura 1). Prezența unei grupări funcționale formil în **HL²** permite derivatizarea ulterioară a ligandului printr-o condensare Schiff facilă, introducând astfel un sit de coordonare suplimentar.

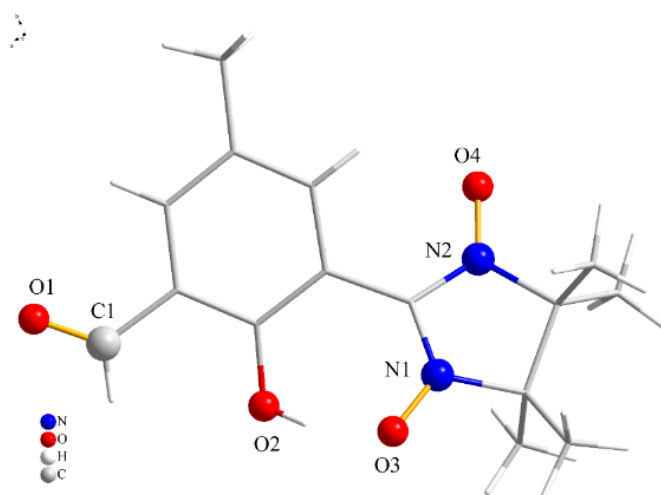
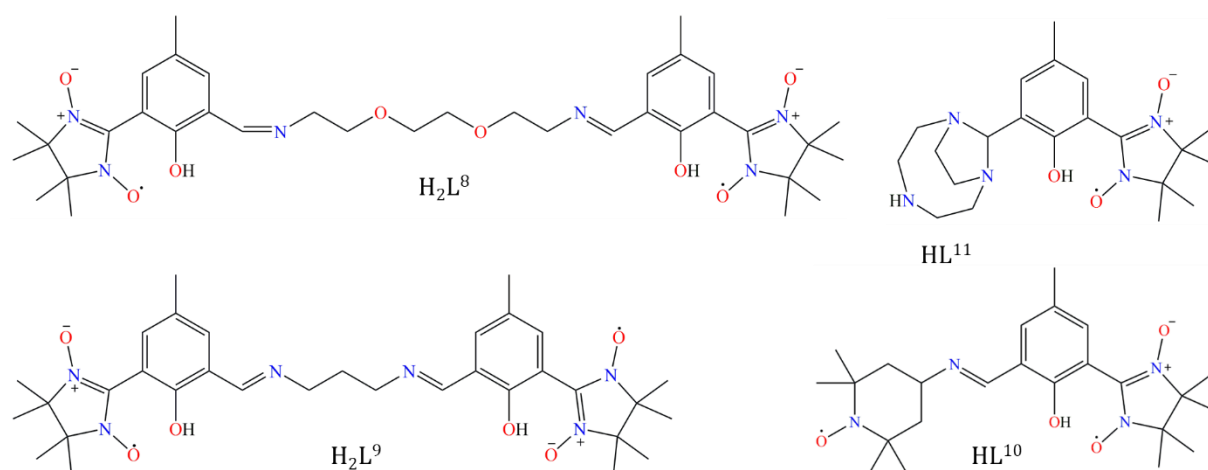


Figura 1. Structura moleculară a ligandului **HL²** determinată prin difracție de raze X.

Prin utilizarea unei condensări Schiff simple și cvasi-cantitative, pornind de la **HL²**, două unități de nitronil nitroxid (NN) au fost legate prin intermediul a diverși distanțieri (*spaceri*) de tip diamină, de exemplu: 2,2'-(etilendioxi)bis(etilamina) și 1,3-diaminopropanul) pentru a genera liganzii diradicalici **H₂L⁸**, respectiv **H₂L⁹** (Schema 4).



Schema 4. Structurile mono- și diradicalilor obținuți prin reacții Schiff.

Natura, lungimea, precum și rigiditatea sau flexibilitatea distanțierului (*spacerului*) joacă un rol crucial în formarea complexilor cu diferiți ioni metalici prin modularea siturilor de coordonare disponibile, precum și în proiectarea materialelor moleculare cu aplicații

potențiale drept porți cuantice (*quantum gates*). Mai mult, a fost sintetizat un ligand hetero-di-radical, **HL**¹⁰, utilizând 4-amino-TEMPO. *Din câte cunosc, acesta reprezintă primul sistem molecular care combină unitățile radicalice TEMPO și NN în aceeași moleculă.*

Dependența de temperatură a proprietăților magnetice este prezentată sub forma $\chi_M T$ în funcție de T pentru liganzii diradicalici **H₂L**⁸ și **HL**¹⁰ (Figura 2). În cazul hetero-di-radicalului **HL**¹⁰, se observă un comportament antiferomagnetic. La 300 K, valoarea $\chi_M T$ este de 0,749 cm³ mol⁻¹ K, ceea ce este în excelentă concordanță cu valoarea teoretică de 0,75 cm³ mol⁻¹ K așteptată pentru doi centri radicalici $S = 1/2$ care nu interacționează. Prin răcire, produsul $\chi_M T$ rămâne aproape constant până la 40 K, sub această temperatură scăzând brusc și atingând valoarea de 0,488 cm³ mol⁻¹ K la 1,8 K.

