

Spin crossover supramolecular coordination compounds: design, synthesis and properties

Mohanad D .Darawsheh

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (**www.tdx.cat**) i a través del Dipòsit Digital de la UB (**diposit.ub.edu**) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (**www.tdx.cat**) service and by the UB Digital Repository (**diposit.ub.edu**) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Contents

R	lesi	ume	en de la tesis	I
1		Intr	roducción	I
	1.	.1	Introducción a la transición de espín	I
	1.	.2	Captura de estados de espín excitados inducidos por luz (efecto LIESST)	IV
	1.	.3	SCO en helicatos de compuestos dinucelares de Fe(II)	V
	1.	.4	El effect LIESST en helicatos dinucleares de Fe(II)	VII
	1.	.5	Imanes unimoleculares (SMMs)	VIII
	1.	.6	Química metallosupramolecular: helicatos de cadena triple	VIII
	1.	.7	Objetivos de la tesis	IX
2		Dis	eño de Helicatos de Cadena Triple Tipo Hospedador-Huésped	X
	2.	.1	Cavidad helicoidal más grande para aniones mayores	XI
3		SC	O en Helicatos Dinuclear de Cadena Triple de Fe (II)	XII
	3.	.1	Efecto del ion haluro encapsulado en la temperatura de transición de espín	n XIII
	3.	.2	Efecto de intercambiar el solvente en el SCO	XIV
	3.	.3	Efecto de la naturaleza de los contraiones exteriores en el SCO	XV
	3.	.4	Estudios de calorimetría de los helicatos X⊂Fe ₂	XVI
	3.	.5	Efecto-LIESST en helicatos de X⊂Fe ₂	XVII
	3.	.6	Estudios en solución de los helicatos X⊂ Fe ₂	XVIII
4		SC	O en Helicatos Dimerizados Mononucleares de Cadena Triple	XVIII
	4.	.1	Dimerizados supramoleculares estructuras helicoidales	XIX
	4.	.2	Efecto del huésped haluro en la SCO	XX
	4.	.3	Los estudios en soluciones de X⊂ helicatos dimerizados	XXII
5		SC(O y SIM Comportamiento de Helicatos de Fe (II) Tipo Hospedador-Hu	ésped

	5.1 La encapsulación de los complejos de oxalato de metal dentro de la cavid				
	helica	atos de cadena triple	XXIII		
	5.2	Efecto de la SCO y LIESST en el compuesto 11	XXIV		
	5.3	Propiedades dinámica (ac) magnéticas del compuesto 11	XXV		
6	Las	s Correlaciones Magneto-Estructurales	XXVI		
	6.1	Coordinación geométrica del Fe (II) y la aparición de SCO	XXVII		
	6.2	Análisis de superficies Hirshfeld	XXIX		
7	Cor	nclusiones	XXXI		
8	Ref	ferencias	XXXIII		

Resumen de la Tesis

1 Introducción

La síntesis y las propiedades físicas de los compuestos de coordinación dentro del área de la química supramolecular son de enorme interés para la comunidad química debido a su potencial en distintas aplicaciones. En este contexto, existen dos áreas dentro del magnetismo molecular, especialmente relevantes: la transición de espín (*SCO*, *spin crossover* en inglés) y los imanes unimoleculares (*SMM*, *single molecular magnet* en inglés). Esta introducción se basará en el área de *SCO*, ya que la mayoría de los compuestos de esta tesis presentan este comportamiento. Sin embargo, también se dará una breve introducción acerca de los SMM. En otra sección, se hablará de los helicatos supramoleculares dinucleares y de los ligandos bis-pirazolylpyridine, ya que estos son el tema principal de la tesis.

1.1 Introducción a la transición de espín

El fenómeno de transición de espín se refiere a la conmutación del estado de espín de un ion metálico dentro de un compuesto de coordinación debido a una perturbación externa, como temperatura, presión, irradiación de luz o el campo magnético. El *SCO* se observa en complejos de hierro (II)^{1,2}, hierro (III) ^{3–7}, cobalto (II)^{3,5,7–9} y en menos medida en cobalto (III), cromo (II), manganeso (III) y manganeso (III). ^{10–14} Sin embargo, la mayoría de los compuestos de la *SCO* se basan en Fe (II), como se presenta en esta tesis.

En un entorno octaédrico, los orbitales d se dividen en dos subconjuntos, t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) y e_g (d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$), orbitales donde la diferencia de energía entre ellos es debido al desdoblamiento del campo ligando Δ . La magnitud relativa de Δ va a emparejar los electrones en una configuración o en otra que va a tener una energía asociada P. En el caso de hierro (II), hay 6 electrones en los orbitales d. En una esfera de coordinación octaédrica y con la presencia de un campo de ligando débil (Δ <<P), los orbitales d se dividirán dando un estado fundamental del spin alto (HS, sus siglas en inglés) como lo indica el diagrama de Tanabe-Sugano (Figura 1.1). Esto da como resultado un sistema

paramagnético con S=2. El aumento de la intensidad de campo de ligando por encima del valor crítico ($\Delta >> P$) favorecerá el estado fundamental de bajo espín (LS, sus siglas en ingles) con electrones totalmente apareados llegando a un estado diamagnético S=0. Cuando Δ para un sistema dado está cerca del valor crítico observado en el diagrama de Tanabe-Sugano, una transición entre orbitales puede producirse, dando así la llamada transición de espín.

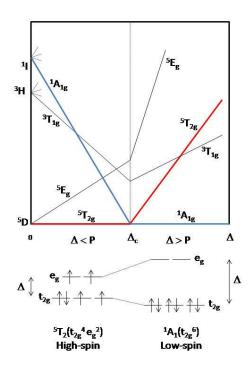


Figura 1.1: Diagrama simplificado Tanabe-Sugano y las configuraciones electrónicas de los dos posibles estados de espín del ion metalico d⁶ en el entorno octaédrico. Referencia 15:

El diagrama de potencial para los estados HS y LS a lo largo de la vibración de estiramiento totalmente simétrica se muestra en la Figura 1.2, donde los pozos de potencial se desplazan en horizontal y en verticalmente en relación a la otra. El pozo de potencial ${}^5T_{2g}$ (HS) se desplaza hacia una mayor (Fe-L) distancia debido a la presencia de dos electrones de los orbitales antienlazantes e_g . En el caso de 1A_g , todos los electrones están en los orbitales t_{2g} no enlazantes. La distancia r_{LS} de Fe-N está en el rango de 1,95 a 2,0 Å, mientras r_{HS} es de alrededor de 0,2 Å mas larga ($\Delta r_{HL} = r_{HS}$ - r_{LS}). El desplazamiento vertical de los pozos de potencial depende de la naturaleza del ligando. Cuando la diferencia de las energías de punto cero para LS y HS establecidas $E_{HL}^0 = E_{HS}^0 - E_{LS}^0$ cae en el rango de la energía accesible (K_BT), la población térmica de los estados del HS puede ocurrir a altas temperaturas.

La transición de espín térmica puede ser representada usando γ_{HS} (que indica la fracción molar de centros de Fe (II) exhibiendo estado HS) como función de la temperatura. Las curvas resultantes pueden presentar diferentes formas, dependiendo de la cooperatividad, la integridad y la presencia de etapas en la transición de espín (Figura 1.3).

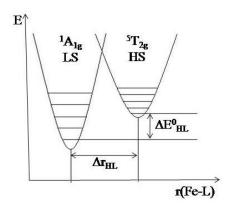


Figura 1.2: Los pozos de potencial para los estados HS y LS a lo largo de la vibración simétrica metal-ligando (Fe-L), donde L es el átomo donante. Referencia 17

El grado de cooperatividad surge de las interacciones intermoleculares y se refiere al grado de la propagación de los cambios estructurales y electrónicas de todo el sólido. Cuando estas interacciones son débiles, una transición gradual se observa en un intervalo amplio de temperaturas (Figura 1.3a). A veces, la transición de espín no se produce para todos los centros metálicos, lo que producen un SCO incompleto, donde una mezcla de estados HS y LS está presente (Figura 1.3b). La transición abrupta (Figura 1.3c) se produce en un intervalo estrecho de temperatura y es el resultado de una alta cooperatividad entre los centros metálicos en el estado sólido. En tales sistemas, una histéresis (Figura 1.3e) puede darse cuando la cooperatividad es alta. La transición en dos etapas es otro tipo de curvas del SCO y se ilustra en la figura 1.3d. Esto puede producirse en sistemas binuclear ¹⁸ y en el caso de presencia de dos centros independiente en sistemas mononucleares. Aquí, un centro exhibe la transición de espín antes que el otro produciendo un estado intermedio (HS-LS).

