

Universitat de València  
FACULTAT DE QUÍMICA  
INSTITUTO DE CIENCIA MOLECULAR



VNIVERSITAT  
DE VALÈNCIA

**Materiales multipropiedad de hierro(II)  
basados en el fenómeno de la transición de  
espín**

**Programa de Doctorado:**

3045 "Nanociencia y Nanotecnología"

**Doctorando:**

Tania Romero Morcillo

**Director de la tesis:**

Dr. José Antonio Real Cabezos

Valencia, 2016

# **Materiales multipropiedad de hierro(II) basados en el fenómeno de la transición de espín**

por

Tania Romero Morcillo

Memoria para aspirar al grado de doctor

Departamento de Química Inorgánica

Instituto de Ciencia Molecular

Universitat de València, 2016

Fdo.: **Tania Romero Morcillo**

Licenciada en Ciencias Químicas

**Director de la Tesis**

Fdo.: **José Antonio Real Cabezos**

Catedrático de Universidad

Departamento de Química Inorgánica

Instituto de Ciencia Molecular

Universitat de València

## AGRADECIMIENTOS

Muchas han sido las personas que han contribuido a la realización de esta tesis, algunas de ellas inconscientemente otras de manera consciente, pero entre todas han conseguido que, por fin, pueda cumplir uno de mis sueños, ser doctora. Es por eso que por mucha gratitud que exprese aquí es pequeña comparada con la que siento.

Mi primer agradecimiento va dirigido a mi director José Antonio Real, el cual ha trabajado arduamente para que mi tesis saliera adelante. Gracias de todo corazón por brindarme la oportunidad de trabajar en tu grupo, lo que ha significado una de las mejores decisiones que he tomado en mi vida profesional y que he disfrutado enormemente. A M<sup>a</sup> Carmen Muñoz por trabajar incansablemente en la resolución de los cristales, por ayudarme con todos los papeleos y por estar ahí cuando lo he necesitado.

A los miembros del tribunal por acceder a formar parte del mismo y a los evaluadores por aceptar evaluar esta tesis.

A Maksym, sin ti esto no hubiera sido posible. No puedo decir con palabras lo que tu ayuda ha significado para mí, no sólo en el laboratorio, que ha sido mucho, si no a nivel personal. Gracias por tu increíble paciencia, por ser un amigo, compañero, profe de inglés y un excelente supervisor. Sabes que estoy en deuda contigo.

A Ana Gaspar, por todos los conocimientos que me ha enseñado, sus pacientes explicaciones, gracias por abrirme las puertas de este grupo que se convirtió en mi segunda casa.

A Normal Ortega, por todo el tiempo que le ha dedicado a esta tesis (correcciones, discusiones y algún que otro mosqueo) gracias amiga por traerme un trocito de mi México lindo y querido que tanto extraño, por tus conversaciones tan llenas de color y por la manera tan positiva de ver la vida.

A Lucía, Javi y Carla, porque es un honor trabajar cada día con vosotros. No sólo habéis sido mis compañeros, sino mis amigos y muchas veces confidentes. Os aprecio por todo lo hermoso que lleváis dentro y por todo lo que me habéis apoyado.

A la guapa (y más guapa aún por dentro) Thais, porque contigo volví a renacer en el laboratorio, tu compañía supuso una ráfaga de aire fresco cuando más lo necesitaba. Mil gracias de todo corazón, sabes que aquí tienes una amiga para lo que necesites.

A todos los técnicos que alguna vez realizaron alguna medida de las necesarias en esta tesis. Gracias en especial a Chema y a Gloria, no sólo por su eficiencia sino por prestarme su ayuda más allá de su labor de técnicos. Gracias Gloria por las charlas que hemos mantenido y los consejos que me has dado.

A Nico y M<sup>a</sup> Jesús por hacer que las comidas, y los almuerzos, se conviertan en sesiones de terapia colectiva, por las risas, chistes y buen rollo que hemos compartido todos estos años. A Mari Carmen y Alex por estar dispuestos a echarme una mano en todo momento.

A todo el grupo de MOFs del grupo de Stefan Kaskel, en especial a Irena Senkovska y Simon Krause por aceptarme como una más en su grupo.

A mis amigas de toda la vida, Lourdes, María, M<sup>a</sup> Eugenia, que han sido un soporte incondicional en los buenos y malos momentos. Gracias chicas, después de más de veinte años juntas y muchas historias vividas.

A todos aquéllos que no he nombrado, pero que han contribuido, en mayor o menor grado a que este proyecto saliera adelante.

A mi familia, en especial a mi hermana y a mis padres que siempre confiaron en mí y me apoyaron en todo incondicionalmente, por estar siempre ahí, sé que ahora os sentís un poco más orgullosos. A Eduardo por darme el ser más importante de mi existencia y por el que cada día me levanto con fuerzas renovadas, con una sonrisa de oreja a oreja y dispuesta a comerme el mundo. Hablo de ti mi pequeño, mi corazón, mi vida, tú que me haces sacar lo mejor de mí misma. Esta tesis va dirigida sobre todo a ti hijo mío.

*A Andreas, mi hijo*

## **Materiales multipropiedad de hierro(II) basados en el fenómeno de la transición de espín**

### **RESUMEN**

Avances recientes en el campo de la tecnología electrónica y fotónica ponen en evidencia la necesidad de nuevos materiales que exhiban un comportamiento biestable a escala molecular. De hecho, el diseño y síntesis de moléculas que actúen como procesadores de información, es uno de los retos más destacados de la química molecular actual. El principio fundamental subyace en la obtención de un material que cumpla el requisito de biestabilidad, que se fundamenta en el cambio entre dos estados electrónicos con las mismas variables termodinámicas, tal como sucede en un interruptor binario.

Entre los mejores ejemplos de biestabilidad molecular se encuentran los compuestos de Fe<sup>II</sup> con transición de espín. Estos sistemas son capaces de dar lugar a un cambio reversible entre los estados de alto (HS, S = 2) y bajo espín (LS, S = 0) inducido por un cambio de temperatura y/o presión así como por irradiación con luz. Ambos estados se diferencian en sus propiedades magnéticas, ópticas y estructurales. Cuando los cambios estructurales asociados a la transición de espín se transmiten de forma cooperativa a través del cristal se producen transiciones de espín abruptas, de primer orden, y en ocasiones acompañadas de histéresis (efecto "memoria"). Esta es la esencia del carácter biestable de estos compuestos y de su capacidad para funcionar como sensores, interruptores o almacenadores de información.

En esta tesis doctoral se presenta la síntesis y caracterización de una serie de materiales multifuncionales de Fe<sup>II</sup> que tienen como denominador común el fenómeno de transición de espín. El objetivo general es investigar sinergias entre la transición de espín y otra propiedad fisicoquímica de interés así como estudiar su interdependencia mediante su estructura molecular y sus propiedades magnéticas y calorimétricas entre otras.

Esta tesis está organizada en 7 capítulos. En el capítulo primero se presenta una visión general sobre las transiciones de espín tratando aspectos conceptuales y antecedentes.

El segundo capítulo estudia la química de inclusión del sistema  $[\text{Fe}(\text{tvp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{Huésped}$  con diferentes disolventes apróticos, como DMA (dimetilacetamida), DMSO (dimetilsulfóxido) y MeCN (acetonitrilo) o compuestos aromáticos como  $\text{PhNO}_2$  (nitrobenzeno), PhCN (benzonitrilo), PhCHO (benzaldehído) y del mismo tvp. Todos estos compuestos presentan TS inducida por la inclusión del huésped. La caracterización de los derivados obtenidos se llevó a cabo mediante difracción de rayos X sobre monocristal, medidas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétricos y comportamiento magnético.

En el tercer capítulo se estudia la síntesis y caracterización del sistema  $[\text{Fe}(\text{HAT})_2(\text{NCS})_2 \cdot (1.5\text{MeOH})]$ , que presenta la propiedad de transición de espín y quiralidad. Este compuesto presenta la peculiaridad de tener una transición de espín gradual en una sola etapa, que evoluciona a una transición de espín en dos etapas al perder las moléculas de metanol, presentando una meseta de 60 K donde los estados de LS y HS coexisten en un ratio de 50/50. El sistema ha sido caracterizado mediante difracción de rayos X en monocristal, DSC y comportamiento magnético.

En el cuarto capítulo se aborda el estudio del sistema con fórmula general  $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{Fc-tzpy})_2(\text{NCX})_2] \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$ , siendo  $X = \text{S}$  (**1**) y  $\text{Se}$  (**2**). Ambos compuestos presentan transición de espín inducida térmicamente y el fenómeno LIESST. Este sistema tiene la particularidad de poseer el grupo ferroceno acoplado a un grupo triazol-piridina, que lo hace interesante por la posibilidad de combinar propiedades redox del ferroceno con el comportamiento magnético del compuesto. El sistema se caracteriza mediante difracción de rayos X sobre monocristal y polvo microcristalino. Se han realizado las medidas de análisis termogravimétrico y de comportamiento magnético, así como medidas LIESST.

En el capítulo quinto se estudia la síntesis y caracterización del sistema  $[\text{Fe}(\text{nBu-im})_3(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$ , que combina el fenómeno de transición de espín con el de transición de fase cristalográfica. Este compuesto tiene la particularidad de tener dos TS cooperativas con histéresis, caracterizadas por dos estados de espín bajo diferentes (LS1 y LS2) que dependen de la conformación de sus sustituyentes alquilados y de la

organización del sistema que a su vez está influenciado por la velocidad en la que se realiza la medida del comportamiento magnético. Si la velocidad es de  $4 \text{ K min}^{-1}$ , el sistema evoluciona hacia el estado LS1, más estable cinéticamente. Si la medida se realiza a  $0.1 \text{ K min}^{-1}$ , el sistema evoluciona hacia el estado de LS2, más estable termodinámicamente. Los compuestos se han caracterizado mediante difracción de rayos X en monocristal, DSC, medidas magnéticas y se realizaron los correspondientes experimentos LIESST, generándose los estados fotoexcitados metaestables HS1\* y HS2\*.

En el capítulo sexto se estudia el sistema de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  con el ligando tridentado anfífilo funcionalizado con dos cadenas alquílicas de diferente longitud. En este tipo de compuesto los sustituyentes de cadena larga alquílica confieren al sistema un punto de fusión asociado con el desorden de las mismas. Esta transición de fase origina la aparición de una transición de espín a temperaturas cercanas a la ambiente con un ciclo de histéresis, que va aumentando su anchura conforme aumenta el número de átomos de carbono en una de las dos cadenas presentes. Un aumento del número de átomos de carbono en la otra cadena produce un desplazamiento del bucle de histéresis a temperaturas más bajas. Los sistemas con diferentes "colas" alquílicas han sido analizados mediante difracción de rayos X sobre polvo microcristalino, DSC y comportamiento magnético.

En el último capítulo se presentan las conclusiones finales.

Finalmente, se ha incluido un apéndice con los artículos que han dado lugar a esta tesis doctoral.



## Indice

### Capítulo 1.- Introducción

1.1.- Introducción general al fenómeno de la transición de espín	5
1.1.1.- Teoría del campo de ligandos y transiciones de espín	6
1.1.2.- Fotoconversión de estados de espín	12
1.1.3.- Comportamiento colectivo del conjunto de los centros activos: cooperatividad	15
1.1.4.- Detección de la transición de espín	19
1.2.- Antecedentes	21
1.2.1.- Compuestos monoméricos de transición de espín	23
1.2.1.1.- Interacciones intermoleculares y cooperatividad	23
1.2.1.2.- Polimorfismo y transición de espín	24
1.2.1.3.- Influencia de las moléculas de disolvente sobre la transición de espín	28
1.2.1.4.- Influencia de los aniones no coordinados sobre la transición de espín	31
1.2.2.- Compuestos poliméricos de transición de espín	34
1.2.2.1.- Compuestos unidimensionales	34
1.2.2.2.- Compuestos bidimensionales	37
1.2.2.3.- Compuestos tridimensionales	45
1.3.- Bibliografía	54

### Capítulo 2.- Nanoporosity, Inclusion Chemistry, and Spin Crossover in Orthogonally Interlocked Two-Dimensional Metal-Organic Frameworks

Artículo	65
Material suplementario	86

### Capítulo 3.- Two-step spin crossover behaviour in the chiral one-dimensional coordination polymer $[\text{Fe}(\text{HAT})(\text{NCS})_2]_{\infty}$

Artículo	99
Material suplementario	118
 <b>Capítulo 4.- Spin crossover in iron(II) complexes with ferrocen-bearing triazole-pyridine ligands</b>	
Artículo	125
Material suplementario	143
 <b>Capítulo 5.- Unprecedented multi-stable spin crossover molecular material with two thermal memory channels</b>	
Artículo	147
Material suplementario	160
 <b>Capítulo 6.- Meltable spin transition molecular materials with tunable Tc and hysteresis loop width</b>	
Artículo	171
Material suplementario	182
 <b>Capítulo 7.- Conclusiones finales</b>	 199

## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUCCIÓN**

## CAPÍTULO 1

### INTRODUCCIÓN

#### 1.1.- Introducción general al fenómeno de la transición de espín

El fenómeno de la transición de espín (TS) se enmarca en el campo de la magnetoquímica, y ha estado enlazado históricamente y de manera fundamental al desarrollo de la química de coordinación.<sup>[1]</sup> Los centros TS muestran configuraciones electrónicas lábiles intercambiables entre los estados de espín alto (HS) y espín bajo (LS), dando lugar a cambios característicos en el magnetismo, el color y la estructura de la materia, que pueden ser inducidos por variaciones de temperatura, presión, y por irradiación con luz. Cuando los cambios estructurales asociados a la transición de espín se transmiten de forma cooperativa a través del cristal se producen transiciones de espín cooperativas acompañadas de histéresis (efecto “memoria”), confiriendo carácter biestable al material.

La idea de que una molécula o conjunto de moléculas puede comportarse como un dispositivo electrónico ha estimulado la imaginación de los científicos desde hace mucho tiempo.<sup>[2-11]</sup> Una de las estrategias más simples se basa en el concepto de biestabilidad molecular que se fundamenta en el cambio entre dos estados moleculares tal y como sucede en un interruptor binario.<sup>[12]</sup>

La biestabilidad molecular ha sido definida como “la propiedad de un sistema molecular para cambiar entre dos estados estables de una manera reversible y detectable en respuesta a una perturbación apropiada”.<sup>[13]</sup> En este contexto, el fenómeno de la transición de espín representa un ejemplo destacado de biestabilidad molecular. Este fenómeno tiene lugar tanto en disolución, en cristales líquidos y en estado sólido. En el primer caso, el proceso es esencialmente molecular debido al aislamiento de las moléculas. En estado sólido y en cristales líquidos la situación es muy diferente y, en general, el fenómeno viene acompañado por efectos cooperativos. La cooperatividad es una de las facetas más interesantes de las transiciones de espín, pues implica discontinuidad en las propiedades ópticas y magnéticas y, en ocasiones,

viene acompañada de histéresis térmica. Esto le confiere a dichos sistemas capacidad potencial para almacenar información a nivel molecular.

La dificultad en el estudio de la cooperatividad reside en su naturaleza intermolecular. El control de las interacciones no covalentes entre unidades individuales que constituyen un sólido es uno de los campos más activos de lo que hoy en día se conoce como química supramolecular<sup>[14-15]</sup> y, en particular, de la ingeniería cristalina. Sin embargo, a pesar de lo mucho que se ha avanzado en la última década, no es posible todavía predecir si una disposición molecular en una red puede ser más o menos efectiva que otra desde el punto de vista de la cooperatividad, o incluso si va a favorecer o impedir la conversión de espín. A este respecto, podemos decir que actualmente el químico carece de una guía conceptual que le permita la síntesis dirigida de sólidos con unas propiedades magnéticas determinadas.

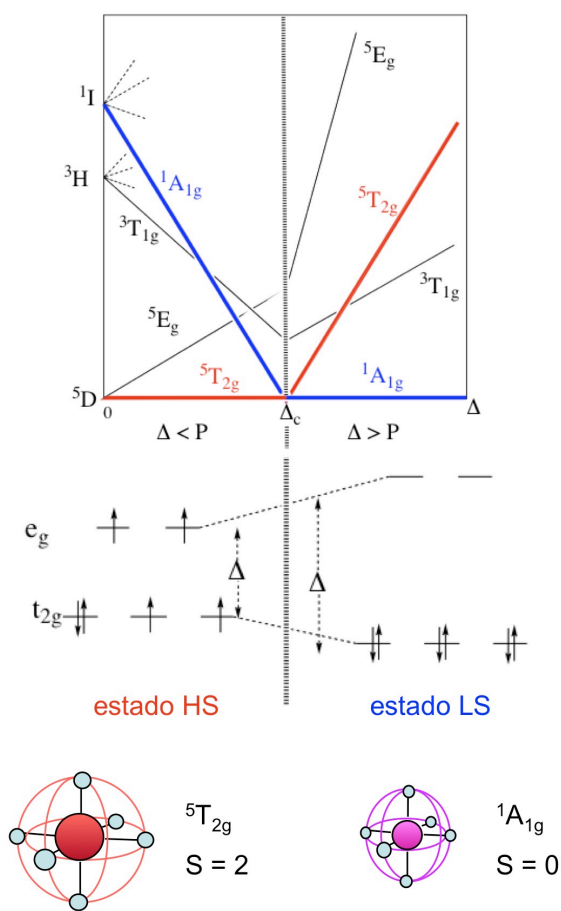
A pesar de todos estos inconvenientes, el estudio de las transiciones de espín presenta una riqueza conceptual poco imaginable a primera vista. En este apartado se presentan los conceptos más importantes de las transiciones de espín.

### **1.1.1.- Teoría del campo de ligandos y transiciones de espín**

En simetría octaédrica los complejos de metales de transición con configuraciones electrónicas  $[Ar]3d^4-3d^7$  pueden presentar dos estados electrónicos fundamentales distintos, según el desdoblamiento de los orbitales d en los subconjuntos  $e_g$  y  $t_{2g}$ . Cuando la separación energética entre estos subconjuntos (fuerza del campo de ligandos),  $\Delta$ , es mayor que la energía de repulsión interelectrónica, P, los electrones tienden a ocupar los orbitales de más baja energía,  $t_{2g}$ , y el complejo metálico adopta el estado de espín bajo (LS). Si  $\Delta$  es menor que P los electrones d cumplen la regla de máxima multiplicidad de Hund y el complejo adopta el estado de espín alto (HS). La mayoría de los complejos de  $Cr^{II}$ ,  $Mn^{II}$ ,  $Mn^{III}$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Fe^{III}$ ,  $Co^{II}$  y  $Co^{III}$  pueden presentar estas dos posibilidades electrónicas, si bien la familia de compuestos de  $Fe^{II}$  presentando transición de espín es la más importante y la más numerosa.

En los alrededores del punto de cruce,  $\Delta_c$ , donde  $\Delta$  y P tienen valores similares, la diferencia de energía entre los estados HS y LS es del orden de magnitud de la energía térmica ( $k_B T$ ). En esta región singular nace una nueva familia de compuestos

denominados de transición de espín. Éstos pueden adoptar ambos estados de espín e interconvertirse de manera controlada, detectable y reversible bajo el efecto de la temperatura, presión o irradiación de luz.



**Figura 1.1.-** Diagrama Tanabe-Sugano simplificado ilustrando la dependencia relativa de los estados HS y LS y las configuraciones electrónicas correspondientes.

En el caso de compuestos de Fe<sup>II</sup> los ligandos de campo débil, como el H<sub>2</sub>O, favorecen la estabilización del estado HS (cuyo estado fundamental es el <sup>5</sup>T<sub>2g</sub>), mientras que al aumentar la fuerza del campo de ligandos el estado LS (cuyo estado fundamental es el <sup>1</sup>A<sub>1g</sub>), se estabiliza automáticamente, disminuyendo su energía.

El fenómeno de las transiciones de espín puede considerarse como una transferencia electrónica intra-iónica, donde los electrones se mueven entre los orbitales e<sub>g</sub> y t<sub>2g</sub>. Dado que el subconjunto e<sub>g</sub> tiene carácter antienlazante, su población/despoblación tiene lugar junto a un aumento/disminución de las distancias de enlace metal-ligando. Un cambio opuesto se da en la población del subconjunto t<sub>2g</sub> que afecta a la retro-donación entre el ion metálico y los orbitales π\* vacantes de los ligandos. Ambos factores σ y π contribuyen al cambio de las distancias de enlace metal-ligando. El cambio en las distancias de enlace metal-ligando, ΔR, es de aproximadamente 0.2, 0.15 y 0.10 Å para el Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup> y Co<sup>II</sup>, respectivamente. Así pues, un cambio considerable de tamaño tiene lugar durante la transición de espín, no sólo en las distancias de enlace sino también en los ángulos. Consecuentemente, las moléculas experimentan un cambio drástico de Δ con la TS, que se estima de Δ<sub>LS</sub>/Δ<sub>HS</sub> ≈ (ΔR<sub>HS</sub>/ΔR<sub>LS</sub>)<sup>n</sup> con n = 5-6. Por ejemplo Δ<sub>LS</sub> ≈ 1.75Δ<sub>HS</sub> para el Fe<sup>II</sup>. Esta estimación abandona la dependencia angular de Δ y considera que ΔR es el parámetro de cambio estructural más importante.<sup>[16]</sup>

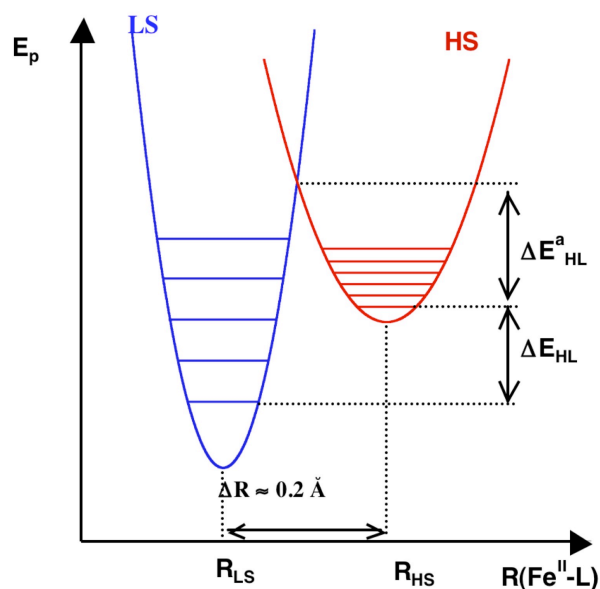
La fuerza del campo de ligandos depende no sólo del ligando coordinado al centro metálico sino también de la distancia de enlace metal-ligando. Al pasar al estado de LS las distancias Fe-N disminuyen, lo que implica un cambio en el orden de enlace y por lo tanto un aumento de la energía de vibración (fácilmente observado por las espectroscopias IR y Raman), como consecuencia del aumento de la constante de fuerza del enlace, f.

Así pues, cada estado de espín puede asociarse en primera aproximación a una parábola caracterizada por una energía potencial:

$$E_{p_i} = 1/2(f_i R_i^2) \quad i = \text{HS, LS} \quad (1)$$

R<sub>i</sub> = distancia media Fe-N

Esta energía potencial representa esencialmente la energía electrónica de los estados HS y LS. Ambas parábolas están separadas en sus mínimos por las distancias  $R$  características para iones  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $R_{\text{LS}} \approx 2.0 \text{ \AA}$  y  $R_{\text{HS}} \approx 2.2 \text{ \AA}$  (siendo  $\Delta R_{\text{HL}} \approx 0.2 \text{ \AA}$ ). Estas curvas contienen información acerca de la energía vibracional. Así pues, dichas parábolas representan también el modo de vibración totalmente simétrico de octaedro ( $A_{1g}$ ). Una representación de las energías  $E_{\text{p}}$  de las parábolas asociadas a los estados HS y LS frente a  $R$  se presenta en la Figura 1.2. El desplazamiento horizontal de ambas parábolas corresponde a  $\Delta R_{\text{HL}} \approx 0.2 \text{ \AA}$ , mientras que el desplazamiento vertical indica que para una molécula aislada el estado LS está estabilizado con respecto al HS por una energía  $\Delta E_{\text{HL}}$ .



**Figura 1.2.-** Curvas de energía potencial de los estados HS y LS mostrando la diferencia entálpica  $\Delta E_{\text{HL}}$ , la energía de activación  $E_{\text{HL}}^{\text{a}}$  y los estados vibracionales correspondientes.

La energía vibracional de los diferentes niveles será:

$$E_{\text{vibr}_i}^{\text{vibr}}(n) = (n + 1/2) h\nu_i \quad \nu_i = 1/2\pi (f/m)^{1/2} \quad (m \text{ es la masa reducida}) \quad (2)$$

Los niveles vibracionales se representan como líneas horizontales igualmente espaciadas dentro de las correspondientes parábolas (Figura 1.2). Dado que  $f_{\text{LS}} > f_{\text{HS}}$  el



número de niveles vibracionales por unidad de energía es mayor para el estado HS que para el LS, es decir, la separación entre los diferentes niveles vibracionales es menor en el estado HS. Igualmente, la multiplicitad de espín del estado HS es mayor que la del estado LS.

A muy bajas temperaturas, la molécula se encuentra en el nivel vibracional fundamental ( $n = 0$ ) del estado LS. A medida que aumenta la temperatura, la molécula va transformando la energía térmica aportada en energía vibracional ocupando niveles vibracionales excitados hasta alcanzar el punto de cruce de ambas parábolas donde se produce el cambio de estado de espín, en el que la geometría del estado precursor, el LS, y el sucesor, el HS, es la misma. De acuerdo con el principio de Franck-Condon es en este punto donde tiene lugar la transformación HS  $\leftrightarrow$  LS. Este punto de cruce,  $\Delta_c$ , representa una región inestable donde las especies transitorias pueden cambiar su estado de espín.

El coste energético para salvar la diferencia entálpica,  $\Delta E_{HL}$ , entre ambos estados es compensado por la diferencia de entropía de los mismos, que favorece la población del estado HS a altas temperaturas. Visto de otra forma, la molécula absorbe energía para compensar la diferencia entálpica  $\Delta E_{HL}$  que desfavorece el estado HS. Dicha energía absorbida es de origen entrópico y tiene dos componentes diferentes. Por un lado, hay una componente electrónica relacionada con el cambio de multiplicitad de espín ( $2S + 1$ ) [HS ( $S = 2$ ) y LS ( $S = 0$ ) para el ion  $Fe^{II}$ ]:

$$\Delta S_{el.} = R \ln [(2S + 1)_{HS}/(2S + 1)_{LS}] = R \ln (5/1) = 13.45 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (3)$$

Por otro lado, hay una componente vibracional que deriva del mayor número de niveles vibracionales por unidad de energía ( $g_i$ ) asociado al estado HS, dada la menor magnitud de la constante de fuerza de enlace  $f_{HS}$ :

$$\Delta S_{vibr.intr.} = R \ln (g_{HS}/g_{LS}) \quad (4)$$

El acceso experimental a la relación  $g_{HS}/g_{LS}$  conlleva serias dificultades pero es posible estimarla a partir de la entropía total obtenida de las medidas de calorimetría y del análisis de los espectros IR y/o Raman correspondientes a los estados HS y LS.<sup>[17]</sup> Por consiguiente una TS térmicamente inducida es un proceso controlado por la entropía.

La influencia de la presión en la transición de espín también puede entenderse a partir de los pozos de potencial. Sin tener en cuenta la fuente de la presión (química o mecánica) el efecto principal de la presión es la desestabilización del estado HS, ya que el volumen de éste es mayor que el del LS. Así pues, la presión disminuye  $\Delta R_{HL}$  y aumenta  $\Delta E_{HL}$ , por lo que la parábola se desplaza verticalmente.<sup>[18]</sup> Como consecuencia, la presión produce la disminución de la energía de activación,  $E_{HL}^a$ , correspondiente a la diferencia en energía entre el nivel vibracional  $n = 0$  del estado HS y el punto de cruce definido por los dos pozos de potencial.

Generalmente, a temperaturas mayores de 100 K la energía térmica,  $k_B T$ , es mayor que la energía de activación,  $E_{HL}^a$ , hecho que determina la cinética de la conversión HS  $\leftrightarrow$  LS, incluso a presión atmosférica. Por ello la cinética del proceso se caracteriza por una constante de velocidad,  $k_{HL} \approx 10^6$ - $10^8$  s<sup>-1</sup>, que garantiza el equilibrio termodinámico de las magnitudes físicas observadas.

Cuando la energía térmica es del orden o menor que la energía de activación,  $k_B T \leq E_{HL}^a$ , esta afirmación ya no es válida y la constante  $k_{HL}$  disminuye hasta valores del orden de  $10^{-1}$ - $10^{-7}$  s<sup>-1</sup>, con lo que es posible “congelar” el estado HS a temperaturas donde no es estable, ya que la molécula no dispone de la energía suficiente para superar la barrera de paso  $E_{HL}^a$  desde el estado HS al LS.

A temperaturas del orden de 50-90 K es fácil estudiar las cinéticas de relajación, que en principio son de primer orden, pudiéndose correlacionar la variación térmica de  $k_{HL}$  en términos de la representación de Arrhenius.

Para temperaturas muy bajas, en los compuestos típicos de Fe<sup>II</sup> con transición de espín, se observa que el proceso de relajación ya no sigue una ley de Arrhenius pura, sino que se desvía, más cuanto menor es la temperatura, hasta observar una independencia térmica de  $\ln(k_{HL})$ , hecho que suele tener lugar por debajo de 40 K. De hecho por debajo de 30 K,  $k_{HL}$  es muy pequeña,  $[k_{HL}(T \rightarrow 0)] \approx 10^{-7}$  s<sup>-1</sup>, e independiente de T, y el proceso de relajación tiene lugar esencialmente vía efecto túnel. La velocidad de relajación en la región túnel puede relacionarse con los desplazamientos “vertical” y “horizontal” de las curvas de energía potencial de los estados HS y LS a través del marco conceptual de los procesos de relajación no adiabáticos multifonónicos.<sup>[19]</sup>

Sin embargo este no es el caso para compuestos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  y  $\text{Co}^{\text{II}}$ , que normalmente presentan relajaciones muy rápidas incluso a temperaturas por debajo de 10 K. Para estos sistemas el cambio de energía configuracional es menor que para los compuestos de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , ya que el cambio en las distancias de enlace es mucho menor también. La relajación HS  $\leftrightarrow$  LS en compuestos con transición de espín es un proceso modelo que participa del comportamiento clásico y el mecano-cuántico, y ha sido estudiado en profundidad por Hauser y colaboradores entre otros.<sup>[20]</sup>

### 1.1.2.- Fotoconversión de estados de espín

La luz es un camino muy eficaz para “comunicarse” con un sistema molecular sobre todo cuando se trata de encontrar posibles aplicaciones tecnológicas. La foto-inducción de la TS fue observada por primera vez por primera vez por McGarvey y Lawthers en disolución a temperaturas relativamente altas,<sup>[21]</sup> sin embargo, el tiempo de vida media de los estados inducidos era muy corto. Más adelante, en 1994, Decurtins y colaboradores observaron por primera vez el proceso de foto-inducción de la TS en estado sólido a bajas temperaturas para el complejo  $[\text{Fe}(\text{1-propiltetrazol})_6](\text{BF}_4)_2$ .<sup>[22]</sup> Al irradiar la muestra en el estado LS con luz verde ( $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ) a temperaturas por debajo de 50 K el color de la muestra pasa del púrpura del estado LS al blanco, propio del HS. El fenómeno fue denominado “light induced spin state trapping” (LIESST).

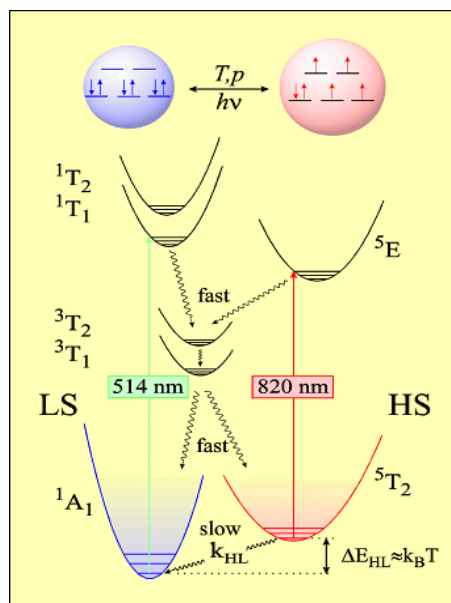
A temperaturas suficientemente bajas el estado LS está totalmente poblado y el espectro visible del sistema  $d^6$  en simetría octaédrica se caracteriza por dos bandas relativamente intensas correspondientes a las transiciones  $\nu_1(^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g})$  ( $\approx 12000\text{-}20000 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\nu_2(^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g})$  ( $\approx 20000\text{-}25000 \text{ cm}^{-1}$ ) que a menudo están enmascaradas por las bandas de transferencia de carga metal ligando TCML ( $d_M \rightarrow \pi^*L$ ).

La irradiación con luz verde estimula la transición  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ . El tiempo de vida media del estado excitado  $^1\text{T}_{1g}$  es de tan sólo nanosegundos, por lo que el sistema se relaja rápidamente. Dicha relajación debería tener lugar normalmente al estado inicial  $^1\text{A}_{1g}$ . No obstante, existe una pequeña probabilidad de relajación a través de los estados de espín intermedio  $^3\text{T}_{1g}$  y  $^3\text{T}_{2g}$  por mecanismos de cruce entre sistemas (“intersystem crossing”, ISC) permitidos por acoplamiento espín-órbita de segundo orden. La relajación desde los estados de espín intermedio puede ocurrir de nuevo por medio de

dos procesos ISC, uno implica la relajación al estado fundamental  $^1A_{1g}$  y otro al metastable  $^5T_{2g}$  donde las moléculas permanecerán atrapadas, siempre que  $k_B T$  sea suficientemente menor que  $E_{HL}^a$ . A bajas temperaturas el estado metaestable  $^5T_{2g}$  tiene un tiempo de vida media muy largo, dado que la relajación  $^5T_{2g} \rightarrow ^1A_{1g}$  está prohibida.

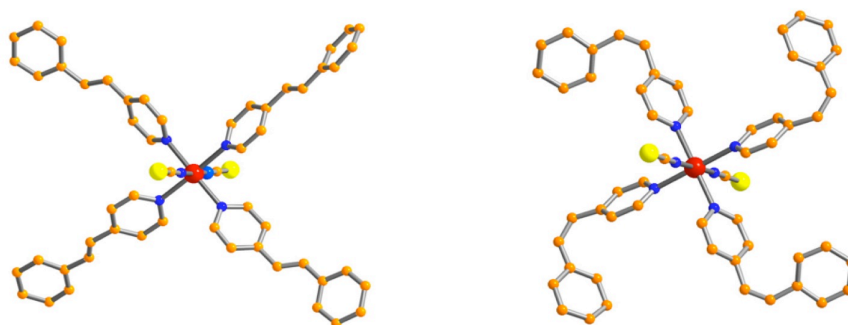
La foto-excitación durante un período de tiempo suficiente, implica la población total del estado metaestable HS,  $^5T_{2g}$ , a costa del despoblamiento del LS, con lo que se invierte la población de los estados. El estado metaestable HS puede volver al estado LS de partida irradiando con luz roja ( $\lambda = 820 \text{ nm}$ ), el llamado efecto LIESST inverso ( $^5T_{2g} \rightarrow ^3T_{1g} \rightarrow ^1A_{1g}$ ), o simplemente aumentando la temperatura.

El descubrimiento del efecto LIESST representó un avance importante en el estudio de la dinámica de la TS en estado sólido, dado que el rango de temperaturas en las cuales el equilibrio termodinámico podía ser foto-perturbado se extendió considerablemente. Desde entonces, el número de compuestos en los que se ha observado el efecto LIESST ha aumentado considerablemente.



**Figura 1.3.-** Esquema representativo del fenómeno de foto-inducción de una transición de espín, efecto LIESST.

El foto-control del estado de espín alimentó la idea de que los compuestos con TS podrían usarse como conmutadores ópticos en dispositivos de memoria. Sin embargo, el estado HS foto-inducido de la mayoría de los compuestos con TS se relaja al estado LS a temperaturas por debajo del nitrógeno líquido. Zarembowitch y colaboradores desarrollaron una estrategia alternativa para conseguir la foto-conversión de estados de espín llamada "ligand-driven light-induced spin changes" (LD-LISC).<sup>[23]</sup> Esta aproximación requiere la síntesis de complejos en los que una modificación foto-inducida en uno o más de sus ligandos resulta en un cambio en el campo de ligandos y produce la conversión del estado de espín del ion metálico. Esto permitiría la foto-inducción entre estados con tiempos de vida media más largos y a temperaturas mayores. Los autores arriba mencionados demostraron la viabilidad de esta aproximación empleando ligandos basados en moléculas foto-isomerizables cis-trans de tipo estilbeno, como el 1-fenil-2-(4-piridil)etano (stpy), del cual se sintetizó el complejo  $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2]$  en sus formas cis y trans (Figura 1.4).



**Figura 1.4.-** Estructuras moleculares de los isómeros del complejo  $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2]$  mostrando las conformaciones trans (izquierda) y cis (derecha) del ligando 1-fenil-2-(4-piridil)etano (stpy). Código de colores: C naranja, N azul, S amarillo y Fe rojo.

El complejo  $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCS})_2]$  presenta una transición de espín térmicamente inducida centrada alrededor de 108 K, mientras que el  $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCS})_2]$  es HS en todo el rango de temperaturas. En principio, irradiando las muestras con luz de longitud de onda apropiada, a temperaturas justo por debajo de  $T_c$ ,

es posible inducir un cambio de espín en el sistema como resultado de la fotoconversión del ligando. En la práctica, el fenómeno no ha podido ser observado en el estado cristalino debido a las fuerzas mecánicas envueltas en el proceso de conversión cis-trans. Sin embargo, Boillot y colaboradores han observado el efecto LD-LISC a 140 K en películas de acetato de celulosa y a temperatura ambiente en una disolución de acetonitrilo.<sup>[24]</sup>

### **1.1.3.- Comportamiento colectivo del conjunto de centros activos: cooperatividad**

Aunque el origen del fenómeno de transición de espín es puramente molecular la manifestación macroscópica del sólido es el resultado de la interacción cooperativa entre las moléculas que constituyen el material. La naturaleza cooperativa de la conversión de espín ha estimulado mucho interés dado que las transiciones de fase de primer orden que se producen acompañadas de histéresis térmica confieren a estos materiales un cierto grado de memoria, que podría ser potencialmente aprovechada en futuras aplicaciones. La cooperatividad radica esencialmente en la diferencia de tamaño que presenta la molécula en cada uno de los estados de espín. Así pues, tiene un origen elástico que da lugar a interacciones de largo alcance. Estas interacciones podrían ilustrarse como una presión interna, que crece con el aumento de las especies LS e interactúa con todas las moléculas del cristal con la misma intensidad, independientemente de las distancias.<sup>[25]</sup>

Es posible explicar el carácter continuo, discontinuo, histéresis o incluso la temperatura crítica  $T_{1/2}$  (temperatura para la cual la fracción molar de especies HS y LS es 0.5) en términos de la termodinámica de transiciones de fase debida a Slichter y Drickamer.<sup>[26]</sup>

Si se considera un número  $N$  de moléculas que pueden dar lugar a TS, cada molécula podrá existir en el estado HS o en el estado LS, de manera que podemos definir la fracción molar de las moléculas HS como  $\gamma_{HS}$ , siendo la fracción molar de moléculas LS  $(1 - \gamma_{HS})$ . En ausencia de interacciones intermoleculares podemos introducir en la expresión de la energía libre de Gibbs,  $G$ , un término para la entropía de mezcla,  $S_{mix}$ . Este término representa las diferentes posibilidades de distribución de las

poblaciones HS ( $\gamma_{HS}$ ) y LS ( $1 - \gamma_{HS}$ ), para el total de moléculas N. La entropía de mezcla  $S_{mix}$  se expresa como:

$$S_{mix} = k [N \ln N - \gamma_{HS} N \ln \gamma_{HS} N - (1 - \gamma_{HS}) N \ln (1 - \gamma_{HS}) N] \quad (5)$$

que puede reescribirse como:

$$S_{mix} = -R[\gamma_{HS} \ln \gamma_{HS} - (1 - \gamma_{HS}) \ln(1 - \gamma_{HS})] \quad (6)$$

donde R es la constante de gases.  $S_{mix}$  es máxima para  $\gamma_{HS} = 0.5$  y desaparece para  $\gamma_{HS} = 0$  o 1. Al tener en cuenta el término  $S_{mix}$ , la expresión de la energía libre de Gibbs queda:

$$G = \gamma_{HS} G_{HS} + (1 - \gamma_{HS}) G_{LS} - T S_{mix} \quad (7)$$

donde  $G_{HS}$  y  $G_{LS}$  corresponden a las energías libres de Gibbs para los estados electrónicos HS y LS, respectivamente. La derivada parcial de G con respecto a  $\gamma_{HS}$  es

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \gamma_{HS}} \right) = \Delta G + RT \ln \left( \frac{\gamma_{HS}}{1 - \gamma_{HS}} \right) \quad (8)$$

La condición de equilibrio termodinámico para la TS a cualquier temperatura y presión es:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \gamma_{HS}} \right)_{T,P} = 0 \quad (9)$$

por lo que

$$\ln \left( \frac{1 - \gamma_{HS}}{\gamma_{HS}} \right) = \frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

Teniendo en cuenta que  $\Delta G = 0$  cuando  $\gamma_{HS} = \gamma_{LS} = 0.5$  y que por tanto  $T_{1/2} = \Delta H/\Delta S$ , se obtiene

$$\gamma_{HS} = \frac{1}{1 + \exp \left[ \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1/2}} \right) \right]} \quad (11)$$

Las interacciones moleculares vienen reflejadas en el modelo de Slichter y Drickamer por un parámetro de interacción,  $G_{int}$ .

$$G_{int} = \Gamma \gamma_{HS} (1 - \gamma_{HS}) \quad (12)$$

donde  $\Gamma$  es el parámetro de la cooperatividad.

Tomando  $G_{LS}$  como el origen de energías, podemos escribir,

$$G = \gamma_{HS}\Delta H + \Gamma \gamma_{HS} (1 - \gamma_{HS}) + T[R\gamma_{HS}\ln\gamma_{HS} + R(1 - \gamma_{HS})\ln(1 - \gamma_{HS}) - \gamma_{HS}\Delta S] \quad (13)$$

Esta ecuación permite representar curvas de energía libre,  $G$ , frente a fracción molar de HS,  $\gamma_{HS}$ , para diferentes valores de  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Gamma$  y  $T$ . Teniendo en cuenta de nuevo, la condición de equilibrio se llega a

$$\ln\left(\frac{1 - \gamma_{HS}}{\gamma_{HS}}\right) = \frac{\Delta H + \Gamma(1 - 2\gamma_{HS})}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (14)$$

Si  $\Delta G < 0$  el estado electrónico de las moléculas es HS y cuando  $\Delta G > 0$  el estado de las moléculas es el LS. En condiciones de equilibrio termodinámico,  $\Delta G = 0$  y  $\gamma_{HS} = \gamma_{LS}$ . Si además, se tiene en cuenta la influencia de la presión en la TS, se introduce un nuevo término en la ecuación, quedando:

$$\ln\left(\frac{1 - \gamma_{HS}}{\gamma_{HS}}\right) = \frac{\Delta H + P\Delta V + \Gamma(1 - 2\gamma_{HS})}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (15)$$

Resumiendo, la ecuación de estado puede escribirse de la forma siguiente:

$$\ln[(1 - \gamma_{HS})/\gamma_{HS}] = [\Delta H + P\Delta V + \Gamma(1 - 2\gamma_{HS}) - T\Delta S] / RT$$

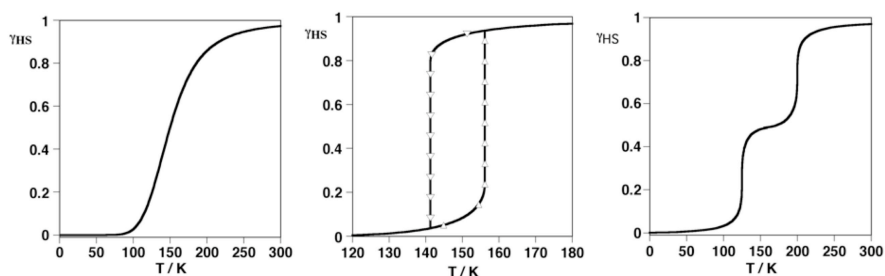
siendo  $\gamma_{HS}$  la fracción molar de HS.  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son las variaciones de entalpía y entropía por mol involucradas en la TS y se pueden obtener directamente a partir de las medidas de calorimetría ( $C_p$  vs.  $T$ ), y  $\Delta V$  es el cambio de volumen molar asociado a la TS que se suele obtener directamente de las medidas de difracción de Rayos X a bajas temperaturas (este término es despreciable a presión atmosférica). Es importante resaltar que la relación  $\Delta H/\Delta S$  corresponde a la temperatura característica de la transición,  $T_c$  o  $T_{1/2}$ , a la cual  $\gamma_{HS} = \gamma_{LS} = 0.5$ , y se obtiene directamente de la curva de



conversión de espín. Por otro lado, se considera que el término  $P\Delta V$  es puramente entálpico y aumenta principalmente la diferencia de energía libre entre las fases HS y LS.

El parámetro de la cooperatividad,  $\Gamma$ , representa la tendencia que tiene una molécula o centro activo, en un estado de espín determinado, a rodearse de moléculas o centros activos con el mismo espín. Por tanto,  $\Gamma$  es un reflejo de la eficacia con que se transmiten a lo largo del cristal los cambios estructurales asociados a la transición de espín vía interacciones intermoleculares y es responsable de la manifestación cooperativa de las propiedades físicas del sistema.

La ecuación de estado hace posible estimular los comportamientos más representativos de las curvas TS, que van desde la transición gradual o equilibrio de espín ( $\Gamma = 0$ ) a una transición de primer orden y con histéresis ( $\Gamma > 2RT_c$ ) (Figura 1.5 izquierda y centro, respectivamente). Si se modifica esta ecuación de la manera conveniente pueden estimularse también transiciones incompletas con fracciones residuales de HS y/o LS a temperaturas bajas y altas respectivamente, o incluso transiciones en dos etapas (Figura 1.5 derecha).



**Figura 1.5.-** Tipos principales de curvas de transición de espín representadas en la forma de  $\gamma_{HS}$  frente a  $T$ : gradual (izquierda), abrupta y con histéresis (centro) y en dos etapas (derecha).

El parámetro  $\gamma_{HS}$  se obtiene normalmente a partir de medidas magnéticas, espectroscopía Mössbauer (en el caso de compuestos con hierro), espectroscopía electrónica (en el visible) y vibracional o incluso a partir de medidas de difracción de Rayos X.

Este modelo, al igual que otros equivalentes explica los aspectos principales de la transición de fase. Por lo tanto, es insensible con respecto a pequeñas modificaciones estructurales y electrónicas, que afectan drásticamente a la cooperatividad y al campo de ligandos del centro metálico. Estas modificaciones vienen inducidas normalmente por grupos voluminosos, o ligandos capaces de dar lugar a apilamiento  $\pi$  o a interacción por puentes de H, pero también por la presencia de moléculas de disolvente y aniones en la red cristalina.

Otro punto importante es la aparición de polimorfismo, que puede surgir a raíz de pequeñas diferencias en el proceso de cristalización, tales como temperaturas distintas, métodos distintos, mezclas de disolventes, etc. Por desgracia, la racionalización de estos factores es relativamente difícil, dado que no son siempre coherentes de un sistema a otro y por lo general son impredecibles. La mayoría de estos aspectos se ilustran en el subapartado dedicado a los compuestos monoméricos.

#### **1.1.4.- Detección de la transición de espín**

Las técnicas experimentales que se emplean en la caracterización de los materiales con transición de espín pueden agruparse según el tipo de información que proporcionen.

Por un lado se emplean técnicas para investigar las configuraciones electrónicas de los centros TS, entre las que se encuentran la espectroscopía UV-Visible, la espectroscopía IR, la espectroscopía Mössbauer y las medidas de susceptibilidad magnética. Por otro lado, encontramos técnicas que permiten obtener los parámetros termodinámicos asociados a la TS, entre las que se encuentran las medidas de calorimetría (DSC). Por último, los métodos de resolución estructural permiten estudiar los cambios estructurales que tienen lugar en la esfera de coordinación de los centros TS, así como cambios en la red cristalina. Entre los distintos métodos encontramos la difracción de Rayos X (para polvo y monocristal), estudios de radiación sincrotrón (XAS o “X-ray Absorption Spectroscopy”, EXAFS o “Extended X-ray Absorption Fine Structure”, XANES o “X-ray absorption near edge structure”, NFS o “Nuclear Forward Scattering”).<sup>[27]</sup>

Además de las técnicas arriba mencionadas, el desarrollo y el avance en el estudio de las transiciones de espín ha comenzado a hacer uso de técnicas no tan convencionales que permiten obtener información y realizar un seguimiento de la conversión, como por ejemplo la resonancia magnética nuclear (RMN), la resonancia paramagnética electrónica (EPR, sólo para compuestos de Fe<sup>III</sup> y Co<sup>II</sup>), la elipsometría, la espectroscopía de aniquilación de positrones (PAS) o la rotación del espín muónico (MuSR).<sup>[27]</sup>

## 1.2.- Antecedentes

En la década de 1930, Cambi y col. observaron por primera vez las propiedades magnéticas anómalas de algunos complejos N,N' sustituidos de tris(ditiocarbamato)hierro(III).<sup>[28]</sup> Al mismo tiempo, Pauling y col. encontraron comportamientos magnéticos anómalos similares en hidróxidos de ferrihemoproteína.<sup>[29]</sup> Tuvieron que pasar dos décadas hasta que los fundamentos de la teoría del campo de ligandos fueron establecidos para dar explicación a estos comportamientos anómalos. Fue entonces cuando Orgel sugirió como posible causa la existencia de un equilibrio entre estados de espín.<sup>[30]</sup> Poco después, Griffith y col. observaron dicho equilibrio térmico entre estados de espín en muchas hemoproteínas.<sup>[31]</sup> Por su parte, Martin, White y col. publicaron la primera interpretación teórica del comportamiento magnético de los complejos de tris(ditiocarbamato)hierro(III).<sup>[32]</sup>

En 1964 Baker y Bobonich describieron un inusual comportamiento cooperativo en los complejos  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCX})_2]$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) y  $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$  (donde phen = 1,10-fenantrolina y bipy = 4,4'-bipiridina), que representan los primeros sistemas con transición de espín de hierro(II), pese a no llegar a asociarlo con una transición de espín entre los estados de espín  $S = 0$  y  $S = 2$  propios del  $\text{Fe}^{\text{II}}$ .<sup>[33]</sup> Serían König y Madeja quienes tres años después establecieron definitivamente la naturaleza de la transición de espín en dichos complejos mediante el estudio completo de sus propiedades magnéticas y de los espectros Mössbauer correspondientes.<sup>[34]</sup> Poco después, Barefield, Busch y Nelson,<sup>[35]</sup> por un lado, y Sacconi<sup>[36]</sup> por otro, revisaron toda la fenomenología relativa a los complejos de hierro, cobalto y níquel que presentaban momentos magnéticos anómalos.

Durante la década de 1970 el número de compuestos que presentaban transición de espín, así como el número de estudios detallados sobre sus propiedades físicas se vio incrementado rápidamente. La prueba de ello son los trabajos de revisión publicados por H. Goodwin (1976),<sup>[37]</sup> P. Gütllich (1981)<sup>[38]</sup> y E. König y col. (1985)<sup>[39]</sup> donde se recoge la mayor parte de los trabajos publicados durante dicho periodo. Desde entonces ha aumentado considerablemente el número de científicos interesados en esta disciplina, así como el número de artículos publicados sobre la misma.<sup>[27,40]</sup> Nuestro grupo ha contribuido en gran parte al desarrollo de este campo.<sup>[41]</sup>

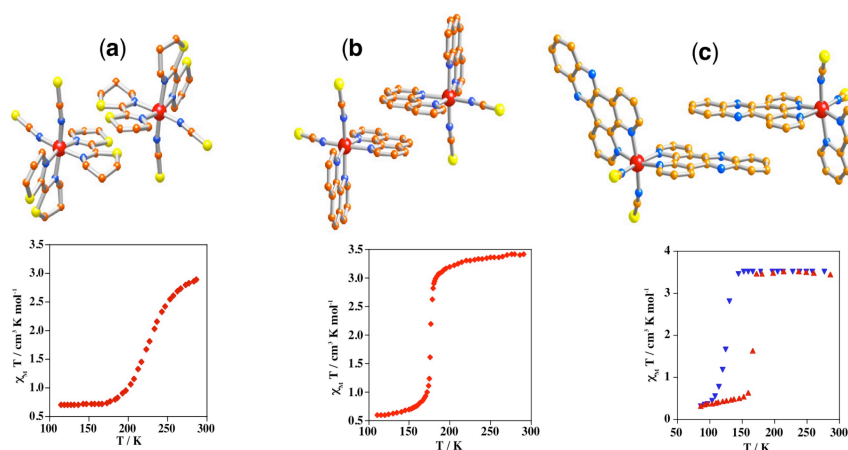
El grado de conocimiento alcanzado en los últimos años permite vislumbrar la utilización de compuestos con transición de espín como materiales para la construcción de una variedad de dispositivos magnéticos, electrónicos y ópticos. Por ejemplo, los polímeros de coordinación 1D de fórmula general  $[\text{Fe}(\text{4-Rtrz})_3](\text{ClO}_4)_2$  (4-Rtrz = 4-sustituido-1,2,4-triazol) han sido investigados como agentes de contraste en la generación de imágenes por resonancia magnética.<sup>[42]</sup> También se han realizado prototipos de pantallas térmicas para almacenar información gracias al cambio de color que manifiestan algunos complejos de transición de espín.<sup>[43]</sup> Asimismo, se investiga la influencia que tiene el cambio de estado de espín en otros materiales de interés tecnológico como cristales líquidos<sup>[44]</sup> o en materiales optoelectrónicos susceptibles de presentar óptica no lineal.<sup>[45]</sup> Se publicó la primera evidencia de biestabilidad térmica en la constante dieléctrica del material como consecuencia de una transición de espín, hecho que abrió nuevas posibilidades respecto al almacenamiento de información en este tipo de materiales.<sup>[46]</sup> Otro aspecto interesante es la utilización de unidades de transición de espín en la construcción de redes porosas metalorgánicas anfitrionas capaces de albergar moléculas invitadas. Las unidades que transitan actúan como sensores conmutando el estado de espín como consecuencia de la interacción anfitrión-invitado.<sup>[40,47]</sup>

En este apartado se pretende mostrar una visión general, aunque no exhaustiva, de los antecedentes de la transición de espín desde el punto de vista fenomenológico. Para ello en primer lugar se presentan los sistemas monoméricos y los aspectos más relevantes que afectan a la transición de espín en estos compuestos, como son las interacciones intermoleculares y la forma en que éstas afectan a la cooperatividad, el polimorfismo, la influencia de las moléculas de disolvente y de los aniones no coordinados. Y en segundo lugar se presentan los sistemas poliméricos que surgen del afán de obtener sistemas de transición de espín en los que se puedan modular de forma controlada estos aspectos.

## 1.2.1. Compuestos monoméricos de transición de espín

### 1.2.1.1. Interacciones intermoleculares y cooperatividad

En los compuestos monoméricos la cooperatividad depende exclusivamente de las interacciones intermoleculares. Desde un punto de vista químico es posible diseñar y sintetizar series de complejos mononucleares con el objeto de mostrar los efectos de las fuerzas cohesivas en la curva de conversión de espín. Estas fuerzas provienen, principalmente, de la formación de puentes de hidrógeno, interacciones aromáticas  $\pi$ - $\pi$  e incluso interacciones metalofílicas. Los compuestos con fórmula general  $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$ , donde L = 2,2'-bistiazolina (btz),<sup>[48]</sup> 1,10-fenantrolina (phen)<sup>[49]</sup> y dipirido[3,2-a:2'3'-c]fenacina (dppz)<sup>[50]</sup>, representan un buen ejemplo ilustrativo. Éstos muestran el papel que juegan las interacciones  $\pi$ - $\pi$  en la conversión de espín, ya que el ligando btz es alifático, el ligando phen es aromático y el ligando dppz es un ligando aromático extendido (Figura 1.6).



**Figura 1.6.-** Interacciones intermoleculares y naturaleza de la conversión de espín, representada por el producto de la susceptibilidad magnética,  $\chi_M$ , por la temperatura, T, frente a T, para los complejos  $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$  (L = btz (a), phen (b), dppz (c)).

El análisis del empaquetamiento cristalino muestra que para el derivado con btz no existen interacciones intermoleculares significativas, en contraste con el complejo con phen en el cual se observa un importante número de interacciones  $\pi$ . Ésta situación

está mucho más acentuada en el caso del derivado de dppz. Para estos compuestos la respuesta magnética está relacionada con la extensión y magnitud de sus interacciones intermoleculares. Efectivamente, se obtienen transiciones de espín continuas, discontinuas y discontinuas con un bucle de histéresis, de unos 40 K, para los derivados de btz, phen y dppz, respectivamente.

Es importante resaltar que aunque el derivado de dppz tiene una molécula de disolvente, piridina, esta molécula no juega un papel relevante en las interacciones intermoleculares.

#### 1.2.1.2. Polimorfismo y transición de espín

El efecto del polimorfismo en el comportamiento de la transición de espín se conoce desde los primeros estudios del sistema clásico de  $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCX})_2]$ <sup>[33,51]</sup>, donde L = phen (X = S, Se) o 2,2'-bipy (X = S), realizado por König y col. La diferencia entre los distintos polimorfos surge del método preparativo utilizado (extracción, precipitación, etc.), el cual influye en la forma abrupta de la curva de magnetismo así como en las moléculas de espín alto residual a temperaturas inferiores a  $T_c$  (temperatura crítica de transición). Por ejemplo, el llamado polimorfo I del derivado de phen, obtenido por extracción de  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCX})_2$  en un Soxhlet con acetona durante tres semanas, muestra una transición de espín completa y bastante abrupta a  $T_c \approx 176$  K con 1 K de histéresis. Por el contrario, la forma precipitada, conocida como polimorfo II, es menos cooperativa. Ésta no presenta histéresis y aproximadamente el 16% de las moléculas permanecen en el estado de espín alto por debajo de  $T_c \approx 176$  K. Los estudios magnéticos y cristalográficos realizados sobre muestras constituidas por monocristales,<sup>[49]</sup> obtenidos 20 años después a partir del método de difusión lenta, confirman que la forma precipitada y los monocristales obtenidos corresponden al polimorfo II. El efecto del polimorfismo sobre la transición de espín fue previamente observado también en el sistema tris(1-pirrolidinditiocarbamato)hierro(III). La síntesis de este compuesto a partir de una mezcla etanol-cloroformo<sup>[52]</sup> da lugar a una forma de espín alto, mientras que en una mezcla cloroformo-tolueno<sup>[53]</sup> se obtiene una forma con transición de espín.

Probablemente el primer ejemplo de polimorfismo totalmente caracterizado en un complejo de hierro(II) con transición de espín corresponde al sistema  $[\text{Fe}(\text{bt})_2(\text{NCS})_2]$  (bt

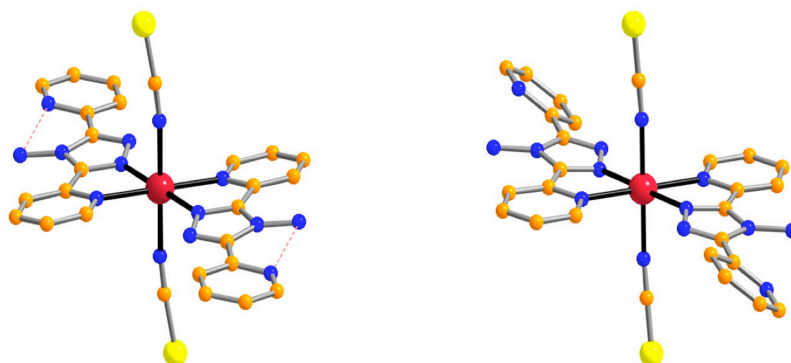
= 2,2'-bistiazolina). Los monocristales del polimorfo A, muestran una transición de espín fuertemente cooperativa centrada a 176.5 K con una histéresis de 10 K de ancho. Éstos se obtienen mediante evaporación lenta de una disolución de etanol a 78 °C. El polimorfo B, que es de espín alto en todo el rango de temperaturas, se obtiene por evaporación lenta de la disolución de etanol a temperatura ambiente.<sup>[54]</sup> Ambos polimorfos cristalizan en el mismo grupo espacial, P-1, pero difieren significativamente en sus parámetros cristalinos, lo cual se refleja en el distinto empaquetamiento molecular. Estas diferencias afectan directamente al centro  $[\text{FeN}_6]$  de ambos polimorfos. Por ejemplo, el polimorfo B muestra unas distancias de enlace promedio Fe-N mayores y por tanto una fuerza del campo de los ligandos más débil (aprox. 5-6%).

