

COMPOSTOS MAGNÉTICOS MOLECULARES - O DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS MAGNÉTICOS NANOESTRUTURADOS

Guilherme P. Guedes, Rafael A. Allão, Luiza A. Mercante e Maria G. F. Vaz*

Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, 24210-150 Niterói – RJ, Brasil

Miguel A. Novak

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CP 68528, 21941-972 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 7/11/09; aceito em 21/4/10; publicado na web em 9/8/10

MOLECULAR MAGNETIC COMPOUNDS - THE DEVELOPMENT OF NEW NANOSTRUCTURED MAGNETIC MATERIALS. The development of new magnetic materials has attracted attention of researchers of different areas. In the last decades, a distinguished class of materials emerged in magnetism, in which the magnetic moment is delocalized over molecules. By varying the synthetic conditions it is possible to obtain a large variety of structures and properties using the same starting molecules. These materials have a great scientific appeal due to the possibility of presenting not only magnetic, but also optical or electrical transport properties. In this review we will present an overview of some molecular magnetic compounds, in particular molecular nanomagnets.

Keywords: molecular magnetic compounds; deposition on surfaces; magnetic materials.

INTRODUÇÃO

O magnetismo molecular é uma área de pesquisa interdisciplinar relativamente nova que pode ser considerada uma evolução da magnetoquímica.¹ As possibilidades de atuação neste tema são amplas e pesquisadores de diversas especialidades estão trabalhando cada vez mais em conjunto. Esta interação envolve sínteses orgânica e inorgânica e o uso de técnicas de caracterização magnética, difração de raios-x, eletroquímica e espectroscopias diversas, entre outras técnicas. Um dos objetivos é compreender a origem das propriedades magnéticas, sendo uma área que apresenta grandes desafios também para pesquisadores que fazem cálculos, envolvendo desde a simulação de dados experimentais até cálculos mais elaborados de modelagem molecular e energia dos sistemas possibilitando fazer correlações magneto-estruturais.²

Esta interdisciplinaridade tem possibilitado a descoberta e o entendimento de novos fenômenos como o tunelamento quântico da magnetização, coerência e emaranhamento quântico, que são fundamentais para aplicações na área de computação quântica.³ Além disso, outro grande atrativo é que estes materiais moleculares podem apresentar sinergia entre propriedades magnéticas, condutoras e ópticas, o que é interessante para aplicações tecnológicas.⁴

Neste artigo de revisão são apresentadas algumas das diversas estratégias utilizadas na síntese de compostos magnéticos moleculares. Também será abordado o progresso na obtenção e deposição em superfícies de um dos sistemas mais interessantes da área, os chamados magnetos de uma molécula ou nanomagnetos moleculares. Esta é uma etapa de extrema importância que visa a formação de sistemas magnéticos nanoestruturados para aplicação em dispositivos.

COMPOSTOS MAGNÉTICOS MOLECULARES PURAMENTE ORGÂNICOS

Moléculas orgânicas paramagnéticas são conhecidas por apresentarem alta reatividade, além de não serem estáveis termicamente. No entanto, certas classes de radicais orgânicos apresentam estabilidade à temperatura ambiente e relativa facilidade sintética, o que

vêm fascinando químicos e físicos pela variedade de propriedades magnéticas, ópticas e condutoras que podem exibir.⁵

O estudo das propriedades magnéticas destes compostos se intensificou a partir de 1991 com a obtenção do primeiro magneto puramente orgânico, um radical do tipo nitronil-nitróxido, o 2-(4-nitrofenil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido. Este material apresentou uma transição de fase ferromagnética a 0,65 K, resultado de um ordenamento ferromagnético a longa distância.⁶ As propriedades magnéticas exibidas por este composto foram contra a previsão do físico Werner Heisenberg,⁷ que afirmou não ser possível obter magnetos utilizando apenas átomos leves como carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Os aspectos determinantes para o estabelecimento de ordenamento ferromagnético são a interação ferromagnética entre spins vizinhos e o empacotamento das moléculas no estado sólido.⁵

As principais classes estudadas em magnetismo molecular são radicais do tipo nitronil-nitróxido, nitróxido, verdazil e tiazil (Figura 1).^{8,9} Dentre estas, os radicais do tipo nitronil-nitróxido são os mais utilizados. Estes possuem um elétron desemparelhado que se encontra deslocalizado no conjunto de átomos ONCNO, conferindo estabilidade a estas moléculas em temperatura ambiente. Uma das vantagens do uso deste tipo de radical é a versatilidade de síntese de derivados, pois modificações do grupo *R* influenciam no empacotamento cristalino, contribuindo para alterar distâncias e ângulos entre os sítios portadores de momento magnético ou levando ao surgimento de interações intermoleculares, que têm consequências diretas nas propriedades magnéticas. Os radicais 2-(2,5-difluoro-4-nitrofenil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido (2,5-DFPNIT) e 2-(pentafluorofenil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido (F5PNIT) exemplificam a modulação das propriedades através de modificações estruturais causadas por diferentes grupos *R*. Em ambos, interações magnéticas ocorrem em uma única direção (1D), sendo ferromagnéticas no derivado 2,5-DFPNIT e antiferromagnéticas no derivado F5PNIT. No composto 2,5-DFPNIT, o comportamento ferromagnético pode ser explicado pelo mecanismo de polarização de spin através de contatos do tipo O---F, N---F e O---C entre as moléculas. Já no composto F5PNIT, a organização das moléculas na estrutura cristalina se dá de modo que a sobreposição dos orbitais *sp*² do grupo ONCNO de moléculas distintas é responsável pelo caminho de interações anti-

*e-mail: mariavaz@vm.uff.br

ferromagnéticas.¹⁰ Também foram obtidos radicais nitronil-nitróxido com comportamento magnético bidimensional (2D), como é o caso do cátion *m*-*N*-metilpiridil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido (*m*MPyNIT), onde a organização das moléculas na estrutura cristalina permite a formação de planos magnéticos.¹¹ Já no composto 2-(2-fluorofenil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido (*o*-FPNIT), interações intermoleculares fracas entre os grupos metil e fenil levam ao surgimento de uma rede tridimensional (3D), resultando em uma ordem ferromagnética de longo alcance em 0,3 K.¹²

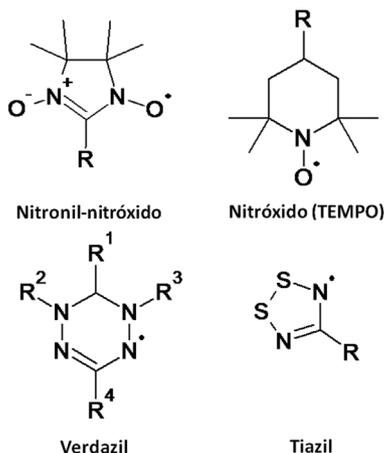


Figura 1. Principais radicais orgânicos utilizados em magnetismo molecular

No caso dos monoradicaís nitróxido, a densidade de spin concentra-se no grupo NO que se encontra isolado por carbonos saturados. Nestes compostos normalmente interações antiferromagnéticas fracas são predominantes.^{13,14} Entretanto, mononitróxidos onde as moléculas estão empilhadas segundo uma determinada direção cristalina podem apresentar ordem ferromagnética em baixa temperatura.¹⁵ Em alguns casos, o mecanismo de polarização de spin¹⁶ foi utilizado para explicar este ordenamento.

