

## MOLEKULARNE MATERIAŁY MAGNETYCZNE

## MOLECULAR MAGNETIC MATERIALS

**Marta Löffler\*, Amanda Gałkowska\*, Maria Korabik,  
Józef Utko, Tadeusz Lis**

*Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii  
ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

*\*e-mail: marta.loffler@chem.uni.wroc.pl, amanda.galkowska@chem.uni.wroc.pl*

---

*Pracę dedykujemy pamięci Pani Profesor Małgorzaty Jeżowskiej-Bojczuk*

---

Abstract

Zestawienie użytych skrótów i oznaczeń

Wstęp

1. Metodyka badań właściwości magnetycznych
2. Magnetyki i magnesy molekularne – charakterystyka
3. Zjawisko frustracji spinowej
4. Trójrdeniowe związki koordynacyjne z jonami dysprozu(III)

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

---

---

**dr Marta Löffler** jest asystentem w Zespole Syntezy Organicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Stopień magistra uzyskała w 2012 r., a stopień doktora w 2017 r., prowadząc badania pod kierunkiem dr hab. Marii Korabik, prof. UWr. Jej zainteresowania naukowe są związane głównie z syntezą nowych związków oraz z magnetyzmem molekularnym.

**mgr Amanda Gałkowska** ukończyła studia licencjackie w 2015 r. na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, a tytuł magistra otrzymała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego w 2017 roku. W tym samym roku rozpoczęła studia doktoranckie pod opieką dr hab. Marii Korabik, prof. UWr, w Zespole Nieorganicznej Chemii Supramolekularnej. Zajmuje się syntezą związków koordynacyjnych lantanowców oraz badaniem ich właściwości magnetycznych.

**dr hab. Maria Korabik, prof. UWr**, absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Stopień doktora otrzymała w 1993 r., stopień naukowy doktora hab. w 2012 r. Jej zainteresowania naukowe skupiają się wokół tematyki magnetyków i magneśmów molekularnych. Jest członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Od 2012 r. pełni funkcję kierownika Zakładu Dydaktyki Chemii na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego.

**dr hab. Józef Utko** ukończył studia w 1972 r. na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Stopień doktora nauk chemicznych uzyskał w 1984 r. na macierzystym Wydziale, a przewód habilitacyjny zakończył w 2012 r. Jego aktywność naukowa koncentruje się na syntezie związków koordynacyjnych, znajdujących potencjalne zastosowanie jako prekatalizatory, nośniki, aktywatory oraz składniki wykorzystywane podczas polimeryzacji olefin.

**prof. dr. hab. Tadeusz Lis**, emerytowany profesor na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, zajmuje się krystalochemią renu i manganu.

---

**ABSTRACT**

The „molecular” term appears more and more often in the materials chemistry. The Nobel Prize in 2016 was awarded to Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart and Bernard R. Feringa „for the design and synthesis of molecular machines”. Magnetism in molecular scale, also known as molecular nanomagnetism, has been developing intensively since the second half of the last century. This branch of science involves the magnetic properties of coordination compounds of d- and f-electron metals. The paper presents results of the magnetic studies of molecular magnets of copper(II) and dysprosium(III), which have been pursuing in two doctoral thesis. The compounds form trinuclear and triangular molecules. The spin frustration phenomenon observed in the triangular relationship of copper(II) has been described. Since dysprosium(III) ion is characterized by a large magnetic anisotropy, the triangular, trinuclear coordination compound of dysprosium(III) of the formula  $[\text{Dy}_3\text{L}_5\text{HLCl}_4]\cdot\text{HL}$  (where HL = 2-methoxyethanol) presents the characteristic properties of molecular magnets (SMMs) behavior. Two values of the energy barrier were determined as  $U_{\text{eff}}/k_B = 84,6$  K and 31,2 K with the corresponding relaxation times  $\tau_0 = 1,82\cdot 10^{-6}$  s and  $5,19\cdot 10^{-5}$  s. The data are probably attributed to different geometry of the coupled dysprosium ions.

**Keywords:** magnetism, crystal structure, molecular magnets (SMMs, SIM), spin frustration,

**Słowa kluczowe:** magnetyzm, struktura krystaliczna, magnesy molekularne (SMMs, SIM), frustracja spinowa

---

---

## WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

SMMs	– magnesy cząsteczkowe (ang. <i>Single Molecule Magnets</i> )
SCMs	– magnesy łańcuchowe (ang. <i>Single Chain Magnets</i> )
SIM	– magnes pojedynczych jonów (ang. <i>Single Ion Magnet</i> )
M.B.	– magneton Bohra, jednostka momentu magnetycznego
DC	– prąd stały (ang. <i>direct current</i> )
AC	– prąd zmienny (ang. <i>alternating current</i> )
$T_C$	– temperatura Curie, powyżej której ferromagnetyk traci swoje właściwości, stając się paramagnetykiem
$T_b$	– temperatura blokowania, powyżej której zanikają właściwości magnesów molekularnych
$k_B$	– stała Boltzmanna
$U_{eff}$	– bariera energetyczna przeorientowania spinu
$\tau$	– czas relaksacji w równaniu Arrheniusa
$\tau$	– parametr, indeks geometryczny, parametr strukturalny związany z symetrią wielokoordynacyjnych jonów metali

## WSTĘP

Właściwości magnetyczne, obserwowane w związkach koordynacyjnych metali *d*- i *f*-elektronowych, nazywa się magnetyzmem molekularnym [1] lub nanomagnetyzmem. Tematyka ta w ostatnich latach cieszy się bardzo dużym zainteresowaniem, z uwagi na poszukiwanie nowych, wielofunkcyjnych materiałów o właściwościach magnesów, charakteryzujących się tzw. „pamięcią magnetyczną”. Wyniki badań magnetycznych i spektroskopowych w korelacji ze strukturą krystaliczną oraz w połączeniu z obliczeniami teoretycznymi pozwalają na wnikliwą charakterystykę tych związków. Właściwości magnesów molekularnych można obserwować w izolowanych cząsteczkach zawierających pojedynczy jon paramagnetyczny (ang. *single ion magnet*, SIM), w układach – klastrach, sprzęgających kilka, a nawet kilkanaście i kilkadziesiąt jonów paramagnetycznych (ang. *single molecule magnets*, SMMs) oraz w polimerach koordynacyjnych (ang. *single chain magnets*, SCMs). Z uwagi na właściwości tych grup związków, zarówno z zakresu fizyki klasycznej jak i kwantowej, nazywa się je również, zamiennie, nanomagnesami molekularnymi. W materiałach molekularnych cząsteczki zachowują swoje indywidualne cechy, co stwarza możliwość projektowania materiałów o zadanych właściwościach.