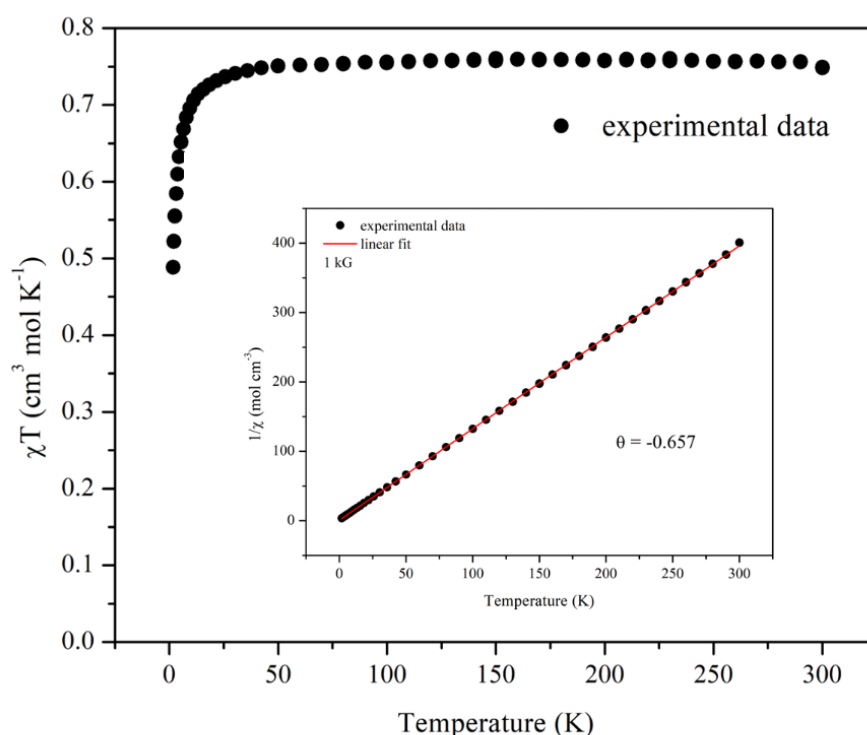


Figura 2. Dependența de temperatură a produsului $\chi_M T$ pentru ligandul **HL**¹⁰. Inserție: reprezentarea grafică $(\chi_M)^{-1}$ în funcție de T .

Capitolul 2 descrie trei familii de combinații complexe dinucleare cu ioni metalici 4f, oferind o analiză comparativă a similitudinilor și diferențelor structurale ale acestora. Proprietățile magnetice ale unei singure serii sunt evaluate în detaliu. Producții secundari identificați în timpul sintezei sunt discutați prin intermediul unei analize cuprinzătoare, structurată în patru subcapitole detaliate.

Prima familie de compuși, $[\text{Ln}_2(\text{L}^1)_2(\text{hfac})_4]$, unde $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$, a fost studiată extensiv, împreună cu produșii secundari obținuți în timpul optimizării sintezelor. Compușii $[\text{Ln}_2(\text{L}^1)_2(\text{hfac})_4]$ sunt izostructurali și constau în unități dinucleare centrosimetrice, ionii de lantanid fiind legați în punte de grupările fenoxido provenite de la doi radicali monodeprotonați, $(\text{L}^1)^-$. Fiecare ion de lantanid prezintă un număr de coordonare 8, având o stereochimie de antiprismă pătrată (Figura 3).

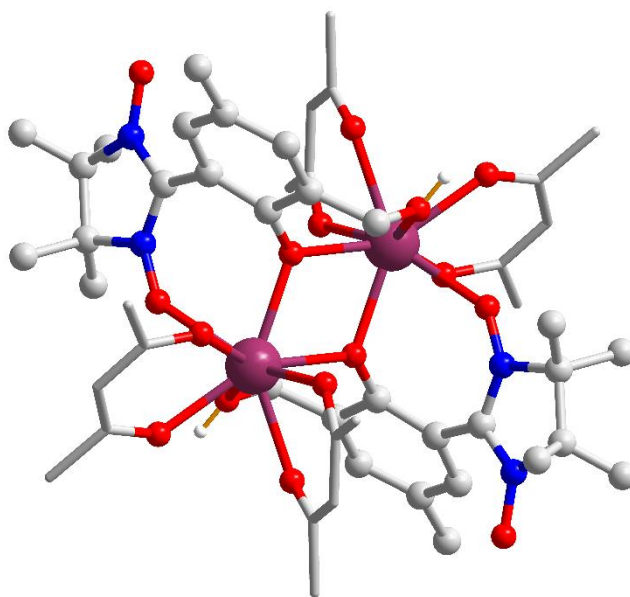


Figura 3. Structura moleculară a seriei izostructurale $[\text{Ln}_2(\text{L}^1)_2(\text{hfac})_4]$. O parte din atomii de hidrogen și toți atomii de fluor au fost omiși pentru claritate.

Comportamentele $\chi_{\text{M}}T$ vs T și M vs H pentru compușii $[\text{Ln}_2(\text{L}^1)_2(\text{hfac})_4]$, unde $\text{Ln} = \text{Gd}$ (**2**), Tb (**3**), Dy (**4**), au fost înregistrate. Valoarea $\chi_{\text{M}}T$ la 300 K este de $16,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ pentru **2**, $24,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ pentru **3** și $28,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ pentru **4**, fiind în bună concordanță cu valorile așteptate pentru contribuțiile paramagnetice ale ionilor metalici (Gd(III) , $S = 7/2$; Tb(III) , $J = 6$, $g_J = 3/2$; Dy(III) , $J = 15/2$, $g_J = 4/3$) și ale celor doi radicali $S = 1/2$ în absența interacțiunilor de schimb (respectiv **2**: $16,51$; **3**: $24,39$; **4**: $29,09 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Pentru **2**, $\chi_{\text{M}}T$ rămâne constant între 300 și 80 K, după care începe să scadă, atingând $10,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ la 2 K. Acest comportament poate fi atribuit unor interacțiuni globale antiferomagnetice rezultate din combinarea a două căi de schimb: interacțiunea de schimb $\text{Gd(III)}-\text{Gd(III)}$ mediată de cele două punți fenoxido și interacțiunile $\text{Gd(III)}-\text{Rad}$. Prima a fost identificată ca fiind slabă și antiferomagnetică în numeroși compuși. Pe de altă parte, interacțiunile de schimb $\text{Gd(III)}-\text{NN}$ au fost găsite atât feromagnetice, cât și antiferomagnetice, fiind puternic influențate de unghiurile Gd-O-N și Gd-O-N-C , precum și de distanța Gd-O .