El cambio en la distribución de los electrones en los orbitales *d* a través de la transición de espín produce cambios en las propiedades magnéticas, estructurales, ópticas y de vibración de estos sistemas. De este modo diversos métodos se utilizan para el control del SCO tales como mediciones de susceptibilidad magnética, determinación de la

estructura cristalina, medidas de capacidad calorífica, la espectroscopia Mössbauer, y la espectroscopia óptica.

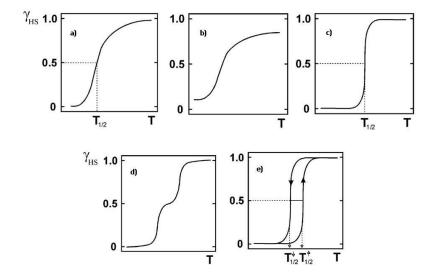


Figura 1.3: Los principales tipos de curvas de transición giro representados como fracción de alto espín mol (γ_{HS}) vs. la temperatura (T). a) gradual, b) incompleta, c) abrupta, d) de dos etapas y e) abrupta con histéresis. Tomado de referencia 1.

1.2 Captura de estados de espín excitados inducidos por luz (efecto LIESST)

El efecto LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping) (captura de estados de espín excitados inducidos por luz) se refiere a la posibilidad de convertir el estado LS a bajas temperaturas en un estado metaestable HS mediante irradiación de luz (luz generalmente de color verde). Este fenómeno se observó por primera vez en compuestos de Fe (II) con SCO en solución y en estado sólido por McGarvey et al.²⁰ y Decurtins et al.^{21,22}, respectivamente. Más tarde, el efecto inverso-LIESST se logró mediante irradiación con luz roja, para cambiar el sistema de vuelta, del estado metaestable HS al estado LS.²³

El mecanismo del efecto LIESST y inverso-LIESST se ilustran en la Figura 1.4. La irradiación de la muestra en el estado de LS a baja temperatura induce la transición al estado excitado $^{1}T_{1}$. Este corto tiempo de vida de los estados excitados decaen rápidamente hasta que se desintegran en $^{3}T_{1}$ que se transforman en el estado metaestable $^{5}T_{2}$ a través de un cruce entre sistemas. El sistema es atrapado aquí, a temperaturas suficientemente bajas, debido a la barrera de energía entre el HS y el LS establecido y la gran diferencia en la longitud del enlace metal-ligando. 24,25 Se pueden

utilizar varias técnicas para detectar el efecto LIESST como el IR, espectroscopías Raman y Mössbauer o reflectividad óptica. Sin embargo, el magnetómetro SQUID junto con una fuente óptica está hoy en día ampliamente utilizado para tales experimentos. El efecto LIESST suele caracterizarse por la eficiencia de la conversión del estado LS al estado meta-estable HS y está asociado a una temperatura, T_{LIESST} . El T_{LIESST} se define como la temperatura límite donde el estado HS desaparece con el tiempo debido al aumento de la temperatura y puede obtenerse a partir del mínimo de la curva $\partial \chi_M T/\partial T$ vs. T.

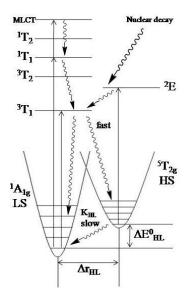


Figura 1.4: La estructura electrónica del SCO en complejos de Fe (II) donde se ilustra el mecanismo de excitación y relajación de LIESST y los mecanismos de inversos. Adaptado de referencia 24

1.3 SCO en helicatos de compuestos dinucelares de Fe(II)

Aunque la mayoría de los complejos de Fe (II) con SCO son especies mononucleares o poliméricas, hay mucho interés reciente en complejos polinucleares discretos donde los complejos dinucleares son el marco más simple posible. Tales complejos pueden proporcionar diferentes combinaciones de estados (HS-HS, HS-LS y LS-LS, en el caso de complejos dinucleares) que pueden derivar en potenciales aplicaciones en la electrónica molecular. En la literatura se encuentran algunos ejemplos de helicatos dinucleares de Fe (II) que exhiben SCO y que algunos de ellos se revisarán brevemente aquí.

Tres helicatos dinucleares $[Fe_2(L^{Im})_3]X_4.2H_2O$ (donde L^{Im} es un ligando con base de Schiff (Figura 1.5) y $X = PF_6^-$, BF_4^- o ClO_4^-) fueron preparados por Tuna et al.²⁷. La estructura consta de tres ligandos envolviendo dos centros de Fe (II) en forma de helicato con triple cadena. Los complejos presentan un extenso número de enlaces de hidrógeno con el imidazol y con disolventes y aniones. El PF_6^- y el BF_4^- presentan una incompleta y gradual SCO [HS-HS] a [LS-LS]. El complejo con ClO_4^- muestra un SCO con dos centros en distinta configuración, como se indica por la meseta a bajas temperaturas ($\chi_{MT} = 3.81 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$). El último complejo se estudió de nuevo por García et al.²⁸ utilizando el campo magnético aplicando espectroscopía Mössbauer, que mostró que la mitad de los centros de hierro presentan dos pasos de SCO de [HS-HS] para estados [LS-LS] ($T_{1/2}(1) = 240$, $T_{1/2}(2) = 120$ K), mientras que la otra mitad permanece en el estado [HS-HS] en todas las temperaturas. Esto indica que la transición de dos etapas se somete a través de estado intermedio [HS-LS]. La naturaleza de los contraiones afectan drásticamente el comportamiento del SCO.

Figura 1.5: Ligandos diseñados y utilizados para preparar helicatos dinucleares de Fe (II).

Pelleteret et al²⁹ reportaron un helicato de cadena triple $[Fe_2(L^{MeIm})_3](ClO_4)_4\cdot 2MeCN$ donde L^{MeIm} también un bis-ligando bidentado con base de Schiff (Figura 1.5). La transición en un solo paso del SCO a partir de [HS-HS] a [LS-LS] al enfriarse contrasta con los dos pasos que se observa al calentarse $(T_{1/2}(1) = 147, T_{1/2}(2) = 166 \text{ K})$. El análogo con agua $[Fe_2(L^{MeIm})_3](ClO_4)_4.xH_2O$ exhibe diferentes propiedades magnéticas, como resultado de los diferentes interactions intermolecular³⁰. El complejo se somete solamente media transición de spín, de [HS-HS] a [HS-LS] con una $T_{1/2}$ (en el rango de 210 a 265 K) y es sensible al grado de hidratación (x = 1-4).

1.4 El effect LIESST en helicatos dinucleares de Fe(II)

Para complejos dinucleares de Fe(II) con centros metálicos bien separadas, no se espera ninguna interacción intramolecular. Aquí, el efecto LIESST puede producir estados [HS-HS] o [LS-HS] metaestables a partir de su estado fundamental [LS-LS]. Para los compuestos con el estado fundamental a bajas temperaturas [HS-LS], la irradiación con luz producirá el estado [HS-HS]. Sólo un ejemplo de efecto LIESST en helicatos dinucleares han sido reportado en la literatura. El experimento del efecto LIESST en el helicato dinuclear de [Fe₂(L^{MeIm})₃](ClO₄)₄.2MeCN dio como resultado un aumento del valor de χ_{MT} de 0.35 cm³Kmol⁻¹ al 6 cm³Kmol⁻¹ después de la irradiación con luz blanca a 10 K (Figura 1.6). Esto corresponde a un estado metaestable [HS-HS]. La relajación térmica al estado fundamental [LS-LS] se produce a través de una complicada secuencia de regímenes como se muestra en la Figura 1.6. Los autores explicaron este comportamiento con la presencia de dos mecanismos de relajación diferentes asociados con los dos centros de Fe (II) del helicato. Ellos explican que un centro Fe (II) en HS debe dar una relajación más rápida que la segunda relajación. Los autores creen que el aumento de χ_{MT} (en paso 4, Figura 1.6) es debido a que algunas especies dinucleares metaestables [LS-HS] se convierten térmicamente en estados [HS-HS] y relajan de nuevo a temperaturas más altas produciendo un tercer proceso de relajación.