Związki koordynacyjne zaliczane do klasy magnetyków molekularnych wykazują ogromną różnorodność pod względem motywów strukturalnych. Wykorzystując w ich syntezie różnorodne jony metali oraz organiczne lub nieorganiczne ligandy mostkujące, możliwe jest tworzenie związków od jednordzeniowych po wielordzeniowe klastery. Zarówno charakter, jak i siła oddziaływań magnetycznych w tego typu układach, zależy od rodzaju zastosowanych jonów metalu, ich wzajemnego ułożenia, ligandów mostkujących oraz wszelkich modyfikacji ich geometrii [2]. Magnetyki molekularne to związki zsyntezowane na drodze chemicznej, o różnej strukturze krystalicznej: od monomerów po związki dwu-, trój- i wielordzeniowe tworzące układy 0-wymiarowe, polimery łańcuchowe (1-D), układy dwu- (2-D) i trójwymiarowe (3-D), oraz supramolekularne struktury, dzięki obecności wiązań wodorowych. Choć z punktu widzenia zastosowań technologicznych tworzenie trójwymiarowych magnetyków molekularnych posiadających wysokie wartości temperatury Curie  $T_C$  jest najbardziej pożądane, materiały niżej wymiarowe (2D, 1D, 0D) również są przedmiotem zainteresowania. Nanomagnetyki molekularne, posiadające skończony wymiar, są szczególnie interesujące, ponieważ organizacja materii w skali *nano* jest złożona i umożliwia pojawienie się charakterystycznych właściwości magnetycznych, a z drugiej strony na tyle prosta, że możliwe jest dogłębne zbadanie mechanizmu oraz natury sprzężenia magnetycznego [3–6].

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie najnowszych doniesień tematyki magnetyzmu molekularnego. Badania w tej dziedzinie umożliwiają dostępne na wydziale dwa magnetometry Quatum Design, typu SQUID (MPMS3 i MPMS-XL-5). Uzyskane wyniki badań magnetycznych, ich interpretacja, wymagają dokładnej analizy strukturalnej i obliczeń teoretycznych.

Prezentowane wyniki są przeglądem badań własnych, m.in. publikacji prac doktorskich oraz najciekawszych zagadnień, wybranych z literatury, a dotyczących tematyki materiałów magnetycznych nowej generacji.

## 1. METODYKA BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNYCH.

Stosowaną obecnie najczęściej metodą badań magnetycznych jest metoda SQUID (ang. *Superconducting QUantum Interference Device* – nadprzewodzący interferometr kwantowy, magnetometr SQUID, system MPMS – *magnetic property measurement system*).

Urządzenie pozwala wyznaczać namagnesowanie próbki  $M$  w zakresie temperatur  $1,8 \div 300$  K, przy stałej, wybranej wartości pola magnetycznego, często  $H = 0,5$  T = 5000 Oe, (ang. *direct current*, DC) oraz namagnesowanie w polu magnetycznym przemiennym, (ang. *alternating current*, AC), gdzie częstość  $\nu$  zmian pola magnetycznego występuje w granicach 0,1–1500 Hz. Bardzo często badana jest także zależność namagnesowania próbki w funkcji natężenia pola magnetycznego o kierunku dodatnim lub ujemnym, w zakresie pola  $-5$  T  $\div$  5 T.

Badaniom poddaje się najczęściej próbkę proszkową związku o masie  $m$ . Z wyznaczonego namagnesowania można obliczyć podatność magnetyczną gramową –  $\chi_g$  i molową –  $\chi_m$  oraz efektywny moment magnetyczny –  $\mu_{eff}$  korzystając z następujących zależności:

$$\chi_g = \frac{M}{m \cdot H}, \chi_m^{corr} = \chi_g \cdot M_w - (\sum dia + N\alpha), \mu_{eff} = 2,8 \sqrt{\chi_m^{corr} T}$$

gdzie  $\chi_m^{corr}$  jest podatnością molową skorygowaną o diamagnetyzm poszczególnych atomów, jonów ( $\sum dia$ ) oraz o paramagnetyzm van Vlecka ( $N\alpha$ ) [5].

Badania DC są badaniami podstawowymi związku chemicznego, będącego magnetykiem molekularnym, pozwalającymi wyznaczyć efektywny moment magnetyczny cząsteczki związku chemicznego i jego zachowanie się wraz ze zmianą temperatury. Badanie w polu magnetycznym przemiennym AC, a także śledzenie zależności namagnesowania od pola magnetycznego pozwalają na określenie właściwości charakterystycznych dla magnesów molekularnych.

## 2. MAGNETYKI I MAGNESY MOLEKULARNE – CHARAKTERYSTYKA

Magnetykiem może być każda substancja, nawet mająca wszystkie elektrony sparowane. Zaliczamy ją wtedy do diamagnetyków, a pole magnetyczne, indukujące się w niej pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego, skierowane jest przeciwnie do przyłożonego pola. Obecność choćby jednego niesparowanego elektronu decyduje o paramagnetycznych właściwościach substancji. Obserwo-

wane właściwości magnetyczne związków koordynacyjnych metali przejściowych, zawierających więcej niż jeden paramagnetyczny jon metalu, różnią się od oczekiwanych sumarycznych efektów poszczególnych składników (jonów z niesparowanymi elektronami). Jest to spowodowane sprzężeniem spinów niesparowanych elektronów i określane jest oddziaływaniem antyferro- lub ferromagnetycznym [1]. Nośnikami momentów magnetycznych są najczęściej spiny elektronów orbitali *d*- bądź *f*-elektronowych jonów metali, ale mogą być też nimi rodniki. Oddziaływania antyferromagnetyczne powodują antyrównoległe porządkowanie spinów ( $\downarrow\uparrow$ ), natomiast oddziaływania ferromagnetyczne powodują porządkowanie się spinów niesparowanych elektronów równoległe ( $\uparrow\uparrow$ ) względem siebie, a efekt porządkowania widoczny jest w badanych, zależnych od temperatury, właściwościach magnetycznych. Oddziaływania w większości przypadków mają charakter nadwymienny, to znaczy zachodzą poprzez orbitale atomów mostkowych, stanowiących połączenia między paramagnetycznymi jonami.

Pojawienie się możliwości badania podatności magnetycznej zmiennoprądowej, zwanej też dynamiczną, w badaniach AC, pozwoliło na pełniejszą charakterystykę właściwości magnetycznych. W wyniku zmiany pola magnetycznego, układ w którym jest badana próbka poddana magnesowaniu, dąży do osiągnięcia nowego stanu z minimum energii. Następuje relaksacja magnetyczna, charakteryzowana czasem relaksacji  $\tau$ , która jest dowodem istnienia w układzie stanów oddzielonych barierami energetycznymi. Te bariery związane są z anizotropią magnetyczną (zależnością magnesowania się próbki od kierunku pola magnetycznego). Przy wyłączeniu pola występuje niezerowa wartość pozostałości magnetycznej. Badania w zmiennym polu magnetycznym, pozwalają wyznaczyć charakterystyczną dla danego układu wartość bariery energetycznej  $U_{eff}$  przeorientowania spinu oraz czas relaksacji  $\tau$ .