Considerando as propriedades magnéticas de compostos puramente orgânicos na classe dos nitróxidos, o biradical *N,N'*-dioxi-1,3,5,7-tetrametil-2,6-diaza-adamantano é o exemplo mais interessante. A simetria imposta devido à geometria do composto leva a interações ferromagnéticas entre dois grupos NO ortogonais na mesma molécula. Na rede cristalina, cada grupo NO possui dois grupos NO vizinhos e a interação intermolecular também é de natureza ferromagnética. Isto resulta em uma ordem ferromagnética 3D na temperatura de Curie de 1,48 K. Este composto é até hoje o ferromagneto puramente orgânico massivo (*bulk*) de maior temperatura crítica.¹⁷

A família dos radicais orgânicos do tipo verdazil é composta por uma variedade de derivados que possuem estabilidade térmica maior que os do tipo nitróxido e nitronil-nitróxido. Neles a densidade de spin encontra-se deslocalizada nos quatro átomos de nitrogênio do anel heterocíclico.⁹ Interações ferromagnéticas no composto 3-(4-nitrofenil)-1,5,6-trifenilverdazil foram atribuídas a um empacotamento cristalino onde as moléculas não estão empilhadas exatamente umas sobre as outras, mas ligeiramente deslocadas, sendo o caminho para o acoplamento magnético feito através de interações intermoleculares do tipo $\pi\cdots\pi$ entre os anéis aromáticos.¹⁸ Medidas magnéticas e de calor específico mostraram que o composto 3-(4-clorofenil)-1,5-dimetil-6-tiooverdazil possui uma transição de fase em 0,67 K, sugerindo que uma interação de troca intermolecular entre vizinhos próximos é responsável pelo ordenamento magnético.¹⁹

Lahti e colaboradores descreveram a modulação do momento magnético de spin em radicais verdazil através da incidência de

radiação eletromagnética a 77 K. Um radical verdazil contendo um substituinte azido foi usado para gerar *in situ* outro radical formado pelo grupo nitreno, que possui mais dois elétrons desemparelhados, fazendo com que o momento magnético de spin total da molécula variasse de $S = 1/2$ para $S = 3/2$. Este exemplo mostra que a presença de certos substituintes nos radicais pode levar à obtenção de compostos que apresentem potencialidade para aplicação em dispositivos.²⁰

Radicais orgânicos do tipo tiazil têm sido vistos como promissores na obtenção de magnetos orgânicos com transição de fase em temperaturas mais elevadas.^{21,22} Medidas magnéticas revelaram que o derivado 3-cianobenzo-1,3,2-ditiazolilo apresenta uma transição de fase magneto-estrutural reversível a 250 K entre uma fase diamagnética, em baixa temperatura, e uma paramagnética em alta temperatura. A incorporação do grupo ciano na estrutura deste radical resultou em um empacotamento cristalino no qual as moléculas estão organizadas em lamelas, sendo as interações intermoleculares do tipo $\pi\cdots\pi$ responsáveis por esta organização. Quando a temperatura é diminuída ocorre um deslocamento dos planos lamelares, resultando em uma transição para o estado diamagnético, atribuída a um fenômeno conhecido como transição *spin Peierls*.²³

A variedade de compostos puramente orgânicos com propriedades magnéticas interessantes é grande. Entretanto, as temperaturas de ordenamento magnético são ainda muito baixas, o que limita as possibilidades de aplicações. Para vencer esta dificuldade, pesquisas nesta área estão sendo direcionadas para a preparação de moléculas orgânicas com alto valor de spin (polirradicais)²⁴ e síntese de compostos nos quais a inserção de grupamentos apropriados possa resultar em interações intermoleculares que favoreçam a ordem magnética. Esforços também vêm sendo feitos na organização destes compostos em superfícies para formação de novos materiais.⁵ Por outro lado, os radicais orgânicos também têm sido amplamente utilizados como blocos construtores de compostos magnéticos moleculares envolvendo metais de transição, como será discutido mais adiante.

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Nesta classe de compostos as espécies portadoras de momento magnético são íons de metais de transição do bloco *d* ou *f*. Os ligantes orgânicos diamagnéticos utilizados para se coordenarem a estes metais são escolhidos em função das propriedades desejadas, podendo ser obtidos monômeros, dímeros e trímeros ou complexos com dimensionalidades magnéticas maiores que zero, como cadeias, planos e sistemas tridimensionais. Na Figura 2 são apresentados alguns dos principais blocos construtores utilizados em magnetismo molecular. Ligantes que possuem mais de um sítio de coordenação funcionam como “pontes” através das quais são transmitidas as interações magnéticas. Outra característica desejável é que os ligantes mantenham uma distância curta entre os íons paramagnéticos, uma vez que a intensidade da interação diminui com a distância entre as espécies portadoras de momento magnético. Além disso, certos grupos como hidroxilas, aminas, halogênios e anéis aromáticos (interações do tipo $\pi\cdots\pi$) podem contribuir para a arquitetura dos complexos²⁵ e possibilitar interações intermoleculares relevantes para o comportamento magnético.

A utilização de blocos construtores versáteis como o $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$, onde opba é o ligante ortofenilenobis(oxamato)²⁶ permitiu a obtenção de compostos com diferentes dimensionalidades. Com o seu uso foi possível obter estruturas que variam desde monômeros até agregados moleculares, como mostrados na Figura 3. Por exemplo, pela sua reação com íons de manganês(II) na proporção 1:1, foi obtido um composto unidimensional²⁷ de fórmula $[\text{MnCu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot n\text{DMSO}$ (Figura 3a), que apresentou ordem magnética na temperatura de 5

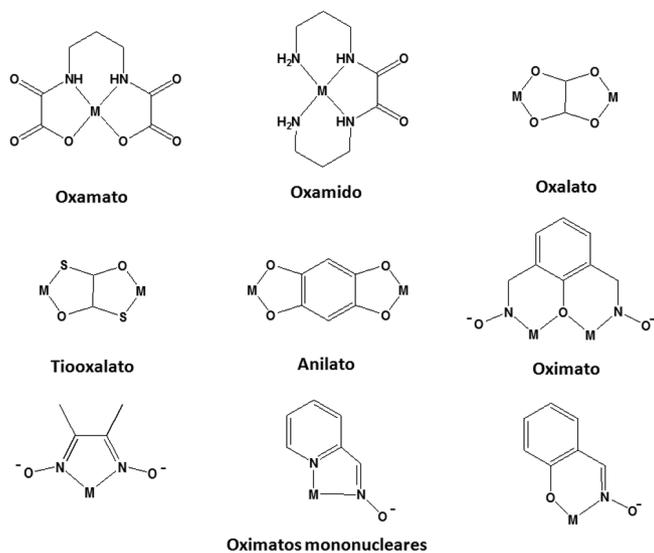


Figura 2. Alguns dos principais blocos construtores utilizados em magnetismo molecular

K. Substituindo-se manganês(II) por cobalto(II), foi obtida a cadeia $[\text{CoCu}(\text{opba})(\text{DMSO})_3]_n$, que apresentou sinergia entre propriedades magnéticas e ópticas.²⁸ Em um procedimento sintético no qual a proporção entre $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ e os íons de metais de transição foi de 3:2, foram obtidos compostos bidimensionais (Figura 3b) com interações magnéticas entre cobre(II)-manganês(II),²⁹ cobre(II)-ferro(II)³⁰ e cobre(II)-cobalto(II).³¹ A temperatura de transição da fase paramagnética para a fase ordenada ferrimagnética nestes compostos varia entre 12 e 40 K.

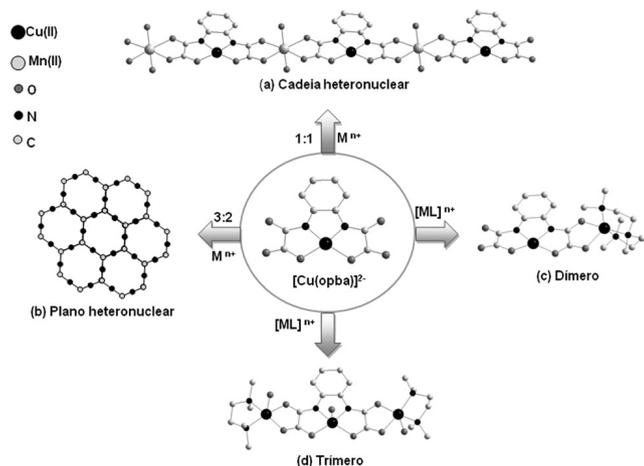


Figura 3. Versatilidade do bloco construtor $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$

Outra metodologia bastante explorada é a de “complexos como ligantes”, ou seja, utilização de complexos nos quais a esfera de coordenação está parcialmente preenchida por ligantes pouco lábeis. Neste caso, pode-se controlar a nuclearidade dos complexos com a utilização de um ligante fechador. Esta metodologia favorece a formação de dímeros³² (Figura 3c) e trímeros³³ (Figura 3d).