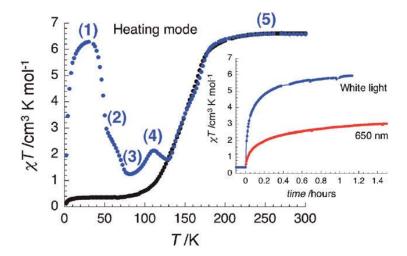


Figura 1.6: : $\chi_M T$ vs. T para $[Fe_2(L^{MeIm})_3](ClO_4)_4 \cdot 2MeCN$ después (azul) y antes de la irradiación (negro) con luz blanca. Recuadro: χMT vs. gráfico de tiempo del mismo compuesto bajo irradiación con luz blanca o de 650 nm a 10 K. Tomado de referencia 29.

1.5 Imanes unimoleculares (SMMs)

Los imanes unimoleculares (SMM) son especies moleculares que muestran propiedades características de los materiales magnéticos. Los SMM puede ser magnetizado por un campo magnético aplicado y retener su magnetización después de la eliminación este campo durante un tiempo apreciable por debajo de cierta temperatura. Esto se llama relajación lenta de la magnetización y es el aspecto más fascinante de la SMMS que podría producir aplicaciones futuras de almacenamiento de información. El factor clave de tales compuestos es que cada molécula presenta una lenta relajación de magnetización y por lo tanto se comporta como un nanoimán molecular.

El comportamiento magnético se rige por los parámetros de anisotropía (desdoblamiento a campo nulo, ZFS) (D y E) que pueden ser escritas de acuerdo al siguiente Hamiltoniano $\widehat{H} = DS_z^2 + \mathrm{E}(\mathrm{S}_\mathrm{x}^2 - \mathrm{S}_\mathrm{y}^2)$ donde D y E son el parámetro de ZFS axial y rómbica, respectivamente. Aunque la mayoría de SMM exhiben valor negativo D, se sabe ahora que los compuestos con valor positivo D pueden exhibir comportamiento de SMM. $^{32-36}$

La mayoría de los SMM son agrupaciones de metales de transición con gran valor de S. Sin embargo, los estudios teóricos mostraron que la magnitud de *D* disminuye con el aumento de *S*, lo que implica que la búsqueda de nuevo SMM con gran U_{eff} no debe llevarse a cabo únicamente en términos de maximizar *S*.³¹ Recientemente, una subclase de SMM surgió de este razonamiento, los imanes unimoleculares con iones (single ion magnets, SIMs) con un solo centro paramagnético con grandes valores D, que es el responsable de la conducta de los SMM. Los SIM se observaron por primera vez para iones de lantánidos.³⁷ Sin embargo, ahora hay muchos ejemplos de SIM con iones 3d, incluyendo Mn (III), Fe (I), Fe (II) y Co (II), recientemente revisados por Craig y Murrie.³⁸ En el capítulo 5 se describirá el primer ejemplo de SIM basado en un helicato que está encapsulando en su interior un complejo de Cr(oxalate)₃³⁻.

1.6 Química metallosupramolecular: helicatos de cadena triple

El campo de la química metalo-supramolecular generalmente se refiere a la química de coordinación que estudia las estructuras moleculares que interactúan a través de enlaces no covalentes, tales como la coordinación del metal, puentes de hidrógeno, interacciones π – π y de van der Waals, fuerzas electrostáticas y otras interacciones

débiles.³⁹ Los helicatos son uno de los compuestos metalo-supramolecular donde una o más cadenas de ligando se envuelven alrededor de uno o más iones metálicos. 40 Los helicatos pueden contener una única o múltiples cadenas y pueden variar en el surco, que es la distancia a lo largo del eje de la hélice de los ligandos para completar una vuelta completa. 41 Los helicatos de cadena triple son uno de los más comunes donde tres ligandos se envuelven alrededor de uno o más iones metálicos. El número de cadenas de ligandos capaz de coordinar a un ión metálico determinado depende del número de coordinación preferido del metal y de la capacidad quelante del ligando. Para iones metálicos con geometría octahédrica, se necesitan ligandos bidentados para formar helicatos de cadena triples. Para helicatos polinucleares, un enlazador o espaciador adecuados deben estar disponibles entre uno o más sitios de coordinación. El espaciador debe cumplir un equilibrio entre la rigidez y flexibilidad para favorecer la torsión helicoidal alrededor de los iones metálicos. Los helicatos dinucleares son los helicatos polinucleares más simples donde se necesita solamente un ligando ditópico. La estereoquímica alrededor de ambos iones de metal debe ser la misma (configuración levógira Λ , o configuración dextrógira Δ) para formar una estructura helicoidal, de lo contrario se utiliza el término mesocato, para aquellos sistemas con configuración opuesta alrededor de los iones metálicos.

Hay muchos ejemplos de helicatos de cadena triple existentes. Sin embargo, ya que estos helicatos contienen una cavidad rodeada por las cadenas de ligandos, algunos de estos helicatos pueden servir como anfitrión para especies pequeñas que dan lugar a un interesante sistemas hospedador-huésped. Existen diferentes ejemplos en la litertura de helicatos y mesocatos que encapsulan pequeños aniones tales como haluros o aniones más grandes como ClO₄-, SO₄- y BF₄-. Una de las aplicaciones de los helicatos dinucleares es la capacidad de unión con el ADN. La forma y el tamaño de tales helicatos a veces pueden imitar finamente las dimensiones de lugares de reconocimiento del ADN. ADN.

1.7 **Objetivos de la tesis**

El objetivo de esta tesis es el uso del conocimiento supramolecular para controlar las propiedades de SCO de helicatos dinucleares. La química hospedador-huésped será de gran interés, sobre todo en compuestos discretos como los helicatos dinucleares de cadena triple. Se estudiará como la naturaleza de los aniones y los huéspedes de

disolvente puede desempeñar un papel importante en la naturaleza de la SCO de los complejos metálicos dinucleares de Fe (II). Otra cosa interesante será la encapsulación de complejos metálicos dentro de la cavidad del helicto. Esto puede dar lugar a sistemas hospedador-huésped bifuncionales. El diseño de los ligandos es la primera etapa para empezar dicha química supramolecular. Se necesita un ligando bis-bidentado para preparar un helicato dinuclear de cadena triple. Además se buscará un entorno FeN₆ para favorecer el SCO de los centros de Fe (II). Así, el ligando bis-prazolyl-piridina con el espaciador adecuado es un buen candidato de tal propósito. El grupo N-H adicional del anillo de pyrazol puede añadir otro tipo de interacciones interesantes, debido a su capacidad de formar puentes de hidrogeno con aniones concretos.

2 Diseño de Helicatos de Cadena Triple Tipo Hospedador-Huésped

La preparación de compuestos polinucleares que contienen centros paramagnéticos son objeto de interés desde el punto de vista fundamental y d aplicaciones. El diseño de nuevos ligandos es el primer paso, con el fin de preparar y diseñar la topología del metal polinuclear deseada y de los sistemas metalo-supramoleculares. En este capítulo se presentan ligandos bis-dos pirazolilo-pyridine, que se preparon a partir de precursores de poli-β-dicetona y se utilizaron para la preparación de nuevos helicates de cadena triple con aniones encapsulados (Figura 2.1).

$$H_2$$
L4 H_2 L6

Figura 2.1: Ligandos bis-piridina pirazolilo utilizados en esta tesis para preparar los helicatos de cadena triple

El ligando H2L4 tiene tres características principales: sitios bis-pyrazolylpyridine quelantes, un espaciador relativamente rígido con capacidad de torsión y de la presencia de grupos adicionales donantes de hidrógeno (NH). Todas estas piezas se pueden combinar para facilitar la formación de helicatos de cadena triple supramoleculares con metales de la primera serie de transición.

