

## MAGNEȚI MOLECULARI – TRECEREA DE LA LIGANZI DE TIP *SALEN* SPRE TIOSEMICARBAZONE

*Mihail SECU*

*Universitatea de Stat din Moldova*

Au fost scoși în evidență compuși coordinațivi ai manganului(III) cu liganzi tip *Salen* ce posedă proprietăți de magneți moleculari (SMM) sau lanțuri magnetice (SCM). A fost relatat principiul de asamblare a bis(saliciliden)izotiosemicarbazidaților similari liganzilor de tip *Salen*, pentru identificarea și descrierea unor noi metode raționale de sinteză a moleculelor magnetice și a lanțurilor magnetice, având în calitate de building block acești complecși de mangan(III).

**Cuvinte-cheie:** liganzi tip *Salen*, magneți moleculari (SMM), lanțuri magnetice (SCM), compuși coordinațivi ai manganului(III), bis(saliciliden)izotiosemicarbazidați.

### SINGLE MOLECULE MAGNETS – SWITCHING FROM *SALEN* TYPE LIGANDS TO THIOSEMICARBAZONES

There were highlighted manganese(III) coordination compounds with *Salen* type ligands, which exhibit single molecule magnet (SMM) and single chain magnet (SCM) behaviour. It was narrated the principle of assembly bis(salicylidene)isothiosemicarbazide similar with *Salen* type ligands, for identify and describe the new methods of rational synthesis of single molecule magnets and single chain magnets, which have as building blocks these manganese(III) complexes.

**Keywords:** *Salen* type ligands, single molecule magnet (SMM), single chain magnet (SCM), manganese(III) coordination compounds, bis(salicylidene)isothiosemicarbazide.

În memoria prof. Mihail REVENCO

#### Introducere

Cererea tot mai mare la nivel mondial în vederea creșterii vitezei de procesare și stocare a informației, precum și saturarea inevitabilă a creșterii exponențiale a performanțelor sistemelor de calcul, stimulează cercetătorii în a căuta unele noi soluții, alternative.

Una dintre problemele principale ale sistemelor actuale de stocare a datelor pe bază de oxizi metalici sau materiale metalice mixte este densitatea informației care poate fi stocată în ele. Hard drive-urile actuale (cu compoziție anorganică) au la bază domenii compuse din mii de milioane de ioni metalici având menirea de a stoca biți de informații codate în spini. Pentru a crește densitatea informațiilor în aceste drivere apare necesitatea de a codifica informația la nivel molecular. La momentul actual, fiecare domeniu compus din milioane de ioni metalici reprezintă un singur bit de informație, pe când într-un sistem molecular fiecare ion de metal poate fi privit ca un domeniu în sine, astfel crescând foarte mult densitatea de stocate a informației. În plus, un sistem molecular va fi mai ușor de anticipat și de controlat în ceea ce privește structura, ceea ce, la rândul său, va permite un control mai eficace al proprietăților magnetice extrem de dependente de dimensiunea și forma materialelor utilizate.

Comparativ cu materialele magnetice convenționale, care sunt alcătuite din metale sau oxizi metalici, materialele magnetice moleculare pot fi compuși metalo-organici (în general, compuși coordinațivi ai metalelor de tranziție) sau pur organici. Indubitabil, utilizarea moleculelor reprezintă o perspectivă mai avantajoasă, dat fiind că materialele magnetice moleculare au mai multe atuuri, printre care: sinteza la temperatura camerei, modularea controlată a proprietăților magnetice, precum și comportamentul de nanomagnet manifestat de fiecare moleculă în parte. Alături de proprietățile magnetice comune (para-, fero-, ferri- și antiferomagnetism), în ultimul timp au fost descrise numeroase fenomene noi ale materialelor magnetice moleculare, cum ar fi fenomenul magneților moleculari (SMM – Single Molecule Magnetism). Magneții moleculari (SMM-urile) sunt molecule magnetice formate dintr-un număr finit de unități ce prezintă proprietăți superparamagnetice sub o anumită temperatură, cunoscută sub denumirea *temperatură de blocare*. Această clasă de compuși a atras atenția unui număr impunător de cercetători, care au găsit în acest domeniu o „mină de aur” de noi sisteme ce pot fi modulate și reglate pentru obținerea unor noi materiale magnetice moleculare. De asemenea, compușii de acest tip au capacitatea de a se organiza în sisteme unidimensionale ce posedă proprietăți de lanțuri magnetice (SCM – Single-Chain Magnet). În ultimii ani, în literatura de specialitate au fost specificați numeroși compuși coordinațivi ai metalelor 3d care prezintă proprietăți de SMM sau SCM, ceea ce face dificilă alegerea compusului organic (ligandului), precum și a metalului.

## Rezultate și discuții

### Compuși coordinativi ai manganului(III) cu liganzi de tip Salen ce manifestă proprietăți de magneți moleculari (SMM și SCM)

În ultimele două decenii, datorită utilizării unei game variate de precursori, au fost sintetizați numeroși compuși coordinativi cu proprietăți magnetice relevante. La alegerea precursorilor trebuie luate în considerare mai multe criterii: stabilitatea în aer (în caz contrar experimentul se efectuează în atmosferă inertă), stabilitatea chimică în soluție, fezabilitate sintetică și, cel mai important, capacitatea de coordinare. Printre clasele de compuși ce întrunesc aceste condiții pot fi enumerate și bazele Schiff ale manganului(III) [12]. Acestea au o structură chimică în care ionul de mangan are în poziții axiale molecule susceptibile de a fi coordonate cu liganzii de tip punte ai altor precursori paramagnetici, obținându-se astfel compuși de diferită nuclearitate. În plus, bazele Schiff ale manganului(III) au proprietăți unice: spinul înalt ( $S = 2$ ) și anizotropie mare – condiții fundamentale în sinteza materialelor magnetice, precum SMM-urile și SCM-urile. Din această cauză, bazele Schiff ale manganului(III) sunt unele dintre cele mai utilizate substanțe în sinteza moleculelor magnetice. Bazele Schiff, obținute prin interacțiunea a doi echivalenți de aldehydă salicilică (ori derivații substituiți ai acesteia) cu un echivalent de diamină primară alifatică sau aromatică, sunt numite liganzi de tip Salen –  $H_2Salen$  (Fig.1). Aceștia reprezintă liganzi tetradentați care coordonează prin atomii de azot iminici și atomii de oxigen fenolici. Astfel, prin coordinare, spre exemplu, cu ionii de Mn(III), ligandul ocupă pozițiile ecuatoriale din sfera octaedrică a acestuia, pozițiile axiale fiind ocupate, de regulă, de molecule de solvent din mediul de reacție.

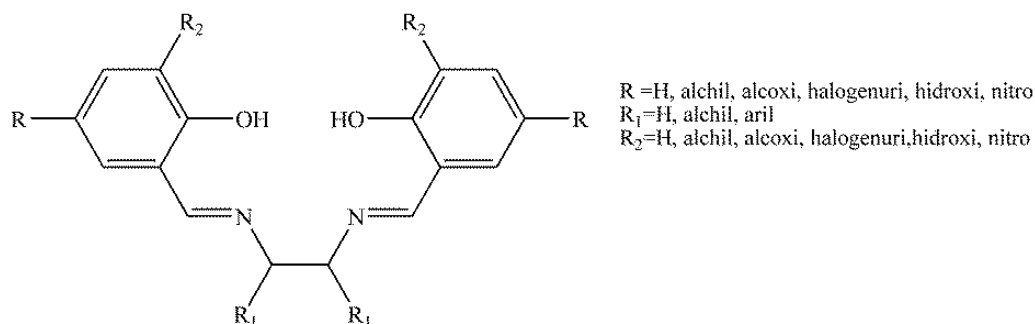


Fig.1. Schema ligandului tetradentat tip  $H_2Salen$ .

În funcție de tipul de ligand  $H_2Salen$  și de solventul folosit în sinteză, se pot obține două tipuri de precursori: mononucleari –  $[Mn(Salen)]^+$  și binucleari –  $[Mn_2(Salen)_2]^{2+}$  (Fig.2) [12]. În precursorii binucleari cele două fragmente  $[Mn(Salen)]^+$  sunt conectate prin punți fenoxo la una din cele două poziții axiale ale ionilor de mangan(III). În majoritatea cazurilor, acești precursori posedă proprietăți feromagnetice stabilite între centrele paramagnetice de Mn(III) [13,14]; aceasta este una dintre cele mai mici molecule care generează proprietăți de moleculă magnetică cu anizotropie uniaxială pronunțată și spin înalt.