O uso de tris(oxalato)metalatos, $[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, onde $\text{M}^{\text{III}} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ru}$, representa outra estratégia interessante para obtenção de complexos homo- ou heterometálicos. A reação destes blocos construtores com cátions orgânicos ou inorgânicos resulta em diferentes tipos de estruturas, variando de espécies com poucos centros metáli-

cos em interação até estruturas poliméricas. Além disto, a utilização destes blocos permitiu a obtenção de compostos com associação de propriedades ferromagnéticas e condutoras, como é o caso dos compostos de fórmula geral $[\text{D}]_x[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ($2.5 < x < 3$), onde $\text{D} =$ cátion orgânico. Estes compostos apresentaram condutividade elétrica variando entre 1 e 200 S cm^{-1} à temperatura ambiente em função da composição.³⁴

A família dos análogos do Azul da Prússia é outra classe de grande importância na área. Estes compostos de fórmula geral $\text{C}_n\text{A}_k[\text{B}(\text{CN})_6]_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde A e B são metais de transição e C é um metal monovalente, apresentam uma estrutura na qual o cianeto está coordenado em ponte aos íons de metais de transição. Como a distância que separa os íons paramagnéticos é pequena, a interação é forte e se propaga nas três direções. Sendo assim, estes compostos podem apresentar ordenamento magnético de longo alcance próximo à temperatura ambiente. Já foram também sintetizados complexos de vanádio(II) e cromo(III) que resultaram em dispositivos fotomagnéticos.³⁵

A busca por compostos magnéticos moleculares utilizando como estratégia a síntese de complexos, nos quais dois ou mais íons de metais de transição interagem magneticamente através de um ligante diamagnético, iniciou-se tendo como principal objetivo a obtenção de materiais que apresentassem ordem magnética a temperaturas altas. Atualmente, o que se observa é uma busca por materiais que apresentem sinergia entre propriedades. O interesse é obter materiais moleculares que apresentem características antes presentes somente em materiais inorgânicos, associando ordem magnética a propriedades como condutividade elétrica, como mostrado anteriormente.²

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO CONTENDO RADICAIS ORGÂNICOS COMO LIGANTES

A combinação de radicais orgânicos e complexos contendo metais do bloco *d e f* resulta em compostos de coordenação com uma grande diversidade de estruturas cristalinas e propriedades magnéticas.³⁶ Os radicais mais utilizados são os do tipo nitronil-nitróxido, semiquinona, tetracianoquinodimetano (TCNQ) e tetracianoetileno (TCNE).³⁷

Também dentro desta estratégia o bloco $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$ mostra a sua versatilidade. Utilizando-se radicais do tipo nitronil-nitróxido foram obtidos compostos de fórmula $\text{Rad}_2\text{M}_2[\text{Cu}(\text{opba})_3]\text{S}$, onde Rad é um radical catiônico, M é um íon de metal de transição e S são moléculas de solvente. Nestes complexos, o íon M encontra-se em uma geometria octaédrica e se coordena a três unidades $[\text{Cu}(\text{opba})]^{2-}$, formando planos como mostrado na Figura 3b. Estes compostos podem apresentar estruturas de dois tipos: bidimensionais³⁸ ou tridimensionais.³⁹ No primeiro caso, o radical catiônico está entre os planos empilhados. No composto tridimensional, quando $\text{M} =$ manganês(II) e Rad é o radical 2-(4-*N*-etilpiridina)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido, os íons de manganês e cobre estão contidos em planos quase ortogonais, formando duas sub-redes entrelaçadas ligadas entre si pelos radicais orgânicos coordenados aos íons de cobre. Este composto apresenta característica de ferrimagneto com temperatura de transição de 22 K e um campo coercitivo de cerca de 10 Oe a 6,0 K, ou seja, pode ser classificado como um magneto macio. Um composto isoestrutural,⁴⁰ onde $\text{M} =$ cobalto(II) e Rad = 2-(4-*N*-etilpiridina)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido, apresentou o valor mais elevado de campo coercitivo já encontrado em um magneto molecular, 24 kOe a 6,0 K, sendo assim um magneto muito duro.

Seguindo a mesma abordagem, os radicais do tipo nitronil-nitróxido também podem ser utilizados como blocos construtores em reações com complexos contendo ligantes β -dicetonato.⁴¹ Diversos compostos foram obtidos, por exemplo, cadeias,⁴² trímeros⁴³ e agregados moleculares (*clusters*).⁴⁴ Outra motivação para a síntese destes sistemas surgiu com a descrição do primeiro composto mo-

lecular com propriedades análogas às de nanofios magnéticos. O complexo $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})]_n$, onde NITPhOMe é o radical 2-(4-metoxifenil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido e hfac o ligante hexafluoracetilacetato mostra um comportamento que passou a ser conhecido como *Single Chain Magnet* (SCM), que apresenta interações fortes ao longo da cadeia e interações magnéticas desprezíveis entre as cadeias.⁴⁵ O interesse neste comportamento é devido à existência de histerese magnética e à potencialidade de aplicação na construção de dispositivos de armazenamento de informação.⁴⁶ A presença de grupos CF_3 é um pré-requisito essencial para a formação de estruturas estendidas unidimensionais, uma vez que eles aumentam a acidez do centro metálico, favorecendo a coordenação dos radicais do tipo nitronil-nitróxido. No entanto, a introdução de diferentes substituintes no ligante β -dicetonato pode modificar as interações intermoleculares, proporcionando outro parâmetro importante para o controle de propriedades.⁴⁷ Na cadeia $[\text{Cu}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})]_n$, onde Phtfac = 4,4,4-trifluoro-1-fenilbutano-1,3-diona e NITpPy = 4-piridil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido, o radical está coordenado tanto pelo nitrogênio do anel piridínico quanto pelo oxigênio, levando a sítios de cobre(II) não equivalentes, como mostra a Figura 4. Esta cadeia apresenta uma topologia de spin não usual com a presença de dois tipos de interações magnéticas metal-radical.

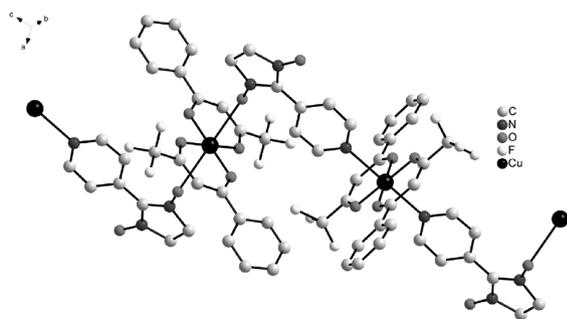


Figura 4. Cadeia $[\text{Cu}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})]_n$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização

Outra metodologia, também muito explorada nos últimos anos, é a coordenação de metais de transição a ligantes dioxoleno.⁴⁸ Uma particularidade dos derivados do dioxoleno é que eles podem existir em vários estados de oxidação quando coordenados a íons metálicos.⁴⁹ Estes estados podem ser resumidos como o estado catecolato (dinegativo), o estado semiquinona (mononegativo com um elétron desemparelhado) e, finalmente, o estado quinona (neutro).⁵⁰ Utilizando estes ligantes foram obtidos compostos⁵¹ onde um estímulo externo permite transferência de elétrons do ligante para o metal ou vice-versa.⁵²

Ligantes derivados do dioxoleno contendo mais de um sítio de coordenação também têm sido explorados. Um exemplo é o ligante *N,N'*-bis(3,5-di-*tert*-butil-2-hidroxifenil)-1,3-fenilenodiamina. Complexos de fórmula geral M_2L_3 foram obtidos a partir deste ligante e estudos mostraram que, além das propriedades magnéticas,⁵³ eles podem apresentar atividade catalítica.⁵⁴

Inúmeros sistemas interessantes já foram sintetizados e grandes avanços têm sido feitos no projeto, síntese e estudo de materiais contendo radicais orgânicos e compostos de coordenação. O tema continua atraindo muito interesse, principalmente devido à possibilidade de obtenção de sistemas magnéticos unidimensionais que apresentem histerese magnética.

COMPOSTOS COM MULTIESTABILIDADE MAGNÉTICA

Outra classe de materiais magnéticos moleculares de interesse são

os compostos magneticamente multiestáveis, ou seja, aqueles que podem existir em mais de um estado eletronicamente estável. A mudança de estado pode ser obtida por um estímulo externo (campo magnético, temperatura, pressão ou luz). Dependendo da natureza dos portadores do momento magnético de spin, o fenômeno envolvido pode ser uma transição de spin (*spin crossover*) localizada sobre um íon de metal de transição, uma transferência eletrônica envolvendo íons de metais de transição ou entre íons de metais de transição e radicais orgânicos.

O fenômeno de transição de spin (TS)⁵⁵ é observado em complexos de metais da primeira série de transição com configuração eletrônica $[\text{Ar}]3d^4-3d^7$, onde a diferença de energia entre os estados de spin baixo e spin alto é pequena. Os processos que ocorrem em um intervalo grande de temperatura são normalmente observados em complexos de caráter monomérico, nos quais as interações intermoleculares são fracas. Já as TS abruptas ocorrem geralmente em compostos de coordenação na forma de cadeias, planos ou sistemas tridimensionais. Em alguns compostos, além da transição ser abrupta, observa-se uma histerese térmica (efeito de memória). A histerese é consequência da cooperatividade^{55,56} entre os centros portadores de momento magnético. Outros fatores como as interações intra e/ou intermoleculares e a rigidez do ligante têm grande importância para a explicação do fenômeno.⁵⁷ Além dos processos de TS em função da temperatura, alguns compostos também podem exibir transição de spin induzida pela incidência de radiação eletromagnética, fenômeno este conhecido como LIESST (*Light-Induced Excited Spin-State Trapping*). O primeiro exemplo deste processo, no estado sólido, foi observado no complexo $[\text{Fe}(\text{1-propiltetrazol})_6](\text{BF}_4)_3$. A cor do composto⁵⁸ muda de roxo para branco quando irradiado com luz de comprimento de onda de 515 nm abaixo de 50 K.

