

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Projeto de Pesquisa: Magnetos Moleculares Orgânicos: Estudo Fotomagnético de Radicais Orgânicos Luminescentes e de seus Complexos de Lantanídeos

Dr. Willian Xerxes Coelho Oliveira

Belo Horizonte
Janeiro de 2016

Introdução

Os magnetos moleculares são materiais moleculares orgânicos ou metalorgânicos que possuem átomos paramagnéticos. O estudo de suas propriedades data do advento das teorias de ligação que propunham seus comportamentos magnéticos.¹ Estes possuem características que os magnetos clássicos (ligas metálicas e óxidos) falham quando se trata de aplicações mais modernas, como possibilidade de serem transparentes em sua forma cristalina, possuir baixa densidade, serem solúveis sem perder suas propriedades magnéticas, apresentar fenômenos de tunelamento quântico, biocompatibilidade e capacidade aliar todas estas propriedades ao magnetismo de modo sinérgico.² Estas características vêm se tornando importantes com o desenvolvimento de novos produtos que exigem novas aplicações para os materiais magnéticos e uma delas é a área envolvendo propriedades ópticas aos magnetos.

Os compostos orgânicos pertencentes a classe dos magnetos moleculares são radicais. Um exemplo é a vitamina E, cujas propriedades antioxidantes são bem conhecidas e propriedades magnéticas de seus radicais quando exposta a radiação UV foram exploradas recentemente.³ Este é um exemplo de material fotomagnético biocompatível. Outros exemplos de radicais orgânicos estudados incluem os grupos nitronilnitróxido⁴, piperidilnitróxido⁵ e moléculas com carbono radicalar⁶ (Figura 1), sendo estáveis por deslocalização eletrônica e/ou por impedimento estérico que diminui a disponibilidade do átomo radicalar e conseqüentemente a sua reatividade.

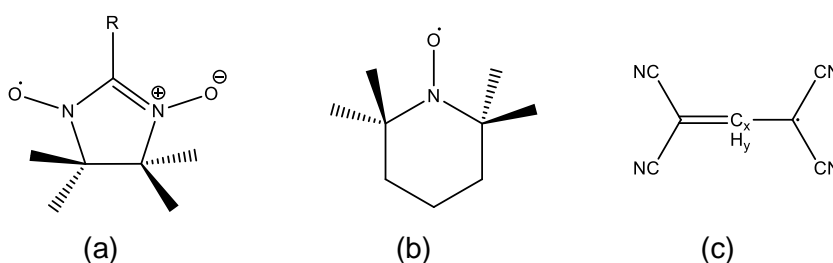


Figura 1 – Estrutura de um radical do tipo nitronilnitróxido (a, R = substituinte), um do tipo piperidilnitróxido (b) e estrutura geral de carbono radicalar estabilizado por cianetos (c; x = y = 0 ou C_xH_y = *para*-C₆H₄).

Em especial os radicais do tipo nitronilnitróxido permitem ancorar grupos orgânicos que atuam sinérgicamente com o magnetismo⁷, por exemplo grupos cromóforos que sob radiação (visível ou UV) podem apresentar fluorescência ou fosforescência, sendo esta última interessante pois ao serem excitados alcançarão um estado paramagnético. Estes fenômenos ocorrem principalmente em grupos altamente conjugados⁸ e/ou com potencial redox baixo⁹, como os compostos poliaromáticos (grupos fenantreno, antraceno, pireno, etc; Figura 2).