Otro ejemplo importante de análisis exhaustivo realizado por Matouzenko y col. estudia la estructura cristalina de tres polimorfos del complejo  $\text{fac-}[\text{Fe}(\text{dppa})(\text{NCS})_2]$  donde  $\text{dppa} = (3\text{-aminopropil})\text{bis}(2\text{-piridilmetil})\text{amina}$ ). Estos tres polimorfos difieren en sus propiedades magnéticas: el polimorfo A (P-1) presenta transición de espín con  $T_c \approx 150$  K, el polimorfo B ( $P2_1/c$ ) es paramagnético y el polimorfo C (Pbca) presenta una transición de espín abrupta centrada a 116 K con 8 K de histéresis.<sup>[55]</sup>

Nuestro grupo publicó las propiedades estructurales, magnéticas, calorimétricas y foto-magnéticas del sistema de transición de espín  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCX})_2]$  donde  $\text{abpt} = 4\text{-amino-3,5-bis}(2\text{-piridinil})\text{-1,2,4-triazol}$  y  $X = \text{NCN}, \text{S}$  o  $\text{Se}$ .<sup>[56]</sup> Para los derivados de  $\text{NCS}^-$  y  $\text{NCSe}^-$  se obtienen cristales de color rojo o naranja dependiendo de la naturaleza de la mezcla de disolventes. El uso de una disolución de cloroformo-metanol favorece la formación de los cristales rojos del polimorfo A con transición de espín para los derivados de  $\text{NCS}^-$  y  $\text{NCSe}^-$ , mientras que el uso de una disolución de agua-metanol favorece la formación de los cristales de color naranja del polimorfo B, paramagnético en todo el rango de temperatura. Los cuatro compuestos cristalizan en el sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$ . Estos compuestos son muy parecidos, sin embargo, se puede observar que, por un lado, las distancias de enlace promedio Fe-N son significativamente más cortas para el polimorfo A ( $\approx 0.03$  Å) y por otro lado, que el ángulo diedro definido por el anillo de piridina no coordinado y el resto del ligando  $\text{abpt}$  es de  $8.3^\circ$  en el polimorfo A, indicando que esta molécula puede ser considerada casi plana mientras que este ángulo es  $34.5^\circ$  en el polimorfo B. La casi planaridad de la molécula del polimorfo A proviene de la formación de un puente de hidrógeno



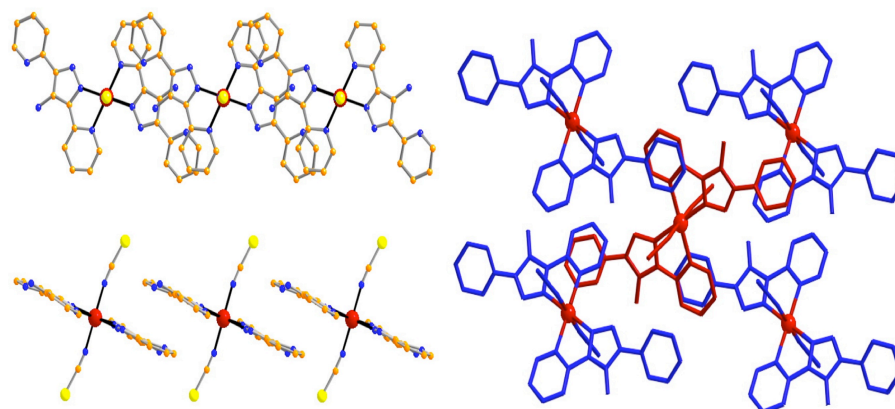
intramolecular entre el átomo de nitrógeno del anillo piridina no coordinado y el átomo de hidrógeno del grupo 4-triazolamina (Figura 1.7).



**Figura 1.7.-** Estructura molecular de  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCX})_2]$ , polimorfo A (izquierda) (la línea discontinua representa los puentes de hidrógeno intramoleculares) y polimorfo B (derecha).

Esta singularidad también es la causante del diferente empaquetamiento cristalino. Así pues, mientras el polimorfo A define una red unidimensional de moléculas el polimorfo B da lugar a una red bidimensional (Figura 1.8).

La influencia de la presión en el comportamiento térmico del polimorfo B (derivado con NCS<sup>-</sup>) también se ha investigado.<sup>[56c]</sup> Este compuesto permanece en el estado de espín alto hasta una presión de 0.4 GPa y a partir de ésta presenta sucesivamente transiciones de espín mas completas con temperaturas críticas mayores, indicando una dependencia lineal de  $T_c$  con la presión. Es importante mencionar que el comportamiento de la transición de espín de este compuesto a 1.05 GPa es similar al que se obtiene para el polimorfo A homólogo a presión atmosférica.

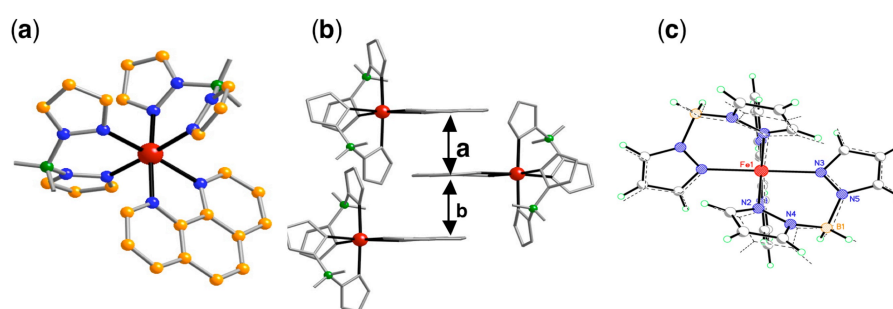


**Figura 1.8.-** Empaquetamiento cristalino de  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCX})_2]$ , polimorfo A (izquierda) y polimorfo B (derecha). El polimorfo A define una red 1D de moléculas en la cual el ligando abpt interactúa con las moléculas adyacentes mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$ . El polimorfo B define redes 2D en las cuales cada complejo interactúa con cuatro vecinos mediante apilamiento  $\pi$ .

El compuesto  $\{\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2(\text{phen})\}$  (donde  $[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]^-$  es dihidrobis(pirazolil)borato) representa un ejemplo de polimorfismo diferente. Este compuesto y su homólogo  $\{\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2(\text{bipy})\}$  presentan transición de espín inducida por la temperatura y la luz,<sup>[57]</sup> con  $T_c \approx 160$  K para el derivado de bipy y  $T_c \approx 163.7$  K para el derivado de phen, ésta última, más cooperativa, muestra un ciclo de histéresis de 3.8 K. La estructura cristalina de ambos compuestos se ha estudiado en el estado de espín alto y bajo (Figura 1.9). Ambos cristalizan en el sistema monoclinico, grupo espacial C2/c, mostrando un empaquetamiento cristalino muy similar, aunque el derivado de phen muestra además un apilamiento  $\pi$ - $\pi$ .

El derivado de bipy presenta el mismo grupo espacial en ambos estados de espín, mientras que el derivado de phen muestra una pérdida de simetría provocada por el cambio de espín. El nuevo grupo espacial es P-1, con un volumen de celda unidad de la mitad del correspondiente en el estado HS. En la estructura LS las interacciones  $\pi$ - $\pi$  son más intensas y las distancias entre dos grupos phen adyacentes son ligeramente diferentes ( $a \neq b$ ) (Figura 1.9 b). Esta pérdida de simetría en la red conlleva también una pérdida de la simetría molecular  $C_2$ . Cuando se irradia el derivado de phen con luz roja

( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) a 30 K, el compuesto cambia cuantitativamente desde el estado de espín bajo al alto, sin embargo, el grupo espacial del estado fotoinducido permanece P-1 en lugar de cambiar de nuevo a C2/c. Este es el primer ejemplo en el que los estados HS foto- y térmicamente inducidos presentan estructuras distintas y por lo tanto diferentes polimorfos.<sup>[57c]</sup>



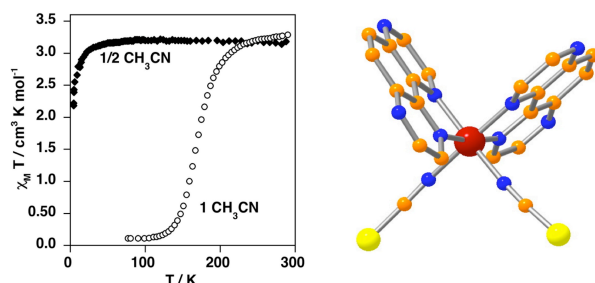
**Figura 1.9.-** a) Estructura molecular de  $\{\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2(\text{phen})\}$ , b) vista esquemática de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  y c) solapamiento de los dos polimorfos de espín alto mostrando la pérdida de la simetría molecular  $C_2$ .

### 1.2.1.3. Influencia de las moléculas de disolvente sobre la transición de espín

La influencia de las moléculas de disolvente de cristalización sobre el comportamiento de la transición de espín se conoce desde los primeros estudios del fenómeno de conversión de espín. Uno de los ejemplos mejor documentados que ilustra esta influencia, es el del compuesto  $\{[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2\} \cdot \text{solv}$  (donde pic = 2-aminometilpiridina). Las propiedades del estado fundamental de este complejo dependen de la naturaleza de las moléculas de disolvente. La temperatura crítica,  $T_c$ , de la transición aumenta en el siguiente orden:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (121 K) <  $\text{CH}_3\text{OH}$  (150 K) <  $2\text{H}_2\text{O}$  (histéresis,  $T_{c\downarrow} = 204$ ,  $T_{c\uparrow} = 295$  K). Los tres compuestos solvatados muestran estructuras cristalinas diferentes, siendo monoclinico  $P2_1/c$ , ortorrómbico  $Pbca$  y triclinico  $P1$ , para los derivados de etanol, metanol y agua, respectivamente. Los ligandos adoptan una conformación *mer* en los dos primeros solvatos y *fac* en el tercero. Las fuerzas cohesivas tienen lugar por medio de una red bidimensional de puentes de hidrógeno similar para los dos primeros solvatos, los cuales implican a los grupos

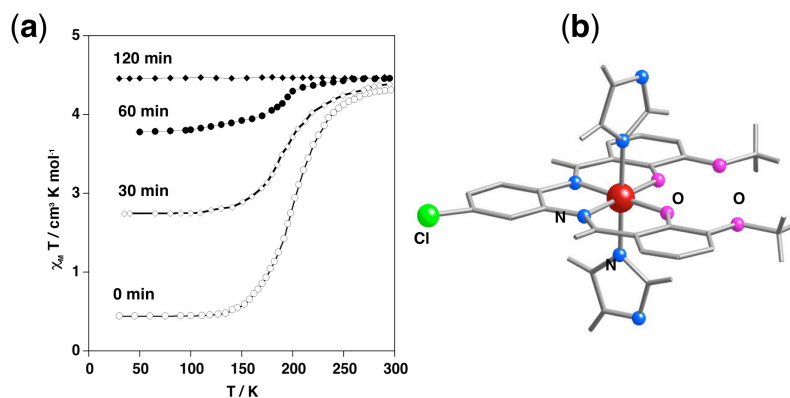
amino,  $-\text{NH}_2$ , el contraión cloruro,  $\text{Cl}^-$  y el grupo OH. La formación de los puentes de hidrógeno en el dihidrato es bastante diferente debido a la conformación fac de los ligandos y no implica a los aniones. Bürgui y col. han reinvestigado una serie de solvatos diferentes en el complejo  $\{\text{Fe}(\text{pic})_3\text{Cl}_2\} \cdot \text{solv}$ , donde solv = etanol, metanol, 1-propanol, 2-propanol, tert-butanol y alcohol alílico. Estos autores encontraron que a pesar del diferente tamaño de las moléculas de disolvente, las seis estructuras cristalinas se agrupaban en sólo dos grupos espaciales con estructuras moleculares y empaquetamientos cristalinos relativamente próximos. Por el contrario, no existe ninguna relación entre el comportamiento magnético y la estructura.<sup>[58]</sup>

En el sistema  $[\text{Fe}(\text{tap})_2(\text{NCS})_2] \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$  (tap = 1,4,5,8-tetraazafenantreno) las moléculas de disolvente no interaccionan significativamente con los centros que transitan. Sin embargo, este sistema muestra cómo pequeñas variaciones en el contenido del disolvente dan lugar a cambios drásticos en el empaquetamiento cristalino y por tanto en el comportamiento de la transición de espín. El solvato con  $n = 1/2$  cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial C2/c con  $Z = 8$ , mientras que el solvato con  $n = 1$  cristaliza en el sistema triclínico, grupo espacial P-1 con  $Z = 2$ . El empaquetamiento cristalino de ambos solvatos difiere considerablemente y esencialmente modula la distorsión molecular. El solvato con  $n = 1$  presenta una distorsión ligeramente menor del centro  $[\text{FeN}_6]$ , en particular de la distorsión trigonal del parámetro  $\phi$  que tiene un valor de  $8^\circ$  en el estado HS y de  $3^\circ$  en el LS. Para el solvato  $n = 1/2$  el parámetro  $\phi$  tiene un valor de  $15.8^\circ$ , un valor que es significativamente más grande que el del solvato  $n = 1$ . Es más, las distancias de enlace Fe-N también son más grandes para el solvato de  $n = 1/2$  ya que estas distancias están relacionadas con el parámetro  $\phi$ . Por tanto, el solvato  $n = 1/2$  es paramagnético mientras que el solvato  $n = 1$  presenta una transición de espín continua ( $T_c = 168 \text{ K}$ )<sup>[59]</sup> (Figura 1.10).



**Figura 1.10.-** Comportamiento magnético del compuesto  $[\text{Fe}(\text{tap})_2(\text{NCS})_2] \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$  ( $n = 1/2, 1$ ).

El complejo  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^2)(\text{Him})_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{L}^2 = \text{N,N}'\text{-4-cloro-o-fenilbis(3-metoxisalicilidenimina)}$ , Him = imidazol) pierde la molécula de agua de cristalización dando la especie anhidra. Esta pérdida de agua ocurre a temperaturas superiores a 75 °C o a vacío a temperatura ambiente. La Figura 1.11 muestra la desaparición progresiva de la transición de espín durante el aumento del vacío en el criostato. Este proceso es totalmente reversible y el compuesto recobra la misma transición de espín después de exponerlo al aire así como después de la realización de muchos ciclos de hidratación-deshidratación.



**Figura 1.11.-** Dependencia térmica de  $\chi_M T$  en función del tiempo de vacío (a) y estructura molecular propuesta (b) para el compuesto  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L}^2)(\text{Him})_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

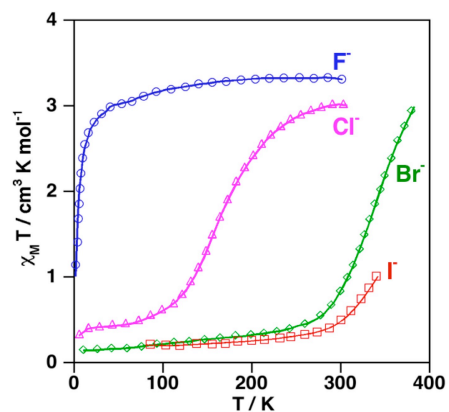
Aunque la estructura cristalina de este compuesto es desconocida, muy probablemente la molécula de agua esté interaccionando mediante puentes de hidrógeno con el grupo NH del ligando imidazol el cual está en la posición apical del centro de coordinación  $[\text{FeN}_6]$  (Figura 1.11 derecha). Esta interacción por puente de hidrógeno,  $\text{NH}\cdots\text{OH}_2$ , debería influir drásticamente en el estado de espín del átomo hierro(III).<sup>[60]</sup> Un comportamiento similar se ha observado para el polímero de coordinación 2D  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (btr = 4,4'-bistriazol).<sup>[61]</sup>

#### 1.2.1.4.- Influencia de los aniones no coordinados sobre la transición de espín

La influencia de los aniones no coordinados se publicó por primera vez para las sales del complejo catiónico  $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+}$  (terpy = 2,2':6',2''-terpiridina)<sup>[62]</sup> y después para los sistemas de hierro(II)  $[\text{Fe}(\text{paptH})_2]^{2+}$  (paptH = 2-(2-piridinil amino)-4-(2-piridinil)tiazol)<sup>[63]</sup> y  $[\text{Fe}(\text{pic})_3]^{2+}$ . Para las sales de  $[\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{X}_2$  con X =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  o  $\text{I}^-$ , la transición se hace más completa y abrupta conforme disminuye el tamaño del haluro.<sup>[64]</sup>

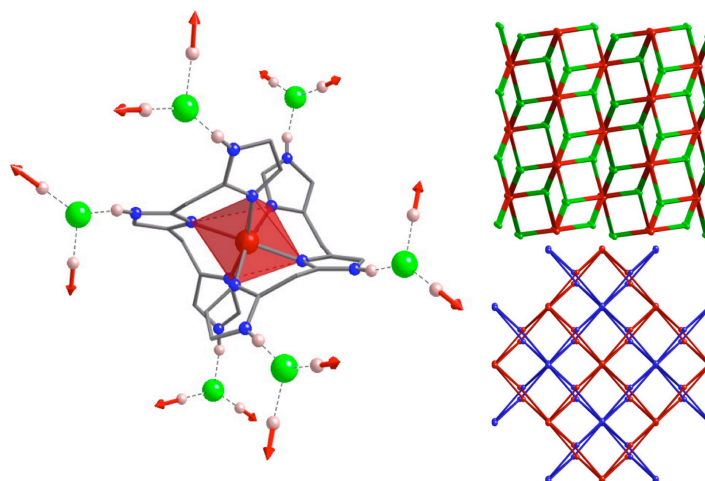
Actualmente hay un número abundante de sales de hierro(II), hierro(III) y cobalto(II) que ilustran el efecto de los aniones no coordinados en el proceso de la transición de espín. Quizás uno de los estudios más sistemáticos en relación al papel del anión, publicado por Tuchagues y col., corresponde al sistema  $[\text{Fe}(\text{TRIM})_2](\text{A})_x\cdot\text{Solv}$  donde TRIM es el ligando tetradentado 2,5-bis-(2-imidazolilmetil)imidazol y A es  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  (Solv = MeOH),  $\text{I}^-$  (Solv = MeOH),  $\text{ClO}_4^-$  (Solv = 1/2MeOH),  $\text{BPh}_4^-$  (Solv = MeOH),  $\text{SO}_4^{2-}$  (Solv = MeOH),  $\text{HCOO}^-$  (Solv = MeOH) y  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  o combinaciones de aniones ( $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-]$  y  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-]$ ).<sup>[65]</sup>

La variación de las propiedades de la transición de espín en esta serie es considerable, los valores de  $T_c$  abarcan un rango de temperatura comprendido entre 60 K y más de 400 K (Figura 1.12).



**Figura 1.12.-** Comportamiento magnético de  $[\text{Fe}(\text{TRIM})_2(\text{X})_2] \cdot \text{Solv}$  para  $\text{X} = \text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ .

Los compuestos con perclorato y formiato son esencialmente de espín bajo a temperatura ambiente. La información estructural obtenida a partir de la difracción de rayos X sobre monocristal solo fue posible para los derivados de  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{HCOO}^-$ . El complejo catiónico es esencialmente el mismo para todos los sistemas pero, naturalmente, difiere en las distancias y los ángulos de enlace de acuerdo con el estado de espín de cada derivado. El empaquetamiento cristalino se lleva a cabo por medio de interacciones por puente de hidrógeno. Cada complejo catiónico está conectado a seis aniones y cada anión a tres complejos catiónicos definiendo dos redes 3D independientes mutuamente interpenetradas mantenidas por los puentes de hidrógeno. Más exactamente estos puentes de hidrógeno implican a los aniones y a los grupos NH periféricos de los anillos imidazol (Figura 1.13).



**Figura 1.13.-** Estructura molecular de  $[\text{Fe}(\text{TRIM})_2(\text{F})_2]$  mostrando la conexión de los puentes de hidrógeno (las líneas discontinuas y las flechas indican la dirección de estas conexiones) (izquierda). Topología de la red de puentes de hidrógeno y la interpenetración de dos redes (derecha). Las esferas verdes y rosas representan a los haluros y los átomos de hidrógeno, respectivamente.

En el derivado de perclorato las moléculas de MeOH no participan en los puentes de hidrógeno como lo hacen en el derivado de formiato. Sin embargo, en este último caso el MeOH no interacciona directamente con los cationes. En la serie de los haluros, donde los complejos cationicos están directamente conectados a los haluros a través de los grupos NH de los ligandos imidazol, Tuchagues y col. han correlacionado el aumento de los valores de  $T_c$  con la disminución de la electronegatividad del haluro. El efecto inductivo de los aniones se transmite a los nitrógenos coordinados a través de los puentes de hidrógeno y los anillos imidazol. Consecuentemente, la basicidad de los átomos de nitrógeno coordinados depende de la electronegatividad de los aniones. Así pues, el derivado de  $\text{F}^-$  es de espín alto, y los derivados de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$  presentan transición de espín con  $T_c \approx 165$ , 330 y 370 K, respectivamente. Es interesante destacar que el estado de espín bajo predomina con los aniones tetraédricos y más voluminosos,  $\text{BPh}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{ClO}_4^-$ .



## 1.2.2.- Compuestos poliméricos de transición de espín

La observación de cooperatividad asociada a la transición de espín en complejos monoméricos y su racionalización en términos de interacciones intermoleculares efectivas, conduce a la idea de que la cooperatividad pueda verse incrementada sustancialmente haciendo uso de ligandos puente para formar complejos poliméricos. En éstos, la propagación de los cambios estructurales moleculares inducidos por el cambio de espín debería tener lugar de una forma más efectiva, dado que las interacciones entre los iones metálicos que cambian de estado de espín están conectados por enlaces de coordinación, más intensos y predecibles que las interacciones intermoleculares. En este apartado presentamos un estudio exhaustivo de los sistemas poliméricos en orden creciente de dimensionalidad, es decir, cadenas, planos y por último redes tridimensionales.

### 1.2.2.1.- Compuestos unidimensionales

Se puede distinguir tres tipos de compuestos de transición de espín unidimensionales (1D) dependiendo de la naturaleza de los grupos N-dadores implicados en los puentes, esto es triazol, tetrazol o piridina. Los más estudiados han sido los derivados de triazol. El primer compuesto de transición 1D,  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$  (Htrz = 1,2,4-triazol,  $\text{trz}^-$  = triazolato), fue publicado por Haasnoot y col. en 1977.<sup>[66]</sup> La estructura de este compuesto microcristalino se dedujo por medidas EXAFS<sup>[67]</sup> y XAS<sup>[68]</sup> y consiste en un triple puente triazol-triazolato entre los iones hierro(II) (Figura 1.14). Las sales de este polímero catiónico con  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{PF}_6^-$  fueron publicadas por Sugiyarto y Goodwin.<sup>[69]</sup>

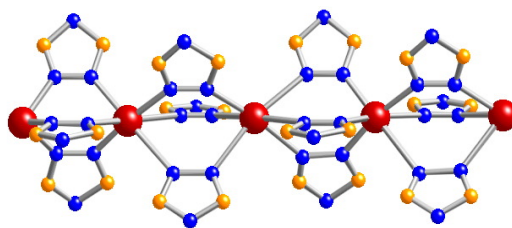


Figura 1.14.- Fragmento del polímero 1D  $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3]^{2+}$ .

Estas sales y las relacionadas de fórmula  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{A})_2$  (siendo A el anión) han sido objeto de intensos estudios debido a sus interesantes propiedades.<sup>[70]</sup> Del mismo modo, los ligandos triazol sustituidos, como 4-amino-1,2,4-triazol,<sup>[71]</sup> 4-(2'-hidroxietil)-1,2,4-triazol (hyetrz), y 4-(3'-hidroxipropil)-1,2,4-triazol (hyptrz)<sup>[72]</sup> han proporcionado interesantes polímeros 1D con transición de espín. Esta familia de compuestos poliméricos fue posteriormente revisada.<sup>[73]</sup> Muchos de los polímeros pertenecientes a esta familia presentan transición de espín cooperativa, próxima a temperatura ambiente, con grandes ciclos de histéresis. Además, estos compuestos muestran cambios de color drásticos (violeta / blanco) durante la transición de espín, haciendo estos materiales particularmente atractivos como dispositivos de memoria y sensores. Es importante resaltar que los compuestos poliméricos  $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{A})_2$  presentan una correlación casi lineal entre los radios de los aniones no coordinados y la  $T_c$  sin afectar la histéresis de 10 K aproximadamente, es decir, el compuesto con el anión más grande presenta la temperatura crítica más baja<sup>[72]</sup> (Figura 1.15).

Es necesario destacar que para  $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](3\text{-nitrofenilsulfonato})_2 \cdot \text{Solv}$  (siendo Solv una molécula de disolvente) la transición de espín depende fuertemente de la naturaleza de la molécula de disolvente: sin disolvente ( $T_c = 105$  K), con dimetilamina ( $T_c = 145$  K), con MeOH ( $T_c = 175$  K), con dimetilformamida ( $T_c = 235$  K), con 3 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  (LS a 300 K).<sup>[74]</sup> Esta dependencia entre la temperatura crítica y el tamaño del anión o la naturaleza del disolvente incluido en la red es similar a la ya observada para los compuestos monoméricos.

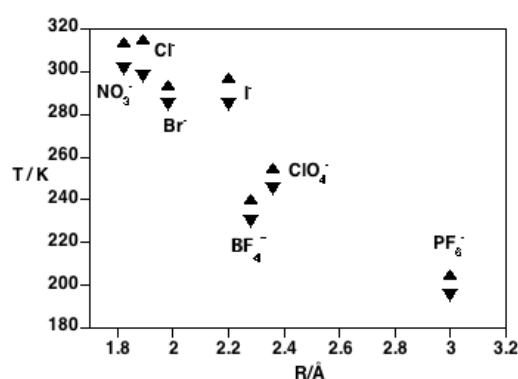
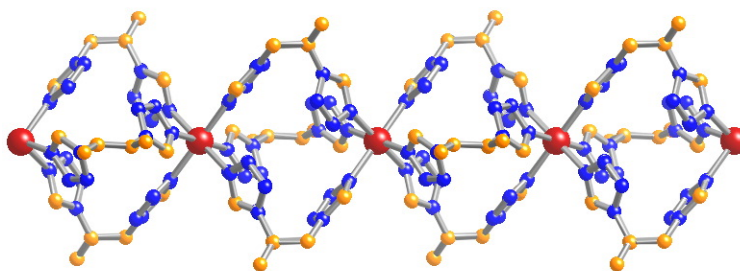


Figura 1.15.- Correlación entre  $T_c$  y el radio del anión en  $[\text{Fe}(\text{hyetrz})_3](\text{A})_2$ .

Los polímeros basados en ligandos derivados del grupo tetrazol han sido investigados por Van Koningsbruggen, Weinberger y colaboradores.<sup>[75]</sup> En este sentido se han caracterizado magnética y estructuralmente los compuestos 1D de transición de espín  $[\text{Fe}(\text{btzp})_3](\text{ClO}_4)_2$ <sup>[76]</sup> y  $[\text{Fe}(\text{btze})_3](\text{BF}_4)_2$ <sup>[77]</sup> (btzp es 1,2-bis(1-tetrazolil)propano y btze es 1,2-bis(1-tetrazolil)etano) (Figura 1.16).

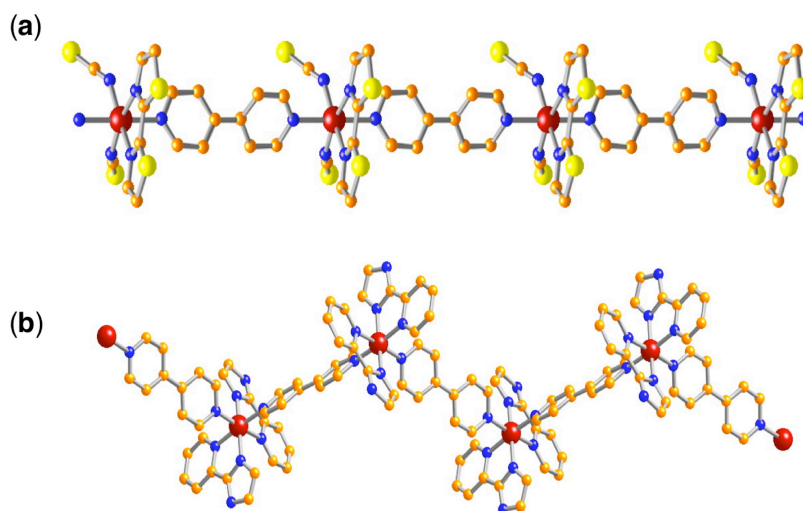


**Figura 1.16.-** Fragmento del polímero 1D  $[\text{Fe}(\text{btzp})_3]^{2+}$ .

El comportamiento magnético de ambas cadenas lineales muestra una transición de espín incompleta y gradual con  $T_c = 148$  y  $140$  K, respectivamente. El derivado de btzp muestra efecto LIESST y el estado HS fotoinducido se relaja de nuevo al estado LS a temperaturas superiores a  $50$  K. La cooperatividad relativamente baja de ambos compuestos se asocia con la insuficiente rigidez de los motivos puente 1,2-propano y 1,2-etano de los grupos tetrazol. Los grados de libertad rotacionales a través del eje (tetrazol)-C-C-(tetrazol) absorben los cambios estructurales que tienen lugar en los centros  $[\text{FeN}_6]$  durante la transición de espín.

En cuanto a los ligandos puente del tipo polipiridinas, el primer ejemplo de compuestos 1D con transición de espín corresponde al sistema  $[\text{Fe}(4,4'\text{-bipy})(\text{bt})(\text{NCX})_2]$  donde X es S o Se (Figura 1.17 a).<sup>[78]</sup> Ambos derivados de S y Se son isoestructurales y muestran una transición de espín muy incompleta que tiene lugar en el intervalo de temperatura de  $60$  a  $120$  K. Normalmente a temperaturas tan bajas los centros que transitan no tienen suficiente energía térmica para superar la barrera de activación,  $\Delta E_{\text{HL}}$ , del proceso  $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ , y como consecuencia la transición de espín queda parcialmente bloqueada.<sup>[79]</sup> En este ejemplo la fuerza del campo de los ligandos es demasiado débil, este hecho indujo a reemplazar los ligandos periféricos para aumentar esta fuerza del campo de los ligandos. Para ello se usaron ligandos del tipo 2-(2-

piridil)imidazol (pym) obteniéndose el polímero de coordinación 1D  $[\text{Fe}(\text{pym})_2(4,4'\text{-bipy})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (Figura 1.17 b), el cual presenta una transición de espín completa y relativamente cooperativa a  $T_c = 205 \text{ K}$ .<sup>[80]</sup>



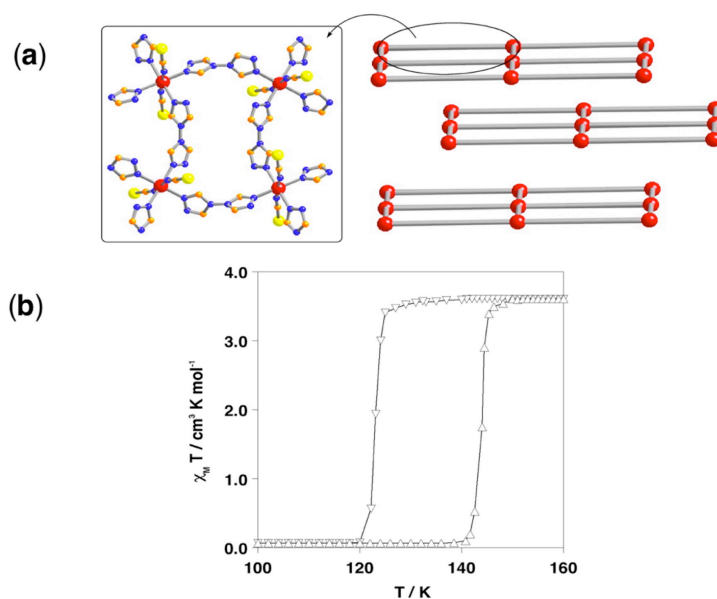
**Figura 1.17.-** Fragmento de los polímeros 1D  $[\text{Fe}(4,4'\text{-bipy})(\text{bt})(\text{NCX})_2]$  (a) y  $[\text{Fe}(\text{pym})_2(4,4'\text{-bipy})]^{2+}$  (b).

El primer polímero de coordinación 1D de  $\text{Co}^{\text{II}}$  con transición de espín es el compuesto  $[\text{Co}(\text{pyterpy})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , donde pyterpy = 4'-(4''-piridil)-2,2':6',2''-terpiridina. Éste presenta una transición de espín cooperativa  $[S = 3/2 (\text{HS}) \rightarrow S = 1/2 (\text{LS})]$  a  $T_c = 222.5 \text{ K}$  con histéresis térmica de  $1 \text{ K}$ .<sup>[81]</sup>

#### 1.2.2.2.- Compuestos bidimensionales

La condensación de dos anillos 1,2,4-triazol a través de los grupos 4-amino da lugar al ligando bis-monodentado 4,4'-bistriazol (btr).<sup>[82]</sup> La reacción entre el ligando btr,  $\text{NCS}^-$  y  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dio lugar al primer polímero de coordinación 2D con transición de espín  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , hoy día considerado como uno de los prototipos de compuesto de transición de espín<sup>[83,61]</sup>. El ion hierro(II) está en el centro de un octaedro distorsionado cuyas posiciones ecuatoriales están ocupadas por cuatro ligandos btr que conectan a

dos átomos de hierro definiendo planos. Dos grupos  $\text{NCS}^-$  ocupan las posiciones axiales (Figura 1.18 a). Este compuesto muestra una transición de espín fuertemente cooperativa centrada a una temperatura de 134 K aproximadamente, con un bucle de histéresis de 21 K (Figura 1.18 b).



**Figura 1.18.-** Fragmento de las capas y el apilamiento de las mismas (a) y propiedades magnéticas (b) de  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

El derivado isoestructural de  $\text{NCSe}^-$  también presenta una transición de espín cooperativa centrada en 214 K con 6 K de histéresis.<sup>[84]</sup>

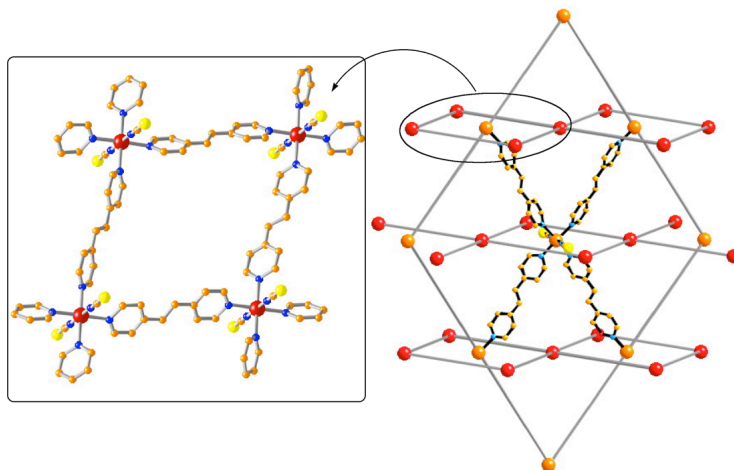
Pillet y colaboradores estudiaron la estructura cristalina de ambas formas HS y LS en el derivado de  $\text{NCS}^-$ .<sup>[85]</sup> En este estudio cristalográfico los autores muestran la coexistencia de dos redes cristalinas correspondientes al ordenamiento de las especies HS y LS, lo cual es una evidencia directa de la formación de dominios de espín. El comportamiento cooperativo está asociado a las fuertes interacciones elásticas entre los centros que transitan debido a la rigidez de los ligandos btr. Esta hipótesis fue demostrada mediante el análisis de la disolución sólida isoestructural de  $[\text{Fe}_x\text{M}_{1-x}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  con  $\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}$  y  $\text{Co}^{\text{II}}$ , en el cual el ancho de la histéresis decrece

linealmente con el número de centros activos,  $x$ , desapareciendo para valores de  $x < 0.26$  y  $0.37$  para  $\text{Ni}^{\text{II}}$  y  $\text{Co}^{\text{II}}$ , respectivamente.<sup>[86]</sup>

Para este derivado también se ha investigado el efecto de la presión en la transición de espín. Al incrementar la presión la transición de espín se vuelve menos abrupta y se desplaza hacia temperaturas más elevadas, la anchura de la histéresis disminuye y finalmente desaparece a 1 GPa. A esta presión, inesperadamente, el sistema muestra una considerable estabilización del estado HS. Esta fracción HS recupera parcialmente el estado LS después de la relajación de la presión a  $10^5$  Pa. Este comportamiento se ha explicado en base a la aparición de una nueva fase cristalográfica, la cual estabiliza el estado HS a presiones elevadas.<sup>[87]</sup> A partir del estudio de la transición inducida por la presión mediante experimentos XANES se obtiene una conclusión similar. El derivado de btr muestra una presión crítica elevada  $P_c = 2.04$  GPa a la cual las fracciones HS y LS son 0.5.<sup>[88]</sup> Los efectos de la presión en el sistema  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  puro o diluido con Ni se ha estudiado por reflectividad óptica en el rango de presión de aproximadamente 0.2 GPa. De estos experimentos se obtiene el ciclo de histéresis inducido por la presión a temperatura constante.<sup>[89]</sup>

Los polímeros de coordinación con transición de espín basados en la conexión del ion  $\text{Fe}^{\text{II}}$  y otros ligandos puente basados en 1,2,4-triazol o 1-R-tetrazol presentan una serie de redes estrechamente relacionadas con el sistema 2D  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCX})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ). La serie de compuestos de fórmula  $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2] \cdot n\text{Solv}$  se puede considerar derivada de la sustitución formal del ligando btr por ligandos bimonodentados del tipo piridina tales como 1,2-bis(4-piridil)etileno (tvp,  $n = 1$ , Solv = MeOH), trans-4,4'-azopiridina (azpy,  $n = 1$ , Solv = MeOH, EtOH, PrOH) y 1,4-bis(4-piridil)butadieno (bpb,  $n = 0.5$ , Solv = MeOH). Como en el derivado de btr, los pseudo-octaedros comprimidos de  $[\text{FeN}_6]$  definen los nudos de los motivos cuadrados o rómbicos los cuales constituyen la estructura en planos de los tres compuestos. La diferencia estructural más importante proviene del distinto apilamiento de estos planos en el cristal el cual está determinado por el tamaño del ligando y la eficiencia del empaquetamiento cristalino. En principio las redes 2D están organizadas de una forma similar a la descrita para el sistema  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCX})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ : las capas paralelas están desplazadas de forma que los átomos de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  quedan en el centro de los motivos cuadrados de las capas paralelas superior e inferior. Sin embargo, el tamaño mucho más largo de los ligandos tvp<sup>[47a]</sup> y azpy<sup>[47b]</sup> con respecto al btr da lugar a motivos

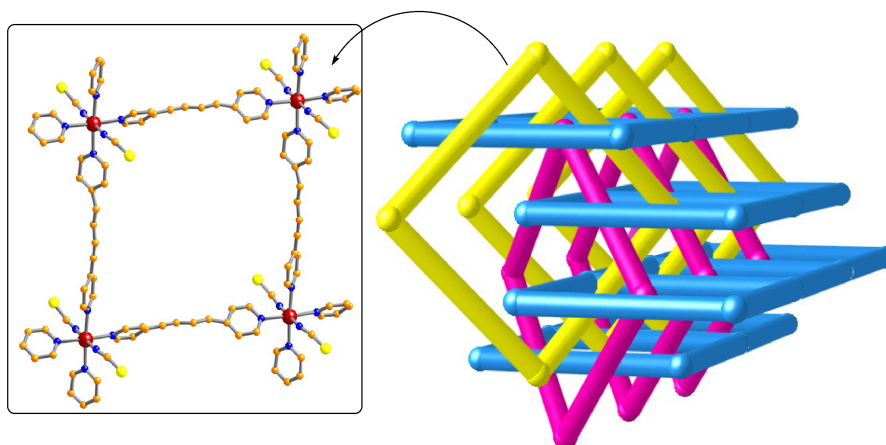
cuadrados más grandes de modo que permite la interpenetración perpendicular y diagonal de dos grupos de redes equivalentes, respectivamente.



**Figura 1.19.-** Fragmento de una capa y vista esquemática de la interpenetración de capas en el compuesto  $[\text{Fe}(\text{tpv})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$ .

En el derivado de *tpv*, la intersección de los dos grupos define grandes canales rectangulares donde se localizan las moléculas de disolvente confiriéndole un carácter poroso a la red resultante (Figura 1.19).

El ligando *bpb* es incluso más largo que los ligandos *tpv* y *azpy* y permite la formación del compuesto  $[\text{Fe}(\text{bpb})_2(\text{NCS})_2] \cdot 0.5\text{MeOH}$ . Este compuesto presenta una red sin precedentes formada por tres redes 2D diferentes interpenetradas mutuamente de forma perpendicular. Dos tipos de hierro(II) cristalográficamente independientes definen los nudos de las capas. El Fe(1) define las redes paralelas apiladas en la dirección [001] y el Fe(2) define, de forma parecida a los derivados de *tpv* y *azpy*, dos capas equivalentes de planos interconectados que crecen en la dirección [110] y [-110], respectivamente (Figura 1.20).<sup>[90]</sup>



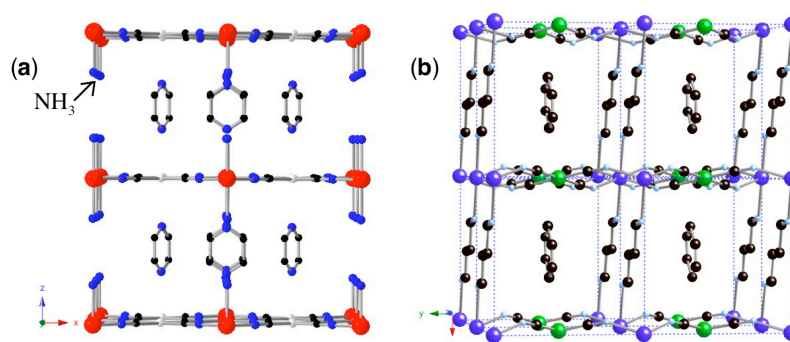
**Figura 1.20.-** Fragmento de una capa y vista esquemática de la interpenetración de capas en el compuesto  $[\text{Fe}(\text{bpb})_2(\text{NCS})_2] \cdot 0.5\text{MeOH}$ .

Estos derivados presentan una transición de espín poco cooperativa, la cual depende del contenido de moléculas de disolvente incluidas en la red. Independientemente del interés que estos compuestos puedan presentar en el campo de la química supramolecular, ingeniería cristalina o química de inclusión la ausencia de cooperatividad en éstos es ciertamente un hecho no deseado. Aparentemente parece claro que comparado con el ligando btr, los ligandos tvp, azpy y bpb no son suficientemente rígidos, por lo que la transmisión de la información de un centro activo al otro se ve atenuada y por consiguiente las conversiones de espín no son cooperativas.

La necesidad de mejorar la comunicación entre los centros de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ha provocado la búsqueda de nuevas estrategias sintéticas que permitan obtener no sólo redes más rígidas, sino también sistemas más versátiles estructural y químicamente. Por ejemplo, la posibilidad de inducir polimerización mediante la coordinación de los iones adecuados, como los ligandos cianuro. A este respecto, los polímeros de coordinación homo- y heterometálicos con puente cianuro han demostrado ser una extraordinaria fuente de inspiración debido a su gran diversidad estructural y a sus interesantes propiedades magnéticas, electroquímicas, magneto-ópticas y zeolíticas.<sup>[91]</sup>



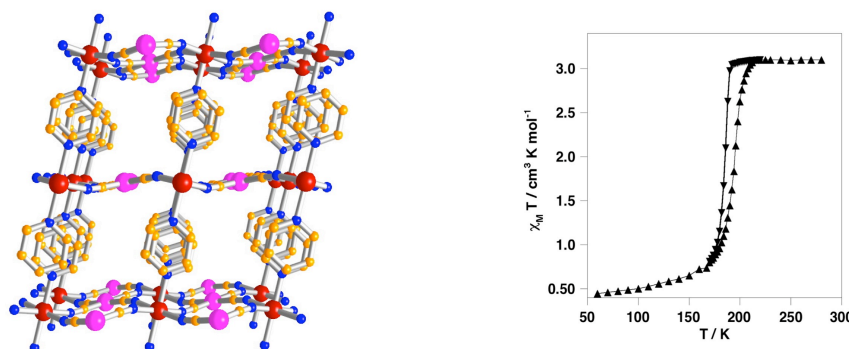
En particular, los clatratos de Hofmann  $\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{G}$  han estimulado el interés de los químicos desde que se descubrió su capacidad de incluir en su interior moléculas huésped como G = benceno, pirrol, tiofeno o furano.<sup>[92]</sup> Los primeros compuestos fueron sintetizados por Hofmann y Küssert en 1897, y su estructura no fue resuelta hasta la década de los 90, por Powell y Rayner. En los años 1980 Iwamoto y colaboradores contribuyeron de forma decisiva a la investigación de estos compuestos, ampliando la familia mediante el estudio de diferentes centros metálicos y gran variedad de moléculas huésped de disolvente.<sup>[93]</sup>



**Figura 1.21.-** (a) Perspectiva del clatrato de Hofmann 2D  $\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{G}$ . (b) Perspectiva del clatrato de Hofmann 3D  $\{\text{Co}(1,4\text{-diaminobutano})[\text{Ni}(\text{CN})_4]\} \cdot \text{benceno}$ .

En 1996 Kitazawa presentó el primer clatrato de Hofmann que presentaba transición de espín, a saber el  $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ , donde py = piridina.<sup>[94]</sup> En este sistema los centros de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  constituyen el centro de un octaedro elongado cuyas posiciones ecuatoriales están constituidas por grupos CN pertenecientes a los aniones  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , que conectan cuatro átomos de hierro, constituyendo una red 2D (Figura 1.22). Las posiciones axiales están ocupadas por los ligandos piridina. Dado que el tamaño del anillo de piridina es mucho mayor que el tamaño del amoniac se produce un deslizamiento de los planos de tal manera que, para aumentar la eficacia del empaquetamiento cristalino, el átomo de hierro(II) de un plano determinado, se encuentra en la vertical de los átomos de níquel(II) de los planos inmediatamente superior e inferior. Esta es la razón por la que el espacio disponible entre los planos sea considerablemente menor y en consecuencia no tenga la posibilidad de admitir moléculas invitadas en la estructura.

La dependencia térmica de  $\chi_M T$  para  $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$  pone de manifiesto la existencia de una transición de espín cooperativa con un bucle de histéresis de 10 K con temperaturas críticas de  $T_{c\uparrow} = 196 \text{ K}$  y  $T_{c\downarrow} = 186 \text{ K}$ .

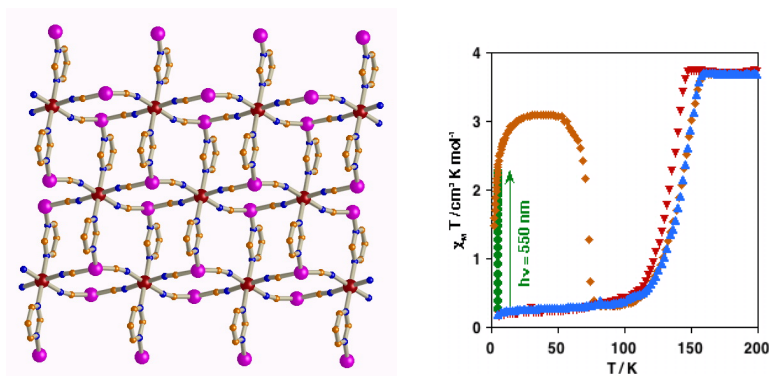


**Figura 1.22.-** Vista esquemática de la estructura molecular (izquierda) y propiedades magnéticas (derecha) del compuesto  $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ .

Posteriormente, Real y col. observaron un comportamiento similar en los compuestos análogos con los aniones  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  y  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Estos compuestos muestran transiciones de espín cooperativas similares a las del derivado con  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , con temperaturas críticas  $T_{c\uparrow} = 213$ ,  $T_{c\downarrow} = 208 \text{ K}$  y  $T_{c\uparrow} = 216 \text{ K}$ ,  $T_{c\downarrow} = 208 \text{ K}$  para los derivados de Pd y Pt, respectivamente. Además, sus transiciones vienen acompañadas de un drástico cambio de color desde blanco en el estado de espín alto a rojo oscuro en el estado de espín bajo.<sup>[95]</sup>

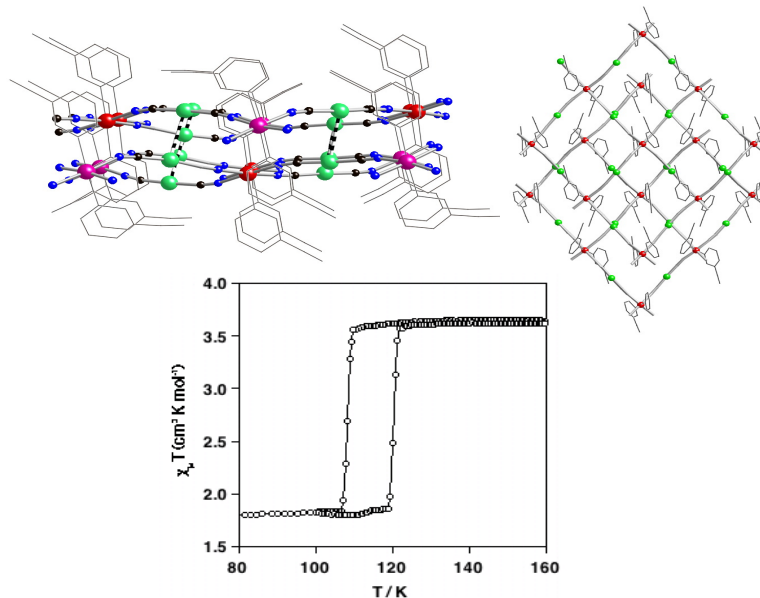
Se ha publicado también la síntesis y caracterización de los polímeros 2D con transición de espín  $\{\text{Fe}(\text{pmd})_2[\text{Cu}(\text{CN})_2]_2\}$  y  $\{\text{Fe}(3\text{-CNpy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}$ , donde pmd = pirimidina y 3-CNpy = 3-cianopiridina. El primero de ellos presenta la topología de la estructura tipo del  $\text{CdCl}_2$ , donde el entorno  $[\text{FeN}_6]$  está constituido por un octaedro distorsionado, cuyas posiciones ecuatoriales están ocupadas por grupos CN de los aniones  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{2-}$ . Cada centro de hierro está conectado a dos centros adyacentes definiendo una cadena lineal. Las posiciones axiales están ocupadas por los ligandos pirimidina, que actúan de puente conectando entre sí átomos de hierro(II) y cobre(I) de cadenas adyacentes (Figura 1.23 izquierda). Este compuesto presenta una transición de espín cooperativa inducida por la temperatura y por la luz (efecto LIESST) con

temperaturas críticas  $T_{c\downarrow} = 132$  K y  $T_{c\uparrow} = 142$  K, acompañada por un cambio drástico de color de amarillo en el estado de espín alto a rojo en el estado de espín bajo (Figura 1.23 derecha).<sup>[96]</sup>



**Figura 1.23.-** Estructura del polímero (izquierda) y curvas  $\chi_M T$  vs. T (derecha) para el compuesto  $\{\text{Fe}(\text{pmd})_2[\text{Cu}(\text{CN})_2]_2\}$ . A la derecha está representado el ciclo de enfriamiento (rojo) y calentamiento (azul) antes de la irradiación, la irradiación (verde) y el posterior calentamiento (naranja).

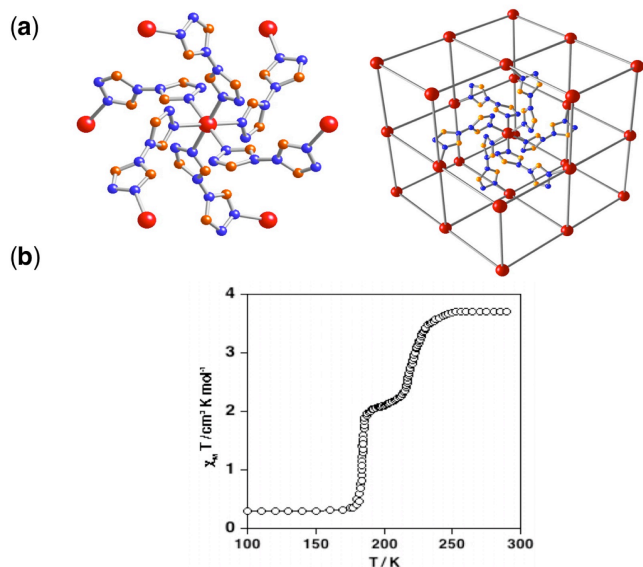
El sistema  $\{\text{Fe}(\text{3-CNpy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}$  (Figura 1.24) define capas 2D ligeramente onduladas de rombos  $\{\text{Fe}_4[\text{Au}(\text{CN})_2]_4\}$ . Estas capas están organizadas de manera que los átomos de hierro de una capa están por encima y por debajo del centro de los rombos definidos por la otra capa. Esta disposición permite la interacción de pares de átomos de oro ( $\text{Au}\cdots\text{Au} = 3.1060(7)$  Å) definiendo bicapas que se apilan en el sólido. La estructura presenta dos tipos de átomos de hierro cristalográficamente independientes, siendo aquel que presenta las distancias Fe-N más cortas el que da lugar a una transición de espín alrededor de 113.5 K, con una histéresis de aproximadamente 13 K. Esta transición también viene acompañada por un drástico cambio de color del blanco en el HS al rojo oscuro en el LS.<sup>[97]</sup>



**Figura 1.24.-** Arriba: vista esquemática de una bicapa, resaltando las interacciones Au...Au (líneas de puntos) (izquierda) y superposición de una bicapa en la que las interacciones aurofílicas tienen lugar para  $\{\text{Fe}(\text{3-CNpy})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}$  (derecha). Debajo: propiedades magnéticas. Código de colores: Au, verde; Fe, rojo y rosa; N, azul; C, negro.

### 1.2.2.3. Compuestos tridimensionales

Como en ejemplos precedentes, se emplearon ligandos derivados de triazol y tetrazol para explorar la posibilidad de sintetizar nuevos polímeros 3D. Los dos primeros sistemas fueron el  $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$  y  $[\text{Fe}(\text{btzb})_3](\text{A})_2 \cdot \text{Solv}$  (btzb = 1,4-bis(1-tetrazolil)butano; A =  $\text{ClO}_4^-$  [Solv = 0],  $\text{PF}_6^-$  [Solv = MeOH, H<sub>2</sub>O]). La estructura cristalina del primer compuesto tiene los átomos de hierro(II) localizados en un eje de simetría terciario y un centro de inversión. Los centros de hierro están interconectados en las tres dimensiones por el ligando btr (Figura 1.25). Los huecos están rellenos por los grupos  $[\text{ClO}_4]^-$ .<sup>[98]</sup> Debido a la existencia de dos tipos de hierro(II) cristalográficamente independientes este compuesto presenta una transición de espín en dos etapas. Este es el resultado de la existencia de un campo de ligandos ligeramente distinto en cada tipo de hierro(II) lo que conlleva dos temperaturas críticas diferentes.

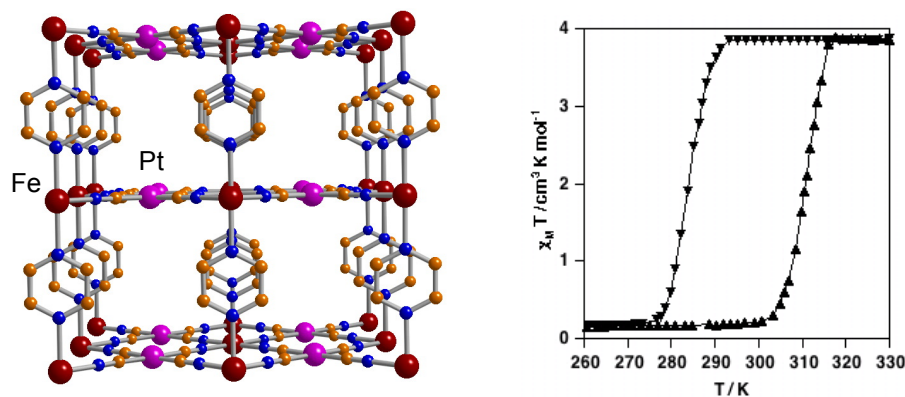


**Figura 1.25.**- a) Entorno de coordinación del centro  $\text{Fe}^{\text{II}}$  y su conectividad en las tres dimensiones para el polímero  $[\text{Fe}(\text{btr})_3]^{2+}$ , b) propiedades magnéticas de  $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ .

Respecto a los compuestos  $[\text{Fe}(\text{btzb})_3](\text{A})_2 \cdot \text{Solv}$ , éstos presentan una estructura similar a los derivados de btr. Sin embargo, dado que el btzb es mucho más largo que el btr, el compuesto  $[\text{Fe}(\text{btzb})_3](\text{A})_2 \cdot \text{Solv}$  está formado por la triple interpenetración de tres redes idénticas de  $[\text{Fe}(\text{btzb})_3]^{2+}$ . El derivado de perclorato presenta una transición de espín muy incompleta aunque cooperativa, mientras que el derivado de  $\text{PF}_6^-$  muestra una transición de espín completa y cooperativa en dos etapas.<sup>[99]</sup> Weinberger y col. relacionaron la existencia de transiciones de espín cooperativas en estos derivados con el empaquetamiento 3D de la estructura en vez de con la rigidez de los ligandos. Las moléculas de disolvente, los aniones  $\text{PF}_6^-$  y las tres redes encajan tan perfectamente que este empaquetamiento eficiente impide la distorsión y giro del ligando intrínsecamente flexible. Al contrario que en  $[\text{Fe}(\text{btr})_3](\text{ClO}_4)_2$ , los datos de Mössbauer y de cristalografía indican la existencia de una sola clase de átomos  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en  $[\text{Fe}(\text{btzb})_3](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{Solv}$ . Aunque los autores indican que no se ha encontrado indicios de la existencia de superestructura (por ejemplo, aparición de reflexiones extra en la difracción de rayos X), la existencia de dos subredes en la meseta de la transición de espín, una en el estado HS y la otra en el LS, podría explicar la existencia de una

transición en dos etapas.<sup>[100]</sup> En los derivados de btr y btzb se observa un drástico cambio de color que acompaña a la transición de espín.

Como ya se ha comentado previamente, la utilización de cianometalatos como unidades básicas arquitectónicas ha resultado ser una estrategia sintética muy apropiada para la obtención de nuevas redes 2D y 3D con transición de espín mostrando una amplia variedad de propiedades y topologías. La sustitución del grupo piridina en los sistemas 2D  $\{\text{Fe}(\text{py})_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) por el ligando puente pirazina, pz, proporcionó nuevas redes 3D con transición de espín del tipo de los clatratos de Hofmann con fórmula  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Esta familia de compuestos muestra una fuerte cooperatividad magnética y una transición cromática inducida por la temperatura.<sup>[95]</sup> La estructura es parecida a la del derivado de piridina, sólo que en este caso el ligando pirazina, que ocupa la posición axial de los átomos de hierro en el entorno de coordinación octaédrico, conecta con los iones  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de las capas adyacentes  $\{\text{Fe}[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ , definiendo una red porosa 3D. Estos derivados presentan una transición de espín más cooperativa que sus correspondientes homólogos con piridina, con temperaturas críticas más elevadas y ciclos de histéresis más anchos (20-30 K) (Figura 1.26).



**Figura 1.26.-** Estructura cristalina del polímero 3D  $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (izquierda) y propiedades magnéticas (derecha). Código de colores: Fe, rojo; Pt, rosa.

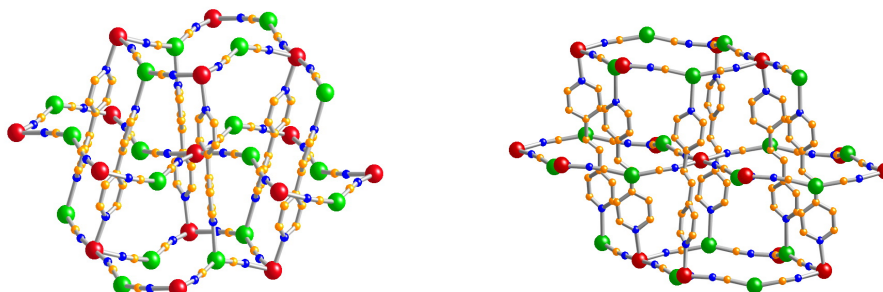
La diferencia en el valor de  $T_c$  no cumple lo esperado según la serie espectroquímica, ya que la piridina, al ser un ligando  $\sigma$ -dador más eficaz transmite un

campo de los ligandos más fuerte que la pz, con lo que sería de esperar que presentara valores menores de  $T_c$ . La razón de esta contradicción podría ser la presión interna que se origina debido a la mayor rigidez de la estructura tridimensional.