Podatność AC może być mierzona przy różnych częstościach (najczęściej 0,1–1500 Hz) i małej amplitudzie 3 Oe zmiennego pola magnetycznego. W badaniach AC rozróżnia się dwie składowe podatności: składową rzeczywistą  $\chi'$ , która pozostaje w fazie z polem (ang. *in phase*), i składową urojoną  $\chi''$ , która jest odpowiedzią próbki, przesuniętą w fazie o  $\pi/2$  (ang. *out-of-phase*).

Charakterystyczną cechą pozwalającą na zaliczenie magnetyka molekularnego do grupy magnesów molekularnych jest jego zdolność do zachowania namagnesowania po wyłączeniu zewnętrznego pola magnetycznego. Zachowanie to wynika z powolnej relaksacji namagnesowania w niskich temperaturach. Jej wynikiem jest obserwowana na wykresie zależności namagnesowania (*M*) w funkcji natężenia pola (*H*), pętla histerezy magnetycznej oraz obecność dodatkowej składowej podatności magnetycznej (składowej urojonej  $\chi''$ ) dla pomiarów w zmiennym (AC) polu magnetycznym. Składowa  $\chi''$  powinna wykazywać zależność od temperatury oraz od częstości przyłożonego pola magnetycznego [7, 8].

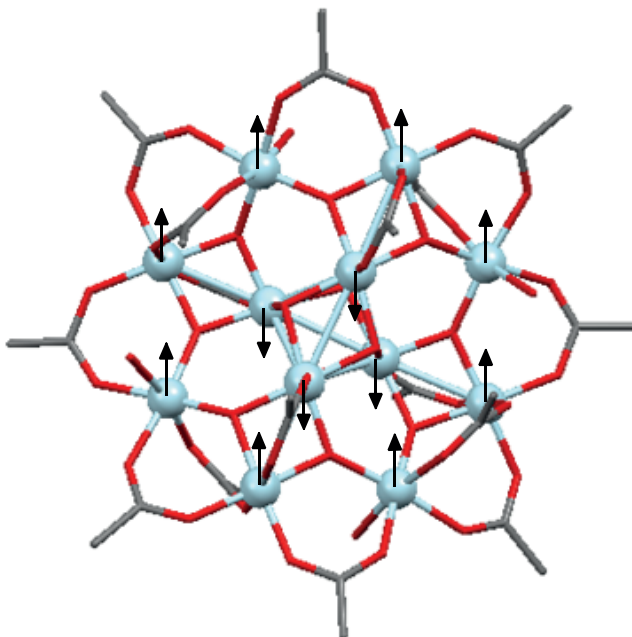
Niezależnie od jonu metalu, aby syntezowany związek koordynacyjny wykazywał zachowanie charakterystyczne dla magnesów molekularnych, muszą zostać spełnione następujące warunki wstępne [7–10]:

- podstawowy stan elektronowy musi być bistabilny – to znaczy: w tych samych warunkach może wykazywać dwa różne stany magnetyczne (np. paramagnetyzm i ferromagnetyzm),
- wartość momentu magnetycznego powinna być jak największa,
- w układzie powinna być obecna duża anizotropia magnetyczna, która stabilizuje dużą wartość momentu magnetycznego i jest odpowiedzialna za wysokość bariery energetycznej dla reorientacji spinu  $U_{eff}$

W przypadku magnesów molekularnych opartych o wielordzeniowe kompleksy metali *d*-elektronowych, dużą wartość momentu magnetycznego uzyskuje się dzięki ferri- lub ferromagnetycznemu sprzężeniu pomiędzy sąsiadującymi centrami paramagnetycznymi.

Intensywny rozwój dziedziny związanej z magnetyzmem molekularnym rozpoczął się w drugiej połowie XX wieku. Wtedy też zbadano właściwości magnetyczne słynnego klastra  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ , określanego również jako  $\text{Mn}_{12}$  [2, 10, 11].

Związek ten zawiera cztery jony Mn(IV) leżące wewnątrz klastra oraz osiem jonów Mn(III) tworzących zewnętrzną koronę (Rys. 1). Otrzymano go oraz scharakteryzowano strukturalnie już w 1980 roku [12].



Rysunek 1. Struktura molekularna  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  [13]  
Figure 1. Molecular structure of  $[\text{Mn}^{\text{IV}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_8\text{O}_{12}(\text{MeCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  [13]



Choć zauważono jego interesujące właściwości magnetyczne, ze względu na ograniczenia w ówczesnej metodyce badań, właściwości magnetyczne klastrera  $Mn_{12}$  opisano dopiero w 1991 roku [14]. Dla  $Mn_{12}$  wyznaczono wartość spinowego stanu podstawowego  $S = 10$  oraz parametr rozszczepienia w zerowym polu magnetycznym  $D = -0,5 \text{ cm}^{-1}$ . Zaobserwowano również zależności składowej urojonej podatności magnetycznej  $\chi''$  od częstości pola. Zarejestrowana przez Gatteschiego, w 1993 roku, pętla histerezy namagnesowania związana z zachowaniem przez klastrer  $Mn_{12}$  swojego namagnesowani, nawet w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego, była dodatkowym potwierdzeniem bistabilności magnetycznej tego kompleksu [15]. Choć nie był to pierwszy przypadek, w którym tego typu zachowanie zaobserwowano na poziomie molekularnym, to po raz pierwszy było ono związane z pojedynczymi, izolowanymi molekułami  $Mn_{12}$  [2, 11]. To nietypowe, jak dotąd, zachowanie przypisano wysokiej wartości spinowego stanu podstawowego ( $S = 10$ ) oraz ujemnej wartości anizotropii ( $D = -0,5 \text{ cm}^{-1}$ ), wpływającym na wartość bariery energetycznej  $U_{\text{eff}}$  dla reorientacji spinów i powolną relaksację namagnesowania [2, 10]. Termin „magnes molekularny” (ang. *Single Molecule Magnet SMM*) pojawił się w literaturze po raz pierwszy w 1996 roku [16] i odnosił się do wszystkich kompleksów, które raz namagnesowane w zewnętrznym polu magnetycznym, były zdolne do zachowania swojego namagnesowania nawet po usunięciu pola [11].

Opisanie  $Mn_{12}$  zapoczątkowało nowy trend w syntezie związków koordynacyjnych, posiadających interesujące właściwości magnetyczne, i dało początek wielu rodzinom wielordzeniowych związków opartych zarówno o jony manganu jak i innych metali  $3d$ -elektronowych. Pierwsze próby syntezy magnesów molekularnych skupiały się na otrzymaniu wielordzeniowych związków jonów  $d$ -elektronowych z ferro- lub ferrimagnetycznymi oddziaływaniami pomiędzy jonami, w celu uzyskania możliwie największej wartości spinowego stanu podstawowego  $S$ , co było łatwiejsze do przewidzenia niż kontrola parametru anizotropii magnetycznej  $D$  [8, 10, 17]. Jednak, pomimo otrzymania wielu wielordzeniowych magnesów molekularnych posiadających wysokie wartości  $S$ , archetypowy klastrer  $Mn_{12}$  przez długi czas pozostawał rekordzistą w wysokości bariery energetycznej,  $U_{\text{eff}} = 42 \text{ cm}^{-1}$  ( $U_{\text{eff}}/k_B = 60,4 \text{ K}$ ). Uzyskiwane niewielkie wartości  $U_{\text{eff}}$  wynikały ze stosunkowo wysokiej symetrii otrzymywanych kompleksów, która powodowała wzajemne znoszenie się anizotropii poszczególnych centrów magnetycznych, a tym samym praktycznie całkowity zanik wypadkowej anizotropii molekuly. Stąd wniosek, że kluczowym czynnikiem przy projektowaniu efektywnych magnesów molekularnych jest anizotropia magnetyczna [2, 7, 8, 10].