În mod excepțional, pentru complexul dinuclear de gadoliniu, **2**, măsurătorile de Rezonanță Electronică de Spin (RES) în regim pulsant au revelat timpi de memorie de fază, T_m de aproximativ 1000 ns la 6 K, indiferent de poziția câmpului magnetic. În schimb, timpul de relaxare spin-rețea, T_1 , este considerabil mai lung (cca. 3,7 ms) la nivelul radicalului (poziția de observare OP2) comparativ cu ionul de Gd(III) izolat (19,3 μ s la OP1; 20,77 μ s la OP3) (Figura 4).

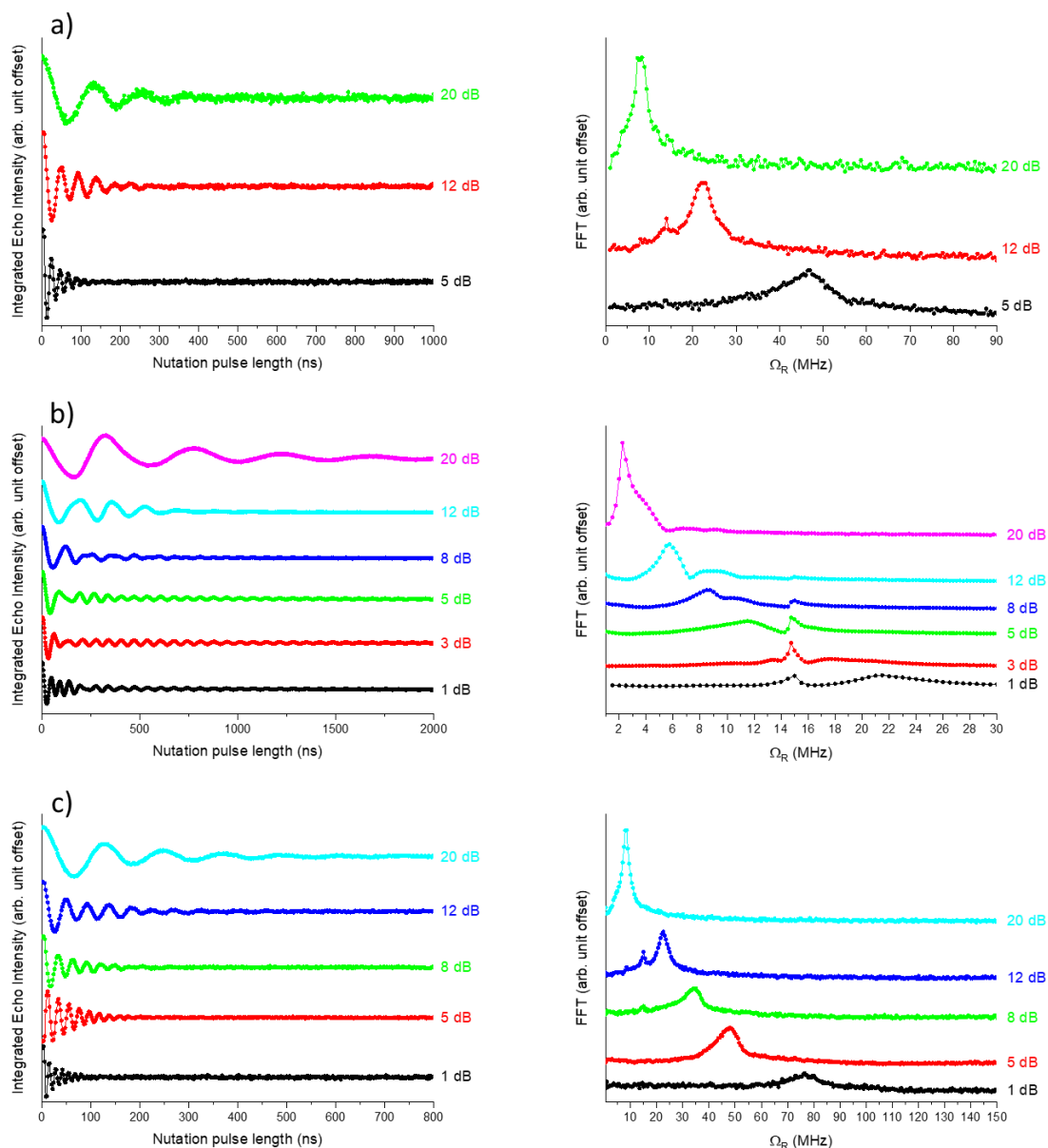


Figura 4. Oscilații Rabi înregistrate la diferite atenuări ale microundelor (stânga) și transformările Fourier corespunzătoare (dreapta) pentru o soluție 1,2 mM de **2** în metanol/toluen 9:1 (v/v) la 6 K: (a) 3280 G (OP1), (b) 3504 G (OP2) și (c) 3570 G (OP3). Liniile continue au rol de ghidaj vizual. Maximul de la aproximativ 15 MHz corespunde frecvenței Larmor a nucleului de ^1H .

Capitolul 3 prezintă o analiză comparativă a două familii de combinații complexe dinucleare care conțin ioni ai metalelor tranziționale. Această evaluare include, de asemenea, investigarea mai multor produși secundari formați în timpul sintezei acestora.