Además en esta serie de compuestos se observaron ciclos de histéresis reproducibles inducidos por la presión a temperatura ambiente mediante el uso de espectroscopia Raman de alta precisión.<sup>[101]</sup> Estos resultados son muy interesantes para las potenciales aplicaciones de los materiales con transición de espín.

Se han obtenido también redes tridimensionales doblemente interpenetradas de fórmula  $\{\text{Fe}(\text{L})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}^{[102]}$  con  $\text{L} = 4,4'$ -bipy (4,4'-bipiridina) o tvp (trans-1,2-bis(4-piridil)-etileno). Los nudos de las redes están definidos por los átomos de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  y  $\text{Ag}^{\text{I}}$ . Los átomos de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  definen un octaedro elongado cuyas posiciones ecuatoriales están ocupadas por los motivos  $\text{CN}^-$  de los aniones  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . Cada anión  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  conecta a dos átomos  $\text{Fe}^{\text{II}}$  definiendo cuadrados 2D ondulados  $\{\text{Fe}_4[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4\}$ , los cuales se apilan de tal forma que los átomos de hierro de un cuadrado quedan en el centro de los cuadrados definidos por las capas adyacentes. Las posiciones axiales de cada ión hierro(II) están ocupadas por dos ligandos orgánicos L los cuales coordinan por el otro extremo a los átomos de  $\text{Ag}^{\text{I}}$  pertenecientes a capas alternas de forma que cada cuadrado  $\{\text{Fe}_4[\text{Ag}(\text{CN})_2]_4\}$  queda atravesado por dos ligandos puente orgánicos de las capas adyacentes (Figura 1.27).

A pesar de las similitudes estructurales de los derivados con 4,4'-bipy y tvp, el primero es HS en todo el rango de temperaturas (con distancias promedio 0.011(9) Å mayores para el derivado de 4,4'-bipy), mientras que los cristales del derivado de tvp presentan una transición de espín muy cooperativa con uno de los mayores ciclos de histéresis observados para sistemas de transición de espín, con una anchura de 95 K entre 120 K y 215 K. Sin embargo la histéresis desaparece después de varios ciclos a la vez el número de centros que presentan transición decrece hasta el 50%. Los monocristales se transforman en polvo cristalino después de cinco o más ciclos de enfriamiento-calentamiento. El estado de espín de ambos derivados muestra una fuerte dependencia con la presión ya que el 85% del cambio de espín tiene lugar en el rango de presión comprendido entre 0.2 GPa y presión atmosférica, indicando que estas redes tridimensionales son extremadamente sensibles a las variaciones de presión.

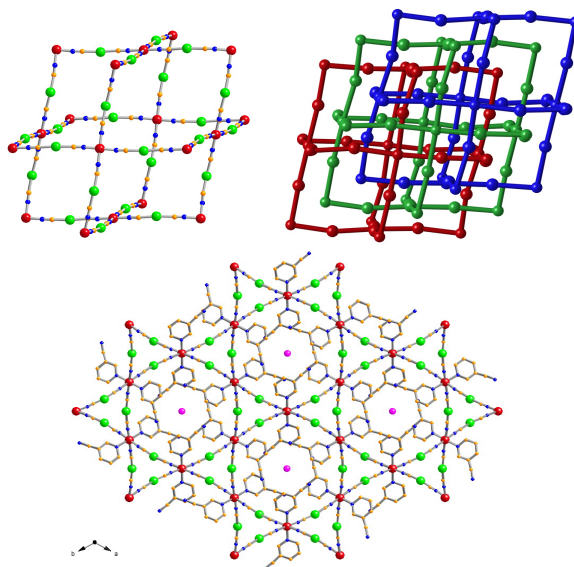


**Figura 1.27.-** Vista estructural de la doble interpenetración de redes en los compuestos  $\{\text{Fe}(\text{L})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}$  [L = 4,4'-bipy (izquierda) y tpv (derecha)]. Código de colores: Fe, rojo; Ag, verde.

El autoensamblaje de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Ag}$  o  $\text{Au}$ ) y ligandos orgánicos del tipo 3-cianopiridina (3-CNpy) o pirimidina (pmd) ha proporcionado una serie de polímeros tridimensionales con transición de espín triplemente interpenetrados con una topología inusual y propiedades muy interesantes. Ambos derivados de Au y de Ag de los compuestos con 3-CNpy y pmd son isoestructurales (Figura 1.28). Al igual que otros compuestos con transición de espín basados en cianometalatos, las posiciones ecuatoriales de los átomos de hierro están ocupadas por los grupos CN y las axiales por los ligandos orgánicos.

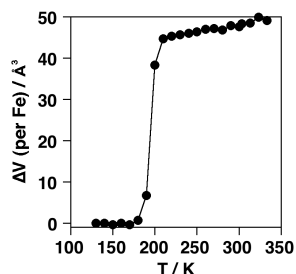
La topología del polímero  $\{\text{Fe}(\text{3-CNpy})_2[\text{M}(\text{CN})_2]_2\} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$  corresponde al prototipo de red de NbO, incluyendo los grupos 3-CNpy.<sup>[103]</sup> Dado que la estructura es muy abierta el sólido contiene tres redes independientes e interpenetradas. Las distancias más próximas entre las redes corresponden a contactos  $\text{M}^{\text{I}} \cdots \text{M}^{\text{I}}$ , que definen la disposición triangular de dichos metales. Para el derivado de plata, la transición de espín aumenta significativamente las interacciones metalofílicas. La distancia  $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ , 3.1593 Å, disminuye en 0.0967 Å al pasar a la configuración LS. En el derivado de oro no tiene lugar tal efecto. La red presenta canales trigonales a lo largo del eje c, donde tienen lugar las interacciones metalofílicas. Los vértices y aristas están definidos por los átomos de hierro y los aniones  $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$  respectivamente. Cada vértice es compartido por otro motivo trigonal definiendo huecos hexagonales. Los ligandos 3-CNpy rellenan parcialmente estos huecos, de un diámetro aproximado de 7.5 Å, donde se localizan moléculas de agua de forma desordenada.





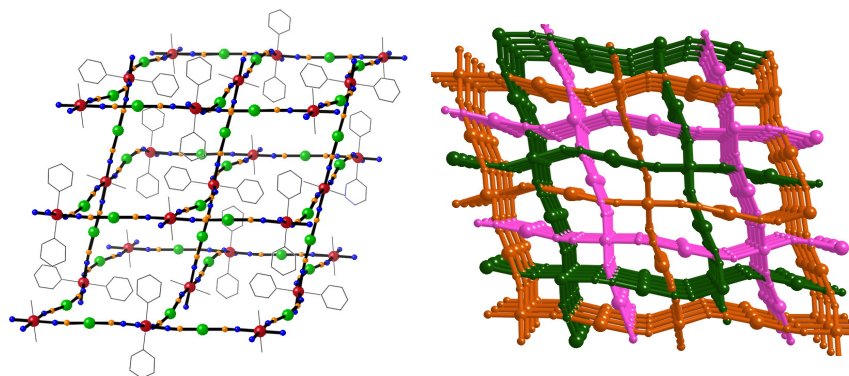
**Figura 1.28.-** Estructura de  $\{\text{Fe}(\text{3CNpy})_2[\text{M}'(\text{CN})_2]_2\} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ . Fragmento de una red de tipo NbO e interpenetración de las tres redes (arriba). Perspectiva a lo largo del eje c. Código de colores: átomos de Fe, esferas rojas; átomos de M, esferas verdes; moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , esferas rosas.

El compuesto de Ag presenta una transición de espín cooperativa con una  $T_c = 188 \text{ K}$  y una histéresis de tan sólo 2 K. Sin embargo, la variación entrópica,  $\Delta S = 69 \pm 3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , es mayor de lo esperado para este tipo de transición. De forma inusual, la variación de volumen de la red por átomo de hierro en función de la temperatura (Figura 1.29),  $\Delta V = 45.05 \text{ \AA}$ , dobla prácticamente el valor observado normalmente para los complejos de hierro(II). Este posible exceso puede estar asociado al aumento/disminución de las interacciones argentofílicas establecidas entre las tres redes interpenetradas. Así pues, este compuesto representa el primer ejemplo de sinergia entre interacciones metalofílicas y transición de espín. En el caso del derivado de Au, un 33% aproximadamente de los átomos de hierro muestran transición de espín a 125 K y con 6 K de histéresis. Sin embargo, este sistema no presenta el efecto sinérgico que tiene lugar en el de la Ag.



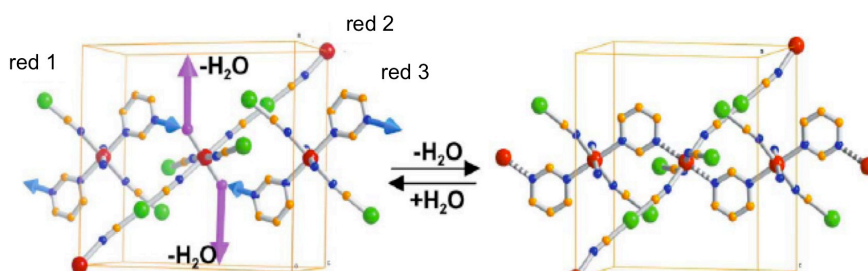
**Figura 1.29.-** Dependencia térmica del cambio de volumen de la celda unidad por centro de hierro (II) para  $\{\text{Fe}(\text{3-CNpy})_2[\text{M}'(\text{CN})_2]_2\} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ .

El compuesto  $\{\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{M}'(\text{CN})_2]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}' = \text{Ag}, \text{Au}$ )<sup>[104]</sup>, donde pmd = pirimidina, tiene dos átomos de hierro(II) cristalográficamente independientes. Uno de ellos presenta una transición de espín y tiene dos anillos de pirimidina en posición axial que actúan como ligandos monodentados, mientras que el otro centro posee dos moléculas de agua coordinadas en la posición axial y es HS en todo el rango de temperaturas. Ambos centros metálicos están coordinados de forma alternada describiendo una red 3D porosa con la topología del  $\text{CdSO}_4$ . Los espacios vacíos se rellenan con tres redes idénticas interpenetradas (Figura 1.30).



**Figura 1.30.-** Fragmento de una red 3D del compuesto  $\{\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{M}'(\text{CN})_2]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  mostrando la versión extendida de la estructura  $\text{CdSO}_4$  (izquierda). Perspectiva en color de las tres redes interpenetradas (derecha).

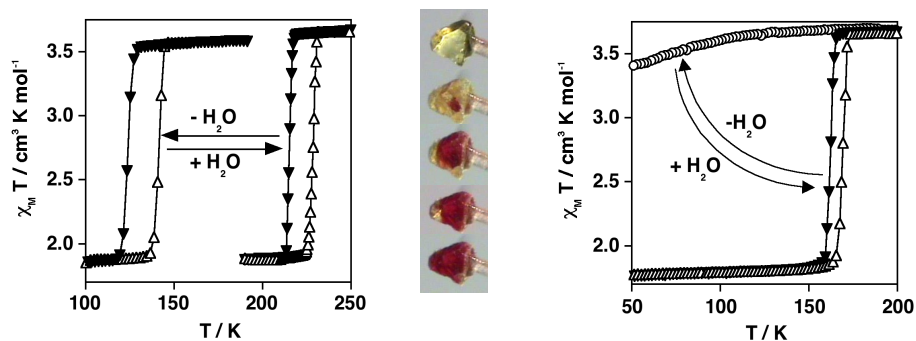
Las tres redes interactúan mediante puentes de hidrógeno e interacciones metalofílicas. Los puentes de hidrógeno se forman entre las moléculas de agua coordinadas de una red con los átomos de nitrógeno no coordinados de las dos redes adyacentes pertenecientes a los ligandos pirimidina (Figura 1.31). Además se establece una red 2D de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua incluidas en los canales y las moléculas de agua coordinadas. La deshidratación completa del compuesto tiene lugar en un solo paso a temperaturas relativamente bajas o a vacío. Este sencillo proceso reversible es asistido por una sustitución topoquímica del ligando en estado cristalino que incluye la coordinación y descoordinación de la pirimidina y el agua. Este hecho induce la expansión y contracción de la red nanoporosa y la repetida transformación alostérica de la red triplemente interpenetrada en una red 3D simple (Figura 1.31).



**Figura 1.31.-** Celda unidad del compuesto  $\{\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{M}(\text{CN})_2]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  mostrando fragmentos de las tres redes. Las flechas en los átomos de nitrógeno no coordinados (azul) y las de las moléculas de agua coordinadas (rosa) indican el movimiento dinámico que tiene lugar durante la reacción topoquímica en estado sólido.

La forma hidratada muestra una transición de espín cooperativa con temperaturas críticas de 219 K y 167 K para los derivados de Ag y Au, respectivamente, acompañados de una histéresis de 8 K de ancho. La deshidratación provoca un cambio drástico en las propiedades de la transición. A pesar del hecho de que los dos iones hierro(II) tengan un entorno  $[\text{FeN}_6]$  en la forma deshidratada sólo se observa un 50% de la transición de espín para el derivado de Ag pero se desplaza 90 K a temperaturas menores. En cambio el derivado de Au pierde la transición de espín después de la deshidratación. Además estos compuestos como muchos otros compuestos con

transición de espín de base cianuro muestran un drástico cambio de color desde amarillo (HS) a rojo oscuro (LS) (Figura 1.32).



**Figura 1.32.-** Propiedades magnéticas de los compuestos  $\{\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\{\text{Fe}(\text{pmd})[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]_2\}$  con  $[\text{M}^{\text{I}} = \text{Ag y Au}]$  que muestra una transición de espín de primer orden. La fotografía muestra el cambio de color en el monocristal cerca de la temperatura crítica (amarillo y rojo corresponde al estado de espín alto y bajo, respectivamente).

En resumen, estos tres derivados de pirimidina muestran una combinación cooperativa en la misma red de diferentes hechos moleculares tales como reconocimiento, alosterismo y biestabilidad electrónica. Estas propiedades son fundamentales para la formación de nuevos materiales que puedan actuar como interruptores multifuncionales.

### 1.3.- Bibliografía

- [1] O. Kahn, *Molecular Magnetism*; VCH, New York, **1993**.
- [2] R. Feynman, *Miniturization*, Ed. A. Gilbert (Reinhold, New York), **1961**, 282.
- [3] W. A. Little, *Phys. Rev.*, **1964**, A 134, 1416.
- [4] W. A. Little, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1970**, 29.
- [5] K. E. Drexler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1981**, 78, 5275.
- [6] F. L. Cater, Ed., *Molecular Electronic Devices* (M. Dekker, New York), **1982**.
- [7] F. L. Cater, Ed., *Molecular Electronic Devices II* (M. Dekker, New York), **1987**.
- [8] J. S. Miller, *Adv. Mater.*, **1990**, 2, 378.
- [9] J. S. Miller, *Adv. Mater.*, **1990**, 2, 495.
- [10] J. S. Miller, *Adv. Mater.*, **1990**, 2, 601.
- [11] D. Goldhaber-Gordon, M. S. Montemerlo, J. C. Love, G. J. Opiteck, J. C. Ellenbogen, *Proceeding of the IEEE*, **1997**, 85, 521.
- [12] R. C. Haddon, A. A. Lamola, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1985**, 82, 1874.
- [13] O. Kahn, J. P. Launay, *Chemtronics* 3, **1988**, 151.
- [14] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [15] J. P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 151.
- [16] A. Hauser, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 2741.
- [17] a) A. Bousseksou, J. J. McGarvey, F. Varret, J. A. Real, J. P. Tuchagues, A. C. Dennis, M. L. Boillot, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 318, 419; b) N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M. C. Muñoz, J. F. Létard, A. Bousseksou, J. P. Tuchagues, J. J. McGarvey, A. C. Dennis, M. Castro, R. Burriel, J. A. Real, *J. Phys. Chem. B.*, **2002**, 106, 4276; c) G. Molnár, V. Niel, A. B. Gaspar, J. A. Real, A. Zwick, A.

- Bousseksou, J. J. McGarvey, *J. Phys. Chem. B.*, **2002**, *106*, 9701; d) M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, **1974**, *35*, 555.
- [18] a) T. Granier, B. Gallois, J. Gaultier, J. A. Real, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 5305; b) P. Gütllich, V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 1811-1829.
- [19] a) E. Buhks, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 2918; b) C. L. Xie, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 6981.
- [20] A. Hauser, *Comments Inorg. Chem.*, **1995**, *17*, 17.
- [21] J. J. McGarvey y I. Lawthers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 906.
- [22] a) S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, *139*, 1; b) S. Decurtins, P. Gütllich, K. M. Hasselbach, H. Spiering, A. Hauser, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 2174.
- [23] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 2273.
- [24] M. L. Boillot, A. Sour, P. Delhaès, C. Mingotaud, H. Soyer, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *190-192*, 47.
- [25] H. Spiering, T. Kohlhaas, H. Romstedt, A. Hauser, C. Bruns-Yilmaz, J. Kusz, P. Gütllich, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *190-192*, 471.
- [26] a) C. P. Slichter, H G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1972**, *56*, 2142; b) J. M. Honig, *J. Chem. Ed.*, **1999**, *76*, 848.
- [27] *Top. Curr. Chem.*, Eds. Gütllich, Goodwin, **2004**, vol. 233-235.
- [28] a) L. Cambi, L. Szego, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **1931**, *64*, 2591; b) L. Cambi, L. Szego, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **1933**, *66*, 656; c) L. Cambi, L. Malatesta, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **1937**, *70*, 2067.
- [29] C. D. Coryell, F. Stitt, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, *59*, 633.
- [30] L. Orgel, Proc. 10<sup>th</sup> Solvay Conference, Brussels, **1956**, R. Stoops (Editor), Brussels.

- [31] P. George, J. Beetlestone, J. S. Griffith, *Haematin Enzymes*, Pergamon Press, New York, **1961**.
- [32] a) A. H. Ewald, R. L. Martin, I. Ross, A. H. White, *Proc. Roy. Soc. Ser. A.*, **1964**, 280, 235; b) A. H. White, R. Roper, E. Kokot, H. Waterman y W. C. Tennant, C. R. Kanekar, R. L. Martin, A. H. White, *J. Chem. Phys.*, **1966**, 45, 2688.
- [33] W. A. Baker, Jr. H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1184.
- [34] E. König, K. Madeja, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 48.
- [35] E. K. Barefield, D. H. Busch, S. M. Nelson, *Quart. Rev.*, **1968**, 22, 457.
- [36] L. Sacconi, *Pure Appl. Chem.*, **1971**, 27, 161.
- [37] H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, 18, 293.
- [38] P. Gütllich, *Struct. Bonding (Berlin)*, **1981**, 44, 83.
- [39] E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 219.
- [40] M. A. Halcrow, *Spin Crossover Materials: Properties and Applications*, Ed. Wiley, **2013**.
- [41] a) M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **2009**, 48, 4767; b) G. Agustí, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, M. Ohba, J. F. Sánchez-Royo, M. C. Muñoz, S. Kitagawa, J. A. Real, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, **2009**, 48, 8944; c) R. Ohtani, K. Yoneda, S. Furukawa, N. Horike, S. Kitagawa, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, M. Ohba, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 8600; d) J. A. Rodríguez-Velamazán, M. A. González, J. A. Real, M. Castro, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, R. Ohtani, M. Ohba, K. Yoneda, Y. Hijikata, N. Yanai, M. Mizuno, H. Ando, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 5083; e) Z. Arcís-Castillo, F. J. Muñoz-Lara, M. C. Muñoz, D. Aravena, A. B. Gaspar, J. F. Sánchez-Royo, E. Ruiz, M. Ohba, R. Matsuda, S. Kitagawa, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 12777; f) F. J. Muñoz Lara, A. B. Gaspar, D. Aravena, E. Ruiz, M. C. Muñoz, M. Ohba, R. Ohtani, S. Kitagawa, J. A. Real, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 4686; g) D. Aravena, Z. Arcís-Castillo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, K. Yoneda, R. Ohtani, A. Mishima, S. Kitagawa, M. Ohba, J. A. Real, E. Ruiz, *Chem.*

- Eur. J.*, **2014**, *20*, 1; h) C. Bartual-Murgui, N. A. Ortega-Villar, H. J. Shepherd, M. C. Muñoz, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou and J. A. Real, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 7217; i) C. Bartual-Murgui, L. Salmon, A. Akou, N. A. Ortega-Villar, H. J. Shepherd, M. C. Muñoz, G. Molnár, J. A. Real, A. Bousseksou, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 507; j) C. Bartual-Murgui, A. Akou, H. J. Shepherd, G. Molnár, J. A. Real, L. Salmon, A. Bousseksou, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 15036; k) F. J. Muñoz-Lara, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, M. Arai, S. Kitagawa, M. Ohba, J. A. Real, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 8013; l) F. J. Muñoz-Lara, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, A. B. Lysenko, K. V. Domasevitch, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 13078; m) Z. Arcís-Castillo, M. C. Muñoz, G. Molnár, A. Bousseksou, J. A. Real, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6851; n) F. J. Muñoz-Lara, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, V. Ksenofontov, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 3; o) F. J. Muñoz-Lara, Z. Arcís-Castillo, M. C. Muñoz, J. A. Rodríguez-Velamazán, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 11126; p) L. Piñeiro-López, M. Seredyuk, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 1833.
- [42] R. N. Muller, L. V. Elst, S. Laurent, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8405.
- [43] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science*, **1998**, *279*, 44.
- [44] a) M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, S. Reiman, Y. Galyametdinov, W. Haase, E. Rentschler, P. Gütllich, *Chem. Mat.*, **2006**, *18*, 2513; b) Y. Galyametdinov, V. Ksenofontov, A. Prosvirin, I. Ovchinnikov, G. Ivanova, P. Gütllich, W. Haase, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4269; c) M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Galyametdinov, J. Kusz, P. Gütllich, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1431; d) M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Galyametdinov, J. Kusz, P. Gütllich, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, 2089; e) M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Galyametdinov, M. Verdaguer, F. Villain, P. Gütllich, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 10232; f) M. Seredyuk, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, *380*, 65.
- [45] J. F. Létard, S. Montant, P. Guionneau, P. Martin, A. L. Calvez, E. Freysz, D. Chasseau, R. Lapouyade, O. Kahn, *Chem. Commun.*, **1997**, 745.
- [46] A. Bousseksou, G. Molnár, P. Demont, J. Menegotto, *J. Chem. Mat.*, **2003**, *13*, 2069.



- [46] a) J. A. Real, E. Andrés, M. C. Muñoz, M Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret, *Science*, **1995**, *268*, 265; b) G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science*, **2002**, *298*, 1762.
- [48] J. A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panama, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 4972.
- [49] B. Gallois, J. A. Real, C. Hauw, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 1152.
- [50] Z. J. Zhong, J. Tao, Z. Yu, C. Dun, Y. Liu, X. You, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 327.
- [51] E. König, K. Madeja, J. K. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 1146.
- [52] P. C. Healy, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 1163.
- [53] S. Mitra, C. L. Raston, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **1978**, *31*, 547.
- [54] A. Ozarowski, B. R. McGarvey, A. B. Sarkar, J. E. Drake, *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 628.
- [55] G. S. Matouzenko, A. Bousseksou, S. Lecoq, P. J. van Koningsbruggen, M. Perrin, O. Kahn, A. Collet, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 5869.
- [56] a) N. Moliner, M. C. Muñoz, S. Létard, J. F. Létard, X. Solans, R. Burriel, M. Castro, O. Kahn, J. A. Real, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *291*, 279; b) N. Moliner, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, V. Niel, J. Cano, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3986; c) A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, N. Moliner, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütllich, J. A. Real, *Monatsh. Chem.*, **2003**, *134*, 285.
- [57] a) J. A. Real, M. C. Muñoz, J. Faus, X. Solans, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3008; b) N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M. C. Muñoz, J. F. Létard, A. Bousseksou, J. P. Tuchagues, J. J. McGarvey, A. C. Dennis, M. Castro, R. Burriel, J. A. Real, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 4276.
- [58] M. Hostettler, K. W. Törnroos, D. Chernyshov, B. Vangdal, H. B. Bürgi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 4589.
- [59] J. A. Real, M. C. Muñoz, E. Andrés, T. Granier, B. Gallois, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 3587.

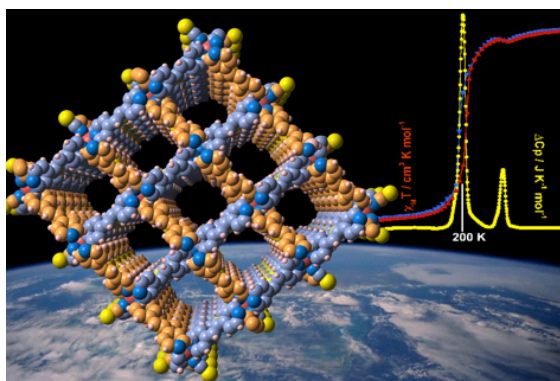
- [60] R. Henández-Molina, A. Mederos, S. Dominguez, P. Gili, C. Ruiz-Pérez, A. Castiñeiras, X. Solans, F. Lloret, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 5102.
- [61] W. Vreugdenhil, J. H. van Diemen, R. A. G. de Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, A. M. van der Kraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, *Polyhedron*, **1990**, *9*, 2971.
- [62] R. Hogg, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 341.
- [63] R. N. Sylva, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, **1967**, *20*, 479.
- [64] G. A. Revonitch, W. A. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 6377.
- [65] G. Lemerrier, M. Verelst, A. Bousseksou, F. Varret, J. P. Tuchagues, *Magnetism: A Supramolecular Function*, ed. O. Kahn, Kluwer, Dordrecht, **1996**, p. 335.
- [66] J. G. Haasnoot, G. Vos, W. L. Groeneveld, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1977**, *32*, 421.
- [67] A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Craco, O. Kahn, *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 1833.
- [68] A. Michalowicz, J. Moscovici, O. Kahn, *J. Phys. IV*, **1997**, *1*, 633.
- [69] K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, **1994**, *47*, 236.
- [70] a) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorski, V. A. Varnek, G. A. Berezovskii, V. G. Bessergenev, N. V. Bausk, S. B. Eremburg, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1996**, *22*, 357; b) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorski, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1986**, *12*, 207; c) J. Kröber, R. Audière, R. Claude, E. Coddjovi, O. Kahn, J.G. Haasnoot, F. Crolrière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linares, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1404.
- [71] L. G. Lavrenova, V. N. Ikorski, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1986**, *12*, 207.
- [72] Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, P. Lapouyade, L. Rabardel, O. Kahn, M. Wierczorek, R. Bronisz, Z. Ciunik, M. F. Rudolf, *C. R. Acad. Sci. Paris IIc*, **1998**, *1*, 523.
- [73] Y. García, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Top. Curr. Chem.*, **2003**, *233*, 229.

- [74] Y. García, P. J. van Koningsbruggen, R. Lapouyade, L. Fournès, L. L. Rabardel, O. Kahn, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütlich, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 2426.
- [75] P. J. van Koningsbruggen, *Top. Curr. Chem.*, **2003**, *233*, 123.
- [76] P. J. van Koningsbruggen, Y. Garcia, O. Kahn, L. Fournès, H. Kooijman, J. G. Haasnoot, J. Moscovici, K. Provost, A. Michalowicz, F. Renz, P. Gütlich, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 891.
- [77] J. Schweifer, P. Weinberger, K. Mereiter, M. Boca, C. Reichl, G. Wiesinger, G. Hilscher, P. J. van Koningsbruggen, H. Kooijman, M. Grunert, W. Linert, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *339*, 297.
- [78] N. Moliner, M. C. Muñoz, S. Létard, L. Salmon, J. P. Tuchagues, A. Bousseksou, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6997.
- [79] a) R. Zimmerman, E. König, *J. Phys. Chem. Solids*, **1977**, *38*, 779; b) A. Bousseksou, H. Constant-Machado, F. Varret, *J. Phys. I*, **1995**, *5*, 747; c) A. Bousseksou, J. J. McGarvey, F. Varret, J. A. Real, J. P. Tuchagues, A. C. Dennis, M. L. Boillot, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *318*, 409; d) N. Moliner, L. Salmon, L. Capes, M. C. Muñoz, J. F. Létard, A. Bousseksou, J. P. Tuchagues, J. J. McGarvey, A. C. Dennis, M. Castro, R. Burriel, J. A. Real, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 4276; e) G. Molnar, V. Niel, A. B. Gaspar, J. A. Real, V. Zwick, A. Bousseksou, J. J. McGarvey, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 9701.
- [80] G. S. Matouzenko, G. Molnar, N. Bréfuel, M. Perrin, A. Bousseksou, S. A. Borshch, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 550.
- [81] S. Hayami, K. Hashiguchi, G. Juhász, M. Ohba, H. Ohkawa, Y. Maeda, K. Kato, K. Osaka, M. Takata, K. Inoue, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 4124.
- [82] R. K. Bartlett, I. R. Humphrey, *J. Chem. Soc. C*, **1967**, 1664.
- [83] W. Vreugdenhil, J. G. Haasnoot, O. Kahn, P. Thuéry, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 5272.
- [84] A. Ozarowski, Y. Shunzhong, B. R. McGarvey, A. Mislankar, J. E. Drake, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3167.

- [85] S. Pillet, J. Hubsch, C. Lecomte, *Eur. Phys. J. B*, **2004**, *38*, 541.
- [86] a) J. P. Martin, J. Zarembowitch, A. Dworkin, J. G. Haasnoot, E. Codjovi, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 2617; b) J. P. Martin, J. Zarembowitch, A. Bousseksou, A. Dworkin, J. G. Haasnoot, F. Varret, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 6325.
- [87] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Güttlich, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 5045.
- [88] M. L. Boillot, J. Zarembowitch, J. P. Itie, A. Polian, E. Bourdet, J. G. Haasnoot, *New. J. Chem.*, **2002**, *26*, 313.
- [89] E. Codjovi, J. Jeftic, N. Menéndez, F. Varret, *C. R. Acad. Sci. IIC*, **2001**, *4*, 81.
- [90] N. Moliner, M. C. Muñoz, S. Létard, X. Solans, N. Menéndez, A. Goujon, F. Varret, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 5390.
- [91] K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Prop. Inorg. Chem.*, **1997**, *47*, 283.
- [92] a) K. A. Hofmann, F. Höchtlen, *Chem. Ber.*, **1903**, *36*, 1149; b) K. A. Hofmann and H. Arnoldi, *Chem. Ber.*, **1906**, *39*, 339; c) H. M. Powell, J. H. Rayner, *Nature (London)*, **1949**, *163*, 566; d) J. H. Rayner, H. M. Powell, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 319; e) J. H. Rayner, H. M. Powell, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3412.
- [93] a) T. Iwamoto, *Inclusion Compounds*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, MacNicol (Editores), Academic, London, **1984**, vol. 1, cap. 2, p. 29; b) T. Iwamoto, *Inclusion Compounds*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, MacNicol (Editores). Oxford University Press, London, UK, 1991, vol. 5, cap. 6, p. 177.
- [94] T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 119.
- [95] V. Niel, J. M. Martínez-Agudo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3838.
- [96] V. Niel, A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Chem. Commun.*, **2003**, 1248.
- [97] A. Galet, M. C. Muñoz, V. Martínez, J. A. Real, *Chem. Commun.*, **2004**, 2268.

- [98] Y. García, O. Kahn, L. Rabardel, B. Chansou, L. Salmon, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 4663.
- [99] a) P. J. van Koningsbruggen, Y. García, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, O. Kahn, J. Linares, E. Codjovi, F. Varret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 466; b) C. M. Grunert, J. Schweifer, P. Weinberger, W. Linert, K. Mereiter, G. Hilscher, M. Müller, G. Wiesinger, P. J. van Koningsbruggen, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 155.
- [100] D. Chernyshov, M. Hostettler, K. W. Törnroos, H. B. Bürgi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3825.
- [101] G. Molnár, V. Niel, J. A. Real, L. Dubrovinsky, A. Bousseksou, J. J. McGarvey, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 3149.
- [102] V. Niel, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, A. Galet, G. Levchenko, J. A. Real, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 2246.
- [103] A. Galet, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 14224.
- [104] V. Niel, A. L. Thompson, A. Galet, M. C. Muñoz, A. E. Goeta, J. A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3759.

## CAPÍTULO 2



### **Nanoporosity, Inclusion Chemistry, and Spin Crossover in Orthogonally Interlocked Two-Dimensional Metal-Organic-Framework**

REVISTA: Chemistry A European Journal

ÍNDICE DE IMPACTO: 5.731

## CAPÍTULO 2

### Nanoporosity, Inclusion Chemistry, and Spin Crossover in Orthogonally Interlocked Two-Dimensional Metal-Organic Framework

#### 2.1.- Abstract

[Fe(tpv)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (**1**), (tpv = trans-(4,4'-vinylenedipyridine)) consists of two independent perpendicular stacks of mutually interpenetrated two-dimensional grids. This uncommon supramolecular conformation defines square-sectional nanochannels (diagonal ≈ 2.2 nm) in which inclusion molecules are located. The guest-loaded framework **1@Guest** displays complete thermal spin-crossover (SCO) behavior with the characteristic temperature  $T_{1/2}$  dependent on the guest molecule, whereas the guest-free species **1** is paramagnetic whatever the temperature. For the benzene-guest derivatives, the characteristic SCO temperature  $T_{1/2}$  decreases as the Hammett  $\sigma_H$  parameter increases. In general, the **1@Guest** series shows large entropy variations associated with the SCO and conformational changes of the interpenetrated grids that leads to a crystallographic-phase transition when the guest is benzonitrile or acetonitrile/H<sub>2</sub>O.

#### 2.2.- Introduction

Much interest has been focused on materials that can switch between two or more electronic states since they could ultimately be used for the construction of sensory and memory devices.<sup>[1]</sup> Among possible switchable molecular materials, six-coordinate iron(II) spin-crossover (SCO) complexes represent one of the most investigated. These complexes change between the high-spin (HS) state  $t_{2g}^4 e_g^2$  ( $S = 2$ ) and the low-spin (LS) state  $t_{2g}^6 e_g^0$  ( $S = 0$ ) in a reversible and controllable way as response to external stimuli (usually temperature, pressure, and light). Given the antibonding nature of the  $e_g$  orbitals, the population-depopulation of these orbitals provokes drastic structural changes at the coordination sphere of the SCO iron(II) sites. In the solid state, these changes are cooperatively transmitted from one active site to other active sites through elastic interactions. For strong coupling between the SCO sites the magnetic, optical, and dielectric properties of the material change abruptly, and, in some cases, this abrupt

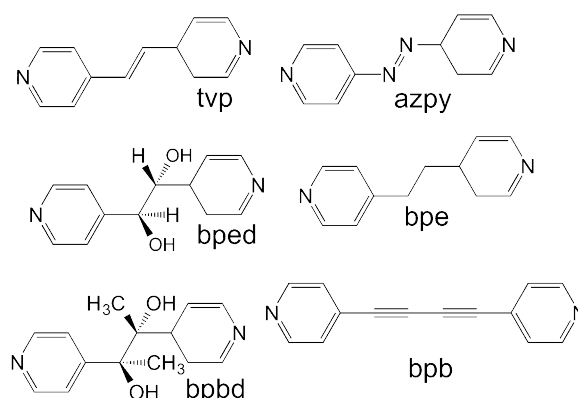
change is accompanied by thermo- and/or piezo-hysteretic behavior, thus conferring a bistable nature to the material. In principle, strong coupling can be achieved by “engineering” both behaviors, intermolecular interactions (typically hydrogen bonding and/or  $\pi$ - $\pi$  stacking), and coordinative covalent bonds. The former interactions predominate in mononuclear systems and can be replaced, partially or totally, by coordination bonds in polynuclear and 1-3D coordination polymers (i.e., metal-organic frameworks (MOFs)).<sup>[2]</sup>

Although most iron(II) SCO complexes are discrete mononuclear (0D) species, the last 15 years have witnessed a significant increase in the number and diversity of nD ( $n = 1$ -3) coordination polymers with SCO properties. The first reported examples of SCO coordination polymers (SCO CPs) were 1D triazole based complexes, such as  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ <sup>[3]</sup> or  $[\text{Fe}(4\text{-Rtrz})_2](\text{anion})_2$  ( $\text{trz} = 1,2,4\text{-triazole}$ ).<sup>[4]</sup> Since then, an important variety of 1-3D SCO CPs based on triazoles,<sup>[5]</sup> tetrazoles,<sup>[6]</sup> or pyridine-like bridging ligands<sup>[7]</sup> with anionic bridges, that is, cyanometallates,<sup>[8]</sup> dicyanamide,<sup>[9]</sup> or polynitriles,<sup>[10]</sup> have been described. Among the 2D systems, those formulated  $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCX})_2]\cdot\text{guest}$ , with L being a rodlike bis-monodentate bridging ligand, have played an important role in the search for novel SCO CPs. Below a certain critical length of L, the typical structure of the 2D system consists of an infinite stack of parallel grids as described for  $[\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCX})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{S},$ <sup>[11]</sup>  $\text{Se};$ <sup>[12]</sup>  $\text{btr} = 4,4'\text{-bis-}1,2,4\text{-triazole}$ ) and  $[\text{Fe}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{NCX})_2]\cdot 4\text{CHCl}_3$ <sup>[13]</sup> ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se};$   $\text{bipy} = \text{bipyridine}$ ). For longer L bridging ligands, the larger size of the square windows generates more intricate structures, thus affording doubly or triply interpenetrated piles of parallel grids. Doubly interpenetrated networks include the compounds  $[\text{Fe}(\text{tvp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{MeOH}$ <sup>[14]</sup> ( $\text{tvp}$ <sup>[15]</sup> =  $\text{trans-(}4,4'\text{-vinylenedipyridine)}$ ),  $[\text{Fe}(\text{azpy})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{guest}$ <sup>[16]</sup> ( $\text{azpy} = 4,4'\text{-azopyridine}$ ),  $[\text{Fe}(\text{bpbd})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{guest}$ <sup>[17,18]</sup> ( $\text{bpbd} = 2,3\text{-bis(}4'\text{-pyridyl)-}2,3\text{-butanediol}$ ),  $[\text{Fe}(\text{bpe})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{guest}$ <sup>[19]</sup> ( $\text{bpe} = (1,2\text{-bis(}4'\text{-pyridyl)ethane)}$ ), and  $[\text{Fe}(\text{bped})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{guest}$ <sup>[20]</sup> ( $\text{bped} = \text{dl-}1,2\text{-bis(}4'\text{-pyridyl)-}1,2\text{-ethanediol}$ ). As far as we know, the system  $[\text{Fe}(\text{bpb})_2(\text{NCS})_2]\cdot 1/2\text{MeOH}$ <sup>[21]</sup> ( $\text{bpb} = 1,4\text{-bis(pyridyl)butadiyne}$ ) is the only example of this family of compounds that exhibits triple interpenetration (Scheme 1).

Special attention has focused on the doubly interpenetrated compounds mentioned above because they represent an uncommon example of permanent nanoporosity in molecule based materials. These compounds result from the orthogonal interpenetration of 2D SCO CPs that afford a singular class of MOF with SCO properties



(SCO MOFs). The first member of this series,  $[\text{Fe}(\text{tvp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$ , was reported almost 20 years ago.<sup>[14]</sup> In this compound, the MeOH molecules are loosely attached to the “walls of the pores” and desorb rapidly at room temperature with the subsequent collapse of the crystals and the SCO properties. However, detailed studies that deal with the influence of host-guest interactions on the SCO behavior were achieved 7 years later for the closely related porous 2D CP  $[\text{Fe}(\text{azpy})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{guest}$ .<sup>[16]</sup> More recently related studies have been extended to the bridging ligands bpbd,<sup>[17,18]</sup> bpe,<sup>[19]</sup> and bped.<sup>[20]</sup> In these materials, the SCO properties can be tuned by playing with the nature of the adsorbed solvents



**Scheme 1.-** Bis-monodentate ligands for the construction of doubly and triply interpenetrated 2D grids.

Although  $[\text{Fe}(\text{tvp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{MeOH}$  (**1@MeOH**) represents the first reported porous SCO MOF of this series, no further studies on inclusion chemistry and its influence on the electronic properties of the  $\text{Fe}^{\text{II}}$  centers have been investigated so far. Thus, we decided to complete this study by synthesizing new inclusion derivatives of **1** by using more reliable guest molecules. Therefore, we report herein the synthesis, thermal stability, structure, and magnetic and calorimetric properties of a series of clathrate compounds derived from the porous CP **1** with benzonitrile (PhCN), benzaldehyde (PhCHO), nitrobenzene (PhNO<sub>2</sub>), dimethylacetamide (DMA), dimethylsulfoxide (DMSO), acetonitrile (MeCN), or tvp, formulated as **1@2PhCN**, **1@2PhCHO**, **1@2PhNO<sub>2</sub>**, **1@2DMA·H<sub>2</sub>O**, **1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O**, **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O**, or **1@tvp·2H<sub>2</sub>O** and generically noted as **1@Guest**.

## 2.3.- Results and discussion

### 2.3.1.- Synthesis and thermal stability

All the compounds reported here were synthesized by means of slow liquid-liquid diffusion, which uses the layering method. Long parallelipedic-shaped dark-red/violet single crystals grew over 1-2 months (see Figure S1 in the Supporting Information). For some guests, a red microcrystalline byproduct formulated  $[\text{Fe}(\text{tvp})(\text{NCS})_2]$  was formed with the desired compound. The byproduct and the  $\text{Co}^{\text{II}}$  homologue have already been reported to be metamagnetic materials composed of linear  $[\{\text{M}(\text{NCS})_2\}_n]$  polymers connected by tvp molecules through the axial positions of the octahedron.<sup>[22]</sup> It is worth noting that this byproduct also appears as an intermediate during the thermal decomposition of the **1@Guest** series (see below). The identity of **1@Guest** was established by combining thermogravimetry, elemental analysis, and single-crystal studies.

Thermogravimetric analysis (TGA) of **1@Guest** clathrates displays three well-defined weight-loss processes. In the first step, the guest molecules are desorbed at 300-460 K to give the unloaded framework **1**.<sup>[23]</sup> In the second step, the loss of one coordinated tvp ligand takes place at 460-560 K to give  $[\text{Fe}(\text{tvp})(\text{NCS})_2]$ . This process is well separated from the first step for **1@2PhCHO**, **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O**, **1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O**, and **1@2DMA·H<sub>2</sub>O**. However, the loss of the guest and coordinated tvp partially overlap in **1@tvp·2H<sub>2</sub>O**. Finally, the pyrolysis of the intermediate phase takes place at 535–675 K. The thermal analyses of the derivatives are given in Table S1 and Figure S2 in the Supporting Information.

### 2.3.2.- Structure

X-ray single crystal studies were carried out for all the reported clathrates. However, full analysis of the crystal structure of the corresponding clathrate compounds was prevented due to the severe disorder found with the PhCHO, PhNO<sub>2</sub>, and DMA/H<sub>2</sub>O guest molecules.<sup>[24]</sup> Nevertheless, preliminary single crystal X-ray analysis confirmed the porous structure of the mentioned derivatives. The crystal structures of **1@2PhCN**, **1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O**, **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O**, and **1@tvp·2H<sub>2</sub>O** were analyzed at 120 and 295, 110 and 250, 120 and 260, and 173 and 293 K, respectively. The structures of **1@2PhCN**, **1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O** and **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O** found at high temperature

correspond to the tetragonal  $P4/ncc$  space group, whereas **1@tvp·2H<sub>2</sub>O** displays the orthorhombic  $Pnn2$  space group. The structures of **1@2PhCN** and **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O** at low temperature show the occurrence of a crystallographic-phase transition that adopts the orthorhombic  $Pccn$  space group, whereas no change of space group was observed for **1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O** and **1@tvp·2H<sub>2</sub>O**. The relevant crystallographic data and a selection of significant bond lengths and angles are collected in Tables S2 and S3 in the Supporting Information.

### 2.3.3.- Coordination site

The Fe<sup>II</sup> ion defines a compressed [FeN<sub>6</sub>] octahedron in the high-temperature structure of **1@2PhCN**, **1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O**, and **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O**. The long Fe-N equatorial positions are occupied by four pyridine moieties that belong to four tvp ligands. The pyridine units are arranged in a propeller fashion around the Fe<sup>II</sup> ion with Fe-N<sub>eq</sub>(pyridine) bond lengths of 2.212(2), 2.208(2), and 2.216(2) Å, respectively. The short Fe-N axial positions are occupied by two NCS<sup>-</sup> ions, and the Fe-N<sub>ax</sub>(CS) bond lengths are 2.094(4), 2.100(4), and 2.117(4) Å, respectively (Figure 1a). Compound **1@tvp·2H<sub>2</sub>O** displays two crystallographically independent iron centers (i.e., Fe1 and Fe2) that feature noticeably less regular [FeN<sub>6</sub>] octahedrons. Nevertheless, both [FeN<sub>6</sub>] sites can also be described as compressed octahedrons with Fe1(2)-N<sub>eq</sub>(pyridine) and Fe1(2)-N<sub>ax</sub>(CS) bond lengths of 2.216(6) (2.212(6)) and 2.097(6) (2.092(6)) Å, respectively.

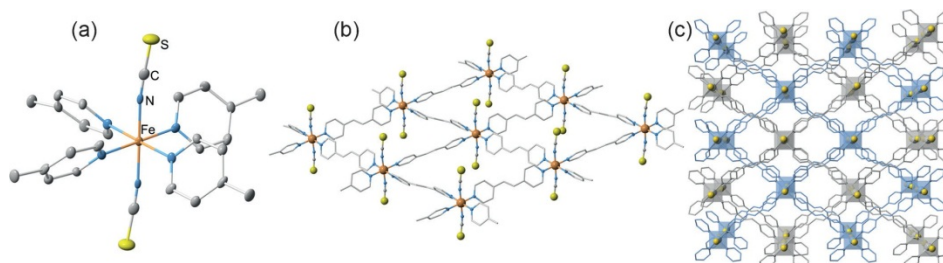
The average  $\langle \text{Fe-N} \rangle_{\text{av}}$  bond length of the [FeN<sub>6</sub>] octahedron is equal to 2.176(3), 2.172(4), 2.183(4), 2.176(6) (2.172(6)), and 2.207(4) (2.206(4)) Å for **1@2PhCN**, **1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O**, **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O**, and **1@tvp·2H<sub>2</sub>O**, respectively. These values are consistent with the HS state of the Fe<sup>II</sup> ion. The angles of the [FeN<sub>6</sub>] sites deviate slightly from those expected for a regular octahedron. The sum of the deviation from 90° of the 12 N-Fe-N angles of the [FeN<sub>6</sub>] octahedron  $\Sigma = (|\theta - 90|)$  is 11.74, 16.1, 13.62, and 17.50 (16.928)°, respectively. As expected, the NCS<sup>-</sup> ligands are linear; however, the sulfur atom in **1@2PhCN** and in **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O** is disordered in two close positions. The Fe-N(CS) bond is strictly collinear with the NCS<sup>-</sup> ion for **1@2PhCN**, **1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O**, and **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O**. In contrast, a slight off-axis tilt of the Fe-N(CS) bond system is observed for **1@tvp·2H<sub>2</sub>O** (ca. 7.5 (5.6)°).

The low-temperature structure of **1@2PhCN**, **1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O**, **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O**, and **1@tvp·2H<sub>2</sub>O** shows a remarkable decrease of the Fe-N bond lengths: 1) Fe-N<sub>eq</sub>(pyridine) = 1.990(5), 1.995(4), 2.004(4), and 1.96(3) (2.00(3)) Å; 2) Fe-N<sub>ax</sub>(CS) = 1.936(4), 1.936(5), 1.948(4), and 1.98(2) (1.912(17)) Å; and 3) <Fe-N><sub>av</sub> = 1.972(5), 1.975(4), 1.985(4), and 1.97(2) (1.97(2)) Å, respectively. This shortening of the Fe-N bond lengths makes the octahedrons more regular and there is a small decrease of in the  $\Sigma$  value to 9.08, 9.76, 9.80, and 16.2 (11.0°) for **1@2PhCN**, **1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O**, **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O**, and **1@tvp·2H<sub>2</sub>O**, respectively. The NCS<sup>-</sup> ion is now tilted with respect to the Fe-N(CN) bond by 6.9 and 4.5° in **1@2PhCN** and in **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O**, respectively. These results are consistent with the LS state of the Fe<sup>II</sup> ion. The difference in the average Fe-N bond lengths between the HS and LS states (i.e., <Fe-N><sub>av</sub><sup>SCO</sup> = <Fe-N><sub>av</sub><sup>HS</sup> - <Fe-N><sub>av</sub><sup>LS</sup> = 0.204(8), 0.197(8), 0.198(8), and 0.24(3) (0.23) Å) are in agreement with a complete LS-HS SCO transition of the Fe<sup>II</sup> ion.

#### 2.3.4.- Porous metal-organic framework

The tvp ligand connects the two Fe<sup>II</sup> ions that define the edges of [Fe(tvp)]<sub>4</sub> rhombuses (Figure 1b). The separation between these Fe<sup>II</sup> ions through the tvp ligand (Fe-tvp-Fe) depends primarily on the spin state of the Fe<sup>II</sup> ion, but also, to a lesser extent, on the guests located in the pores (see below). For the HS state, this distance ranges from 13.683 to 13.718 Å. Consistently, the two diagonals of the rhombuses are in the ranges 22.721-22.403 and 15.398-15.838 Å, and the corresponding angles are 109.48-111.96° and 68.038-70.52°, respectively. As mentioned above, the change to the LS structures involves an average decrease of the Fe-N bond length of about 0.2 Å, and hence, a decrease in the Fe-tvp-Fe distance by approximately 0.4 Å. Accordingly, the larger angle of the rhombus increases by 1.67-3.51°, whereas the small angle decreases by about 1.98-3.73°. Simultaneously, the larger diagonal shortens by approximately 1 Å; in contrast, the modification of the shorter diagonal is rather small (see Table S4 in the Supporting Information).

The edge-shared rhombuses define an infinite set of 2D layers (Figure 1b), which stack in the [110] direction. The layers are displaced in such a way that the Fe<sup>II</sup> centers of a layer are right above or below the center of the [Fe(tvp)]<sub>4</sub> windows of the adjacent layers (Figure 1c).



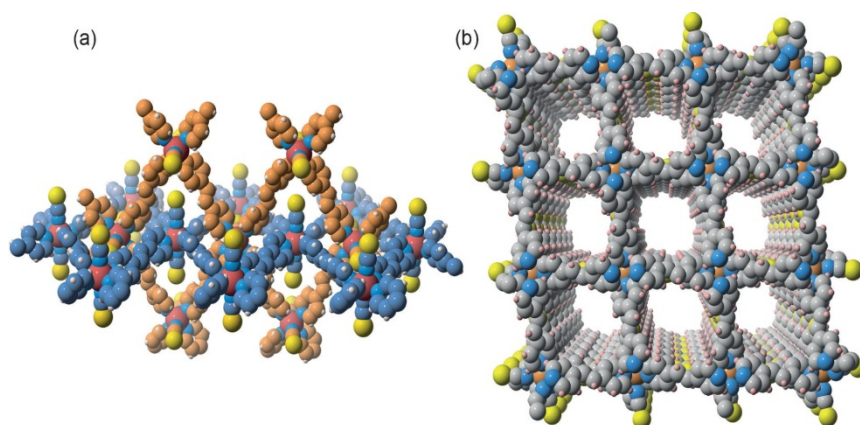
**Figure 1.-** a) Representative coordination site obtained for the structure of **1@2BzCN** at 120 K (thermal ellipsoids at the 50% probability level). b) Layer composed of edge-shared  $[Fetvp]_4$  rhombuses. c) Superposition of four consecutive layers ([110] view). The hydrogen atoms were omitted for simplicity.

This arrangement, the appropriate separation of the layers, and the length of the *tvp* ligand enables interpenetration of an orthogonal set of equivalent layers in the  $[-110]$  direction, hereby defining large square-sectional channels that run along the *c* axis, where the guest molecules are located (Figure 2). This orthogonality, imposed by symmetry for all the derivatives in the HS state, persists for **1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O** and **1@*tvp*·2H<sub>2</sub>O** in the LS state. However, the interpenetration becomes oblique in the LS state for **1@2PhCN** and **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O** due to the crystallographic-phase transition mentioned above. The angle defined by two interpenetrated layers is  $84.22(2)$  and  $84.46(2)^\circ$  for the benzonitrile and acetonitrile derivatives, respectively (Figure 3, right).

### 2.3.5.- Guest-guest and host-guest intermolecular interactions

Figure 3 displays a perspective view of the porous framework **1@*tvp*·2H<sub>2</sub>O**, which shows the channels loaded with *tvp* and H<sub>2</sub>O guest molecules. Equivalent pictures of **1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O**, **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O**, and **1@2PhCN** are displayed in Figure S4 in the Supporting Information. In general, the guest molecules interact with each other and/or the walls of the host framework. These interactions can be reasonably well described for **1@2PhCN** and **1@*tvp*·2H<sub>2</sub>O** because the guest molecules show relatively low disorder. In the latter compound, each crystallographically unequivalent nitrogen atom of the uncoordinated *tvp* ligands establishes a strong hydrogen-bonding interaction with a

crystallographically distinct molecule of water, thus defining [HOH $\cdots$ N(tpv)N $\cdots$ HOH] units ( $d[\text{N}\cdots\text{O}] = 2.681(14)$  and  $2.927(12)$  Å). Furthermore, these units are arranged in [HOH $\cdots$ N(tpv)N $\cdots$ HOH]<sub>2</sub> pairs that display short  $\pi$ - $\pi$  contacts in the range 3.573(16)-3.694(16) Å. Two contiguous pairs are twisted in such a way that the terminal water molecules define a distorted square motive held by strong HOH $\cdots$ HOH hydrogen bonds ( $d[\text{O}\cdots\text{O}] = 2.822(11)$  and  $2.983(11)$  Å), thereby defining infinite chains that run along the c direction (see Figure 3b and Table S5 in the Supporting Information). Only one short C $\cdots$ C contact, smaller than the sum of the van der Waals radius (3.7 Å), has been observed between the host framework and the guest tpv molecules.

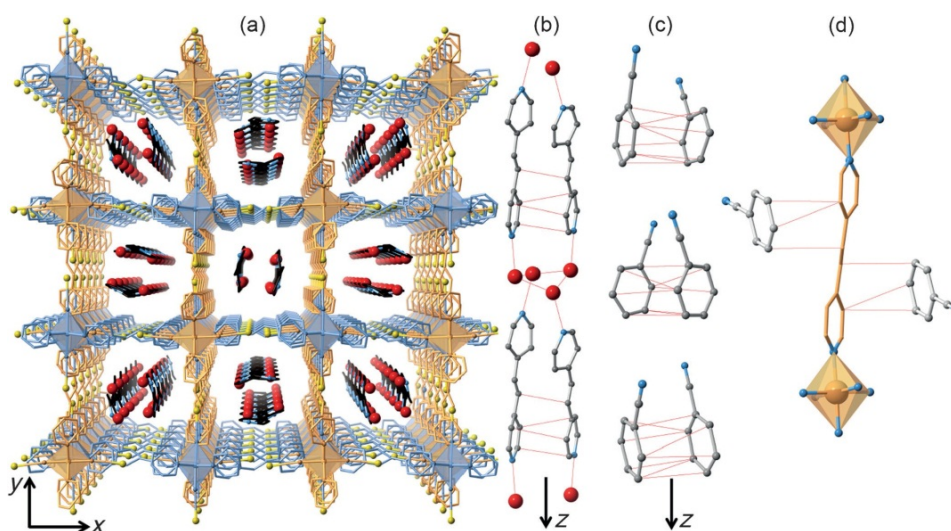


**Figure 2.-** Space-filling representation of **1@2 PhCN** at 120 K. a) Orthogonal interpenetration of two layers. b) Perspective view of a fragment of the MOF that illustrates the square-sectional channels. The guest molecules were omitted for simplicity.

As far as **1@2PhCN** is concerned, the PhCN guest molecules form discrete [PhCN]<sub>2</sub> pairs that display  $\pi$ - $\pi$  interactions, with C $\cdots$ C contacts in the range 3.470(14)-3.696(12) Å at 120 K (see Figure 3c), although the intensity of these contacts significantly decreases at 295 K (see Table S5 in the Supporting Information). In addition, there are host-guest interactions, with C $\cdots$ C contacts in the range 3.551(12)-3.679(12) Å, which remain essentially constant at 120 and 295 K (see Figure 3d and Table S5 in the Supporting Information).

As mentioned above, the highly disordered molecules of DMSO, MeCN, and H<sub>2</sub>O in **1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O** and **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O** have prevented us from giving a detailed description of the guest-guest and host-guest contacts in the pores. Still, it can be

inferred from the data that hydrogen bonds between DMSO or MeCN and H<sub>2</sub>O molecules are formed.



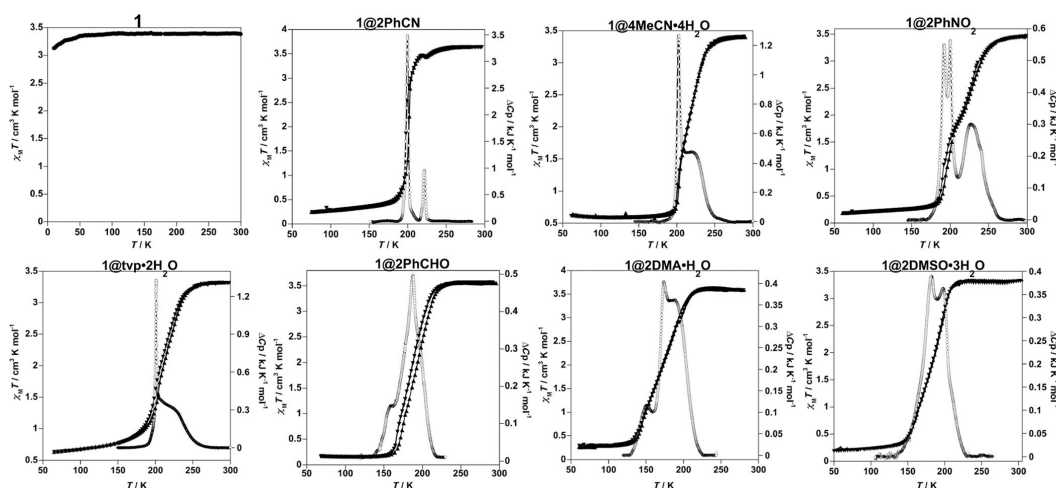
**Figure 3.-** a) Perspective view of a fragment of the **1@tvp·2H<sub>2</sub>O** MOF that shows the square-sectional channels loaded with guest molecules of tvp and H<sub>2</sub>O. The mutually interpenetrated orthogonal sets of layers are highlighted in orange and violet. b) Arrangement of tvp and H<sub>2</sub>O molecules along the channels showing  $\pi$ - $\pi$  guest-guest contacts and N $\cdots$ HOH and HOH $\cdots$ OH<sub>2</sub> hydrogen bonds. c, d) Arrangement of PhCN molecules along the channels that show  $\pi$ - $\pi$  guest-guest PhCN $\cdots$ PhCN (c) and host-guest tvp $\cdots$ PhCN (d) interactions for **1@2 PhCN**. C = black, N = blue, S = yellow.

### 2.3.6.- Magnetic and calorimetric properties

The plots of  $\chi_M T$  versus T, where  $\chi_M$  is the molar magnetic susceptibility and T is the temperature, are displayed in Figure 4 for all the derivatives, including the fully desorbed compound **1**. The  $\chi_M T$  product for **1** is 3.39 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> at 290 K, a value that remains constant till 50 K. The small decrease of  $\chi_M T$  value at temperatures lower than 50 K corresponds to the zero-field splitting of the S = 2 ground state. This behavior is expected for the Fe<sup>II</sup> ion in the HS state. Similarly, the  $\chi_M T$  value ranges from 3.31 to 3.68 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> at 290 K for the whole series of clathrates, thus indicating that these compounds are in the HS state at 290 K. Upon cooling, the  $\chi_M T$  value decreases to 0.17-0.28 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> at 100 K for **1@2PhCN**, **1@2PhCHO**, **1@2PhNO<sub>2</sub>**, **1@2DMA·H<sub>2</sub>O**, and

**1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O**, which implies an occurrence of an almost complete SCO transition from the HS state to the LS state with residual HS molar fractions of about 6%. The SCO behavior is less complete for **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O** and **1@tvp·2H<sub>2</sub>O**, with  $\chi_M T$  values at 100 K of 0.59 and 0.66 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup>, respectively, thus denoting a residual HS molar fraction of about 17%. The heating mode evidences a quite narrow hysteresis (ca. 5 K) for **1@2PhCN**, **1@2PhCHO**, **1@2PhNO<sub>2</sub>**, and **1@tvp·2H<sub>2</sub>O**. No appreciable hysteresis was observed for the remaining derivatives.

**Figure 4.-** Magnetic and calorimetric properties of **1** and **1@Guest**. Down and up triangles represent the cooling and heating modes, respectively.