Synteza związków posiadających dużą anizotropię magnetyczną jest dużo trudniejszym wyzwaniem, ponieważ wymaga ścisłej kontroli zarówno lokalnego otoczenia koordynacyjnego centrum paramagnetycznego jak i wzajemnego ułożenia osi anizotropii poszczególnych jonów tworzących wielordzeniowy układ. Jednym z rozwiązań okazały się jednordzeniowe związki metali z grupy  $3d$ -elektronowych, dla których obserwowano anizotropię magnetyczną, takich jak  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,

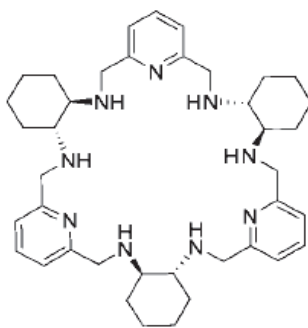
Mn(III) [2, 10]. Innym podejściem była synteza molekuł z wykorzystaniem metali  $4d$ - oraz  $5d$ -elektronowych, które charakteryzują się znacznie większą anizotropią magnetyczną, ze względu na ich silne sprzężenie spinowo-orbitalne. Niestety, silne rozszczepienie w polu krystalicznym obniża wartość stanu podstawowego  $M_S$ , w porównaniu do metali  $3d$ -elektronowych leżących w tej samej grupie [2]. W toku dalszych badań okazało się, że najbardziej pożądanymi kandydatami do tworzenia efektywnych magnesów molekularnych, posiadających dużą wartość bariery energetycznej są, pomijane początkowo, jony lantanowców. Wynika to z ich silnej anizotropii magnetycznej oraz dużego momentu magnetycznego i z silnego sprzężenia spin-orbita, które minimalizuje energię multipletu o największej wartości  $J$  [2, 7, 10].

Pierwszymi magnesami molekularnymi opartymi o jony lantanowców były otrzymane przez Ishikawę w 2003 roku, kanapkowe związki  $[\text{LnPc}_2]\text{TBA}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}; \text{Pc} = \text{ftalocyjanina}$ ) [18]. Termin „kanapkowy” użyto z uwagi na podobieństwo struktury do kanapki. Płaska po obu stronach ftalocyjanina zamyka w centrum jeden jon lantanowca, od którego zależą właściwości magnetyczne związku. Uzyskana wartość bariery energetycznej  $U_{\text{eff}} = 230 \text{ cm}^{-1}$  ( $U_{\text{eff}}/k_B = 331 \text{ K}$ ) dla pochodnej zawierającej jon Tb(III), znacznie przewyższała wartość  $U_{\text{eff}}$  dla  $\text{Mn}_{12}$ . Tak jak w przypadku wielordzeniowego klastra  $\text{Mn}_{12}$ , również ten jednordzeniowy związek z jonami lantanowców stał się pierwowzorem dla nowej klasy jednordzeniowych magnesów molekularnych – *SIMs* z jonami  $4f$ -elektronowymi. Badania w tej grupie związków doprowadziły do otrzymania w 2017 roku jednordzeniowego magnesu molekularnego z jonem Dy(III), o wzorze  $[(\text{Cp}^{\text{t}})_2\text{DyCl}]$  ( $\text{Cp}^{\text{t}} = 1,2,4\text{-tri(tertbutylo)cyklopentadien}$ ), charakteryzującego się rekordową wartością bariery energetycznej  $U_{\text{eff}} = 1277 \text{ cm}^{-1}$  ( $U_{\text{eff}}/k_B = 1837 \text{ K}$ ) w zerowym polu magnetycznym, a także rekordową wartością temperatury blokowania  $T_b = 60 \text{ K}$  [19, 20]. Zestawienie omawianych właściwości, w oparciu o wyniki badań własnych, przedstawiono w dalszej części opracowania (Rys. 7, 8).

### 3. ZJAWISKO FRUSTRACJI SPINOWEJ

Interesujące zjawisko, nazwane frustracją spinową, zaobserwowano w trójrdzeniowych, trójkątnych związkach koordynacyjnych, w tym w grupie związków miedzi(II). Magnetyki molekularne oparte o jony Cu(II) stanowią bogatą klasę związków, bardzo dobrze opisaną w literaturze. Tworzą kompleksy jednordzeniowe, dwurdzeniowe i wielordzeniowe, w których miedź przyjmuje różne rodzaje koordynacji. Umożliwia to zaobserwowanie wszystkich rodzajów magnetyzmu [21, 22]. Dodatkowo, ze względu na obecność jednego niesparowanego elektronu dla jonów Cu(II) oraz znikomy udział momentu orbitalnego, możliwa jest dogłębna analiza uzyskanych właściwości magnetycznych syntezowanych kompleksów.

W trakcie prac nad rozprawą doktorską [13] otrzymano i zbadano trójrdzeniowy kompleks  $[\text{Cu}_3\text{L}_{\text{RRRRRR}}\text{Cl}_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$  z makrocyklicznym ligandem aminowym  $\text{L}_1$ , typu 3+3 [23] o wzorze (Rys. 2):

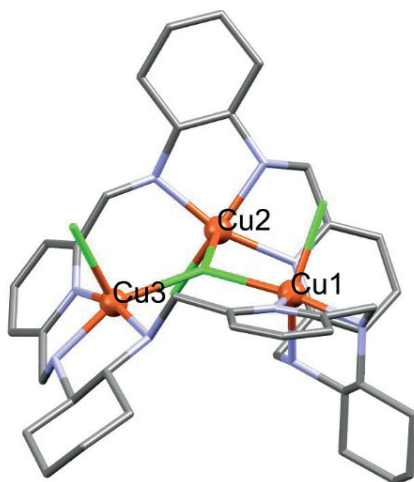


Rysunek 2. Struktura liganda makrocyklicznego  $L_1$  [13]

Figure 2. The structural formula of the macrocyclic ligand  $L_1$  [13]

Jest to pierwszy przypadek związku  $Cu(II)$ , w którym trzy jony miedzi(II) są połączone w trójkątny układ jednym mostkiem chlorkowym, a oddziaływania magnetyczne pomiędzy jonami miedzi zachodzą jedynie przez centralny mostek  $\mu_3$ -Cl. Ze względu na zbyt długą ścieżkę oddziaływań, peryferyjny, makrocykliczny ligand, który utrzymuje rdzeń  $Cu_3$ , nie uczestniczy w przekazywaniu oddziaływań magnetycznych. Aby w pełni wyjaśnić właściwości magnetyczne związku, przeanalizowano strukturę krystaliczną.