De hecho, helicatos dinucleares de cadena triple con Co (II) y Ni (II), se prepararon utilizando H₂L4, donde Cl⁻ se encapsula dentro de la cavidad helicoidal. Esta encapsulación de anión sucede gracias a enlaces de hidrógeno con los grupos N-H que se dirigen dentro de la cavidad helicoidal. Síntesis, estructura cristalina y propiedades magnéticas de los dos complejos isoestructurales se describen en este capítulo:

$$Cl \subset [Co_2(H_2LA)_3]Cl(PF_6)_2 \cdot 4CH_3OH \cdot 0.25C_4H_{10}O$$
 (iii)

 $Cl \subset [Ni_2(H_2L4)_3]Cl(PF_6) \cdot 2.5CH_3OH(iv)$

Los dos iones metálicos en cada helicato tienen la misma quiralidad. Cada complejo es, pues, ya sea $\Delta\Delta$ (P) o $\Lambda\Lambda$ (M), que conduce a una mezcla racémica de los dos enantiómeros dentro de la red. La cavidad helicoidal contiene un ion cloruro que participa en seis enlaces de hidrógeno, interactuando con los grupos N-H de los grupos pirazolilo. El segundo cloruro se localiza fuera de la cavidad y participar en enlaces de hidrógeno con un grupo N-H (Figura 2.2). Las propiedades magnéticas del complejo **iii** demuestran un comportamiento típico de acoplamiento spin-órbita (es decir, la contribución del momento orbital del estado fundamental $^4T_{1g}$) mostrando un Co (II) en alto espín con geometría octaédrica.

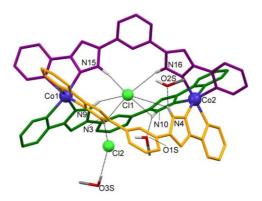


Figura 2.2: Representación molecular del {Cl⊂ [Co₂(H₂L4)₃Cl]}². **iii** muestra el enlace de hidrógeno entre los grupos NH y los dos contraiones Cl⁻ y las moléculas de MeOH. Iones PF₆⁻ y unas moléculas de MeOH y éter se omiten para mayor claridad. Solo se muestran los átomos de hidrógeno en los átomos del nitrógeno del pirazol. Sólo los metales y heteroátomos que participan en el enlace de hidrógeno están etiquetados.

2.1 Cavidad helicoidal más grande para aniones mayores

La naturaleza rígida del espaciador fenil limita la capacidad de ensamblaje para encapsular compuestos mayores. Por lo tanto, cambiando el separador de fenilo en

 H_2L4 a uno más flexible, deberá aumentar el volumen de la cavidad y por lo tanto aumentar la capacidad del conjunto de metal para encapsular los huéspedes más grandes. Este objetivo se puede lograr mediante la preparación de un nuevo ligando bispirazolylo-piridina (H_2L6), donde el espaciador entre las dos partes pirazolilo-piridina es 1,1'-bifenil grupo (Figura 2.1). La naturaleza ditópica de H_2L6 que surge a partir de dos sitios quelantes lleva a la posibilidad de unir dos iones metálicos para producir helicatos dinucleares estables. El grupo espaciador 1,1'-bifenilo es un buen candidato para formar una gran cavidad, ya que tiene la capacidad de girar alrededor del enlace C-C en los dos anillos de fenilo. Además, tiene la capacidad de torsión alrededor del enlace C-C que une el grupo bifenilo con los anillos de pirazol. El uso de este ligando con $[Fe(II)_2]$ lleva a la preparación de helicatos de cadena triple que encapsulan complejos tipo $[M(oxalate)3]^{3-}$ como invitado (capítulo 5), indicando asi la flexibilidad de dicho ligando para formar grandes cavidades. Por otra parte, se sintetizo un helicato $(CIO_4 \subset [Fe(II)_2])$ que exhibe un SCO gradual para los dos centros de hierro.

3 SCO en Helicatos Dinuclear de Cadena Triple de Fe (II)

Una de las características interesantes de los helicatos es la presencia de cavidades que podrían encapsular pequeñas aniones que podrían modular el comportamiento de la SCO. La presencia del grupo funcional libre como N-H dirigido dentro de la cavidad del helicato puede ayudar a encapsular aceptantes donante de hidrógeno. El resto de pirazolilo-piridina en el ligando H₂L4 (Figura 2.1) ofrecen tales grupos N-H, además de las propiedades de los donantes de nitrógeno aromáticos que dan el entorno adecuado para que se produzca el SCO.

En este capítulo, se prepararon distintos helicatos dinucleares [Fe₂] usando H₂L4 donde se encapsulan aniones Cl⁻ o Br⁻ en su cavidad. La naturaleza del anión afecta a la temperatura del SCO que afecta el campo ligando alrededor de los iones metálicos. El cambio de los disolventes o los aniones exteriores afectada también al SCO de los centros de Fe (II). Así, los tres estados posibles magnéticos, [HS-HS], [HS-LS] y [LS-LS] pueden ser observados y se estabilizaron durante intervalos de temperatura más grandes, al variar distintas variables químicas. Por otra parte, algunos de los estados magnéticos anteriores se pueden acceder también como estados meta-estables, mediante irradiación de luz.

Seis helicatos de cadena triple se presentan en este capítulo:

 $Cl \subset [Fe_2(H_2L4)_3]Cl(PF_6)_2 \cdot 5.7CH_3OH(1)$

 $Br \subset [Fe_2(H_2L4)_3]Br(PF_6)_2 \cdot 4CH_3OH(2)$

 $Cl \subset [Fe_2(H_2L4)_3]Cl(PF_6)_2 \cdot 3CH_3OH \cdot 1H_2O$ (1a)

 $Br \subset [Fe_2(H_2LA)_3]Br(PF_6)_2 \cdot 1CH_3OH \cdot 1H_2O$ (2a)

 $Cl \subset [Fe_2(H_2L4)_3](I_3)_3 \cdot 3(Et_2O)$ (3)

 $Br \subset [Fe_2(H_2L4)_3](I_3)_3 \cdot 3(Et_2O)$ (4)

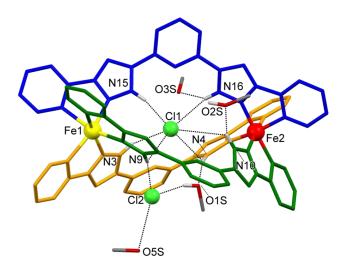


Figura 3.1: la representación molecular del cation {Cl⊂[Fe₂(H₂L4)₃Cl]}²⁺ en **1** que muestra el enlace de hidrógeno entre los grupos NH y los dos contraiones Cl y las moléculas de MeOH. Iones. PF₆ y dos moléculas de MeOH se omiten para mayor claridad. Solo se muestran los átomos de hidrógeno en los átomos de nitrógeno del pirazol. Sólo los metales y heteroátomos que participan en el enlace de hidrógeno están etiquetados. Los centros HS y LS se muestra en amarillo y rojo, respectivamente

3.1 Efecto del ion haluro encapsulado en la temperatura de transición de espín

Los compuestos 1 y 2 son isoestructurales y consisten en helicatos de cadena triple que encapsulan iones haluro en su cavidad y participan en seis enlaces de hidrógeno con los grupos N-H, donde tres de ellos son más fuertes que los otros. Un segundo ion haluro se localiza cerca de la cavidad helicoidal y participa en el enlace de hidrógeno con uno grupos N-H. Ambos iones haluro se localizan cerca de Fe1. Los grupos N-H cerca de

Fe2 están involucrandos en fuertes enlaces de hidrógeno con moléculas de MeOH. Esta diferencia dio respuesta magnética diferente para los dos centros de Fe (II), donde Fe1 exhibe un estado del HS y Fe2 exhibe un estado de LS (Figura 3.1) a 100 K.

Los estudios de cristalografía con temperatura variable muestran que Fe1 permanecer en el estado del HS en todas las temperaturas medidas y Fe2 exhibe SCO a altas temperaturas como se indican por distancias de Fe-N medidas. La diferencia en la naturaleza del haluro afecta a la temperatura de transición donde Br^- tiende a estabilizar más el estado del HS que el Cl^- (Figura 3.2). Esto está de acuerdo con los estudios magnéticos que muestran la variación de $\chi_M T$ frente a la temperatura, mostrando un comportamiento gradual y completa de la SCO, desde [HS-LS] a bajas temperaturas a [HS-HS] a temperatura más alta, con una $T_{1/2}$ alrededor de 300 K y 270 K para los compuestos 1 y 2, respectivamente.

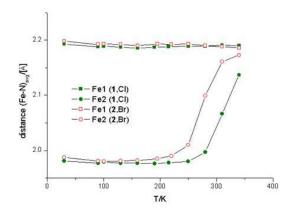


Figura 3.2: Dependencia de la temperatura con distancias $d_{(Fe-N)avg}$ medidas para los compuestos 1 y 2 procedentes de los centros de Fe (II).