All the  $\chi_M T$  versus  $T$  curves show a more or less marked characteristic change in the slope, which takes place at about 50% of SCO for **1@2PhNO<sub>2</sub>**. However, the turning for **1@2PhCHO**, **1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O**, and **1@2DMA·H<sub>2</sub>O** occurs in the low-temperature interval of the SCO and becomes more perceptible in plots of  $\delta(\chi_M T)/\delta T$  versus  $T$  (see Figure S4 in the Supporting Information). For **1@2PhCN**, the inflection is produced in a different way, that is, the onset of a SCO (interrupted at 224 K) occurs in the 250-224 K interval and is followed by a drastic drop of the  $\chi_M T$  product, thus revealing the existence of significant cooperativity. For the whole series, the equilibrium temperature  $T_{1/2}$ , at which the molar fractions of the HS and LS species are equal to 50% takes place, happens in the interval 210-169 K. The transition temperatures  $T_c$  for the different slopes obtained from  $\delta(\chi_M T)/\delta T$  versus  $T$  are given in Table 1.



Quantitative differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out for **1@Guest**. The anomalous variation of the molar specific heat  $\Delta C_p$  versus  $T$  for the cooling mode is displayed together with the  $\chi_M T$  versus  $T$  plot in Figure 4. The  $\Delta C_p$  versus  $T$  plots show the presence of two or three peaks that overlap to a greater or lesser extent and reflect the changes in the slope observed in the  $\chi_M T$  versus  $T$  plots. The critical temperatures obtained from these DSC data agree reasonably well with the data deduced from the magnetism measurements. The average enthalpy  $\Delta H$  and entropy  $\Delta S$  variation associated with the cooling and heating modes are gathered in Table 1.

**Table 1.-** Transition  $T_c$  and equilibrium  $T_{1/2}$  temperatures, average  $\Delta H$  and  $\Delta S$  values of the SCO for the title compounds, and dielectric  $\epsilon$  and Hammett  $\sigma_p$  constants for some guest molecules.

Compound	$T_c$ [K] <sup>[a]</sup>		$T_{1/2}$ [K] <sup>[b]</sup>	$\Delta H$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [J K mol <sup>-1</sup> ]	$\epsilon$	$\sigma_p$
	First slope	Second slope					
<b>1@tpv·2H<sub>2</sub>O</b>	221.0	201.0(-), 203.5(1)	208.5	17.1	82	-, 80	--
<b>1@2PhCHO</b>	194.0	167.7(-), 175.7(1)	189.6	15.8	82.5	17	0.4
<b>1@2PhCN</b>	224.0	197.7(-), 202.0(1)	200.2	20.6	100.1	26	0.6
<b>1@PhNO<sub>2</sub></b>	226.0	191.0(-), 197.0(1)	209.4	18.1	86.0	35	0.7
<b>1@2DMA·H<sub>2</sub>O</b>	186.7	145.0	171.3	16.8	98.0	38, 80	--
<b>1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O</b>	195.0	162.7	182.8	15.3	81	47, 80	--
<b>1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O</b>	223.0	203.5	214.9	23.4	106.5	37, 80	--

[a]  $T_c$  values were taken from  $\delta(\chi_M T)/\delta T$  versus  $T$  plots. [b]  $T_{1/2}$  values were estimated from the temperature at which the experimental  $\chi_M T$  value is equal to  $[(\chi_M T)_{\max} - (\chi_M T)_{\min}]/2 + (\chi_M T)_{\min}$ .

## 2.4.- Discussion

This work was undertaken to investigate the host-guest chemistry and its influence on the SCO properties of **1@Guest**, one of the scarce bifunctional molecular materials of the type  $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCX})_2] \cdot \text{guest}$  that combine nanoporosity and SCO properties. Despite the structural similarity between the *tpv* and *azpy* ligands and their isoelectronic character, the results reported herein confirm that the equilibrium temperature  $T_{1/2}$  is on average approximately 90 K higher for the *tpv* than for the *azpy* derivatives. This stronger stabilization of the LS state in **1@Guest** can be ascribed to the lower electronegative character of the *tpv* ligand. Furthermore, the orthogonal

interpenetration observed in the tvp derivative that defines equivalent square-shaped pores contrasts with the oblique interpenetration showed by the azpy structure, in which half of the pores are available for the guest molecules. This fact is consistent with the approximate 50% spin conversion observed for the clathrates of the azpy derivatives. However, thermal quenching of the SCO at temperatures below 100 K could be an alternative explanation.

A complete loss of the guest molecules in the interpenetrated frameworks  $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{guest}$  when  $\text{L} = \text{tvp}$  and  $\text{azpy}$  is accompanied by stabilization of the HS state at any temperature. However, this behavior is not generic for this type of framework; for example, the SCO properties remain after removing the guest molecules in the orthogonally interpenetrated frameworks  $[\text{Fe}(\text{bpb})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{guest}$ <sup>[17,18]</sup> and  $[\text{Fe}(\text{bped})_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{EtOH}$ .<sup>[20]</sup> In general, these interpenetrated compounds display gradual SCO behavior, a fact attributed to the flexibility of the bridging ligand and the lack of relevant host-guest contacts. Two important exceptions have been reported for the bpb-based framework, namely, when the guest molecules are MeOH or EtOH.<sup>[18]</sup> In those cases, the observed abrupt SCO behavior with thermal hysteresis has been ascribed to remarkable  $\text{OH}\cdots\text{S}(\text{CN})$  host-guest interactions. All previous studies on  $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{guest}$  frameworks with orthogonal or oblique interpenetration of 2D  $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]_{\infty}$  layers have essentially been focused on the clathration of hydroxylic solvents. In the present work, we have investigated a heterogeneous series of guests, including aromatic molecules (PhCN, PhCHO, PhNO, and tvp) or aprotic solvents (DMSO, DMA and MeCN). The aromatic clathrates display appreciable hysteretic behavior, thus indicating the occurrence of some cooperativity (Table 1). On the basis of the crystal structures of **1@tvp·2H<sub>2</sub>O** and **1@2PhCN**, this cooperativity can be attributed to guest···guest and host···guest intermolecular interactions, which increase in number and intensity as the population of the LS Fe<sup>II</sup> ion increases (see Table S5 in the Supporting Information). The latter consideration can also be extended to **1@2PhCHO** and **1@2PhNO<sub>2</sub>** given that these compounds are strictly isostructural to **1@2PhCN** at 300 K. The crystal analysis of **1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O** and **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O** shows the existence of hydrogen bonds between the H<sub>2</sub>O molecules and the guests. The strong disorder, however, prevented us from confirming the presence of significant host···guest contacts. This effect should also be applicable to the isostructural **1@2DMA·1H<sub>2</sub>O**

derivative. Despite the lack of appreciable hysteresis for the three latter compounds, the SCO behavior could be considered to be moderately cooperative.

A common feature of the **1@Guest** derivatives, including the previously reported **1@MeOH**, is the occurrence of a more or less marked change in the slope in the  $\chi_{MT}$  versus T curves, clearly visible in the  $\delta(\chi_{MT})/\delta T$  versus T plots. This change in the slope could reflect some structural change produced during the SCO, which is characteristic of this family of compounds and could be responsible for the crystallographic phase transition observed for **1@2PhCN** and **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O**. Both derivatives reversibly change from the tetragonal P4/ncc space group to the orthorhombic Pccn space group when moving from the HS to the LS state. The change renders the interpenetration of the layers less symmetrical, thus turning from strictly orthogonal (HS) to slightly oblique (LS). Interestingly, the same phenomenology was described for the [Fe-(bpb<sub>d</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]*·*guest (guest = MeOH and EtOH) systems.<sup>[18]</sup>

Concerning the DSC measurements, the  $\Delta C_p$  versus T curves show the occurrence of two or three peaks reminiscent of those peaks detected in the  $\delta(\chi_{MT})/\delta T$  versus T plots, which correspond to the changes in the slope of the  $\chi_{MT}$  versus T curves mentioned above. The  $\Delta H$  and  $\Delta S$  values are in the ranges 15-23 kJ mol<sup>-1</sup> and 81-107 J K mol<sup>-1</sup>, respectively (Table 1). Unfortunately, the lack of calorimetric data for the previously investigated SCO MOFs of the [Fe(L)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]*·*guest series prevents any comparison. Still, these values are in general larger than those typically observed for Fe<sup>II</sup> SCO complexes (50-60 J K mol<sup>-1</sup>). The  $\Delta S$  value takes into account the changes in the electronic and vibrational degeneracies of the system ( $\Delta S_{el} + \Delta S_{vibr}$ ) upon spin-state change, where  $\Delta S_{el}$  is composed of orbital and spin parts ( $\Delta S_{el}^{orb} + \Delta S_{el}^{spin}$ ). In a regular octahedron, the HS and LS states correspond to the <sup>5</sup>T<sub>2g</sub> and <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> terms, and consequently  $\Delta S_{el}^{orb} = R \ln(3/1)$ . However, real Fe<sup>II</sup> HS sites are usually quite distorted and the actual HS state is also an orbital singlet; consequently,  $\Delta S_{el}^{orb} \approx 0$ .  $\Delta S_{el}^{spin}$  is  $R \ln(5/1) = 13.45 \text{ J K mol}^{-1}$ , a value much smaller than that experimentally observed. The excess of entropy  $\Delta S_{vibr}$  (36-47 J K mol<sup>-1</sup>) stems from the change in the vibrational degeneracy (molecular and lattice) upon HS↔LS spin-state change. The much larger  $\Delta H$  and  $\Delta S$  values observed for **1@2PhCN** and **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O** must be ascribed to the coexistence of the mentioned crystallographic phase transition and the SCO. For the other members of the **1@Guest** series, the  $\Delta S$  and  $\Delta H$  values are slightly smaller, but

large in relation to those values obtained for other Fe<sup>II</sup> SCO compounds with similar SCO behaviors. Although no crystallographic-phase transition was observed for the remaining members of the series, we believe that subtle structural changes related to orthogonal↔oblique interpenetration lability of the layers should play an important role during the SCO and represent an important source of entropy for these compounds. This speculative idea is supported by the change in the slope and the presence of several maxima in the  $\chi_M T$  versus T and  $\Delta C_p$  versus T plots, respectively.

No direct correlation was found between  $T_{1/2}$  and the nature (i.e., size and/or shape) of the guest molecule for the whole reported series. A similar situation was noted for the clathrates [Fe(bpbd)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]·guest (guest = CH<sub>3</sub>CN, MeOH (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, EtOH, and PrOH). However, a general stabilization of the LS state (increase of  $T_{1/2}$ ) with decreasing the dielectric constant  $\epsilon$  of the guest was found for the latter system.<sup>[18]</sup> In the present case, we observed a clear  $\epsilon$ - $T_{1/2}$  correlation for **1@2PhCN**, **1@2PhCHO**, and **1@2PhNO<sub>2</sub>**, which feature comparable guest molecules and loading (Table 1). In contrast to the bpbd system, this relationship suggests that high  $\epsilon$  values result in a LS state stabilization. The  $\epsilon$ - $T_{1/2}$  correlation could be explained by considering the noncovalent host-guest interactions between the tvp and PhX aromatic centers in terms of Hammett parameters.<sup>[25]</sup> The correlation between the Hammett  $\sigma_p$  constant of the three aromatic PhX guests and the  $T_{1/2}$  value of their inclusion compounds is similar to that observed in this study for  $\epsilon$ - $T_{1/2}$  (Table 1), thereby suggesting that  $T_{1/2}$ , and hence the ligand field felt by the Fe<sup>II</sup> centers, increases as the electron-withdrawing nature of substituent X increases. Since the location of the PhCHO and PhNO<sub>2</sub> guests in the channels must be essentially the same as that described for the PhCN in **1@2PhCN**, it could be considered that the interaction between the guest PhX and the tvp bridging ligand enhances the  $\pi$ -acceptor character of the latter. In turn, this effect increases with the electron-withdrawing nature of X in PhX. It is worth mentioning that, despite the different nature of the system, a similar correlation between  $T_{1/2}$  and the Hammett constant was reported for the series of dinuclear Fe<sup>II</sup> complexes [Fe(X-pyridine)(NCY)]<sub>2</sub>( $\mu$ -bpypz) (X = 4-Me, 3-Me, H, 3-Cl, 3-Br; Y = S, BH<sub>3</sub>).<sup>[26]</sup>

## 2.5.- Conclusion

We have investigated a series of inclusion compounds derived from [Fe(tvp)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>], a rare nanoporous MOF constituted by two orthogonally

interpenetrated identical stacks of 2D CPs. The inclusion of aromatic molecules, such as benzonitrile, nitrobenzene, benzaldehyde, and tvp, or of aprotic solvents, such as DMSO and DMA, among others, has been investigated in this study for the first time with this type of porous material. Magnetic and DSC analysis have revealed the occurrence of complete SCO behavior, characterized, at least, by two regimes, as clearly denoted by the presence of different slopes and maxima in the thermal variation of  $\chi_{\text{MT}}$  and  $\Delta C_p$ , respectively. X-ray crystal analysis corroborates the porous nature of the host framework and the occurrence of complete SCO behavior when the guest molecules fill the pores, a necessary condition to observe SCO behavior in the investigated series.

For **1@2PhCN** and **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O**, the SCO is concomitant with a crystallographic-phase transition, which essentially involves a change in the angle defined by the interpenetrated layers. This concomitance accounts for the high  $\Delta H$  and  $\Delta S$  values observed for these compounds. On the basis of comparable magnetic and calorimetric properties, and even though no crystallographic-phase transition was detected, we suggest the occurrence of similar structural changes upon SCO in the remaining members of the series.

## 2.6.- Experimental Section

### 2.6.1.- Synthesis

All the samples were exclusively composed of single crystals prepared by using the slow liquid-liquid diffusion technique (layering) in standard test tubes. All manipulations involving solutions of Fe<sup>II</sup> were performed in an argon atmosphere. Furthermore, very small quantities of ascorbic acid were added to these solutions to prevent oxidation of the Fe<sup>II</sup> species.

**Synthesis of 1@2PhCN, 1@2PhCHO, and 1@2PhNO<sub>2</sub>:** A solution of tvp (98.3 mg, 0.54 mmol) in BzX (X = CN, NO<sub>2</sub>, or CHO; 5 mL) was poured into a test tube (bottom layer). A mixture of BzX/MeOH (1:1; 10 mL) was slowly added (middle layer). Finally, a filtered colorless solution of Fe<sup>II</sup>/NCS<sup>-</sup> (1:2) in methanol (ca. 5 mL) was prepared by mixing FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (75 mg, 0.27 mmol) and KNCS (52.3 mg, 0.54 mmol) and was then slowly poured on the middle layer.

**Synthesis of 1@2DMA·H<sub>2</sub>O and 1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O:** The layering sequence was modified for DMSO and DMA due to their higher densities. Bottom layer: a mixture of tvp

(98.3 mg, 0.54 mmol) and KSCN (52.3 mg, 0.54 mmol) dissolved in DMSO or DMA; middle layer: mixture of DMSO or DMA/H<sub>2</sub>O (1:1; 10 mL); top layer: aqueous solution (5 mL) of FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (75 mg, 0.27 mmol).

**Synthesis of 1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O:** Another modified layering sequence was used. Bottom layer: an aqueous solution (5 mL) of FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (75 mg, 0.27 mmol) and KNCS (52.3 mg, 0.54 mmol); middle layer: a mixture of H<sub>2</sub>O/MeCN (1:1, 10 mL); top layer: a solution of tvp (98.3 mg, 0.54 mmol) in MeCN (5 mL).

**Synthesis of 1@tvp·2H<sub>2</sub>O:** For this derivative only two layers were used. Bottom layer: mixture of KNCS (52.3 mg, 0.54 mmol) and tvp (184 mg, 1 mmol) in DMSO (5 mL); top layer: an aqueous solution (5 mL) of FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (54 mg, 0.27 mmol) was poured slowly on top of the first layer.

The tubes were sealed and left in a quiet place for at least 1 month. Single crystals of the clathrates appeared as red/purple or red/black long parallelepipeds. The yield was about 40-50% for all the derivatives. Elemental analysis (%): **1@2PhCN:** C 64.69, H 4.07, N 15.09; found: C 64.05, H 3.96, N 14.81; **1@2PhNO<sub>2</sub>:** C 58.32, H 3.86, N 14.32; found: C 57.84, H 3.82, N 14.05; **1@2PhCHO:** C 64.17, H 4.31, N 11.23; found: C 63.62, H 4.20, N 11.13; **1@2DMA·H<sub>2</sub>O:** C 56.04, H 5.53, N 15.38; found: C 56.61, H 5.45, N 15.51; **1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O:** C 48.25, H 5.13, N 11.25; found: C 48.67, H 5.01, N 11.45; **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O:** C 52.85, H 5.22, N 18.30; found: C 53.19, H 5.10, N 17.89; **1@tvp·2H<sub>2</sub>O:** C 60.47, H 4.54, N 14.85; found: C 60.12, H 4.52, N 14.78.

### 2.6.2.- Physical measurements

Variable-temperature magnetic susceptibility data were recorded on a Quantum Design MPMS2 SQUID susceptometer equipped with a 7 T magnet, operating at 1 T, and at temperatures 2-400 K. Experimental susceptibilities were corrected from diamagnetism of the constituent atoms by the use of the Pascal constants. TGA measurements were performed on a Mettler Toledo TGA/SDTA 851e in the temperature range 290-800 K in a nitrogen atmosphere at a rate of 10 K min<sup>-1</sup>. DSC measurements were performed on dry samples of **1@Guest** on a Mettler Toledo DSC 821e DSC calorimeter. Low temperatures were obtained by using an aluminum block attached to the sample holder, refrigerated with a flow of liquid nitrogen, and stabilized at a temperature of 110 K. The sample holder was kept in a drybox under a flow of dry nitrogen to avoid water

condensation. The measurements were carried out on crystalline samples (ca. 10 mg) sealed in aluminium pans with a mechanical crimp. An overall accuracy of 0.2 K and 2% for the temperature and heat capacity was estimated. The uncertainty increases for the determination of the anomalous enthalpy and entropy due to the subtraction of an unknown baseline. Microanalyses were performed on a LECO CHNS-932 analyzer.

### 2.6.3.- Single-crystal X-ray diffraction

Single-crystal X-ray data of **1@tvp·2H<sub>2</sub>O** were collected on an Oxford Diffraction KM4 CCD and a STOE StadiVari Pilatus-100K single-crystal diffractometer. Single crystal X-ray data of **1@2PhCN**, **1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O**, and **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O** were collected on an Oxford Diffraction Supernova. In all cases, MoK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) was used. Data scaling and empirical or multiscan absorption correction was performed. The structures were solved by using direct methods with SHELXS-97 and refined by using fullmatrix least squares on  $F^2$  with SHELXL-97.<sup>[27]</sup> Non-hydrogen atoms were refined anisotropically, and hydrogen atoms were placed in calculated positions refined by using idealized geometries (riding model) and assigned fixed isotropic displacement parameters. CCDC 1042610, 1042611, 1042612, 1042613, 1042614, 1042615, 1042616, and 1042617 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by The Cambridge Crystallographic Data Centre.

### 2.7.- References

- [1] a) M. D. Hollingsworth, *Science* **2002**, 295, 2410; b) C. Janiak, *J. Chem.Soc. Dalton Trans.*, **2003**, 2781; c) Y. Zhang, H. Y. Ye, H. L. Cai, D. W. Fu, Q. Ye, W. Zhang, Q. Zhou, J. Wang, G. L. Yuan, R. G. Xiong, *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 4515.
- [2] For example, see: a) H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, 18, 293; b) P. Gütllich, *Struct. Bonding* (Berlin) **1981**, 44, 83; c) E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 219; d) A. Hauser, *Comments Inorg. Chem.*, **1995**, 17, 17; e) E. König, *Struct. Bonding* (Berlin) **1991**, 76, 51; f) P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2024; *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 2109; g) O. Sato, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, 36, 692; h) J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. C. Muñoz, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 236, 121; i) *Top. Curr. Chem.*, (Eds. : P. Gütllich, H. A. Goodwin) **2004**, Vols. 233-235; j) J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz; *Dalton trans.*, **2005**, 2062; k) M. A.

- Halcrow, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 3523; l) M. A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 2493; m) J. Olguin, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 203; n) A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 3313.
- [3] a) J. G. Haasnoot, G. Vos, W. L. Groeneveld, Z., *Naturforsch. B*, **1977**, *32*, 1421; b) A. Michalowicz, J. Moscovici, B. Ducourant, D. Craco, O. Kahn, *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 1833.
- [4] a) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorski, V. A. Varnek, I. M. Oglezneva, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1986**, *12*, 207; b) L. G. Lavrenova, V. N. Ikorski, V. A. Varnek, G. A. Berezovskii, V. G. Bessergenev, N. V. Bausk, S. B. Ereburg, S. V. Larionov, *Koord. Khim.*, **1996**, *22*, 357; c) J. Kröber, R. Audière, R. Claude, E. Codjovi, O. Kahn, J. G. Haasnoot, F. Crolière, C. Jay, A. Bousseksou, J. Linares, F. Varret, A. Gonthier-Vassal, *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1404; d) Y. García, P. J. van Koningsbruggen, P. Lapouyade, L. Rabardel, O. Kahn, M. Wierczorek, R. Bronisz, Z. Ciunik, M. F. Rudolf, *C. R. Acad. Sci. Paris IIc*, **1998**, *1*, 523.
- [5] a) R. Bronisz, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 4463; b) Y. García, O. Kahn, L. Rabardel, B. Chansou, L. Salmon, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 4663; c) Z. G. Gu, Y. F. Xu, X. H. Zhou, J. L. Zuo, X. Z. You, *Cryst. Growth Des.*, **2008**, *8*, 1306; d) O. Roubeau, J. G. Haasnoot, E. Codjovi, F. Varret, J. Reedijk, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 2559; e) O. Roubeau, J. M. A. Gomez, E. Balskus, J. J. A. Kolnaar, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 144.
- [6] a) P. J. van Koningsbruggen, Y. García, O. Kahn, L. Fournes, H. Kooijman, J. G. Haasnoot, J. Moscovici, K. Provost, A. Michalowicz, F. Renz, P. Gütllich, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 1891; b) J. Schweifer, P. Weinberger, K. Mereiter, M. Boca, C. Reichl, G. Wiesinger, G. Hilscher, P. J. van Koningsbruggen, H. Kooijman, M. Grunert, W. Linert, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *339*, 297; c) P. J. van Koningsbruggen, Y. García, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, O. Kahn, J. Linares, E. Codjovi, F. Varret, *Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 466; d) C. M. Grunert, J. Schweifer, P. Weinberger, W. Linert, K. Mereiter, G. Hilscher, M. Müller, G. Wiesinger, P. J. van Koningsbruggen, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 155; e) R. Bronisz, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 6733; f) A. Bialonska, R. Bronisz, M. Weselski, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 4436; g) M. Quesada, H. Kooijman, P. Gamez,



- J. S. Costa, P. J. Van Koningsbruggen, P. Weinberger, M. Reissner, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Dalton Trans.*, **2007**, 5434.
- [7] a) M. Quesada, V. A. Peña-O'Shea, G. Aromí, S. Geremia, C. Massera, O. Roubeau, P. Gamez, J. Reedijk, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 1397; b) X. Bao, J.-L. Liu, J.-D. Leng, Z. Lin, M.-L. Tong, M. Nihei, H. Oshio, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 7973; c) S. M. Neville, B. A. Leita, D. A. Offermann, M. B. Duriska, B. Moubaraki, K. W. Chapman, G. J. Halder, K. S. Murray, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 1073.
- [8] a) T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, A. Miyazaki, T. Enoki, *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 119; b) V. Niel, J. M. Martínez- Agudo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3838; c) V. Niel, A. L. Thompson, M. C. Muñoz, A. Galet, A. E. Goeta, J. A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3760; *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 3890; d) V. Niel, A. L. Thompson, A. E. Goeta, C. Enachescu, A. Hauser, A. Galet, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 2047; e) A. Galet, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 14224; f) W. Kosaka, K. Nomura, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 8590; g) M. Arai, W. Kosaka, T. Matsuda, S. Ohkoshi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 6885; *Angew. Chem.*, **2008**, *120*, 6991; h) M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 4767; *Angew. Chem.*, **2009**, *121*, 4861; i) P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. F. Létard, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 10998; j) G. Agustí, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, M. Ohba, J. F. Sánchez-Royo, M. C. Muñoz, S. Kitagawa, J. A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 8944; *Angew. Chem.*, **2009**, *121*, 9106; k) S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, H. Tokoro, *Nat. Chem.*, **2011**, *3*, 564; l) M. C. Muñoz, J. A. Real, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 2068; m) C. Bartual-Murgui, N. A. Ortega-Villar, H. J. Shepherd, M. C. Muñoz, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, J. A. Real, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 7217; n) C. Bartual-Murgui, L. Salmon, A. Akou, N. A. Ortega-Villar, H. J. Shepherd, M. C. Muñoz, G. Molnár, J. A. Real, A. Bousseksou, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 507; o) C. Bartual-Murgui, A. Akou, H. J. Shepherd, G. Molnár, J. A. Real, L. Salmon, A. Bousseksou, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 15036; p) J. Y. Li, Z. Yan, Z. P. Ni, Z. M. Zhang, Y. C. Chen, W. Liu, M.

- L. Tong, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 4039; q) J. Y. Li, Y. C. Chen, Z. M. Zhang, W. Liu, Z. P. Ni, M. L. Tong, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 1645.
- [9] C. Genre, E. Jeanneau, A. Bousseksou, D. Luneau, S. A. Borshch, G. S. Matouzenko, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 697.
- [10] G. Dupouy, M. Marchivie, S. Triki, J. Sala-Pala, C. J. Gómez-García, S. Pillet, C. Lecomte, J. F. Létard, *Chem. Commun.*, **2009**, 3404.
- [11] W. Vreugdenhil, J. H. Van Diemen, R. A. G. De Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, A. M. Van der Kraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, *J. Polyhedron*, **1990**, *9*, 2971.
- [12] A. Ozarowski, Y. Shunzhong, B. R. McGarvey, A. Mislankar, J. E. Drake, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3167.
- [13] C. J. Adams, M. C. Muñoz, R. E. Waddington, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 10633.
- [14] J. A. Real, E. Andrés, M. C. Muñoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret, *Science*, **1995**, *268*, 265.
- [15] Ligand tvp is also referred in other reports as 1,2-di(4-pyridyl)ethylene(dpe) and more frequently as 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (bpe); however, we consider that these abbreviations may be misleading because bpe is also usually employed for the closely related 1,2-bis(4-pyridyl)ethane.
- [16] G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science*, **2002**, *298*, 1762.
- [17] S. M. Neville, B. Moubaraki, K. S. Murray, C. J. Kepert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2059; *Angew. Chem.*, **2007**, *119*, 2105.
- [18] S. M. Neville, G. J. Halder, K. W. Chapman, M. B. Duriska, B. Moubaraki, K. S. Murray, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 12106.
- [19] G. J. Halder, K. W. Chapman, S. M. Neville, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. F. Létard, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 17552.

- [20] S. M. Neville, G. J. Halder, K. W. Chapman, M. B. Duriska, P. D. Southon, J. D. Cashion, J. F. Létard, B. Moubaraki, K. S. Murray, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 2869.
- [21] N. Moliner, M. C. Muñoz, J. F. Létard, X. Solans, N. Menéndez, A. Goujon, F. Varret, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 5390.
- [22] a) N. Moliner, F. Lloret, J. A. Real, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **1999**, *35*, 343; b) S. Wöhlert, J. Boeckmann, M. Wriedt, C. Näther, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 6920; *Angew. Chem.*, **2011**, *123*, 7053.
- [23] The X-ray powder pattern of unloaded framework **1** displays characteristic peaks of the loaded framework **1@Guest** (see Figure S5 in the Supporting Information).
- [24] Crystallographic parameters: **1@2PhCHO**: LS state (T = 120 K): tetragonal P4/ncc, a = 15.3270(3), c = 15.5222(5) Å, V = 3646.43(2) Å<sup>3</sup>; **1@2PhNO<sub>2</sub>**: LS state (T = 120 K): tetragonal P4/ncc, a = 15.138(5), c = 15.820(5) Å, V = 3625.3(2) Å<sup>3</sup>; HS state (T = 300 K): tetragonal P4/ncc, a = 15.738(5), c = 15.995(5) Å, V = 3961.7(2) Å<sup>3</sup>; **1@2DMA·H<sub>2</sub>O**: LS state (T = 120 K): tetragonal P4/ncc, a = 15.2837(4), c = 15.6826(4) Å, V = 3663.33(2) Å<sup>3</sup>.
- [25] L. Liu, Q. X. Guo, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 3461.
- [26] K. Nakano, N. Suemura, K. Yoneda, S. Kawata, S. Kaizaki, *Dalton Trans.*, **2005**, 740.
- [27] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **2008**, *64*, 112.

## 2.8.- Supporting Information

Figure S1.- Typical crystalline sample of 1@Guest.

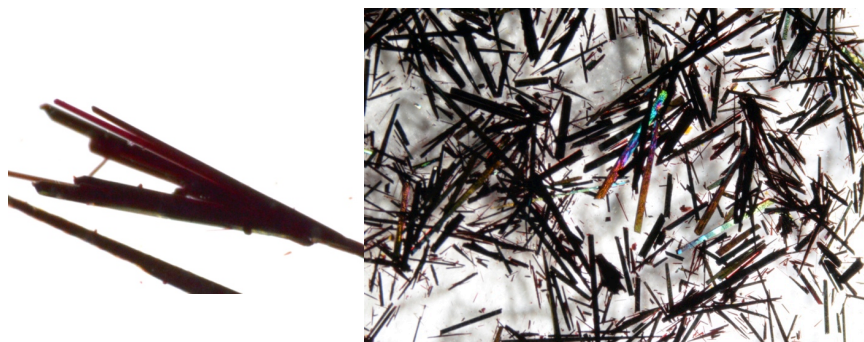
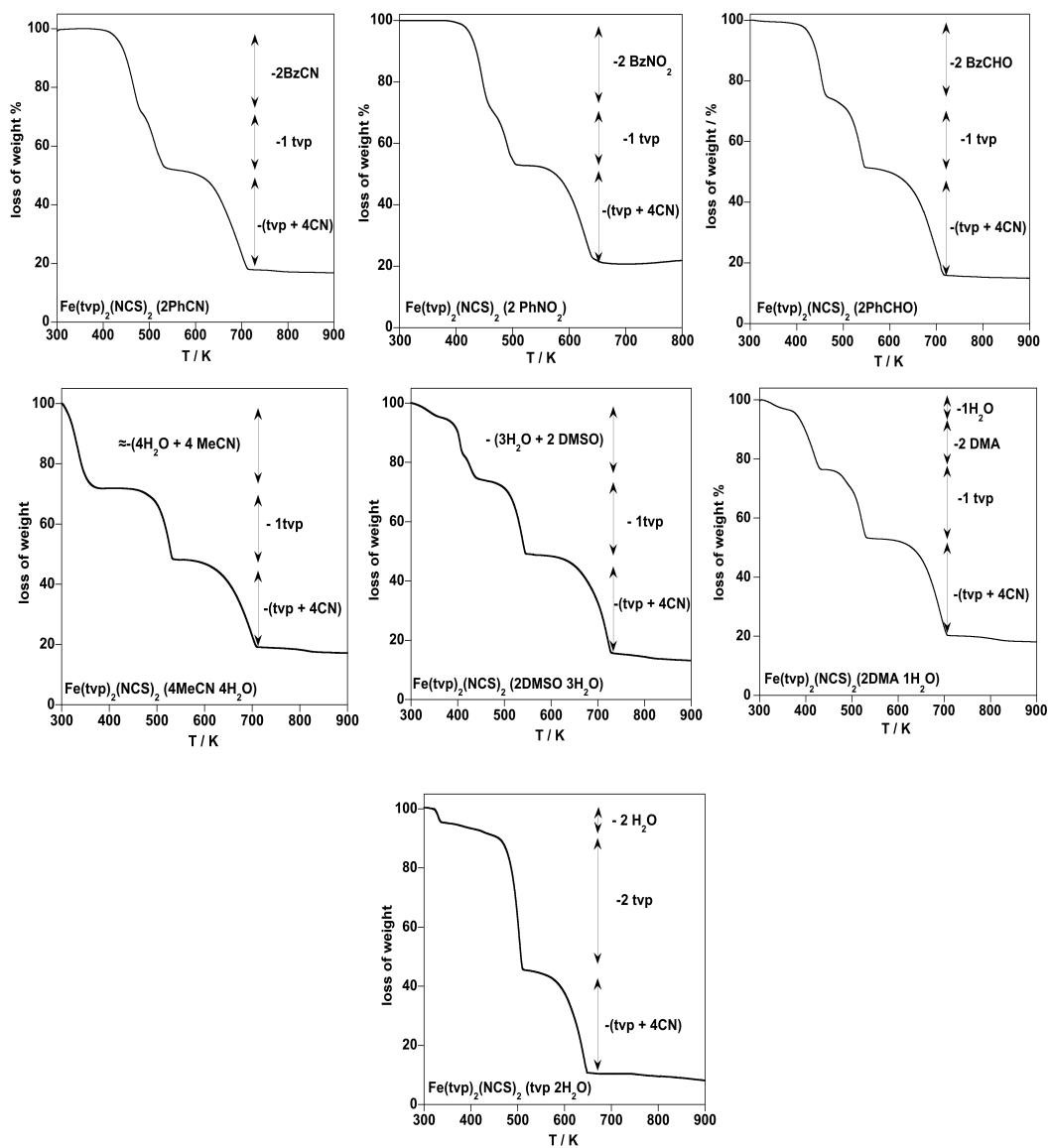


Table S1.- Thermal analysis of 1@Guest: temperature range (K), calculated and experimental weight loss (%).

Compound	Step 1	Step 2	Step 3 (Pyrolysis)
1@2PhCN %calcd, (%exptl)	390-482 K 27.8 [-2BzCN], (27.8)	482-584 K 24.5 [-1tvp], 21.4	584 K
1@PhNO <sub>2</sub> %calcd, (%exptl)	376-470 K 31.4 [-2BzNO <sub>2</sub> ], (29.0)	463-530 K 24.3 [-1tvp], 20	530 K
1@2PhCHO %calcd, (%exptl)	390-482 K 27.8 [-2BzCHO], (27.8)	482-580 K 24.3 [-1tvp], 23.1	580 K
1@4MeCN·4H <sub>2</sub> O %calcd, (%exptl)	300-380 K 30.55[-4MeCN·4H <sub>2</sub> O], (28.2)	445-537 K 23.56 [-1tvp], (23.3)	550 K
1@2DMSO·3H <sub>2</sub> O %calcd, (%exptl)	300-470 K 26.3 [-2DMSO·3H <sub>2</sub> O], (26.7)	470-545 K 25.0 [-1 tvp], 24.4	590 K
1@2DMA·H <sub>2</sub> O %calcd, (%exptl)	300-448 K 26.4 [-2DMA, 1H <sub>2</sub> O], 23.8	458-537 K 25.0 [-1 tvp], 23.5	580 K
1@tvp,2H <sub>2</sub> O %calcd, (%exptl)	320-340 K 4.8 [-2 H <sub>2</sub> O], (4.5)	340-520 K 48.2 [-1tvp], 45.0	520 K

Figure S2.- Thermal analysis of 1@Guest.



**Table S2.-** Crystal data for **1@Guest**.

	<b>1@2PhCN</b>		<b>1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O</b>	
	<b>120(2)</b>	<b>295(2)</b>	<b>120(2)</b>	<b>260(2)</b>
T (K)				
Empirical formula	C <sub>40</sub> H <sub>30</sub> FeN <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>30</sub> FeN <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>40</sub> FeN <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>40</sub> FeN <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
M <sub>r</sub>	742.69	742.69	772.73	772.73
Crystal system	Orthorhombic	Tetragonal	Orthorhombic	Tetragonal
Space group	<i>Pccn</i>	<i>P4/ncc</i>	<i>Pccn</i>	<i>P4/ncc</i>
a(Å)	14.388(5)	15.8412(8)	14.5337(12)	16.066(5)
b(Å)	15.918(5)	15.8412(8)	16.0115(15)	16.066(5)
c(Å)	15.735(5)	15.8384(14)	15.7172(17)	15.410(5)
V (Å <sup>3</sup> )	3604(2)	3974.5(5)	3657.5(6)	3978(3)
Z	4	4	4	4
ρ <sub>calc</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1.369	1.241	1.403	1.290
F(000)	1536	1536	1616	1616
μ (MoKα)(mm <sup>-1</sup> )	0.576	0.522	0.579	0.531
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.10x0.04x0.04	0.10x0.04x0.04	0.20x0.10x0.10	0.20x0.10x0.10
θ range (°)	2.951-28.716	3.150-30.671	3.181-29.924	2.932-30.032
Total no. of reflections	11700	18077	11625	17617
Unique reflections	3914 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0860]	2905 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0644]	4685 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0799]	2731 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0578]
Restraints / Parameters	0 / 232	122 / 146	49 / 243	15 / 129
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>F</i> <sub>0</sub> ), <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sub>0</sub> <sup>2</sup> )	0.0953, 0.2236	0.0613, 0.1689	0.0844, 0.1976	0.0515, 0.1365
[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	[2258]	[1390]	[2191]	[1396]
S	1.104	1.083	1.121	1.023
Δρ <sub>max,min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	1.257, -0.497	0.506, -0.371	0.784, -0.601	0.209, -0.300

$$R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}; w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP] \text{ where } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

Table S2 cont.- Crystal data for 1@Guest.

	1@2DMSO·3H <sub>2</sub> O		1@tvp·2H <sub>2</sub> O	
T (K)	110(2)	250(2)	173(2)	110(2)
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> FeN <sub>6</sub> O <sub>5</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> FeN <sub>6</sub> O <sub>5</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>34</sub> FeN <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>34</sub> FeN <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
M <sub>r</sub>	734.66	734.66	754.70	754.70
Crystal system	Tetragonal	Tetragonal	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	<i>P4/ncc</i>	<i>P4/ncc</i>	<i>Pnn2</i>	<i>Pnn2</i>
a(Å)	15.3653(8)	16.0502(6)	21.683(4)	22.6110(10)
b(Å)	15.3653(8)	16.0502(6)	21.645(4)	22.6110(10)
c(Å)	15.3785(8)	15.3213(10)	15.372(2)	15.3980(7)
V (Å <sup>3</sup> )	3630.7(4)	3946.9(4)	7214(2)	7872.3(8)
Z	4	4	8	8
ρ <sub>calc</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1.344	1.236	1.39	1.274
F(000)	1512	1512	3136	3136
μ(MoKα)mm <sup>-1</sup>	0.690	0.634	0.58	0.532
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.10x0.04x0.04	0.10x0.04x0.04	0.11x0.05x0.04	0.41x0.27x0.23
θ range (°)	2.651-32.466	2.538-32.438	2.484-24.999	2.645-32.228
Total no. of reflections	7294	18551	62729	83113
Unique reflections	2837 [R <sub>int</sub> = 0.1019]	3411 [R <sub>int</sub> = 0.2317]	10759 [R <sub>int</sub> = 0.2582]	24235 [R <sub>int</sub> = 0.0722]
Refined twin fractions			0.09(1), 0.26(8), 0.31(1)	0.111(2), 0.15(3), 0.287(2)
Twin laws			$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$ $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$ $\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	
Restraints / Parameters	71 / 162	83/162	902 / 948	420 / 948
R <sub>1</sub> (F <sub>o</sub> ), wR <sub>2</sub> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )	0.0837, 0.2168	0.0488, 0.1348	0.0656, 0.1225	0.0511, 0.1059
[I > 2σ(I)]	[1031]	[625]	[3143]	[7099]
S	0.954	0.649	0.802	0.806
Δρ <sub>max,min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	0.521, -0.635	0.308, -0.279	0.636, -0.727	0.679, -0.492

$$R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}; w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP] \text{ where } P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

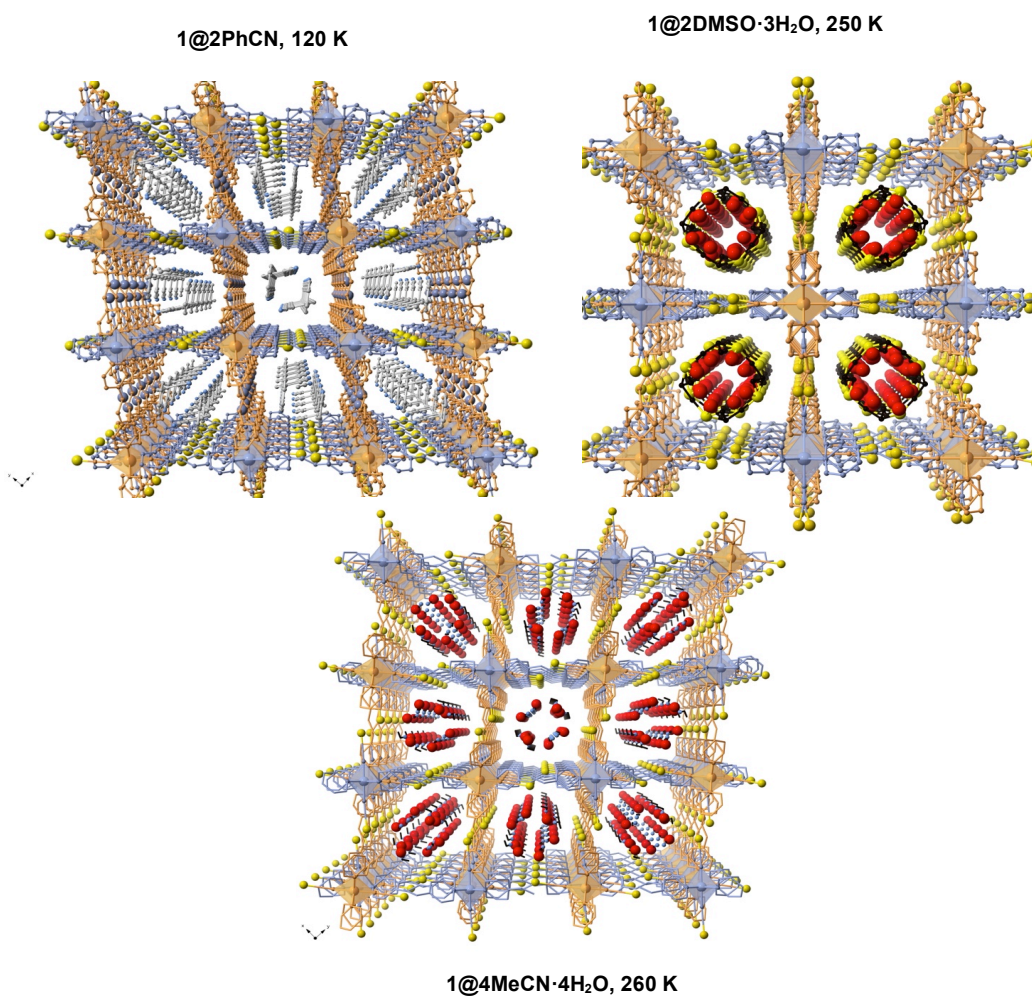
**Table S3.**- Selected bond lengths [Å] for **1@Guest**.

T / K	<b>1@2PhCN</b>		<b>1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O</b>		<b>1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O</b>		<b>1@tvp·2H<sub>2</sub>O</b>	
	<b>120</b>	<b>295</b>	<b>120</b>	<b>260</b>	<b>110</b>	<b>250</b>	<b>173</b>	<b>293</b>
Fe-N(1)	1.990(5)	2.217(2)	2.014(4)	2.216(2)	1.995(4)	2.208(2)		
Fe-N(2)	1.989(5)	2.094(4)	1.994(4)	2.117(4)	1.936(5)	2.100(4)		
Fe-N(3)	1.936(4)		1.948(4)					
Fe1-N(11)							2.01(2)	2.227(6)
Fe1-N(21)							1.93(2)	2.208(6)
Fe1-N(31)							1.94(2)	2.241(6)
Fe1-N(41)							1.98(3)	2.190(6)
Fe1-N(51)							2.01(2)	2.081(6)
Fe1-N(61)							1.963(19)	2.113(5)
Fe2-N(12)							1.99(2)	2.242(5)
Fe2-N(22)							2.02(2)	2.208(5)
Fe2-N(32)							2.02(2)	2.192(6)
Fe2-N(42)							1.99(3)	2.208(6)
Fe2-N(52)							1.905(14)	2.114(6)
Fe2-N(62)							1.920(16)	2.071(6)



**Table S4.**- Fe-*ttp*-Fe, distance through *ttp* ligand; angles and diagonals of the rhombus.

Compound	T/K	Fe- <i>ttp</i> -Fe / Å	Angle / °	Diagonal / Å
<b>1@2PhCN</b>	295	13.718	70.52, 109.48	22.403, 15.838
	120	13.331, 13.277	72.50, 107.81	21.457, 15.735
<b>1@2DMSO·3H<sub>2</sub>O</b>	250	13.693	68.038, 111.96	22.698, 15.321
	110	13.311	70.575, 109.425	21.730, 15.378
<b>1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O</b>	260	13.727	68.294, 111.706	22.721, 15.410
	120	13.349, 13.383	72.022, 108.196	21.624, 15.717
<b>1@<i>ttp</i>·2H<sub>2</sub>O</b>		Fe1 13.683	68.506; 111.483	22.611, 15.398
	293	Fe2 13.679	68.482, 111.431	22.611, 15.398
	173	Fe1 13.30	70.64, 109.30	21.68, 15.37
		Fe2 13.28	70.75, 109.21	21.64, 15.37

**Figure S3.**- Perspective views of the porous framework showing the channels loaded with guest molecules.

**Table S5.-** Intermolecular contacts (Å) for **1@Guest**.

**1@tvp-2H<sub>2</sub>O (T = 293 K)**

*Hydrogen bonds*

O1w H1w1 O4w	2.894(11) Å
O1w H2w1 N4 <sup>i</sup>	2.681(14) Å
O2w H1w2 N1 <sup>ii</sup>	2.937(13) Å
O2w H2w2 O3w <sup>iii</sup>	2.983(11) Å
O3w H1w3 N2	2.927(12) Å
O3w H2w3 O2w <sup>iv</sup>	2.822(11) Å
O4w H1w4 N3 <sup>v</sup>	2.876(13) Å
O4w H2w4 O1w <sup>v</sup>	2.927(10) Å

Symmetry codes: i)  $x, y, -1+z$ . ii)  $1/2-x, -1/2+y, 1/2+z$ . iii)  $1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$ . iv)  $1/2-x, 1/2+y, 1/2+z$ . v)  $1-x, 1-y, z$ .

*$\pi$ - $\pi$  interactions\**

C12...C14 <sup>i</sup>	3.623(18) Å
C14...C12 <sup>i</sup>	3.623(18) Å
C33...C33 <sup>ii</sup>	3.694(16) Å
C36...C36 <sup>ii</sup>	3.573(16) Å
C43...C43 <sup>ii</sup>	3.63(2) Å

Symmetry codes: i)  $-x, 1-y, z$ . ii)  $1-x, 1-y, z$ .

**1@tvp-2H<sub>2</sub>O (T = 173 K)**

*Hydrogen bonds*

O1w H1w1 O4w	2.85(3) Å
O1w H2w1 N4 <sup>i</sup>	2.83(3) Å
O2w H1w2 N1 <sup>ii</sup>	2.90(2) Å
O2w H2w2 O3w <sup>iii</sup>	2.84(2) Å
O3w H1w3 N2	2.92(3) Å
O3w H2w3 O2w <sup>iv</sup>	2.78(3) Å
O4w H1w4 N3 <sup>v</sup>	2.92(3) Å
O4w H2w4 O1w <sup>v</sup>	2.88(3) Å

Symmetry codes: i)  $x, y, -1+z$ . ii)  $1/2-x, -1/2+y, 1/2+z$ . iii)  $1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$ . iv)  $1/2-x, 1/2+y, 1/2+z$ . v)  $1-x, 1-y, z$ .

*$\pi$ - $\pi$  interactions*

C11...C14 <sup>i</sup>	3.62(4) Å
C12...C14 <sup>i</sup>	3.60(4) Å
C13...C13 <sup>i</sup>	3.51(4) Å
C14...C11 <sup>i</sup>	3.62(4) Å
C14...C12 <sup>i</sup>	3.60(4) Å
C15...C15 <sup>i</sup>	3.65(4) Å
C16...C16 <sup>i</sup>	3.47(4) Å
C26...C26 <sup>i</sup>	3.60(4) Å
C33...C33 <sup>ii</sup>	3.51(5) Å
C36...C36 <sup>ii</sup>	3.50(5) Å
C36...C46 <sup>ii</sup>	3.69(5) Å
C43...C43 <sup>ii</sup>	3.56(5) Å

C46...C36<sup>ii</sup> 3.69(5) Å  
 C46...C46<sup>ii</sup> 3.62(6) Å  
 Symmetry codes: i) -x, 1-y, z. ii) 1-x, 1-y, z.

**1@2PhCN (T = 120 K)***Guest...Guest ( $\pi$ - $\pi$  interactions)\**

C14...C17<sup>i</sup> 3.666(11) Å  
 C14...C18<sup>i</sup> 3.696(12) Å  
 C15...C15<sup>i</sup> 3.470(14) Å  
 C15...C16<sup>i</sup> 3.512(14) Å  
 C19...C19<sup>i</sup> 3.547(11) Å

Symmetry codes: i) 3/2-x, 3/2-y, z. ii) 1+x, 3/2-y, -1/2+z.

*Guest...Framework*

C15...C6<sup>i</sup> 3.679(12) Å  
 C16...C4<sup>i</sup> 3.551(12) Å  
 C17...C4<sup>i</sup> 3.582(10) Å

Symmetry codes: i) 1/2+x, 1/2+y, 1-z.

**1@2PhCN (T = 295 K)***Guest...Framework\**

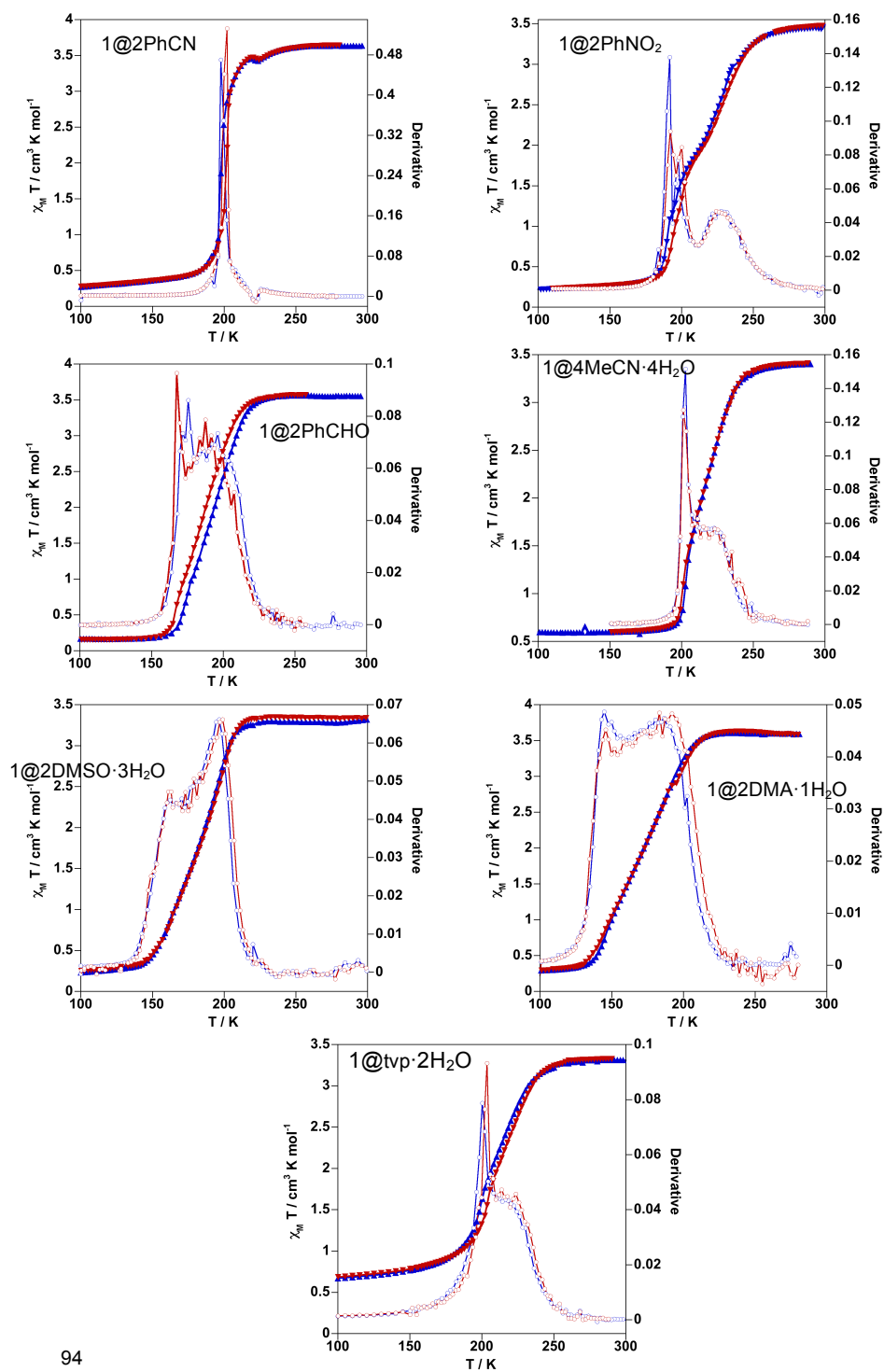
C16...C2<sup>i</sup> 3.68(2) Å  
 C16...C6<sup>i</sup> 3.57(3) Å  
 C17...C2<sup>i</sup> 3.67(3) Å

Symmetry codes: i) -y, 1-x, 1/2-z.

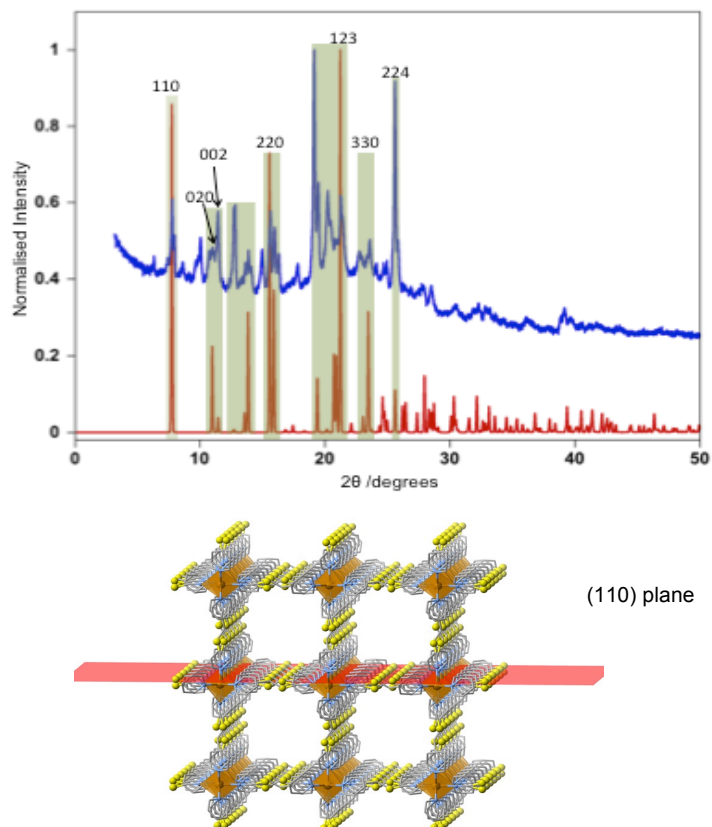
Centroid...Centroid  $\approx$  3.785 Å

*\*only considered distances smaller than the sum of the C...C or C...S van der Waals radii (ca. 3.70 Å)*

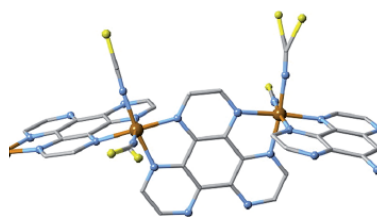
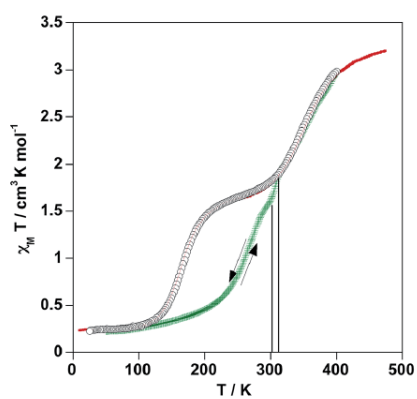
Figure S4.- Overlay of the  $\chi_M T$  and  $\partial(\chi_M T)/\partial T$  versus T for 1@Guest.



**Figure S5.** Comparison of the experimental X-Ray powder pattern of the guest-free  $[\text{Fe}(\text{tp})_2(\text{NCS})_2]$  and calculated from the single crystal structure of  $[\text{Fe}(\text{tp})_2(\text{NCS})_2]@4\text{MeCN}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  at 260 K.



## CAPÍTULO 3



**Two-step spin crossover behaviour in the chiral one-dimensional coordination polymer  $[\text{Fe}(\text{HAT})(\text{NCS})_2]_\infty$**

REVISTA: RSC Advances

ÍNDICE DE IMPACTO: 3.84

## CAPÍTULO 3

### Two-step spin crossover behaviour in the chiral one-dimensional coordination polymer $[\text{Fe}(\text{HAT})(\text{NCS})_2]_{\infty}$

#### 3.1.- Abstract

Solvated and unsolvated forms of the complex  $[\text{Fe}(\text{HAT})(\text{NCS})_2]_{\infty} \cdot (n\text{MeOH})$  (**1**) ( $n = 1.5, 0$ ; HAT = 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene) were prepared. The structure of **1**·(**1.5MeOH**), measured at 120 K, showed that this system crystallizes in the homochiral  $P4_3$  tetragonal space group. The solid is constituted of stacks of one-dimensional coordination polymers running along c-axis. All the  $\text{Fe}^{\text{II}}$  centres have the same  $\Lambda$  or  $\Delta$  conformation and are in the LS state at 120 K. In the range of temperatures 10-300 K the magnetic properties of **1**·(**1.5MeOH**) shows the occurrence of reversible spin crossover behaviour. However, above ca. 310 K complete desolvation of **1**·(**1.5MeOH**) to give **1** was observed from crystal structure analysis, magnetic behaviour and thermal analysis. Compound **1** displays a two-step spin crossover behaviour characterised by a plateau 60 K wide. Simulation of the two-step behaviour in the frame of the regular solutions theory afforded, respectively, the critical temperatures ( $T_{c_i}$ ), the interaction parameters ( $\Gamma_i$ ), and the enthalpy ( $\Delta H_i$ ) and entropy ( $\Delta S_i$ ) variations for steps  $i = 1$  and  $2$ :  $T_{c1}(T_{c2}) = 172$  (358) K,  $\Gamma_1(\Gamma_2) = 1.6$  (3.0)  $\text{kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_1(\Delta H_2) = 5.7$  (18.3)  $\text{kJ mol}^{-1}$  and  $\Delta S_1(\Delta S_2) = 33.4$  (51.0)  $\text{J K mol}^{-1}$ .

#### 3.2.- Introduction

$\text{Fe}^{\text{II}}$  spin crossover (SCO) complexes switch between the high ( $S = 2$ , HS) and low ( $S = 0$ , LS) spin states in response to external stimuli such as temperature, pressure, light and analytes. This spin state switch involves an internal electron transfer between the  $e_g$  and  $t_{2g}$  orbitals of the  $\text{Fe}^{\text{II}}$  and simultaneous changes in magnetic, optical, dielectric and structural properties.<sup>[1]</sup>

These appealing intrinsic properties confer to the SCO phenomenon a multidisciplinary character. For example, the search for strong cooperative SCO transitions has inspired chemists the synthesis of a great variety of SCO complexes of

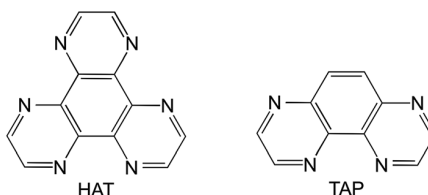
different dimensionalities ranging from discrete zero-dimensional to three-dimensional coordination polymers.<sup>[1,2]</sup> Rationalization of the cooperative nature of the SCO has resulted to be for physicists an excellent platform to test general theories for phase transitions.<sup>[3]</sup> The search for new functional materials has prompted to investigate synergies between thermo-, piezo-, and/or photo-induced SCO behaviour and other interesting phenomena, i.e. magnetic coupling,<sup>[4]</sup> magnetic ordering,<sup>[5]</sup> electrical conductivity,<sup>[6]</sup> luminescence,<sup>[7]</sup> porosity (host-guest chemistry),<sup>[8]</sup> melting (i.e. liquid crystals),<sup>[9]</sup> etc. Most of this work has created application expectancies in the area of sensors and memory devices and have motivated in the past years important activity about processing of SCO Fe<sup>II</sup> materials at micro-, nano- and molecular scales.<sup>[10]</sup>

In this context, we have decided to explore the possibilities of the ligand 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene (HAT) in the synthesis of new Fe<sup>II</sup> SCO complexes. HAT (Scheme 1) is an appealing highly symmetric tris-chelate bidentate ligand that can afford discrete trinuclear species and one-, two- and three-dimensional coordination polymers.<sup>[11]</sup> Nevertheless, a relative small number of complexes with first-row transition metal ions have been reported until now. Likely, the inherent difficulties associated with several-steps low yield synthetic route together with low solubility are the main reasons that explain this situation. As far as we know, only five works dealing with magnetically relevant M<sup>II</sup> = Fe<sup>[12]</sup>, Co<sup>[13]</sup> and Cu<sup>[14]</sup> complexes have been reported. In these cases, HAT acts as a tris-bidentate or bis-bidentate chelate and the coordination sphere of M<sup>II</sup> is completed with ancillary weak-field ligands (H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, etc.) giving trinuclear [M<sup>II</sup><sub>3</sub>HAT] or binuclear [M<sup>II</sup><sub>2</sub>HAT] species, which in some instances are connected by the ancillary ligands affording infinite chains. The magnetic coupling through HAT ligand has been demonstrated to be quite small.