Outro fenômeno que pode ser explorado para obtenção de compostos multiestáveis é o tautomerismo de valência, que envolve a transferência eletrônica entre o íon de metal de transição e um ligante orgânico.⁵⁹ Este processo pode ser observado em complexos de metais de transição contendo radicais do tipo fenoxil ou semiquinona.⁶⁰ A transição pode ocorrer com a variação da temperatura⁶¹ e diversos fatores podem influenciar a faixa de temperatura na qual ocorre a transferência de elétrons. De fato, como o fenômeno é acompanhado por mudanças estruturais nas vizinhanças do íon metálico um aumento da pressão,⁶² por exemplo, aumenta a rigidez do sistema e como consequência a energia necessária para que a transição ocorra se torna maior. A radiação eletromagnética⁶³ também foi utilizada em alguns casos para induzir transferência de elétrons do ligante para um íon metálico a baixas temperaturas. Um exemplo é o composto $[\text{Co}(\text{cth})_2(\text{d}h\text{bq})](\text{PF}_6)_3$, onde cth é o ligante ancilar 1,4,8,11-tetra-azaciotetradecano, d**h**bq é a 3,5-di-*tert*-butilbenzoquinona. O estudo de suas propriedades magnéticas revelou uma transição magnética a uma temperatura de aproximadamente 180 K. Esta transição pode ser explicada em termos de transferência de um elétron do cobalto(II) para a quinona, o que resulta em uma mudança no estado de oxidação de cobalto(II) para cobalto(III). Irradiando-se o composto à temperatura de 10 K com luz de comprimento de onda entre 647 e 676 nm, o oposto ocorre, sendo o processo totalmente reversível para temperaturas acima de 50 K.

Um dos interesses para aplicação dos sistemas que exibem multiestabilidade magnética reside no fato de que alguns compostos apresentam mudança brusca de coloração associada às mudanças nas propriedades eletrônicas e magnéticas. Além disso, a busca por complexos que contenham mais de um íon metálico é estimulada pela possibilidade de síntese de novos materiais para dispositivos de memória molecular, pois a princípio podem apresentar, não somente dois, mas sim três ou quatro estados estáveis dentro de uma mesma molécula.^{46,64}

MAGNETOS DE UMA MOLÉCULA

Um dos sistemas que tem despertado especial interesse nos

últimos anos são os magnetos de uma molécula (*Single Molecule Magnet* - SMM).^{65,66} Nestes compostos, uma molécula contendo vários portadores de spins que interagem entre si está distante das outras moléculas da rede cristalina, sendo a interação magnética entre elas desprezível. Já as interações intramoleculares são responsáveis por um ordenamento a baixas temperaturas, que resulta em um spin total alto e um comportamento semelhante a uma partícula magnética nanoscópica, comportando-se como um verdadeiro nanomagneto molecular. O ordenamento destas moléculas na rede cristalina resulta em nanomagnetos idênticos e iso-orientados, o que permitiu desvendar seu comportamento a partir de medidas em monocristais macroscópicos. Estes compostos têm sido vistos como promissores para um grande avanço no processo de miniaturização dos elementos de memória magnética, devido à possibilidade de se estocar informações em escala molecular, uma vez que exibem ciclos de histerese como observados em magnetos clássicos.^{1,4} Além disto, tais moléculas têm atraído a atenção de pesquisadores devido às suas propriedades magnéticas únicas como a relaxação lenta da magnetização⁶⁷ e efeitos quânticos mesoscópicos, como o tunelamento quântico da magnetização.⁶⁵ Dentre as metodologias de síntese mais utilizadas para a obtenção de SMM pode-se citar o uso de blocos de construção pré-formados,⁶⁸ a utilização de polioxometalatos,⁶⁹ síntese solvotérmica,⁷⁰ agregação reductiva⁷¹ e efeito *template*.⁷²

O primeiro e mais estudado SMM, obtido por Lis⁷³ em 1980, é o composto de fórmula molecular $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, conhecido como Mn12Ac (Figura 5a). Na molécula íons de manganês(III) e manganês(IV) estão ligados por pontes oxo e acetato. Observa-se um maior comprimento de ligação entre o íon manganês(III) e os átomos dos ligantes que ocupam as posições axiais, característico da presença de distorções de Jahn-Teller, o que contribui para a alta anisotropia magnética.⁷⁴ O acoplamento magnético intramolecular entre os íons de manganês(III) e manganês(IV) resulta em um momento magnético de spin total S igual a 10, no estado fundamental.⁷⁵ Em baixas temperaturas o momento magnético de spin resultante encontra uma barreira energética de reorientação de sua direção, por isso a relaxação entre os níveis de energia compreendidos entre $+S$ e $-S$ é muito lenta,⁷⁶ chegando a ser da ordem de anos a temperaturas em torno de 2 K. A magnetização fica bloqueada e por isto se observa histerese magnética semelhante à apresentada por nanopartículas magnéticas. Acima de 3 K, a chamada temperatura de bloqueio,^{67,77} a histerese deixa de existir e as moléculas se comportam como superparamagnetos. Abaixo de 3 K, a curva de histerese apresenta degraus, como pode ser observado na Figura 6, os quais foram atribuídos ao fenômeno do tunelamento quântico da magnetização, onde o momento magnético de spin atravessa a barreira de potencial entre diferentes estados de S_z . Este processo pode ser ativado termicamente, ocorrendo entre os estados com $S_z < 10$, através do chamado tunelamento quântico termicamente ativado.

Outro SMM que despertou grande interesse foi o composto octanuclear de íons de ferro(III), de fórmula molecular $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]\text{Br}_8 - \text{Fe}8$ (Figura 5b), onde tacn é o ligante 1,4,7-triazociclononano. Este agregado molecular foi sintetizado na primeira metade da década de 1980.⁷⁸ Devido a sua simetria com anisotropia magnética romboédrica, além da uniaxial, apresentou, claramente, a transição de um regime onde o tunelamento quântico ocorre por ativação térmica para outro onde o tunelamento quântico é puro abaixo de 0,4 K.⁷⁹

Devido às interessantes propriedades magnéticas exibidas pelo agregado molecular Fe8, a busca por compostos contendo íons de ferro(III) que apresentem comportamento de SMM foi intensificada. Uma das estratégias de síntese utilizada baseou-se na reação de íons de ferro(III), ligantes do tipo β -dicetonato e alcóxidos.⁸⁰ Um exemplo recente é o composto $[\text{Fe}_4(\text{OME})_6(\text{dmp})_6] - \text{Fe}4$, onde dmp

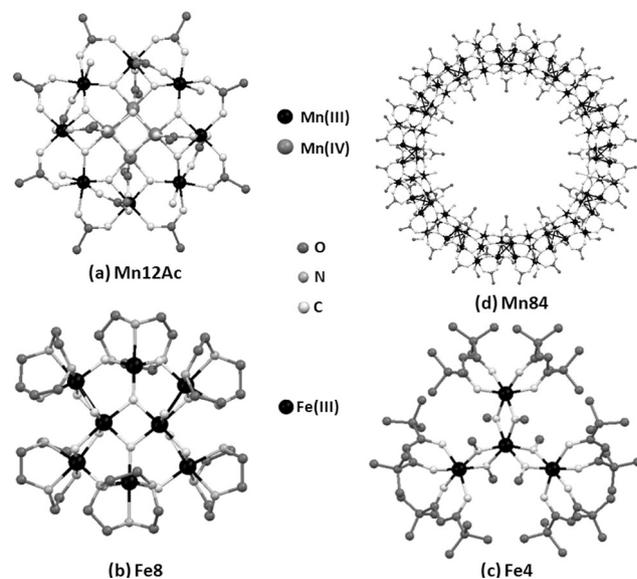


Figura 5. Exemplos de magnetos de uma única molécula (SMM). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização

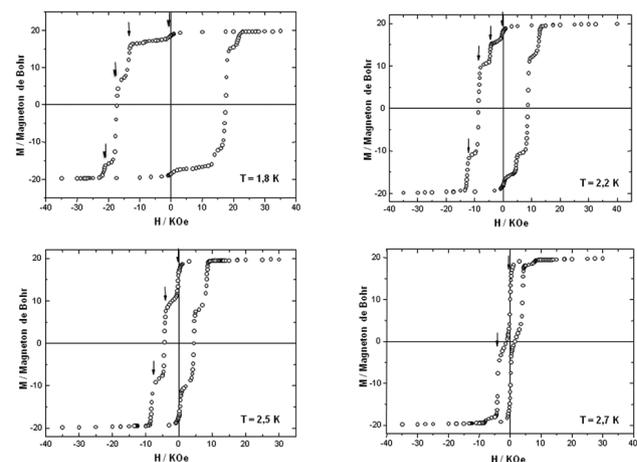


Figura 6. Ciclos de histerese para um monocristal de Mn12Ac para temperaturas menores que a de bloqueamento ($T_b = 3\text{K}$). As setas indicam os degraus associados ao fenômeno do tunelamento quântico da magnetização

é a dicetona 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona, que apresenta um momento magnético de spin resultante igual a 5 (Figura 5c) e relaxação lenta da magnetização abaixo de 1 K. Embora a temperatura de bloqueio para este SMM seja baixa, seu diferencial está na sua estabilidade em solução, o que possibilita a síntese de derivados por meio da substituição das pontes metóxido por ligantes contendo a função éter, permitindo a deposição em superfície.⁸¹

A partir da descoberta destas propriedades dos nanomagnetos moleculares, o grande desafio tem sido a obtenção de agregados moleculares com maior número de centros metálicos, maior momento magnético de spin resultante e maior temperatura de bloqueio, o que permitiria a aplicação destes compostos em dispositivos de armazenamento de informação a temperaturas mais acessíveis.⁸² Para alcançar estes objetivos, modificações estruturais foram feitas no Mn12Ac com a substituição de ligantes acetato por outros ligantes contendo o grupo carboxilato, gerando uma série de derivados⁸³ de fórmula molecular geral $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot \text{S}$, onde R é um substituinte orgânico, x é o número de moléculas coordenadas e S o solvente de cristalização. Pode-se ainda alterar o momento magnético de spin total com a redu-

ção de um ou mais átomos de manganês(III) a manganês(II), através do emprego de um agente redutor moderado.⁸⁴ Estratégias de síntese chamadas de agregação redutiva permitiram a obtenção de moléculas com até 84 íons de manganês, que é o maior SMM sintetizado até o momento (Figura 5d).⁸⁵ Embora este seja o maior SMM sintetizado, o recorde atual de momento magnético de spin, $S=83/2$, foi descrito por Powell e colaboradores para o composto chamado de Mn19, de fórmula $[\text{Mn}_{19}(\mu^4\text{-O})_8(\mu^3,\eta^1\text{-N}_3)_8(\text{HL})_{12}(\text{MeCN})_6]\text{Cl}_2 \cdot 10\text{MeOH} \cdot \text{MeCN}$, onde $\text{HL} = 2,6\text{-bis}(\text{hidroximetil})\text{-4-metilfenol}$.⁸⁶

Recentemente foi descrita uma família de agregados hexanucleares de manganês(III) com comportamento de SMM, de fórmula molecular geral $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{R-sao})_6(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{S})_{4,6}]$, onde $\text{sao} = \text{salicilaldoxima}$, $\text{R} = \text{H, Me, Et, Ph}$ e $\text{S} = \text{moléculas de solvente}$. Pequenas mudanças estruturais nos grupos substituintes influenciam o spin do estado fundamental, que pode variar de $S = 0$ até $S = 12$. Um desses compostos, o $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{H-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{EtOH})_4]$, é atualmente o SMM que apresenta a maior barreira de energia de anisotropia (86 K) e, conseqüentemente, a maior temperatura de bloqueio (4,5 K).⁸⁷

O emprego de blocos construtores contendo íons metálicos do bloco f tem sido visto como outra interessante via para a síntese de SMM.⁸⁸ A principal justificativa para aplicação desses íons reside no fato de que eles apresentam um elevado momento angular orbital e um forte acoplamento spin-órbita, resultando em uma elevada anisotropia magnética uniaxial.^{89,90} Foram descritos ainda SMM heterometálicos,⁹¹ formados concomitantemente por íons metálicos do bloco d e f .

Organização de magnetos de uma molécula em superfícies

Um dos caminhos para a aplicação de materiais magnéticos moleculares é a organização destes em superfície. No caso dos SMM, as principais metodologias utilizadas para a deposição são: i) deposição em superfície pré-funcionalizada de Au(111); ii) estruturação em superfícies poliméricas e, iii) filmes de Langmuir-Blodgett (LB).

Derivados de Mn12 contendo ligantes carboxilatos com grupo tioéter terminal ($-\text{SCH}_3$) foram sintetizados e depositados em superfícies de Au(111) por quimissorção.⁹² Naitabdi e colaboradores⁹³ utilizaram o ácido 1,16-mercapto-hexadecanoico como agente funcionalizador do substrato de ouro, resultando em uma superfície uniforme. Nesta superfície, átomos de enxofre da molécula funcionalizadora encontram-se ligados fortemente ao Au(111), enquanto os grupos carboxilatos permanecem livres, aos quais é possível ancorar SMM da família do Mn12. O composto escolhido para a deposição foi o $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{tBuCO}_2)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Mn12Piv16), onde Piv = 2-*terc*-butiletanoato. O método é baseado no deslocamento de equilíbrio químico de troca dos ligantes do Mn12Piv com as moléculas que funcionalizam a superfície. Imagens de microscopia de varredura por tunelamento (STM) mostraram a presença de monocamadas organizadas do composto, com uma distância intermolecular de 20 nm. Entretanto, o filme não manteve as propriedades magnéticas originais do SMM. Uma variação da técnica descrita acima se baseia no ancoramento do SMM por interações eletrostáticas com a superfície.⁹⁴ Para isso foram sintetizados compostos contendo o grupo funcional amina quaternária, o que confere carga positiva ao composto, sendo este depositado em uma superfície de ouro pré-funcionalizada carregada negativamente. A principal característica desta superfície é a distribuição uniforme dos SMM e a ausência de aglomerados devido à repulsão eletrostática.

Superfícies de ouro contendo derivados do Fe4 estruturalmente modificados também têm sido estudadas com sucesso.⁹⁵ As medidas magnéticas mostraram a conservação de propriedades magnéticas como ciclo de histerese, relaxação lenta da magnetização e tunelamento quântico. Estes resultados abrem caminho para a possibilidade de se estocar informações magnéticas neste tipo de SMM depositado em superfícies de ouro.

Através da deposição de SMM em matrizes poliméricas é possível a obtenção de materiais com sinergia de propriedades magnéticas, reológicas, elétricas e/ou mecânicas.⁹⁶ Larionova e colaboradores⁹⁷ sintetizaram um novo complexo de Mn12 funcionalizado com ligantes carboxilatos do tipo metacrilato para obter copolímeros híbridos e filmes poliméricos dopados. A caracterização magnética destes filmes mostrou que existe uma orientação preferencial das moléculas na superfície frente à aplicação de um campo magnético, o que pode ser importante para a obtenção de novos materiais visando o desenvolvimento de dispositivos.

A técnica de Langmuir-Blodgett (LB) para a fabricação de filmes organizados contendo SMM vem sendo muito utilizada pelo fato de não ser necessária a troca de ligantes no composto, podendo ser característica fundamental para a manutenção de propriedades magnéticas. Os magnetos de uma molécula Mn12Ac e Mn12Bz (Bz = benzoato) foram utilizados na preparação deste filmes.⁹⁸ O substrato escolhido para a formação do filme híbrido foi o ácido docosanoico ($\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$). Em baixas concentrações, agregados moleculares isolados ou monocamadas parciais foram obtidos, enquanto que em concentrações mais elevadas, estruturas lamelares são favorecidas. O estudo magnético revelou uma orientação preferencial dos agregados moleculares nas monocamadas e relaxação lenta da magnetização.⁹⁹

A organização de SMM em superfícies ainda é um desafio, pois na maioria dos casos, se observou que os materiais formados não conservam as propriedades magnéticas dos compostos de origem. Vencer as dificuldades observadas tem motivado pesquisadores a estudar a síntese de novos SMM, buscando compostos que sejam estáveis após a deposição, e o desenvolvimento de novas metodologias para organização destes em superfície.

Perspectivas de aplicação de SMM

A descoberta de histerese magnética de origem molecular no Mn12Ac fez com que muitos pesquisadores sonhassem com a possibilidade de se estocar informações magnéticas em uma molécula. Por esse motivo, inúmeros esforços foram e têm sido feitos para aumentar a temperatura de bloqueio, seja pelo aumento do momento magnético de spin resultante ou pelo aumento da anisotropia magnética. Ao mesmo tempo, a deposição destes compostos em superfícies vem despertando cada vez mais o interesse dos pesquisadores.