3.2 Efecto de intercambiar el solvente en el SCO

Los compuestos **1a** y **2a** son helicatos que contienen agua, que se producen a partir de un intercambio cristal-individual a cristal-individual mediante la exposición de los cristales de **1** y **2** con agua a temperatura ambiente durante unos días. Este intercambio lleva a cambios importantes; los helicatos {X⊂ [Fe₂(H₂L4)₃]}³⁺ ahora son simétricos y los dos centros de Fe son idénticos cristalográficamente. Este aumento de la simetría se consigue a causa de la modificación de más de dos posiciones (50% cada uno) exhibidas por el ión fuera de la cavidad X⁻, una molécula de metanol y una molécula de agua, participan en enlaces de hidrógeno con el mismo ion X2. El entorno de este ión resulta en dos iones cristalográficamente idénticos Fe (II).. Este cambio en el disolvente afecta

dramáticamente al comportamiento del SCO de los helicatos. Diferentes pasos en el SCO ([LS-LS] \rightarrow [HS-LS] \rightarrow [HS-HS]) pueden observarse en los estudios magnéticos del conjunto del solido (Figura 3.3).

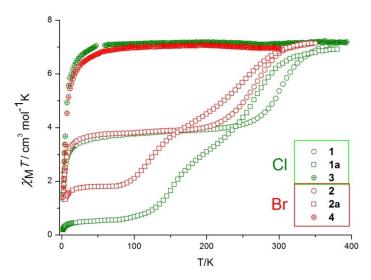


Figura 3.3: Medidas magnéticas a temperaturas variables para los helicates **1**, **2**, **1a**, **2a**, **3** y **4 se** midieron con un campo magnético 0.5T dc.

3.3 Efecto de la naturaleza de los contraiones exteriores en el SCO

Los compuestos 3 y 4 {X \subset [Fe₂(H₂L4)₃]}³⁺ se compone de helicates de cadena triple similares a la que se han visto anteriormente, donde los contraiones son ahora tres triioduros (I₃⁻) iones lineales que ocupan el espacio exterior formada por los surcos helicoidales y donde el disolvente es ahora éter.

La ubicación de los iones I₃ entre los surcos del ligando permite interacciones "par iónico -π" de I₃ con varios anillos aromáticos. De hecho, un total de seis contactos se deben cumplir para considerar dichas interacciones, tales como la rara interacción en el que los tres átomos del anión interactúan con uno o más anillos aromáticos. Este cambio de los contraiones cambia dramáticamente las propiedades magnéticas de los centros de hierro (II). Todos los centros de Fe (II) permanecen en el estado del HS sobre todas las temperaturas y no presentan ningun SCO. Esta diferencia se debe a la naturaleza de los aniones y moléculas de disolventes, que presentan diferentes interacciones con el helicato.

En **3** y **4**, los iones de I₃⁻ presentan intracciones par iónico-π con las hebras de ligando, mientras que las moléculas de éter no interactúan significativamente con los helicatos. Los únicos enlaces de hidrógeno se forman dentro de la cavidad helicoidal, entre los grupos N-H y el Cl⁻ o Br⁻ encapsulados. La ausencia de nuevas interacciones fuera de la cavidad estabiliza el estado HS. Por otra parte, la existencia de una mayor interacción de enlace de hidrógeno con Cl⁻ fuera de la cavidad o moléculas de metanol en **1** y **2**, tienden a estabilizar estados LS.

3.4 Estudios de calorimetría de los helicatos X⊂Fe₂

La transición de espín se ve en 1, 2, 1a y 2a y fueron estudiados con más detalle utilizando la calorimetría diferencial de barrido.

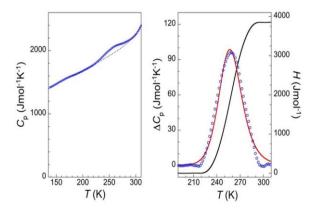


Figura 3.4: Izquierda) capacidad calorífica molar de 2, mostrando un amplio pico endotérmico que surge de la transición de espín. La curva de puntos indica la capacidad de calor normal. Derecha) el exceso de capacidad de calor más allá de la capacidad normal de calor como resultado del SCO en 2 (ciclos abiertos), línea sólida de color rojo: instalación de modelo de dominio de Sorai con n = 14.6 (véase el texto para más detalles), línea continua negro: el exceso de entalpía involucrada en el comportamiento SCO como se deriva de la integración de la ΔCp vs. T.

El compuesto 2 se toma como ejemplo. Se observó una amplia anomalía alrededor de 260 K en el C_p frente a la curva T (Figura 3.4), en consonancia con las medidas magnéticas y estructurales. Los ΔH y ΔS obtenidos a partir del exceso de capacidad de calor ΔCp son 3,85 KJ/mol y 15,01 J/molk, respectivamente. Estos valores son razonables para un SCO gradual a alta temperatures. $^{49-51}$ ΔS es sólo ligeramente más alto que lo que se esperaría de la componente electrónica pura de la SCO de medio ion

de Fe (II) en la molécula (RLn5 = 13,38 J / molk). Además, ajustando los datos a un modelo de dominio de Sorai da aquí un número intermedio de centros que interactúan por dominio N de 14,6. Este valor indica la cooperatividad débil que está de acuerdo con la gradualidad del proceso de SCO. Este valor intermedio de n y el bajo valor de Δ S se pueden atribuir a la ausencia de cualquier modificación de primer orden en el entono asociadas con la SCO.

3.5 Efecto-LIESST en helicatos de X⊂Fe₂

Para probar la posibilidad de recuperar el estado del HS del Fe (II) a bajas temperaturas en una forma metaestable, experimentos de efecto LIESST se llevaron a cabo en los complejos 1, 2, 1a y 2a. Las mediciones consisten en el enfriamiento de la muestra a 10 K en la ausencia de luz, seguido por la irradiación de la muestra con luz verde utilizando una lámpara de Xe y distintos filtros (500 a 650 nm) durante un cierto tiempo (dependiendo de la muestra). A continuación, recalentar la muestra en ausencia de luz para estudiar la relajación térmica de cualquier estado metaestable.

Para el compuesto 1, mediante la irradiación de la luz, el valor aumenta $\chi_m T$ rápidamente y alcanza un valor foto-inducida de $\chi_m T$ de 3,40 cm³mol¹K. Teniendo en cuenta que el ZFS ya tiene un efecto a la baja temperatura de la irradiación, este aumento en $\chi m T$ corresponde a menos del 20% de conversión foto-inducida de [HS-LS] a estado [HS-HS]. Después de que la luz se apaga, se midió la dependencia térmica del valor $\chi_m T$. El valor de T_{LIESST} es de alrededor de 73 K y se observa la relajación completa del estado meta-estable a 82 K. En contraste, se observó una conversión casi completa de [LS-HS] al estado [HS-HS] en el experimento LIESST para el compuesto 2. Se pueden observar un rápido aumento iniciale del valor $\chi_m T$, de 3,32 cm³mol¹K para alcanzar la saturación foto inducida con un valor de $\chi_m T$ de 5,7 cm³mol¹K después de la irradiación durante 18 min.

Para el compuesto **1a**, se alcanzó una saturación del valor de $\chi_m T$ a 3,20 cm³mol⁻¹K después de 1 hora. Este valor corresponde a aproximadamente la mitad de los centros de Fe (II) que se centra en el estado del HS meta-estable. Como se observa en los estudios magnéticos, se observó distintos pasos [LS-LS] \rightarrow [HS-LS] \rightarrow [HS-HS] con $T_{1/2}$ (1)= 152 y $T_{1/2}$ (2)= 264 K . la conversión foto inducida podría corresponder a la centro de Fe(II) con un menor $T_{1/2}$, alcanzando el estado [HS-LS] ($T_{1/2}$ = 152K).

La irradiación de **2a** a 10 K, causó una conversión foto-inducida rápida y eficiente, saturando al 3,80 cm3mol-1K después de 1 hora de irradiación con 50% de los centros de Fe (II) cambiando de LS al HS. Este comportamiento podría explicarse por la conversión completa de LS a HS de un solo centro de Fe (II) del helicato (es decir, [LS-LS] a estado [HS-LS]).