Związek ten krystalizuje w układzie rombowym, grupa przestrzenna  $P2_12_12_1$ . Obserwuje się tutaj bardzo silnie zniekształconą, nieregularną konformację makrocyklicznego liganda  $L_{RRRRRR}$  typu siodłowego (ang. *saddle-type*). Jest ona wynikiem zarówno spiralnego skrętu, jak i znacznego pofałdowania makrocykla (Rys. 3).



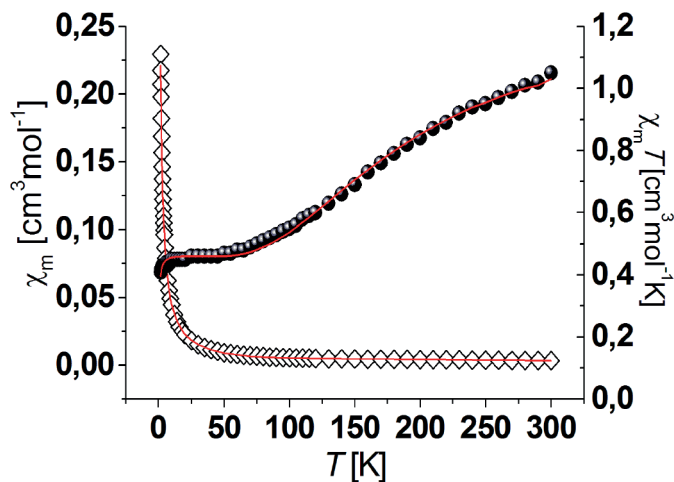
Rysunek 3. Struktura molekularna  $[Cu_3L_{RRRRRR}Cl_4]Cl_2 \cdot CH_3CN \cdot 7,5H_2O$  [13]

Figure 3. The molecular structure of  $[Cu_3L_{RRRRRR}Cl_4]Cl_2 \cdot CH_3CN \cdot 7,5H_2O$  [13]

Każdy z trzech jonów  $Cu(II)$  jest pięciokoordynacyjny, w związku z czym, do określenia geometrii, obliczono parametr  $\tau$  (tzw. indeks geometryczny) [24]. Przyj-

muje on odpowiednio wartości  $\tau = 0,59$  dla Cu1, wskazując na geometrię bipiramidy trygonalnej, oraz  $\tau = 0,19$  dla Cu2 i  $\tau = 0,15$  dla Cu3, wskazując – w przypadku tych dwóch jonów – na geometrię piramidy tetragonalnej. Rdzeń  $[\text{Cu}_3]$ , w którym odległości międzycząsteczkowe Cu1...Cu2, Cu2...Cu3 i Cu3...Cu1 wynoszą odpowiednio: 3,970(3), 4,424(2) oraz 4,358(2) Å, tworzy trójkąt różnoboczny, jednak może być rozpatrywany jako trójkąt równoramienny. Znajdujący się w środku makrocykla mostkujący atom chloru  $\mu_3\text{-Cl}$ , leży w odległości 0,30 Å powyżej płaszczyzny zdefiniowanej przez trzy jony Cu(II). W strukturze krystalicznej obecne są również międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, powstające pomiędzy atomami azotu makrocyklicznego liganda a atomami chloru tworząc w ten sposób supramolekularną strukturę jednowymiarowego polimeru. Najkrótsza międzycząsteczkowa odległość pomiędzy dwoma jonami Cu(II) sąsiednich podjednostek makrocyklicznych wynosi 5,85 Å dla pary Cu1...Cu3'  $[-x+3/2, -y+1, z+1/2]$ .

Dla omawianego związku wykonano pomiary magnetyczne w stałym polu magnetycznym, zbadano zależność namagnesowania od temperatury w zakresie 1,8–300 K. Wartość  $\chi T = 1,05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  w temperaturze pokojowej jest jedynie nieznacznie niższa niż spodziewana wartość  $1,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  dla trzech nieoddziaływających spinów o  $S = 1/2$ . W miarę obniżania temperatury, obserwuje się ciągły spadek  $\chi T$ , co jest charakterystyczne dla układów z przeważającym oddziaływaniem o charakterze antyferromagnetycznym, aż do wartości  $0,473 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  w 60 K (Rys. 4).

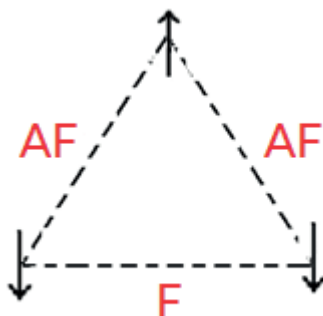


Rysunek 4. Wykres zależności  $\chi_m$  ( $\diamond$ ) oraz  $\chi_m T$  ( $\bullet$ ) w funkcji temperatury związku  $[\text{Cu}_3\text{L}_{\text{RRRRRR}}\text{Cl}_4]\text{Cl}_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}\cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ . Linia ciągła przedstawia najlepsze dopasowanie modelu teoretycznego do otrzymanych danych eksperymentalnych [13]

Figure 4. Temperature dependence of  $\chi_m$  ( $\diamond$ ) oraz  $\chi_m T$  ( $\bullet$ ) for  $[\text{Cu}_3\text{L}_{\text{RRRRRR}}\text{Cl}_4]\text{Cl}_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}\cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ . The solid line is the best fit calculation [13]

Poniżej tej temperatury na wykresie widoczne jest charakterystyczne *plateau* dla wartości  $\chi T \approx 0,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  wskazujące, że jedynie podstawowy stan duple-

towy (lub zdegenerowany stan dubletowy) jest obsadzony. Sytuacja ta jest wynikiem frustracji spinowej, pojawiającej się w momencie, gdy nie ma możliwości, aby wszystkie spiny  $S = \frac{1}{2}$  ustawiły się jednocześnie względem siebie antyrównolegle (Rys. 5) [1, 25, 26].



Rysunek 5. Schemat oddziaływań magnetycznych dla trójrdzeniowych układów obrazujący zjawisko frustracji spinowej

Figure 5. Scheme of magnetic interactions for three-core systems showing the phenomenon of spin frustration

W omawianym przykładzie różne otoczenie koordynacyjne jonów Cu(II) determinuje zarówno oddziaływania antyferromagnetyczne, jak i ferromagnetyczne. Jest to związane z innymi orbitalami magnetycznymi posiadającymi niesparowany elektron i biorącymi udział w oddziaływaniach magnetycznych pomiędzy poszczególnymi parami jonów Cu(II) [1]. Dodatkowo, delokalizacja spinu pomiędzy orbitalem p mostkującego liganda chlorkowego  $\mu_3$ -Cl, a orbitalami należącymi do jonów Cu(II), wnosi wkład zarówno w oddziaływania antyferromagnetyczne ( $J$ ), jak i ferromagnetyczne ( $j$ ). Poniżej 10 K następuje kolejny spadek wartości  $\chi T$ , wskazujący na występowanie dodatkowych oddziaływań antyferromagnetycznych. Są to międzycząsteczkowe oddziaływania antyferromagnetyczne zachodzące dzięki obecności międzycząsteczkowych wiązań wodorowych N-H...Cl, obecnych w strukturze krystalicznej. Analizując dane uzyskane z badań rentgenstrukturalnych oraz badań magnetycznych, zaproponowano model oddziaływań magnetycznych oparty o przybliżenie trójkąta równoramiennego. Uzyskane parametry oddziaływań magnetycznych wynoszą  $J = -85,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $j = 77,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $j' = 0,14 \text{ cm}^{-1}$ .