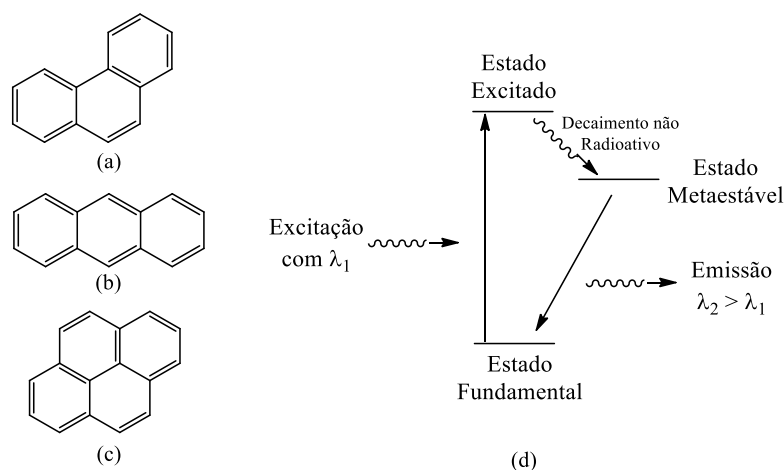
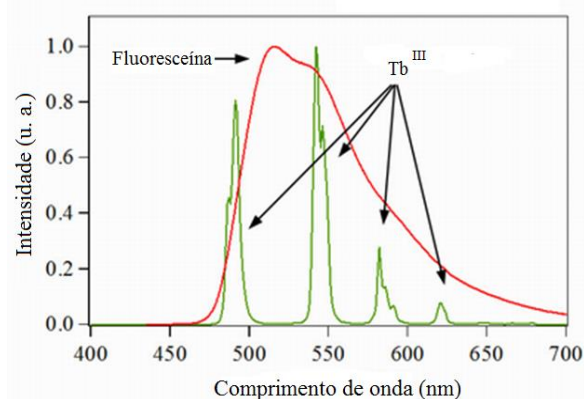
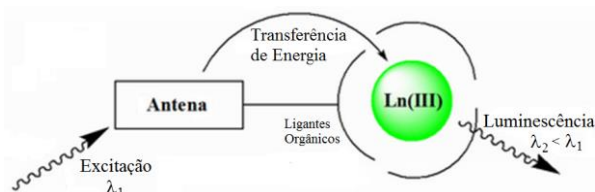


Figura 2 – Estrutura do fenantreno (a), pireno (b) e antraceno (c), bem como esquema do processo de fluorescência (multiplicidade de spin do estado metaestável igual ao estado fundamental) ou fosforescência (multiplicidade de spin do estado metaestável diferente do estado fundamental) destes compostos.

Em contrapartida, não só moléculas orgânicas apresentam propriedades luminescentes. Alguns íons metálicos se mostram fluorescentes, como lantanídeos, em especial európio(III) e térbio(III), cujo máximo de absorção e emissão são modulados pelos ligantes.¹⁰ Comparativamente com os compostos orgânicos, a fluorescência destes íons apresenta janela espectral pequena, mas com baixa eficiência quântica (fator de aproveitamento dos fótons absorvidos para fluorescência). Para aumentar a eficiência do processos usualmente utiliza-se o efeito antena, ou seja, ligantes com grupos cromóforos que captam bem a luz, transferem para o íon metálico e então sofrem o processo de fluorescência.



(a)



(b)

Figura 3 – (a) Comparação entre emissão da fluoresceína e do nitrato de térbio(III) evidenciando o caráter contínuo do composto orgânico e o discreto do lantanídeo. (b) Esquema do efeito antena em complexos de lantanídeos. Figuras adaptadas de *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 542.

Estes íons fluorescentes também são paramagnéticos, sendo Eu^{III} um íon de configuração $[\text{Xe}]4f^6$ e Tb^{III} $[\text{Xe}]4f^8$, sendo candidatos a compostos fotomagnéticos. Os íons de terras raras são conhecidos no campo de magnetismo molecular devido aos seus valores de spin elevados e alta anisotropia magnética originada do acoplamento spin-órbita.¹¹ Estas características são

essenciais para um *single-ion* ou *single-molecule magnet*, sistemas em que uma única molécula é responsável por suas propriedades magnéticas.

Relevância e Justificativa

A busca por compostos com propriedades ópticas cresceu com a tendência do mercado e da criação de televisores e *smartphones* menores e com monitores mais finos. Portanto a necessidade de miniaturização dos componentes elétricos é uma realidade, mas que barra no chamado limite superparamagnético, em que um ímã atinge o limite das dimensões que mantém propriedades magnéticas de interesse.¹² Isto ocorre devido ao número de átomos da partícula, uma vez que o magnetismo é um processo cooperativo entre todos os centros portadores de spin.¹² Em contrapartida os radicais orgânicos são compostos que apresentam toda a propriedade magnética relevante em uma única molécula. O mesmo ocorre com os *single-ion* ou *single-molecule magnet* de lantanídeos.¹³ Além disto, estes materiais são geralmente translúcidos em sua forma cristalina, o que permite seus usos em telas e monitores sem bloquear a luz, abrindo um leque maior de possibilidades de emprego dos mesmos.

Portanto, tanto o uso isolado dos radicais orgânicos quanto dos complexos de lantanídeos tem apelo tecnológico. Nos radicais com grupos cromóforos, em especial luminescentes, como compartilham as propriedades ópticas, podem ser aliados para aumentar o rendimento quântico do processo de fluorescência, criar compostos com faixa de absorção e emissão mais interessantes, de forma a cobrir todo o espectro visível que contém lacunas, em respeito aos compostos fluorescentes mais utilizados, e obter sistemas magnéticos com alta densidade de spin e/ou propriedades magnéticas interessantes, como fenômeno de anisotropia magnética e propriedades magneto-calóricas.