3.6 Estudios en solución de los helicatos X⊂ Fe₂

Para investigar el comportamiento de los helicatos $X \subset Fe2$ en solución, las mediciones de RMN 1H y ESI-MS de los cristales de $\mathbf{1}$ y $\mathbf{2}$ se llevaron a cabo en acetonitrilo. Los compuestos $\mathbf{3}$ y $\mathbf{4}$ son inestables en DMSO, como se indica por espectroscopía de 1H RMN. Debido a su muy baja solubilidad en otros disolventes, fueron excluidos de este estudio. Estudios en solución de los helicatos $X \subset Fe_2$ mostraron la estabilidad en solución en equilibrio con otro conjunto helicoidal. El segundo conjunto consiste en helicatos mononucleares dimerizados $\{X \subset [Fe(H_2L4)_3]_2\}^{3+}$ que también fue aislado en el estado sólido con diferente procedimiento de síntesis (véase el capítulo $\mathbf{4}$).

4 SCO en Helicatos Dimerizados Mononucleares de Cadena Triple

El diseño molecular de las especies que incorporan el potencial de interacciones hospedador-huésped es un enfoque atractivo para el desarrollo de nuevos compuestos de la SCO. Teniendo en cuenta este enfoque, Shiga et al. 52 han sintetizado unos complejos dimerizados de Fe (II) con cápsulas de aniones supramoleculares. El ligando utilizado en estos complejos es un ligando basado en una pirazolilo-piridina. Los complejos dimerizados encapsulan iones PF₆⁻ dentro de las estructuras supramoleculares dimerizados de cápsula, en el que la disposición de los ligandos voluminosos de dos complejos discretos intercalantes mononucleares crean una cavidad central. El huésped aniónico interactúa con ligandos a través de enlaces de hidrógeno con el grupo N-H de los anillos de pirazol.

El ligando H_2L se utilizó en el capítulo anterior para preparar helicatos dinucleares de cadena triple que encapsulan iones haluro. En este capítulo, el cambio de los disolventes utilizados en la reacción produjo diferentes compuestos supramoleculares utilizando los mismos ligandos. Helicatos mononucleares dimerizados $\{X \subset [Fe(H_2L4)_3]_2\}^{3+}$ fueron preparados, donde se encapsula un ion haluro dentro de la cavidad formada por los

dímeros intercalantes. En cada helicate mononuclear, un lado pirazolilo-piridina de cada ligando no se coordina a ningun ion metálico. El comportamiento SCO del dímero se ve afectada por la naturaleza de los iones haluro que se forman con los enlaces de hidrógeno con los grupos N-H de los anillos de pirazol.

Cinco helicatos de cadena triple dimerizados se presentan en este capítulo:

 $Cl \subset [Fe(H_2L4)_3]_2(OH)(PF_6)_2 \cdot H_2O(5).$

 $Cl \subset [Fe(H_2L4)_3]_2(FeCl_4)_3 \cdot 2C_3H_6O \cdot 4C_7H_8$ (6).

 $Br \subset [Fe(H_2L4)_3]_2(OH)(PF_6)_2 \cdot H_2O(7).$

 $I \subset [Fe(H_2L4)_3]_2(PF_6)_{2.23}(I)_{0.21}(I_3)_{0.56} \cdot 2CH_3OH(8)$

 $I \subset [Fe(H_2L4)_3]_2(I)_2(I3)_{0.6}(OH)_{0.4} \cdot 0.6H_2O \cdot 2CH_3OH \cdot 2C_3H_6O$ (9).

4.1 Dimerizados supramoleculares estructuras helicoidales

Los cinco helicatos dimerizados mencionados anteriormente son isoestructural donde las únicas diferencias son el haluro encapsulado y los contraiones. El compuesto 5 se tomará como ejemplo en este resumen.

La estructura consta de dos helicatos mononucleares de cadena triple independientes $[Fe(H_2L4)_3]^{2+}$ que forman un conjunto dimerizado mediante encapsulación del ion Cl^- en la cavidad central del dímero (Figura 4.1) para formar un $\{Cl \subset [Fe(H_2L4)_3]_2\}^{3+}$ compuesto catiónico.

En cada helicato mononuclear de $[Fe(H_2L4)_3]^{2+}$, tres ligandos H_2L4 ofrecen un ambiente pseudo-octaédrico en torno al centro de Fe(II), cada uno con un resto quelante pirazolilo-piridina. Estos ligandos adoptan forma pseudo-S a través de la torsión alrededor del enlace C-C entre la fenileno central y los grupos pirazol. Los dos helicates mononucleares de $[Fe(H_2L4)_3]^{2+}$ se entrelazan proporcionando una cavidad central, que contiene un ion CI^- encapsulado. Además, fuertes enlaces de hidrógeno N-H····N están presentes con la participación de los grupos de pirazol de los ligandos entrelazados (Figura 4.1, derecha). Los ligandos adyacentes de los helicatos entrelazados están involucrados en cinco fuertes interacciones π - π entre la fenileno o anillos aromáticos análogos de pirazol (Figura 4.2). Estos tres tipos de interacciones se encuentran en el helicato dimerizado. Todas estas fuertes interacciones supramoleculares (es decir, N-

H···Cl y N-H···N enlaces de hidrógeno y π - π interactions) estabilizan tales helicatos entrelazados.

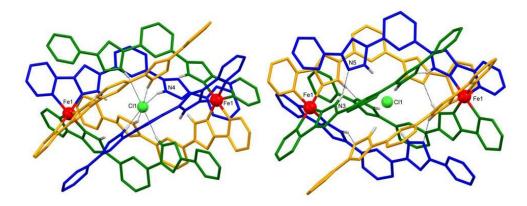


Figura 4.1: Representación Molecular del catión **5** {Cl⊂[Fe(H₂L4)₃]₂}³⁺ que muestra los enlaces de hidrógeno NH···Cl con el ion Cl⁻ encapsulado (izquierda), y el NH···N # enlaces de hidrógeno entre los ligandos entrelazados. Moléculas de PF₆⁻ y iones OH⁻ y H₂O se omiten para mayor claridad. Solo se muestran los átomos de hidrógeno en los átomos de nitrógeno del pirazol. Sólo los metales y hetero-átomos implicados en el enlace de hidrógeno están etiquetados.

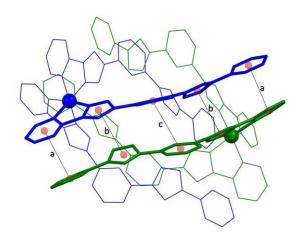


Figura 4.2: Representación de las interacciones π-π entre los anillos aromáticos de los ligandos adyacentes en los helicatos entrelazados en 5. Centroide a distancias centroide en 5/7:
(a) 3.659 / 3.663, (b) 3.477 / 3.497, (c) 3.779 / 3.820. (Interacciones similares se encontraron en 6, 8 y 9 con diferente fuerza sobre todos los helicatos entrelazados).

4.2 Efecto del huésped haluro en la SCO

Para investigar el efecto del haluro encapsulado en las propiedades magnéticas de los helicatos mononucleares dimerizados, $\chi_M T$ vs. T de los compuestos 5, 7, 8 y 9 se

estudian en la Figura 4.3. Los helicatos dimerizados en estos compuestos son isoestructural, la única diferencia significativa es la naturaleza del huésped haluro encapsulado dentro de la cavidad formada. Los otros contraiones y moléculas de disolvente no interactúan significativamente con los helicatos. El ion haluro encapsulado en cada uno de los complejos forma fuertes enlaces de hidrógeno con el grupo N-H de los anillos de pirazol en ambos helicatos mononucleares. La diferente resistencia de la unión de hidrógeno X···H-N en estos helicatos afecta de manera diferente al campo cristalino alrededor de los centros de hierro y por lo tanto al comportamiento del SCO.

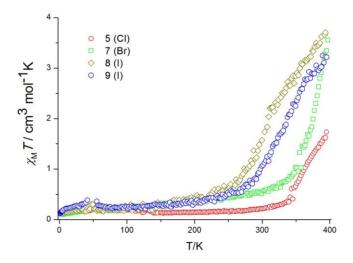


Figura 4.3: Gráficas de $\chi_M T$ vs. T para **5**, **7**, **8** y **9** en el modo de calentamiento que muestran el efecto del haluro-huésped en la temperatura de la transición de espín.