Uma perspectiva de aplicação de SMM é na área emergente chamada de spintrônica molecular. Esta é baseada em fenômenos de transporte de carga (corrente elétrica) junto com a manipulação do grau de liberdade de spin em dispositivos eletrônicos contendo uma ou mais moléculas.¹⁰⁰ Sistemas desta classe exploram o fato da corrente elétrica ser composta por duas componentes transportadoras: *spin-up* e *spin-down*, que transmitem informações codificadas e interagem diferentemente, dependendo do estado de magnetização, com o meio em que passam. Compostos da classe dos SMM são particularmente interessantes para a utilização nesta área, devido ao alto valor de spin das moléculas.

Outra área que tem despertado muita atenção é a aplicação de magnetos moleculares em informação quântica. Algoritmos baseados nas propriedades do Mn12Ac já foram propostos, assim como a existência de estados quanticamente emaranhados.¹⁰¹ Um grande esforço tem sido feito no desenvolvimento da tecnologia de manipulação de spins, como a técnica de ressonância paramagnética eletrônica pulsada, para aplicação futura em dispositivos para computação quântica.⁴

CONCLUSÃO

O interesse pela investigação dos compostos magnéticos moleculares tem sido motivado pela necessidade de uma melhor compre-

ensão dos princípios fundamentais que governam o comportamento magnético, em especial, quando passamos de moléculas isoladas para sólidos tridimensionais, bem como, mais recentemente, pelo interesse na obtenção de novos materiais nanoestruturados. A flexibilidade da química molecular possibilita a síntese de uma grande variedade de sistemas que podem apresentar comportamento magnético de dímeros, trímeros, cadeias, agregados moleculares com propriedade de SMM, cadeias apresentando histerese magnética até sistemas que apresentam propriedades fotomagnéticas e magnetorresistivas. A necessidade futura de novas tecnologias e dispositivos na escala molecular é atualmente a principal força motriz para a expansão da área de magnetismo molecular na direção da eletrônica molecular e da computação quântica.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, FAPERJ e ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- Coronado, E.; Dunbar, K. R.; *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5047.
- Coronado, E.; Gatteschi, D.; *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2513; Bencini, A.; *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3820.
- Leuenberger, M. N.; Loss, D.; *Nature* **2001**, *410*, 789; Wernsdorfer, W.; *Nature* **2007**, *6*, 174.
- Robertson, C. M.; Leitch, A. A.; Cvrkalj, K.; Reed, R. W.; Myles, D. J. T.; Dube, P. A.; Oakley, R. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8414.
- Veciana, J.; Amabilino, D. B. Em *Magnetism: Molecules to Materials: Molecule-Based Materials*; Miller, J. S.; Drillon, M., eds.; Wiley-VCH: Alemanha, 2002, cap. 1.
- Tamura, M.; Nakazawa, Y.; Shiomi, D.; Nozawa, K.; Hosokoshi, Y.; Ishikawa, M.; Takahashi, M.; Kinoshita, M.; *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 401.
- Heisenberg, W.; *Z. Phys.* **1928**, *49*, 613.
- Chiarelli, R.; Novak, M. A.; Rassat, A.; Dromzee, Y.; Jeannin, Y.; Tholence, J. L.; *Phys. Scr.* **1993**, *T49*, 706; Rajca, A.; Wongsriratanakul, J.; Rajca, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6608.
- Koivisto, B. D.; Hicks, R. G.; *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2612; Alberola, A.; Coronado, E.; Gimenez-Saiz, C.; Gomez-Garcia, C. J.; Romero, F. M.; Tarazon, A.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 389; Sorai, M.; Nakano, M.; Miyazaki, Y.; *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 9761.
- Nakatsujii, S.; Morimoto, H.; Anzai, H.; Kawashima, J.; Maeda, K.; Mito, M.; Takeda, K.; *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *296*, 159; Mito, M.; Kawae, T.; Hosokoshi, Y.; Inoue, K.; Kinoshita, M.; Takeda, K.; *Solid State Commun.* **1999**, *111*, 607; Mito, M.; Deguchi, H.; Tanimoto, T.; Kawae, T.; Nakatsujii, S.; Morimoto, H.; Anzai, H.; Nakao, H.; Murakami, Y.; Takeda, K.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *67*, 024427.
- Wada, N.; Kobayashi, T.; Yano, H.; Okuno, T.; Yamaguchi, A.; Awaga, K.; *J. Phys. Soc. Jpn.* **1997**, *66*, 961.
- Nakatsujii, S.; Saiga, M.; Haga, N.; Naito, A.; Hirayama, T.; Nakagawa, M.; Oda, Y.; Anzai, H.; Suzuki, K.; Enoki, T.; Mito, M.; Takeda, K.; *New J. Chem.* **1998**, *22*, 275.
- Togashi, K.; Imachi, R.; Tomioka, K.; Tsuboi, H.; Ishida, T.; Nogami, T.; Takeda, N.; Ishikawa, M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2821.
- Tomioka, K.; Ishida, T.; Nogami, T.; Iwamura, H.; *Chem. Lett.* **1993**, 625; Tomioka, K.; Ishida, T.; Nogami, T.; Iwamura, H.; Mitsubori, S.-I.; *Chem. Lett.* **1993**, 1239.
- Tomioka, K.; Ishida, T.; Nogami, T.; Iwamura, H.; Yoshikawa, H.; Yasui, M.; Iwasaki, F.; Takeda, N.; Ishikawa, M.; *Chem. Lett.* **1994**, 29; Ishida, T.; Nogami, T.; Iwamura, H.; Yoshikawa, H.; Tsuboi, H.; Yasui, M.; Iwasaki, F.; Takeda, N.; Ishikawa, M.; *Chem. Lett.* **1994**, 919; Ishida, T.; Nogami, T.; Iwamura, H.; Yoshikawa, H.; Tsuboi, H.; Yasui, M.; Iwasaki, F.; Takeda, N.; Ishikawa, M.; Yamamoto, H.; *Chem. Lett.* **1995**, 635.
- McConnell, H. M.; *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1910.
- Chiarelli, R.; Novak, M. A.; Rassat, A.; Tholence, J. L.; *Nature* **1993**, *363*, 147.
- Allemand, P.-M.; Srdanov, G.; Wudl, F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9391.
- Takeda, K.; Konishi, K.; Hitaka, M.; Nedachi, K.; Mukai, K.; *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *140*, 1635.
- Serwinski, P. R.; Esat, B.; Lahti, P. M.; Liao, Y.; Walton, R.; Lan, J.; *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5247.
- Fujita, W.; Awaga, K.; Nakazawa, Y.; Saito, K.; Sorai, M.; *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *352*, 348.
- Palacio, F.; Castro, M.; Antorrena, G.; Burriel, R.; Ritter, C.; Bricklebank, N.; Rawson, J.; Smith, J. N. B.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *306*, 293.
- Alberola, A.; Collis, R. J.; Humphrey, S. M.; Less, R. J.; Rawson, J. M.; *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1903.
- Rajca, A.; Wongsriratanakul, J.; Rajca, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6608.
- Blake, A. J.; Champness, N. R.; Li, P. H. W.-S.; Withersby, M. A.; Schröder, M.; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *183*, 117; Marin, G.; Andruh, M.; Madalan, A. M.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Champness, N. R.; Schöder, M.; *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 964.
- Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6738.
- Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Ouahab, L.; Le Berre, F.; Codjovi, E.; Kahn, O.; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5687.
- Pereira, C. L. M.; Doriguetto, A. C.; Konzen, C.; Meira-Belo, L. C.; Leitao, U. A.; Fernandes, N. G.; Mascarenhas, Y. P.; Ellena, J.; Brandl, A. L.; Knobel, M.; Stumpf, H. O.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 5018.
- Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J.-P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6738; Cador, O.; Price, D.; Larinova, J.; Mathonière, C.; Kahn, O.; Yakhmi, J. V.; *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1263; Dias, M. C.; Knobel, M.; Stumpf, H. O.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *226*, 1961.
- Vaz, M. G. F.; Ardisson, J. D.; Stumpf, H. O.; Macedo, W. A. A.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *226*, 2028.
- Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Michaut, C.; Kahn, O.; Renard, J.-P.; Ouahab, L.; *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 257; Pereira, C. L. M.; Pedroso, E. F.; Novak, M. A.; Brandl, A. L.; Knobel, M.; Stumpf, H. O.; *Polyhedron* **2003**, *22*, 2387.
- Unamuno, I.; Gutierrez-Zorrilla, J. M.; Luque, A.; Roman, P.; Lezama, L.; Calvo, R.; Rojo, T.; *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6452; Gao, E.-Q.; Tang, J.-K.; Liao, D.-Z.; Jiang, Z.-H.; Yan, S.-P.; Wang, G.-L.; *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3134; Liu, H.; Tian, J.-L.; Gu, W.; Kou, Y.-Y.; Feng, L.; Ma, X.-F.; Li, D.-D.; Yan, S.-P.; Liao, D.-Z.; *J. Coord. Chem.* **2008**, *61*, 1804; Ruffer, T.; Brauer, B.; Meva, F. E.; Sorace, L.; *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 563.
- Tercero, J.; Dias, C.; Fallah, M. S.; Ribas, J.; *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3077.
- Coronado, E.; Galan-Mascaros, J. R.; Gomez-Garcia, C. J.; Laukhin, V.; *Nature* **2000**, *408*, 447; Galan-Mascaros, J. R.; Coronado, E.; *C. R. Chim.* **2008**, *11*, 1110; Coronado, E.; Galan-Mascaros, J. R.; Marti-Gastaldo, C.; *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2143.
- Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahès, R.; Veillet, P.; Verdager, M.; *Nature* **1995**, *378*, 701; Holmes, S. M.; Girolami, G. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5593; Verdager, M.; Villain, F.; Ouahès, R.; Galvez, N.; Garde, R.; Keller, G.; Tournilhac, F.; *Polyhedron* **2005**, *24*, 2906.
- Maspoch, D.; Domingo, N.; Ruiz-Molina, D.; Wurst, K.; Vaughan, G.; Tejada, J.; Rovira, C.; Veciana, J.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1828; Numata, Y.; Inoue, K.; Baranov, N.; Kurmoo, M.; Kikuchi, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9902.
- Vostrikova, K. E.; *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1409.
- Vaz, M. G. F.; Pedroso, E.; Speziali, N. L.; Novak, M. A.; Alcantara, A. F. C.; Stumpf, H. O.; *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *326*, 65.
- Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Kahn, O.; Ouahab, L.; Grandjean, D.; *Science* **1993**, *261*, 447; Stumpf, H. O.; Pei, Y.; Michaut, C.; Kahn, O.; Renard, J. P.; Ouahab, L.; *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 257; Cador, O.; Vaz, M. G. F.; Stumpf, H. O.; Mathoniere, C.; Kahn, O.; *Synth. Met.* **2001**, *122*, 559.