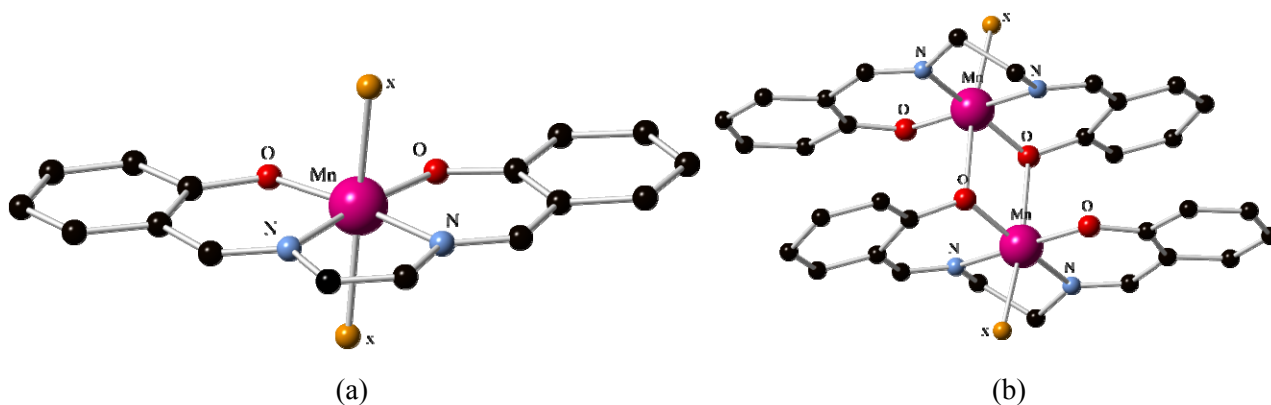
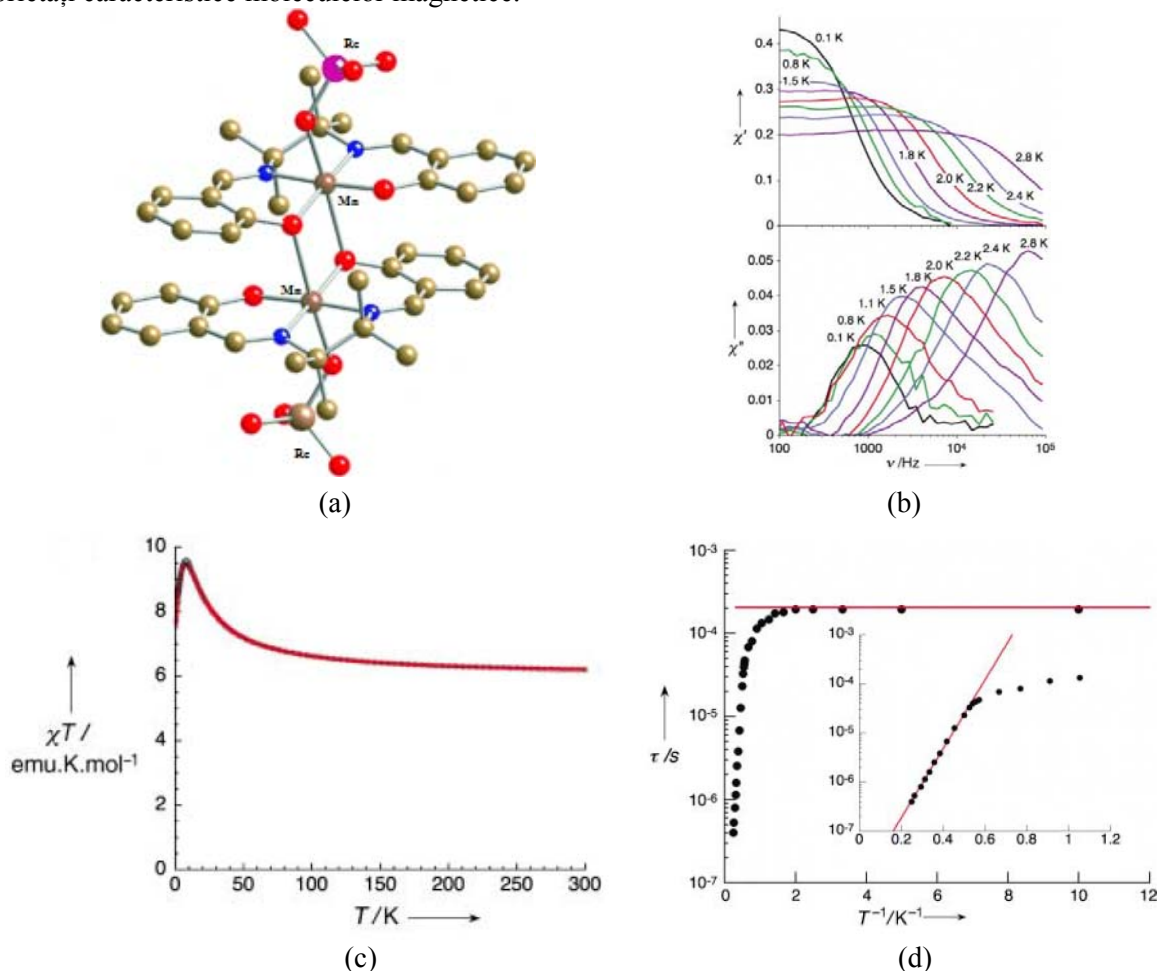


Fig.2. Structura fragmentului: (a)  $[Mn(Salen)]^+$  și (b)  $[Mn_2(Salen)_2]^{2+}$ , unde X este o moleculă de solvent sau un contra-ion = anion în cazul dat.

Un exemplu de compus binuclear de tip  $[\text{Mn}_2(\text{Salen})_2]^{2+}$  care a prezentat proprietăți de moleculă magnetică este  $[\text{Mn}_2(\text{Saltmen})_2(\text{ReO}_4)_2]$  ( $\text{H}_2\text{Saltmen} - \text{N},\text{N}'-(1,1,2,2\text{-tetrametilen}) \text{ bis}(\text{salicilidenimină})$ ) [14]. Acest dimer (Fig.3a) posedă o stare fundamentală  $S_T = 4$  și o relaxare lentă a magnetizării la temperatură joasă (Fig.3b), proprietăți caracteristice moleculelor magnetice.



**Fig.3.** Compusul  $[\text{Mn}_2(\text{Saltmen})_2(\text{ReO}_4)_2]$ : (a) structura moleculară; (b) reprezentarea grafică a susceptibilității reale ( $\chi'$ ) și imaginare ( $\chi''$ ) în funcție de frecvență la temperaturi mai mici de 2.8 K în câmp nul; (c) dependența de temperatură a  $\chi T$  la 1000 Oe; (d) reprezentarea grafică a  $\tau$  funcție de  $1/T$  în câmp nul descrisă de legea lui Arrhenius.

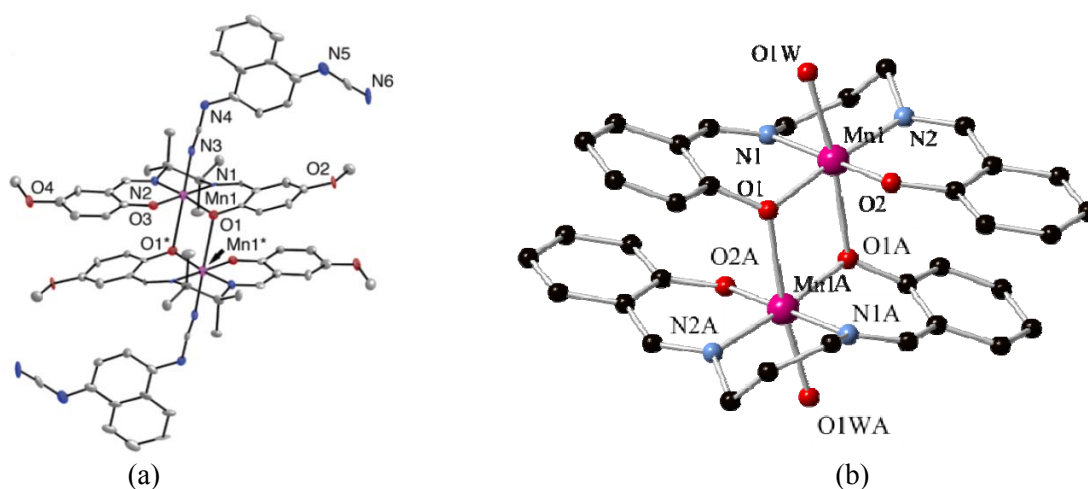
În urma fitării susceptibilității magnetice *versus* temperatură (Fig.3c) au fost obținute următoarele valori:  $g = 2.00(1)$ ,  $J/k_B = +2.65(5)$  K și  $D_{\text{Mn}}/k_B = -4.02(2)$  K, unde  $g$  este factorul Landé al ionului de  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ,  $D$  – anizotropia, iar  $k_B$  – constanta lui Boltzmann. Între valorile 4 și 1.9 K ale relaxării lente a magnetizării este valabilă legea lui Arrhenius ( $\tau = \tau_0 \exp(\Delta_A/k_B T)$ ), unde *bariera energetică*  $\Delta_A = 16$  K, iar factorul pre-exponențial  $\tau_0 = 8 \times 10^{-9}$  s (Fig.3d). Mai jos de 1.9 K,  $\tau$  atinge saturația și devine independent de temperatură la  $1.9 \times 10^{-9}$  s mai jos de 0.6 K. Această proprietate indică prezența *efectului tunel* în compusul ( $[\text{Mn}_2(\text{Saltmen})_2(\text{ReO}_4)_2]$ ), ceea ce confirmă comportamentul de moleculă magnetică al acestuia.

Mai târziu au fost relațiați și alți compuși binucleari de tip *Salen* cu proprietăți de moleculă magnetică, precum:  $[\text{Mn}(\text{Saltmen})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $[\text{Mn}(\text{Saltmen})(\text{N}_3)_2]$ ,  $[\text{Mn}(\text{Salen})(\text{NCO})_2]$  ( $\text{H}_2\text{Salen} - \text{N},\text{N}'\text{-etilenbis}(\text{salicilimină})$ ),  $[\text{Mn}(3,5\text{-BrSalen})(3,5\text{-Brsalicilaldehidă})_2]$  ( $3,5\text{-BrSalenH}_2 - \text{N},\text{N}'\text{-etilenbis}(3,5\text{-bromisalicilimină})$ ) [24],  $[\text{Mn}_2(5\text{-MeOSaltmen})_2(\text{DCNNQI})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  ( $5\text{-MeOSaltmenH}_2 - \text{N},\text{N}'\text{-etilenbis}(5\text{-metoxisalicilimină})$ ) [9] și  $[\text{Mn}(\text{Salpn})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ClO}_4)_2]$  ( $\text{SalpnH}_2 - \text{N},\text{N}'\text{-bis}(\text{saliciliden})\text{-}1,3\text{-diaminopropan}$ ) [10].