Cei doi monoradicali, unul decorat cu o grupare hidroximetil (**HL**¹) și celălalt cu o grupare formil (**HL**²), au fost utilizați ca liganzi față de ioni de Ni(II) și Zn(II), rezultând compuși dinucleari: [Ni₂(L¹)₂(hfac)₂] **34**, [Zn₂(L¹)₂(hfac)₂] **35**, [Ni₂(L²)₂(hfac)₂] **38-39**, [Zn₂(L²)₂(hfac)₂] **41**. În cazul compușilor **34** și **41**, au fost obținute două faze cristaline: trigonală $\tau\gamma$ - și triclinică τ -. Structurile cristaline ale $\tau\gamma$ -**34** și τ -**34** constau în unități dinucleare centrosimetrice (Figura 5), ioni de nichel fiind legați în punte prin grupările fenoxido provenite de la doi radicali deprotonați, (L¹)⁻. Compusul $\tau\gamma$ -**34** cristalizează în sistemul cristalin trigonal, grupul spațial *R*-3, iar compusul τ -**34** cristalizează în sistemul triclinic, grupul spațial *P*-1. În cazul τ -**34**, se stabilesc contacte scurte între oxigenul radicalic al unei unități binucleare și același atom al unității vecine (vezi Figura 5).

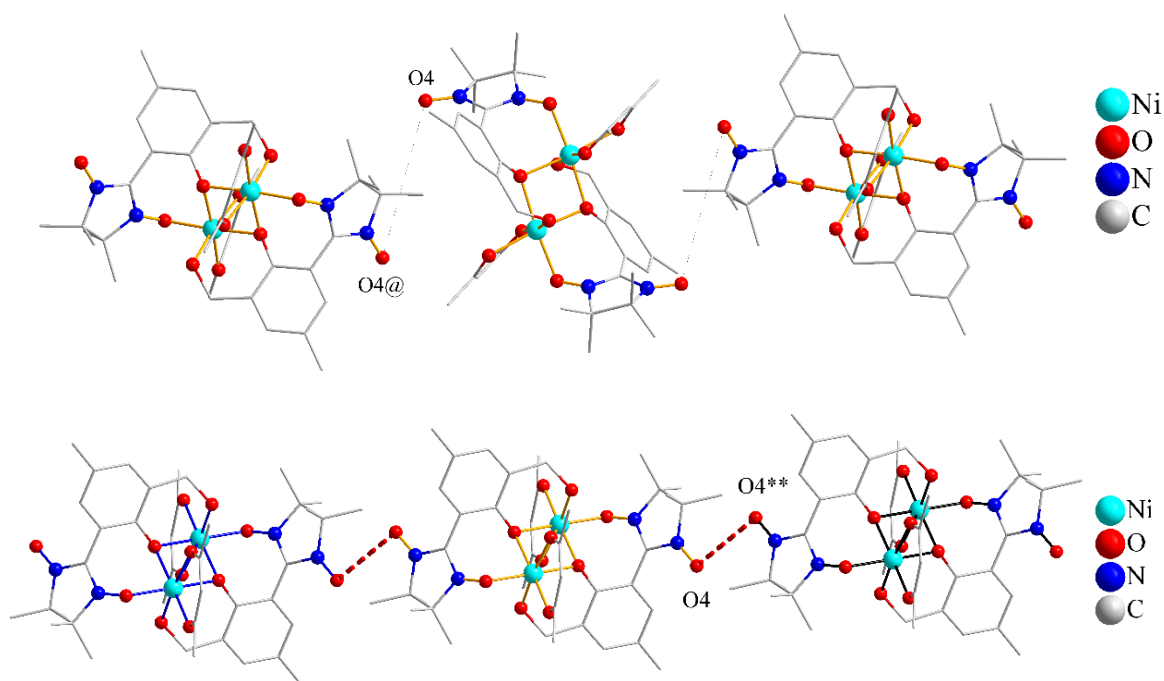


Figura 5. Vizualizarea contactelor scurte între unitățile NN ale $\tau\gamma$ -**34** (sus) și τ -**34** (jos). Atomii de hidrogen și fluor au fost omiși pentru claritate. Operațiile de simetrie: @ = y, 1-x+y, 1-z; ** = -x, -y, 1-z. Distanțele sunt O4...O4@ = 5,94 Å și O4...O4 = 3,96 Å. În cazul compusului **35**, distanța O4...O4** este de 4,14 Å.

Proprietățile magnetice ale compușilor $\tau\gamma$ -**34**, **35**, **38** și $\tau\gamma$ -**41** au fost investigate. La temperatura camerei, se obțin valori χ_{MT} de 1,45 cm³ K mol⁻¹ pentru $\tau\gamma$ -**34** și 1,96 cm³ K mol⁻¹ pentru **38**, care sunt semnificativ mai mici decât valoarea așteptată de 2,75 cm³ K mol⁻¹ pentru doi ioni de Ni(II) cu $S_1 = S_2 = 1$ și doi radicali cu $S_3 = S_4 = 1/2$. Această valoare susține

existența unei interacțiuni antiferomagnetice puternice între ionii de Ni(II), mediată de grupările fenoxido. Odată cu scăderea temperaturii, se observă o diminuare a produsului $\chi_M T$, atingând un minim la 110 K, cu valori de $1,16 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ și, respectiv, $1,30 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ pentru $\gamma\text{-34}$ și **38**. Răcirea ulterioară conduce la o nouă creștere, fiind observate valori de $1,35 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ și $1,45 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ la 2 K. Acest comportament indică prezența unor interacțiuni de schimb competitive în cadrul combinațiilor complexe, fapt susținut suplimentar de măsurătorile de magnetizare. La 2 K și 7 T, se observă valori de saturație de $2,41 N\mu_B$ și $2,46 N\mu_B$, semnificativ mai mici decât valoarea de $6 N\mu_B$ așteptată pentru centri de spin necuplați. Nu s-ar fi putut obține nicio simulare satisfăcătoare a datelor magnetice dacă s-ar fi considerat doar interacțiunea dintre radical și ionul de Ni(II) vecin prin gruparea aminoxil și cea dintre ionii de Ni(II) prin punțile fenoxido. Prin urmare, în model a fost inclusă o a treia interacțiune, care implică și interacțiunea radicalului cu cel de-al doilea ion de Ni(II). O simulare bună a datelor este obținută cu $J_1 = -47 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -117 \text{ cm}^{-1}$ și $J_3 = -106 \text{ cm}^{-1}$ pentru $\gamma\text{-34}$, respectiv $J_1 = -25.5(2) \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -71(2) \text{ cm}^{-1}$ și $J_3 = -71(2) \text{ cm}^{-1}$ pentru **38**. Acest lucru indică faptul că radicalul este localizat preponderent pe puntea μ_2 -fenoxido decât la gruparea NN. Grafice $\chi_M T$ vs. T pentru $\gamma\text{-34}$ și **38** sunt prezentate în Figura 6.