Na área do fotomagnetismo os exemplos se concentram em complexos de ferro(II/III), cobalto(II/III) e tungstênio(IV/V),¹⁴ sendo os radicais orgânicos nitronitróxido sintetizados para serem cátions e/ou ligantes de estruturas magnéticas. Complexos envolvendo estes radicais e lantanídeos já foram explorados, revelando que a reação de coordenação é possível, mas o enfoque foi apenas suas propriedades magnéticas.¹⁵ Desta forma o preparo de radicais orgânicos luminescentes e seus complexos com lantanídeos são perspectivas para uma área de relevância, em crescimento, e com resultados promissores pouco explorados.

Palavras chave: Magnetoquímica, Propriedades Fotomagnéticas, Luminescência, Materiais Moleculares, Magnetos Moleculares Orgânicos e Complexos de Lantanídeos.

Objetivos

Objetivo gerais

Os objetivos gerais deste trabalho são síntese de novos radicais orgânicos do tipo nitronilnitróxido contendo substituintes altamente conjugados com possibilidade de serem fluorescentes e o estudo fotomagnético destes materiais. Também são objetivos o preparo de sistemas metalorgânicos entre estes radicais orgânicos, usados como ligantes, e íons luminescentes de lantanídeos, bem como o seus o estudos fotomagnéticos.

Objetivos específicos

- Preparo de radicais do tipo nitronilnitróxido contendo grupos fenantreno e fenantriolina;
- Síntese de complexos do tipo $[M(X_6\text{-acac})_3(\text{radical})_y]$ ($M = Y^{\text{III}}$ e lantanídeos(III) em especial Eu^{III} , Tb^{III} ; $X_6\text{-acac}$ = acetilacetona ou 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetilacetona e $y \geq 1$);
- Estudo da suscetibilidade em função da temperatura e do campo aplicado para os radicais e complexos preparados;
- Estudo de fluorescência dos radicais e dos complexos de lantanídeos/ítrio;
- Verificação da influência da luz nas propriedades magnéticas dos materiais por meio de medidas da suscetibilidade em função da temperatura sob radiação de diferentes comprimentos de onda.

Proposta de trabalho

Os radicias a serem preparados são o 11*H*-12-(4,4,5,5-tetrametilimidazolinil-1-oxil-3-óxido)dibenz[a,c]imidazo[4,5-*i*]fenazina (dbip-rad) e 11*H*-12-(4,4,5,5-tetrametilimidazolinil-1-oxil-3-óxido)-imidazo[4,5-*i*]dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]fenazina (imdp-rad) (Figura 4). Devido à alta conjugação do sistema aromático, espera-se que os mesmos tenham propriedades luminescentes. Também é esperado que estes ligantes, sob radiação UV possam se tornar radicais – processo de fosforescência – estabilizados pela alta conjugação, podendo haver interação magnética intramolecular com o radical do grupo nitronilnitróxido.

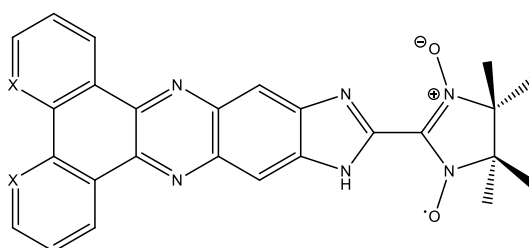


Figura 4 – Estrutura geral dos ligantes dbip-rad (X = CH) e imdp-rad (X = N).

Serão preparados complexos com Eu^{III} e Tb^{III} , parcialmente bloqueados, para controle da nuclearidade e dimensionalidade do sistema. Idealmente se deseja complexos simples como $[M(X_6\text{-acac})_3(\text{radical})(\text{sol})_x]$ (sol = solvente coordenante, $0 \leq x \leq 2$), uma vez que um único complexo será responsável por toda propriedade magnética e óptica. Entretanto é possível que

se formem polímeros de coordenação.¹⁶ pois os radicais nitronitroxido podem atuar como ligantes bidentados e divergentes, ou seja, pode se ligar a mais de um centro metálico, como apresentado na Figura 5.