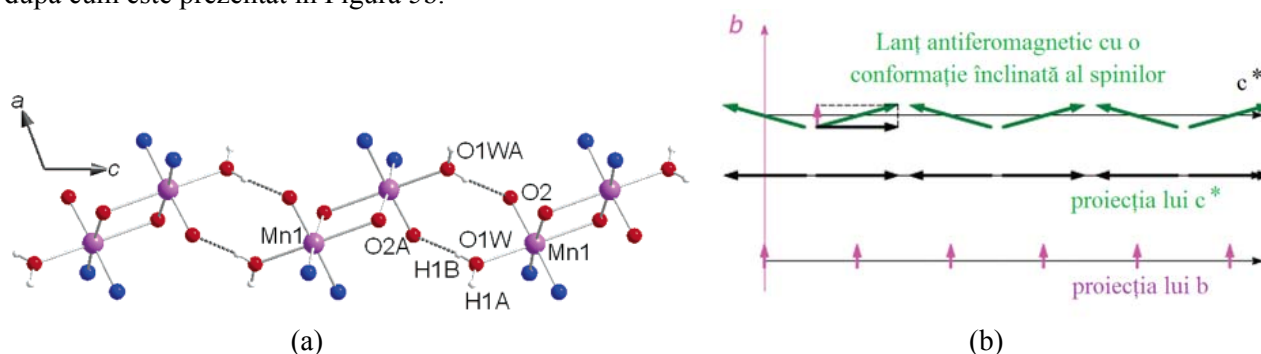
Un exemplu elocvent în contextul structură-proprietate magnetică poate fi considerat complexul  $[\text{Mn}_2(5\text{-MeOSaltmen})_2(\text{DCNNQI})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (Fig.4a). Utilizarea radicalului paramagnetic  $\text{N},\text{N}'\text{-diciano-}1,4\text{-naftochiionadiimină}$  ( $\text{DCNNQI}$ ) ( $S = 1/2$ ) în calitate de anion și ligand punte conduce spre compusul binuclear

de mangan(III) cu o stare fundamentală de spin  $S_T = 3$ . Astfel, proprietățile magnetice ale acestui compus pot fi explicate printr-un model de 4 spini ( $S = 1/2, 2, 2, 1/2$ ) cu un cuplaj radicalic puternic antiferomagnetic  $Mn^{III}/DCNNQI$  ( $J_{Mn/rad}/k_B = -23$  K) și un cuplaj feromagnetic  $Mn^{III}/Mn^{III}$  asigurat de punțile fenoxo ( $J_{Mn/Mn}/k_B = +2$  K). Aceste interacțiuni conduc la o stare fundamentală de spin  $S_T = 3$ , ceea ce prezintă o anizotropie uniaxială  $D_{S=3}/k_B = -2.1$  K.

Un alt compus binuclear remarcabil datorită structurii și proprietăților sale este  $[Mn(Salpn)(H_2O)]_2(ClO_4)_2$  (Fig.4b) [10]. Din punct de vedere magnetic, acesta prezintă un comportament intermediar între SMM și SCM. Structura cristalină relevă prezența unor legături slabe de hidrogen ( $OH_{apă} \dots O_{ph}$ ) între unitățile de  $[Mn_2(Salpn)_2(H_2O)_2]^{2+}$ , formându-se astfel lanțuri unidimensionale supramoleculare de-a lungul axei  $c$  (Fig.5a). Ca și în cazurile anterioare, interacțiunile de schimb între ionii de Mn(III) prin punțile fenoxo sunt feromagnetice cu  $J_{Mn/Mn}/k_B = +1.8$  K,  $D_{Mn}/k_B = -4.5(2)$  K,  $J'/k_B = -0.04(1)$  K și  $g = 1.96(1)$ , unde  $J'$  reprezintă interacțiunile intermoleculare.

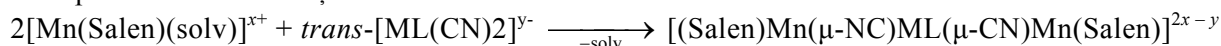


Organizarea într-un sistem 1D a unităților  $[Mn_2(Salpn)_2(H_2O)_2]^{2+}$  prin legături de hidrogen poate fi privită din punct de vedere magnetic la  $T = 0$  K ca un lanț în care unitățile de mangan sunt cuplate antiferomagnetic cu spinul total  $S_T = 4$ . De asemenea, este important să se țină cont și de interacțiunile feromagnetice din dimer, întrucât acestea determină o anizotropie suplimentară de-a lungul axei *Jahn-Teller*, spinii fiind aranjați de-a lungul lanțului într-o conformație înclinată cu unghiul de divizare  $\alpha$  de  $31^\circ$  și  $15^\circ$  de la axa  $c^*$  în planul  $bc^*$ , după cum este prezentat în Figura 5b.



În pofida faptului că până la momentul actual a fost obținută o gamă variată de compuși binucleari ai manganului(III) cu liganzi de tip *Salen* ce manifestă proprietăți de magneți moleculari, totuși compusul  $[Mn_2(Saltmen)_2(ReO_4)_2]$  rămâne a fi molecula cu cele mai bune caracteristici din seria compuşilor  $[Mn_2(Salen)_2]^{2+}$ .

Datorită faptului că forma mononucleară  $[\text{Mn}(\text{Salen})]^+$ , precum și cea binucleară  $[\text{Mn}_2(\text{Salen})_2]^{2+}$ , posedă două poziții axiale libere care pot fi ocupate prin coordonare cu alți precursori metalici, a devenit posibilă sinteza controlată a materialelor magnetice. Astfel, un exemplu elocvent în acest sens constituie clusterii trinucleari de tipul  $\text{Mn}_2\text{M}'$ , unde două unități  $[\text{Mn}(\text{Salen})]^+$  sunt conectate prin intermediul cianometalatului  $[\text{ML}(\text{CN})_2]^{y-}$  ( $\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Ru}^{\text{III}}, \text{Os}^{\text{III}}, \text{Re}^{\text{IV}}; \text{L} = \text{Cl}^-, \text{CN}^-$ ). Sinteza generală a acestor clusteri poate fi descrisă prin următoarea reacție:



Surprinzător însă este faptul că din multitudinea de cianometalați cunoscuți până în prezent doar cei de tipul  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  (unde  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) au condus la formarea de clusteri trinucleari. În acest sens, sunt cunoscute doar câteva exemple, precum:  $[\text{Mn}_2(5\text{-BrSalen})_2(\text{Solv})_2\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^-$  (unde  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ru}, \text{Os}$  iar  $\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}$  și  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (5-BrSalenH<sub>2</sub> - N,N'-etilenbis(5-bromisalicilimină) [4,7,19,20,23] și  $[\text{Mn}_2(\text{Salmen})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^-$  (H<sub>2</sub>Salmen - N,N'-bis(saliciliden)-1,2-diaminopropan) [8]. Structura acestor complecși constă dintr-o unitate centrală  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  conectată prin doi liganzi de cianură axiali la două unități  $[\text{Mn}(\text{Salen})(\text{solv})]^+$  (Fig.6).

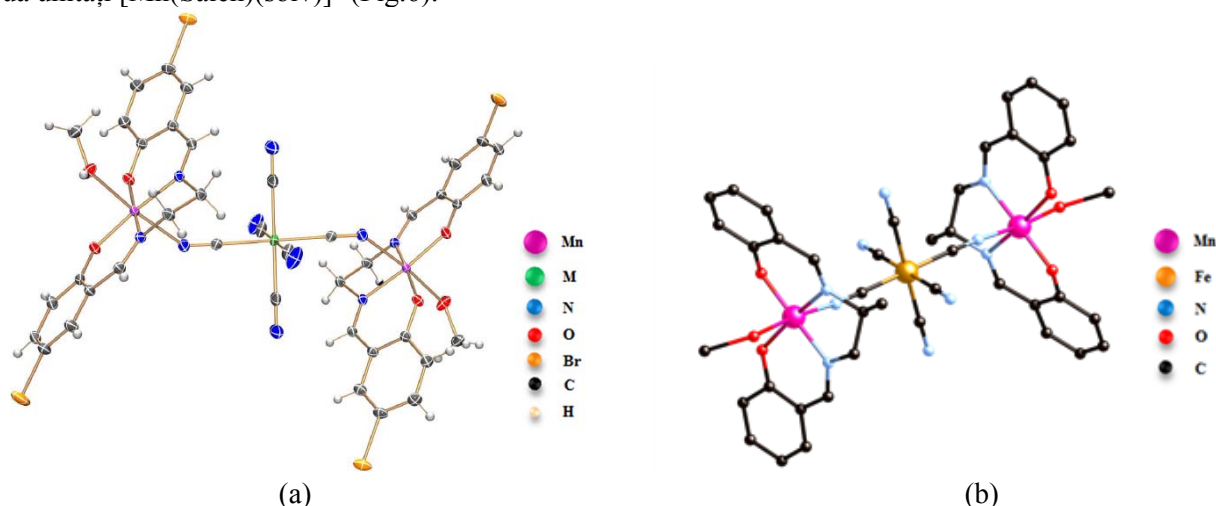


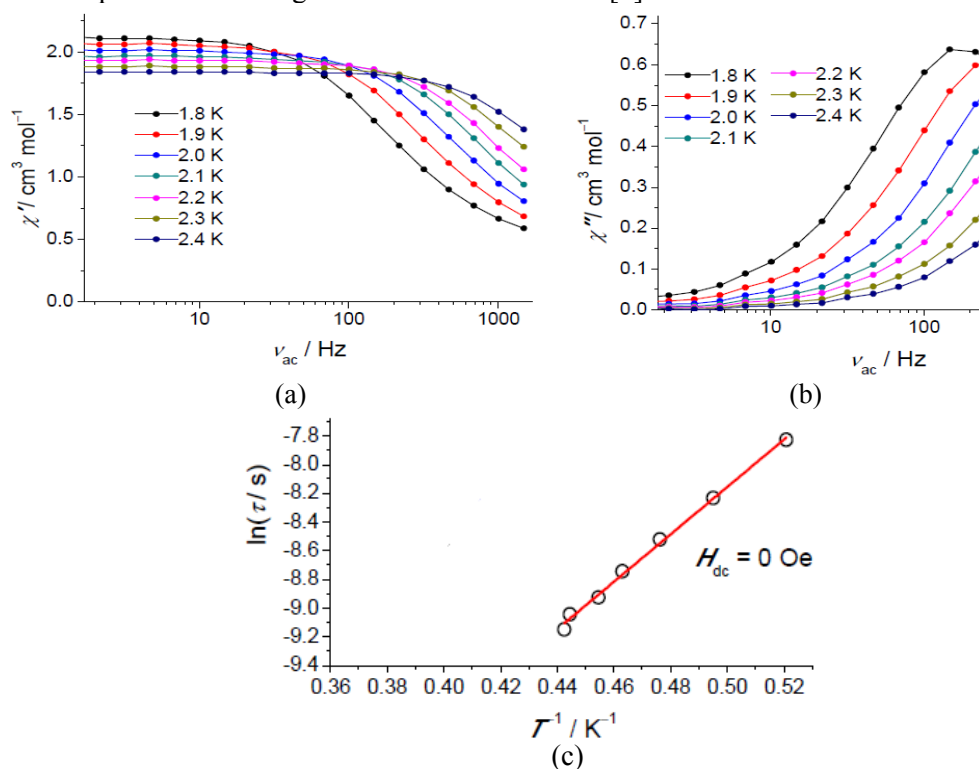
Fig.6. Structura cristalină a clusterilor liniari trinucleari de tipul: (a)  $[\text{Mn}_2(5\text{-BrSalen})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^-$ , unde  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ru}, \text{Os}$  și (b)  $[\text{Mn}_2(\text{Salmen})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^-$ .