40. Vaz, M. G. F.; Pinheiro, L. M. M.; Stumpf, H. O.; Alcantara, A. F. C.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Cador, O.; Mathoniere, C.; Kahn, O.; *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1486.
41. Okada, K.; Beppu, S.; Tanaka, K.; Kuratsu, M.; Furuichi, K.; Kozaki, M.; Suzuki, S.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Kitagawa, Y.; Yamaguchi, K.; *Chem. Commun.* **2007**, *24*, 2485; Kalisz, M.; Novak, M. A.; Pinheiro, C. B.; Florencio, A. S.; Chapuis, G.; Caneschi, A.; Vaz, M. G. F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 916; Kaizaki, S.; Yamauchi, T.; *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 649.
42. Bernot, K.; Bogani, L.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7947; Bernot, K.; Bogani, L.; Sessoli, R.; Gatteschi, D.; *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3807.
43. Bernot, K.; Luzon, J.; Bogani, L.; Etienne, M.; Sangregorio, C.; Shanmugam, M.; Caneschi, A.; Sessoli, R.; Gatteschi, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5573.
44. Ma, Y.; Liao, D.; Xu, G.; Tang, J.; Wang, C.; Zhou, N.; Yan, S.; Cheng, P.; Li, L.; *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8890; Kostyuchenko, V. V.; Markevtsev, I. M.; Philippov, A. V.; Platonov, V. V.; Selemir, V. D.; Tatsenko, O. M.; Zvezdin, A. K.; Caneschi, A.; Xu, J.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *67*, 184412.
45. Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Laloti, N.; Sessoli, R.; Rettori, A.; Novak, M. A.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1760.
46. Vindigni, A.; Rettori, A.; Bogani, L.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Novak, M. A.; *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 073102-1; Brooker, S.; Kitchen, J. A.; *Dalton Trans.* **2009**, 7331.
47. Souza, D. A.; Florencio, A. S.; Carneiro, J. W. M.; Soriano, S. S.; Pinheiro, C. B.; Novak, M. A.; Vaz, M. G. F.; *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 4024; Souza, D. A.; Florencio, A. S.; Soriano, S. S.; Calvo, R.; Sartoris, R. P.; Carneiro, J. W. M.; Sangregorio, C.; Novak, M. A.; Vaz, M. G. F.; *Dalton Trans.* **2009**, 6816.
48. Carbonera, C.; Dei, A.; Létard, J.; Sangregorio, C.; Sorace, L.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3135; Lü, J.; Rosokha, S. V.; Neretin, I. S.; Kochi, J. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16708; Blackmore, K. J.; Sly, M. B.; Haneline, M. R.; Ziller, J. W.; Heyduk, A. F.; *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10522; Poddelsky, A. I.; Cherkasov, V. K.; Abakumov, G. A.; *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 291.
49. Pierpont, C. G.; *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *99*, 216; Bencini, A.; Caneschi, A.; Dei, A.; Gatteschi, D.; Sangregorio, C.; Shultz, D.; Sorace, L.; Vaz, M. G. F.; *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 663; Beni, A.; Carbonera, C.; Dei, A.; Létard, J.; Righini, R.; Sangregorio, C.; Sorace, L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 1522.
50. Barthram, A. M.; Reeves, Z. R.; Jeffery, J. C.; Ward, M. D.; *Dalton Trans.* **2000**, 3162; De Biani, F. F.; Dei, A.; Sangregorio, C.; Sorace, L.; *Dalton Trans.* **2005**, 3868.
51. Dei, A.; Gatteschi, D.; Massa, C. A.; Pardi, L. A.; Poussereau, S.; Sorace, L.; *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4580; Chaudhuri, P.; Verani, C. N.; Bill, E.; Bothe, E.; Weyhermuller, T.; Wieghardt, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213; Ye, S.; Sarkar, B.; Lissner, F.; Schleid, T.; Van Slagen, J.; Fiedler, J.; Kaim, W.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2103.
52. Dei, A.; Gatteschi, D.; Sangregorio, C.; Sorace, L.; Vaz, M. G. F.; *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *368*, 162; De Biani, F. F.; Dei, A.; Sangregorio, C.; Sorace, L.; *Dalton Trans.* **2005**, 3868.
53. Dei, A.; Gatteschi, D.; Sangregorio, C.; Sorace, L.; Vaz, M.G.F.; *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1701.
54. Mukherjee, S.; Rentschler, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K.; Chaudhuri, P.; *Chem. Commun.* **2003**, 1828; Mukherjee, S.; Weyhermüller, T.; Bothe, E.; Wieghardt, K.; Chaudhuri, P.; *Dalton Trans.* **2004**, 3842.
55. Kahn, O.; *Molecular Magnetism*, VCH: New York, 1993.
56. Slichter, C. P.; Drickamer, H. G.; *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2142; Spiering, H.; Kohlhaas, T.; Homstedt, R.; Hauser, A.; Bruns-Yilmaz, C.; Kusz, J.; Gütlich, P.; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 471.
57. Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C.; *Dalton Trans.* **2005**, 2062.
58. Decurtins, S.; Gütlich, P.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A.; *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1; Decurtins, S.; Gütlich, P.; Hasselbach, K. M.; Spiering, H.; Hauser, A.; *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174.
59. Sato, O.; Cui, A. L.; Matsuda, R.; Tao, J.; Hayami, S.; *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 361.
60. Evangelio, E.; Ruiz-Molina, D.; *C. R. Chim.* **2008**, *11*, 1137.
61. Adams, D. M.; Dei, A.; Rheugold, A. L.; Hendrickson, D. N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8221; Speier, G.; Tyeklar, Z.; Toth, P.; Speier, E.; Tisza, S.; Rockenbauer, A.; Whalen, A. M.; Alkire, N.; Pierpont, C. G.; *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5653; Cador, O.; Chabre, F.; Dei, A.; Sangregorio, C.; van Slageren, J.; Vaz, M. G. F.; *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6432; Yoshida, Y.; Tanaka, H.; Saito, G.; Ouahab, L.; Yoshida, H.; Sato, N.; *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9989.
62. Caneschi, A.; Dei, A.; Biani, F. F.; Gütlich, P.; Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Hofer, A.; Renz, F.; *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3926; Li, B.; Yang, F.; Tao, J.; Sato, O.; Huang, R.; Zheng, L.; *Chem. Commun.* **2008**, *45*, 6019.
63. Carbonera, C.; Dei, A.; Letard, J. F.; Sangregorio, C.; Sorace, L.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3135; Beni, A.; Dei, A.; Shultz, D. A.; Sorace, L.; *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *428*, 400; Dapporto, P.; Dei, A.; Poneti, G.; Sorace, L.; *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10915.
64. Kahn, O.; Martinez, C. J.; *Science* **1998**, *279*, 44.
65. Barbara, B.; Wernsdorfer, W.; Sampaio, L. C.; Park, J. G.; Paulsen, C.; Novak, M. A.; Ferre, R.; Maily, D.; Sessoli, R.; Caneschi, A.; Hasselbach, K.; Benoit, A.; Thomas, L.; *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *140-144*, 1825.
66. Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Villain, J.; *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press: Oxford, 2006.
67. Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A.; *Nature* **1993**, *365*, 141; Novak, M. A.; Sessoli, R. Em *Quantum tunneling of the magnetization*; NATO Advanced Studies Series; Barbara, B.; Gunther, L., eds.; Kluwer, Dordrecht 1995, p. 171.
68. Li, D.; Clérac, R.; Parkin, S.; Wang, G.; Yee, G. T.; Holmes, S. M.; *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5251.
69. Hegetschweiller, K.; Morgenstern, B.; Zubieta, J.; Hagrnam, P. J.; Lima, N.; Sessoli, R.; Totti, F.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3781.
70. Low, D. M.; Jones, L. F.; Bell, A.; Brechin, E. K.; Mallah, T.; Riviere, E.; Teat, S. J.; McInnes, E. J. L.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3436.
71. Christou, G.; *Polyhedron* **2005**, *24*, 2065.
72. van Slageren, J.; Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Smith, A. A.; Helliwell, M.; Winpenny, R. E. P.; Cornia, A.; Barra, A.-L.; Jansen, A. G. M.; Rentschler, E.; Timco, G. A.; *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 277.
73. Lis, T.; *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1980**, *B36*, 2042.
74. Cornia, A.; Fabretti, A. C.; Sessoli, R.; Sorace, L.; Gatteschi, D.; Barra, A.-L.; Daiguebonne, C.; Roisnel, T.; *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2002**, *C58*, m371.
75. Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barra, A.-L.; Brunel, L. C.; Guillot, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873.
76. Novak, M. A.; Folly, W. S. D.; Sinnecker, J. P.; Soriano, S.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *294*, 133.
77. Gatteschi, D.; Sessoli, R.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *272*, 1030.
78. Wieghardt, K.; Pohl, K.; Jibril, I.; Huttner, G.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1984**, *23*, 77.
79. Sangregorio, C.; Ohm, T.; Paulsen, C.; Sessoli, R.; Gatteschi, D.; *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *78*, 4645; Gomes, A. M.; Novak, M. A.; Nunes, W. C.; Rapp, R. E.; *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3975.
80. Barra, A. -L.; Caneschi, A.; Cornia, A.; De Biani, F. F.; Gatteschi, D.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Sorace, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5302.
81. Novak, R. L.; Pineider, F.; Fernández, J. C.; Gorini, L.; Bogani, L.; Danieli, C.; Cavigli, L.; Cornia, A.; Sessoli, R.; *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3970.
82. Gatteschi, D.; Bogani, L.; Cornia, A.; Mannini, M.; Sorace, L.; Sessoli, R.; *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 1701.