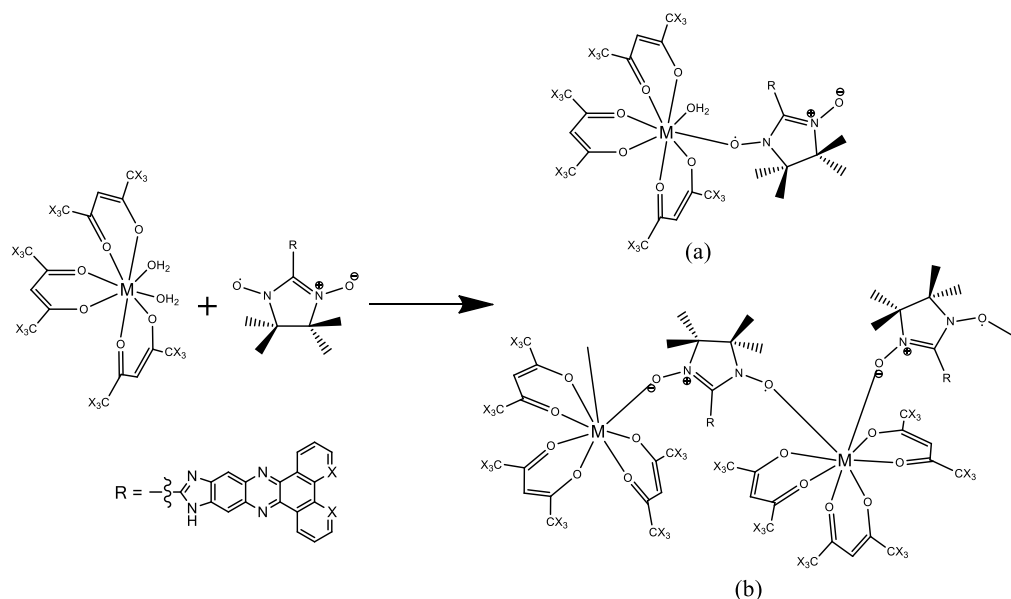


Figura 5 – Possibilidades das estruturas do produto de coordenação entre $[M(X_6\text{-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($X = \text{H}$ ou F) e os radicais dbip-rad e imdp-rad, sendo em (a) uma estrutura discreta e em (b) um polímero de coordenação.

Como protótipo para analisar a influência da coordenação e da estrutura final do complexo nas propriedades ópticas e magnéticas dos ligantes, serão preparados complexos de Y^{III} , que conhecidamente não apresentam luminescência e são diamagnéticos, mas que têm geometria similar aos lantanídeos.

Perspectivas

Espera-se que os radicais orgânicos tenham propriedades luminescentes, caso apresentem o fenômeno de fluorescência serão aplicados como ligantes para potencializar o efeito antena e realizar transições eletrônicas de modo sinérgico com os íons de lantanídeos. Do ponto de vista magnético, devido aos orbitais semi-preenchidos dos lantanídeos serem do tipo f, muito internos, a sobreposição entre estes orbitais e dos ligantes é pequena. Esta situação tende a produzir um composto de coordenação paramagnético, ou seja, em praticamente toda faixa de temperatura as propriedades magnéticas do material será a soma de cada componente separadamente, havendo pouco ou nenhum acoplamento magnético entre eles.¹⁵ Eventualmente podem ocorrer acoplamentos magnéticos, mas estes serão pequenos e não alterarão o esperado para uma grande faixa de temperaturas, em especial as mais altas (maior que $N_{2(l)}$, ou seja, 77 K). Assim sendo, serão preparados materiais magnéticos com grande densidade de spin, que podem funcionar como dispositivos magnéticos e ópticos.

Os compostos orgânicos que apresentarem fenômeno de fosforescência podem gerar moléculas com elevado spin, uma vez que neste processo de cruzamento para um estado de multiplicidade de spin diferente do estado fundamental usualmente gera outros dois átomos paramagnéticos por molécula excitada (que para os poliaromáticos é devido à clivagem homolítica de uma ligação π). Assim, eventualmente estes radicais podem se apresentar como sistemas magnéticos orgânicos sejam sensíveis à luz, um material fotomagnético.

Em solução tal processo de cruzamento de estados com aumento do spin total ocorre mais facilmente que no estado sólido. Em um cristal, o empacotamento cristalino pode levar ao empilhamento dos sistemas poliaromáticos e dependendo da simetria a quebra da ligação π intramolecular pode ser rapidamente convertida em uma ligação σ intermolecular e o estado de alto spin é suprimido, gerando um novo sistema de baixo spin.¹⁷ (Figura 6a). Portanto, conhecendo-se a estrutura cristalina do magneto cuja fosforescência é influenciada pelo empacotamento cristalino, pode-se aplicar conceitos da engenharia de cristais que, por exemplo, incluindo novas moléculas de solvente durante a cristalização que impede a ligação intermolecular (Figura 6b). Aplicando-se conhecimentos da engenharia de cristais e química supramolecular pode-se gerar radicais poliaromáticos isolados no estado sólido que retêm o spin elevado.