Datele privind dependența susceptibilității magnetice de temperatură pentru acești compuși au demonstrat în mod clar prezența unui cuplaj antiferomagnetic între ionii metalici  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{III}}$  și a unui cuplaj feromagnetic între  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{III}}$  (unde  $\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Ru}^{\text{III}}$  și  $\text{Os}^{\text{III}}$ ) cu o stare fundamentală sumară  $S_T = 5/2$  și, corespunzător,  $S_T = 9/2$ . La o temperatură mai mică de 4 K, susceptibilitatea reală ( $\chi'$ ) și cea imaginară ( $\chi''$ ) în câmp *ac* a  $[\text{Mn}_2(5\text{-BrSalen})_2(\text{Solv})_2\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^-$  sunt dependente de frecvență, confirmând astfel relaxarea lentă a magnetizării (Fig.7a,b). Între 2.5 K și 1.82 K, timpul de relaxare ( $\tau$ ) (Fig.7c) a acestora a fost dedus din valoarea maximă a susceptibilității imaginare ( $\chi''$ ).

În rezultatul extrapolării datelor magnetice, utilizând legea lui Arrhenius, au fost obținute următoarele valori pentru bariera energetică:  $\Delta_{\text{eff}}/k_B = 18$  K (Mn-Cr-Mn),  $\Delta_{\text{eff}}/k_B = 17$  K (Mn-Ru-Mn) și  $\Delta_{\text{eff}}/k_B = 19$  K (Mn-Os-Mn). Inițial, pentru compusul  $[\text{Mn}_2(5\text{-BrSalen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^-$  a fost stabilită o barieră energetică de  $\Delta_{\text{eff}}/k_B = 25$  K [4]. Studiul magnetic al aceluiași compus, efectuat de către un alt grup de cercetători [23], nu a identificat prezența semnalului  $\chi''$ . Astfel, autorii au emis ipoteza că semnalul  $\chi''$  ar putea fi determinat de impuritatea probei sau de defectele cristaline ale compusului. În același context, merită a fi menționate proprietățile magnetice ale unui compus similar:  $[\text{Mn}_2(\text{Salmen})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^-$  [8]. Acesta posedă o valoare a barierei energetice de  $\Delta_{\text{eff}}/k_B = 14$  K.

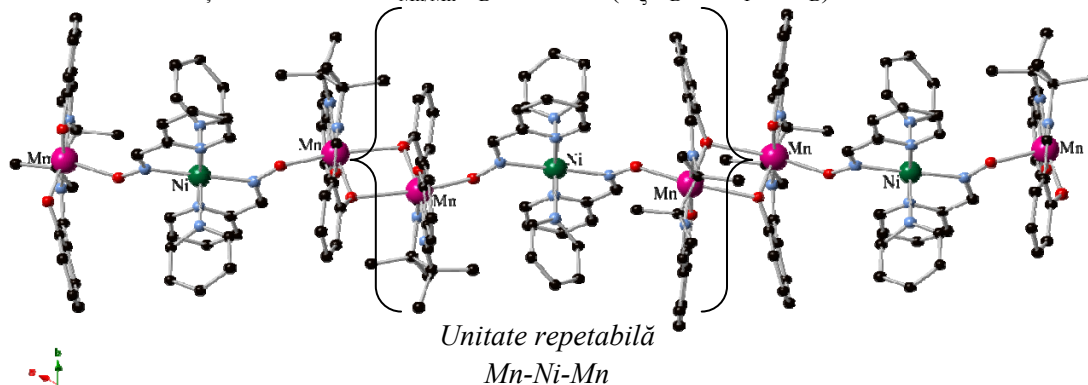
O condiție de existență a lanțurilor magnetice constă în aceeași orientare a axelor anizotropice ale formelor mononucleare  $[\text{Mn}(\text{Salen})]^+$  sau binucleare  $[\text{Mn}_2(\text{Salen})_2]^{2+}$ . Astfel de SCM-uri au fost obținute cu utilizarea precursorilor paramagnetici, precum  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PaO})_2(\text{Py})_2]$  (PaO – piridinaldoxidă),  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $\text{trans}-[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{CN})_2]^{2-}$  etc., care prin coordonare cu complexul binuclear  $[\text{Mn}_2(\text{Salen})_2]^{2+}$  formează sisteme moleculare unidimensionale [3,6,8,15-17]. În acest sens, se face importantă citarea primului exemplu de lanț magnetic

cu formula  $[\text{Mn}_2(\text{Saltmen})_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PaO})_2(\text{Py})_2](\text{ClO}_4)_2$  (PaO – piridinaldoximă), unde fiecare lanț se comportă ca un magnet individual prezentând o magnetizare unidimensională [6].



**Fig.7.** Susceptibilitatea reală (a) și imaginară (b) pentru  $[\text{Mn}_2(5\text{-BrSalen})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  în câmp nul; (c) Reprezentarea grafică a  $\tau$  funcție de  $1/T$  obținut din măsurările  $ac$  într-un câmp nul pentru  $[\text{Mn}_2(5\text{-BrSalen})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ . Linia roșie reprezintă extrapolarea datelor cu utilizarea legii lui Arrhenius.

Fiecare lanț este constituit din unități trinucleare repetabile de tipul  $[\text{Mn-Ni-Mn}]$  (Fig.8). Aceste unități sunt puternic anizotropice având spinul sumar  $S_T = 3$  ( $S_{\text{Mn}} = 2$ ,  $S_{\text{Ni}} = 1$ ) orientat de-a lungul direcției lanțului. Fitarea datelor experimentale privind susceptibilitatea magnetică cu utilizarea modelului Heisenberg la o temperatura mai mare de 30 K indică prezența unor interacțiuni antiferomagnetice între ionii de Mn(III) și Ni(II) ( $J_{\text{Mn}/\text{Ni}}/k_B = -21$  K), în timp ce în cazul unităților trinucleare  $[\text{Mn-Ni-Mn}]$  sunt înregistrate interacțiuni feromagnetice între ionii de Mn(III) ( $J'_{\text{Mn}/\text{Mn}}/k_B = 0.77$  K) conectați prin punțile fenoxo. Pentru determinarea interacțiunilor  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{III}}$  a fost utilizată „teoria câmpului mediu” (din engleză Mean field theory). Natura de sistem unidimensional este confirmată de creșterea liniară a  $\ln(\chi T)$  funcție de  $1/T$  (Fig.9a) [5]. Din regiunea liniară a acestei dependențe a fost dedusă energia de coerență  $\Delta_\xi/k_B = 28$  K, care este în acord cu valoarea interacțiunilor între unitățile trinucleare  $J'_{\text{Mn}/\text{Mn}}/k_B = 0.77$  K ( $\Delta_\xi/k_B = 4S_T^2 J'/k_B$ ).



**Fig.8.** Structura sistemului unidimensional  $[\text{Mn}_2(\text{Saltmen})_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{PaO})_2(\text{Py})_2](\text{ClO}_4)_2$  cu evidențierea unității trinucleare repetabile  $[\text{Mn-Ni-Mn}]$ .

La aplicarea câmpului magnetic în direcția axei slabe a cristalului se înregistrează o curbă de histeresis cu un câmp coercitiv de 2.75 T la o temperatura inferioară de 0.4 K [18]. Timpul de relaxare a magnetizării a fost studiat cu ajutorul câmpului magnetic oscilant *ac* (dependența temperaturii și frecvenței de susceptibilitatea *ac*) și al câmpului magnetic constant *dc* (dependența magnetizării de timp). Activarea termică și regimul finit al lanțului magnetic au fost determinate cu ajutorul legii lui Arrhenius, din dependența  $\tau = f(1/T)$  (Fig.9b). Astfel, au fost stabilite atât energiile de relaxare pentru regimul infinit  $\Delta_{\tau_1} = 74$  K ( $\tau_0 = 3.5 \times 10^{-11}$  s) și cel finit  $\Delta_{\tau_2} = 55$  K ( $\tau_0 = 3.5 \times 10^{-8}$  s) ale lanțului magnetic, cât și barierele energetice corespunzătoare  $\Delta_A/k_B = 23$  K și  $\Delta_E/k_B = 28$  K.

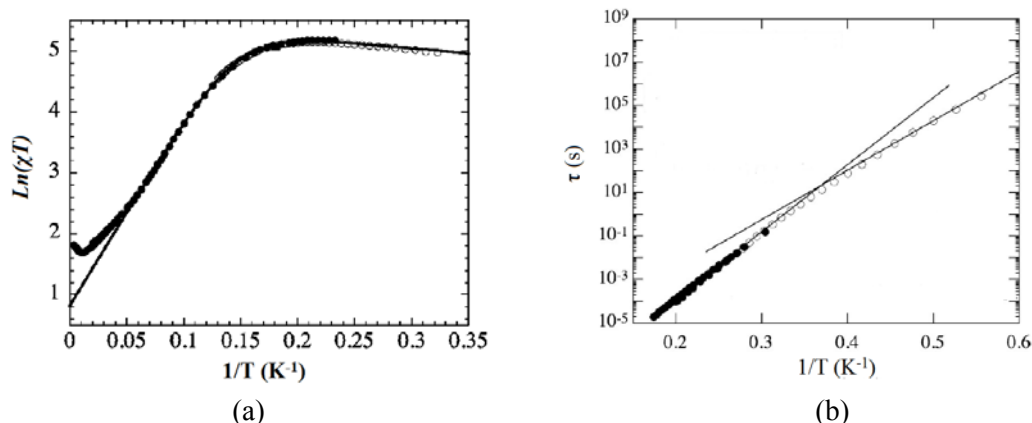


Fig.9. (a) Reprezentare grafică a  $\ln(\chi T)$  funcție de  $1/T$  (linia solidă reprezintă extrapolarea datelor cu utilizarea ecuației  $\chi T/C \approx \exp(\Delta_E/k_B T)$ ); (b) Reprezentarea grafică a  $\tau$  funcție de  $1/T$  (punctele negre și albe au fost obținute din măsurările în câmp magnetic oscilant *ac* și constant *dc*).