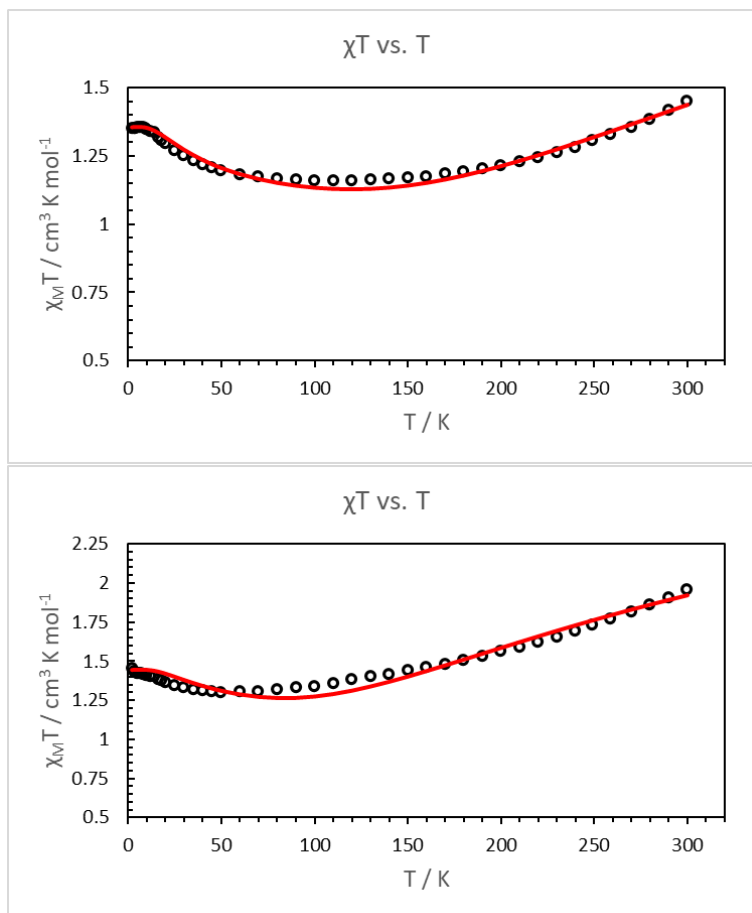


Figura 6. Comportamentul magnetic pentru $\gamma\text{-34}$ (sus) și **38** (jos).

Capitolul 4 explorează chimia diversă a ionilor metalici 3d și 4f atunci când aceștia sunt coordinați de liganzi homo- și hetero-di-radicali sintetizați prin reacții Schiff.

Cei doi homo-di-radicali $\mathbf{H_2L^8}$ și $\mathbf{H_2L^9}$, precum și hetero-di-radicalul $\mathbf{HL^{10}}$, au fost obținuți prin generarea bazelor Schiff între $\mathbf{HL^2}$ și 2,2'-(etilendioxi)bis(etilamina), 1,3-diaminopropanul și, respectiv, 4-amino-TEMPO.

Au fost sintetizați compuși dinucleari, $[\text{M}_2(\text{L}^9\text{H}_2)(\text{hfac})_4]$, utilizând ioni ai metalelor tranziționale, $\text{M} = \text{Mn}$ (**54**), Co (**55**), Ni (**56**), Zn (**57**). Compușii **55-57** sunt izostructurali, în timp ce derivatul de mangan (**54**) cristalizează cu o moleculă de solvent și prezintă o conformație diferită a ligandului. Compusul $[\text{Mn}_2(\text{L}^9\text{H}_2)(\text{hfac})_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**54**) cristalizează în sistemul monoclinic, grupul spațial $P2_1/c$. Ambele grupări imino sunt protonate. Protonul migrează de la gruparea fenolică la gruparea imino. Ambii ioni de mangan prezintă un număr de coordonare 6, cu o stereochimie octaedrică (Figura 7). Sfera de coordonare este alcătuită din 6 atomi de oxigen proveniți de la doi liganzi chelați hfac^- , un oxigen aminoxilic și un oxigen fenoxidic, cu distanțe ce variază între 2,114(2) și 2,176(3) Å. Distanța intramoleculară între ionii de Mn(II) este de 8,028 Å.