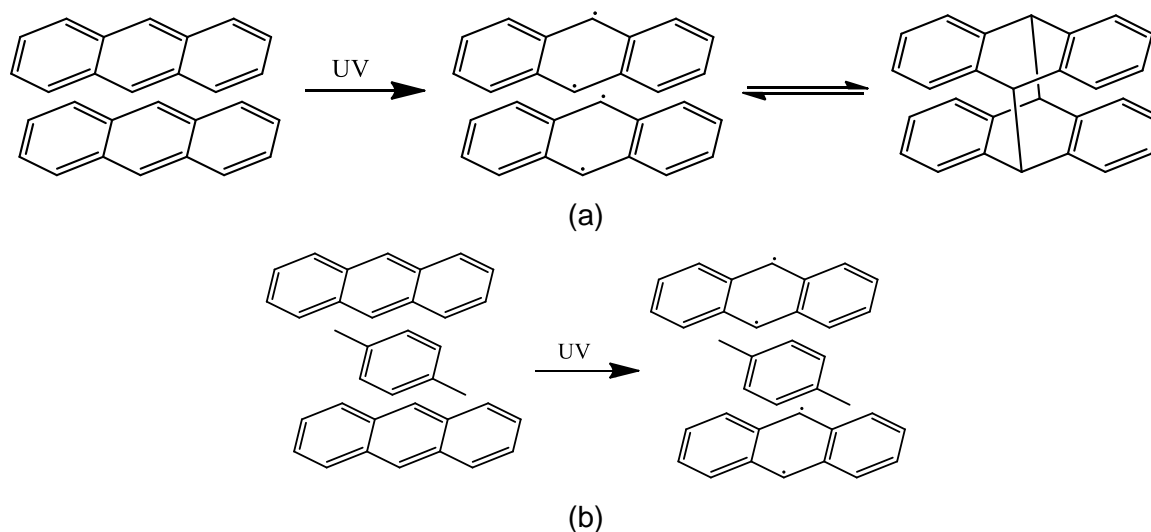


Figura 6 – (a) Processos de ligação covalente intermolecular que podem ocorrer pós excitação para o pireno quando não há moléculas de cristalização entre as unidades. (b) Exemplo de manutenção do estado de spin durante processo de fosforescência do pireno quando existem moléculas que impedem o empilhamento dos sistemas aromáticos fosforescentes, no caso o 1,4-dimetilbenzeno ou *p*-xileno.

Dentre as moléculas que apresentarem fosforescência, os radicais dbip-rad ou imdp-rad, serão coordenados à íons de lantanídeos para aumentar a densidade de spin do composto, agora um composto de coordenação fotomagnético. O elevado valor de spin e o sinergismo com as propriedades ópticas criarão um sistema com capacidade de atuação como um ímã cujas propriedades magnéticas alteram em presença de radiação na faixa do ultravioleta ou visível, um exemplo de sensor magnético. Em sentido oposto eles podem funcionar como dispositivos de

memória, uma vez excitado, emitirão luz até total relaxação do sistema e poderão se apresentar como *single-ion* ou *single-molecule magnets*, que apresentam pelo menos $2S+1$ bits de informação por molécula (sendo S o spin total da molécula). Ou seja, no escuro apresentam n bits de informação e $2^{\Delta S}n$ na presença de luz, sendo ΔS a variação do spin total no processo de fosforescência, que dependerá do número de ligantes dbip-rad ou imdp-rad por íon de lantanídeo.

Metodologia

1 – Síntese dos radicais luminescentes. A síntese genérica de radicais nitronilnitróxido foi reportada anteriormente por Takui *et. al.*¹⁸ Já o grupo 11*H*-Dibenz[*a,c*]imidazo[4,5-*i*]fenazina será sintetizado por meio da rota de condensação apresentada na Figura 7.¹⁹ O composto de partida, também já teve sua síntese descrita anteriormente.²⁰