Dacă la interacțiunea  $[\text{Mn}(\text{Salmen})(\text{H}_2\text{O})]^+$  cu  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  se obține clusterul trinuclear  $[\text{Mn}_2(\text{Salmen})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  (Fig.6b), atunci în cazul complexului  $[\text{Mn}(5\text{-MeOSalen})(\text{H}_2\text{O})]^+$  (5-MeOSalenH<sub>2</sub> – N,N'-etilenbis(5-metoxisalicilimină)) ce conține o bază Schiff substituită are loc formarea unui sistem unidimensional cu formula  $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}_2(5\text{-MeOSalen})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  [8]. Analog exemplului prezentat mai sus, topologia generală a acestui complex este reprezentată de o unitate repetabilă  $[\text{Mn}_2(5\text{-MeOSalen})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^-$  conectată prin punțile fenoxo ale fragmentelor  $[\text{Mn}(5\text{-MeOSalen})]^+$  (Fig.10).

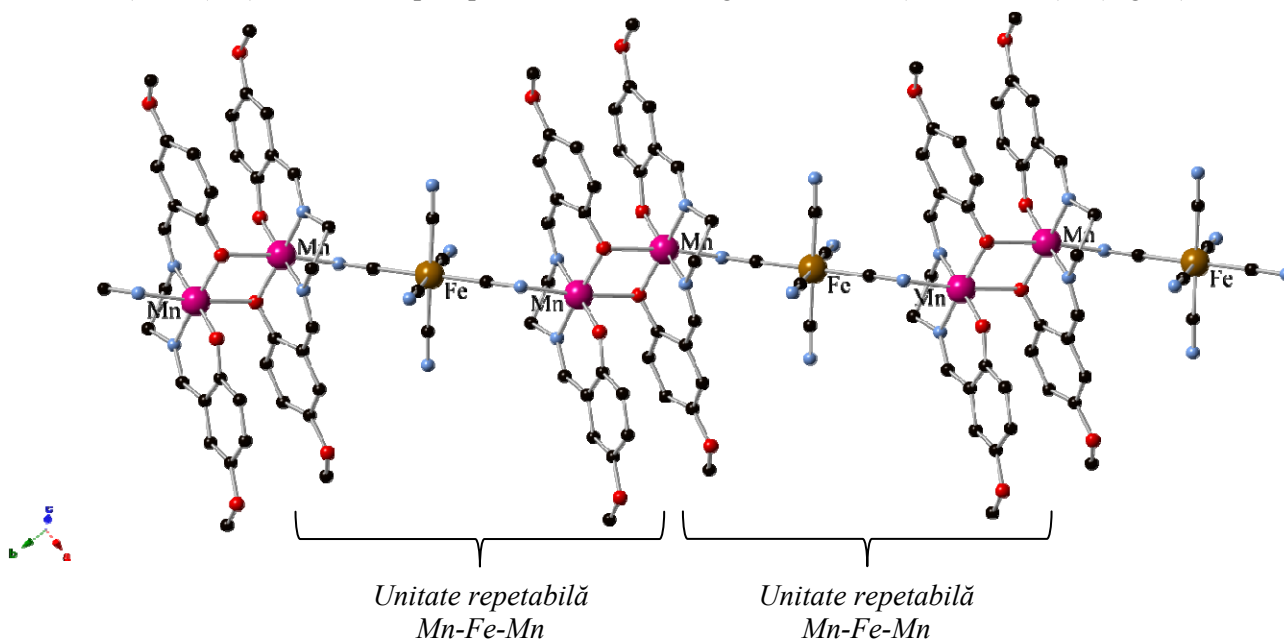
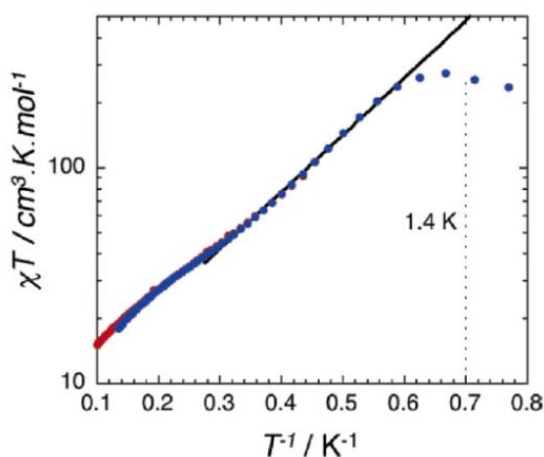


Fig.10. Structura cristalină a sistemului unidimensional  $(\text{NEt}_4)\text{Mn}_2(5\text{-MeOSalen})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$  cu evidențierea unității trinucleare repetabile  $[\text{Mn-Fe-Mn}]$ .

Pentru o descriere adecvată a interacțiunilor magnetice în cadrul acestui sistem, a fost luată în considerare prezența a două tipuri de interacțiuni magnetice intramoleculare. În acest sens pot fi remarcate interacțiunile dintre ionii  $\text{Fe}^{\text{III}}$  și  $\text{Mn}^{\text{III}}$  prin intermediul punților ciano ( $\text{Fe-CN-Mn}$ ), precum și interacțiunile dintre ionii  $\text{Mn}^{\text{III}}$  conectați prin punțile fenoxi ( $\text{Mn-O-Mn}$ ). Astfel, sistemul a fost tratat ca o unitate trinucleară de tipul  $\text{Mn-Fe-Mn}$  cu interacțiuni intramoleculare relativ slabe  $\text{Mn-O-Mn}$ . Fitarea datelor experimentale privind susceptibilitatea magnetică cu utilizarea ecuației Van Vleck la o temperatură mai înaltă de 10 K indică prezența interacțiunilor feromagnetice dintre ionii  $\text{Mn}^{\text{III}}$  și  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $J_{\text{Mn/Fe}}/k_B = +6.5$  K). Pentru determinarea interacțiunilor dintre unitățile trinucleare  $\text{Mn-Fe-Mn}$  conectate prin punțile fenoxo, a fost aplicată teoria câmpului mediu, ce relevă de asemenea prezența unor interacțiuni feromagnetice slabe dintre ionii  $\text{Mn}^{\text{III}}$  în fragmentele  $\text{Mn-O-Mn}$  ( $J'_{\text{Mn/Mn}}/k_B = 0.14$  K). Dat fiind faptul că  $J_{\text{Mn/Fe}}/k_B \gg J'_{\text{Mn/Mn}}/k_B$ , interacțiunile de-a lungul lanțului pot fi interpretate ca un cuplaj feromagnetic între ionii  $\text{Fe}^{\text{III}}$  și  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , cu  $S_T = 9/2$  ( $S_{\text{Mn}} = 2$ ,  $S_{\text{Fe}} = 1/2$ ).

În vederea determinării comportamentului de sistem 1D al acestui compus, a fost dedusă energia de coerență ( $\Delta_\xi/k_B = 6.1$  K) din regiunea lineară a  $\ln(\chi T) = f(1/T)$  (Fig.11). Valoarea obținută este în acord cu expresia  $\Delta_\xi/k_B = 4S_T^2 J'/k_B$ , unde  $J'/k_B = 0.36$  K – valoare relativ apropiată de  $J'_{\text{Mn/Mn}}/k_B = 0.14$  K determinată din teoria câmpului mediu.

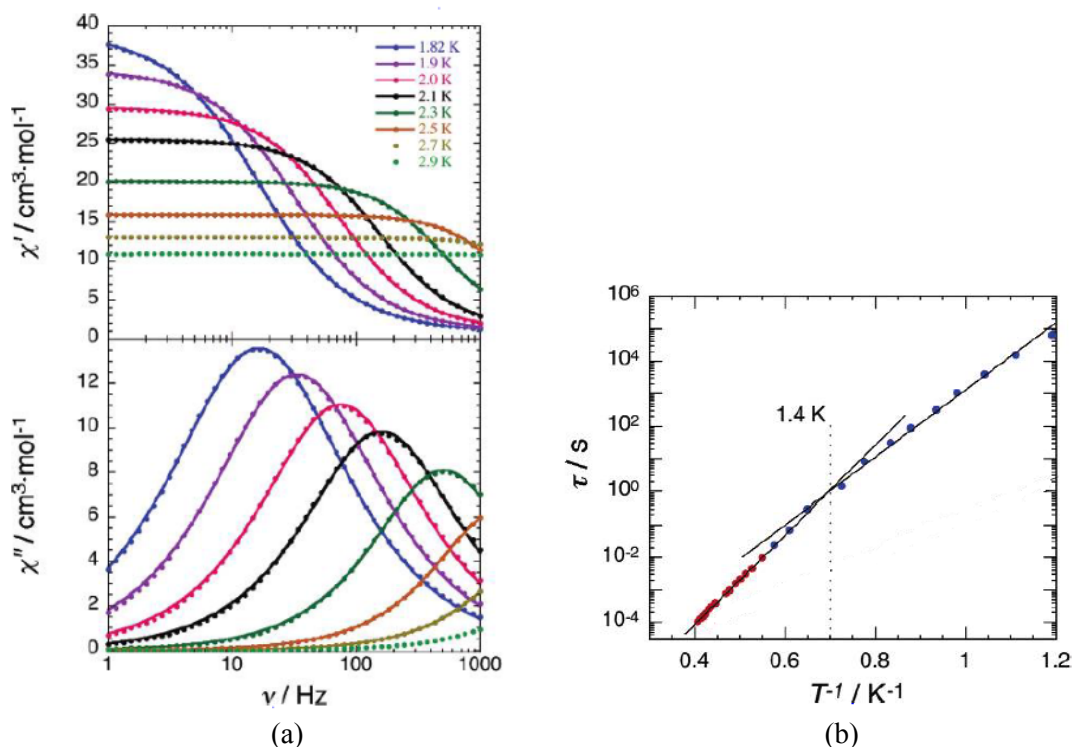


**Fig.11.** Reprezentarea grafică a  $\ln(\chi T)$  funcție de  $1/T$  pentru  $(\text{NEt}_4)\text{Mn}_2(5\text{-MeOSalen})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ . Linia solidă reprezintă extrapolarea datelor cu utilizarea ecuației  $\chi T/C \approx \exp(\Delta_\xi/k_B T)$ .