Similarly to o-phenanthroline (phen) or 2,2'-bipyridine (2,2'-bpy) ligands, the  $\alpha$ -diimine functions of HAT generate medium-strong ligand field strength in the Fe<sup>II</sup> coordination sphere. Thus, combining the Fe<sup>II</sup>-HAT system with more appropriate ancillary ligands like NCS<sup>-</sup> could potentially afford polynuclear and polymeric SCO complexes. This is supported by the related SCO complex [Fe(TAP)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>·CH<sub>3</sub>CN where TAP is 1,4,5,8-tetraazaphenanthrene, which could formally be described as a fragment of the HAT ligand (see Scheme 1).<sup>[15]</sup>



Here we describe the synthesis, crystal structure and magnetic behaviour of the chiral one-dimensional coordination polymer  $[\text{Fe}(\text{HAT})(\text{NCS})_2] \cdot 1.5\text{CH}_3\text{OH}$  [**1**·(**1.5MeOH**)] and its desolvated derivative (**1**), which represent the first examples of SCO in the FeII-HAT system.



**Scheme 1.**- Representation of HAT and TAP ligands.

### 3.3.- Results and discussion

#### 3.3.1.- Synthesis

**1**·(**1.5MeOH**) was synthesised as dark-blue (almost black) needles by slow diffusion methods in a mixture of dichloromethane/methanol. The chemical formula of **1**·(**1.5MeOH**) was established from single crystal X-ray diffraction and thermogravimetric analysis. Consistently with the X-ray structure and the magnetic behaviour, the thermogravigram of **1**·(**1.5MeOH**) showed desorption of 1.5 molecules of methanol in the temperature interval 305-380 K (see Figure S1). The resulting desolvated compound **1** showed remarkable thermal stability in the temperature interval 380-580 K. Elemental chemical analysis confirmed the chemical formula of **1**.

#### 3.3.2.- Crystal structure of **1**·(**1.5MeOH**)

Due to loss of solvent molecules at about 300 K, the crystal structure of **1**·(**1.5MeOH**) was measured only at 120 K. It crystallizes in the chiral  $P4_3$  tetragonal space group. A selection of crystal data and bond lengths and angles of the coordination core  $[\text{FeN}_8]$  are gathered in Tables 1 and 2, respectively. Figure 1a shows an ORTEP representation of the asymmetric unit together with the atom numbering. The  $\text{Fe}^{\text{II}}$  is surrounded by two crystallographically equivalent HAT ligands and two crystallographically distinct  $\text{NCS}^-$ , which adopt a cis conformation and define a  $[\text{FeN}_6]$

distorted octahedral site. The Fe-N bond lengths are in the range 1.940(6)-2.015(5) Å. The sum of the deviations from the ideal octahedron of the 12 “cis” N-Fe-N angles  $\Sigma = (\sum_{i=1}^{12} |\theta_i - 90|)$  shows that the coordination centre is slightly distorted with  $\Sigma$  value equal to 33°, while the average of the trigonal distortion angle is  $(\Phi = \sum_{i=1}^{24} (|\phi_i - 60|)/24)$  defined by superposition of two opposite triangles of the octahedron has been estimated to be 3.53°. Comparison of these values with those observed for related SCO complexes<sup>[16]</sup> (see Table 3) and the observed Fe-N bond lengths indicate that **1·(1.5MeOH)** is in the LS state at 120 K.

The Fe-NCS linkages, Fe-N(5)-C(13) = 175.9(7)° and Fe-N(6)-C(14) = 171.1(18)° are slightly bent. The thiocyanate group N(5)-C(13)-S(1) is essentially linear (178.8(11)°), in contrast to the other thiocyanate (N(6)-C(14)-S(2)) whose sulphur atom was found to be strongly disordered and had to be modelled in two positions.

**Table 1.-** Crystal data of compound **1·(1.5MeOH)** (T = 120 K)<sup>a</sup>.

Empirical formula	C <sub>15.5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>1.5</sub> N <sub>8</sub> S <sub>2</sub> Fe
Mr	454.30
Crystal system	Tetragonal
Space group	P4 <sub>3</sub>
a (Å)	8.5067(4)
c (Å)	26.288(2)
V (Å <sup>3</sup> )	1902.3(2)
Z	4
D <sub>c</sub> (mg cm <sup>-3</sup> )	1.586
F (000)	924
μ (Mo-Kα) (mm <sup>-1</sup> )	1.040
Crystal size (mm)	0.06 X 0.06 X 0.15
Temperature (K)	120(1)
No. of total reflections	3520
No. of reflections [I > 2σ(I)]	3062
R1 [I > 2σ(I)]	0.0645
R1 [all data]	0.0753
S	0.0942

<sup>a</sup>R1 =  $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ; wR =  $[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$  w =  $1/[\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP]$  where P =  $(F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ; m = 0.1689; n = 16.9868.

The HAT ligand acts as a bis-bidentate ligand through the α-diimine moieties N(1)-C(2)-C(3)-N(2) and N(3)-C(10)-C(11)-N(4) defining infinite chains generated by a four-fold helicoidal axis sited along c-direction (Figure 1b). Given the lack of inversion

symmetry in the crystal all chains turn in the same direction rendering chirality to the crystal. The separation between the Fe<sup>II</sup> ions through HAT is 6.737(2) Å.

Figure 2 displays the crystal packing represented by four chains running along *c*-direction. Equivalent Fe<sup>II</sup> atoms of adjacent chains are separated by  $a = b = 8.5067(4)$  Å. No relevant short contacts (smaller than the sum of the corresponding van der Waals radii) were found between adjacent chains. The particular disposition of the chains defines a channel in the middle of the unit cell where two crystallographically distinct MeOH molecules are located (with occupancies 1 and 0.5 for H<sub>3</sub>C(15)-O(1)-H and H<sub>3</sub>C(16)-O(2)-H, respectively). Short contacts (C⋯O, C⋯C and C⋯S), smaller than the sum of the van der Waals radii (ca. 3.25, 3.70 and 3.70 Å, respectively), are observed between the methanol molecule H<sub>3</sub>C(15)-O(1)-H and the moieties [N(1)C(1)C(2)C(11)C(12)N(4)], [N(1)C(1)C(2)C(11)C(12)N(4)] and N(6)-C(14)-N(2,2A): O(1)⋯C(12)<sup>i</sup> = 3.193(8) Å and O(1)⋯C(1)<sup>ii</sup> = 3.124(9) Å, O(1)⋯C(7)<sup>i</sup> = 3.144(10) Å, C(15)⋯C(7)<sup>i</sup> = 3.52(2) Å, C(15)⋯C(14)<sup>ii</sup> = 3.64(2) Å (*i* = -*y*, *x* + 1, *z* - 1/4; *ii* = *x* - 1, *y*, *z*). The thermally disordered methanol molecule H<sub>3</sub>C(16)-O(2)-H is more weakly fastened to the chains, only two contacts are observed: C(16)⋯C(4) = 3.70(2) Å, C(16)⋯C(5) = 3.71(2) Å and C(16)⋯C(9) = 3.60(2) Å.

**Table 2.-** Selected bond lengths [Å] and angles [°] for **1·(1.5MeOH)** (T = 120 K).

Fe–N(1)	1.993(6)
Fe–N(2)	2.005(5)
Fe–N(3)	2.015(5)
Fe–N(4)	1.980(6)
Fe–N(5)	1.946(5)
Fe–N(6)	1.940(6)
N(1)–Fe–N(2)	82.6(2)
N(1)–Fe–N(3)	93.3(2)
N(1)–Fe–N(4)	176.2(2)
N(1)–Fe–N(5)	90.8(2)
N(1)–Fe–N(6)	91.9(2)
N(2)–Fe–N(3)	88.9(2)
N(2)–Fe–N(4)	96.2(2)
N(2)–Fe–N(5)	173.0(3)
N(2)–Fe–N(6)	91.4(2)
N(3)–Fe–N(4)	88.9(2)

**Table 2.** - Selected bond lengths [Å] and angles [°] for **1·(1.5MeOH)** (T = 120 K) (continued).

N(3)–Fe–N(5)	89.2(2)
N(3)–Fe–N(6)	174.8(2)
N(4)–Fe–N(5)	90.2(2)
N(4)–Fe–N(6)	91.8(2)
N(5)–Fe–N(6)	91.1(3)

### 3.3.3.- Magnetic properties

The magnetic properties are shown in Figure 3 in the form of the product  $\chi_M T$  versus T ( $\chi_M$  is the molar magnetic susceptibility and T is temperature). The  $\chi_M T$  product of freshly prepared **1·(1.5MeOH)** crystals is about 1.59 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> a value which denotes the occurrence of ca. 50:50 population of the LS and HS spin states at 300 K.  $\chi_M T$  decreases on cooling down to 50 K to reach a value of 0.20 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> and suggests practically complete transformation of the HS Fe<sup>II</sup> centres to the LS state. The  $\chi_M T$  vs. T curve perfectly matches the cooling mode upon heating up to 300 K indicating that no thermal hysteresis is present. In the temperature range 306-312 K the slope of the  $\chi_M T$  vs. T plot increases noticeably and decreases again in the temperature range 312-400 K. Consistently with the thermogravimetric analysis, this increase of  $\chi_M T$  has been associated with the loss of the methanol molecules to give **1**. At 400 K the  $\chi_M T$  value is ca. 3 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> indicating that the SCO is not completed at this temperature. Afterwards, the magnetic behaviour of **1** was successively recorded cooling from 400 K down to 10 K. In the temperature range 400-312 K,  $\chi_M T$  matches reasonably well the previous heating, but notably differs at lower temperatures showing the occurrence of a two-step transition characterised by a plateau ca. 60 K wide in the interval 285-225 K. This magnetic behaviour was repeated three cycles obtaining reproducible data (see Figure S2).

Assuming that the two-step transition is the result of two independent one-step events, we have simulated the experimental data using the regular solution model proposed by Slichter-Drickamer:<sup>[17]</sup>

$$\ln\left[\frac{1-Y_{HSi}}{Y_{HSi}}\right] = \frac{\Delta H_i + \Gamma_i(1-2Y_{HSi})}{RT} - \frac{\Delta S_i}{R}, \quad i = 1, 2 \quad (1)$$

where  $\gamma_{HSi}$  is the HS molar fraction,  $\Delta H_i$  and  $\Delta S_i$  are, respectively, the enthalpy and entropy variations during the SCO,  $\Gamma_i$  represents the interaction energy between molecules (cooperativity) of the step  $i$  and  $R$  is the ideal gas constant. The quantity  $\gamma_{HSi}$  can be expressed as a function of the  $\chi_{MT}$  product as follows:

$$\gamma_{HS} = \frac{(\chi_{MT})_{mi} - (\chi_{MT})_{LSi}}{(\chi_{MT})_{HSi} - (\chi_{MT})_{LSi}} \quad (2)$$

where  $(\chi_{MT})_{mi}$  represents the  $\chi_{MT}$  value in the temperature interval 0-260 K for step 1 and 260-475 K for step 2,  $(\chi_{MT})_{HSi}$  and  $(\chi_{MT})_{LSi}$  represent the  $\chi_{MT}$  values for 100% populated HS and LS species for each step.  $(\chi_{MT})_{LS1}$  has been considered equal to  $0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  while  $(\chi_{MT})_{LS2} = (\chi_{MT})_{HS1} = 1/2(\chi_{MT})_{HS2}$ . The experimental data has been simulated using  $T_{ci}$  ( $= \Delta H_i/\Delta S_i$ ),  $\Delta S_i$  and  $\Gamma_i$  as adjustable parameters.  $T_{ci}$  represents the equilibrium temperature at which  $\gamma_{LSi} = \gamma_{HSi} = 0.5$  where the Gibbs free energy  $\Delta G_i = 0$ . As can be seen in Figure 3 experimental (open circles) and calculated (red line)  $\chi_{MT}$  vs.  $T$  plots agree satisfactorily for  $T_{c1}(T_{c2}) = 172$  (358) K,  $\Gamma_1(\Gamma_2) = 1.6$  (3.0)  $\text{kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_1(\Delta S_2) = 33.4$  (51.0)  $\text{J K mol}^{-1}$ ,  $(\chi_{MT})_{HS1}((\chi_{MT})_{HS2}) = 1.7$  (3.4)  $\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . The calculated  $\Delta H_1$  and  $\Delta H_2$  values are 5.7 and 18.3  $\text{kJ mol}^{-1}$ , respectively. The total  $\Delta S_T$  and  $\Delta H_T$  variations, 84.4  $\text{J K mol}^{-1}$  and 24  $\text{kJ mol}^{-1}$  respectively, are reasonable taking into account the high  $T_{c2}$  value.<sup>[18]</sup> In the frame of the mean field theory here employed, the cooperativeness, expressed as  $C_i = \Gamma_i/2RT_{ci}$ , shows that both steps have essentially the same small cooperative nature ( $C_1 = 0.6$  and  $C_2 = 0.5$ ).

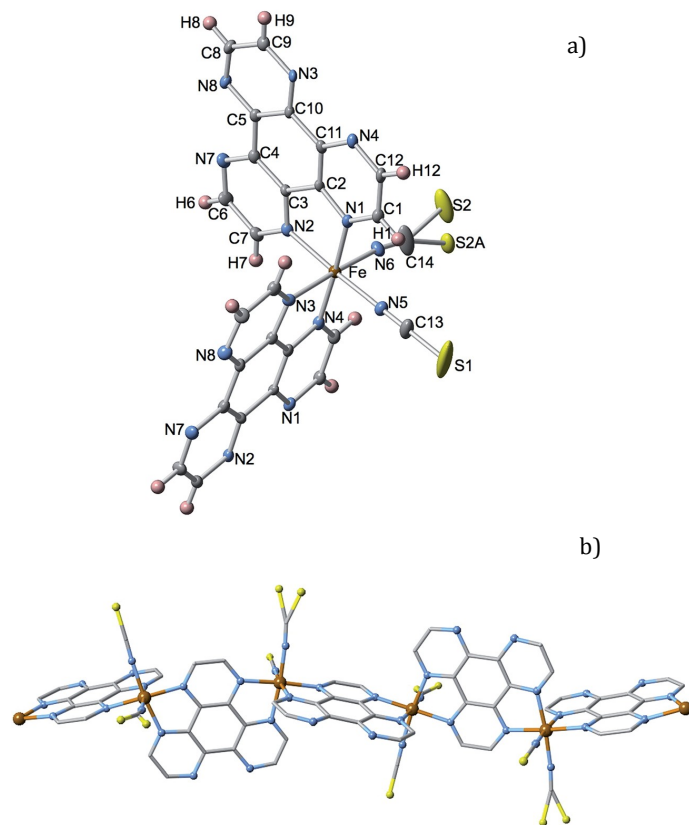
### 3.4.- Discussion

The coordination mode of the discrete  $[\text{Fe}(\text{HAT})_2(\text{NCS})_2]$  moiety in **1**·(1.5MeOH) is similar to that observed for related mononuclear  $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2]$  species where L is a bidentate  $\alpha$ -diimine ligand of the type phen,<sup>[16a]</sup> 2,2'-bipy,<sup>[16d]</sup> btz (2,2'-bi-4,5-dihydrothiazine),<sup>[16b]</sup> bt (bithiazoline, polymorph A)<sup>[16e]</sup> or the closely related TAP ligand<sup>[15]</sup> (see Scheme 1). In all these examples the ligands coordinate the  $\text{Fe}^{\text{II}}$  in a cis configuration. The average Fe-N bond length of **1**·(1.5MeOH), equal to 1.980 Å at 120 K, compares well with that found for the mononuclear complexes with L = 2,2'-bipy (1.959 Å, 100 K), phen (1.992 Å, 130 K), btz (1.965 Å, 130 K), bt (1.951 Å, 150 K) and TAP

(1.967 Å, 135 K) and is consistent with the LS state of the Fe<sup>II</sup> centre. A similar conclusion can be inferred from the angular distortion values of the [FeN<sub>6</sub>] octahedron  $\Sigma$  and  $\Phi$  (see Table 3). The major difference between these monomeric complexes and **1**·(1.5MeOH) is the 1D polymeric nature of the latter with the Fe<sup>II</sup> ions linked through the rigid ligand HAT within a chain. This rigidity could be, in part, responsible for the stronger ligand field felt by the Fe<sup>II</sup> centres and hence of the high average T<sub>c</sub> value, ca. 300 K, observed for the SCO **1**·(1.5MeOH) compared to that of the aforementioned monomeric compounds [L = TAP (165 K), phen (174 K), bt (180 K), 2,2'-bipy (215 K), btz (227 K)]. It is particularly relevant the large difference of T<sub>c</sub> values observed for the complexes **1**·(1.5MeOH) and [Fe(TAP)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>CN (solvate A), despite the close similarities between the HAT and TAP ligands. However, it is well known that the crystal packing also plays an important role in the modulation of the ligand field. For example, in contrast to solvate A the solvate B [Fe(TAP)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]·1/2CH<sub>3</sub>CN crystallizes in a different space group where the Fe<sup>II</sup> is much more distorted ( $\Sigma = 86^\circ$  and  $\Phi = 15.8^\circ$ ) and consequently solvate B is HS at all temperatures. A similar example is illustrated by the two polymorphs of [Fe(bt)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]. Polymorph A undergoes SCO while polymorph B with a much more distorted Fe<sup>II</sup> geometry ( $\Sigma = 85^\circ$  and  $\Phi = 14.7^\circ$ ) is HS. Note the particularly large  $\Phi$  values exhibited by the HS species in the last two cases (see Table 3).

Attempts to obtain single crystal data of **1**·(1.5MeOH) at 290-300 K resulted unfruitful due to deterioration of the crystals most likely due to the loss of the MeOH molecules. Indeed, above ca. 310 K, **1**·(1.5MeOH) irreversibly loses the solvent molecules suffering drastic structural changes, which presumably involve a closer packing of the chains. This transformation deteriorates the quality of the crystals of the unsolvate compound **1** preventing any single crystal analysis. The partial loss of crystallinity of the resulting microcrystalline powder of **1** makes very difficult indexation of the powder X-ray diffraction (PXRD) data (see Figure S3). However, based on the obtained values of  $\Delta H_i$  and T<sub>ci</sub>, the two-step SCO behaviour clearly suggests the presence of two crystallographically different Fe<sup>II</sup> sites, which feel notably different ligand field strengths. Consistently, the IR spectrum of **1** at 300 K where the HS-LS population is ca. 56-44% (upper limit of the plateau) shows the presence of the characteristic CN stretching modes of the SCN<sup>-</sup> group in the LS state [ $\nu(\text{CN})_{\text{LS}} = 2122$  and  $2112 \text{ cm}^{-1}$ ] and the HS state [ $\nu(\text{CN})_{\text{HS}} = 2080$  and  $2046 \text{ cm}^{-1}$ ] (see Figure S4).<sup>[19]</sup>

Despite two-step SCO in Fe<sup>II</sup> and Fe<sup>III</sup> complexes is still considered a rare event, nowadays there is at least ca. 46 systems crystallographically characterised ranging from discrete mononuclear,<sup>[20]</sup> dinuclear,<sup>[21]</sup> and tetranuclear<sup>[22]</sup> species to one-,<sup>[23]</sup> two-<sup>[18,24]</sup> and three-dimensional<sup>[25]</sup> coordination polymers. In general the singular step is constituted of an ordered LS-HS state for symmetrical transitions but have also been described some unsymmetrical transitions with ordered LS-LS-HS<sup>[20e]</sup> or HS-HS-LS<sup>[24e]</sup> states. For a relatively small fraction of these examples (8 of 46) the spin state of the step could not be directly substantiated from direct crystallographic analysis but the presence of the LS-HS state could be confirmed from a combination of Mössbauer spectroscopy in presence of strong magnetic field, Raman spectroscopy, single crystal X-ray diffraction and LIESST effect in one case<sup>[21a-e]</sup> or simply zero-field Mössbauer spectroscopy in another example.<sup>[21]</sup> No observation in these cases of an intermediate ordered state may be related to the occurrence of positional disorder, thermal motion in the crystal or other causes. It is pertinent to mention here the two-step spin crossover behaviour observed in {Fe(pmd)[Ag(CN)<sub>2</sub>][Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>]} (pmd = pyrimidine) because it illustrates an uncommon example where both ordered and disordered events are observed in the same crystal. This compound is constituted of three crystallographically different Fe-pmd-Fe infinite chains interconnected through the bridges [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> and [Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. The chains contain different Fe<sup>II</sup> distinguishable sites Fe(A)-pmd-Fe(B), Fe(C)-pmd-Fe(D), and Fe(E)-pmd-Fe(E). The two-step transition could be monitored from the variation of the Fe-N bond lengths. In the intermediate plateau the chains Fe(A)-pmd-Fe(B) and Fe(C)-pmd-Fe(D) show perfectly ordered HS-LS-HS-LS states while the crystallographic analysis of chain Fe(E)-pmd-Fe(E) can only afford an average of HS and LS sites.<sup>[25b]</sup> Despite this, it is reasonable to infer that in the latter chain the ordered HS-LS-HS-LS state must also exist. It should be also stressed that the presence of one or several different Fe<sup>II</sup> sites is not necessary condition to observe, respectively, a single or a multi-step SCO behaviour.



**Figure 1.-** ORTEP representation of the coordination site (thermal ellipsoids are represented at 30% probability) (a) and fragment of the chain (b) of **1·(1.5MeOH)**. The sulphur atom of the NCS<sup>-</sup> anion is disordered and has been solved in two positions.

For example, the former case is illustrated by the paradigmatic mononuclear compound [Fe(pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>·EtOH (pic = picolylamine) which only has one type of Fe<sup>II</sup> in the HS and LS phase but appear two Fe<sup>II</sup> sites in the intermediate phase.<sup>[20a]</sup> In contrast, the one-dimensional compound {Fe(aqin)<sub>2</sub>[N(CN)<sub>2</sub>]}(ClO<sub>4</sub>)·MeOH (aqin = 8-aminoquinoline) characterised by the presence of two crystallographically different Fe<sup>II</sup> ions essentially displays only a single step SCO behaviour.<sup>[26]</sup> Based on most of the examples described so far, it is sensible to suggest that the two step SCO behaviour observed for compound **1** takes place through an intermediate ordered state where the HS and LS state are



alternated. However, this could only be substantiated by means of an analysis of sufficiently good crystallographic data.

**Table 3.-** Sum of the deviation from 90° of the 12 N-Fe-N angles ( $\Sigma^\circ$ ) and average trigonal distortion angle ( $\Phi^\circ$ ) for related compounds (see text).

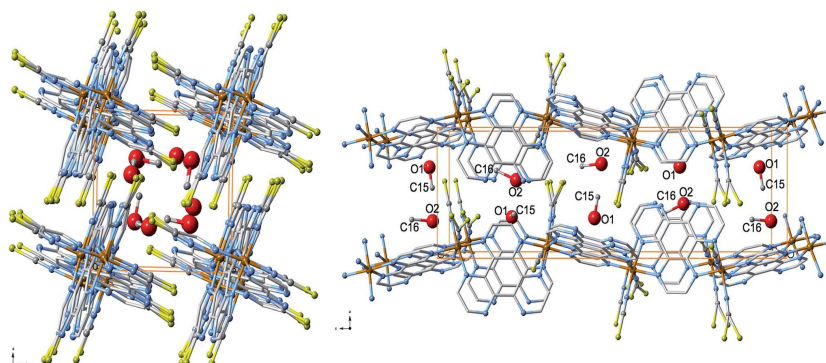
Compound	$\Phi$		$\Sigma$	
	HS	LS	HS	LS
Fe(phen) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> (ref. 16a)				
Fe(btz) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> (ref. 16b)	4.9	7.4	49	83
Fe(TAP) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> CN <sup>16c</sup>	2.8	5.9	37	80
Fe(2,2'-bpy) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> (ref. 16d)	4.8	8.7	46	65
<sup>a</sup> Fe(bt) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> (ref. 16e)	5.5	9.6	79	53
Fe(PM-PeA) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> (ref. 16f)	4.2	8.2	56	85
Fe(HAT) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ·1.5CH <sub>3</sub> OH	3.5		33	

<sup>a</sup>Polymorph A.

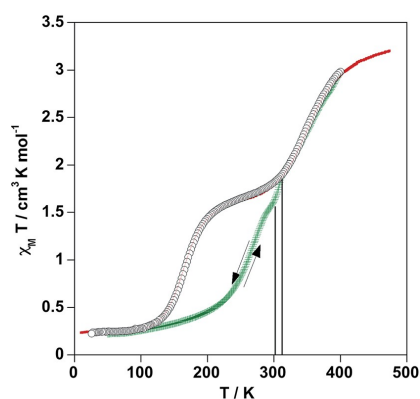
### 3.5.- Concluding remarks

Here we have described the first SCO system based on the singular C<sub>3</sub>-symmetric tris-bidentate bridging ligand HAT. This new SCO system consists of one-dimensional homochiral chains [Fe(HAT)(NCS)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>·nMeOH (n = 0, 1.5), which undergoes a complete two-step spin crossover behaviour. Homochirality is a rare event in the field of SCO. As far as we know, only 5 examples of chiral SCO compounds have been reported until now. The first reported homochiral SCO compound was the mononuclear mixed valence complex [Fe<sup>II</sup>(H<sub>3</sub>L)][Fe<sup>III</sup>L](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (H<sub>3</sub>L = tris{[2-((imidazole-4-yl)methylidene)amino]ethyl}amine)). It is worth stressing that the two Fe sites (Fe<sup>II</sup> and Fe<sup>III</sup>) of this compound undergo SCO behaviour.<sup>[27]</sup> More recently the same research group has reported the related mononuclear homochiral SCO compounds [Fe<sup>III</sup>(H<sub>3</sub>L)][Fe<sup>III</sup>L][Cr<sup>III</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O]<sup>[28]</sup> and fac-Λ-[Fe<sup>II</sup>(HL<sup>R</sup>)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·EtOH (HL<sup>R</sup> = 2-methylimidazol-4-yl-methylideneamino-R-(+)-1-methylphenyl).<sup>[29]</sup> Extension of homochirality to SCO coordination polymers has afforded the compounds (+)-[Fe<sup>II</sup>(4-bromopyridine)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Nb(CN)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sup>[30]</sup> and [Fe<sup>II</sup>(mptpy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·EtOH·0.2DMF (mptpy = 3-methyl-2-(5-(4-(pyridin-4-yl)phenyl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl)-pyridine).<sup>[31]</sup> Particularly relevant is the former three-dimensional coordination polymer since it combines in a synergetic way SCO-induced second-harmonic generation (SHG), light induced

magnetic ordering and photoswitching of the magnetization induced second-harmonic generation (MSHG).<sup>[30]</sup> This stimulating result is the first demonstration of interplay between chirality and SCO behavior and represents a new paradigm in the search for new advanced materials, which justifies the synthesis and characterisation of new homochiral SCO compounds.



**Figure 2.-** Perspective views of the crystal packing of **1·(1.5MeOH)** along [001] (left) and [010] (right) directions.



**Figure 3.-** Experimental  $\chi_M T$  vs.  $T$  data for **1·(1.5MeOH)** (green crosses) and **1** (open circles), and calculated data for **1** (red line). The two vertical lines mark the temperature interval where  $\chi_M T$  increases due to loss of the methanol molecules (see text). Arrows indicate a cooling -heating cycle for **1·(1.5MeOH)** without surpassing 300 K.

### 3.6.- Experimental

#### 3.6.1.- Materials

Solvents and starting materials were purchased from commercial sources and used without further purification. The ligand HAT was synthesized according to the reported procedure.<sup>[32]</sup>

Synthesis of **1·(1.5MeOH)**: a solution of HAT ligand (12 mg, 0.051 mmol) in chloroform (2 mL) was poured into one side of an H-shaped diffusion tube (total volume 10 mL). A filtered solution of  $1\text{Fe}^{\text{II}}: 2\text{NCS}^-$  in methanol (2 mL), prepared in an Argon atmosphere by mixing  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (42.8 mg, 0.154 mmol) and KNCS (29.9 mg, 0.308 mmol) together with a few ascorbic crystals, was poured into the other side of the H-shaped tube. The tube was filled with a 1:1 mixture of methanol-chloroform and sealed. Needle-like single crystals of **1·(1.5MeOH)** appear after four weeks (yield: 60%). Its composition was determined by single crystal X-ray diffraction and thermal analysis.

The desolvated compound **1** was obtained by thermal treatment of **1·(1.5MeOH)**. Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{FeN}_8\text{S}_2$ : C, 41.39; H, 1.48; N, 27.59. Found: C, 41.63; H, 1.52; N, 27.92.

### 3.6.2.- Physical measurements

Variable-temperature magnetic susceptibility data were recorded with a Quantum Design MPMS2 SQUID susceptometer equipped with a 7 T magnet, operating at 1 T and at temperatures 2-400 K. Experimental susceptibilities were corrected from diamagnetism of the constituent atoms by the use of Pascal's constants. TGA measurements were performed on a Mettler Toledo TGA/SDTA 851e, in the 290-800 K temperature range under a nitrogen atmosphere with a rate of  $10 \text{ K min}^{-1}$ . Microanalyses were performed using a LECO CHNS-932 analyser. Powder X-ray diffraction data were recorded with a Seifert XRD 3003 TT diffractometer, equipped with a Bragg-Brentano geometry, a Cu tube working at 40 kV and a Ni Seifilter (0.3 mm primary slit, 0.3 mm secondary slit, 0.2 mm detector slit and scintillation detector). Infra-red spectra were performed using a Nicolet 5700 FT-IR spectrophotometer in the range  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  with the samples compressed as KBr disks.

Single crystal X-ray data of **1·(1.5MeOH)** were collected on an Oxford Diffraction Supernova single crystal diffractometer using  $\text{MoK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). A data scaling and empirical or multi-scan absorption correction was performed. The structure was solved by direct methods using SHELXS-97 and refined by full-matrix least squares on  $F^2$  using SHELXL-97.<sup>[33]</sup> Non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms of the MeOH molecules were located by Fourier difference synthesis and remaining H atoms were geometrically placed (riding model) and assigned fixed isotropic displacement parameters. CCDC 1060123.

### 3.7.- References

- [1] Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III: *Topics in Current Chemistry*, ed. P. Gütllich and H. A. Goodwin, Springer-Verlag, Berlin, Germany, **2004**, vol. 233-235.
- [2] *Spin-crossover materials: properties and applications*, ed. M. A. Halcrow, John Wiley & Sons, Ltd., New York, **2013**.
- [3] C. Enachescu, M. Nishino and S. Miyashita, in *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, ed. M. A. Halcrow, Wiley, **2013**, pp. 455-474, references therein.
- [4] A. B. Gaspar, M. C. Muñoz and J. A. Real, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 2522-2533.
- [5] S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano and H. Tokoro, *Nat. Chem.*, **2013**, *3*, 564-569.
- [6] S. Dorbes, L. Valade, J. A. Real and C. Faulmann, *Chem. Commun.*, **2005**, 69-71; C. Faulmann, K. Jacob, S. Dorbes, S. Lampert, I. Malfant, M. L. Doublet, L. Valade and J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 8548-8559; K. Takahashi, H. B. Cui, Y. Okano, H. Kobayashi, Y. Einaga and O. Sato, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 5739-5741; K. Takahashi, H. B. Cui, Y. Okano, H. Kobayashi, H. Mori, H. Tajima, Y. Einaga and O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6688-6689; H. Phan, S. M. Benjamin, E. Steven, J. S. Brooks and M. Shatruk, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, *54*, 823-827.
- [7] M. Matsuda, H. Isozaki and H. Tajima, *Thin Solid Films*, **2008**, *517*, 1465-1467; L. Salmon, G. Molnár, D. Zitouni, C. Quintero, C. Bergaud, J. C. Micheau and A. Bousseksou, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 5499-5503; S. Titos-Padilla, J. M. Herrera, X. W. Chen, J. J. Delgado and E. Colacio, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, *50*, 3290-3293; Y. Garcia, F. Robert, A. D. Naik, G. Zou, B. Tinant, K. Robeyns, S. Michotte and L. Piraux, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 15850-15853.
- [8] Selection of some relevant papers: J. A. Real, E. Andrés, M. C. Muñoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou and F. Varret, *Science*, **1995**, *268*, 265-267; G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray and J. D. Cashion, *Science*, **2002**, *298*, 1762-1765; S. M. Neville, B. Moubaraki, K. S. Murray and C. J. Kepert, *Angew.*

- Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2059-2062; S. M. Neville, G. J. Halder, K. W. Chapman, M. B. Duriska, P. D. Southon, J. D. Cashion, J. F. Létard, B. Moubaraki, K. S. Murray and C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 2869-2876; M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki and S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 4767-4771; G. Agustí, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, M. Ohba, J. F. Sánchez-Royo, M. C. Muñoz, S. Kitagawa and J. A. Real, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 8944-8947; P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. F. Létard and C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 10998-11009; Z. Arcís-Castillo, F. J. Muñoz-Lara, M. C. Muñoz, D. Aravena, A. B. Gaspar, J. F. Sánchez-Royo, E. Ruiz, M. Ohba, R. Matsuda, S. Kitagawa and J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 12777-12783; L. Piñeiro-López, M. Seredyuk, M. C. Muñoz and J. A. Real, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 1833-1835.
- [9] S. Hayami, in *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, ed. M. A. Halcrow, Wiley, **2013**, pp. 376-404, references therein.
- [10] V. Meded, A. Bagrets, K. Fink, R. Chandrasekar, M. Ruben, F. Evers, A. Bernard-Mantel, J. S. Seldenthuis, A. Beukman and H. S. J. van der Zant, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **2011**, *83*, 245415; F. Prins, M. Monrabal-Capilla, E. A. Osorio, E. Coronado and H. S. J. van der Zant, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 1545-1549; M. Cavallini, I. Bergenti, S. Milita, J. C. Kengne, D. Gentili, G. Ruani, I. Salitros, V. Meded and M. Ruben, *Langmuir*, **2011**, *27*, 4076-4081; T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, F. Scheurer, G. Rogez, T. K. Yamada, P. Ohresser, E. Beaurepaire and W. Wulfhekel, *Nat. Commun.*, **2012**, *3*, 938; P. N. Martinho, C. Rajnak and M. Ruben, in *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, ed. M. A. Halcrow, Wiley, **2013** pp. 376-404, references therein; H. J. Shepherd, G. Molnár, W. Nicolazzi, L. Salmon and A. Bousseksou, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 653-661; A. Rotaru, J. Dugay, R. P. Tan, I. A. Gural'skiy, L. Salmon, P. Demont, J. Carrey, G. Molnár, M. Respaud and A. Bousseksou, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 1745-1749; I. A. Gural'skiy, C. M. Quintero, J. Sánchez Costa, P. Demont, G. Molnár, L. Salmon, H. J. Shepherd and A. Bousseksou, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 2949-2955; C. Bartual Murgui, A. Akou, C. Thibault, G. Molnár, C. Vieu, L. Salmon and A. Bousseksou, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 1277-1285.

- [11] S. Kitagawa and S. Masaoka, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *243*, 73-88.
- [12] M. Shatruk, A. Chouai, A. V. Prosvirin and K. R. Dunbar, *Dalton Trans.*, **2005**, 1897-1902.
- [13] J. R. Galán-Mascarós and K. R. Dunbar, *Chem. Commun.*, **2001**, 217-218; S. R. Marshall, A. L. Rheingold, L. N. Dawe, W. W. Shum, C. Kitamura and J. S. Miller, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 3599-3601.
- [14] H. Grove, J. Sletten, M. Julve, F. Lloret, L. Lezama, J. Carranza, S. Parsons and P. Rillema, *J. Mol. Struct.*, **2002**, *606*, 253; H. Grove, J. Sletten, M. Julve and F. Lloret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1029-1034.
- [15] J. A. Real, M. C. Muñoz, E. Andrés, T. Granier and B. Gallois, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 3587-3594.
- [16] a) B. Gallois, J. A. Real, C. Hauw and J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 1152-1158; b) J. A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panamá and J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 4972-4979; c) J. A. Real, M. C. Muñoz, E. Andrés, T. Granier and B. Gallois, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 3587-3594; d) M. Konno and M. M. Kido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, *64*, 339-345; e) A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, G. Levchenko and J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 9670-9679; f) J. F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau and O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10861-10862.
- [17] C. P. Slichter and H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1972**, *56*, 2142-2143.
- [18] X. Bao, P.-H. Guo, W. Liu, J. Tucek, W.-X. Zhang, J.-D. Leng, X.-M. Chen, I. Gural'skiy, L. Salmon, A. Bousseksou and M.-L. Tong, *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 1629-1633.
- [19] a) E. König and K. Madeja, *Spectrochim. Acta*, **1967**, *23A*, 45-54; b) M. Sorai and S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids*, **1974**, *33*, 555-570.
- [20] a) D. Chernyshov, M. Hostettler, K. W. Törnroos and H. B. Bürgi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3825-3830; b) D. Boinnard, A. Bousseksou, A. Dworkin, J. M. Savariault, F. Varret and J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 271; c) B. A. Leita, S. M. Neville, G. J. Halder, B. Moubaraki, C. J. Kepert, J. F. Létard and K. S.

Murray, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 8784-8795; d) M. S. Shongwe, B. A. Al-Rashdi, H. Adams, M. J. Morris, M. Mikuriya and G. R. Hearne, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 9558-9568; e) S. Bonnet, M. A. Siegler, J. Sanchez Costa, G. Molnár, A. Bousseksou, A. L. Spek, P. Gamez and J. Reedijk, *Chem. Commun.*, 2008, 5619-5621; f) T. Sato, K. Nishi, S. Iijima, M. Kojima and N. Matsumoto, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 7211-7229; g) J. Tang, J. Sánchez Costa, S. Smulders, G. Moláar, A. Bousseksou, S. J. Teat, Y. Li, G. A. van Albada, P. Gamez and J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 2128-2135; h) N. Bréfuel, H. Watanabe, L. Toupet, J. Come, N. Matsumoto, E. Collet, K. Tanaka and J. P. Tuchagues, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 9304-9307; i) J. Klingele, D. Kaase, M. H. Klingele, J. Lach and S. Demeshko, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 1689-1691; j) M. Griffin, S. Shakespeare, H. J. Shepherd, C. J. Harding, J. F. Létard, C. Desplanches, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, A. K. Powell, V. Mereacre, Y. Garcia, A. D. Naik, H. Müller-Bunz and G. G. Morgan, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, *50*, 896-900; k) Z.-Y. Li, J.-W. Dai, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Kanegawa and O. Sato, *Chem.-Eur. J.*, **2013**, *19*, 12948-12952; l) Z.-Y. Li, J.-W. Dai, K. J. Gagnon, H.-L. Cai, T. Yamamoto, Y. Einaga, H.-H. Zhao, S. Kanegawa, O. Sato, K. R. Dunbar and R.-G. Xiong, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 14685-14688; m) B. J. C. Vieira, J. T. Coutinho, I. C. Santos, L. C. J. Pereira, J. C. Waerenborgh and V. da Gama, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 3845-3850; n) J. Luan, J. Zhou, Z. Liu, B. Zhu, H. Wang, X. Bao, W. Liu, M.-L. Tong, G. Peng, H. Peng, L. Salmon and A. Bousseksou, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 5145-5147; o) D. J. Harding, W. Phonsri, P. Harding, K. S. Murray, B. Moubaraki and G. N. L. Jameson, *Dalton Trans.*, **2015**, DOI: 10.1039/c4dt03184a.

- [21] a) J. A. Real, H. Bolvin, A. Bousseksou, A. Dworkin, O. Kahn, F. Varret and J. Zarembowitch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 4650-4658; b) V. Ksenofontov, H. Spiering, S. Reiman, Y. Garcia, A. B. Gaspar, N. Moliner, J. A. Real and P. Gütllich, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *348*, 381-386; c) A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, S. Reiman, P. Gütllich, A. L. Thompson, A. E. Goeta, M. C. Muñoz and J. A. Real, *Chem.-Eur. J.*, **2006**, *12*, 9289-9298; d) N. Ould Moussa, G. Molnár, S. Bonhommeau, A. Zwick, S. Mouri, K. Tanaka, J. A. Real and A. Bousseksou, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, *94*, 107205; e) E. Trzop, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, L. Toupet, G. Molnár, A. Bousseksou, A. B. Gaspar, J. A. Real and E. Collet, *J. Appl. Crystallogr.*, **2007**, *40*, 158-164; f) M. H. Klingele, B. Moubaraki, J. D. Cashion, K.

- S. Murray and S. Brooker, *Chem. Commun.*, **2005**, 987-989; g) K. Nakano, S. Kawata, K. Yoneda, A. Fuyuhiko, T. Yagi, S. Nasu, S. Morimoto and S. Kaizaki, *Chem. Commun.*, **2004**, 2892-2893; h) N. Ortega-Villar, A. L. Thompson, M. C. Muñoz, V. M. Ugalde-Saldívar, A. E. Goeta, R. Moreno-Esparza and J. A. Real, *Chem.-Eur. J.*, **2005**, *11*, 5721-5734; i) J. J. M. Amoore, C. J. Kepert, J. D. Cashion, B. Moubaraki, S. M. Neville and K. S. Murray, *Chem.-Eur. J.*, **2006**, *12*, 8220-8227; j) A. Y. Verat, N. Ould-Moussa, E. Jeanneau, B. Le Guennic, A. Bousseksou, S. A. Borshch and G. S. Matouzenko, *Chem.-Eur. J.*, **2009**, *15*, 10070-10082; k) T. Sato, K. Nishi, S. Iijima, M. Kojima and N. Matsumoto, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 7211-7229; l) G. S. Matouzenko, E. Jeanneau, A. Y. Verat and A. Bousseksou, *Dalton Trans.*, **2011**, 9608- 9618.
- [22] a) M. Nihei, M. Ui, M. Yokota, L. Han, A. Maeda, H. Kishida, H. Okamoto and H. Oshio, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6484-6487; b) R.-J. Wei, Q. Huo, J. Tao, R.-B. Huang and L.-S. Zheng, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, *50*, 8940-8943.
- [23] a) W. Bauer, T. Pfaffeneder, K. Achterhold and B. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 3183-3192; b) G. S. Matouzenko, D. Luneau, G. Molnár, N. Ould-Moussa, S. Zein, S. A. Borshch, A. Bousseksou and F. Averseng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2671-2682.
- [24] a) M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, A. Galet and J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 8182-8192; b) G. J. Halder, K. W. Chapman, S. M. Neville, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. F. Létard and C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 17552-17562; c) G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar and J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 2552-2561; d) V. Martínez, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, G. V. Bukin, G. Levchenko and J. A. Real, *Chem.-Eur. J.*, **2009**, *15*, 10960-10971; e) G. Agustí, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, P. G. Lacroix and J. A. Real, *Aust. J. Chem.*, **2009**, *62*, 1155-1165; f) C. J. Adams, M. C. Muñoz, R. E. Waddington and J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 10633-10642; g) J.-B. Lin, W. Xue, B.-Y. Wang, J. Tao, W.-X. Zhang, J.-P. Zhang and X.-M. Chen, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 9423-9430.
- [25] a) Y. Garcia, O. Kahn, L. Rabardel, B. Chansou, L. Salmon and J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 4663-4670; b) V. Niel, A. L. Thompson, A. E. Goeta, C. Enachescu, A. Hauser, A. Galet, M. C. Muñoz and J. A. Real, *Chem.-Eur. J.*, **2005**, *11*, 2047-2060; c) G. Agustí, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz and J. A. Real, *Inorg.*



- Chem.*, **2007**, *46*, 9646-9654; d) J. A. Rodríguez-Velamazán, C. Carbonera, M. Castro, E. Palacios, T. Kitazawa, J. F. Létard and R. Burriel, *Chem.-Eur. J.*, **2010**, *16*, 8785-8796; e) N. F. Sciortino, K. R. Scherl-Gruenwald, G. Chastanet, G. J. Halder, K. W. Chapman, J. F. Létard and C. J. Kepert, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 10154-10158; f) Y. M. Klein, N. F. Sciortino, F. Ragon, C. E. Housecroft, C. J. Kepert and S. M. Neville, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 3838-3840; g) L. Piñeiro-López, M. Seredyuk, M. C. Muñoz and J. A. Real, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 1833-1835.
- [26] C. Genre, E. Jeanneau, A. Bousseksou, D. Luneau, S. A. Borshch and G. S. Matouzenko, *Chem.-Eur. J.*, **2008**, *14*, 697-705.
- [27] Y. Sunatsuki, Y. Ikuta, N. Matsumoto, H. Ohta, M. Kojima, S. Iijima, S. Hayami, Y. Maeda, S. Kaizaki, F. Dahan and J. P. Tuchagues, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 1614-1618.
- [28] T. Hashibe, T. Fujinami, D. Furusho, N. Matsumoto and Y. Sunatsuki, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, *375*, 338-342.
- [29] Y. Sunatsuki, S. Miyahara, Y. Sasaki, T. Suzuki, M. Kojimaa and N. Matsumoto, *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 6377-6380.
- [30] S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai and H. Tokoro, *Nat. Photonics*, **2014**, *8*, 65-71.
- [31] W. Liu, X. Bao, L. L. Mao, J. Tucek, R. Zboril, J. L. Liu, F. S. Guo, Z. P. Nia and M. L. Tong, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 4059-4061.
- [32] a) J. T. Rademacher, K. Kanakarajan and A. W. Czarnik, *Synthesis*, **1994**, 378-380; b) M. S. P. Sarma and A. W. Czarnik, *Synthesis*, **1988**, 72-73.
- [33] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2008**, *64*, 112-122.

### 3.8.- Supporting Information

Figure S1.- Thermal Analysis of 1·(1.5MeOH).

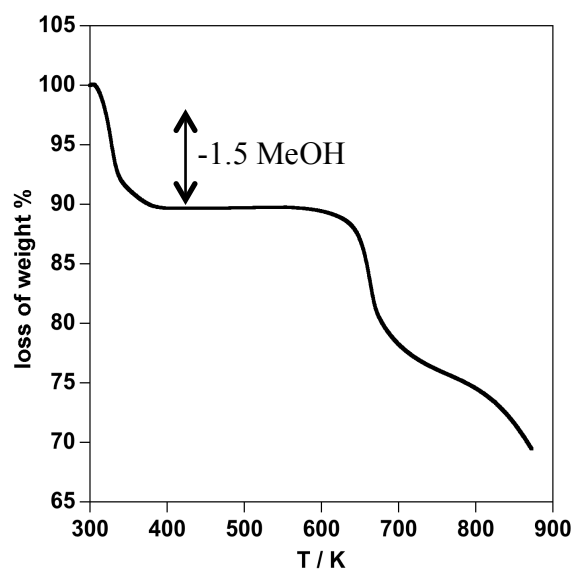
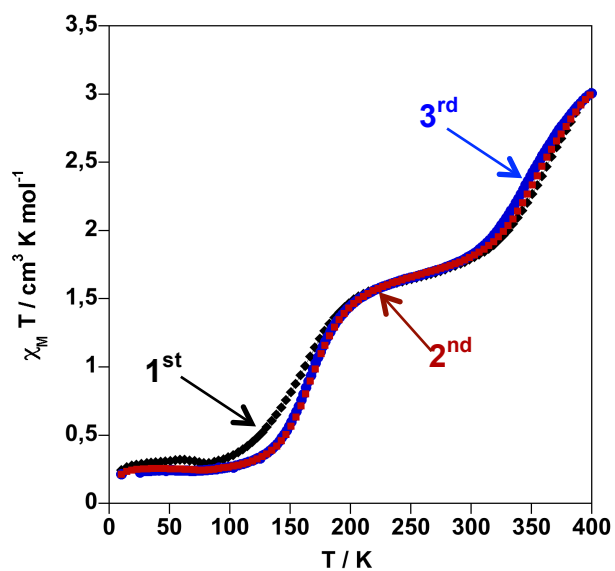
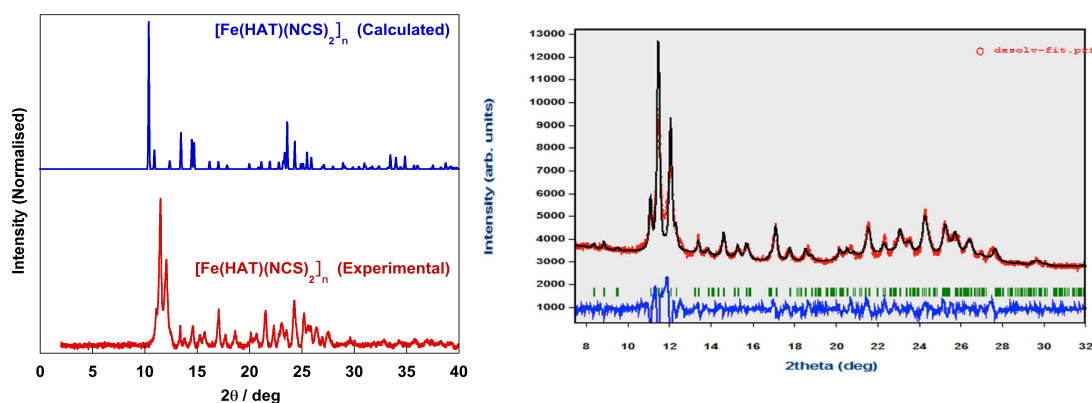


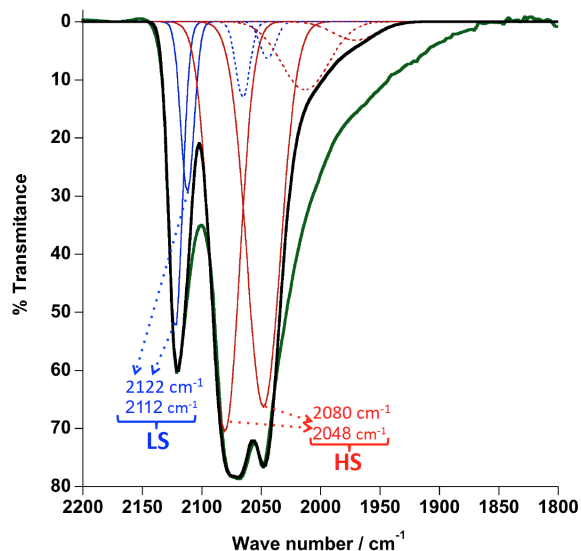
Figure S2.- Magnetic behaviour of 1 (annealing).



**Figure S3.-** (Left) Comparison between experimental and calculated powder X-ray diffraction pattern of  $[\text{Fe}(\text{HAT})(\text{NCS})_2]_n$ . (Right) Simulation of the experimental pattern with  $a = 14.6918 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.1399 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.3851 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 93.31^\circ$  and  $\gamma = 90.00^\circ$ .



The loss of the methanol molecules in  $[\text{Fe}(\text{HAT})(\text{NCS})_2] \cdot 1.5\text{MeOH}$  seriously deteriorates the quality of the single crystals, making impossible to obtain single crystal diffraction data. The Powder X-Ray Diffraction (PXRD) pattern of the resulting de-solvated compound has been registered and compared to the calculated one from the single crystal data of  $[\text{Fe}(\text{HAT})(\text{NCS})_2] \cdot 1.5\text{MeOH}$  after removing the molecules of methanol from the model (see Figure S3, left). There are two main effects, which make rather difficult a structural analysis of the data: i) the differences between the two patterns are quite important; and ii) the experimental PXRD pattern displays too wide peaks. The large difference between both patterns is an expected result because the distance between the  $[\text{Fe}(\text{HAT})(\text{NCS})_2]_n$  chains in the de-solvated system must decrease. The wideness of the peaks results from the loss of quality of the crystallites and usually hides important information (additional peaks). Nevertheless, we have simulated the experimental data (Figure 1, right) and proposed a possible indexation, as follows:  $a = 14.6918 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.1399 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.3851 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 93.31^\circ$  and  $\gamma = 90.00^\circ$ . However, we have not been able to find the position of the atoms from this pattern.

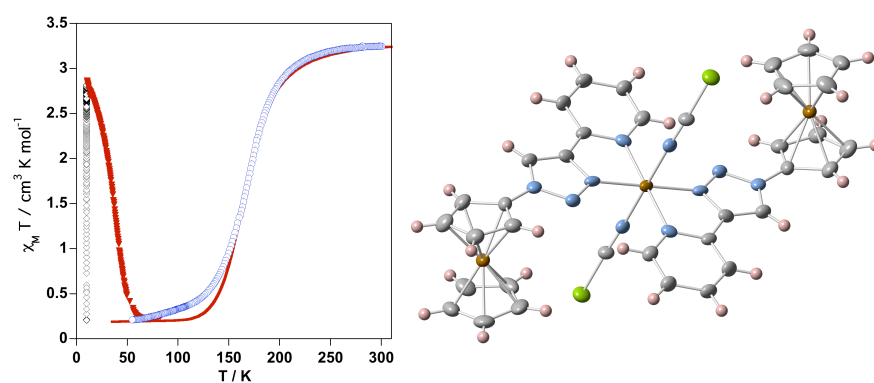
**Figure S4.**- IR spectrum of Fe(HAT)(NCS)<sub>2</sub> at 300 K.

Experimental IR spectrum of Fe(HAT)(NCS)<sub>2</sub> at 300 K in the interval 2200-1800 cm<sup>-1</sup> at 298 K (Figure S4, green line). This spectrum is composed of several absorption peaks, one centred at 2120 cm<sup>-1</sup> and two additional peaks (doublet) centred at 2080 and 2048 cm<sup>-1</sup>. Compared with IR spectrum of the prototypal spin crossover complex [Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] in the high-spin (HS) and low-spin (LS) states reported by König and Sorai and coworkers,<sup>[1]</sup> it is safe to ascribe the peak around 2120 cm<sup>-1</sup> to the CN stretching mode of the NCS groups in the LS state whereas the doublet 2080-2048 cm<sup>-1</sup> to the same group in the HS state. In the mentioned reports the high-resolution IR spectra show two doublets associated with the LS and HS states. Taking this into account, we have simulated reasonably well the experimental CN stretching band of Fe(HAT)(NCS)<sub>2</sub> at 300 K (Figure S4, black line). This simulation has been carried out using four Gaussian functions, namely two for the LS state and two for the HS state (see Figure S4, blue and red continuous lines, respectively). The obtained values for the LS doublet  $\nu(\text{CN})^{\text{LS}}$  equal to 2122 and 2112 cm<sup>-1</sup> and for the HS doublet  $\nu(\text{CN})^{\text{HS}}$  equal to 2080 and 2046 cm<sup>-1</sup> agree well with the data found in the literature. According to the previously reported spectra for [Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] we have also included four very weak

doublets corresponding to the C<sup>13</sup>N stretching (dotted lines) [ $\nu(\text{C}^{13}\text{N})^{\text{LS}} = 2080, 2048 \text{ cm}^{-1}$  (blue dotted line); [ $\nu(\text{C}^{13}\text{N})^{\text{HS}} = 2013, 1971 \text{ cm}^{-1}$  (red dotted line)].

[1] König, K. Madeja “*Infra-red spectra at the  $^5T_2-^1A_1$  cross-over in iron(II) complexes*” *Spectrochim. Acta*, **1967**, 23A, 45-54; b) M. Sorai, S. Seki “*Phonon coupled cooperative low-spin  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$  transition in  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  and  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ ”*, *J. Phys Chem. Solids*, **1974**, 33, 555-570.

## CAPÍTULO 4



### Spin crossover in iron(II) complexes with ferrocene-bearing triazole-pyridine ligands

REVISTA: Dalton Transactions

ÍNDICE DE IMPACTO: 4.197

## CAPÍTULO 4

### Spin crossover in iron(II) complexes with ferrocene-bearing triazole-pyridine ligands

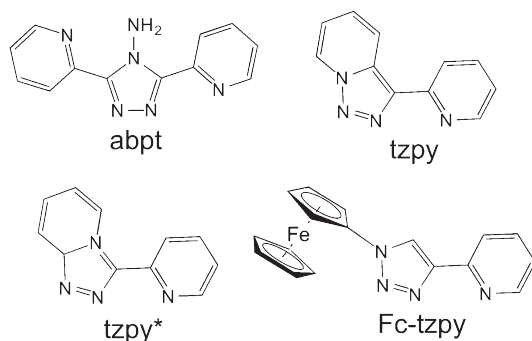
#### 4.1.- Abstract

In the search for new multifunctional spin crossover molecular materials, here we describe the synthesis, crystal structures and magnetic and photomagnetic properties of the complexes  $\text{trans}[\text{Fe}(\text{Fc-tzpy})_2(\text{NCX})_2]\cdot\text{CHCl}_3$  where Fc-tzpy is the ferrocene-appended ligand 4-(2-pyridyl)-1H-1,2,3-triazol-1-ylferrocene, X = S (**1**) and X = Se (**2**). Both complexes display thermal- and light-induced (LIESST) spin crossover properties characterized by  $T_{1/2} = 85$  and 168 K,  $\Delta S = 55$  and 66  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H = 4.7$  and 11.1  $\text{kJ mol}^{-1}$  and  $T_{\text{LIESST}} = 47$  K and 39 K for **1** and **2** respectively. The crystal structure of **1** and **2** measured at 275 K is consistent with the iron(II) ion in the high-spin state while the crystal structure of **2** at 120 K denotes the occurrence of complete transformation to the low-spin state.

#### 4.2.- Introduction

Iron(II) spin crossover complexes are among the most studied examples of switchable molecular materials. They reversibly change in a detectable and controllable manner between the low-spin (LS,  $S = 0$ ) and high-spin (HS,  $S = 2$ ) electronic states as a response to external stimuli (i.e. T, P,  $h\nu$ ). This spin state change, the so-called spin crossover (SCO), involves redistribution of the d electrons between the  $t_{2g}$  and  $e_g$  orbitals with concomitant changes of the molecular size and shape. In the crystal lattice these changes are transmitted through intermolecular interactions and can afford first order phase transitions and bistability.<sup>[1]</sup> These appealing switchable properties of SCO complexes (i.e. magnetic, optical, dielectric) have motivated the search for new classes of multifunctional molecular materials in which the SCO centres are combined in the same crystal lattice with relevant properties such as luminescence,<sup>[2]</sup> charge transport,<sup>[3]</sup> host-guest chemistry,<sup>[4]</sup> magnetic exchange,<sup>[5]</sup> magnetic ordering<sup>[6]</sup> or non-linear optics.<sup>[7]</sup> The aim is to investigate new synergies and ultimately find new physical phenomena and potential new applications.

Murray and co-workers have recently focused their attention on the interplay between SCO and redox properties of ferrocenyl-based ligands coordinated to the SCO centre.<sup>[8]</sup> In particular, these authors have reported the synthesis, crystal structures, magnetic properties and electrochemical characterization of the complexes  $[\text{Fe}(\text{Fc-tzpy})_2(\text{NCS})_2]$  and  $[\text{M}(\text{Fc-terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{Solvent}$  ( $\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}$  and  $\text{Co}^{\text{II}}$ , Solvent =  $\text{Et}_2\text{O}$  and  $2\text{MeCN}$ , respectively),<sup>[8b]</sup> where Fc-tzpy and Fc-terpy are the known ligands 4-(2-pyridyl)-1H-1,2,3-triazol-1-ylferrocene,<sup>[9]</sup> and 4'-ferrocenyl-2,2':6',2''-terpyridine.<sup>[10]</sup> The  $\text{Fe}^{\text{II}}$  complexes with Fc-tzpy and Fc-terpy (Solvent =  $\text{Et}_2\text{O}$ ) resulted to be HS and LS, respectively, while the complex  $\text{Co}^{\text{II}}$  complex with Fc-terpy (Solvent =  $2\text{MeCN}$ ) displayed SCO behavior.



**Chart 1.**  $\alpha$ -Diimine chelating ligands affording mononuclear  $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCX})_2]$  spin crossover complexes.