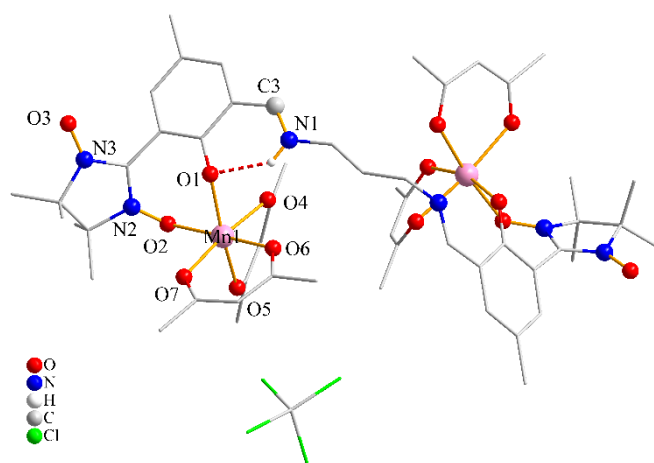


Figura 7. Structura moleculară a $[\text{Mn}_2(\text{L}^9\text{H}_2)(\text{hfac})_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**54**). Atomii de fluor și o parte din atomii de hidrogen au fost omiși pentru claritate. Molecula de diclorometan este dezordonată pe două poziții cristalografice. Cele două jumătăți ale moleculei sunt identice.

Comportamentul magnetic al compusului **54** a fost evaluat în absența moleculei de solvent. La temperatura camerei, se observă o valoare χ_{MT} de 6,62 cm³ K mol⁻¹, care este semnificativ mai mică decât valoarea așteptată de 9,50 cm³ K mol⁻¹ pentru spini necuplați cu $S_1 = S_3 = 5/2$ and $S_2 = S_4 = 1/2$. Prin răcire până la 18 K, se observă o scădere moderată a produsului χ_{MT} până la 6,03 cm³ K mol⁻¹. Răcirea ulterioară conduce la o creștere bruscă până la 6,25 cm³ K mol⁻¹ (Figura 8).

Curbele de magnetizare ating saturația la $7,59 N_{\mu_B}$ la temperaturi joase și câmp înalt, în timp ce nu se observă o suprapunere (*nesting*) a curbelor de magnetizare izo-câmp, ceea ce indică un sistem izotrop. Datele magnetice pot fi simulate satisfăcător doar luând în considerare o interacțiune antiferomagnetică între radical și ionul de mangan. Simularea simultană a dependenței susceptibilității de temperatură și a magnetizării de câmp oferă valorile $J_{13} = J_{24} = -82,0(4) \text{ cm}^{-1}$ and $g_{\text{all}} = 2,00$. O interacțiune de câmp mediu feromagnetică foarte mică, $zJ = +0,0034(2) \text{ cm}^{-1}$, trebuie luată în considerare pentru a obține o simulare bună a datelor la temperaturi foarte joase.

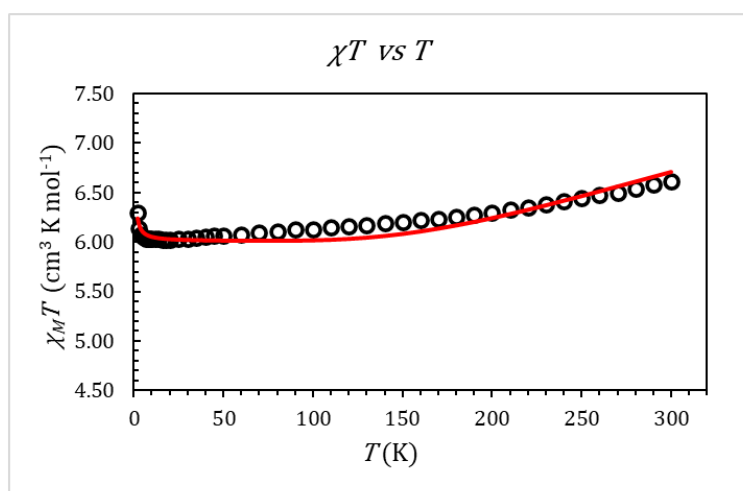


Figura 8. Dependența de temperatură a susceptibilității molare reprezentată sub forma $\chi_M T$ vs T pentru **54**. Linia continuă corespunde celei mai bune simulări obținute cu parametrii descriși în text.

Proprietățile magnetice au fost investigate și pentru combinațiile complexe mononucleare de Gd(III) care conțin liganzii **H₂L⁸** și **HL¹⁰**. În ambele cazuri, analiza cristalografică relevă faptul că doar una dintre cele două unități radicalice prezente în fiecare ligand se coordonează la centrul metalic, în conformitate cu strategia de sinteză (Figura 9).

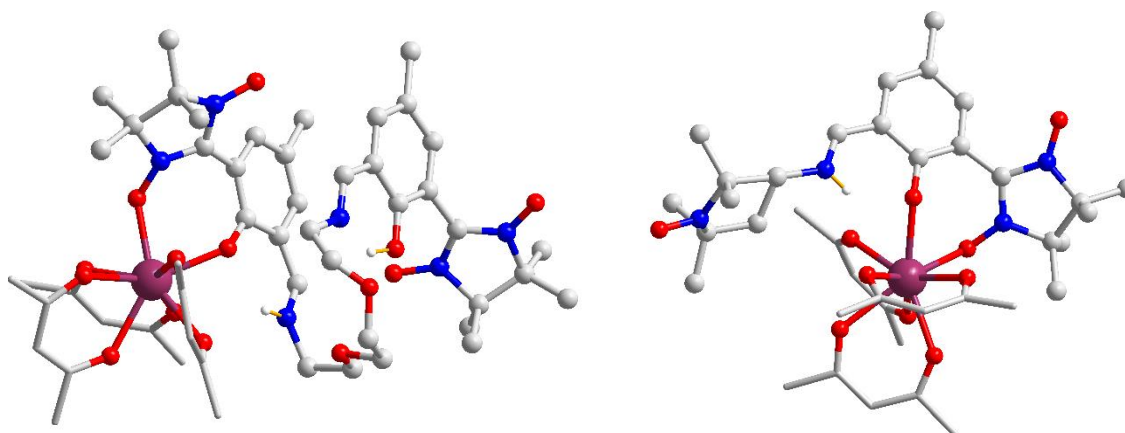


Figura 9. Structurile cristaline ale $[\text{Gd}(\text{HL}^8\text{H})(\text{hfac})_3]$, **48** (stânga) și $[\text{Gd}(\text{L}^{10}\text{H})(\text{hfac})_3]$, **61** (dreapta). O parte din atomii de hidrogen și toți atomii de fluor au fost omiși pentru claritate