Analog exemplurilor anterioare, au fost măsurate susceptibilitățile reale ( $\chi'$ ) și imaginare ( $\chi''$ ) în funcție de temperatură (<5 K) și frecvență ( $\nu_{ac}$  de la 1 până la 1500 Hz). După cum este ilustrat în Figura 12.a,  $\chi'$  și  $\chi''$  sunt dependente de frecvență la temperaturi inferioare temperaturii de 3 K. Acest comportament, ce exprimă relaxarea lentă a magnetizării, indică prezența proprietății de moleculă magnetică.

Ca și în cazul lanțului magnetic  $[\text{Mn}_2(\text{Saltmen})_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Pao})_2(\text{Py})_2](\text{ClO}_4)_2$ , reprezentarea grafică a  $\tau$  funcție de  $1/T$  a fost obținută cu utilizarea legii lui Arrhenius, din măsurările  $ac$  și  $dc$  în câmp nul. După cum este prezentat în Figura 12.b, extrapolarea datelor prezintă două drepte care se intersectează la 1.4 K, obținându-se astfel energiile de relaxare pentru un regim infinit  $\Delta_{\tau 1} = 32$  K și pentru unul finit  $\Delta_{\tau 2} = 25$  K. Aceste date sunt comparabile cu valorile teoretice obținute în rezultatul fitării susceptibilității magnetice în funcție de temperatură.

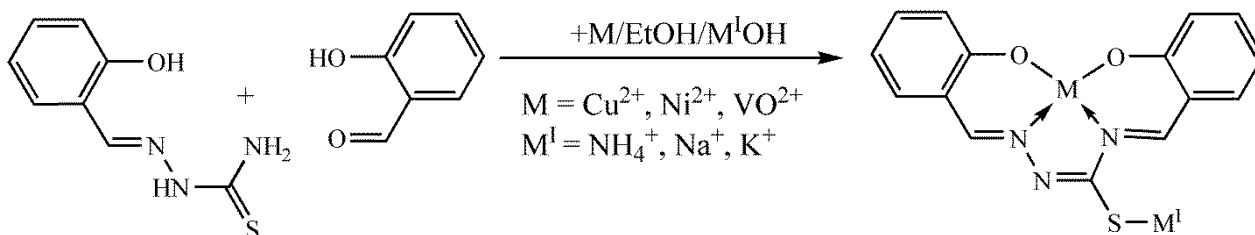




**Fig.12.** (a) Susceptibilitatea reală și susceptibilitatea imaginară în câmp nul pentru  $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}_2(5\text{-MeOSalen})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ; (b) Reprezentare grafică a  $\tau$  funcție de  $1/T$  pentru  $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}_2(5\text{-MeOSalen})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  (punctele roșii și albastre au fost obținute din măsurările câmpului magnetic oscilant  $ac$  și constant  $dc$ ).

### **Sinteza templată a bis(saliciliden)izotiosemicarbazidaților – o metodă eficientă de sinteză a izotiosemicarbazonelor disubstituite, similare liganzilor de tip Salen**

Conform geometriei atomilor de azot marginali, tiosemicarbazida poate fi privită ca un compus analog etilendiaminei folosit în sinteza liganzilor de tip *Salen*. Deoarece atomul de azot  $\text{N}^4$  (atom de azot amidic) este în conjugare  $n-\pi$  cu grupa tiocarbonil ( $\text{C}=\text{S}$ ), acesta nu participă în reacții de condensare. Astfel, compușii carbonilici se condensează cu tiosemicarbazida prin intermediul atomului de azot hidrazinic  $\text{N}^1$  cu formarea tiosemicarbazonelor corespunzătoare. Tiosemicarbazona aldehidei salicilice prezintă un interes deosebit anume datorită modului de coordinare al acesteia. După cum a fost remarcat, această tiosemicarbazonă poate coordina cu metalele de tranziție prin setul de atomi  $\text{ON}^1\text{S}$ . Totuși, în mediu puternic bazic ionii metalici ( $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) pot provoca diferite transformări chimice ale ligandului inițial. La interacțiunea tiosemicarbazonei aldehidei salicilice cu aldehida salicilică în prezența metalelor sus-menționate, într-un mediu de reacție puternic alcalin, se formează un nou ligand tetradentat. Astfel, au fost găsite condiții în care a doua moleculă de aldehydă salicilică se poate condensa folosind atomul de azot tioamidic  $\text{N}^4$ . Ligandul tetradentat rezultat utilizează în procesul de coordinare setul de atomi donori  $\text{ON}^1\text{N}^4\text{O}$ . În urma analizei elementare, RES, măsurătorilor magnetice [26,27,29] și cercetărilor prin spectrometrie de masă [28] s-a stabilit că acești compuși au formula generală  $\text{Kt}[\text{M}((\text{bis-SAL})\text{TSC})\text{S}]$  ( $\text{Kt} = \text{NH}_4$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ;  $(\text{bis-SAL})\text{TSC})\text{S}$  – 1,4-bis-salicilidenizotiosemicarbazida. Schema reacției de sinteză este indicată în Figura 13 [21].



**Fig.13.** Schema reacției de obținere a  $\text{Kt}[\text{M}((\text{bis-SAL})\text{TSC})\text{S}]$ .

În rezultatul studiului cristalografic de difracție cu raze X pe monocristal, efectuat mai târziu, la recristalizarea compusului de Ni(II) în dimetilformamidă, a fost stabilit că formula moleculară a acestuia este  $K_3[Ni((bis-SAL)TSC)S]_3 \cdot H_2O \cdot DMF$ , confirmând în acest mod ipoteza stabilită anterior [32]. Astfel, s-a determinat că complexul conține 3 cationi de  $K^+$  și 3 anioni de  $[Ni((bis-SAL)TSC)S]^-$ . Sfera de coordinare a unuia din atomii de potasiu marginali este completată de câte o moleculă de apă și dimetilformamidă. Ionul metallic are o geometrie plan-pătratică și coordinează cu ligandul tetradentat triplu deprotonat prin setul de atomi  $ON^1N^4O$  (Fig.14).

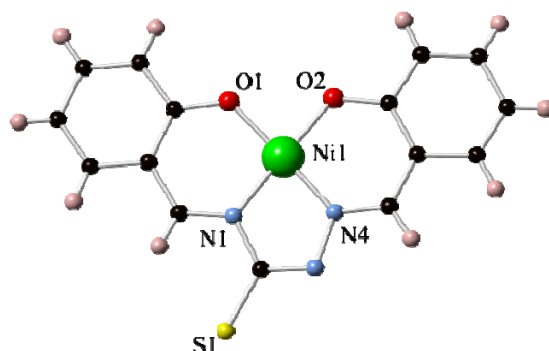


Fig.14. Structura moleculară a anionului  $[Ni((bis-SAL)TSC)S]^-$ .

Una dintre proprietățile deosebite ale compușilor de acest tip este posibilitatea alchilării atomului de sulf. Astfel, la interacțiunea compușilor coordinativi plan-pătratici de tipul  $Kt[M((bis-SAL)TSC)S]$  ( $Kt = NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ;  $M = Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $VO^{2+}$ ) cu iodurile de alchil în soluție metanol/apă are loc alchilarea sulfurii din fragmentul tiosemicarbazidic cu obținerea  $N^1, N^4$ -bis(saliciliden)S-alchilizotiosemicarbazidaților corespunzători (Fig.15). Cercetările ulterioare au stabilit că compușii coordinativi ai  $N^1, N^4$ -bis(saliciliden)S-alchilizotiosemicarbazidei ( $H_2LR^1SR^2$ ) pot fi obținuți și prin reacția directă a S-alchilizotiosemicarbazidei aldehidei salicilice cu aldehida salicilică, în prezența ionilor de  $Cu^{2+}$ ,  $VO^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $UO_2^{2+}$  [1,2,11,25,30,33,35].

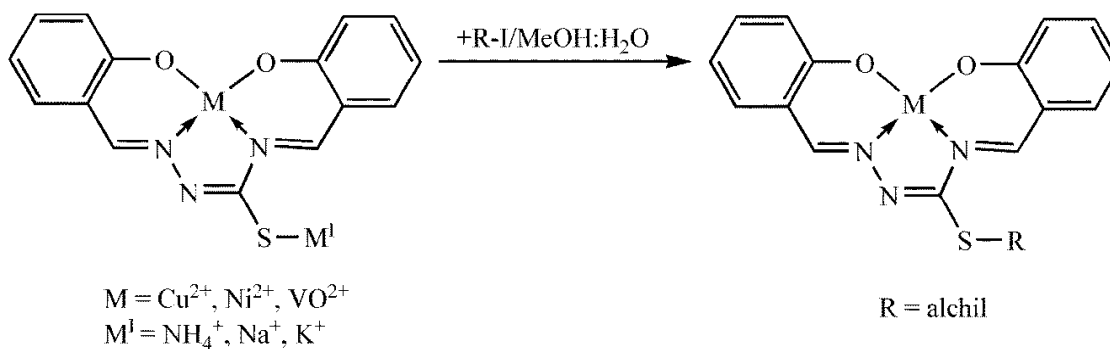
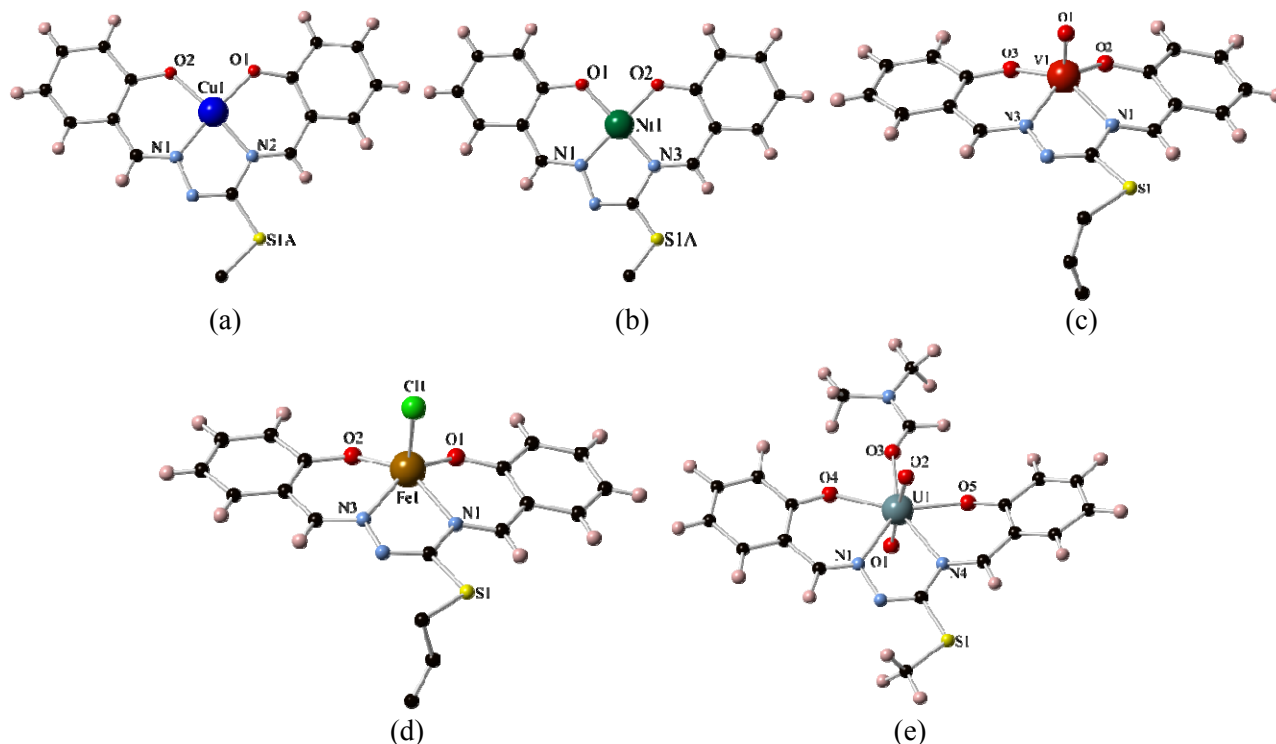