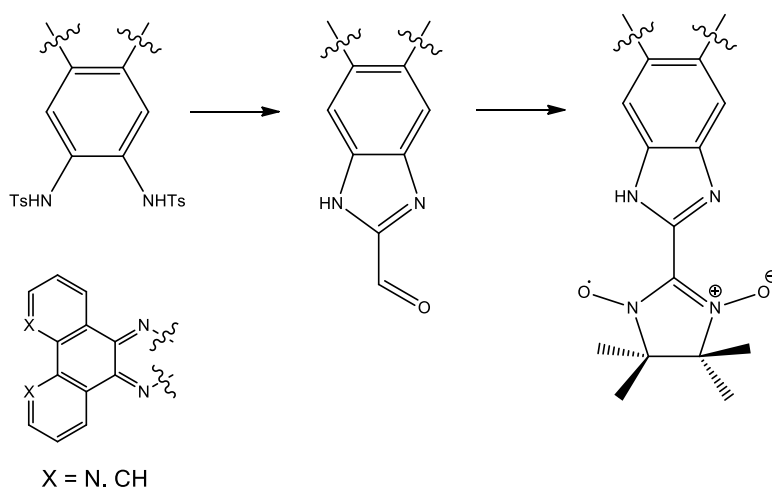


Figura 7 – Rota sintética proposta para os radicais dbip-rad e imdp-rad.

2 – Síntese dos complexos. A síntese dos complexos com íons lantanídeos, Eu^{III} e Tb^{III} , bem como Y^{III} , serão parcialmente bloqueados por ligantes acetilacetona (acac) e 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetilacetona (hfac) como já relatado. Na síntese de complexos com os radicais será feita por adição direta dos reagentes. Se verificada a precipitação muito rápida dos mesmos, serão preparados por rotas típicas da formação de polímeros de coordenação, dentre elas estão os processos de difusão lenta e difusão de vapor.

3 – Caracterização Química e Estrutural. A caracterização dos intermediários dos radicais será feita principalmente usando-se de ressonância magnética nuclear, bem como por espectroscopia na região do infravermelho e análise elementar de CHNS. Em cada etapa também serão verificadas as propriedades ópticas afim de acompanhar a mudança da região de excitação e de emissão no processo de fluorescência. O radical em si deverá ser analisado por difração de raios X de monocristal e ressonância paramagnética eletrônica ao invés de ressonância magnética nuclear, pois por ser paramagnético impede o uso desta técnica.

Já os complexos com de Y^{III} , Eu^{III} e Tb^{III} serão analisados por difração de raios X de monocristal, pois a estrutura influi diretamente nas propriedades magnéticas dos compostos de coordenação. Também serão caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e análise elementar de CHN.

As medidas de difração de raios X por monocristal serão inicialmente feitas em no próprio Departamento de Química da UFSC (DQ-UFSC) que possui um difratômetro Noinus de detecção pontual. Caso seja necessário, amostras serão analisadas em colaboração com os grupos de pesquisa da UFSC que possuem difratômetros mais modernos e capazes de analisar amostras menores e de maior mosaicidade (que afeta diretamente a qualidade dos cristais). Na impossibilidade ou indisponibilidade de uso dos equipamentos do DQ-UFSC as amostras serão analisadas em parceria com o Prof. Dr. Carlos Basílio Pinheiro, gerente do LabCri – Laboratório de Cristalografia da UFMG–, localizado no Departamento de Física da UFMG (DF-UFMG), que possui um equipamento Gemini capacitado de CCD para detecção em área.

4 – Medidas Magnéticas e Fotomagnéticas. A análise das propriedades ópticas serão feitas através de espectros de absorção na região do UV e visível, concomitantemente com análise de fluorescência com excitação em comprimentos de onda entorno dos máximos de absorção. Esta análise será feita tanto no estado sólido, quanto em solução, para os materiais solúveis.

Já as medidas magnéticas serão feitas na forma de magnetização em função da temperatura e do campo magnético, primeiramente na ausência de luz. Em seguida, a baixas temperaturas serão iluminados com radiação excitante, através de uma fibra óptica, e será verificado o tempo de relaxação após excitação e se este influi nas propriedades magnéticas dos mesmos. Para os complexos de íons paramagnéticos também serão feitas medidas em campo alternado, a fim de verificar a existência de outros processos de relaxação da magnetização.