Do tej pory, w literaturze opisano wiele trójrdzeniowych związków Cu(II) [27–36]. W większości przypadków jony metalu leżą w wierzchołkach trójkąta równobocznego i są połączone przez centralny mostek  $\mu_3$ -OH lub  $\mu_3$ -O. Takie trójrdzeniowe, trójkątne połączenia Cu(II) można traktować jako układy geometrycznie spinowo sfrustrowane [30–32]. Dodatkowo, metaliczny rdzeń  $\text{Cu}_3$  wspierają peryferyjne mostki N–O z ugrupowań oksymowych lub mostki N–N z ugrupowań pirazolowych, które uczestniczą w silnym sprzężeniu antyferromagnetycznym pomiędzy jonami metalu, a tym samym w znacznym stopniu wpływają na właściwości magnetyczne całego układu. Przeprowadzona wielokrotnie korelacja magnetostrukturalna

dla kompleksów o rdzeniu  $\text{Cu}_3\text{-OH}$  [34–36] pozwoliła na ustalenie relacji pomiędzy sprzężeniem magnetycznym a czynnikami strukturalnymi. Wyniki te potwierdzono wykonując obliczenia oparte na teorii funkcjonału gęstości w połączeniu z podejściem złamanej symetrii (DFT-BS) [35, 37], gdzie wykorzystano mechanizm delokalizacji spinu. Analiza wyników doprowadziła do następujących wniosków:

- Głównym czynnikiem wpływającym na charakter sprzężenia spinowego dwóch centrów metalicznych w kompleksach z mostkami hydrokso-, alkoks- oraz fenoks- jest wartość kąta  $\text{Cu}-(\mu_3\text{-O})\text{-Cu}$ . Dla kątów większych niż  $97,5^\circ$  dominują oddziaływania antyferromagnetyczne [34, 36]. W przypadku kompleksów z mostkiem halogenkowym  $\text{Cu}-(\mu_3\text{-Cl})\text{-Cu}$ , charakter oddziaływania magnetycznego zmienia się z ferromagnetycznego na antyferromagnetyczny, przy wartościach kąta od  $76^\circ$  do  $120^\circ$  [35]. Potwierdzono również, że właściwości magnetyczne trójrzdzeniowych, trójkątnych systemów  $\text{Cu(II)}$  są znacznie bardziej czułe na zmianę wielkości kąta w przypadku mostkujących ligandów tlenkowych niż halogenkowych, co pozostaje w zgodzie z wynikami uzyskanymi dla dwurdzeniowych kompleksów  $\text{Cu(II)}$  [1, 35].
- Odległość atomu  $\mu_3\text{-O}$  od płaszczyzny zdefiniowanej przez trzy jony  $\text{Cu(II)}$  również wpływa w znacznym stopniu na antyferromagnetyczne oddziaływania pomiędzy centrami metalicznymi i wyraża się przez liniową zależność względem stałej nakładania  $J$ . Mniejsza odległość zapewnia silniejsze nakładanie o charakterze antyferromagnetycznym [28, 38]. Bardziej spłaszczony rdzeń  $\text{Cu}_3\text{-O(H)}$  faworyzuje silniejsze oddziaływania magnetyczne [39].

Rezultaty uzyskane dla związku  $[\text{Cu}_3\text{L}_{\text{RRRRRR}}\text{Cl}_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ , z metalicznym rdzeniem  $[\text{Cu}_3\text{Cl}]$  potwierdzają powyższe wnioski. Ponadto, po dokładnej analizie magnetyczno-strukturalnej tego związku koordynacyjnego, zaproponowano dodatkowy czynnik wpływający na siłę i naturę oddziaływań:

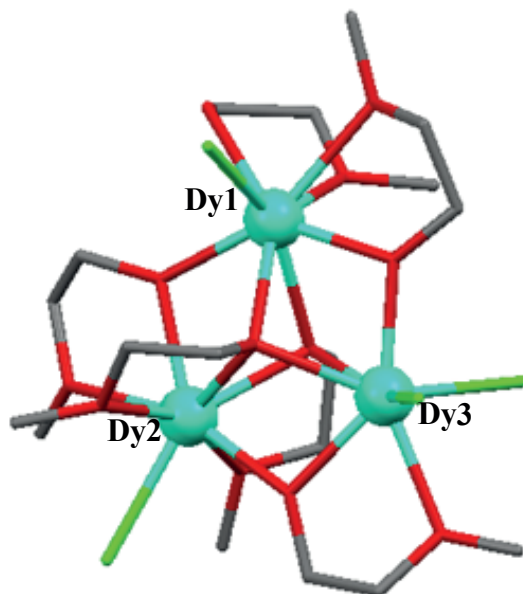
- Geometria koordynacyjna wokół jonu miedzi w istotny sposób wpływa na właściwości magnetyczne, bowiem determinuje typ orbitalu magnetycznego, a tym samym charakter oddziaływania [23].

#### 4. TRÓJRZDZENIOWE ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE Z JONAMI DYSPROZU(III)

Trójrzdzeniowe, trójkątne związki kompleksowe zawierające jony f-elektronowe są również tematem szeroko rozwijanym, z uwagi na ich interesujące właściwości magnetyczne. Intensywnie badane są trójrzdzeniowe związki koordynacyjne dysprozu(III), ze względu na współistnienie powolnej relaksacji namagnesowania i prawie diamagnetycznego stanu podstawowego [40]. Pierwszym opublikowanym takim układem był związek koordynacyjny  $[\text{Dy}_3(\mu_3\text{-OH})_2\text{L}_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ , ( $\text{L} = o\text{-wanilina}$ ; 4-hydrokso-3-metoksybenzaldehyd), w którym jony dysprozu(III) są mostkowane

poprzez dwa mostki  $\mu_3$ -hydrokso wewnątrz trójkąta oraz trzy mostki  $\mu_3$ -fenokso wywodzące się z liganda, łączące zewnętrznie dwa kolejne jony dysprozu. Każdy z jonów dysprozu jest ośmiokoordynacyjny. Wyniki badań magnetycznych DC w niskiej temperaturze ujawniają istnienie niemal niemagnetycznego stanu podstawowego, o czym świadczy spadek momentu magnetycznego prawie do wartości 0 M.B. w temperaturze 1,8 K. W badaniach AC obserwowano silną zależność od częstości, a wyznaczona bariera energetyczna wyniosła  $U_{\text{eff}}/k_B = 61,7$  K.