Fig.15. Schema reacției de alchilare.

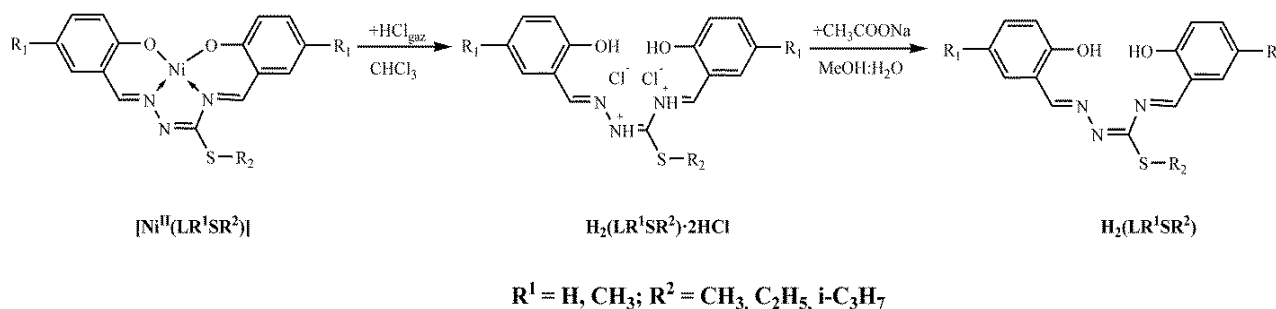
Astfel, ionii de  $Cu^{2+}$  și de  $Ni^{2+}$  formează compuși coordinativi plan pătratici de tipul  $[M^{II}(LR^1SR^2)]$  (Fig.16a,b), iar ionul  $VO^{2+}$  – compuși cu o geometrie piramidal tetragonală cu formula generală  $[V^{IV}O(LR^1SR^2)]$  (Fig.16c).

În funcție de condițiile reacției, ionii de  $Fe^{3+}$  formează compuși mononucleari cu geometrie piramidal tetragonală de tipul  $[Fe^{III}(LR^1SR^2)X]$  ( $X = Cl, Br, NCS$ ) (Fig.16d) sau octaedrică  $[Fe^{III}(LR^1SR^2)XY]$  ( $X = Cl, Br, NCS$ ;  $Y = Py$ ), dar și compuși binucleari conectați prin punți  $\mu_2$ -oxo de tipul  $[Fe^{III}(LR^1SR^2)]_2O$ . Ionii de  $UO_2^{2+}$  formează compuși coordinativi cu geometrie bipiramidal pentagonală, a căror formulă generală este  $[U^{IV}O_2(LR^1SR^2)S]$  ( $S = CH_3OH, C_2H_5OH, DMF$ ) (Fig.16e).



**Fig.16.** Structura compușilor obținuți în reacția templată cu formarea ligandului  $N^1, N^4$ -bis(saliciliden)S-alchilizotiosemicarbazidei: (a)  $[Cu^{II}(LHSC_3H_7)]$ , (b)  $[Ni^{II}(LHSC_3H_7)]$ , (c)  $[V^{IV}O(LHSC_3H_7)]$ , (d)  $[Fe^{III}(LHSC_3H_7)Cl]$ , (e)  $[U^{IV}O_2(LHSC_3H_7)DMSO]$ .

Imposibilitatea utilizării și altor metale în sinteza templată a impulsionat cercetătorii spre demetalarea compusului de nichel(II)  $[Ni^{II}(LR^1SR^2)]$  ( $R^1 = H, CH_3$ ;  $R^2 = CH_3, C_2H_5$ ) cu HCl gazos. Astfel, în urma reacției de demetalare se formează ligandul tetradentat de tip *Salen*  $N^1, N^4$ -bis(saliciliden)S-alchilizotiosemicarbazida sub formă de clorhidrat  $H_2(LR^1SR^2) \cdot 2HCl$ . Ligandul liber se obține prin neutralizarea clorhidratului cu o soluție de acetat de sodiu (Fig.17) [22].



**Fig.17.** Schema reacției de obținere a  $N^1, N^4$ -bis(saliciliden)S-alchilizotiosemicarbazidei.

Astfel, obținerea liganzilor pe această cale a făcut posibilă sinteza compușilor coordinativi cu ionii de  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  [28,34]. Dintre acești complecși, un interes deosebit în sinteza materialelor magnetice reprezintă compușii manganului(III). Ionii de mangan(III) pot forma compuși mononucleari cu sfera de coordinare octaedrică de tipul  $[Mn(LR^1SR^2)(X)(Y)]$  ( $R^1 = H, CH_3$ ;  $R^2 = CH_3, C_2H_5$ ;  $X = Cl, Br, I, CH_3COO$ ;  $Y = MeOH, EtOH, H_2O$ ) [31].

Efectuarea studiului cu raze X a fost posibilă doar pentru compusul mononuclear  $[Mn(LHSC_3H_7)Cl \cdot CH_3OH]$  (Fig.18). Acesta se obține la interacțiunea clorhidratului de  $N^1, N^4$ -bis(saliciliden)S-metilzotiosemicarbazidei cu acetatul de mangan(II). Oxidarea ionului de Mn(II) la Mn(III) are loc în mediul de reacție sub acțiunea oxigenului din aer. Din punct de vedere magnetic, acest compus se prezintă ca o entitate monomerică separată

cu spinul total al ionului de mangan(III)  $S_T = 2$ . La temperaturi joase, complexul prezintă interacțiuni antiferomagnetice intermoleculare slabe între ionii de Mn(III).

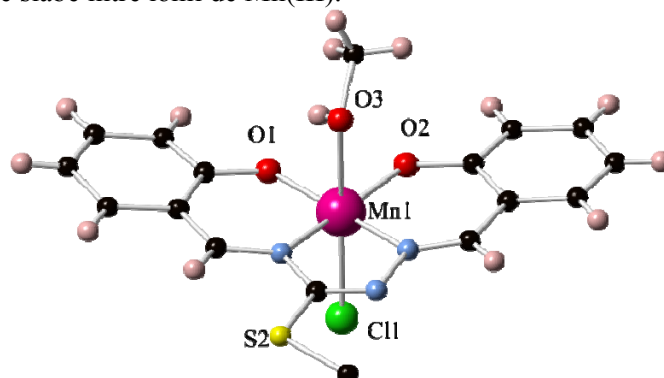


Fig.18. Structura cristalografică a compusului  $[Mn(L^2)Cl \cdot CH_3OH]$ .

Chiar dacă acest compus nu prezintă proprietăți magnetice deosebite, totuși prezența anizotropiei și a spinului înalt îl face un bun precursor pentru prepararea materialelor magnetice.

### Concluzii

După cum a fost observat din relațiile bibliografice, sinteza controlată a materialelor magnetice constituie un element-cheie în accesul spre noi compuși magnetici. Obiectivele magnetismului molecular rămân a fi axate pe sinteza și studiul sistemelor moleculare homo- sau heterometalice de diferită dimensionalitate. În acest sens, compușii coordinativi ai manganului(III) de tip *Salen* ce au starea fundamentală cu spin înalt ( $S_T = 2$ ) și anizotropia magnetică mare se prezintă a fi precursori promițători în sinteza materialelor magnetice.

În aceeași ordine de idei, compușii coordinativi ai tiosemicarbazonelor se dovedesc a fi de perspectivă și în sinteza de noi materiale, ce ar manifesta proprietăți remarcabile în calitate de compuși cu tranziție de spin.

Sinteza templată a liganzilor tiosemicarbazidici tetradentați ce prezintă o oarecare similaritate cu liganzii de tip *Salen* constituie o etapă importantă în chimia tiosemicarbazidelor, anume datorită faptului că oferă posibilitatea explorării acestora în obținerea de noi materiale magnetice. Astfel, compusul manganului(III) cu ligandul tetradentat  $N^1, N^4$ -bis(saliciliden)S-alkilzotiosemicarbazida  $H_2LR^1SR^2$  poate fi un precursor promițător în sinteza materialelor magnetice atât de tip SMM, cât și SCM. Luând în considerare faptul că utilizarea acestor tipuri de liganzi în domeniul magnetismului molecular este o direcție nouă de cercetare, devine prioritar a stabili corelația dintre structura și proprietățile magnetice ale noilor materiale magnetice sintetizate.