As medidas magnéticas serão feitas em um magnetômetro dotado de um sensor SQUID, em colaboração com o Prof. Dr. Humberto Osório Stumpf e Profa. Dra. Cynthia Lopes Martins Pereira do Departamento de Química da UFMG (DQ-UFMG) ou ainda com o Prof. Dr. Wdeson Pereira Barros (Unicamp). As análises ópticas iniciais serão realizadas no DQ-UFSC, que fornece o espectrômetro de absorção na região do UV e visível. Quanto à medidas de fluorescência, elas poderão ser feitas também em colaboração com a Profa. Dra. Cynthia Lopes Martins Pereira, pois no DQ-UMFG há fluorímetros multiusuários, que realizam análises tanto em solução, quanto no estado sólido. Em casos mais específicos estas amostras poderão ser analisadas no Instituto de Ciencia Molecular da Universitat de València (Espanha) em colaboração com o Prof. Dr. Miguel Julve Olcina, pois contam com equipamentos como PPMS (*Physical Property Measurement System*) para análise de propriedades magnéticas em campos alternados de alta frequência para os complexos de lantanídeos.

Materiais, Equipamentos, Pessoal e Colaborações

Para realização deste projeto será necessário um espaço físico para adaptação de um laboratório de via úmida. Tal local deve dispor de espaço para um exaustor do tipo capela, bem como fornecimento de água para processos de refluxo e pias. Também deve dispor de rede elétrica 110 e 220 V, com capacidade total para cerca de 120 A, suporte necessário para inicialmente comportar uma capela, um computador *desktop* com impressora, mantas de aquecimento com agitação magnética, uma estufa de secagem de vidrarias, uma geladeira, um evaporador rotativo e uma bomba de vácuo.

Os materiais consumíveis e equipamentos serão adquiridos através de pedidos de verbas em órgãos de fomento, como CNPq e FAPESC. Numa etapa inicial parte dos reagentes poderão ser adquiridos em colaboração com os professores Humberto O. Stumpf, Cynthia L. M. Pereira e Carlos B. Pinheiro, os quais já possuem uma relação de parceria. Também estamos incorporados em projetos como CAPES-DGU de cooperação internacional Brasil-Espanha, que possui verba aprovada e já implementada para compra de equipamento, materiais consumíveis e bolsas de estágio sanduíche e pós doutoral em universidades de excelência na Espanha. Desta forma conto com um suporte inicial para início dos trabalhos.

A parte pessoal do projeto será desenvolvida por alunos de iniciação científica (IC) e alunos de Pós-Graduação em Química da UFSC. Bolsas de IC serão fornecidas para atrair alunos interessados em pesquisa envolvendo materiais magnéticos, propriedades ópticas, síntese orgânica, química de coordenação e química estrutural. Tais bolsas serão requisitadas nos órgãos de fomento, na modalidade PBIC do CNPq e na FAPESC.

Para as análises mais elaboradas serão buscadas colaborações locais, como com os grupos de cristalografia e fotoquímica do DQ-UFSC. Na impossibilidade de uso dos equipamentos as amostras serão enviadas para colaboradores externos com parceria já firmada. O Prof. Dr. Carlos Basílio Pinheiro é físico, com pesquisa envolvendo cristalografia e tem uma grande rede de colaboradores para elucidação estrutural de materiais monocristalinos. Portanto a coleta de dados será feita por ele e seus alunos, enquanto o tratamento dos dados e elucidação final das estruturas cristalinas será desenvolvida na UFSC através da transferência de dados diretamente das máquinas do LabCri. Já as análises magnéticas e ópticas serão feitas em colaboração com o Prof. Dr. Humberto O. Stumpf e Profa. Dra. Cynthia L. M. Pereira, que são químicos especializados em magnetoquímica e química de magnetos moleculares. Novamente os dados serão coletados na UFMG e tratados na UFSC com ajuda de softwares disponibilizados *online* e gratuitamente por grupos de pesquisa internacionais. As análises de rotina (análise elementar CHNS, espectrofotometria de absorção atômica, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C) serão realizadas no DQ-UFSC.

Cronograma proposto

| Atividades | Ano | | | | | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------|--------|
| | 2017/1 | 2017/2 | 2018/1 | 2018/2 | 2019/1 | 2019/2 |
| Orientação de alunos de IC | [Barra de atividade] | | | | | |
| Orientação de alunos de pós graduação | | [Barra de atividade] | | | | |
| Síntese dos radicais | [Barra de atividade] | | | | | |
| Síntese dos complexos de Eu^{III} , Tb^{III} e Y^{III} | | [Barra de atividade] | | | | |
| Caracterização magnética | | | [Barra de atividade] | | | |
| Caracterização óptica | | | [Barra de atividade] | | | |
| Produção de artigos científicos | | | | [Barra de atividade] | | |