Coincidentally with the aforementioned work we have also been interested in the synthesis of mononuclear  $\text{Fe}^{\text{II}}$  SCO complexes with Fc-tzpy (see Chart 1) as an extension of the previous work devoted to the related non-ferrocene appende 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole (abpt<sup>[11]</sup>) and 1,2,3-triazolopyridine (tzpy<sup>[12]</sup> and tzpy\*<sup>[13]</sup>) ligands which afford a minority class within the family of SCO molecular complexes with the formula  $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCX})_2]$  in which the  $\alpha$ -diimine chelating L ligands coordinate the  $\text{Fe}^{\text{II}}$  in a trans conformation occupying the four equatorial positions of the  $[\text{FeN}_6]$  core, leaving the axial trans positions to the pseudo-halide coordinating anions. As far as we are aware, the only  $\text{Fe}^{\text{II}}$  SCO complex constituting ferrocene-bearing ligands is  $[\text{Fe}(\text{dppFc})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$  where dppFc is 1-ferrocenyl-2-((2,6-bis(pyrazolyl)pyridyl)ethylene).<sup>[14]</sup> Here we report the syththesis, crystal structures, magnetic and photomagnetic investigations of two new SCO complexes formulated  $[\text{Fe}(\text{Fc-tzpy})_2(\text{NCX})_2] \cdot \text{CHCl}_3$  with  $\text{X} = \text{S}$  (**1**) and  $\text{X} = \text{Se}$  (**2**).



### 4.3.- Results

#### 4.3.1.- Synthesis

The main differences between the synthetic method used in the present work and the one used by Murray and co-workers was the utilization of ca. 1:1 chloroform/methanol mixtures. Colourless methanolic solutions of  $1\text{Fe}^{\text{II}}:2\text{NCX}^-$ , prepared from stoichiometric amounts of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{KNCX}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ), were mixed in an argon stream with solutions of  $\text{Fc-tzpy}$  in chloroform affording light orange solids of the title compounds (see the Experimental section). Single crystals were prepared by layering in a test tube an intermediate 1:1 chloroform-methanol solution in between a chloroform solution of  $\text{Fc-tzpy}$  (bottom) and a methanolic solution of  $1\text{Fe}^{\text{II}}:2\text{NCX}^-$  (top).

#### 4.3.2.- Magnetic and photomagnetic behavior

The magnetic properties of compounds **1** and **2** measured at  $1 \text{ K min}^{-1}$  are shown in Figure 1 in the form of the product  $\chi_{\text{M}}T$  versus  $T$  ( $\chi_{\text{M}}$  is the molar magnetic susceptibility and  $T$  is the temperature). At 300 K, the  $\chi_{\text{M}}T$  value is  $3.20$  and  $3.24 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  for **1** and **2**, respectively. These values are typical for an  $S = 2$  ground state with noticeable orbital contribution, as usually observed for the  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ion in the HS state. For **1**,  $\chi_{\text{M}}T$  is practically constant in the temperature interval 300-175 K. Upon cooling,  $\chi_{\text{M}}T$  markedly decreases to reach a value of  $0.93 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  at 50 K, which corresponds to a HS molar fraction,  $\gamma_{\text{HS}}$ , of  $\text{Fe}^{\text{II}}$  centers equal to 0.20 remaining in the HS state at low temperature:

$$\gamma_{\text{HS}} = [(\chi_{\text{M}}T)_{\text{m}} - (\chi_{\text{M}}T)_{\text{LS}}] / [(\chi_{\text{M}}T)_{\text{HS}} - (\chi_{\text{M}}T)_{\text{LS}}] \quad (1)$$

where  $(\chi_{\text{M}}T)_{\text{m}}$  is the value of  $\chi_{\text{M}}T$  at any temperature,  $(\chi_{\text{M}}T)_{\text{HS}} [= 3.20$  (**1**),  $3.24$  (**2**)  $\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}]$  and  $(\chi_{\text{M}}T)_{\text{LS}} [= 0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}]$  represent the  $\chi_{\text{M}}T$  values for 100% populated HS and LS species, respectively. Typically, residual values of paramagnetism smaller than 10% are commonly associated with crystal defects. However, considering that most SCO of **1** takes place in the temperature range 55-100 K and taking into account that the kinetics of the HS $\leftrightarrow$ LS equilibrium becomes slow for temperatures below 100 K, i.e. of the order of magnitude of  $10^{-3}$ - $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ,<sup>[1d]</sup> it is reasonable in the present case to ascribe an essential part of this marked “residual” paramagnetism to

thermal quenching of the HS $\leftrightarrow$ LS equilibrium (possible desorption of the CHCl<sub>3</sub> molecule and generation of a certain amount of unsolvated HS species were ruled out, vide infra and Figure S2). The equilibrium temperature, at which the molar fractions of the HS and the LS species are equal to 0.5 ( $\Delta G = 0$ ), has an apparent value  $T_{1/2}(\mathbf{1}) = 79$  K. For **2**,  $\chi_M T$  decreases moderately upon cooling in the temperature range 300-200 K and accelerates in the interval 200-100 K attaining a value of 0.20 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> at 50 K or 6% of residual paramagnetism, indicating that the SCO is rather complete with  $T_{1/2} = 168$  K.

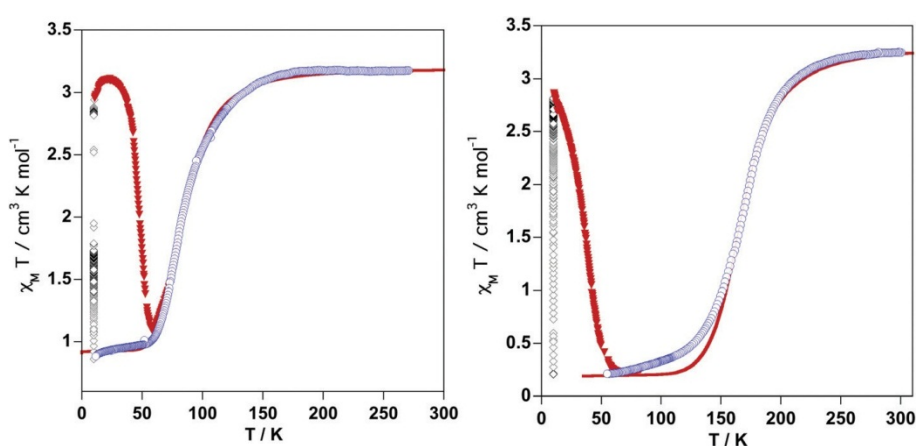
We have simulated the experimental data using a variant<sup>[15]</sup> of the regular solution model proposed by Slichter-Drickamer:<sup>[16]</sup>

$$\ln\left(\frac{1-\gamma_{HS}}{\gamma_{HS}+f_{HS}}\right) = \frac{\Delta H + \Gamma(1+f_{HS}+2\gamma_{HS})}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2)$$

where  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Gamma$ ,  $f_{HS}$ ,  $\gamma_{HS}$  and  $R$  are, respectively, the variation of the enthalpy and entropy, the interaction enthalpy parameter (cooperativity, non-ideality of the solid solution), the residual HS molar fraction at low temperatures, the HS molar fraction and the ideal gas constant. The experimental data have been simulated using  $T_{1/2}$  ( $= \Delta H/\Delta S$ ),  $\Delta S$  and  $\Gamma$  as adjustable parameters. As can be seen in Figure 1 the experimental (open circles) and calculated (red line)  $\chi_M T$  vs.  $T$  plots agree reasonably well for  $T_{1/2} (= \Delta H/\Delta S)$ ,  $\Delta S$  and  $\Gamma$  as adjustable parameters. As can be seen in Figure 1 the experimental (open circles) and calculated (red line)  $\chi_M T$  vs.  $T$  plots agree reasonably well for  $T_{1/2} = 85$  [168] K,  $\Gamma = 0$  [1] kJ mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S = 55.0$  [66] J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> considering  $f_{HS} = 0.29$  [0.06] cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> for **1** [**2**], respectively. The calculated  $\Delta H$  value is 4.7 (**1**) and 11.1 (**2**) kJ mol<sup>-1</sup>.

Photo-generation of the metastable HS\* state at low temperature, the so-called light induced excited spin state trapping (LIESST) experiment,<sup>[17]</sup> was carried out on microcrystalline samples (0.70 mg) of **1** and **2**. The samples were cooled in the dark down to 10 K. At this temperature,  $\chi_M T \approx 0.86$  and 0.20 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> for **1** and **2** respectively. Then the samples were irradiated with red light ( $\lambda = 633$  nm) for 3 h, the time required to attain a saturation value of ca.  $\chi_M T \approx 2.96$  (**1**) and 2.86 (**2**) cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup>. The light irradiation was then switched off and the temperature increased at a rate of 0.3 K min<sup>-1</sup>. For **1**,  $\chi_M T$  increases in the temperature 10-20 K range reaching a maximum value of ca. 3.11 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> at 20 K. This increase of  $\chi_M T$  essentially indicates a thermal population of the  $M_s = 0, \pm 1$  and  $\pm 2$  microstates arising from the zero-field splitting of the  $S = 2$  HS\* spin state. For temperatures higher than 25 K,  $\chi_M T$  decreases

rapidly until attaining a value of  $1.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  at 58 K, indicating that the population of the metastable HS\* state decreases in favour of the stable LS state at these temperatures. The characteristic  $T_{\text{LIESST}}$  temperature,<sup>[18]</sup> obtained from  $\partial\chi(\chi_{\text{M}}T)/\partial T$  in the 10-60 K interval, is 47 K. In contrast to **1**, the HS\* state of **2** relaxes back to the LS state immediately as the temperature increases from 10 K to the fundamental LS state, consequently the  $T_{\text{LIESST}} = 39 \text{ K}$  is significantly smaller. This is a direct consequence of the inverse-energy-gap law.<sup>[19]</sup>



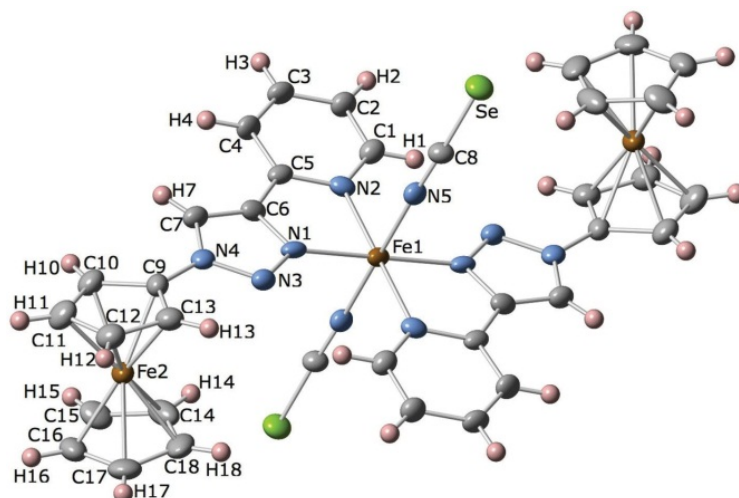
**Figure 1.-** Magnetic and photomagnetic properties of **1** (left) and **2** (right). Thermal SCO behaviour of the massive sample (blue circles), irradiation at 10 K (diamonds), light switch off and heating at  $0.3 \text{ K min}^{-1}$  in the interval 10-70 K (red triangles). The red line represents the best simulation of the thermal SCO (see the text).

Both compounds are thermally stable up to ca. 400 K where the onset of desorption takes place. The corresponding fully desolvated forms lose the SCO behaviour becoming full HS species at all temperatures (see Figure S1 and S2). This contrasts with the behaviour of the complex  $[\text{Fe}(\text{dppFc})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$  which is HS at all temperatures and becomes SCO after losing completely the  $\text{Et}_2\text{O}$  molecules.<sup>[14]</sup>

#### 4.3.3.- Structural description

Structural characterization of the LS and HS states has been carried out at 120 K and 275 K, respectively, for compound **2**. The low temperatures at which the SCO is completed for **1** precluded us from investigating its structure in the LS state and only the

HS state structure at 275 K is described. Both compounds are isostructural and display the monoclinic  $P2_1/c$  space group in the range of temperatures investigated. Selected crystal data are gathered in Table 1. Figure 2 shows an ORTEP representation of the neutral complex together with the atom numbering of the asymmetric unit, which is the same for the three structures. The crystal packing is made up of linear trinuclear  $[\text{Fe}(\text{Fc-tzpy})_2(\text{NCX})_2]$  species and chloroform molecules. The trinuclear unit contains two crystallographically different  $\text{Fe}^{\text{II}}$  centres, Fe1 and Fe2, the central  $\text{Fe}^{\text{II}}$  atom and two peripheral  $\text{Fe}^{\text{II}}$  atoms belonging to the ferrocenyl moieties, respectively. The Cp rings of the ferrocenyl are arranged in an almost eclipsed conformation for **1**, with a torsion angle equal to  $1.1^\circ$ . This angle is much larger for **2** and depends on the spin state of Fe1, with values  $8.9^\circ$  and  $5.5^\circ$  for the HS and the LS states, respectively. The Cp rings have an almost parallel orientation with a tilt angle defining an angle of  $2.8^\circ$  (**1**) and  $3.3^\circ$  (**2**, HS) and  $3.9^\circ$  (**2**, LS). The triazole-pyridine moiety is not strictly planar, the triazole and pyridine rings define angles of  $4.7^\circ$  (**1**),  $5.8^\circ$  (**2**-HS) and  $6.0^\circ$  (**2**-LS). Similarly, the triazole ring attached to the ferrocenyl group is rotated with respect to the Cp ring, with the angles between the mean planes being  $17.1^\circ$ ,  $16.3^\circ$  and  $17.0^\circ$  for **1**, **2**(HS) and **2**(LS), respectively. Furthermore, the average plane defined by the triazole-pyridine dyad is tilted with respect to the average equatorial  $[\text{Fe}(1)\text{N}_4]$  plane by  $8.36^\circ$  (**1**),  $8.50^\circ$  (**2**-HS) and  $7.60^\circ$  (**2**-LS).



**Figure 2.-** ORTEP representation of the coordination site (thermal ellipsoids are represented at 40% probability) **2** at 120 K.

Table 1.- Crystal data of compounds 1-2.

	1 (275 K)	2 (120 K)	2 (275K)
Empirical formula	C <sub>37</sub> H <sub>29</sub> N <sub>10</sub> Se <sub>2</sub> C	C <sub>37</sub> H <sub>29</sub> N <sub>10</sub> Se <sub>2</sub>	
Mr	951.72	1045.72	
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P21/c	P21/c	P21/c
a (Å)	7.7636(4)	7.6611(4)	7.815(3)
b (Å)	15.0400(8)	14.6644(5)	15.0288(5)
c (Å)	18.9806(9)	19.5707(8)	19.6192(9)
β (°)	107.292(4)	106.768(4)	107.614(4)
V (Å <sup>3</sup> )	2116.1(2)	2105.2(2)	2196.2(2)
Z	2	2	2
Dc (mg cm <sup>-3</sup> )	1.494	1.649	1.581
F(000)	964	1036	
μ(Mo-Kα) (mm <sup>-1</sup> )	1.343	2.980	2.856
Crystal size (mm)	0.15×0.1×0.18	0.04×0.04×0.10	
Temperature (K)	275(1)	120(1)	25(1)
No. of total reflections	5297	5485	5640
No. of reflections [I > 2σ(I)]	3407	3431	2278
R [I > 2σ(I)]	0.0658	0.0739	0.0864
R [all data]	0.0987	0.1281	0.2059
S	0.946	1.125	0.988

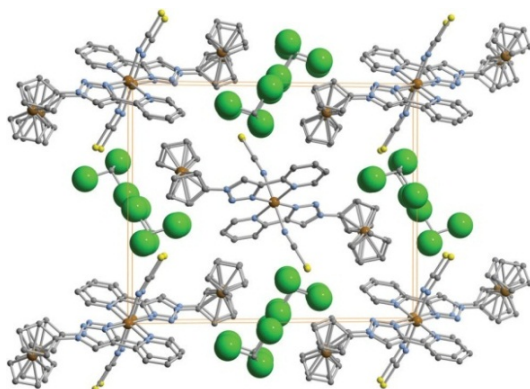
$R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ;  $wR = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ ;  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP]$  where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ;  $m = 0.2000$  (1 (275 K)), 0.0460 (2 (120 K)), 0.1301 (2 (275 K));  $n = 0.0000$  (1 (275 K)), 6.3960 (2 (120 K)), 0.0000 (2 (275 K)).

Bond angles and lengths for sites Fe1 and Fe2 are collected in Table 2. The Fe1 atom is equatorially coordinated by the triazole-pyridine moieties of two Fc-tzpy ligands whereas the axial coordination sites are completed by two NCX<sup>-</sup> pseudohalide anions in the *trans* conformation, thereby generating a pseudooctahedral [FeN<sub>6</sub>] coordination site in which the Fe1 lies on the centre of inversion (Figure 2). At 275 K, the average Fe-N bond length is 2.157(4) Å for **1** and 2.158(6) Å for **2**. The latter value decreases down to 1.995(7) Å for **2** at 120 K. These values are typical for the Fe<sup>II</sup> ion in the HS and LS states, respectively. The observed Fe-N bond length change for **2**, equal to 0.163 Å, is consistent with the occurrence of a rather complete SCO. The sum of the deviations from the ideal octahedron of the 12 “cis” N-Fe-N angles ( $\Sigma = \sum_{i=1}^{12} |\theta_i - 90|$ ) is 75.20° (**1**), 72.00° (**2**-HS) and 58.40° (**2**-LS) while the average of the trigonal distortion angle ( $\Phi = \sum_{i=1}^{24} (|\phi_i - 60|)/24$ ) defined by the superposition of two opposite triangles of the octahedron has been estimated to be 5.55° (**1**), 5.60° (**2**-HS) and 3.74° (**2**-LS). The pseudohalide anions are practically linear, in contrast the Fe(1)-N(5)-C(8) bond angle is markedly bent: 167.6(4)°, 168.1(7)° and 169.5(5)° for **1**, **2**(HS) and **2**(LS), respectively. The average plane defined by the triazole-pyridine moiety is tilted with respect to the average equatorial plane [Fe(1)N<sub>4</sub>] by 8.36° (**1**), 8.50° (**2**-HS) and 7.59° (**2**-LS). The Fe-C bond lengths and angles for site Fe2 are similar to those previously reported for the free ligand Fc-tzpy.<sup>[8b,9]</sup>

Figure 3 display a perspective view of the crystal packing of **2** in the LS state seen along the [100] direction. The center of inversion of each molecular complex (Fe1 atom) is located on the vertices and in the middle of the bc faces of the lattice and perfectly superposed along the [100] direction. There are off-set  $\pi$ - $\pi$  intermolecular interactions with short C $\cdots$ C contacts involving the triazole, pyridine and ferrocenyl moieties of the adjacent molecular complexes defining infinite supramolecular chains running along the [100] direction; see Table 3 and Figure S3. Within the chains there is also an additional short contact, C(7) $\cdots$ C(8) = 3.621(11) Å [HS] and 3.573(9) Å [LS], between the triazole fragment and the NCSe<sup>-</sup> anion in **2**. Furthermore, for **2** there are short contacts between the Cp [C(15), C(16)] and the pyridine [C(1)] rings of molecules belonging to different chains. The number of contacts and their intensity depend on the compound and the spin state (Table 3). The disordered CHCl<sub>3</sub> solvent molecules fill the void spaces.

**Table 2.-** Selected bond lengths [Å] and angles [°] for **1-2**.

	<b>1</b> (275 K)	<b>2</b> (120 K)	<b>2</b> (275 K)
Fe(1)-N(1)	2.199(3)	2.027(5)	2.206(6)
Fe(1)-N(2)	2.166(4)	1.993(5)	2.152(6)
Fe(1)-N(5)	2.106(4)	1.964(5)	2.116(6)
Fe(2)-C(9)	2.007(5)	2.015(6)	2.013(8)
Fe(2)-C(10)	2.041(6)	2.042(7)	2.035(9)
Fe(2)-C(11)	2.045(6)	2.054(7)	2.071(10)
Fe(2)-C(12)	2.033(7)	2.051(7)	2.066(10)
Fe(2)-C(13)	2.042(6)	2.037(7)	2.039(8)
Fe(2)-C(14)	2.048(7)	2.051(8)	2.009(10)
Fe(2)-C(15)	2.043(8)	2.046(7)	2.054(10)
Fe(2)-C(16)	2.046(8)	2.036(7)	2.022(10)
Fe(2)-C(17)	2.057(8)	2.044(7)	2.035(11)
Fe(2)-C(18)	2.038(7)	2.025(7)	2.018(11)
S-C(8)	1.626(5)	1.796(6)	1.778(8)
N(1)-Fe(1)-N(2)	75.73(13)	80.4(2)	75.9(2)
N(1)-Fe(1)-N(5)	89.1(2)	88.4(2)	89.4(2)
N(2)-Fe(1)-N(5)	93.6(2)	93.5(3)	93.3(2)
Fe(1)-N(5)-C(8)	167.6(4)	169.5(5)	168.1(7)
S-C(8)-N(5)	178.9(5)		
Se-C(8)-N(5)		178.1(6)	178.8(8)



**Figure 3.-** ORTEP representation of the coordination site (thermal ellipsoids are represented at 40% probability) **2** at 120 K.

**Table 3.-** Intermolecular contacts between molecular of complex **1** or **2**.

Short contact	<b>1</b> (HS)	<b>2</b> (LS)	<b>2</b> (HS)
$\pi$ - $\pi$ contacts within a chain			
C(2)···C(9)	3.507(8)	3.395(9)	3.447(11)
C(2)···C(13)		3.585(9)	3.504(11)
C(3)···C(9)		3.502(9)	
C(3)···C(13)		3.592(9)	
C(4)···C(7)		3.554(8)	
C(4)···C(6)			3.597(10)
C(5)···C(6)	3.594(6)		3.593(10)
C(5)···C(7)	3.551(7)	3.513(8)	3.526(10)
C(7)···C(8)	3.551(7)	3.573(9)	3.621(11)
Contacts between chains			
C(1)···C(15)		3.611(11)	
C(1)···C(16)		3.510(10)	3.60(2)



#### 4.4.- Discussion

The similarity of Fc-tzpy with other related triazole-pyridine  $\alpha$ -diimine chelating ligands like abpt (4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole), tzpy (3-(2-pyridyl)-[1,2,3]triazolo[1,5-a]pyridine) or tzpy\* (3-(2-pyridyl)-[1,2,4]triazolo[4,3-a]pyridine) (see Chart 1) prompted us to investigate SCO properties in the complexes  $[\text{Fe}(\text{Fc-tzpy})_2(\text{NCX})_2]$ . With the same motivation Murray and co-workers have recently reported the synthesis, crystal structures and magnetic properties of  $[\text{Fe}(\text{Fc-tzpy})_2(\text{NCS})_2]$ .<sup>[8b]</sup> This compound is HS at all temperatures in contrast to **1**, which displays SCO behaviour. It is well documented in the SCO field that subtle structural modifications at the molecular level, induced by inclusion of counterions and/or solvent molecules or simply due to polymorphism, may cause drastic changes in the SCO properties of the complex. In the present case, the inclusion of a  $\text{CHCl}_3$  molecule causes notable differences between the crystal packing of **1** and that of its unsolvated counterpart reported by Murray and co-workers. Nevertheless, both compounds display similar infinite supramolecular chains with the complexes held together through  $\pi$ - $\pi$  contacts. However, the lack of  $\text{CHCl}_3$  molecules makes the packing of these chains noticeably more congested in the unsolvated derivative and causes some structural changes in the complex molecule. For example: (i) the angle defined between the average planes of the linked triazole and Cp rings ( $13.1^\circ$ ) is smaller than that observed for **1** by  $3^\circ$ ; (ii) the angle defined between the pyridyl and triazole rings is slightly larger,  $6.35^\circ$ , than that observed for **1**; and (iii) the bent angle defined between  $[\text{Fe}(1)\text{N}_4]$  and the triazole-pyridine planes,  $10.45^\circ$ , is about  $2^\circ$  larger than that observed for **1**. These structural changes do not perturb too much the coordination geometry of the Fe(1) centre since the parameters  $\Sigma$  and  $\Phi$  for the unsolvated derivative ( $73.2^\circ$  and  $5.38^\circ$ , respectively) are similar to those of **1**. In spite of this, the average Fe-N bond length of the unsolvated derivative ( $2.168 \text{ \AA}$ ) is  $0.01 \text{ \AA}$  longer. The most relevant difference is the bent angle defined by the Fe-NCS bond ( $145.7^\circ$ ), which is ca.  $22^\circ$  smaller than that of **1**.

Consistent with the results reported by Murray and coworkers, desolvation of **1** and **2** induces stabilization of the HS state at all temperatures. This situation is comparable to that reported for the related  $[\text{Fe}(\text{abpt})_2(\text{NCS})_2]$  system, which crystallizes in two polymorphic forms, so-called A and B.<sup>[11a,c]</sup> Form A, undergoes SCO whereas form B is HS at all temperatures. The equatorial abpt ligands coordinate the  $\text{Fe}^{\text{II}}$  center through the bidentate chelating moiety "4-aminotriazole-pyridyl", while the remaining

pyridyl group is rotated almost 180° to form a strong intramolecular hydrogen bond with the amino group, rendering practically planar the abpt ligand in the form A (see Chart 1). However, in the form B (X = S, Se), the pyridyl group defines a dihedral angle ca. 34° inducing a drastic change in the crystal packing. This fact is also reflected on the average Fe-N bond length, being about 0.02 Å shorter for the form A. It is worth mentioning that form B (X = S) undergoes a SCO at 10.5 kbar with a  $T_{1/2}$  value similar to that of form A.

The equilibrium temperature  $T_{1/2}$  for **2** is 83 K larger than that of **1** denoting a large stabilization of the LS state when the  $\text{NCS}^-$  group is replaced by  $\text{NCSe}^-$ . This effect is due in great extent to the well-known stronger ligand field exerted by the  $\text{NCSe}^-$  anion. Furthermore, although factors like inclusion of solvent molecules and/or polymorphism may influence significantly the value of the equilibrium temperature  $T_{1/2}$  of the complex  $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCX})_2] \cdot n\text{Solvent}$ , it can also be inferred from the  $T_{1/2}$  temperatures observed for **1** and **2** compared to those of the homologous abpt,<sup>[11a]</sup> tzpy<sup>[12a]</sup> and tzpy\*<sup>[13]</sup> that the Fc-tzpy ligand is less efficient in stabilizing the LS state (see Table 4). Finally, the  $T_{\text{LIESST}}$  temperatures observed for **1** and **2** are consistent with the corresponding  $T_{1/2}$  and those measured for related complexes (see Table 4). These  $T_{\text{LIESST}}$  values follow reasonably well the line  $T_{\text{LIESST}} = T_0 - 0.3T_{1/2}$  with  $T_0 = 100$  found for some  $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCX})_2]$ .<sup>[20,21]</sup>

**Table 4.-** Characteristic temperatures of equilibrium,  $T_{1/2}$  (K), and LIESST,  $T_{\text{LIESST}}$  (K), for a series of related trans- $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCX})_2] \cdot n\text{Solvent}$  SCO complexes.

L	Abpt		Tzpy		Tzpy*	Fc-tzpy	
	S <sup>a</sup>	Se <sup>a</sup>	S	Se <sup>a</sup>		Sc	Se <sup>c</sup>
$T_{1/2}$	186	224	102 <sup>a</sup> (118) <sup>b</sup>	251	269	85	168
$T_{\text{LIESST}}$	40	32	67 <sup>a</sup> (70) <sup>b</sup>			47	39

<sup>a</sup> nSolvent = 0 <sup>b</sup> nSolvent = 1H<sub>2</sub>O <sup>c</sup> nSolvent = 1CHCl<sub>3</sub>

In summary, the new Fe<sup>II</sup> SCO complexes **1** and **2** have been successfully synthesised, structurally characterised and their magnetic and photomagnetic properties investigated. Fe<sup>II</sup> SCO complexes with ferrocene-bearing ligands are scarce, indeed, as far as we know **1** and **2** together with  $[\text{Fe}(\text{dppFc})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ <sup>[14]</sup> are the only examples reported so far. Coupling the ferrocenyl group to ligands capable of inducing SCO behaviour affords the possibility to investigate synergies not only between redox and

SCO but also between SCO and the second-order nonlinear optical properties<sup>[22]</sup> both at the macroscopic and nanoscopic scales.

## 4.5.- Experimental

### 4.5.1.- General

Variable-temperature magnetic susceptibility data were recorded for single crystals and microcrystalline samples of **1** and **2** at a scanning rate of 1 K min<sup>-1</sup> with a Quantum Design MPMS2 SQUID susceptometer equipped with a 7 T magnet, operating at 1 T and at temperatures 2-400 K. Experimental susceptibilities were corrected from diamagnetism of the constituent atoms by the use of Pascal's constants. Infrared spectra were recorded on a Nicolet 5700 spectrometer in the range 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Elemental analyses (C, H, N) were performed by the Centro de Microanálisis Elemental de la Universidad Complutense de Madrid (Spain) using a LECO CHNS-932 analyzer. Single crystal X-ray data of **1** and **2** were collected on an Oxford Diffraction Supernova single crystal diffractometer using MoK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å). A data scaling and empirical or multi-scan absorption correction was performed. The structures were solved by direct methods using SHELXS-97 and refined by full-matrix least squares on F<sup>2</sup> using SHELXL-97.<sup>[23]</sup> Non-hydrogen atoms were refined anisotropically except for the C atom of the chloroform molecule of **2** at 275 K. Hydrogen atoms except for the CHCl<sub>3</sub> molecule of **2** at 275 K were geometrically placed (riding model) and assigned fixed isotropic displacement parameters. CCDC 1417554–1417556.

### 4.5.2.- Materials

Solvents and starting materials were purchased from commercial sources and used without further purification. The ligand Fc-tzpy was synthesized according to the reported procedure.<sup>[9]</sup>

### 4.5.3.- Metal complex syntheses

The synthetic procedure for obtaining **1** and **2** was similar for both compounds and was carried out under an Ar atmosphere.

**[Fe(Fc-tzpy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]-CHCl<sub>3</sub> (1)**. A filtered 1Fe<sup>II</sup>:2NCS<sup>-</sup> methanolic solution (3 mL), prepared under an argon atmosphere by mixing FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (21 mg, 0.0756 mmol) and KNCS (14.7 mg, 0.151 mmol) or KNCS<sub>e</sub> (21.7 mg, 0.151 mmol) together with a few

crystals of ascorbic acid, was added slowly under stirring to a  $\text{CHCl}_3$  solution (15 mL) of Fc-tzpy (48.9 mg, 0.151 mmol). After completing the addition a light orange microcrystalline product was formed. The product was filtered, washed with  $\text{CHCl}_3$  and dried at room temperature. Mw 950.71; Yield ca. 64 mg (89%); IR ( $\text{cm}^{-1}$ , room temperature) 3096 (br, m), 2975 (vw), 2064 (vs), 1605 (s), 1575 (m), 1507 (w), 1462 (s), 1447 (s), 1409 (w), 1379 (m), 1259 (m), 1243 (m), 1153 (m), 1100 (m), 1078 (m), 1048 (s), 1025 (m), 1002 (m), 980 (m), 882 (s), 814 (s), 784 (s), 746 (m), 709 (w), 641 (m), 490 (s); Anal. Found C 46.16, H 3.15, N 14.49; Calcd for  $\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{Fe}_3\text{N}_{10}\text{S}_2$ , C 46.70, H 3.07, N 14.72.

**[Fe(Fc-tzpy)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] $\cdot$ CHCl<sub>3</sub> (2).** A filtered  $1\text{Fe}^{\text{II}}:2\text{NCSe}^-$  methanolic solution (3 mL), prepared under an argon atmosphere by mixing  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (21 mg, 0.0756 mmol) and  $\text{KNCS}$  (21.7 mg, 0.151 mmol) together with a few crystals of ascorbic acid, was added slowly under stirring to a  $\text{CHCl}_3$  solution (15 mL) of Fc-tzpy (48.9 mg, 0.151 mmol). After completing the addition a light orange microcrystalline product was formed. The product was filtered, washed with  $\text{CHCl}_3$  and dried at room temperature. Mw 1044.51; Yield ca. 55 mg (69.6%); IR ( $\text{cm}^{-1}$ , room temperature) 3103 (s), 3068 (s), 2972 (w), 2924 (w), 2069 (vs), 1607 (s), 1572 (s), 1510 (m), 1462 (s), 1455 (s), 1407 (m), 1379 (w), 1262 (m), 1241 (m), 1200 (w), 1159 (m), 1103 (m), 1076 (m), 1048 (s), 1027 (m), 1000 (m), 979 (w), 876 (s), 821 (s, doublet), 779 (s), 752 (s, doublet), 710 (w), 634 (w), 496 (s); Anal. Found C 41.42, H 2.76, N 13.11; Calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{Fe}_3\text{N}_{10}\text{Se}_2$ , C 42.51, H 2.80, N 13.40.

#### 4.5.4.- Crystal growth

Samples constituted of single crystals were obtained by a slow liquid-liquid diffusion technique (layering) using standard test tubes (ca. 25 mL). The layering sequence was as follows. A solution of Fc-tzpy (47.5 mg, 0.144 mmol) in  $\text{CHCl}_3$  (4 mL) was poured into a test tube (bottom layer). Then a mixture of  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (1:1) (10 mL) was slowly added (middle layer). Finally, a filtered colourless methanolic solution (ca. 3 mL) of  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{NCS}^-$  (or  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{NCSe}^-$ ) (1:2), previously prepared by mixing  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (20 mg, 0.072 mmol) and  $\text{KNCS}$  (14 mg, 0.144 mmol) or  $\text{KNCS}$  (20.7 mg, 0.144 mmol), was slowly poured on the top. The test tubes were stoppered and left in a dark room. After approximately two weeks single crystals appropriate for single X-ray diffraction of **1** and **2** were grown.

#### 4.6.- Notes and references

- [1] See for example: a) H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, *18*, 293-325; b) P. Gütllich, *Struct. Bonding*, **1981**, *44*, 83-195; c) E. König, G. Ritter and S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.*, **1985**, *85*, 219-234; d) A. Hauser, *Comments Inorg. Chem.*, **1995**, *17*, 17-40; e) E. König, *Struct. Bonding*, **1991**, *76*, 51-157; f) P. Gütllich, A. Hauser and H. Spiering, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 2024-2054; g) O. Sato, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, *36*, 692-700; h) J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel and M. C. Muñoz, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *236*, 121-141; i) *Topics in Current Chemistry*, ed. P. Gütllich and H. A. Goodwin, **2004**, vol. 233-235; j) J. A. Real, A. B. Gaspar and M. C. Muñoz, *Dalton Trans.*, **2005**, 2062-2079; k) M. A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 2493-2514; l) J. Olguin and S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 203-240; m) A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon and W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 3313-3335; n) *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, ed. M. A. Halcrow, Wiley, UK, **2013**.
- [2] a) M. Matsuda, H. Isozaki and H. Tajima, *Thin Solid Films*, **2008**, *517*, 1465-1467; b) L. Salmon, G. Molnár, D. Zitouni, C. Quintero, C. Bergaud, J. C. Micheau and A. Bousseksou, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 5499-5503; c) S. Titos-Padilla, J. M. Herrera, X. W. Chen, J. J. Delgado and E. Colacio, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, *50*, 3290-3293; d) Y. Garcia, F. Robert, A. D. Naik, G. Zou, B. Tinant, K. Robeyns, S. Michotte and L. Piraux, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *13*, 15850-15853; e) C.-F. Wang, R.-F. Li, X.-Y. Chen, R.-J. Wei, L.-S. Zheng and J. Tao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, *54*, 1574-1577.
- [3] a) E. Ruiz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 14-22; b) M. S. Alam, M. Stocker, K. Gieb, P. Mueller, M. Haryono, K. Student and A. Grohmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, *49*, 1159-1163; c) F. Prins, M. Monrabal-Capilla, E. A. Osorio, E. Coronado and H. S. J. van der Zant, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 1545-1549; d) T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek and R. Berndt, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 6262-6266; e) N. Baadji and S. Sanvito, *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, *108*, 217201-217207; f) T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, F. Scheurer, G. Rogez, T. K.

- Yamada, P. Ohresser, E. Beaurepaire and W. Wulfhekel, *Nat. Commun.*, **2012**, *3*, 938-943; g) A. Rotaru, I. A. Gural'skiy, G. Molnár, L. Salmon, P. Demont and A. Bousseksou, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 4163-4165; h) A. Rotaru, J. Dugay, R. P. Tan, I. A. Gural'skiy, L. Salmon, P. Demont, J. Carrey, G. Molnár, M. Respaud and A. Bousseksou, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 1745-1749; i) H. Phan, S. M. Benjamin, E. Steven, J. S. Brooks and M. Shatruk, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, *54*, 823-827; j) I. A. Gural'skiy, C. M. Quintero, J. Sánchez Costa, P. Demont, G. Molnár, L. Salmon, H. J. Shepherd and A. Bousseksou, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 2949-2955; k) C. Bartual Murgui, A. Akou, C. Thibault, G. Molnár, C. Vieu, L. Salmon and A. Bousseksou, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 1277-1285; l) J. Dugay, M. Giménez-Marqués, T. Kozlova, H. W. Zandbergen, E. Coronado and H. S. J. van der Zant, *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 1288-1293.
- [4] Selection of some relevant papers: a) J. A. Real, E. Andrés, M. C. Muñoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou and F. Varret, *Science*, **1995**, *268*, 265-267; b) G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray and J. D. Cashion, *Science*, **2002**, *298*, 1762-1765; c) S. M. Neville, B. Moubaraki, K. S. Murray and C. J. Kepert, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2059-2062; d) S. M. Neville, G. J. Halder, K. W. Chapman, M. B. Duriska, P. D. Southon, J. D. Cashion, J. F. Létard, B. Moubaraki, K. S. Murray and C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 2869-2876; e) M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki and S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 4767-4771; f) G. Agustí, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, M. Ohba, J. F. Sánchez-Royo, M. C. Muñoz, S. Kitagawa and J. A. Real, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 8944-8947; g) P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. F. Létard and C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 10998-11009; h) Z. Arcís-Castillo, F. J. Muñoz-Lara, M. C. Muñoz, D. Aravena, A. B. Gaspar, J. F. Sánchez-Royo, E. Ruiz, M. Ohba, R. Matsuda, S. Kitagawa and J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 12777-12783; i) L. Piñeiro-López, M. Seredyuk, M. C. Muñoz and J. A. Real, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 1833-1835.
- [5] A. B. Gaspar, M. C. Muñoz and J. A. Real, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 2522-2533.

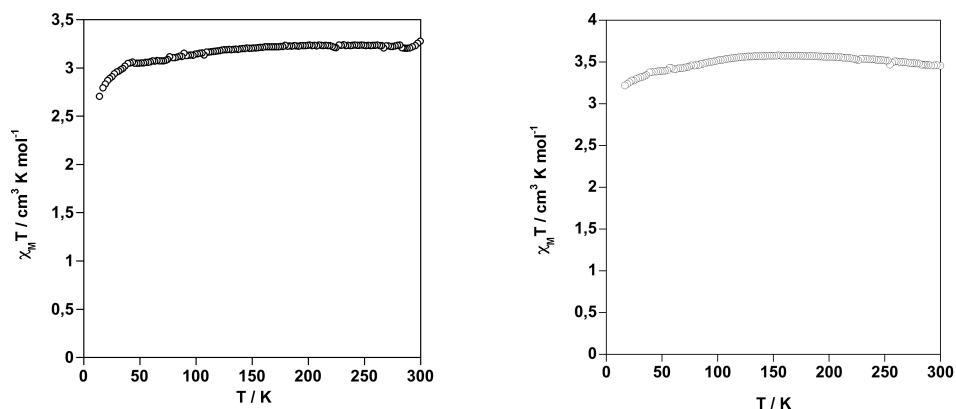
- [6] S. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano and H. Tokoro, *Nat. Chem.*, **2013**, *3*, 564-569.
- [7] a) S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai and H. Tokoro, *Nat. Photonics*, **2014**, *8*, 65-71; b) P. G. Lacroix, I. Malfant, J. A. Real and V. Rodriguez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 615-627.
- [8] a) H. S. Scott, A. Nafady, J. D. Cashion, A. M. Bond, B. Moubaraki, K. S. Murray and S. M. Neville, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 10326-10336; b) H. S. Scott, C. J. Gartshore, S.-X. Guo, B. Moubaraki, A. M. Bond, S. R. Batten and K. S. Murray, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 15212-15220.
- [9] T. Romero, R. A. Orenes, A. Espinosa, A. Tárraga and P. Molina, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 8214-8224.
- [10] a) B. Balaji, B. Banik, P. K. Sasmal, B. Maity, R. Majumdar, R. R. Dighe and A. R. Chakravarty, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 126-135; b) B. Farlow, T. A. Nile, J. L. Walsh and T. A. McPhail, *Polyhedron*, **1993**, *12*, 2891-2894.
- [11] a) N. Moliner, M. C. Muñoz, S. Létard, J. F. Létard, X. Solans, R. Burriel, M. Castro, O. Kahn and J. A. Real, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *291*, 279-288; b) N. Moliner, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, V. Niel, J. Cano and J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3986-3991; c) A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, N. Moliner, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gülich and J. A. Real, *Monatsh. Chem.*, **2003**, *134*, 285-294.
- [12] a) V. Niel, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, B. Abarca, R. Ballesteros and J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 4782-4788; b) Z. Arcís-Castillo, L. Piñeiro-López, M. C. Muñoz, R. Ballesteros, B. Abarca and J. A. Real, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 3455-3462.
- [13] J. Klingele, D. Kaase, J. Hilgert, G. Steinfeld, M. H. Klingele and J. Lach, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 4495-4507.
- [14] M. Nihei, L. Han and H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 5312-5313.
- [15] a) J. P. Martin, J. Zarembowitch, A. Bousseksou, A. Dworkin, J. G. Haasnoot and F. Varret, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 6325-6333; b) J. P. Martin, J. Zarembowitch,

- A. Dworkin, J. G. Haasnoot and E. Codjovi, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 2617-2623.
- [16] C. P. Slichter and H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1972**, *56*, 2142-2161.
- [17] a) S. Decurtins, P. Güttlich, P. C. Köhler, H. Spiering and A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, *105*, 1-4; b) A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, *124*, 543-548.
- [18] J. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau and O. Kahn, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4432-4441.
- [19] a) A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, *111*, 275-290; b) A. Hauser, A. Vef and P. Adler, *J. Chem. Phys.*, **1991**, *95*, 8710-8717; c) A. Hauser, C. Enachescu, M. L. Daku, A. Vargas and N. Amstutz, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1642-1652.
- [20] J. F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J. A. Real and O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *313*, 115-120.
- [21] J. F. Létard, G. Chastanet, P. Guionneau and C. Desplanches, in *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, ed. M. A. Halcrow, Wiley, UK, **2013**, pp. 475-506.
- [22] S. Di Bella, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, *30*, 355-366.
- [23] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.*, **2008**, *64*, 112-122.

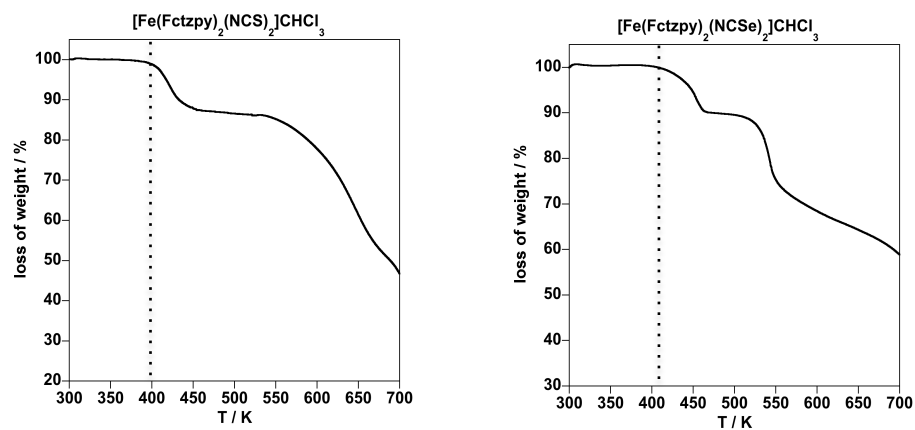


#### 4.7.- Supporting Information

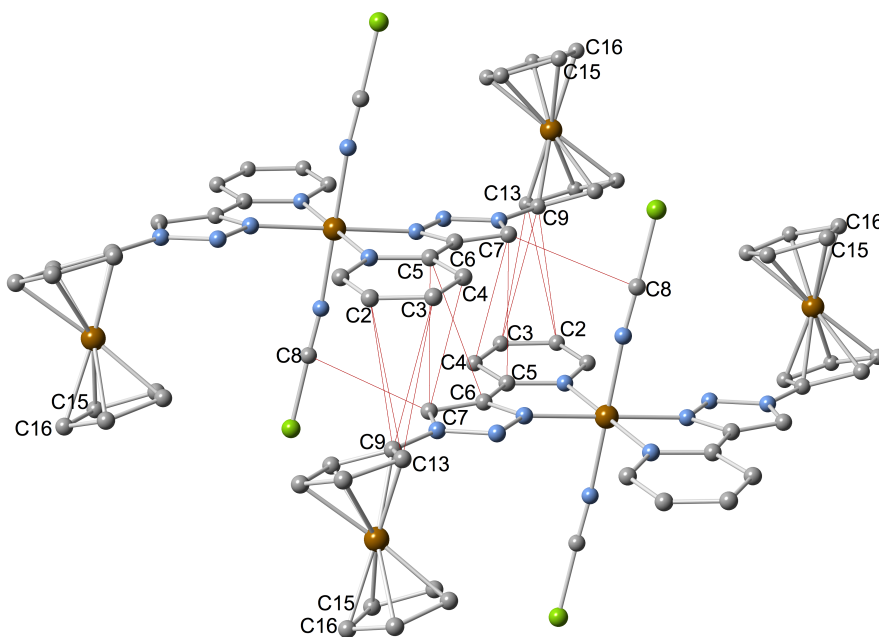
**Figure S1.-** Magnetic behaviour of the unsolvated forms of **1** (left) and **2** (right). Desolvated samples were synthesised by heating respectively **1** and **2** at 420 K and 450 K for 3 h.



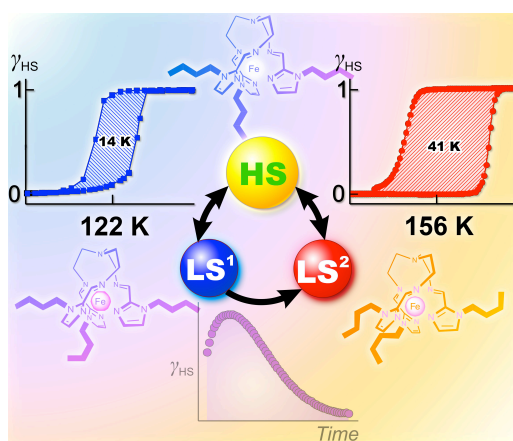
**Figure S2.-** TGA plot for  $[\text{Fe}(\text{Fctzpy})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{CHCl}_3$  (**1**) and  $[\text{Fe}(\text{Fctzpy})_2(\text{NCSe})_2] \cdot \text{CHCl}_3$  (**2**). Dotted lines denote the limit of thermal stability (ca 400 K) of the solvated forms of **1** and **2**.



**Figure S3.** Intermolecular contacts between adjacent complex molecules. Red lines correspond to contacts smaller than 3.650 Å.



## CAPÍTULO 5



### Unprecedented Multi-Stable Spin Crossover Molecular Material with Two Thermal Memory Channels

REVISTA: Chemistry A European Journal

ÍNDICE DE IMPACTO: 5.731

## CAPÍTULO 5

### Unprecedented Multi-Stable Spin Crossover Molecular Material with Two Thermal Memory Channels

#### 5.1.- Introduction

Iron(II) spin crossover (SCO) compounds represent one of the most important examples of switchable molecular materials. They can be reversibly switched through a perturbation by temperature, light, or pressure between the diamagnetic ( $S = 0$ ) low-spin state (LS) and the paramagnetic ( $S = 2$ ) high-spin state (HS) with corresponding variation of magnetic, dielectric, and optical responses. These properties have created important expectations for the construction of sensory and memory devices based on SCO compounds.<sup>[1]</sup>

The spin-state switch is strongly coupled with structural changes primarily involving the size and shape of the SCO centre (Fe-N bond lengths and angles). In discrete solid-state SCO compounds, these structural changes propagate cooperatively from one SCO centre to another through elastic interactions mediated by intermolecular contacts, which determine the nature of the spin crossover behavior, that is, gradual, abrupt, hysteresis, steps, etc. In special cases, the SCO is accompanied by additional structural order-disorder (of anions,<sup>[2]</sup> solvents,<sup>[3]</sup> ligands moieties<sup>[2c,4]</sup>) and/or symmetry breaking-phase transitions (PTs).<sup>[5]</sup> The appearance of structural PTs is, in general, rather unpredictable and usually associated to subtle structural changes. They often produce different molecular isomers and/or different packing patterns of structurally equivalent molecules in the crystal lattice giving polymorphs,<sup>[6]</sup> which strikingly influence the SCO properties.

Soft molecular materials made up of metal complexes functionalized with long alkyl substituents (metallomesogens) constitute an exception of the generalization made above. They exhibit a melting associated with the ability of the alkyl chains to induce a disordered quasi-liquid state.<sup>[7]</sup> This controllable behavior has provided well-documented evidence about the influence of structural changes associated with crystal to liquid-crystal PTs on the SCO in iron(II) compounds.<sup>[8]</sup> Furthermore, solid to solid structural PTs

of crystalline metallomesogens has enabled the observation of highly cooperative SCO transitions for a lipid layerlike arranged SCO complex of iron(II) with an alkylated Schiff-base ligand<sup>[9]</sup> and the so-called “reverse” SCO in several homologues of cobalt(II) terpyridine-based compounds.<sup>[10]</sup> Thus, crystalline alkylated SCO compounds can unite the conformational lability of the alkyl chains able to induce a solid to solid structural PT and can satisfy the requirements necessary for the propagation of cooperative interactions.

Herein, we report on the first case of a SCO complex displaying two separate cooperative SCO behaviors coupled with an isostructural PT involving substantial conformational change of the alkyl substituents and intermolecular reorganization.

## 5.2.- Results and discussion

The title compound  $[\text{Fe}(\text{nBu-im})_3(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$  (**1**) (Chart 1) was obtained in the form of well-shaped red crystals by reacting  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  with the n-buthylated 1H-imidazol-2-aldehyde (nBu-im) and tris(2-ethylamino)amine (tren) in the presence of  $\text{PF}_6^-$  anions (see the Experimental Section). The magnetic properties of **1** in the form of the  $\chi_M T$  product versus T in both cooling and heating modes are shown in Figure 1 ( $\chi_M$  is the molar magnetic susceptibility and T is temperature).

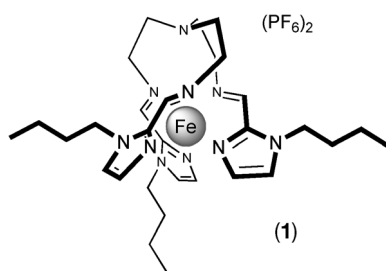
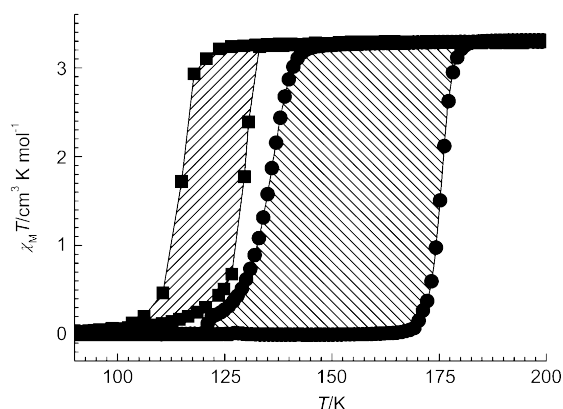


Chart 1.-  $[\text{Fe}(\text{nBu-im})_3(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$  (**1**).

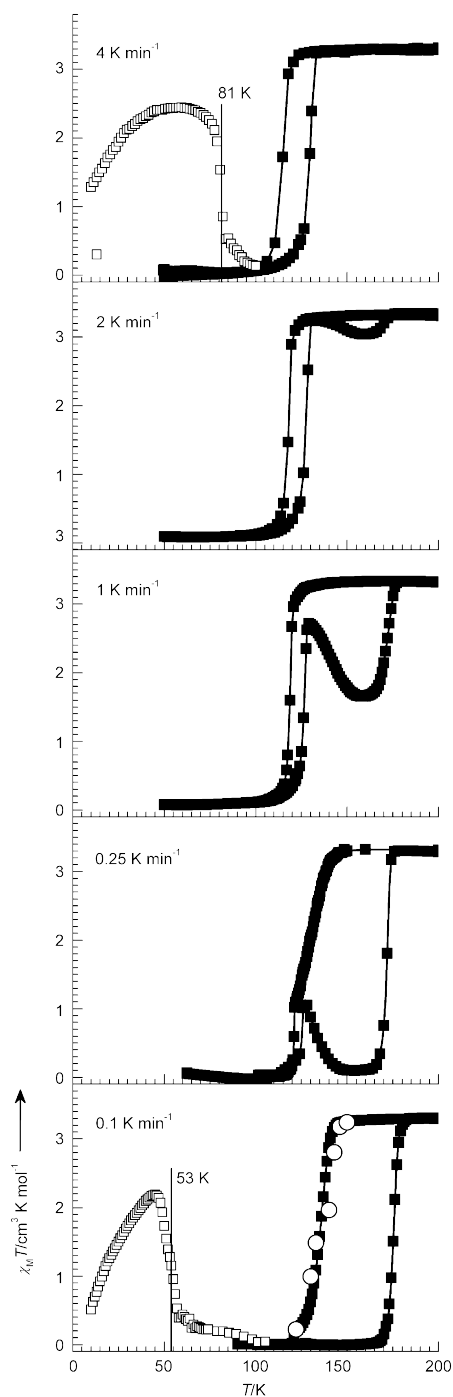
At 200 K,  $\chi_M T$  is equal to  $3.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , a value consistent with the HS state of iron(II), whereas at temperatures below 100 K,  $\chi_M T$  approximates zero, which is typical for the iron(II) in the LS state. The cooling and heating modes performed at  $4 \text{ K min}^{-1}$  show an abrupt cooperative change of  $\chi_M T$  between the HS state and a LS state

(denoted LS1) with critical temperatures  $T_C^\downarrow = 115$  and  $T_C^\uparrow = 129$  K (corresponding to the temperature for which 50% of the transition has been produced) for descending and ascending branches, respectively, involving a hysteresis loop  $\Delta T_c = 14$  K wide, and revealing a first-order character for the spin transition (Figure 1). Paradoxically, a decrease of the scan rate leads to an increase of the width of the hysteresis loop, whereas the opposite tendency is usual for first-order PTs. Indeed, at a scan rate of  $0.1 \text{ K min}^{-1}$  the compound transforms between the HS state and a second LS state (denoted LS2) with critical temperatures  $T_C^\downarrow = 135$ ,  $T_C^\uparrow = 176$ , and  $\Delta T_c = 41$  K (Figure 1).



**Figure 1.-** Thermal variation of the  $\chi_{MT}$  as a function of  $T$  for **1** at  $4 \text{ K min}^{-1}$  (■) and  $0.1 \text{ K min}^{-1}$  (●).

The lower critical temperatures observed in the “fast-cooling” experiment suggest the occurrence of a temperature lag due to the “freeze in” of the HS state during the HS→LS conversion. Indeed, this metastable HS phase relaxes to the “slow-cooling” phase in the interval 130-150 K, confirming that the hysteresis loop observed at  $0.1 \text{ K min}^{-1}$  is stationary (Figure 2). The rate constants  $k_{HL}(T)$  were estimated from the fitting of the experimental relaxation curves to the Avrami equation<sup>[11]</sup> (see Table S1 and Figure S1 in the Supporting Information). An activation energy  $E_a = 38.32 \text{ kJ mol}^{-1}$  and a pre-exponential factor  $A = 3.6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  have been obtained from the corresponding Arrhenius plot (see Figure S2 in the Supporting Information). Interestingly, for intermediate scan rates ( $2, 1, 0.25 \text{ K min}^{-1}$ ), coalescence of the two hysteresis loops is observed with a partial transition LS1→HS→LS2 starting at approximately 127 K upon heating (Figure 2).



**Figure 2.-** Thermal variation of the  $\chi_M T$  as a function of  $T$  for **1** at the indicated scan rates. Symbol  $\square$  corresponds to temperature dependence of the  $\chi_M T$  value of the metastable HS1\* and HS2\* phases generated from LS1 or LS2 phases, respectively, at 10 K by the LIESST effect. Symbol  $\circ$  corresponds to the stationary values of  $\chi_M T$  evaluated from relaxation HS $\rightarrow$ LS2 (see in text).

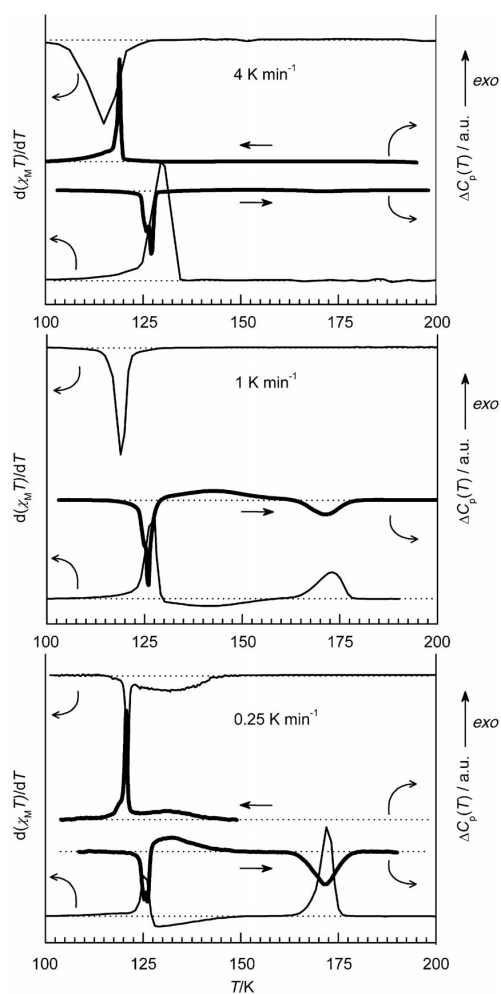
From magnetic data it follows that the transformation between both LS phases is unidirectional taking place when moving from the LS1 to the LS2 phase but not in the reverse sense. Worth noting, however, that once the LS1 phase is generated upon cooling at  $4 \text{ K min}^{-1}$ , it does not convert into the LS2 phase up to a critical temperature of approximately 127 K (see Figure S3 in the Supporting Information). Thus, the LS1 phase can be photoexcited to a metastable HS1\* phase at 10 K upon irradiation with green light (532 nm) over 3 h (LIESST effect;<sup>[12]</sup> Figure 2,  $4 \text{ K min}^{-1}$ ). Once the photostationary regime is attained and upon further heating at  $0.3 \text{ K min}^{-1}$  in the dark, a  $T_{\text{LIESST}}^{\text{LS1}}$  equal to 81 K is observed.<sup>[13]</sup> A significantly smaller  $T_{\text{LIESST}}^{\text{LS2}} = 53 \text{ K}$  was observed for the HS2\* phase generated upon application of the same procedure to the LS2 phase (Figure 2,  $0.1 \text{ K min}^{-1}$ ). The difference between both  $T_{\text{LIESST}}$  temperatures of 28 K is consistent with the difference of average critical temperatures for the two spin-crossover modes at 4 and  $0.1 \text{ K min}^{-1}$  ( $T_{\text{C}}^{\text{AV}} = (T_{\text{C}}^{\uparrow} + T_{\text{C}}^{\downarrow})/2$ ), as expected from the inverse energy-gap law.<sup>[12]</sup>

In Figure 3 the thermal variation of  $d(\chi_{\text{M}}T)/dT$  and the excess of heat capacity,  $\Delta C_{\text{P}}$ , at different scan rates is shown. The extrema of both closely coincide. In the differential scan calorimetry profile upon cooling/heating at  $4 \text{ K min}^{-1}$ , only one peak corresponding to the transition  $\text{HS} \leftrightarrow \text{LS1}$  is observed associated with an average change of enthalpy of  $\Delta H = 5.5 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  and entropy of  $\Delta S = 45.8 \pm 3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  typically observed for iron(II) spin crossover complexes.<sup>[14]</sup> A heating starting in the LS1 phase performed at  $0.25 \text{ K min}^{-1}$  shows the generation of the LS2 phase leading to a  $\Delta C_{\text{P}}$  versus  $T$  profile with three peaks. The first peak at approximately 125 K, also observed at rates 4 and  $1 \text{ K min}^{-1}$ , corresponds to the onset of transition  $\text{LS1} \rightarrow \text{HS}$  ( $\Delta H_1^{0.25} = 2.9 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_1^{0.25} = 23.2 \pm 3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) immediately followed by a broad exothermic peak at 132 K corresponding to the relaxation of the HS state to the new LS2 phase (vide infra) ( $\Delta H_2^{0.25} = -4.5 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_2^{0.25} = -34.1 \pm 3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). Finally, at 172 K an endothermic peak corresponding to the  $\text{LS2} \rightarrow \text{HS}$  conversion is observed ( $\Delta H_3^{0.25} = 6.8 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_3^{0.25} = 39.5 \pm 3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). Similar qualitative behavior can be observed for the measurement at  $1 \text{ K min}^{-1}$ , but with different enthalpy and entropy contents due to the combination of the higher scan rate and the relaxation process.