### Bibliografie:

1. AHMADIA, M. et al. Dianion  $N^1, N^4$ -bis(salicilidene)-S-alkyl-thiosemicarbazide complexes: Synthesis, structure, spectroscopy and thermal behavior. In: *Inorg. Chim. Acta*, 2012, vol.42, p.128-134.
2. ARION, V. et al. Mixed macrocyclic coordination compounds containing thiosemicarbazide and crown-ether moieties (synthesis, structure and properties). In: *Rev. Inorg. Chem.*, 2001, vol.21, p.1-42.
3. BHOWMICK, I. et al. Cyanido-Bridged One-Dimensional Systems Assembled from  $[Re^{IV}Cl_4(CN)_2]_2$ - and  $[M^{II}(\text{cyclam})]^{2+}$  ( $M = Ni, Cu$ ) Precursors. In: *Science China Chem.*, 2012, vol.55, p.1004-1012.
4. CHOI, H.J., SOKOL, J.J., LONG, J.R. Raising the spin-reversal barrier in cyano-bridged single-molecule magnets: linear  $Mn(III)(2)M(III)(CN)(6)$  ( $M = Cr, Fe$ ) species incorporating  $[(5\text{-Brsalen})Mn](+)$  units. In: *Inorg. Chem.*, 2004, vol.43, p.1606-1608.
5. COULON, C. et al. Glauber dynamics in a single-chain magnet: from theory to real systems. In: *Phys. Rev. Sec. B*, 2004, vol.69, p.1324081-1324084.
6. CLÉRAC, R. et al. Evidence for single-chain magnet behavior in a  $Mn^{III}$ - $Ni^{II}$  chain designed with high spin magnetic units: a route to high temperature metastable magnets. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol.124, p.12837-12844.
7. DREISER, J. et al. Frequency-domain Fourier-transform terahertz spectroscopy of the single-molecule magnet  $(NEt_4)[Mn_2(5\text{-Brsalen})_2(MeOH)_2Cr(CN)_6]$ . In: *Chem. Eur. J.*, 2011, vol.17, p.7492-7498.
8. FERBINTEANU, M. et al. Single-chain magnet  $(NEt_4)[Mn_2(5\text{-MeOsalen})_2Fe(CN)_6]$  made of  $Mn^{III}$ - $Fe^{III}$ - $Mn^{III}$  trinuclear single-molecule magnet with an  $ST = 9/2$  spin ground state. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, vol.127, p.3090-3099.

9. KACHI-TERAJIMA, C. et al. From an ST = 3 single-molecule magnet to diamagnetic ground state depending on the molecular packing of Mn<sup>III</sup> salen-type dimers decorated by N,N'-dicyano-1,4-naphthoquinonediimine radicals. In: *Inorg. Chem.*, 2006, vol.45, p.4381-4390.
10. LECREN, L. et al. One-dimensional supramolecular organization of single-molecule magnets. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, vol.129, p.5045-5051.
11. LEOVAC, V.M., IVEGEȘ, E.Z. Transition metal complexes with the thiosemicarbazide-based ligands Part X. The complexes of UO<sub>2</sub>(II) with S-methyl-1,4-bis(salicylidene)-isothiosemicarbazide (H<sub>2</sub>L): [UO<sub>2</sub>(L)A] (A = MeOH, EtOH, DMF). Crystal structure of [UO<sub>2</sub>(L)DMF]. In: *Inorg. Chim. Acta*, 1989, vol.162, p.277-280.
12. MIYASAKA, H. et al. A Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>Ni<sup>II</sup> single-chain magnet separated by a thick isolating network of BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> anions. In: *Dalton Trans.*, 2008, p.2422-2427.
13. MIYASAKA, H. et al. Out-of-plane dimers of Mn(III) quadridentate Schiff-base complexes with saltmen<sup>2-</sup> and naphmen<sup>2-</sup> ligands: structure analysis and ferromagnetic exchange. In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, p.1528-1534.
14. MIYASAKA, H. et al. A dimeric manganese(III) tetradentate schiff base complex as a single-molecule magnet. In: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, vol.43, p.2801-2805.
15. MIYASAKA, H. et al. [Mn<sub>2</sub>(saltmen)<sub>2</sub>Ni(pao)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>](A)<sub>2</sub> with L=pyridine, 4-picoline, 4-tert-butylpyridine, N-methylimidazole and A=ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>: a family of single-chain magnets. In: *Inorg. Chem.*, 2003, vol.42, p.8203-8213.
16. MIYASAKA, H. et al. Linear Ni<sup>II</sup>-Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>-Ni<sup>II</sup> tetramers: an oligomeric component of the Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>Ni<sup>II</sup> single-chain magnets. In: *Inorg. Chem.*, 2004, vol.43, p.5486-5488.
17. MIYASAKA H. et al. [Mn<sub>2</sub><sup>III</sup>(5-Rsaltmen)<sub>2</sub>Ni<sup>II</sup>(pao)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>: an ST=3 building block for a Single-Chain Magnet that behaves as a Single-Molecule Magnet. In: *Chem. Eur. J.*, 2005, p.1592-1602.
18. MIYASAKA, H. et al. [Mn<sub>2</sub>(saltmen)<sub>2</sub>Ni(pao)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>](A)<sub>2</sub> with L=pyridine, 4-picoline, 4-tert-butylpyridine, N-methylimidazole and A=ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>: a family of single-chain magnets. In: *Inorg. Chem.*, 2003, vol.42, p.8203-8213.
19. PEDERSEN, K.S. et al. Enhancing the blocking temperature in single-molecule magnets by incorporating 3d-5d exchange interactions. In: *Chem. Eur. J.*, 2010, vol.16, p.13458-13464.
20. PEDERSEN, K.S. et al. A linear single-molecule magnet based on [Ru<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>. In: *Chem. Commun.*, 2011, vol.47, p.6918-6920.
21. REVENCO, M. *Produșii interacțiunii cuprului(II), oxovanadiului(IV) și nichelului cu tio- și selenosemicarbazona acidului piruvic și aldehidei salicilice*: Autoreferatul tezei de doctor în chimie. Chișinău, 1973.
22. REVENCO, M.D., GERBELEU, N.V., INDRICHAN, K.M. Demetallation of coordination compounds of nickel with tetradentate ligands based on S-substituted isothiosemicarbazides. In: *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1985, vol.21, no.5, p.577-580.
23. TREGENNA-PIGGOTT, P.W. et al. Single-ion anisotropy and exchange interactions in the cyano-bridged trimers Mn<sup>III</sup><sub>2</sub>M<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub> (M<sup>III</sup> = Co, Cr, Fe) species incorporating [Mn(5-Brsalen)]<sup>+</sup> units: an inelastic neutron scattering and magnetic susceptibility study. In: *Inorg. Chem.*, 2009, vol.48, p.128-137.
24. YUAN, Z. LU et al. Syntheses, crystal structures and magnetic characterization of five new dimeric manganese (III) tetradentate Schiff base complexes exhibiting single-molecule-magnet behavior. In: *Inorg. Chem.*, 2006, vol.45, p.3538-3548.
25. ULKUSEVEN, B., CERITOGU, M. N1,N4-diarylidene-S-ethylthiosemicarbazone iron(III) and nickel(II) complexes. In: *Transition Metal Chemistry*, 2002, vol.27, p.390-393.
26. ГЭРБЭЛЭУ, Н.В., РЕВЕНКО, М.Д. Случай проявления новых химических свойств тио-селеносемисарбазонами салицилового альдегида при комплексообразовании с солями никеля и меди(II). В: *Ж. неорг. химии*, 1972, том 17, с.2176-2180.
27. ГЭРБЭЛЭУ, Н.В., РЕВЕНКО, М.Д. Продукты взаимодействия солей оксованадия(IV), никеля и меди(II) с тиосемисарбазоном салицилового альдегида и салициловым альдегидом в щелочной среде реакции лиганда. В: *Ж. неорг. химии*, 1973, с.2396-2401.
28. ГЭРБЭЛЭУ, Н.В. и др. О механизме реакции конденсации тиосемикарбазонов о-оксибензальдегидов с замещенными салицилового альдегида на матрицах некоторых 3d-элементов. В: *Коорд. Химия*, 1976, том 2, с.386-390.
29. ГЭРБЭЛЭУ, Н.В., РЕВЕНКО, М.Д. Продукты взаимодействия солей оксованадия (IV) с тиосемисарбазоном салицилового альдегида. В: *Ж. неорг. химии*, 1971, том 16, с.1046-1050.
30. ГЕРАСИМОВ, В.И. и др. Рентгеноструктурное исследование координационного соединения меди(II) с продуктом конденсации салицилового альдегида с S-пропилтиосемикарбазоном салицилового альдегида. В: *Кристаллография*, 1978, vol.23, с.195-197.

31. РЕВЕНКО, М.Д. и др. Координационные соединения марганца с S-алкил- N1, N4-ди(салицилиден) изотиосемисарбазидами; кристаллическая структура метанольного аддукта S-алкил- N1, N4-ди(салицилиден) изотиосемисарбазидато хлоромарганца (III). В: *Ж. неорг. химии*, 1986, том 31, с.1737-1743.
32. РЕВЕНКО, М.Д. и др. Молекулярная и кристаллическая структура калиевой соли {[N1, N4-ди(салицилиден)изотиосеми-карбазидато] никеля}. В: *Ж. неорг. химии.*, 1993, том 38, с.130-134.
33. СИМОНОВ, Ю.А. и др. Кристаллическая и молекулярная структура (изотиоцианато) [S-метил-бис-(салицилиден)изотиосемикарбазидато-(пиридин)железа(III)]–Аксиально неэквивалентного комплекса железа(III) с четырехдентатным лигандом незамкнутого контура. В: *Докл. АН СССР*, 1985, том 282, с.895-900.
34. СИМОНОВ, Ю.А. и др. Кристаллические структуры S-метил-N1,N4-ди-(салицилиден)изотиосемикарбазидато и пиридинового аддукта его комплекса с цинком. В: *Кристаллография*, 1985, том 30, с.1090-1095.
35. ЯМПОЛЬСКАЯ, М.А. и др. Синтез и строение [S-метил - N1, N4 - бис-(салицилиден)тиосемикарбазидато] хлорожелеза(III). В: *Ж. неорг. химии*, 1982, том 27, с.2551-2557.

*Prezentat la 11.11.2015*