W ramach realizacji kolejnej pracy doktorskiej [41] otrzymano, przedstawiony na rysunku poniżej, trójrzdzeniowy, trójkątny kompleks Dy(III), oznaczony jako  $[\text{Dy}_3]$  [Rys. 6].



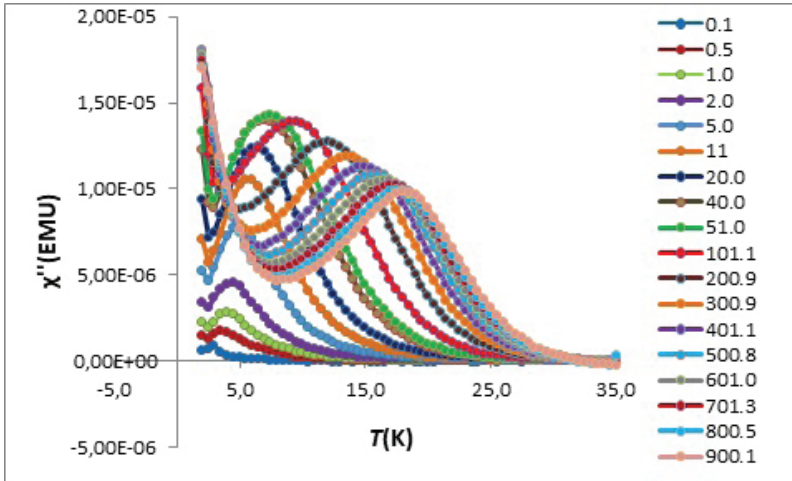
Rysunek 6. Struktura molekularna kompleksu  $[\text{Dy}_3]$   
Figure 6. Molecular structure of  $[\text{Dy}_3]$

Związek ten krystalizuje w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna  $C2/c$ ) z 8 cząsteczkami  $[\text{Dy}_3]$  w komórce elementarnej. Otoczenie koordynacyjne jonów centralnych stanowią: 5 zdeprotonowanych cząsteczek 2-metoksyetanolu, 1 cząsteczka 2-metoksyetanolu oraz 4 ligandy chlorkowe. Dwa jony dysprozu(III) (Dy1 i Dy2) posiadają bardzo podobną geometrię i są ośmiokoordynacyjne, natomiast trzeci z nich (Dy3) jest siedmiokoordynacyjny.

Atomy tlenu z ugrupowań eterowych pełnią zarówno funkcje chelatujące, jak i mostkujące. Występują dwa mostki  $\mu_3$ -O, stanowiące centralne połączenie pomiędzy wszystkimi jonami dysprozu(III) występującymi w związku koordynacyjnym. Po zewnętrznych stronach krawędzi wyznaczanych poprzez trójkątny układ znajdują się trzy mostki  $\mu_2$ -O łączące sąsiadujące ze sobą jony dysprozu(III). Wykonano

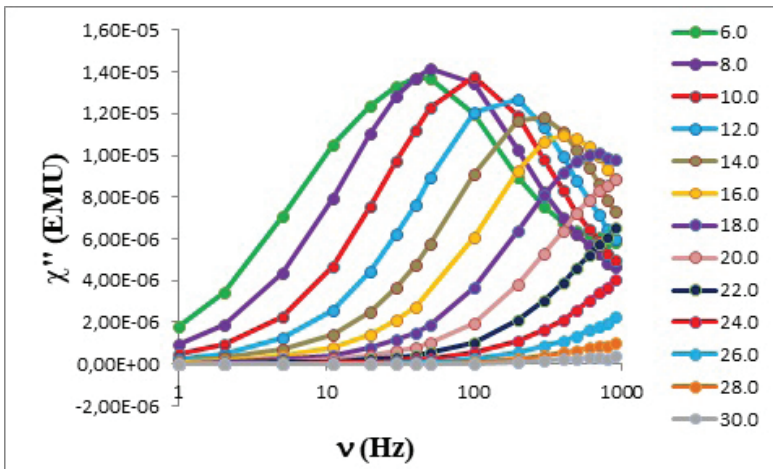


badania *DC* i *AC* związku i stwierdzono w zerowym polu magnetycznym zachowanie charakterystyczne dla magnesów molekularnych *SMMs*. W zależności temperaturowej składowej podatności urojonej  $\chi''$  obserwuje się charakterystyczne maksima w zakresie temperatur 2–25 K. Dla każdej częstotliwości poniżej 30 K krzywa  $\chi''$  jest przesunięta w fazie. Na Rysunku 7 widoczne są dwa regiony o nieco innym zachowaniu, poniżej 10 K i w zakresie 10–30 K.



Rysunek 7. Zależność temperaturowa zależność  $\chi''$  dla  $[Dy_3]$  w zakresie częstotliwości 0,1–900 Hz  
Figure 7. Temperature dependence of  $[Dy_3]$  in the frequency range 0,1–900 Hz

Przesunięcie w fazie obserwuje się również w przebiegu zależności  $\chi''$  od częstotliwości [Rys. 8].



Rysunek 8. Zależność  $\chi''$  od częstotliwości dla  $[Dy_3]$ , w zakresie temperatur 6–30 K  
Figure 8. Frequency dependence of  $[Dy_3]$ , in the temperature range 6–30 K



Występowanie maksimum wskazuje na relaksację spinów przez barierę energetyczną. Na rysunku temperaturowej zależności widoczne są dwa regiony relaksacji o nieco innym zachowaniu, poniżej 10 K i w zakresie 10–30 K. Czas relaksacji namagnesowania i wartość bariery energetycznej zostały wyekstrahowane z maksimum  $\chi''$ , z zastosowaniem modelu Debye'a w oparciu o równanie Arrheniusa [11]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_{\text{eff}}}{k_B T}\right)$$

Otrzymano dwie wartości bariery energetycznej  $U_{\text{eff}}/k_B = 84,6$  K i 31,2 K z odpowiadającymi im czasami relaksacji  $\tau_0 = 1,82 \cdot 10^{-6}$  i  $5,19 \cdot 10^{-5}$  s. Analiza struktury krystalicznej pozwala wnioskować, że może być to wynikiem dwóch różnych sfer koordynacji wokół jonów dysprozu, widocznych w strukturze.

Podobną sytuację i dwie wartości bariery energetycznej  $U_{\text{eff}}/k_B = 42,6$  K i 90,9 K obserwowano w trójrdzeniowym kompleksie  $[\text{Dy}_3(\text{HL})(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)_4] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , ( $\text{H}_4\text{L} = \text{N,N,N',N'}$ -tetrakis(2-hydroksyetylo)-etylenodiamina) [40]. Trzy jony dysprozu(III) były podwójnie mostkowane przez dwa  $\mu_3$ -O pochodzące ze zdeprotonowanych grup hydroksylowych ligandów, tworząc układ trójkątny. Jednakże obserwowano różnice strukturalne: jedna para jonów dysprozu(III) nie była mostkowana poprzez  $\mu_2$ -O, co skutkowało pojawieniem się układu pseudo-równoramiennego trójkąta. Autorzy tej pracy sugerowali, że obserwowane co najmniej dwa różne mechanizmy relaksacji są wynikiem nieliniowości spinów, wynikającej z różnic strukturalnych poszczególnych jonów dysprozu [42].