Dependența de temperatură a produsului $\chi_M T$ a fost înregistrată pentru compusul **48** (Figura 10). Pe baza structurii cristaline (vezi Figura 9), o unitate NN este coordonată direct la ionul de Gd(III), în timp ce a doua unitate NN rămâne necoordinată, ceea ce indică absența unei cuplări magnetice intramoleculare semnificative între cele două. Susceptibilitatea magnetică a compusului **48** a fost măsurată în intervalul de temperatură 1,8–300 K. La temperatura camerei, valoarea $\chi_M T$ este de 8,49 cm³ mol⁻¹ K, în bună concordanță cu valoarea teoretică de 8,625 cm³ mol⁻¹ K așteptată pentru un sistem cuprinzând un ion Gd(III) ($S = 7/2$) și doi centri radicalici $S = 1/2$ în absența interacțiunilor de schimb. Prin răcire, produsul $\chi_M T$ crește, atingând un maxim de 9,99 cm³ mol⁻¹ K la 11 K, iar ulterior scade brusc la 9,02 cm³ mol⁻¹ K la 1,8 K (Figura 10).

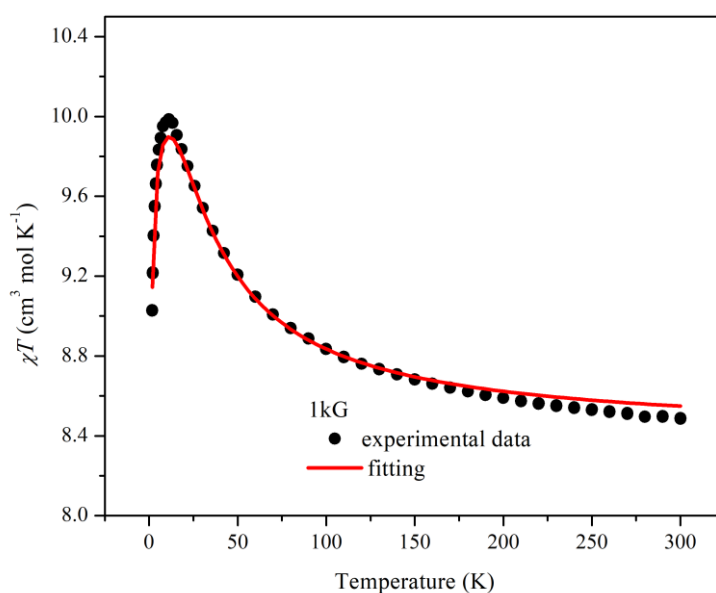


Figura 10. Dependența de temperatură a produsului $\chi_M T$ pentru compusul **48**. Punctele reprezintă valorile experimentale, iar linia roșie reprezintă cea mai bună simulare.

Datele magnetice au fost analizate utilizând modelul dependent doar de spin (*spin-only*) descris de Ecuația 1, bazat pe Hamiltonianul de spin $\hat{H} = -2J\mathbf{S}_{\text{NN}} \cdot \mathbf{S}_{\text{Gd}}$. Contribuțiile momentului angular orbital și ale anizotropiei magnetice au fost neglijate, în concordanță cu configurația electronică a ionului de Gd(III). În Ecuația 1, N reprezintă numărul lui Avogadro, β magnetonul Bohr, k constanta Boltzmann, T temperatura, g_1 factorul Landé al Gd(III), g_2 factorul Landé al radicalului NN (fixat la 2,00), J constanta de cuplaj de schimb și θ constanta Weiss.

$$\chi_M T = \frac{4Ng_1^2\beta^2}{k} \frac{T}{T-\theta} \left[\frac{15+7\exp\left(-\frac{8J}{kT}\right)}{9+7\exp\left(-\frac{8J}{kT}\right)} \right] + \frac{Ng_2^2\beta^2}{4k} \frac{T}{T-\theta} \quad (1)$$

Potrivirea prin metoda celor mai mici pătrate a datelor experimentale de susceptibilitate magnetică a condus la următorii parametri: $J = 4,34 \text{ cm}^{-1}$, $g_1 = 1,97$ și $\theta = -0,19 \text{ K}$. Valoarea pozitivă a lui J indică un cuplaj feromagnetic între ionul de Gd(III) și radicalul NN. În contrast, constanta Weiss negativă sugerează interacțiuni antiferomagnetice slabe între moleculele vecine ale compusului **48**. În concordanță cu acest fapt, diagrama de împachetare relevă un contact scurt între unitatea NN necoordinată a unei unități complexe și unitatea NN coordonată a unei molecule adiacente, cu o distanță $\text{O6}\cdots\text{O3}^i = 4,63 \text{ \AA}$ (Figura 11).