83. Sessoli, R.; Tsai, H. L.; Schake, A. R.; Wang, S.; Vincent, J. B.; Folting, K.; Gatteschi, D.; Christou, G.; Hendrickson, D. N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804; Wei, Y.-G.; Zhang, S.-W.; Shao, M.-C.; Tang, Y.-Q.; *Polyhedron* **1997**, *16*, 1471; Aubin, S. M. J.; Sun, Z.; Pardi, L.; Krzystek, J.; Folting, K.; Brunel, L.-C.; Rheingold, A. L.; Christou, G.; Hendrickson, D. N.; *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2127; Bian, G. Q.; Kuroda-Sowa, T.; Konaka, H.; Hatano, M.; Maekawa, M.; Munakata, M.; Miyasaka, H.; Yamashita, M.; *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4790; Zhao, H. H.; Berlinguette, C. P.; Bacsa, J.; Prosvirin, A. V.; Bera, J. K.; Tichy, S. E.; Shelther, E. J.; Dunbar, K. R.; *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1959; Zobbi, L.; Mannini, M.; Pacchioni, M.; Chastanet, G.; Bonacchi, D.; Zanardi, C.; Biagi, R.; Del Pennino, U.; Gatteschi, D.; Cornia, A.; Sessoli, R.; *Chem. Commun.* **2005**, 1640.
84. Gomes, A. M.; Novak, M. A.; Wernsdorfer, W.; Sessoli, R.; Sorace, L.; Gatteschi, D.; *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 6004; Soler, M.; Artus, P.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Hendrickson, D. N.; Christou, G.; *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4902; Moroni, R.; Ghigna, P.; Bonacchi, D.; Caneschi, A.; Rovai, D.; *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3887.
85. Tasiopoulos, A. J.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6338.
86. Ako, A. M.; Hewitt, I. J.; Mereacre, V.; Clérac, R.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Powell, A. K.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4926.
87. Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Moggach, S.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2754; Milios, C. J.; Piligkos, S.; Brechin, E. K.; *Dalton Trans.* **2008**, 1809.
88. Zaleski, C. M.; Depperman, E. C.; Kampf, J. W.; Kirk, M. L.; Pecoraro, V.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3912; Costes, J.-P.; Dahan, F.; Wernsdorfer, W.; *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5; Al Damen, M. A.; Cardona-Serra, S.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Ariño, A.; Martín-Gastaldo, C.; Luis, F.; Montero, O.; *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3467.
89. Mori, F.; Nyui, T.; Ishida, T.; Nogami, T.; Choi, K.-Y.; Nojiri, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1440.
90. Xu, J.-X.; Ma, Y.; Liao, D.-Z.; Xu, G.-F.; Tang, J.; Wang, C.; Zhou, N.; Yan, S.-P.; Cheng, P.; Li, L.-C.; *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8890.
91. Kajiwara, T.; Takahashi, K.; Hiraizumi, T.; Takaishi, S.; Yamashita, M.; *Polyhedron* **2009**, *28*, 1860; Mereacre, V.; Prodius, D.; Ako, A. M.; Kaur, N.; Lipkowski, J.; Simmons, C.; Dalal, N.; Geru, I.; Anson, C. E.; Powell, A. K.; Turta, C.; *Polyhedron* **2008**, *27*, 2459.
92. Corradini, V.; Del Pennino, U.; Biagi, R.; De Renzi, V.; Gambardella, A.; Gazzadi, G.C.; Candini, A.; Zobbi, L.; Cornia, A.; *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 2618.
93. Naitabdi, A.; Bucher, J.-P.; Gerbier, P.; Rabu, P.; Drillon, M.; *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1612.
94. Coronado, E.; Forment-Aliaga, A.; Romero, F. M.; Corradini, V.; Biagi, R.; De Renzi, V.; Gambardella, A.; Del Pennino, U.; *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7693.
95. Mannini, M.; Pineider, F.; Saintavitt, P.; Danieli, C.; Otero, E.; Sciancalepore, C.; Talarico, A. M.; Arrio, M.-A.; Cornia, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 194.
96. Huang, Y. F.; Chuang, L. C.; Kannan, A. M.; Lin, C. W.; *J. Power Sources* **2009**, *186*, 22; Encinar, M.; Guzmán, E.; Prolongo, M. G.; Rubio, R. G.; Sandoval, C.; González-Nilo, F.; Gargallo, L.; Radi, D.; *Polymer* **2008**, *49*, 5650.
97. Willemin, S.; Donnadiou, B.; Lecren, L.; Henner, B.; Clérac, R.; Guérin, C.; Meyer, A.; Pokrovskii, A.V.; Larionova, J.; *New J. Chem.* **2004**, *28*, 919.
98. Clemente-Léon, M.; Soriano-Portillo, A.; Mingotaud, C.; Dominguez-Vera, J. M.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, *116*, 193.
99. Takeda, K.; Awaga, K.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1997**, *56*, 14560.
100. Bogani, L.; Wernsdorfer, W.; *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 179.
101. Souza, A. M.; Soares-Pinto, D. O.; Sarthour, R. S.; Oliveira, I. S.; Reis, M. S.; Brandão, P.; dos Santos, A. M.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *79*, 054408.