## PODSUMOWANIE

Przedstawione w pracy wyniki badań magnetycznych stanowią treść dwóch prac doktorskich [13, 41]. Odnoszą się do intensywnie rozwijającej się w ostatnich latach dziedziny magnetyzmu molekularnego. W pracy zamieszczono wyniki badań trójrdzeniowego, trójkątnego związku koordynacyjnego Cu(II) z makrocyklicznym, chiralnym ligandem aminowym [13]. Związek jest przykładem magnetyka molekularnego, który wykazuje zjawisko frustracji spinowej. Połączenie trójkątne jonów dysprozu(III), który dodatkowo charakteryzuje się anizotropią magnetyczną, skutkuje występowaniem właściwości charakterystycznych dla magnesów molekularnych. Przedstawiony trójrdzeniowy, trójkątny związek koordynacyjny Dy(III) jest magnesem molekularnym (ang. *single molecule magnets*, SMMs). Zamieszczone wyniki badań zwracają też uwagę na korelację magnetyczno-strukturalną, niezbędną do wyjaśnienia obserwowanych właściwości magnetycznych.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCV Publishers, New York 1993.
- [2] *Molecular Magnetic Materials. Concepts and Applications*, B. Sieklucka, D. Pinkowicz (Red.), Wiley-VCH, Weinheim 2017.
- [3] M.M. Turnbull, T. Sugimoto, L.K. Thompson, *Molecule-Based Magnetic Materials*, Am. Chem. Soc. ACS Symposium Series, 1996.
- [4] J.S. Miller, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3266.
- [5] J.J. Nova, M. Deumal, J. Jornet-Somoza, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3182.
- [6] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, 2006.
- [7] C. Benelli, D. Gatteschi, *Introduction to Molecular Magnetism. From Transition Metals to Lanthanides*, Wiley-VCH, 2015.
- [8] H.L.C. Feltham, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, **276**, 1.
- [9] D.N. Woodruff, R.E.P. Winpenny, R.A. Layfield, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 5110.
- [10] J. Tang, P. Zhang, *Lanthanide Single Molecule Magnets*, Springer, 2015.
- [11] C.J. Milios, R.E.P. Winpenny, *Molecular Nanomagnets and Related Phenomena*, Springer, 2015.
- [12] T. Lis, *Acta Cryst. B.*, 1980, **36**, 2042.
- [13] M. Löffler, praca doktorska, „Magnetyki molekularne wybranych metali d i f-elektronowych z chiralnym aminowym ligandem makrocyclicznym”, Wrocław 2017.
- [14] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 5873.
- [15] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak, *Nature*, 1993, **365**, 141.
- [16] S.M.J. Aubin, M.W. Wemple, D.M. Adams, H.L. Tsai, G. Christou, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 7746.
- [17] Y.S. Meng, S.D. Jiang, B.W. Wang, S. Gao, *Acc. Chem. Res.*, 2016, **49**, 2381.
- [18] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8694.
- [19] F.S. Guo, B.M. Day, Y.C. Chen, M.L. Tong, A. Mansikkamäki, R.A. Layfield, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 11445.
- [20] M.J. Giansiracusa, E. Moreno-Pineda, R. Hussain, R. Marx, M. Martínez Prada, P. Neugebauer, S. Al-Badran, D. Collison, F. Tuna, J. van Slageren, S. Carretta, T. Guidi, E.J.L. McInnes, R.E.P. Winpenny, N.F. Chilton, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 2504.
- [21] D. Valigura, J. Moncol, M. Korabik, Z. Púčeková, T. Lis, J. Mroziński, M. Melník, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 3813.
- [22] D. Valigura, M. Melník, M. Koman, L. Martiška, M. Korabik, J. Mroziński, T. Głowiak, *Polyhedron*, 2004, **23**, 2447.
- [23] M. Löffler, J. Gregolinski, M. Korabik, T. Lis, J. Lisowski, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 15586.
- [24] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349.
- [25] L.K. Das, M.G.B. Drew, C. Diaz, A. Ghosh, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 7589.
- [26] M.U. Anwar, L.K. Thompson, L.N. Dawe, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 1437.
- [27] M.J. Kobyłka, J. Janczak, T. Lis, T. Kowalik-Jankowska, J. Kłak, M. Pietruszka, J. Lisowski, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 1503.
- [28] T. Afrati, C. Dendrinou-Samara, C. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, A. Tsipis, D.P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 7545.
- [29] J. Yoon, E.I. Solomon, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 8076.
- [30] S. Ferrer, F. Lloret, I. Bertomeu, G. Alzuet, J. Borrás, S. García-Granda, M.Z. Liu-González, J.G. Haasnoot, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5821.

- [31] S. Ferrer, F. Lloret, E. Pardo, J. M. Clemente-Juan, M. Liu-González, S. García-Granda, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 985.
- [32] D. Maity, P. Mukherjee, A. Ghosh, M.G.B. Drew, C. Diaz, G. Mukhopadhyay, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 807.
- [33] R. Boca, L. Dlhán, G. Mezei, T. Ortiz-Pérez, R.G. Raptis, J. Telser, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 5801.
- [34] L.K. Das, M.G.B. Drew, C. Diaz, A. Ghosh, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 7589.
- [35] L.L. Wang, Y.M. Sun, Z.Y. Yu, Z.N. Qi, Ch. B. Liu, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 10534.
- [36] E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 1297.
- [37] W. Canon-Mancisidor, E. Spodine, V. Paredes-Garcia, D. Venegas-Yazigi, *J. Mol. Model*, 2013, **19**, 2835.
- [38] R. Ishikawa, M. Nakano, A. Fuyuhiko, T. Takeuchi, S. Kimura, T. Kashiwagi, M. Hagiwara, K. Kindo, S. Kaizaki, S. Kawata, *Chem.-Eur. J.*, 2010, **16**, 11139.
- [39] R.J. Butchner, C.J. O'Connor, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 537.
- [40] J. Tang, I. Hewitt, N. T. Madhu, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, C.E. Anson, C. Benelli, R. Sessoli, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 1729.
- [41] A. Gałkowska, M. Korabik, T. Lis, J. Utko, 61 Zjazd PTChem, 17-21.09.2018, Kraków, *Materiały Zjazdowe*.
- [42] Y.X. Wang, W. Shi, H. Li, Y. Song, L. Fang, Y. Lan, A.K. Powell, W. Wernsdorfer, L. Ungur, L.F. Chibotaru, M. Shen, P. Cheng, *Chem. Sci.*, 2012, **12**, 3366.

Praca wpłynęła do Redakcji 6 lipca 2018