Como se demuestra en las gráficas de $\chi_M T$ vs. T de la Figura 4.3, el estado de espín bajo se estabiliza más con iones fuertemente asociados. La tendencia observada para la estabilización del estado LS y por lo tanto el aumento de la temperatura de transición SCO es Cl'> Br'> Γ . Esta tendencia se adapta muy bien a la capacidad de enlace de hidrógeno de los iones haluro; conforme más fuerte es el enlace de hidrógeno más estable es el estado LS y mayor es el cambio de la temperatura de transición SCO a valores más altos. El mismo efecto de los huéspedes haluro con la temperatura de transición del SCO se observó en los helicates de cadena triple dinucleares (compuestos 1 y 2), que se discutieron en el capítulo 3. El cambio de los dos iones haluro, de cloruro a bromuro en estos helicates dinucleares, produce una desplazamiento hacia abajo en la $T_{1/2}$ del SCO en un 30 K. En este caso, la diferencia en la $T_{1/2}$ no se puede deducir ya

que la SCO no es completa en el rango de temperatura disponible para los estudios magnéticos.

4.3 Los estudios en soluciones de X⊂ helicatos dimerizados

Para investigar el comportamiento de los helicatos dimerizados $X \subset [Fe]_2$ en solución, las mediciones de RMN 1 H y ESI-MS se realizaron en soluciones de acetonitrilo, con los cristales disueltos de 5, 7 y 8. Estos helicatos son estables en solución, como se muestra por RMN de 1 H y estudios ESI-MS . Sin embargo, un equilibrio en solución es evidente entre estos conjuntos y los helicatos dinucleares triples $[X \subset Fe_2(H_2L4)_3]^{3+}$, donde ambas especies están presentes en solución en diferentes grados, además de los que estan libres de haluro de encapsulado.

5 SCO y SIM Comportamiento de Helicatos de Fe (II) Tipo Hospedador-Huésped

Un subárea muy interesante en a química hospedador-huésped es la encapsulación de complejos metálicos dentro de la cavidad del complejo metallosupramolecular. El grupo de investigación de Fujita ha publicado varios ejemplos de este tipo de encapsulación. Tienen, por ejemplos encapsulados complejos metálicos clásicos, es decir M^{II}(acac)₂ (M = Pt, Pd or Cu; acac = acetylacetonato), dentro de un omplejo de coordinación. La capsula de coordinación del Pd tiene un marco orgánico con una gran cavidad hidrofóbica en forma de caja, que es ideal para unir dos moleculas plana.⁵³ El mismo grupo fue capaz de encapsular tres complejos metalicos de porphirina o azaporphirina planas dentro de otra caja de coordinación de Pd con un mayor cavidaad. ⁵⁴ También, el estado de espín de Ni(II)(acen) (acen = N,N`-ethylenebis(acetylacetoneiminato) y Co (II)(tap) ((tap = tetraazaporphirinato)) podría ser modulado por encapsulación dentro de un ejemplo caja. ⁵⁵ Otro coordinación de dicho metal encapsulado es el autoensamblaje de un metallocaja trigonal-prismática de Cu3 que encapsula dentro de su cavidad un complejo metálico de CuI₃^{2-.56} Una de las posibles aplicaciones de encapsulación de complejos metálios es la administración dirigida de fármacos. Drogas como el Cisplatino o similares y otros huéspedes pertinentes biológicos fueron encapsulados dentro de varias jaulas metallosupramolecular donde el metal de las jaulas son normalmente de Pd (II) o Ru (II). 57-61

En el capítulo 2, se describe la encapsulación de ClO₄ dentro de la cavidad helicoidal de [Fe₂(H₂L6)₃]⁴⁺. El ligando H₂L6 (Figura 5.1) tiene un espaciador bifenilo flexible que permite la preparación de helicatos de cadena triple que ofrecen una gran cavidad. En este capítulo, se describirá la encapsulación de complejos metálicos tipo [M(III)(ox)₃]³⁻ (M = Fe and Cr; ox = oxalate) dentro de la cavidad helicoidal del [Fe₂(H₂L6)₃]⁴⁺. Los átomos del Fe (II) presentan comportamiento de SCO y efecto LIESST en el caso del complejo de cromo oxalato encapsulado. Curiosamente, el huésped [Cr(III)(ox)₃]³⁻ presenta un comportamiento de SIM a bajas temperaturas. Este es el primer ejemplo en el que un sistema hospedador-huésped exhibe tanto efecto LIESST y el comportamiento SIM. En los únicos ejemplos relacionados, el mismo Fe (II) se somete a una transición foto-inducida de LS a HS y, con irradiación de luz continua, el Fe (II) muestra también la relajación lenta de la magnetization. ^{62,63}

Dos helicatos de cadena triple se presentan en este capítulo:

 $Fe(C_2O_4)_3 \subset [Fe_2(H_2L6)_3](BF_4) \cdot 4CH_3OH \cdot 3.7H_2O$ (10).

 $Cr(C_2O_4)_3 \subset [Fe_2(H_2L6)_3](BF_4) \cdot 1.4CH_3OH \cdot 6H_2O$ (11).

5.1 La encapsulación de los complejos de oxalato de metal dentro de la cavidad de helicatos de cadena triple

Dos iones metalicos de oxalato $[M(III)(ox)_3]^{3-}$ (M = Fe and Cr; ox = oxalate) pueden ser encapsulados dentro de la cavidad helicoidal formada por el helicato $[Fe_2(H_2L6)_3]^{4+}$ de cadena triple. Los compuestos **10** y **11** son isoestructural y **11** se tomará como ejemplo. Para lograr los helicoidales, el grupo bifenilo en H_2L6 exhibe una conformación cis derivada de la torsión adecuada alrededor del enlace central C-C. Los tres ligandos exhiben un ángulo de torsión similares entre los dos anillos de fenilo en el grupo bifenilo (ángulo promedio de 36,83°). La naturaleza flexible del grupo bifenilo es la razón principal de dicha cavidad grande en el helicato dinuclear de cadena triple. El complejo metálico trisoxalatoferrate (III) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ se encapsula dentro de la cavidad helicoidal y parte de los grupos de oxalato se encuentra entre las cadenas helicoidales (Figura 5.1).

El huésped ferrioxalato podría estar presente en la forma enantiomerica Δ o Λ . Por tanto, en cada helicato encapsulado los dos Fe (II) y los iones Fe (III) tienen la misma

quiralidad de tal manera que cada complejo individual es, $\Delta\Delta\Delta$ (P) o $\Lambda\Lambda\Lambda$ (M) que conduce a una mezcla racémica de los dos enantiómeros dentro de la red.

El Fe (III) del invitado se localiza en el eje de la hélice principal y casi a medio camino entre los centros externos de Fe (II) [Fe1···Fe3 = 5.283 and Fe2···Fe3 = 5.323 Å]. La inclusión del complejo ferrioxalate dentro de la cavidad helicoidal se estabiliza principalmente por seis fuertes enlaces de hidrógeno formados entre el oxígeno coordinado del oxalato y los grupos N-H de la fracción de pirazol.

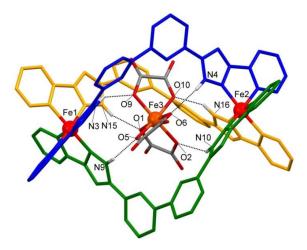


Figure 5.1: Representación Molecular del catión 10 {Fe(C₂O₄)₃⊂[Fe₂(H₂L6)₃]}⁺ que muestra el enlace de hidrógeno entre los grupos NH y el oxígeno del oxalato. BF₄⁻ y moléculas de disolvente se omiten para mayor claridad. Solo se muestran los átomos de hidrógeno en los átomos de nitrógeno de pirazol. Sólo los metales y heteroátomos que participan en el enlace de hidrógeno están etiquetados. Fe (II) y Fe (III) se muestran en rojo y naranja, respectivamente.

5.2 Efecto de la SCO y LIESST en el compuesto 11

Las mediciones de susceptibilidad magnética (gráfica $\chi_m T$ vs. T) muestran un aumento gradual de $\chi_m T$ por encima de 100 K, debido a SCO de los centros de Fe(II). El valor máximo $\chi_m T$ a 315 K es de 4,88 cm³mol⁻¹K que indica una conversión del LS a HS de 50% de la iones de Fe(II). Esto concuerda con la estructura cristalina a 280K, que muestra un estado mixto HS-LS ordenada del helicato dinuclear. La $T_{1/2}$ del SCO es de aproximadamente 240 K. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) muestra también una amplia banda en el rango esperado para el proceso de SCO. La ΔH y ΔS asociados con la transición de espín (5,66 KJ/mol y 30,5 J/molk, respectivamente) son razonables para un SCO gradual a altas temperaturas.