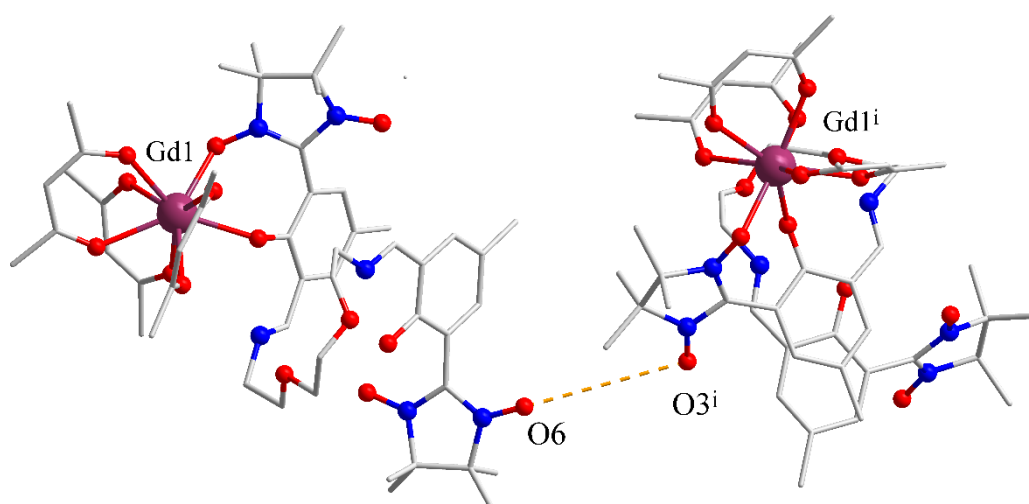


Figura 11. Vedere asupra două molecule vecine din compusul **48**, cu unitățile radicale în proximitate. Atomii de hidrogen și fluor au fost omiși pentru claritate. Operația de simetrie: $i = 2 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$.

Datele experimentale ample și redundante sunt organizate în nouă anexe, oferind detalii cuprinzătoare despre procedurile de sinteză, tabelele cristalografice și difractogramele de difracție de raze X pe pulbere (PXRD). Aceste secțiuni includ analiza SHAPE, caracterizarea magnetică și datele spectroscopice (RES, MS și RMN), alături de calculele DFT.

Această lucrare explorează dezvoltarea unor noi liganzi paramagnetici de tip nitronil nitroxid, ce prezintă topologii diverse ale siturilor de coordinare. Lucrarea detaliază sinteza și caracterizarea unor combinații complexe heterospin mono- și dinucleare care încorporează ioni metalici din blocurile d sau f, având diverse arhitecturi de spin. Pentru a obține o înțelegere mai aprofundată a acestor sisteme chimice, au fost analizați riguros mai mulți

produși secundari ai sintezelor. În plus, studiul descrie proiectarea unei noi familii de liganzi de tip nitronil nitroxid cu baze Schiff (Schiff-NN) și a compușilor de coordonare corespunzători.

Prezenta lucrare cuprinde peste 35 de liganzi nou sintetizați și peste 130 de structuri cristaline măsurate și rezolvate, deschizând noi oportunități pentru proiectarea rațională a liganzilor de tip nitronil nitroxid cu situri de legare specifice și un număr ales de unități radicalice. O parte din rezultatele acestei cercetări a fost diseminată prin intermediul a cinci articole științifice:

- A New Nitronyl-Nitroxide Ligand for Designing Binuclear Ln^{III} Complexes: Syntheses, Crystal Structures, Magnetic and EPR Studies, **Mihai Răducă**, Daniel O. T. A. Martins, Cristian A. Spinu, Mihaela Hillebrand, Floriana Tuna, Gabriela Ionita, Augustin M. Mădălan, Constance Lecourt, Jean-Pascal Sutter, Marius Andruh, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2022**, <https://doi.org/10.1002/ejic.202200128>
- SYNTHESSES AND CRYSTAL STRUCTURES OF YTTRIUM AND DYSPROSIUM TETRAKIS(HEXAFLUOROACETYLACETONATO) WITH TRIETHYLAMMONIUM COUNTERION, **Mihai Răducă**, Marius-Mihai Zaharia and Marius Andruh, *Revue Roumaine de Chimie*, **2023**, DOI: 10.33224/rrch.2023.68.5-6.03
- ALKYLATION OF MORPHOLINE WITH 2-(CHLOROMETHYL)-NITROXYL-NITROXIDE: A NEW LIGAND AND ITS NICKEL COMPLEX, Ștefan Dimitriu, **Mihai Răducă**, Victorița Tecuceanu, Anamaria Hanganu and Marius Andruh, *Revue Roumaine de Chimie*, **2024**, 69, 279, DOI: 10.33224/rrch.2024.69.5-6.05
- A Cobalt(II)-nitronyl nitroxide single chain magnet with record blocking temperature and low coercivity, Thomaz de A. Costa, **Mihai Răducă**, Julio C. Rocha, Miguel A. Novak, Rafael A. A. Cassaro, Marius Andruh and Maria G. F. Vaz, *Inorganic Chemistry Frontiers*, **2025**, <https://doi.org/10.1039/D4QI02703E>
- Functionalization of nitronyl-nitroxide ligands via Schiff condensations. Rational synthesis of binuclear complexes with bis-nitronyl-nitroxide ligands, **Mihai Răducă**, Luca M. Carrella, Gabriela Ionita, Alexandru-Tudor Toderasc, Eva Rentschler, Marius Andruh, *Crystal Growth & Design*, **2025**, <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5c01224>

În viitorul apropiat, îmi propun să continui investigarea magnetică a compușilor prezentați și să dezvolt noi combinații complexe care să încorporeze moleculele organice paramagnetice descrise aici, care nu au fost încă utilizate drept liganzi. Mai mult, prin aplicarea tehnicilor de sinteză dezvoltate, urmăresc să modulez distanțele dintre unitățile radicalice în cadrul moleculelor di-radicalice pentru a obține materiale care să prezinte proprietăți de *qubit* și porți cuantice. De asemenea, liganzii descriși vor fi utilizați pentru a

construi compuși heteronucleari care să înglobeze atât ioni tranziționali, cât și lantanide. Eforturile viitoare se vor concentra pe sinteza dirijată a compușilor heterometalici f-f' coordinați cu liganzi paramagnetici. Stabilirea unei căi de sinteză rațională pentru aceste specii rămâne o provocare majoră, în special în ceea ce privește asamblarea controlată a diferiților ioni de lantanide într-o singură moleculă.