Referências

1. J. B. Goodenough. *Magnetism and the Chemical Bond*. Ed. Interscience Publishers: Nova Iorque, 1963.
2. (a) M. Knobel. *Ciência Hoje*, **2000**, *27*, 32-38. (b) J. S. Miller. *Electrochem. Soc. Interface*, **2002**, *21*
3. S. Tasoglu, C.H. Yu, H.I. Gungordu, S. Guven, T. Vural, U. Demirci. *Nature Comm.* **2014**, *5*, 1-11.
4. R. W. Kreilick, J. Becher, E. F. Ullman. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 5121-5124.
5. A. Hudson, H. A. Hussain. *J. Chem. Soc. B*, **1968**, 251-253.
6. (a) O. Webster, W. Mahler, R. Benson. *J. Org. Chem.*, **1960**, *25*, 1470; (b) W. D. Phillips, J. C. Rowell, S. I. Weissman. *J. Chem. Phys.*, **1960**, *33*, 626-627; (c) G. J. Ashwell, D. D. Eley, S. C. Wallwork, M. R. Willis. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1975**, *343*, 461-475.
7. (a) E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 7049-7059. (b) A. Tarazon, C. Gimenez-Saiz, C. J. Gomez-Garcia, F. M. Romero. *Molecules*, **2004**, *9*, 782-791. (c) K. Awaga, T. Inabe, U. Nagashima, T. Nakamura, M. Matsumoto, Y. Kawabata, Y. Maruyama. *Chem. Let.*, **1991**, *10*, 1777-1780. (d) E. Lozinsky, V. V. Martin, T. A. Berezina, A. I. Shames, A. L. Weis, G. I. Likhtenshtein. *J. Biochem. Biophys. Met.*, **1999**, *31*, 29-42.
8. Y. Yamaguchi, Y. Matsubara, T. Ochi, T. Wakamiya, Z.-I. Yoshida. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 13867-13869. Y. Liu, P. M. Lahti. *Molecules*, **2004**, *9*, 725-745.
9. Y. Liu, P. M. Lahti. *Molecules*, **2004**, *9*, 725-745.
10. E. G. Moore, A. P. S. Samuel, K. N. Raymond. *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 542-552.
11. Liddle, S. T.; van Slageren, J. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 6655.
12. Wang, S. X.; Taratorin, A. M. *Magnetic Information Storage Technology: Fundamental Limitations of Magnetic Recording*. Academic Press: San Diego, 1999, p 480-493.
13. (a) S. Roy, A. Chakraborty, T. K. Maji. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, *273-274*, 139-164; (b) J. Dreiser. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2015**, *27*, 18320(20); (c) K. Liua, W. Shi, P. Cheng. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, *289-290*, 74-122.
14. (a) S.-I. Ohkoshi, H. Tokoro. *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45*, 1749-1758; (b) K. S. Murray. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3101-3121; (c) A. Bleuzen, V. Marvaud, C. Mathoniere, B. Sieklucka, M. Verdaguer. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 3453-3466; (d) J. T. Culp, J.-H. Park, F. Frye, Y.-D. Huh. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 2642-2648.
15. T. Li, S. Y. Zhou, X. Li, L. Tian, D. Z. Liao, Z. Y. Liu, J. H. Guo. *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 3058-3067.
16. M. G. F. Vaz, R. A. Allão, H. Akpınar, J. A. Schlueter, S. Santos Jr., P. M. Lahti, M. A. Novak. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 3138-3145.
17. (a) M. Castellano, J. Ferrando-Soria, E. Pardo, M. Julve, F. Lloret, C. Mathonière, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, L. Cañadillas-Delgado, R. Ruiz-García, J. Cano. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*,

- 11035-11037. (b) K. Kubo, T. Matsumoto, K. Ideta, K. Watanabe, T. Sakurai. *Acta Cryst.*, **2007**, *E63*, o2609-o2610.
- 18.** T. Takui, Y. Miura, K. Y. Teki, M. Inoue, K. Itoh. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1995**, *271*, 55-66.
- 19.** (a) J. Li, Q. Hu, X. Yu, Y. Zeng, C. Cao, X. Liu, J. Guo, Z. Pan. *J. Fluoresc.*, **2011**, *21*, 2005-2013. (b) Z.-Q. Jiang, D.-Z. Miao, Y. Tong, Q. Pan, X.-T. Lia, R.-H. Hua, S.-Q. Han. *Synthesis*, **2015**, *47*, 1913-1921.
- 20.** (a) C. Lochenie, K. G. Wagner, M. Karg, B. Weber. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 7925-7935. (b) T.-P. Lin, C.-Y. Chen, Y.-S. Wen, S.-S. Sun. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9201-9212.