If the cooling from the HS state is performed at a lower scan rate of  $0.25 \text{ K min}^{-1}$ , two peaks in the calorimetric profile are present in agreement with the magnetic



measurements. The first broad one centered at 130 K ( $\Delta H_1^{1.0.25} = 3.0 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_1^{1.0.25} = 23.4 \pm 3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) corresponds to a gradual decrease of the susceptibility, and the second well-defined peak at 120 K ( $\Delta H_2^{1.0.25} = 4.3 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_2^{1.0.25} = 35.8 \pm 3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) corresponds to a further abrupt drop of the susceptibility.



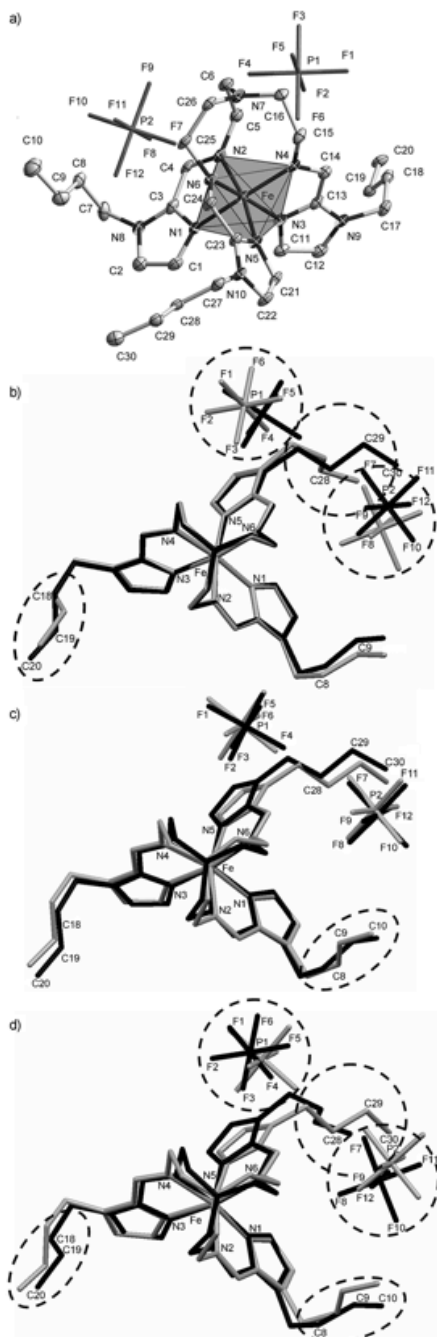
**Figure 3.-** Variation of the  $\Delta C_p$  and of the derivative  $d(\chi_M T/dT)$  as a function of  $T$  for **1** at the indicated scan rates. In the case of the calorimetric measurements, all the heating processes were performed after cooling the sample at  $4 \text{ K min}^{-1}$ .

The total variation  $\Delta H_T^{1.0.25}$  and  $\Delta S_T^{1.0.25}$  is  $7.3 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $59.2 \pm 3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , respectively. If  $\Delta H^{1.4} = 5.2 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $\Delta S^{1.4} = 41.6 \pm 3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  can be considered as the thermodynamic parameters for the  $LS1 \rightarrow HS$  transition and  $\Delta H_3^{1.0.25} = 6.8 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

and  $\Delta S_3^{10.25} = 39.5 \pm 3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  for the LS2→HS, the comparison reveals that there is a noticeable excess of  $\Delta H$  of about 30% in favor of the LS2→HS, whereas the  $\Delta S$  values are equal considering the estimated errors. This fact should be associated with the different crystal packing since there are a higher number of short C⋯F contacts in the LS2 phase with respect to the LS1 one (vide infra).

By using the entropy and enthalpy parameters obtained from the calorimetric measurements at 0.25 and 4 K min<sup>-1</sup>, simulation of the hysteresis loops shows a substantial increase of the parameter accounting for the intermolecular interactions,  $\Gamma^{[15]}$ , from 2.7 (4) to 4.2 kJ mol<sup>-1</sup> (0.1 K min<sup>-1</sup>) (see Figure S4 in the Supporting Information). This result is supported by the analysis of the reorganization of intermolecular interactions observed in the cycle HS→LS1→LS2→HS (vide infra).

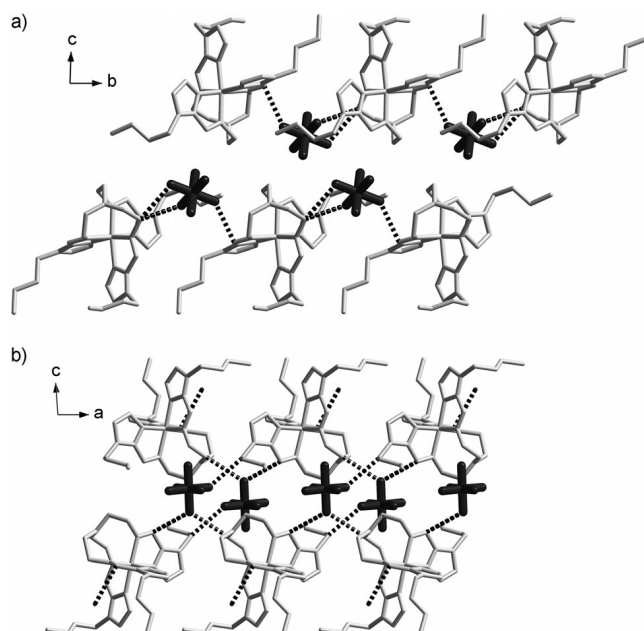
The crystal structure of **1**, determined at 110, 130 K upon heating and at 150 K upon cooling, retains the same space group P-1 whatever the temperature (see Tables S2 and S3 in the Supporting Information). The unit cell consists of two crystallographically identical complex cations of opposite chirality and four PF<sub>6</sub><sup>-</sup> counterions (two crystallographically distinct sites) balancing the charge (Figure 4a). The iron(II) ion is surrounded by three n-butyl-1H-imidazol-2-ylimino moieties defining a pseudooctahedral [FeN<sub>6</sub>] coordination environment with Fe-N average bond lengths typical for the LS state, Fe-N = 1.989(6) (LS1) and 1.972(4) (LS2) at 110 and 130 K, respectively. At 150 K, the average Fe-N bond length, 2.193(2), indicates that the iron(II) ion is in the HS state. The average Fe-N bond length variation, approximately 0.2 Å, suggests the occurrence of a complete SCO.<sup>[1]</sup> The angles of the [FeN<sub>6</sub>] coordination sphere change accordingly with the spin state. The average trigonal distortion  $\Phi^{[16]}$  and  $(\Sigma)^{[17]}$  parameters are 5.97 (52.50), 5.50 (58.69), and 9.56° (103.35°) for 110, 130, and 150 K, respectively. These parameters reflect higher distortion of the coordination polyhedron in the HS state. There is also a marked displacement of the nitrogen atom (N7) of the tertiary amine upon SCO. This nitrogen atom, located at 3.425(6) (LS1)/3.334(4) Å (LS2) from the iron(II) ion, approaches to it until a value of 3.019(3) Å in the HS state is obtained.



**Figure 4.-** a) Projection of the cation of 1 with atom numbering scheme (110 K). Displacement ellipsoids are shown at the 30% probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity. b) Minimized overlay of cation and anions in LS1 (black) and LS2 phases (gray). c) Minimized overlay of cation and anions of LS1 (black) and HS phases (gray). d) Minimized overlay of cation and anions of LS2 (black) and HS (gray) phases. Dashed ellipses outline fragments for which a change of the conformation or a large displacement is observed.

Figure 4b displays the minimized overlay of the complex cation at 110 and 130 K in the LS1 and LS2 states, respectively. It shows significant differences in the conformations of two alkyl substituents (C18-C20, C28-C30) as well as in the relative position of both  $\text{PF}_6^-$  counterions while the inner surrounding of the LS iron(II) ion, composed of imidazole and imino groups, closely coincides in both phases as evidenced by the corresponding Fe-N bond distances,  $\Phi$ , and  $\Sigma$  parameters. These remarkable structural differences at the periphery of the  $[\text{FeN}_6]$  core between the two LS phases strongly contrast with the moderate structural modifications observed when moving from the the LS1 (110 K) phase to the HS (150 K) phase. They are mostly ascribed to the change of the  $[\text{FeN}_6]$  bond lengths and angles and concomitant displacement of molecular moieties and counterions while, except for the fragment C8-C10, the conformation of the alkyl chains remains unchanged (Figure 4c). Consistent with these facts, the LS2 (130 K) and HS (150 K) structures strongly differ from each other. Indeed, apart from the structural differences associated with the distinct spin state, similar divergences to those found between LS1 (110 K) and (130 K) phases are observed, namely, significant conformational changes of the alkyl groups (fragments C8-C10, C18-C20, and C28-C30) and displacement and rotation of  $\text{PF}_6^-$  anions. (Figure 4d).

The displacive behavior experienced by the  $\text{PF}_6^-$  anions and the periphery of the complex cations provokes dramatic changes in the crystal packing, which are dominated by short  $\text{C}\cdots\text{F}$  contacts between the complex cation and the  $\text{PF}_6^-$  group. Considering only the  $\text{C}\cdots\text{F}$  contacts below the van der Waals radii ( $3.17 \text{ \AA}^{[18]}$ ), only one discrete interaction,  $d[\text{C}24\cdots\text{F}2(\text{P}1)] = 3.052(4) \text{ \AA}$ , is operative in the HS state, in contrast to the extended supramolecular assemblies formed in the LS1 and LS2 states. More precisely, in the LS1 state each  $\text{P}(1)\text{F}_6^-$  anion connects two adjacent cations ( $d[\text{C}24\cdots\text{F}2] = 2.924(9)$ ,  $d[\text{C}5\cdots\text{F}5] = 3.055(9)$ , and  $[\text{C}5^{\text{ii}}\cdots\text{F}6] = 3.092(8) \text{ \AA}$ ) defining single chains running along the [010] direction (Figure 5a). In the LS2 state both  $\text{P}(1)\text{F}_6^-$  and  $\text{P}(2)\text{F}_6^-$  participate in the supramolecular organization defining a double chain running along the [100] direction (Figure 5b).  $\text{P}(1)\text{F}_6^-$  connects three adjacent cations ( $d[\text{C}17\cdots\text{F}11] = 3.033(6)$ ,  $d[\text{C}14\cdots\text{F}7] = 3.120(6) \text{ \AA}$ , and  $[\text{C}6\cdots\text{F}1] = 3.124(6) \text{ \AA}$ ) whereas  $\text{P}(2)\text{F}_6^-$  located at the periphery of the double layer displays only one discrete interaction  $d[\text{C}24\cdots\text{F}2] = 3.015(5) \text{ \AA}$  (see Figure S5 and Table S4 in the Supporting Information).



**Figure 5.-** Supramolecular organization of **1** in the LS1 (a) and LS2 phases (b). Dashed lines correspond to short C...F contacts.

In summary, the title compound displays two well-differentiated SCO behaviors characterized by large hysteresis loops, which critically depend on the sweeping rate of temperature. For rate  $4 \text{ K min}^{-1}$ , the SCO is characterized by an average critical temperature  $T_c^{av} = 122 \text{ K}$  with a hysteresis loop  $14 \text{ K}$  wide (mode 1). In contrast, for rates below  $0.1 \text{ K min}^{-1}$  the SCO takes place at  $T_c^{av} = 156 \text{ K}$  and the hysteresis loop widens up to a value of  $41 \text{ K}$  (mode 2). There is a scan rate threshold to initialize each SCO mode, which apparently is linked to the kinetics of a structural PT taking place between two LS state phases that share the same HS state. This kinetically controlled PT involves a remarkable reorganization of the intermolecular interactions leading to two well-differentiated stable phases LS1 and LS2, which determine the cooperative nature of each SCO mode. Our magnetic, photomagnetic, calorimetric, and structural studies consistently support this conclusion.

The results reported here show an unprecedented example of multi-stability in which kinetics of an isostructural PT can be used to segregate two well-differentiated hysteretic SCO modes characterized by distinct long-range-order structural reorganization.

### 5.3.- Experimental Section

Details of the syntheses, crystallographic studies, magnetic and calorimetric measurements, and LIESST experiments can be found in the Supporting Information.

### 5.4.- References

- [1] See, for example: a) P. Gütllich, H. A. Goodwin, Eds.; *Top. Curr.Chem.*, **2004**, Vols. 233-235; b) J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *Dalton Trans.*, **2005**, 2062-2079; c) M. A. Halcrow, *Polyhedron*, **2007**, 26, 3523- 3576; d) M. Nihei, T. Shiga, Y. Maeda, H.Oshio, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 2606-2621; e) P. Gamez, J. Sánchez-Costa, M. Quesada, G. Aromí, *Dalton Trans.*, **2009**, 7845-7853; f) J. Olguín, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 203-240; g) A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3313-3335.
- [2] a) E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, S. M. Nelson, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 3022; b) J. M. Holland, J. A. McAllister, Z. B. Lu, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, M. A. Halcrow, *Chem. Commun.*, **2001**, 577; c) G. S. Matouzenko, A. Bousseksou, S. A. Borshch, M. Perrin, S. Zein, L. Salmon, G. Molnar, S. Lecocq, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 227; d) V. A. Money, J. Elhaik, I. R. Evans, M. A. Halcrow, J. A. K. Howard, *Dalton Trans.*, **2004**, 65; e) G. A. Craig, J. Sánchez Costa, O. Roubeau, S. J. Teat, G. Aromí, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 3120.
- [3] a) M. Mikami, M. Konno, Y. Saito, *Chem. Phys. Lett.*, **1979**, 63, 566; b) D. Chernyshov, M. Hostettler, K. W. Törnroos, H. B. Bürgi, *Angew. Chem.*, **2003**, 115, 3955; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 3825; c) M. Hostettler, K. W. Törnroos, D. Chernyshov, B. Vangdal, H. B. Bürgi, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 4689; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4589; d) K. W. Törnroos, M. Hostettler,

- D. Chernyshov, B. Vangdal, H. B. Bürgi, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 6207; e) D. Chernyshov, N. Klinduhov, K. W. Törnroos, M. Hostettler, B. Vangdal, H. B. Bürgi, *Phys. Rev. B*, **2007**, *76*, 014406; f) D. Chernyshov, B. Vangdal, K. W. Törnroos, H. B. Bürgi, *New J. Chem.*, **2009**, *33*, 1277.
- [4] a) G. S. Matouzenko, D. Luneau, G. Molnar, N. Ould-Moussa, S. Zein, S. A. Borshch, A. Bousseksou, F. Averseng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 2671; b) S. Lakhloufi, P. Guionneau, M. Lemée-Cailleau, P. Rosa, J. F. Létard, *Phys. Rev. B*, **2010**, *82* ; c) T. M. Ross, B. Moubaraki, K. S. Wallwork, S. R. Batten, K. S. Murray, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 10147.
- [5] Because of space limitation only some references have been selected: a) D. Boinnard, A. Bousseksou, A. Dworkin, J. M. Savariault, F. Varret, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 271; b) J. F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10861; c) A. L. Thompson, A. E. Goeta, J. A. Real, A. Galet, M. C. Muñoz, *Chem. Commun.*, **2004**, 1390; d) S. Bonnet, M. A. Siegler, J. S. Costa, G. Molnar, A. Bousseksou, A. L. Spek, P. Gamez, J. Reedijk, *Chem. Commun.*, **2008**, 5619; e) I. Krivokapic, C. Enachescu, R. Bronisz, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, *455*, 192; f) V. Martínez, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, G. V. Bukin, G. Levchenko, J. A. Real, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 10960; g) N. Brefuel, H. Watanabe, L. Toupet, J. Come, N. Matsumoto, E. Collet, K. Tanaka, J.-P. Tuchagues, *Angew. Chem.*, **2009**, *121*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 1; h) A. Kaiba, H. J. Shepherd, D. Fedoui, P. Rosa, A. E. Goeta, N. Rebbani, J. F. Létard, P. Guionneau, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 2910; i) C. J. Adams, M. C. Muñoz, R. E. Waddington, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 10633; j) N. F. Sciortino, K. R. Scherl-Gruenwald, G. Chastanet, G. J. Halder, K. W. Chapman, J. F. Létard, C. J. Kepert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 10154; k) K. Bhar, S. Khan, J. S. Costa, J. Ribas, O. Roubeau, P. Mitra, B. K. Ghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 2142; l) J. B. Lin, W. Xue, B. Y. Wang, J. Tao, W. X. Zhang, J. P. Zhang, X. M. Chen, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 9423.
- [6] J. Tao, R. J. Wei, R. B. Huang, L. S. Zheng, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 703.
- [7] J. L. Serrano, *Metallomesogens*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.

- [8] a) M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, S. Reiman, Y. Galyametdinov, W. Haase, E. Rentschler, P. Gütlich, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 2513; b) M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Galyametdinov, J. Kusz, P. Gütlich, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1431; c) M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Galyametdinov, J. Kusz, P. Gütlich, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, 2089; d) M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Galyametdinov, M. Verdaguer, F. Villain, P. Gütlich, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 10232; e) M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Galyametdinov, M. Verdaguer, F. Villain, P. Gütlich, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 10022; f) M. Seredyuk, *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, *380*, 65; g) A. B. Gaspar, M. Seredyuk, P. Gütlich, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*, 2399.
- [9] S. Schlamp, B. Weber, A. D. Naik, Y. Garcia, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 7152.
- [10] S. Hayami, Y. Komatsu, T. Shimizu, H. Kamihata, Y. H. Lee, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 1981.
- [11] C. N. R. Rao, K. J. Rao, *Phase transitions in solids*, McGraw-Hill, New York, **1978**.
- [12] A. Hauser, *Comments Inorg. Chem.*, **1995**, *17*, 17-40.
- [13] J. F. Létard, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 2550-2559.
- [14] M. Sorai, M. Nakano, Y. Miyazaki, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 976.
- [15] C. P. Slichter, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **1972**, *56*, 2142.
- [16]  $\Phi$  is defined here as  $\sum_i^{24} (60 - \theta_i)/24$ , with  $\theta_i$  the angle generated by superposition of two opposite faces of the octahedron (there are four pairs of such superpositions with six  $\theta$  values for each one). The following references are relevant concerning the trigonal distortion: H.-R. Chang, J. K. McCusker, H. Toftlund, S. R. Wilson, A. X. Trautwein, H. Winkler, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 6814-6827 and K. F. Purcell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 5147.
- [17]  $\Sigma$  represents octahedron distortion defined as the sum of deviations from  $90^\circ$  of the 12 cis-N-Fe-N angles in the coordination sphere  $\Sigma = \sum_i^{12} (|\phi_i - 90|)$ : M. G. B.



Drew, C. J. Harding, V. McKee, G. G. Morgan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 1035.

[18] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, 441.

## 5.5.- Supporting information

**Magnetic measurements and LIESST experiment:** Variable-temperature magnetic susceptibility data (10 mg) were recorded with a Quantum Design MPMS2 SQUID susceptometer equipped with a 7 T magnet, operating at 1 T and at temperatures 10-400 K. The susceptometer was calibrated with  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Experimental susceptibilities were corrected for diamagnetism of the constituent atoms by the use of Pascal's constants. Fitting by the Slichter-Drickamer and Avrami equations were performed using Origin 7.5 software. The LIESST experiments were performed at 10 K in a commercial sample holder (Quantum Design Fiber Optic Sample Holder), wherein a quartz bucket containing ca. 1 mg of microcrystals was held against the end of a quartz fiber coupled with a green laser (532 nm, 15 mW  $\text{cm}^{-1}$ ). The raw data was corrected for a paramagnetic background arising from the sample holder. The resulting magnetic signal was calibrated by scaling to match obtained high temperature values with those of bulk sample.

**Calorimetric measurements:** Calorimetric measurements were performed using a differential scanning calorimeter Q1000 from TA instruments with a liquid nitrogen accessory in order to reach low temperatures. Experiments were performed under Helium gas atmosphere and using a amount of sample of around 12 mg sealed in a non hermetic aluminium pan. Temperature and energy calibrations were done with a standard Indium sample using its melting transition. Results are reported as  $\Delta C_p(T)$  obtained after subtracting a estimated baseline from the experimental heat flow data. For each measurement, the baseline was obtained considering the experimental data out the anomalous range and performing a fit with a low degree polynomial function.

**Elemental analysis and NMR spectroscopy:** Analysis for C, H, and N were performed after combustion at 850 °C using IR detection and gravimetry by means of a Perkin-Elmer 2400 series II device.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopic measurements were done on an Advance DRX Bruker 300 MHz Spectrometer.

**Single crystal X-ray diffraction.** Single-crystal X-ray data of **1** were collected at 110, 130 and 150 K on a Nonius Kappa-CCD single crystal diffractometer using graphite mono-chromated MoK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). A multi-scan absorption correction was performed. The structures were solved by direct methods using SHELXS-97 and refined by full-matrix least squares on  $F^2$  using SHELXL-97.<sup>[S1]</sup> Non-hydrogen atoms were refined anisotropically and hydrogen atoms were placed in calculated positions refined using idealized geometries (riding model) and assigned fixed isotropic displacement parameters. CCDC files 915257-915259 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

[S1] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112

**Synthesis.** Starting reagents and solvents were obtained commercially from Alfa Aesar and used as received.

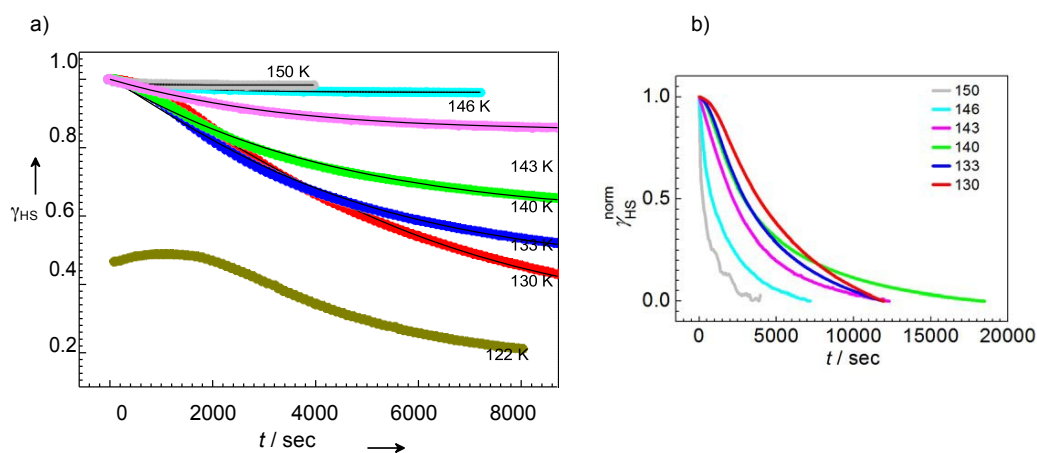
**1-butyl-1H-imidazole-2-carbaldehyde.** To a mixture of 1H-imidazole-2-carbaldehyde (1 g, 10.4 mmol) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.59 g, 11.5 mmol) in dry DMF (25 mL) 1-bromobutane (1.44 g, 10.4 mmol) was added. After being stirred at 100 °C for 3 h, water was added and the mixture was extracted five times with hexane, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated *in vacuo* to give 1.42 g (90%) of the desired product as yellow oil. The compound was used without further purification. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.81 (1H, s, CHO), 7.28 (1H, d,  $J$  = 0.8 Hz, imH5), 7.16 (1H, d,  $J$  = 0.8 Hz, imH4), 4.40 (2H, t,  $J$  = 7.3 Hz, NCH<sub>2</sub>), 1.76 (2H, m, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.34 (2H, m, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.95 (3H, t,  $J$  = 7.3 Hz, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 182.4 (CHO), 143.7, 131.9, 126.6, 47.9, 33.4, 20.0, 13.9.

**[Fe(*n*Bu-im)<sub>3</sub>tren](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**1**).** A filtered solution of FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.043 g, 0.21 mmol) in absolute ethanol (5 mL) was added dropwise to a boiling solution of 1-butyl-1H-imidazole-2-carbaldehyde (0.10 g, 0.065 mmol), tris(2-ethanolamine)amin (tren) (0.031 g, 0.21 mmol) and [TBA]PF<sub>6</sub> (0.17 g, 0.43 mmol) in 5 ml of absolute ethanol. The resulting dark red-purple solution was stirred for 5 min. After standing for several days under ambient conditions, on precipitated initially colorless crystals of a TBA salt, well-shaped red crystals of the product were formed. Elemental analysis calcd (%) for C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>F<sub>12</sub>FeN<sub>10</sub>P<sub>2</sub>: C, 40.28; H, 5.41; N, 15.66; found: C, 40.42; H, 5.74; N, 15.99.

**Table S1.-** Fitting parameters  $k_{HL}$ ,  $n$  and  $\gamma_{HS}^R$  (residual HS fraction) from a modified Avrami equation

$$\gamma_{HS} = (1 - \gamma_{HS}^R) \exp(-k_{HL} t^n) + \gamma_{HS}^R$$

$T/K$	$k_{HL}/s^{-1}$	$n$	$\gamma_{HS}^R$
130	0.00001	1.316	0.300
133	0.00007	1.144	0.450
140	0.00017	1.036	0.596
143	0.00022	1.045	0.851
146	0.00075	1.000	0.963
150	0.00223	1.000	0.984



**Figure S1.-** (a) Time dependence of the HS molar fraction  $\gamma_{HS}$  (bold lines) for relaxation process HS→LS2 and their fit by the modified Avrami equation (solid lines, see Table S1 capture) at the indicated temperature points. The curve at 122 K corresponds to two relaxation processes HS→LS1 and HS→LS2 and therefore cannot be used for fitting; (b) The same experimental curves normalized according to the equation  $\gamma_{HS}^{norm} = (\gamma_{HS} - \gamma_{HS}^{t=0}) / (\gamma_{HS} - \gamma_{HS}^{t=max})$ . The plot illustrates tendency to increase relaxation rate  $k_{HL}$  for HS→LS2 at increasing T.

Figure S2.-  $\ln[k_{HL}(T)]$  versus  $T^{-1}$  plot (●) and its linear fit (solid line).

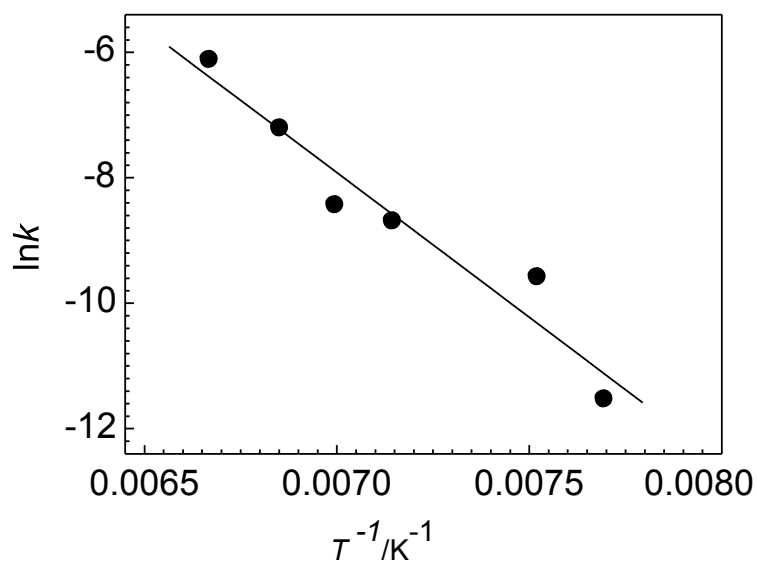
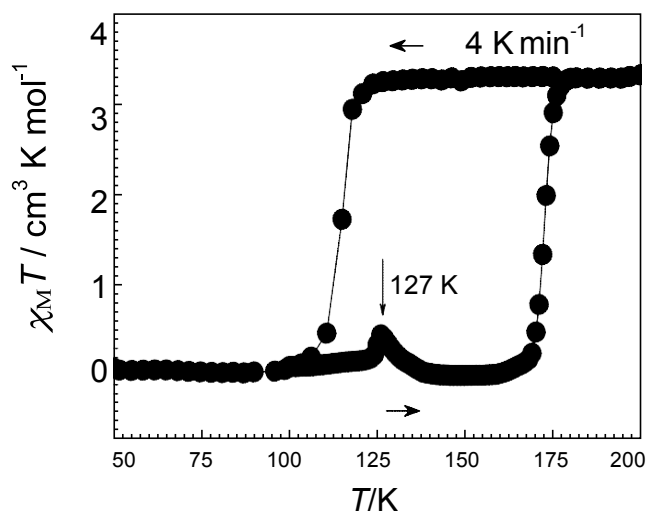
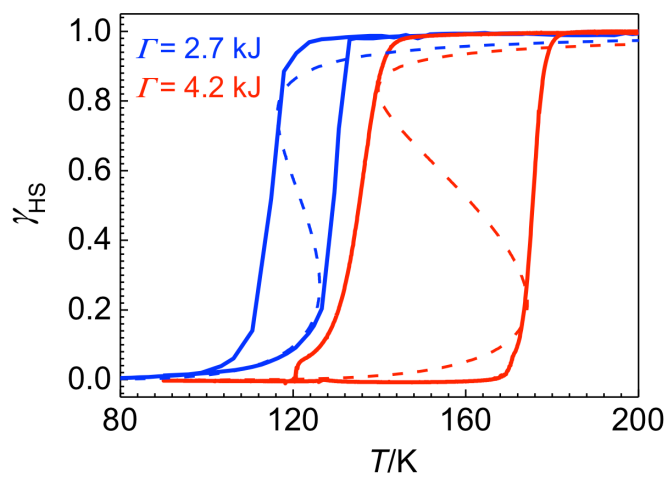


Figure S3.- Thermal variation of the  $\chi_M T$  as a function of  $T$  for **1** upon cooling at  $4 \text{ K min}^{-1}$  and heating at  $0.1 \text{ K min}^{-1}$ . The temperature value corresponds to transition LS1→LS2.



**Figure S4.-** Fitting curves (dashed) according to the Slichter-Drickamer model for **1** for both regimes.



**Table S2.-** Crystal data of compound 1.

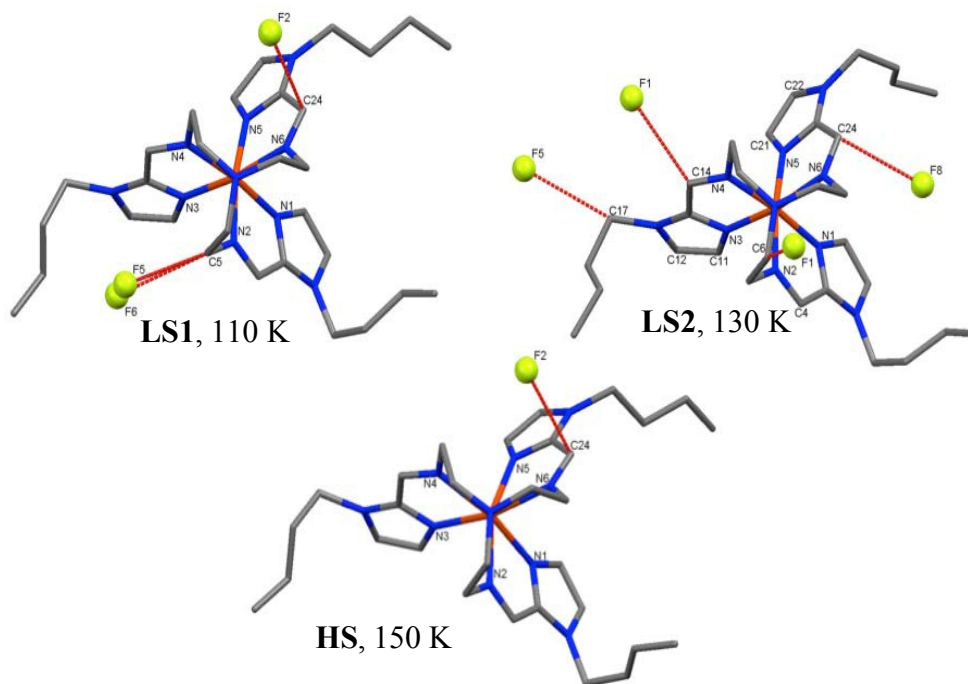
	<b>1 (110 K)</b>	<b>1 (130 K)</b>	<b>1 (150 K)</b>
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> N <sub>10</sub> P <sub>2</sub> F <sub>12</sub> Fe		
Mr	894.57		
Crystal system	triclinic		
Space group	P -1		
<i>a</i> (Å)	9.0541(13)	9.519(5)	9.2976(5)
<i>b</i> (Å)	10.682(2)	9.999(5)	10.2975(4)
<i>c</i> (Å)	21.093(3)	20.901(5)	22.1432(9)
$\alpha$ (°)	86.848(12)	92.862(5)	92.136(3)
$\beta$ (°)	80.132(11)	93.419(5)	101.633(4)
$\gamma$ (°)	83.268(13)	100.195(5)	98.721(4)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1994.7(5)	1950.8(15)	2047.4(2)
<i>Z</i>	2		
<i>D<sub>c</sub></i> (mg cm <sup>-3</sup> )	1.489	1.523	1.451
<i>F</i> (000)	924		
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ )(mm <sup>-1</sup> )	0.551	0.564	0.537
Crystal size (mm)	0.05 x 0.05 x 0.10		
Temperature (K)	110(1)	130(1)	150(1)
No. of total			
Reflections	9182	10104	10471
No. of reflections [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	5245	5333	7876
<i>R</i> 1 [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.0912	0.0715	0.0574
<i>R</i> 1 [all data]	0.1504	0.1580	0.0801
<i>S</i>	1.067	1.013	1.007
CCDC number	915257	915259	915258

$R1 = \sum ||Fo| - |Fc|| / \sum |Fo|$ ;  $wR = [\sum [w(Fo^2 - Fc^2)^2] / \sum [w(Fo^2)^2]]^{1/2}$ ;  $w = 1 / [\sigma^2(Fo^2) + (m P)^2 + n P]$   
 where  $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$ ;  $m = 0.1155$  (**1 (110 K)**),  $0.0568$  (**1 (150 K)**),  $0.0852$  (**1 (130 K)**);  $n = 8.9150$   
 (**1 (110 K)**),  $3.0872$  (**1 (150 K)**),  $1.3765$  (**1 (130 K)**)

**Table S3.** - Selected bond lengths [Å] and angles [°] for **1**

	<b>1 (110 K)</b>	<b>1 (150 K)</b>	<b>1 (130 K)</b>
Fe-N(1)	1.978(6)	1.979(4)	2.217(2)
Fe-N(2)	2.001(6)	1.976(4)	2.167(2)
Fe-N(3)	1.997(5)	1.956(4)	2.206(2)
Fe-N(4)	1.987(6)	1.984(4)	2.203(2)
Fe-N(5)	1.967(6)	1.946(4)	2.163(2)
Fe-N(6)	2.001(6)	1.988(4)	2.199(2)
N(1)-Fe-N(2)	80.5(2)	80.8(2)	75.26(9)
N(1)-Fe-N(3)	93.9(2)	94.3(2)	93.02(9)
N(1)-Fe-N(4)	173.1(2)	174.1(2)	168.06(9)
N(1)-Fe-N(5)	89.7(2)	91.0(2)	84.15(9)
N(1)-Fe-N(6)	88.9(2)	88.8(2)	88.61(9)
N(2)-Fe-N(3)	92.3(2)	92.7(2)	98.13(9)
N(2)-Fe-N(4)	96.1(2)	96.3(2)	102.58(9)
N(2)-Fe-N(5)	169.5(2)	171.5(2)	158.24(9)
N(2)-Fe-N(6)	96.0(2)	96.8(2)	96.44(8)
N(3)-Fe-N(4)	80.2(2)	80.7(2)	75.54(8)
N(3)-Fe-N(5)	92.0(2)	89.9(2)	89.80(9)
N(3)-Fe-N(6)	171.6(2)	170.4(2)	165.27(8)
N(4)-Fe-N(5)	94.1(2)	92.1(2)	99.01(9)
N(4)-Fe-N(6)	97.4(2)	96.7(2)	103.32(8)
N(5)-Fe-N(6)	80.1(2)	81.0(2)	75.79(9)

**Figure S5.-** Short contacts C...F (red dashed lines) of complex cation in **1** with anions  $\text{PF}_6^-$  in phases LS1, LS2 and HS.



**Table S4.-** Short contacts C...F between  $\text{PF}_6^-$  anions and the ligand in phases LS1, LS2 and HS.

110 K, LS1				130 K, LS2				150 K, HS			
Atom 1	Atom 2	Length	Length-VdW	Atom 1	Atom 2	Length	Length-VdW	Atom 1	Atom 2	Length	Length-VdW
C24	F2	2.924(9)	-0.246	C6	F1(F7) <sup>ii</sup>	3.124(6)	-0.046	C24	F2 <sup>v</sup>	3.052(4)	-0.118
C5	F5 <sup>i</sup>	3.055(9)	-0.116	C14	F7(F1) <sup>iii</sup>	3.120(6)	-0.050				
C5	F6 <sup>i</sup>	3.092(8)	-0.078	C17	F11(F5) <sup>iv</sup>	3.033(6)	-0.137				
				C24	F2(F8)	3.015(5)	-0.155				

i = x, y-1, z

ii = -x, -y+1, -z+2

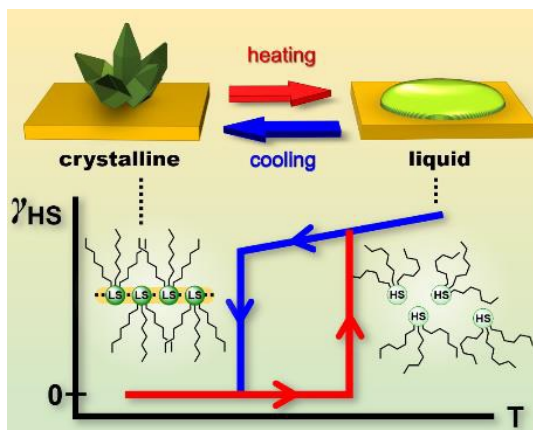
iii = -x+1, -y+1, -z+2

iv = x+1, y+1, z

v = x, y+1, z



## CAPÍTULO 6



### Meltable spin transition molecular materials with tunable $T_c$ and hysteresis loop width

REVISTA: Angewandte Chemie International Edition

ÍNDICE DE IMPACTO: 11.261

## CAPÍTULO 6

### Meltable spin transition molecular materials with tunable $T_c$ and hysteresis loop width

#### 6.1.- Abstract

Here we report on a new way to achieve abrupt high-spin to low-spin transition with controllable transition temperature and hysteresis width relying not on solid state cooperative interactions but utilizing coherency between phase and spin transitions in a new type of neutral Fe<sup>II</sup> meltable complexes.

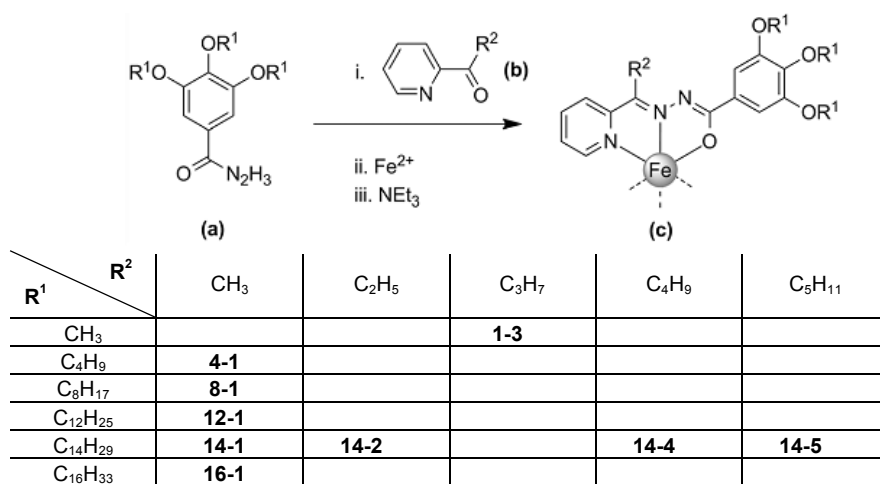
#### 6.2.- Introduction

Much interest in the area of spin transition (ST) is focused on the bistability of systems exhibiting hysteresis, or memory effect, corresponding to two different spin states. The switching between the states, high spin (HS) and low spin (LS), occurs in a reversible and detectable way with concomitant variation of relevant physical magnitudes including magnetic susceptibility, optical density,<sup>[1]</sup> dielectric constant<sup>[2]</sup> and electric conductivity,<sup>[3]</sup> which constitute the background for possible exploitation of the ST compounds in technical devices. Intensive studies of the ST phenomenon made it clear that hysteretic behavior is dependent on interactions of individual metal centers with each other, both on intramolecular and intermolecular levels.<sup>[4]</sup> Efforts have thus been directed to enhance cooperativity in order to achieve abrupt transitions and significant bistability (supramolecular and polymeric approaches).<sup>[5]</sup> Despite understanding the role of cooperative interactions in defining the character of ST in solids,<sup>[6]</sup> the control of the transition temperature and, in the case of hysteretic transition, the control of the hysteresis width, are still the two greatest challenges remaining in the field. So far, the control of the transition temperature by chemical design was clearly demonstrated only for complexes  $[\text{Fe}(\text{trzH})_x(\text{trzNH}_2)_{3-x}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0-3$ )<sup>[7]</sup> and  $[\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]_y]$  ( $y = 0-1$ )<sup>[8]</sup> by varying their composition. Other examples include inseparable variation of transition temperature and hysteresis width by isomorphic substitution,<sup>[9]</sup> application of external pressure<sup>[10]</sup> or size reduction at nanoscale.<sup>[11]</sup> To the best of our knowledge no

examples of the hysteresis width's control by chemical design of the ligands directly coordinated to the ST center have been reported up to now.

The potential to control the spin state by a phase transition has been demonstrated recently.<sup>[12]</sup> A bimodal reversible change from the LS state to the HS state at the  $\text{Fe}^{\text{II}}$  sites is observed concomitantly with a reversible transition from crystalline to liquid crystalline state. This change of aggregation state upon melting is the driving force of a quite incomplete ST (up to ca. 10% of  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ions).<sup>[12a,13]</sup> Having analyzed data reported up to now<sup>[14]</sup> it has been assumed that the complex molecule has to suit several essential criteria to achieve more effective synchronicity between the phenomena. It should be: i) mononuclear complexes with aromatic planar substituents suitable for  $\pi$ - $\pi$  interactions; ii) neutral to form compact crystal lattice with strong intermolecular interactions; and iii) with optimal number of aliphatic substituents imparting controllable melting character to the compound.

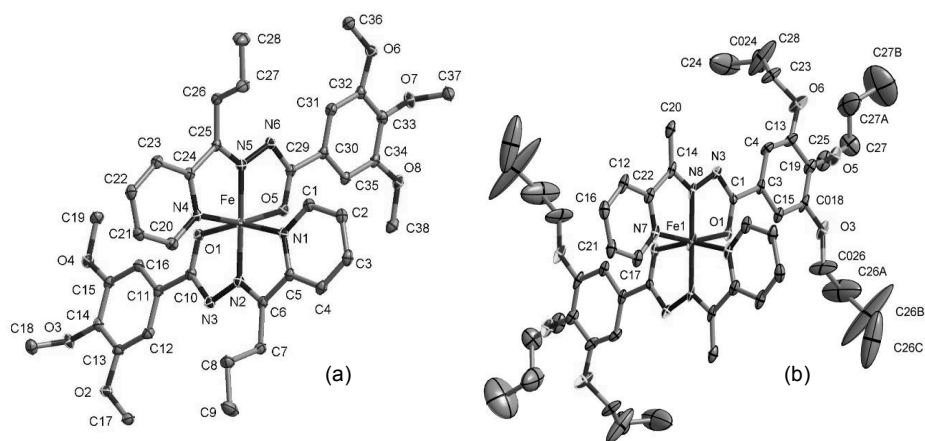
Here, we report on the verification of this hypothesis. To do so, we have selected a suitable  $\text{Fe}^{\text{II}}$  complex with functionalized asymmetric tridentate ligands  $N'$ -(1-(pyridin-2-yl)ethylidene)benzohydrazide previously reported.<sup>[15]</sup> As will be shown below, variations of the molecular structure allows coarse and fine-tuning of the reversible LS-HS spin transition with a remarkable hysteresis reflecting the structural phase transition behavior. Solubility in common organic solvent and easy processability of these soft matter compounds opens a way for their direct technical implementation.



**Scheme 1.**- Synthesis and nomenclature of functionalized complexes.

### 6.3 Results and discussion

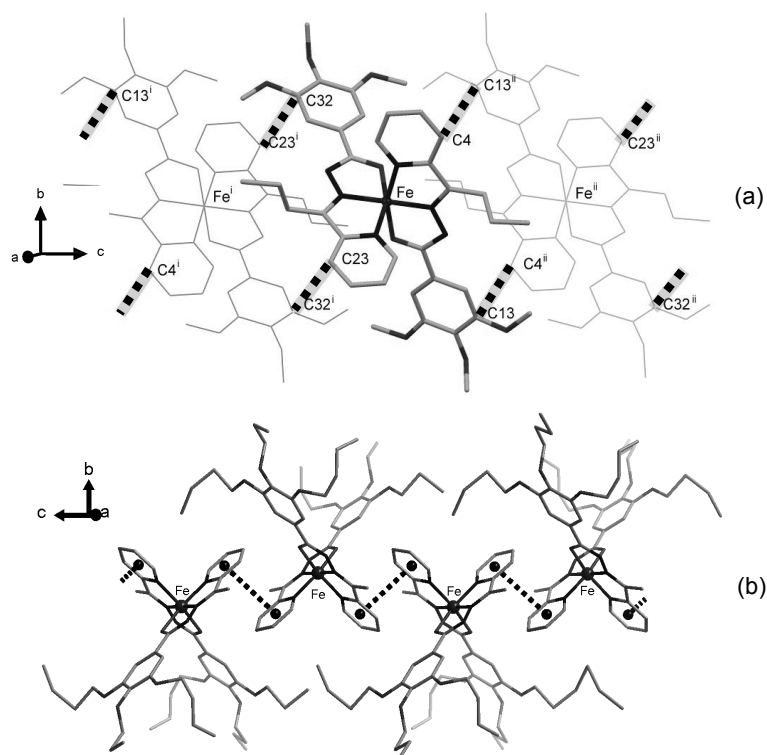
The compounds under discussion have been synthesized by condensation of a functionalized hydrazone (**a**) with keton (**b**) and subsequent reaction with Fe<sup>II</sup> ion in the presence of a base to afford alkyl-bearing complexes (**c**) (Scheme 1). To describe the obtained complexes, the nomenclature **A-B** was adopted, where **A** represents the number of carbon atoms of phenyl aliphatic groups R<sup>1</sup> and **B** of the keton aliphatic group R<sup>2</sup>.



**Figure 1.-** Molecular structure of **1-3** (a) and **4-1** (b) both at 120 K at 50% and 30% probability ellipsoids, respectively. The hydrogen atoms are omitted for clarity.

Single crystal studies of the short chain complexes **1-3** with methoxy phenyl substituents and propyl keton substituent show that the Fe<sup>II</sup>-center is located in a distorted octahedral N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> coordination environment of the two ligand molecules (Figure 1a, Table S1). At 120 K the average bond lengths  $\langle \text{Fe-N} \rangle = 1.912(2) \text{ \AA}$  and  $\langle \text{Fe-O} \rangle = 2.0146(14) \text{ \AA}$  are within the region reported for LS Fe<sup>II</sup> complexes of the similar type, while at 300 K the corresponding values equal to  $2.134(4) \text{ \AA}$  and  $2.080(3) \text{ \AA}$  are characteristic for the HS state (overlay of the HS and LS molecule of **1-3** is shown in the Supporting Information (Figure S1)).<sup>[16]</sup> Only one relevant intermolecular contact below the corresponding sum of van der Waals radii<sup>[17]</sup> is observed between the carbon atoms of the pyridine and phenyl rings: C4...C13<sup>i</sup> [i: 1-x, -y, -z] and C23...C32<sup>ii</sup> [ii: 1-x, -y, 1-z]

equal to 3.307(3) and 3.346(3) Å, respectively (Figure 2a). The corresponding centroid···centroid distance equals to 4.698(3) Å and is far beyond viable interactions. Apparently, absence of strong intermolecular contacts, like hydrogen bond or  $\pi$ - $\pi$  stacking, results in a gradual transition centered at 230 K, supported also by Mössbauer spectroscopic studies (Figure S2, S3).



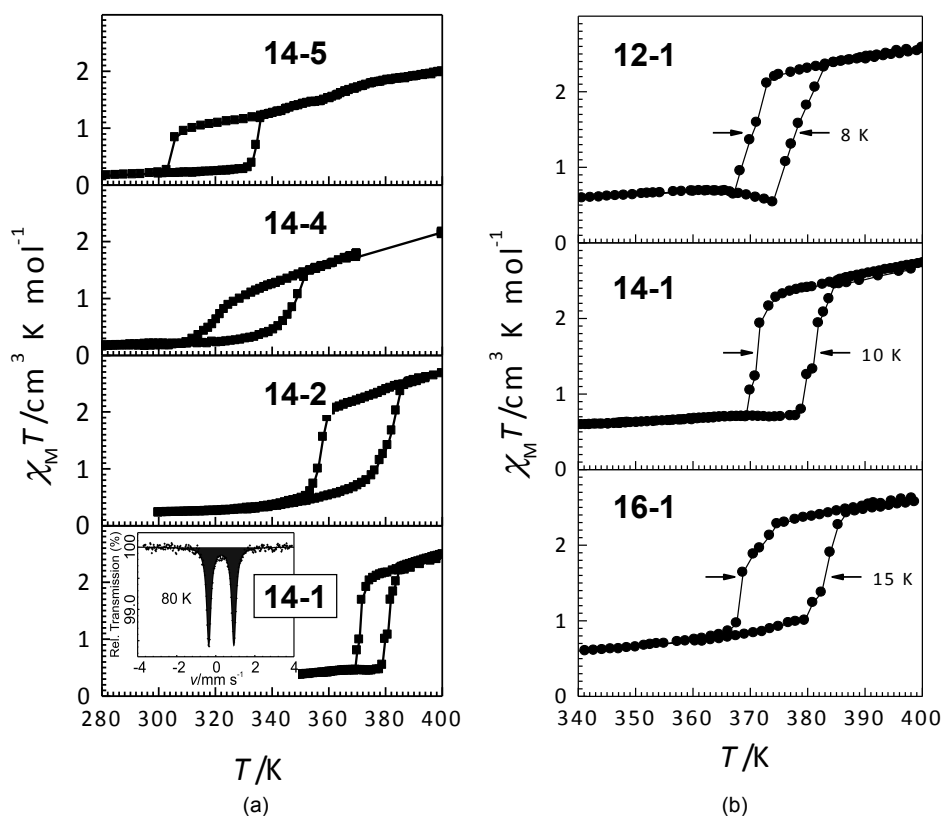
**Figure 2.** Crystal packing of 1-3 (a) and 4-1 (b).

The magnetic behavior of 4-1 with butyl phenyl substituents and methyl group of keton is different and can be described as slightly sensitive to variation of temperature in the whole experimental temperature range (Figure S2). At low temperature, the susceptibility is close to zero and upon heating increases up to  $0.91 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  at 400 K. Lengthening aliphatic chains up to  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ - to produce 8-1 does not change the magnetic behavior (Figure S2). The magnetic susceptibility of this compound only

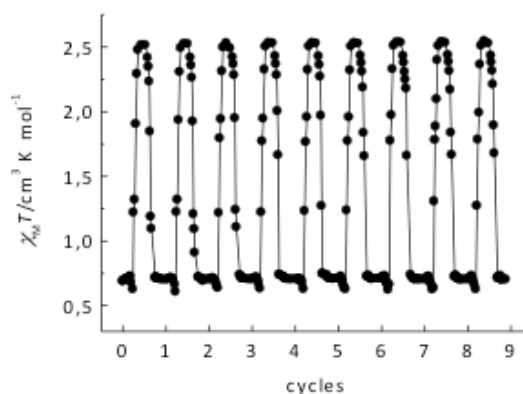
slightly increases on approaching 400 K. Although detailed discussion of the structure of **4-1** is not appropriate due to poor quality of the crystals resulted from strong disorder of butyl groups, the structural analysis discloses peculiarities of the crystal packing due to longer phenyl aliphatic chains and explains the different magnetic behavior in comparison with **1-3** (Table S1). As well as for its congener at 120 K, the two substituted tridentate ligand molecules form a complex molecule with the average  $\langle\text{Fe-N}\rangle$  and  $\langle\text{Fe-O}\rangle$  bond lengths of **4-1** equal to 1.898(8) Å and 1.972(5) Å, respectively, attributable to the LS state. Due the asymmetric substitution of the ligand, the phenyl aliphatic chains of the complex molecule are protruding in one direction, while the coordination part remains undecorated (Figure 1b). This enables effective displaced  $\pi$ - $\pi$  stacking between coplanar pyridine rings of neighbor molecules organized in one-dimensional supramolecular chains (Figure 2b) with distance centroid...centroid of 3.989(10) Å. The separation between neighbor complex equals to  $c/2 = 7.676(6)$  Å and the interchain distance coincides with cell parameter  $a = 8.7624(3)$  Å. Complex molecules **1-3** and **4-1** are essentially similar; therefore the evidently different packing is responsible for distinct magnetic behavior. This related of phenomenon of polymorphism originating strikingly different spin transitions for different polymorphs.<sup>[18]</sup>

Further lengthening of aliphatic chains led to discovery of a very particular effect described below. The magnetic data expressed in the form of  $\chi_M T$  vs  $T$  ( $\chi_M T$  is the molar magnetic susceptibility and  $T$  is the temperature) for the compounds **14-1**, **14-2**, **14-4** and **14-5** are shown in Figure 3. At low temperature, the susceptibility of the four compounds is near to zero as expected for an  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ions in the LS state determined from the Mössbauer data of **14-1** at 80 K [see inset in Figure 3; it consists of one LS doublet with parameters  $\delta = 0.28(1)$  mm  $\text{s}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 1.28(1)$  mm  $\text{s}^{-1}$ ]. Upon heating up to 381 K, the susceptibility of this compound jumps to 2.1  $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$  and continues gradually to increase up to 400 K. The cooling curve does not coincide with the heating curve since the abrupt decrease of the susceptibility takes place at 371 K. The center of the shaped hysteresis locates at 376 K. The complexes **14-2**, **14-4** and **14-5** behave similarly with the center of the hysteresis at 369, 333 and 319 K, serially. The hysteresis width increases in the series and is 10, 24, 25 and 30 K, serially, i.e. is the smallest for **14-1** and the largest for **14-5**. On the other hand, the percentage of  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ions changing spin state is the largest for **14-1** (ca. 60%) and is the smallest for **14-5** (ca. 30%) while intermediate values are observed for **14-2** and **14-4**. Interestingly, upon changing the

aliphatic chains  $-C_{14}H_{29}$  in **14-1** by  $-C_{12}H_{25}$  (compound **12-1**) or  $-C_{16}H_{33}$  (compound **16-1**) the center of hysteresis remains at ca. 376 K, but the hysteresis width can be fine-tuned between 8 K and 15 K (Figure 3b). Also worth stressing, the spin transition is perfectly reproducible over nine cycles of heating-cooling in the 350-390 K temperature range exhibiting robustness and absence of fatigue (Figure 4).



**Figure 3.-** (a) Temperature dependence of  $\chi_M T$  vs  $T$  for indicated complexes; (b) Variation of hysteresis width for indicated complexes. The inset corresponds to the Mössbauer spectrum of **14-1**.



**Figure 4.-** Cycling of the  $\chi_M T$  value for **14-1** in temperature range 360-390 K showing robustness of the spin transition.

In relation to these observations, differential scanning calorimetry (DSC) experiments reveals the presence of the exothermic/endothemic processes on the cooling/warming paths, respectively, peaked at similar temperatures to those obtained from the magnetic data of the compounds (Table 1, Figure S4). The evaluated variation of enthalpy ( $\Delta H$ ) and entropy ( $\Delta S$ ) by far exceed the corresponding typical values for strong cooperative SCO transitions (i.e.  $\Delta H = 20 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $\Delta S = 93 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )<sup>[19]</sup>. The thermodynamic values observed for the title compounds point out additional high-energetic process synchronized with the spin transition. Supposedly, the observed decreasing of  $\Delta H$  and  $\Delta S$  and averaged transition temperature  $\langle T^{\dagger} \rangle$  from **14-2** to **14-4** and **14-5** is in accordance with the decreasing interchain interactions due to increasing size of lateral keton substituent  $R^2$ , which, however, does not influence the observed synchronicity between the spin and phase transitions.

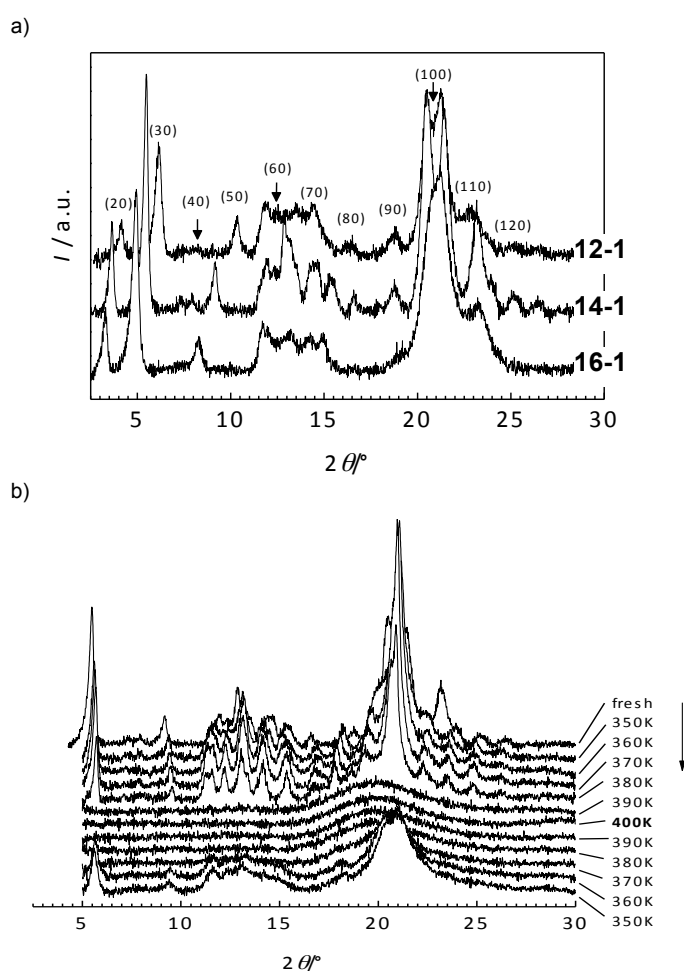
**Table 1.** Calorimetric data of the complexes.

Compound	Temperature <sup>[a]</sup>	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\langle T^{\dagger} \rangle$	$\Delta S / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
<b>12-1</b>	cr 376/363 i	78.3	370	211,6
<b>14-1</b>	cr 380/362 i	83.1	371	224,0
<b>16-1</b>	cr 382/365 i	118.2	374	316,0
<b>14-2</b>	cr 381/342 i	89.0	362	245,9
<b>14-4</b>	cr 348/305 i	39.3	327	120,2
<b>14-5</b>	cr 325/302 i	42.2	313	134,8

[a] Value before slash corresponds to the warming process, after slash to the cooling process. cr, crystalline state; i, isotropic.



The XRD characterization of fresh long chain complexes manifests highly crystalline lamellar structure at 300 K, since profiles render well separated angle peaks starting from the peak with Miller index (20) and weaker ones up to the 12<sup>th</sup> order (Figure 5a). The number of carbon atoms plotted against the interlayer distance calculated for **12-1**, **14-1**, **16-1** and for **4-1** (from single crystal structure) gives points lying on one line (Figure S5), a fact that confirms their similar structural arrangement.



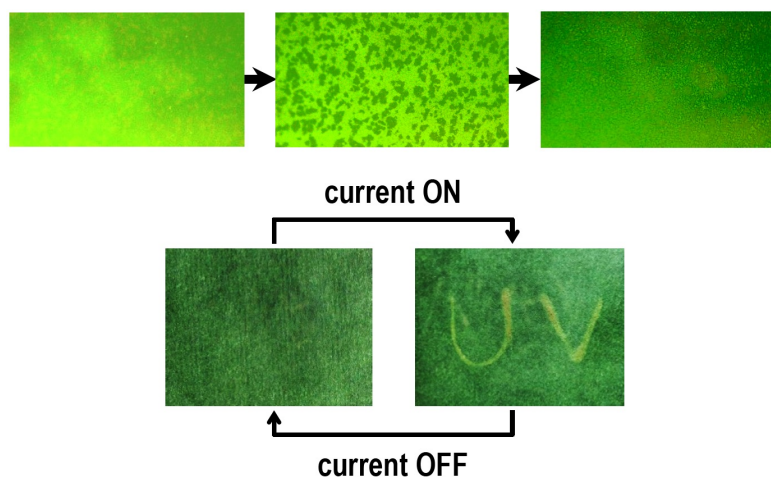
**Figure 5.-** a) XRD profiles of the indicated complexes; b) A series of XRD profiles of **14-1** on heating and subsequent cooling.

The diffractograms of all substances manifest a cluster of peaks at  $2\theta \approx 21^\circ$ , typical for compounds with the paraffinic sublattice.<sup>[20]</sup> To understand the structural change taking place at the temperatures of the spin transition, a series of XRD profiles of **14-1** was measured sequentially (Figure 5). A fresh sample retains crystallinity up to 380 K where profile loses all reflections except the broad alkyl halo at  $2\theta = 20^\circ$ . This type of profile is attributed to the isotropic liquid state of the compound after passing the melting point.<sup>[13]</sup> Upon subsequent cooling the crystal-like character of the XRD profile is recovered due crystallization of the compound. The above results including DCS data clearly demonstrate that the spin transition of **14-1** as well as of all other long-chain compounds under discussion is triggered by the crystal-to-liquid phase transition (see also Figure S6).

Polarized optical microscopic study above melting point confirms liquid nature of **14-1**, which forms optically inactive phase and flows but at lower temperatures in crystalline state resists shearing. Figure 6 collects microphotograph of crystallization process in a thin film of **14-1** resulting in formation of dark colored solid LS phase (see also SI). This thermochromism and perfect solubility of the compounds in chloroform encouraged us to check their processability for making a thermochromic device. A filter paper was soaked in a chloroform solution of **14-1**, dried and deposited over heating elements forming letters UV (Figure 6, for details see SI). When current is on, the produced heat switches the color of the absorbed compound to green-yellow due to melting and resulting spin transition LS-to-HS, while switching off the current and resulting cooling to ambient temperature solidifies the compound and reverses the color back to green due to spin transition HS-to-LS.

In summary, the reported  $\text{Fe}^{\text{II}}$  compounds exhibit abrupt and perfectly reversible spin transition upon melting to liquid phase. The structural characterization discloses formation of supramolecular structure supposedly generated by  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions between molecules, which stabilizes the LS state of complex molecules in the solid state. The melting to liquid results in disappearance of ordered supramolecular structure, i.e. break of intermolecular contacts, followed by abrupt change in behavior of  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ions at the melting point. Remarkably, the temperature of melting-solidification point is defined by the length of the side keton substituent  $R^2$ , while the hysteresis width of the phase transition is a function of the length of aliphatic phenyl substituents,  $R^1$ , of the ligand. We expect that these results can be extended to other ST compounds, which will

lead to a useful strategy for synthesizing and processing new spin transition materials in future.



**Figure 6.-** (Top) Microphotographs of crystallization process in a film of molten **14-1** showing nucleation and grow of dark colored LS crystals (8×magnification); (Bottom) Thermal switching of **14-1** soaked to filter paper.

#### 6.4.- References

- [1] a) C. Chong, H. Mishra, K. Boukheddaden, S. Denise, G. Bouchez, E. Collet, J. C. Ameline, A. D. Naik, Y. Garcia, F. Varret, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 1975; b) F. Varret, C. Chong, A. Slimani, D. Garrot, Y. Garcia, A. D. Naik, in *Spin-Crossover Materials*, John Wiley & Sons Ltd, **2013**, pp. 425.
- [2] a) A. Bousseksou, G. Molnar, P. Demont, J. Menegotto, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 2069; b) T. Guillon, S. Bonhommeau, J. S. Costa, A. Zwick, J. F. Létard, P. Demont, G. Molnar, A. Bousseksou, *Phys. Status Solidi A-Appl. Mat.*, **2006**, *203*, 2974.
- [3] a) F. Prins, M. Monrabal-Capilla, E. A. Osorio, E. Coronado, H. S. J. van der Zant, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 1545; b) A. Rotaru, I. y. A. Gural'skiy, G. Molnár, L.

- Salmon, P. Demont, A. Bousseksou, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 4163; c) Y.-C. Chen, Y. Meng, Z.-P. Ni, M.-L. Tong, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 945.
- [4] a) P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1994**, *33*, 2024; b) M. A. Halcrow, in *Spin-Crossover Materials*, John Wiley & Sons Ltd, **2013**, pp. 147.
- [5] a) K. S. Murray, C. J. Kepert, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, *233*, 195; b) H. Banerjee, M. Kumar, T. Saha-Dasgupta, *Phys. Rev., B* **2014**, *90*, 174433.
- [6] a) H. Spiering, T. Kohlhaas, N. Romstedt, A. Hauser, C. Bruns Yilmaz, J. Kusz, P. Gütlich, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *192*, 629; b) M. Sorai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2001**, *74*, 2223; c) M. Sorai, M. Nakano, Y. Miyazaki, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 976; d) O. Sato, J. Tao, Y. Z. Zhang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2152.
- [7] O. Kahn, J. Martinez, *Science*, **1998**, *279*, 44.
- [8] R. Ohtani, K. Yoneda, S. Furukawa, N. Horike, S. Kitagawa, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, M. Ohba, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 8600.
- [9] a) H. Constant-Machado, J. Linares, F. Varret, J. G. Haasnoot, J. P. Martin, J. Zarembowitch, A. Dworkin, A. Bousseksou, *J. Phys. I*, **1996**, *6*, 1203; b) T. Tayagaki, A. Galet, G. Molnar, M. C. Muñoz, A. Zwick, K. Tanaka, J. A. Real, A. Bousseksou, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 14859; c) R. Tanasa, C. Enachescu, A. Stancu, J. Linares, E. Codjovi, F. Varret, J. Haasnoot, *Phys. Rev. B*, **2005**, *71*.
- [10] a) V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, P. Gütlich, *Top. Curr. Chem.*, **2004**, *235*, 23; b) P. Guionneau, E. Collet, in *Spin-Crossover Materials*, John Wiley & Sons Ltd, **2013**, pp. 507; c) A. B. Gaspar, G. Levchenko, S. Terekhov, G. Bukin, J. Valverde-Muñoz, F. J. Muñoz-Lara, M. Seredyuk, J. A. Real, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 429.
- [11] a) I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Martínez, P. Pardo-Ibáñez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gütlich, J. A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 6433; b) F. Volatron, L. Catala, E. Rivière, A. Gloter, O. Stephan, T. Mallah, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 6584; c) V. Martínez, I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gütlich, J. A. Real, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 4271; e) H. Peng, S. Tricard, G. Félix, G. Molnár, W. Nicolazzi, L. Salmon, A. Bousseksou, *Angew.*

- Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 10894; f) M. Gimenez-Marques, M. L. Garcia-Sanz de Larrea, E. Coronado, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 7946.
- [12] a) M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Galyametdinov, J. Kusz, P. Gütlich, *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, *18*, 2089; b) M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Galyametdinov, J. Kusz, P. Gütlich, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1431; c) M. Seredyuk, M. C. Muñoz, V. Ksenofontov, P. Gütlich, Y. Galyametdinov, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 8442.
- [13] Y. H. Lee, A. Ohta, Y. Yamamoto, Y. Komatsu, K. Kato, T. Shimizu, H. Shinoda, S. Hayami, *Polyhedron*, **2011**, *30*, 3001.
- [14] A. B. Gaspar, M. Seredyuk, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, *268*, 41.
- [15] L. Zhang, G. C. Xu, H. B. Xu, V. Mereacre, Z. M. Wang, A. K. Powell, S. Gao, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 4856.
- [16] L. Zhang, G.-C. Xu, Z.-M. Wang, S. Gao, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 1043.
- [17] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*, 441.
- [18] J. Tao, R.-J. Wei, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 703.
- [19] M. C. Muñoz, J. A. Real, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 2068.
- [20] D. L. Dorset, *Crystallography of the polymethylene chain: an inquiry into the structure of waxes* (D. L. Dorset ed.). Oxford University Press, Oxford, New York, **2005**.

## 6.5.- Supporting Information

### 6.5.1.- Synthesis and physical characterization

**Physical measurements.** Variable-temperature magnetic susceptibility data (10 mg) were recorded on thermally treated samples (already heated up to 400 K) at the rate 1 K min<sup>-1</sup> with a Quantum Design MPMS2 SQUID susceptometer equipped with a 7 T magnet, operating at 1 T and at temperatures 10-400 K. <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectra were recorded in transmission geometry on a conventional spectrometer operating in

constant-acceleration mode with  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  source kept at RT. The samples were sealed in a Plexiglass sample holder and mounted in a nitrogen-bath cryostat. The spectroscopic evaluations were performed with the assumption of Lorentzian line-shapes by using the Recoil 1.05 Mössbauer Analysis Software (Dr. E. Lagarec). All isomeric shifts are given relative to the  $\alpha\text{-Fe}$  at RT. DSC measurements were performed on already heated samples on a Mettler Toledo TGA/SDTA 821e, in the 300-400 K temperature range under a nitrogen atmosphere with a rate of  $10\text{ K min}^{-1}$ . The DSC data were analyzed with Netzsch Proteus software with an overall accuracy of 0.2 K in the temperature and 2% in the heat flow. For compounds **14-2** and **14-4** a remarkable thermal quenching was observed, resulting in relaxation during heating run visible as exothermic peaks at 365 K and 303 K, respectively. For these two compounds the thermodynamic values were evaluated during the cooling run. For compound **14-5** the endothermic process is visible as split peak; both parts of the peak were analyzed. Analysis for C, H, and N was performed after combustion at  $850\text{ }^\circ\text{C}$  using IR detection and gravimetry by means of a Perkin–Elmer 2400 series II device.  $^1\text{H}$  and NMR spectroscopic measurements were done on an Advance DRX Bruker 300 MHz Spectrometer. Mass spectroscopic studies were performed on a WATERS ZQ analyser. X-ray measurements were performed on a PANalytical Empyrean X-ray powder diffractometer (monochromatic  $\text{Cu K}\alpha$  radiation). Each plot is superposition of three scans collected at the rate  $5.6^\circ\text{ min}^{-1}$ . The interlayer distances were calculated according Bragg's equation. Visible images of the thin films of **14-1** were taken with a Nikon D5100 digital camera coupled with a binocular lens Leica S8APO.

**Single crystal X-ray diffraction.** Single-crystal X-ray data of **1-3** and **4-1** were collected on a Nonius Kappa-CCD single crystal diffractometer using graphite monochromated  $\text{MoK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ ). A multi-scan absorption correction was performed. The structures were solved by direct methods using SHELXS-97 and refined by full-matrix least squares on  $F^2$  using SHELXL-97.<sup>[1]</sup> Non-hydrogen atoms were refined anisotropically and hydrogen atoms were placed in calculated positions refined using idealized geometries (riding model) and assigned fixed isotropic displacement parameters. CCDC files 1417214-1417216 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**Synthesis of precursors and complexes.** All chemicals were purchased from commercial suppliers and used without further purification. The long chain 3,4,5-triakoxybenzohydrazides and ketones were synthesized according to the reported procedures.<sup>[2]</sup>

**3,4,5-tris(butoxy)benzohydrazide:**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 6.86 (2H, s,  $\text{pH}^{2,6}$ ), 3.93 (6H, m,  $\text{OCH}_2$ ), 1.68 (6H, m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.35 (6H, m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.86 (9H, m,  $\text{CH}_3$ ). Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$ : C, 64.74; H, 9.15; N, 7.95. Found: C, 64.93; H, 9.11; N, 7.64.

**3,4,5-tris(octyloxy)benzohydrazide:**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 6.85 (2H, s,  $\text{pH}^{2,6}$ ), 3.96 (6H, m,  $\text{OCH}_2$ ), 1.68 (6H, m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.35 (6H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.19 (24H, m,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (9H, m,  $\text{CH}_3$ ). Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{31}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_4$ : C, 71.49; H, 10.84; N, 5.38. Found: C, 71.85; H, 10.99; N, 5.14.

**3,4,5-tris(dodecyloxy)benzohydrazide:**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 6.92 (2H, s,  $\text{pH}^{2,6}$ ), 3.93 (6H, m,  $\text{OCH}_2$ ), 1.72 (6H, m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.39 (6H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.19 (48H, m,  $\text{CH}_2$ ), 0.81 (9H, m,  $\text{CH}_3$ ). Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{43}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_4$ : C, 74.95; H, 11.70; N, 4.07; Found: C, 75.34; H, 11.54; N, 4.34.

**3,4,5-tris(tetradecyloxy)benzohydrazide:**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 6.90 (2H, s,  $\text{pH}^{2,6}$ ), 3.92 (6H, m,  $\text{OCH}_2$ ), 1.73 (6H, m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.39 (6H, m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.19 (60H, m,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (9H, m,  $\text{CH}_3$ ). Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{49}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_4$ : C, 76.11; H, 11.99; N, 3.62. Found: C, 76.55; H, 11.78; N, 3.43.

**3,4,5-tris(hexadecyloxy)benzohydrazide:**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 6.91 (2H, s,  $\text{pH}^{2,6}$ ), 3.94 (6H, m,  $\text{OCH}_2$ ), 1.73 (6H, m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.37 (6H, m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.17 (72H, m,  $\text{CH}_2$ ), 0.84 (9H, m,  $\text{CH}_3$ ). Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{55}\text{H}_{104}\text{N}_2\text{O}_4$ : C, 77.04; H, 12.23; N, 3.27. Found: C, 77.00; H, 12.52; N, 3.44.

**1-(2-pyridyl)-1-butanone:**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.56 (1H, dq,  $J = 0.8$  Hz,  $J = 4.8$  Hz,  $\text{pyH}^6$ ), 7.92 (1H, m,  $\text{pyH}^3$ ), 7.72 (1H, m,  $\text{pyH}^4$ ), 7.36 (1H, m,  $\text{pyH}^5$ ), 3.06 (2H, t,  $\text{COCH}_2$ ), 1.63 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.87 (3H, m,  $\text{CH}_3$ ). Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$ : C, 72.46; H, 7.43; N, 9.39. Found: C, 72.44; H, 7.49; N, 9.46.

**1-(2-pyridyl)-1-pentanone:**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.54 (1H, dq,  $J = 0.8$  Hz,  $J = 4.8$  Hz,  $\text{pyH}^6$ ), 7.89 (1H, m,  $\text{pyH}^3$ ), 7.70 (1H, m,  $\text{pyH}^4$ ), 7.34 (1H, m,  $\text{pyH}^5$ ), 3.11 (2H, t,  $\text{COCH}_2$ ), 1.61 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.31 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) 0.84 (3H, m,  $\text{CH}_3$ ). Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$ : C, 73.59; H, 8.03; N, 8.58. Found: C, 73.64; H, 8.24; N, 8.63.

**1-(2-pyridyl)-1-hexanone:**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.57 (1H, dq,  $J = 0.8$  Hz,  $J = 4.8$  Hz,  $\text{pyH}^6$ ), 7.92 (1H, m,  $\text{pyH}^3$ ), 7.71 (1H, m,  $\text{pyH}^4$ ), 7.34 (1H, m,  $\text{pyH}^5$ ), 3.10 (2H, t,  $\text{COCH}_2$ ), 1.63 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.27 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ) 0.81 (3H, m,  $\text{CH}_3$ ). Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$ : C, 74.54; H, 8.53; N, 7.90. Found: C, 74.42; H, 8.69; N, 7.87.

**1-(2-pyridinyl)-1-pentadecanone:**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.65 (1H, dq,  $J = 0.8$  Hz,  $J = 4.8$  Hz,  $\text{pyH}^6$ ), 8.01 (1H, m,  $\text{pyH}^3$ ), 7.79 (1H, m,  $\text{pyH}^4$ ), 7.42 (1H, m,  $\text{pyH}^5$ ), 3.19 (2H, t,  $\text{COCH}_2$ ), 1.71 (2H, m,  $\text{COCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.27 (22H, m,  $\text{CH}_2$ ) 0.81 (3H, m,  $\text{CH}_3$ ). Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{NO}$ : C, 79.15; H, 10.96; N, 4.62. Found: C, 79.45; H, 11.24; N, 4.35.

The complexes were obtained by condensation of 1 eq. of the corresponding hydrazide and 1.1 eq of ketone in abs. EtOH overnight in the presence of a two drop of glacial acetic acid and by subsequent complexation with 0.5 eq. of  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  to give a violet cationic complex. Then a green solution was obtained after deprotonation with 1 eq. of  $\text{NEt}_3$ . The neutral complexes were isolated by slow cooling the solution to ambient temperature and subsequent filtering off the formed crystalline dark green precipitate. For the long chain complexes, the precipitate was dissolved in chloroform, filtered and precipitated again with excess of absolute EtOH.

**1-3:** From 3,4,5-tris(methoxy)benzohydrazide (134 mg, 0.59 mmol), 1-(2-pyridyl)-1-butanone (98 mg, 0.65 mmol),  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (100 mg, 0.29 mmol) and  $\text{NEt}_3$  (60 mg, 82  $\mu\text{L}$ , 0.59 mmol) in 40 ml of absolute EtOH. Crystals were obtained by slow cooling of the solution overnight. MS ESI  $m/z$  (rel. int.): theor. calcd 768.26 [ $\text{M}^+$ ] (100.0%). Found 768.26 [ $\text{M}^+$ ] (100.0%). Elemental analysis calcd (%) for  $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{FeN}_6\text{O}_8$ : C, 59.38; H, 5.77; N, 10.93. Found C, 59.76; H, 5.31; N, 10.84.

**4-1:** From 3,4,5-tris(butyloxy)benzohydrazide (209 mg, 0.59 mmol), 2-acetylpyridine (79 mg, 0.65 mmol),  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (100 mg, 0.29 mmol) and  $\text{NEt}_3$  (60



mg, 82  $\mu$ L, 0.59 mmol) in 40 ml of absolute ethanol. Crystals were obtained by slow cooling of the solution overnight. MS ESI  $m/z$  (rel. int.): theor. calcd 964.47 [ $M^+$ ] (100.0%). Found 964.45 [ $M^+$ ] (100.0%). Elemental analysis calcd (%) for  $C_{52}H_{72}FeN_6O_8$ : C, 64.72; H, 7.52; N, 8.71. Found C, 64.57; H, 7.12; N, 8.99.

**8-1:** From 3,4,5-tris(octyloxy)benzohydrazide (309 mg, 0.59 mmol), 2-acetylpyridine (79 mg, 0.65 mmol),  $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  (100 mg, 0.29 mmol) and  $NEt_3$  (60 mg, 82  $\mu$ L, 0.59 mmol) in 40 ml of absolute ethanol. MS ESI  $m/z$  (rel. int.): theor. calcd 1300.85 [ $M^+$ ] (100.0%). Found 1301.82 [ $M+H^+$ ] (61.0%). Elemental analysis calcd (%) for  $C_{76}H_{120}FeN_6O_8$ : C, 73.15; H, 9.85; N, 6.73. Found C, 73.41; H, 9.99; N, 6.52.

**12-1:** From 3,4,5-tris(dodecyloxy)benzohydrazide (409 mg, 0.59 mmol), 2-acetylpyridine (79 mg, 0.65 mmol),  $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  (100 mg, 0.29 mmol) and  $NEt_3$  (60 mg, 82  $\mu$ L, 0.59 mmol) in 40 ml of absolute EtOH. MS ESI  $m/z$  (rel. int.): theor. calcd 1638.23 [ $M^+$ ] (100.0%). Found 1638.15 [ $M^+$ ] (100.0%). Elemental analysis calcd (%) for  $C_{100}H_{168}FeN_6O_8$ : C, 73.31; H, 10.34; N, 5.13. Found C, 72.98; H, 10.74; N, 5.47.

**14-1:** From 3,4,5-tris(tetradecyloxy)benzohydrazide (459 mg, 0.59 mmol), 2-acetylpyridine (79 mg, 0.65 mmol),  $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  (100 mg, 0.29 mmol) and  $NEt_3$  (60 mg, 82  $\mu$ L, 0.59 mmol) in 40 ml of absolute EtOH. MS ESI  $m/z$  (rel. int.): theor. calcd 1806.42 [ $M^+$ ] (100.0%). Found 1806.44 [ $M^+$ ] (36.5%). Elemental analysis calcd (%) for  $C_{112}H_{192}FeN_6O_8$ : C, 74.46; H, 10.71; N, 4.65. Found C, 74.97; H, 10.34; N, 4.95.

**16-1:** From 3,4,5-tris(hexadecyloxy)benzohydrazide (508 mg, 0.59 mmol), 2-acetylpyridine (79 mg, 0.65 mmol),  $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  (100 mg, 0.29 mmol) and  $NEt_3$  (60 mg, 82  $\mu$ L, 0.59 mmol) in 40 ml of absolute EtOH. MS ESI  $m/z$  (rel. int.): theor. calcd 1974.61 [ $M^+$ ] (100.0%). Found 1974.59 [ $M^+$ ] (100.0%). Elemental analysis calcd (%) for  $C_{124}H_{216}FeN_6O_8$ : C, 75.41; H, 11.02; N, 4.26. Found C, 75.78; H, 11.00; N, 3.85.

**14-2:** From 3,4,5-tris(tetradecyloxy)benzohydrazide (459 mg, 0.59 mmol), 1-(2-pyridyl)-1-propanone (88 mg, 0.65 mmol),  $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  (100 mg, 0.29 mmol) and  $NEt_3$  (60 mg, 82  $\mu$ L, 0.59 mmol) in 40 ml of absolute EtOH. MS ESI  $m/z$  (rel. int.): theor. calcd 1834.45 [ $M^+$ ] (100.0%). Found 1834.40 [ $M^+$ ] (100.0%). Elemental analysis calcd (%) for  $C_{114}H_{196}FeN_6O_8$ : C, 74.63; H, 10.77; N, 4.58. Found C, 74.92; H, 10.57; N, 4.35.

**14-4:** From 3,4,5-tris(tetradecyloxy)benzohydrazide (459 mg, 0.59 mmol), 1-(2-pyridyl)-1-pentanone (106 mg, 0.65 mmol),  $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  (100 mg, 0.29 mmol) and

NEt<sub>3</sub> (60 mg, 82  $\mu$ L, 0.59 mmol) in 40 ml of absolute EtOH. MS ESI *m/z* (rel. int.): theor. calcd 1890.51 [M<sup>+</sup>] (100.0%). Found 1890.50 [M<sup>+</sup>] (100.0%). Elemental analysis calcd (%) for C<sub>118</sub>H<sub>204</sub>FeN<sub>6</sub>O<sub>8</sub>: C, 74.96; H, 10.87; N, 4.44. Found C, 75.32; H, 10.74; N, 4.51.

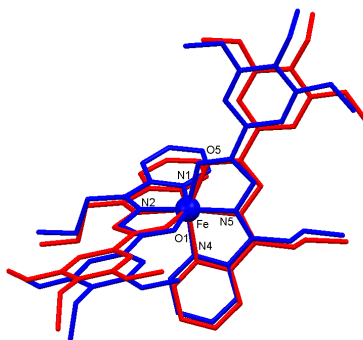
**14-5:** From 3,4,5-tris(tetradecyloxy)benzohydrazide (459 mg, 0.59 mmol), 1-(2-pyridyl)-1-hexanone (116 mg, 0.65 mmol), Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (100 mg, 0.29 mmol) and NEt<sub>3</sub> (60 mg, 82  $\mu$ L, 0.59 mmol) in 40 ml of absolute EtOH. MS ESI *m/z* (rel. int.): theor. calcd 1918.54 [M<sup>+</sup>] (100.0%). Found 1918.52 [M<sup>+</sup>] (100.0%). Elemental analysis calcd (%) for C<sub>120</sub>H<sub>208</sub>FeN<sub>6</sub>O<sub>8</sub>: C, 75.11; H, 10.93; N, 4.38. Found C, 75.70; H, 10.54; N, 4.11.

**14-14:** From 3,4,5-tris(tetradecyloxy)benzohydrazide (459 mg, 0.59 mmol), 1-(2-pyridinyl)-1-pentadecanone (290 mg, 0.65 mmol), Fe(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (100 mg, 0.29 mmol) and NEt<sub>3</sub> (60 mg, 82  $\mu$ L, 0.59 mmol) in 40 ml of absolute EtOH. MS ESI *m/z* (rel. int.): theor. calcd 2170.83 [M<sup>+</sup>] (100.0%). Found 2171.71 [M+H<sup>+</sup>] (100.0%). Elemental analysis calcd (%) for C<sub>138</sub>H<sub>244</sub>FeN<sub>6</sub>O<sub>8</sub>: C, 76.34; H, 11.33; N, 3.87. Found C, 76.89; H, 11.38; N, 3.55.

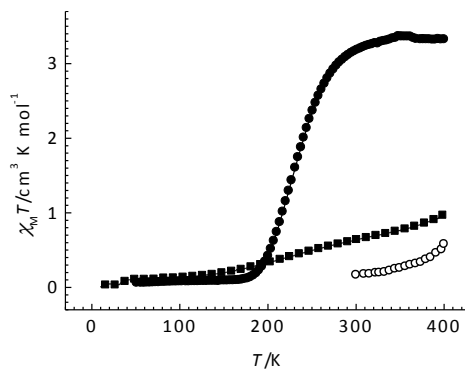
**Table S1.** Crystallographic data for **1-3** and **4-1**.

	<b>1-3</b>		<b>4-1</b>
Crystal	prismatic, black		prismatic, green
Crystal size / mm	0.15×0.10×0.08		0.16×0.16×0.04
Empirical formula	C <sub>38</sub> H <sub>44</sub> FeN <sub>6</sub> O <sub>8</sub>		C <sub>52</sub> H <sub>72</sub> FeN <sub>6</sub> O <sub>8</sub>
$M_r$ /g mol <sup>-1</sup>	768.64		965.01
Crystal system	Monoclinic		Monoclinic
Space group	$P2_1/c$		$P2/c$
Z	4		2
T /K	120	300	120
a /Å	10.8304 (3)	11.0035 (8)	8.7624 (3)
b /Å	23.8548 (5)	24.4172 (14)	19.535 (2)
c /Å	14.8977 (4)	14.9090 (11)	15.3526 (6)
$\beta$ /°	108.455 (3)	109.287 (8)	101.889 (4)
V /Å <sup>3</sup>	3650.98 (16)	3780.9 (4)	2571.6 (3)
$\rho_{\text{calcd.}}$ /mg m <sup>-3</sup>	1.398	1.350	1.246
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.48	0.46	0.35
F(000)	1616	1616	1032
$\theta$ range for data collection	-15 ≤ h ≤ 14 -33 ≤ k ≤ 32 -19 ≤ l ≤ 19	-14 ≤ h ≤ 14 -33 ≤ k ≤ 32 -19 ≤ l ≤ 20	-12 ≤ h ≤ 11 -26 ≤ k ≤ 25 -20 ≤ l ≤ 21
Index ranges / °	2.9 – 30.0	2.9 – 29.1	3.2 – 29.9
Reflections collected	39059	25552	16899
Independent reflections	9568	8962	6594
R(int)	0.060	0.072	0.0828
Absorption correction	empirical	empirical	empirical
Max. and min. transmission	0.932 and 0.963	0.934 and 0.964	0.946 and 0.986
Data / restraints / parameters	9568 / 0 / 478	8962 / 0 / 478	6594 / 3 / 303
GOF	1.01	0.98	1.35
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0462 wR = 0.1006	R1 = 0.0665 wR = 0.1558	R1 = 0.1634 wR = 0.3358
R indices (all data)	R1 = 0.0803 wR = 0.1192	R1 = 0.1801 wR = 0.2299	R1 = 0.2191 wR = 0.3769
Largest diff. peak and hole / eÅ <sup>-3</sup>	0.41 and -0.53	0.41 and -0.37	1.94 and -0.85

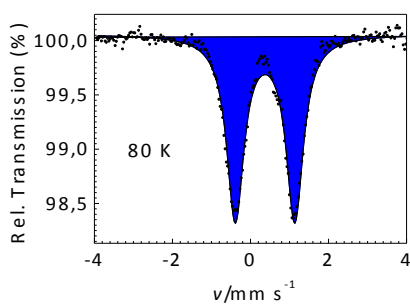
**Figure S1.-** Minimized overlay of HS (red) and LS (blue) molecule of **1-3**.



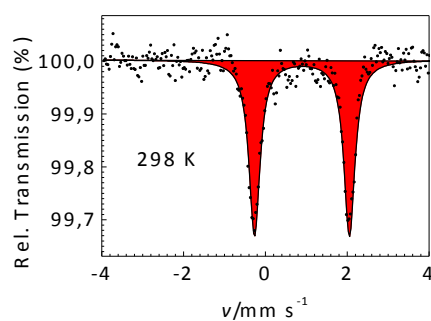
**Figure S2.-** Temperature dependence of  $\chi_M T$  vs  $T$  for **1-3** (●), **4-1** (■) and **8-1** (○).



**Figure S3.-**  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectrum of **1-3** at 80 K (a) (one LS doublet with parameters  $\delta = 0.37(1) \text{ mm s}^{-1}$  and  $\Delta E_Q = 1.52(1) \text{ mm s}^{-1}$ ) and at 298 K (b) (one HS doublet with parameters  $\delta = 0.89(0) \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 2.32(2) \text{ mm s}^{-1}$ ).

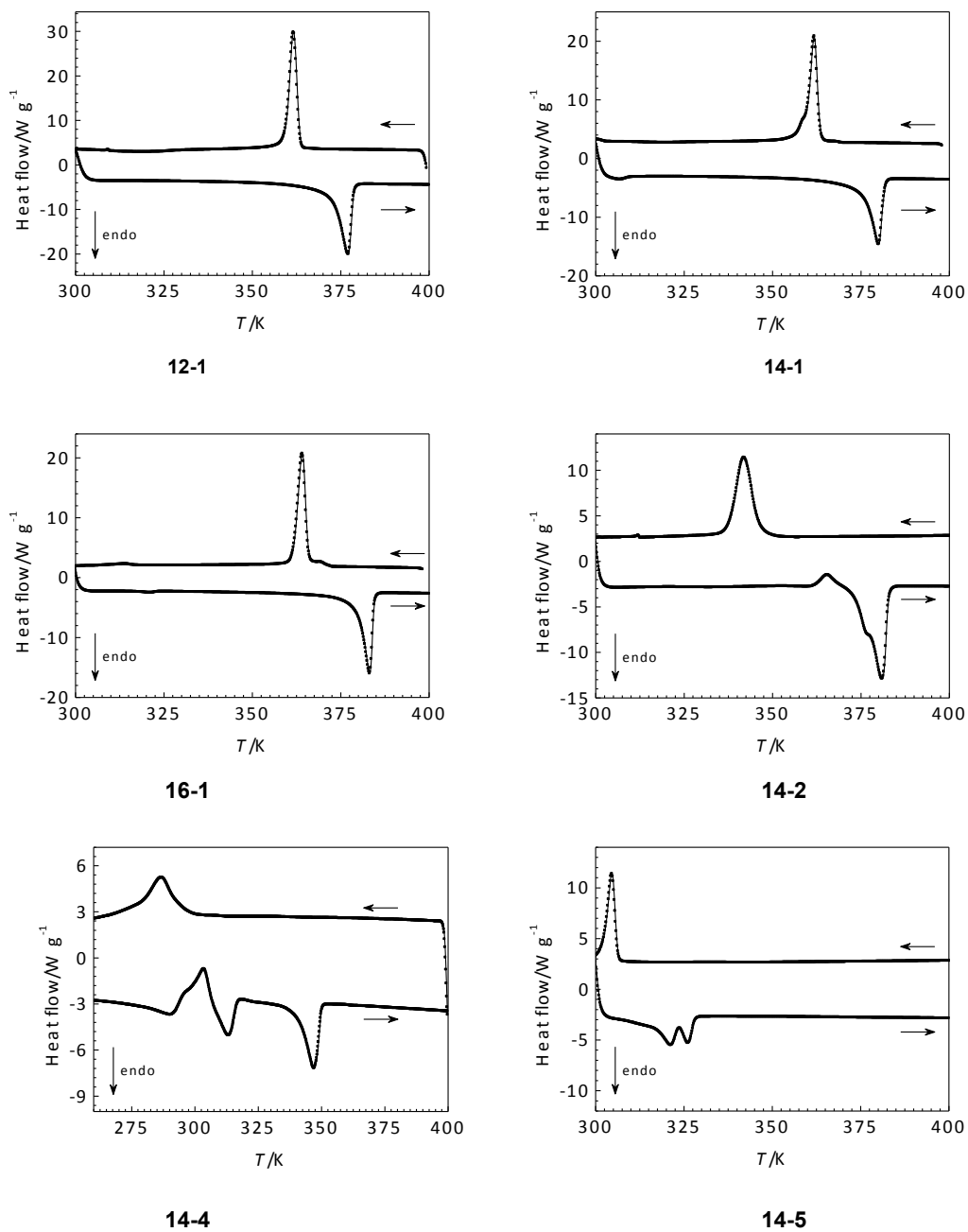


(a)

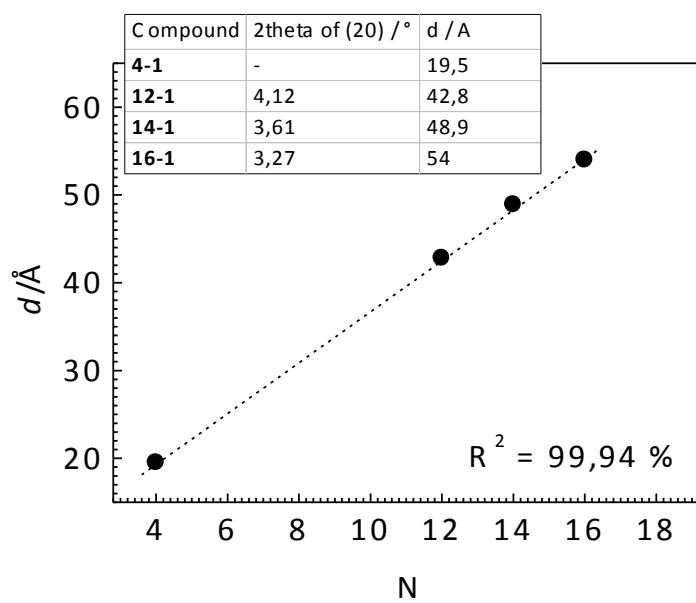


(b)

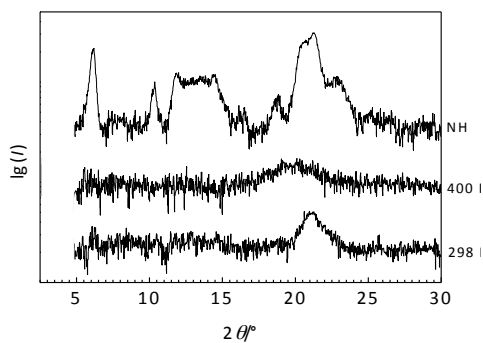
Figure S4.- Calorimetric profiles of indicated complexes.



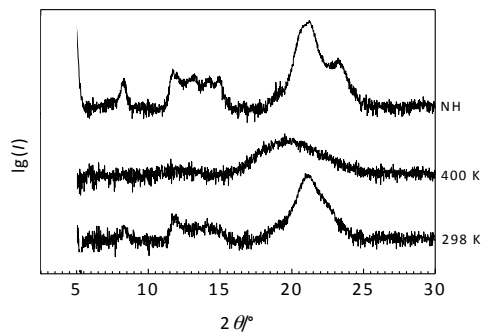
**Figure S5.-** Approximation of the interlayer distance  $d$  derived from X-ray single crystal (**4-1**) and XRD data (**12-1**, **14-1** and **16-1**).



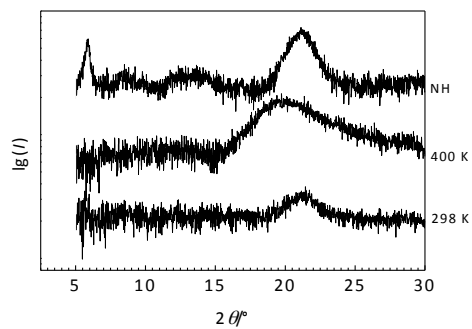
**Figure S6.** XRD profiles of indicated complexes at three temperatures: NH-fresh non-heated sample at RT, 400 K, and at 300 K after cooling.



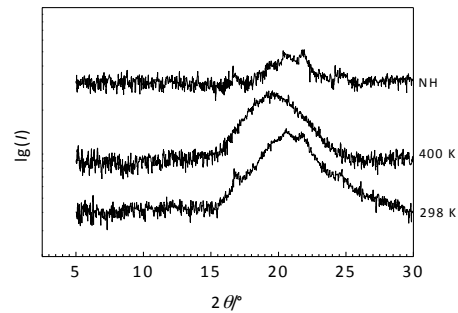
12-1



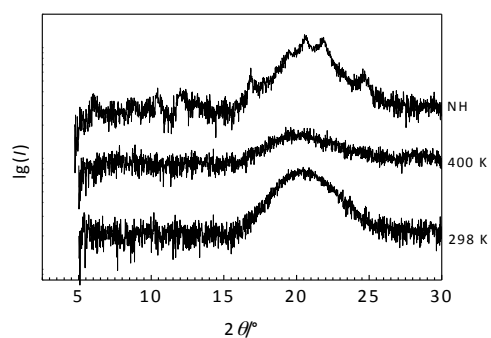
16-1



14-2



14-4



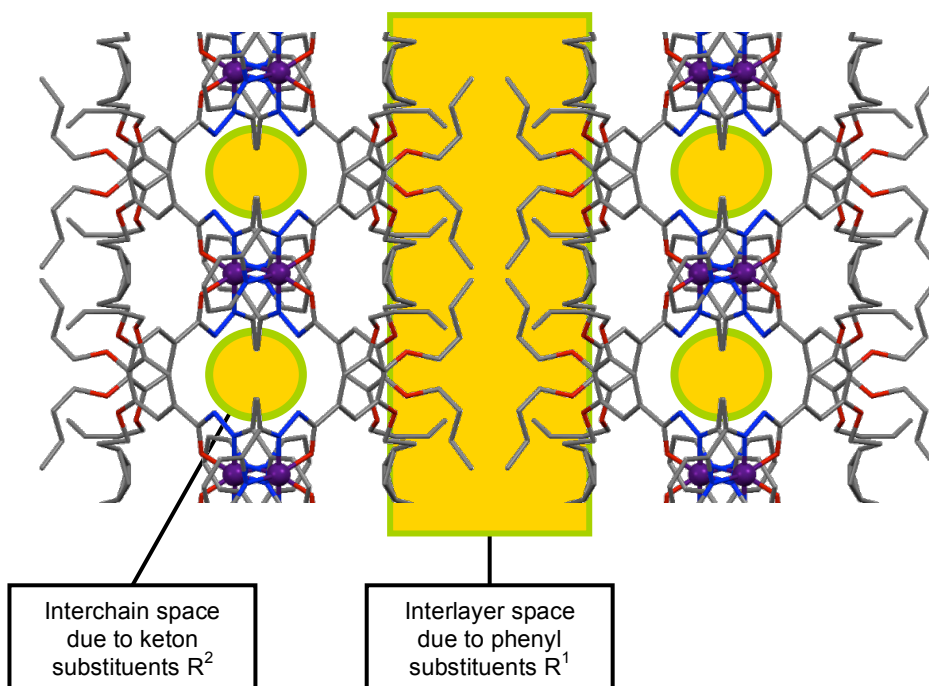
14-5

### Discussion on the XRD data

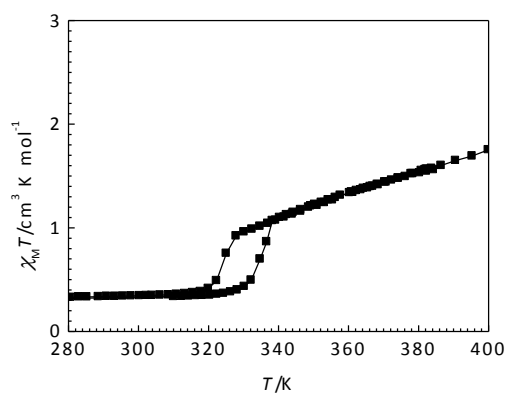
The typical cluster of peaks at 11–15° with *d*-spacing values of 6–8 Å correlates with the molecular dimensions of the coordination head-groups of ca. 7 Å. Comparison with the structure of **4-1** leads us to propose that this cluster of signals may reflect complex molecules stacked in well ordered supramolecular chains due to  $\pi$ - $\pi$  stacking, similarly to **4-1** where the intermolecular distance of ca. 7.6 Å is observed. The chains are stacked then in layers. Insensitivity of the cluster's position to the length of aliphatic substituents R<sup>1</sup> or R<sup>2</sup> supports hypothesis of similar chain-like supramolecular organization of all compounds since both substituent in this case protrude to interchain space and do not interfere with the intermolecular interactions of complex head-groups. The keton substituent R<sup>2</sup> should define interactions between supramolecular chains within a layer, while the phenyl groups R<sup>1</sup> are responsible for interlayer distance (Figure S7). In our opinion, decrease of the cluster intensity with increasing keton substituent R<sup>2</sup> reflects decreasing range of correlation between chains within layers which is in line also with the decreasing energetic of phase transition on passing to **14-4** and **14-5** from **14-1** or **14-2**. Furthermore, even with keton substituent -C<sub>14</sub>H<sub>29</sub> in compound **14-14** the magnetic behavior typical for the shorter congeners is retained (Figure S8) which additionally testifies chain-like supramolecular order of complex molecules, i.e. strong interactions between coordination head-groups, insensitive to the size of the both peripheral aliphatic substituents.



**Figure S7.** Projection of crystal packing of **4-1** along supramolecular chains (along  $c$ ) illustrating role of the substituents in defining intermolecular space.

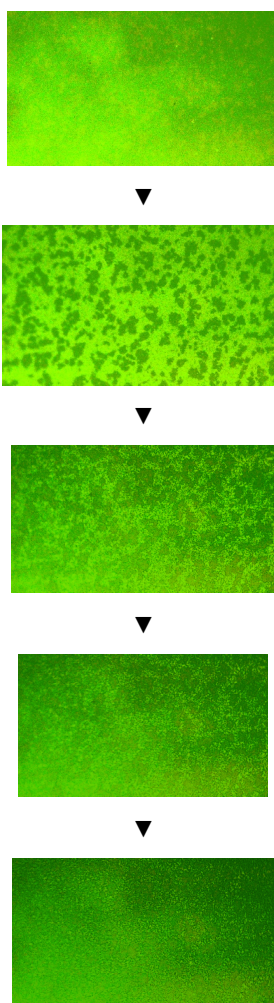


**Figure S8.** Magnetic behavior of **14-14** is similar to other long-chain compounds despite long lateral keton group  $-C_{14}H_{29}$ .



**Microscopic investigation of the crystallization process in a thin layer of 14-1 sandwiched between two glass plates**

A drop of molten compound **14-1** was cast on a glass plate and covered by another glass plate. The sandwich was heated up just above the temperature of phase transition and then slowly cooled back while observed through microscope. The images show spontaneous growth of dark-green crystals of solid LS phase in light-green molten partially HS phase at point of solidification. See also AVI files in the Supporting information.



**Figure S9.** Microphotographs of a thin film of molten **14-1** between glass substrates upon slow cooling near the solidification temperature showing spontaneous formation of dark colored LS solid phase.

### The thermal switching experiment

The heating element is made of nickel-chromium alloy wire and adjustable power supply. The voltage was set at the minimum level sufficient for color change of the sample.



**Figure S10.** The heating element.

The sample prepared by soaking the chloroform solution of **14-1** on the filter paper was placed over the heating element.



**Figure S11.** Thermal switching of **14-1** soaked to filter paper.

### References

- [1] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112.
- [2] a) X.-b. Zhang, M. Li, *J. Mol. Struct.* **2008**, *892*, 490; b) J. Easmon, G. Pürstinger, K.-S. Thies, G. Heinisch, J. Hofmann, *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 6343.

## **CAPÍTULO 7**

### **CONCLUSIONES FINALES**

## **CAPÍTULO 7**

### **CONCLUSIONES FINALES**

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSIONES FINALES

En esta tesis doctoral se ha sintetizado y caracterizado una serie compuestos de coordinación multifuncionales que combinan las propiedades intrínsecas de la transición de espín (TS) con otras propiedades de interés tales como porosidad, quiralidad, redox, transiciones de fase cristalográficas o transiciones de estado sólido-líquido. Por lo tanto podemos destacar en esta tesis:

1.- El estudio de la química de inclusión del sistema poroso  $[\text{Fe}(\text{tvp})_2(\text{NCS})_2]$  (**1**) que presenta TS en presencia de moléculas huésped. Este sistema consta de dos apilamientos de redes 2D ortogonalmente interpenetrados, formando un entramado tridimensional poroso (red anfitriona). Esta conformación supramolecular singular define nanocanales de sección aproximadamente cuadrada en los cuales se encuentran localizadas las moléculas invitadas. En esta tesis hemos investigado la inclusión de una amplia variedad de moléculas invitadas tales como dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilacetamida (DMA), acetonitrilo (MeCN), benzonitrilo (PhCN), benzaldehído (PhCHO), nitrobenceno (PhNO<sub>2</sub>) y tvp y se ha caracterizado sus propiedades magnéticas, calorimétricas y la estructura de los siguientes clatratos: **1@2DMSO**·3H<sub>2</sub>O, **1@2DMA**·H<sub>2</sub>O, **1@4MeCN**·4H<sub>2</sub>O, **1@2PhCN**, **1@2PhCHO**, **1@2PhNO<sub>2</sub>** y **1@tvp**·2H<sub>2</sub>O. El sistema **1@Huésped** presenta una TS completa mientras que el sistema **1** es alto espín (HS) a cualquier temperatura. En general la temperatura característica de la transición  $T_{1/2}$  depende del tipo de molécula incluida: 221.0 K, **1@tvp**·2H<sub>2</sub>O; 194.0 K, **1@2PhCHO**; 224.0 K, **1@2PhCN**; 226.0 K, **1@2PhNO<sub>2</sub>**; 186.7 K, **1@2DMA**·H<sub>2</sub>O; 195.0 K, **1@2DMSO**·3H<sub>2</sub>O; 223.0 K, **1@4MeCN**·4H<sub>2</sub>O. Aunque no hay una correlación entre la naturaleza del huésped y  $T_{1/2}$  que englobe a todos los huéspedes hay una clara correlación entre los clatratos derivados del benceno,  $T_{1/2}$  aumenta con el carácter electroatrayente del sustituyente. Esta correlación se puede explicar a partir de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  de los anillos aromáticos del invitado y del ligando tvp descritas en el análisis cristalográfico.

Las propiedades magnéticas y calorimétricas revelan la existencia de singularidades (cambios de pendiente y máximos en las curvas correspondientes) que sugieren cambios estructurales durante la TS y que quedan reflejados en los valores elevados de las variaciones de entalpía y entropía y corroborados estructuralmente para **1@2PhCN** y **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O**.

2.- Se ha obtenido y caracterizado, por vez primera, un sistema TS basado en el ligando tris-quelato bidentado altamente simétrico 1,4,5,8,9,12-hexaazatrifenileno (HAT). Este nuevo sistema consiste en cadenas homquirales 1D [Fe(HAT)(NCS)<sub>2</sub>](nMeOH) (n = 1.5, 0) que presenta una TS irreversible a temperaturas próximas a 310 K como consecuencia de la pérdida de las moléculas de MeOH. El compuesto desolvatado (n = 0) presenta una transición reversible y completa en dos etapas con temperaturas  $T^{1/2} = 358$  K y  $T^{2/2} = 358$  K, separadas por una meseta de 60 K donde coexisten ambos estados de espín HS/LS en proporción 50:50.

Hoy en día solo se conocen otros 5 ejemplos de compuestos homquirales TS. La quiralidad es fuente de propiedades ópticas interesantes (por ejemplo, la generación de armónicos de segundo orden) que potencialmente pueden ser moduladas mediante el control del estado de espín (LS o HS) del complejo TS quiral.

3.- Se han sintetizado y caracterizado dos nuevos compuestos TS mononucleares formulados *trans*-[Fe(Fc-tzpy)<sub>2</sub>(NCX)<sub>2</sub>]-CHCl<sub>3</sub> (X = S (**1**), Se (**2**)) constituidos por un ligando triazol-piridina funcionalizado con un grupo electroactivo ferrocenilo. Los dos compuestos presentan TS inducidas térmicamente y por irradiación con luz a bajas temperaturas (efecto LIESST), caracterizadas por  $T_{1/2} = 85$  K (**1**), 168 K (**2**) y  $T_{LIESST} = 47$  K (**1**) y 39 K (**2**). Ambos compuestos se convierten en paramagnéticos cuando quedan completamente desolvatados.

Los compuestos TS de Fe<sup>II</sup> acoplados a grupos electroactivos ferrocenilo son muy escasos. El objetivo de este trabajo ha sido, en una primera etapa, aportar nuevos ejemplos de este tipo raro de complejos. En una segunda etapa se estudiará las estrategias de síntesis que permitan oxidar los grupos ferroceno a ferricinio y analizar el efecto que esto pueda tener sobre la TS.

4.- Se ha sintetizado y caracterizado el complejo  $[\text{Fe}(\text{nBu-im})_3(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$  basado en el ligando tripoidal hexadentado derivado de la condensación de tris(2-aminoetil)amina con tres equivalentes del n-butil-1H-imidazol-2-aldehído. La síntesis de este compuesto deriva del estudio de nuevos sistemas TS con propiedades de cristal líquido. Los complejos con cadenas alifáticas cortas, ej. etilo, propilo, butilo, etc., se sintetizan para obtener modelos cristalográficos de compuestos con cadenas alifáticas mucho más largas. La posible movilidad de los "brazos" alifáticos es origen potencial de transiciones de fase cristalográficas de gran interés. El complejo  $[\text{Fe}(\text{nBu-im})_3(\text{tren})](\text{PF}_6)_2$  es un ejemplo excepcional de coexistencia de dos transiciones de fase de naturaleza distinta en el mismo sólido que presentan cinéticas diferentes. Cuando se registra la TS a velocidades en el que hay equilibrio térmico ( $0.1 \text{ K min}^{-1}$ ) el sistema muestra una TS fuertemente cooperativa con un bucle de histéresis de 41 K ( $T_{1/2\downarrow} = 135 \text{ K}$  y  $T_{1/2\uparrow} = 176 \text{ K}$ ). Cuando la velocidad de barrido de temperatura es mayor, ej. 2-4  $\text{K min}^{-1}$ , se observa una TS diferente a  $T_{1/2\downarrow} = 115 \text{ K}$  y  $T_{1/2\uparrow} = 129 \text{ K}$  (14 K histéresis).

En este trabajo hemos demostrado mediante el estudio detallado de la cristalografía que ambas transiciones están relacionadas por una transición de fase cristalográfica (sin cambio de grupo espacial) en la que los "brazos" nBu cambian su posición al cambiar de fase. Estos estudios demuestran que solo existe una fase HS pero hay dos fases de espín bajo denominadas LS1 y LS2 con estructuras (disposición de los brazos e interacciones intermoleculares) diferentes. También se ha estudiado las propiedades termodinámicas de ambas fases así como sus propiedades cinéticas. Ambos estados de espín bajo, LS1 y LS2, se han convertido mediante irradiación con luz en los correspondientes estados de espín alto fotogenerados a 10 K HS1\* y HS2\*, respectivamente.

5.- Se ha investigado una serie amplia de complejos neutros de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  formulados  $[\text{FeL}_2]$  derivados del ligando tridentado asimétrico  $\text{L} = \text{N}-(1-(\text{piridin-2-il)etiliden})\text{-benzohidracido}$ . El ligando L se ha funcionalizado en dos posiciones diferentes con cadenas alquílicas distintas, tres grupos  $\text{R}^1 = -\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$  (en el anillo fenol,  $n = 4-16$ ) y  $\text{R}^2 = -\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  (en el fragmento 2-piridil cetona,  $n = 1-5$ ). La funcionalización  $\text{R}^1$  para valores bajos de n nos ha permitido acceder a la estructura cristalina de este tipo de complejos y extrapolarla a los casos en los que L adquiere características anfífilas confiriéndole



al complejo resultante muy baja cristalinidad y puntos de fusión relativamente bajos. Para valores de  $n$  pequeños en  $R^1$  la estructura cristalina demuestra que las moléculas se organizan segregando las partes lipofílicas (cadenas alifáticas  $R^1$ ) de las hidrofílicas (entorno de coordinación del  $Fe^{II}$ ). Estas últimas se organizan mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$  supramoleculares entre los anillos aromáticos de los complejos adyacentes favoreciendo la formación de “cadenas supramoleculares infinitas”, hecho que estabiliza el estado LS en estos complejos. Estas cadenas están separadas entre si por espacios ocupados por los restos lipofílicos de cadenas adyacentes. Cuando el valor  $n$  de  $R^1$  es grande la transición de estado “sólido-líquido” provoca la desaparición de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  supramoleculares, desestabilizando el estado LS e induciendo la TS cooperativa. La anchura de la histéresis está relacionada con la longitud de la cadena  $R^1$ , cuanto más larga mayor anchura de histéresis. Sin embargo, la temperatura de fusión y por lo tanto de la TS está modulada por la longitud de la cadena  $R^2$  pues esta cadena desestabiliza las interacciones  $\pi$ .

Se puede concluir que la definición de variables “moleculares” adecuadas ( $R^1$  y  $R^2$ ) puede dar acceso al control de las interacciones intermoleculares que en los compuestos anfífilicos también juegan un papel esencial en las propiedades TS (modulación de la temperatura crítica y la cooperatividad). El control de las interacciones intermoleculares es una tarea difícil, pero la comprensión de los factores que pueden influir sobre la TS nos ofrece herramientas valiosas para la obtención de nuevos materiales con propiedades interesantes.

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSIONS

#### Host-guest chemistry and adsorption in the 2D MOF [Fe(tpv)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]@Guest

- We have investigated a series of inclusion compounds derived from [Fe(tpv)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>], an uncommon nanoporous MOF constituted by two orthogonally interpenetrated identical stacks of 2D CPs.
- The inclusion of aromatic molecules, such as benzonitrile, nitrobenzene, benzaldehyde, and tpv, or aprotic solvents, such as DMSO and DMA, among others, has been studied for the first time with this type of porous material. X-Ray single crystal structure, magnetic and DSC analysis have revealed the occurrence of complete SCO behavior, characterized, at least, by two regimes, as clearly denoted by the presence of different slopes and maxima in the thermal variation of  $\chi_{\text{M}}T$  and  $\Delta C_p$ , respectively.
- X-ray crystal analysis corroborates the porous nature of the host framework and the occurrence of complete SCO behavior when the guest molecules fill the pores, a necessary condition to observe SCO behavior in the investigated series.
- For **1@2PhCN** and **1@4MeCN·4H<sub>2</sub>O**, the SCO is concomitant with a crystallographic-phase transition, which essentially involves a change in the angle defined by the interpenetrated layers.
- This concomitance accounts for the high  $\Delta H$  and  $\Delta S$  values observed for these compounds. On the basis of comparable magnetic and calorimetric properties, and even though no crystallographic-phase transition was detected, we suggest the occurrence of similar structural changes upon SCO in the remaining members of the series.
- No general correlation was observed between the characteristic  $T_{1/2}$  temperature of each clathrate and the nature of the guest molecule (dielectric constant).
- However, for the aromatic PhX clathrates there is a clear correspondence between  $T_{1/2}$  and the corresponding Hammett  $\sigma_p$  constant of PhX:  $T_{1/2}$  increases as  $\sigma_p$  increases. Consequently the ligand field strength felt by Fe<sup>II</sup> increases as the electron-withdrawing

of substituent X increases, which in addition enhances the  $\pi$ -acceptor character of the tvp due to the  $\pi$ - $\pi$  interaction with PhX.

#### **Chiral SCO complex based on the HAT ligand [Fe(HAT)(NCS)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>MeOH**

- We have described the first SCO system based on the highly trigonally-symmetric tris-bidentate bridging ligand HAT. This new system consists of one-dimensional homochiral chains [Fe(HAT)(NCS)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> which undergo complete two-step SCO behavior when n = 0. This compound offers the opportunity to investigate possible interplay/synergy between SCO and homochirality, for example non-linear optical properties dependent on spin state.

#### **Ferrocene-bearing SCO complexes [Fe(Fctzpy)<sub>2</sub>(NCX)<sub>2</sub>]-CHCl<sub>3</sub>**

- In the search for new multifunctional spin crossover molecular materials, here we describe the synthesis, crystal structures and magnetic and photomagnetic properties of the complexes *trans*-[Fe(Fc-tzpy)<sub>2</sub>(NCX)<sub>2</sub>]-CHCl<sub>3</sub> (X = S, Se) where Fc-tzpy is the ferrocene-appended ligand 4-(2-pyridyl)-1H-1,2,3-triazol-1-ylferrocene. Fe<sup>II</sup> SCO complexes with ferrocene-bearing ligands are scarce, indeed, as far we know these two complexes together with [Fe(dppFc)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2Et<sub>2</sub>O, reported by Oshio and coworkers, are the only examples reported so far. Coupling the ferrocenyl group to ligands capable of inducing SCO behaviour affords the possibility to investigate synergies not only between redox and SCO but also between SCO and second-order nonlinear optical properties both at macroscopic and nanoscopic scales.

#### **Amphiphilicity, phase transition and SCO behaviour**

##### **Crystal-to-Crystal phase transition {Fe[(nBu-im)<sub>3</sub>tren]}(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>**

- The complex {Fe[(nBu-im)<sub>3</sub>tren]}(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> represents the first example of a SCO complex displaying two separate cooperative SCO behaviours coupled with an isostructural

crystallographic phase transition (PT) involving substantial conformational change of the alkyl (nButhyl) substituents and intermolecular reorganization.

- This complex displays two well-differentiated SCO behaviours characterized by large hysteresis loops, which depend on the sweeping rate of temperature:

i) For rate  $4 \text{ K min}^{-1}$ , the SCO is characterized by an average critical temperature  $T_c^{\text{av}} = 122 \text{ K}$  with a hysteresis loop  $14 \text{ K}$  wide (mode 1).

ii) For rates below  $0.1 \text{ K min}^{-1}$  the SCO takes place at  $T_c^{\text{av}} = 156 \text{ K}$  and the hysteresis loop widens up to a value of  $41 \text{ K}$  (mode 2).

- There is a scan rate threshold to initialize each SCO mode, which apparently is linked to the kinetics of a structural PT taking place between two LS state phases that share the same HS state.

- The kinetically controlled PT involves a remarkable reorganization of the intermolecular interactions leading to two well-differentiated stable phases LS1 and LS2, which determine the cooperative nature of each SCO mode. Our magnetic, photomagnetic, calorimetric, and structural studies consistently support this conclusion.

- The results reported here show an unprecedented example of multi-stability in which kinetics of an isostructural PT can be used to segregate two well-differentiated hysteretic SCO modes characterized by distinct long-range-order structural reorganization.

#### **Crystal-to-Liquid phase transition in the meltable system $[\text{Fe}(\text{L})_2]$**

- We have reported a series of  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})_2]$  compounds made up of a generic tridentate  $\text{N}_2\text{O}$  donor ligand, L, derived from the condensation of a functionalised phenyl-hydrazone (bearing three  $\text{OR}^1$  functions attached to the phenyl group) with a 2- $\text{R}^2$ -alkylcetylpyridine.

- The structural characterization of short  $\text{R}^1$  derivatives discloses formation of a supramolecular structure supposedly generated by  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions between molecules, which stabilizes the LS state of complex molecules in the solid state.

- However, when  $R^1$  is an aliphatic chain with 12 or more carbon atoms the resulting complexes exhibit abrupt and perfectly reversible spin transition upon melting to liquid phase. The melting to liquid results in disappearance of ordered supramolecular structure, i.e. break of intermolecular contacts, followed by abrupt change in behaviour of  $Fe^{II}$  ions at the melting point.

- Remarkably, the temperature of melting-solidification point is defined by the length of the side keton substituent  $R^2$ , while the hysteresis width of the phase transition is a function of the length of aliphatic phenyl substituents,  $R^1$ , of the ligand L.

- We expect that these results can be extended to other ST compounds, which will lead to a useful strategy for synthesizing and processing new spin transition materials in future.