Experimentos de LIESST muestran que la irradiación de la muestra a 10 K, causa un aumento de $\chi_m T$ que corresponde a cerca del 25% de conversión foto-inducida de [LS-LS] a [HS-LS], teniendo en cuenta la división de ZFS a esta baja temperatura para el ion Cr (III). El valor T_{LIESST} estimado a partir del máximo de la $d\chi_m T/dT$ de los datos de relajación térmica es 55 K.

5.3 Propiedades dinámica (ac) magnéticas del compuesto 11

El hecho de que el ion Cr³⁺ se encuentre en un entorno octaédrico, bien aislado en la cavidad del huésped y que presente una débil anisotropía magnética positiva asociada con una gran anisotropía transversal sugiere la posibilidad de efectos de relajación lenta de la magnetizaión característicos de SIM. Por lo tanto, se llevaron a cabo los estudios de susceptibilidad magnética dinámica (ac) de una muestra policristalina del compuesto 11 a bajas temperaturas.

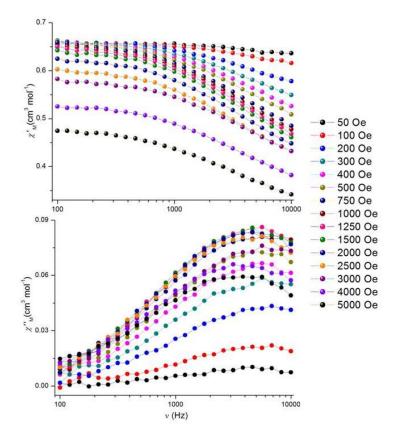


Figure 5.2: En fase χ_M ` (arriba) y fuera de fase χ_M `` (abajo) de las componentes de la susceptibilidad magnética ac recogido para **11** bajo diferentes campos de corriente continua estática a 2K. Las líneas continuas son guías para el ojo.

A campo magnético estático cero, no se observo dependencia con frecuencia hasta 1000 Hz para χ_{M} ' and χ_{M} " (en fase y fuera de fase de la susceptibilidad magnética de la componente de corriente alterna, respectivamente). Al aplicar un campo de corriente continua estática tan bajo como 200 Oe da lugar a máximos en la susceptibilidad χ_{M} ". Las gráficas de frecuencia a 2 K (Figura 5.2) van acompañadas por una disminución en la parte de la susceptibilidad χ_{M} ' a una frecuencia más alta. El patrón característico de ambos χ_{M} ' y χ_{M} " indica la relajación lenta de la magnetización que se observa típicamente en especies de SMM. Esto indica que a bajas temperaturas, el complejo de $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ presenta un comportamiento de ión unimolecular (SIM). Esto hace que este complejo sea el único ejemplo de sistema hospedador-huésped donde tanto el LIESST y el comportamiento de SIM coexisten. Esto abre la puerta a la posibilidad de manipular las propiedades de SIM del centro de Cr (III) a través del efecto LIESST en el componente de acogida del ensamblaje molecular, ya que ambos efectos pueden ser implementadas en el mismo rango de temperatura.

6 Las Correlaciones Magneto-Estructurales

Los parámetros de distorsión Σ y Θ se utiliza para evaluar el grado de distorsión de la coordinación de Fe (II) de la configuración octaédrica ideal. Estos dos parámetros se definieron en el capítulo 1 y se han aplicado en el estudio de los compuestos de la SCO en los capítulos anteriores. Las medidas de simetría continuos son otras herramientas que se utilizaron para estudiar la relación entre la geometría del centro metálico y la transición de espín. Existen dos posibles simetrías ideales, el octaedro ideale [S (Oh) = 0] y el prisma trigonal ideale [S (itp) = 0] con la vía entre ambos que siguen el giro de Bailar con simetría D_3 (véase el capítulo 1). Estos estudios demostraron que la especie HS es más distorsionada que la geometría LS octaédrica ideal. Se demostró también en algunos estudios que la distorsión extrema atrapa al sistema en el estado HS para un conjunto de compuestos. En este capítulo se estudia la influencia de la distorsión en todos los compuestos de Fe (II) y su comportamiento en el SCO. La segunda parte de este capítulo contendrá el análisis de las superficies de Hirshfeld, que describen las interacciones moleculares y supramoleculares en el cristal de dentro de todo el sistema. Tales estudios están empezando a ser muy utilizado en la investigación del SCO. $^{67-70}$

6.1 Coordinación geométrica del Fe (II) y la aparición de SCO

En este capítulo se recoge una recopilación de los parámetros de distorsión y las medidas de simetría continua para todos los compuestos obtenidos en esta tesis y para los compuestos similares que se encuentran en la literatura con tres restos pirazolilopiridina bidentados de todos los centros de Fe (II). Las gráficas Σ vs. Θ para todos los datos disponibles se presenta en la Figura 6.1. Los compuestos se han dividido en compuestos en estado LS sin SCO a altas temperaturas, centros estatales LS que exhiben SCO a alta temperatura (los datos disponibles sólo para el estado LS), los centros atrapados en el estado del HS, centros de Fe (II) con datos disponibles a temperaturas variables y para los compuestos seleccionados de la literatura. La correlación entre Σ y Θ sigue una tendencia vista antes en ligandos tipo polipirazolilopiridina. 71,72 Lo más interesante es la más alta distorsión exhibida por los centros de Fe (II) que no presentan SCO. Esta alta distorsión atrapa estos centros en el estado del HS incluso a bajas temperaturas. Los centros HS Fe (II) que presentan SCO muestran una menor distorsión que caen cerca de la región de los centros de spin mixtos (Figura 6.1).

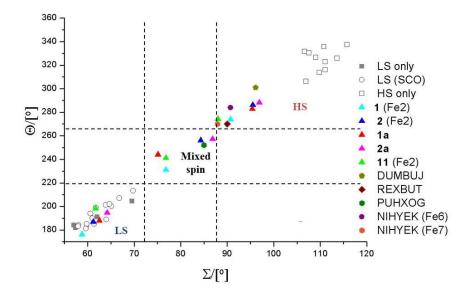


Figura 6.1: Representación de Θ y Σ de datos estructurales disponiblesen esta tesis y el CSD para los compuestos con centro Fe (II) rodeadas por tres ligandos bidentados de piridinapirazolilo

No hay estudios magnéticos para los compuestos DUMBUJ⁷³ y PUHXOG⁷⁴. Sin embargo, la distorsión exhibida por estos compuestos en el estado del HS a 293 K sugiere la posible aparición de SCO a bajas temperaturas ya que estos valores están

cerca de la de una con centros de spin mixtos. En el caso de NIHYEK⁷⁵ (Fe6) y NIHYEK⁷⁵ (Fe7), los centros de Fe (II) se localizan en una estructura helicoidal cerca de, causando una interacción antiferromagnética. El ligando de este compuesto es muy similar al H₂L4 de esta tesis y la distorsión alrededor del metal están en el rango de los centros de Fe (II) que presentan SCO. Es posible que la interacción antiferromagnética impida la observación de SCO en este compuesto. La mayoría de los compuestos en el estado LS a 100 K exhiben SCO a temperaturas más altas, aunque no es completa, en algunos casos en el intervalo por debajo de 400 K como en los compuestos 5-10. Esto indica el adecuado entorno del campo cristalino del pirazolilpiridina para el SCO.

La gráfica de la medida de la simetría continua S (Oh) vs S (itp) se muestra en la Figura 6.2. Los centros LS Fe (II) exhiben un menor valor de S(Oh) y más altos valores de S (itp), indicando una mayor simetría octaédrica regular. Cuando se va del estado de HS, la distorsión hacia el prisma trigonal es obvia. Los centros de Fe (II) atrapados en el estado del HS presentan altos valores de S (Oh) y valores de S (itp) más pequeñas que los compuestos que éstan en el estado de HS en compuestos de Fe (II) que si presentan SCO. La distribución de los datos se desvían ligeramente de la torsión de Bailar ideal que puede atribuirse a la naturaleza del ligando. 64,76

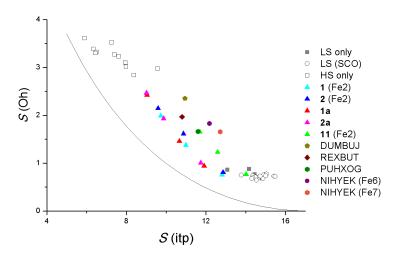


Figura 6.2: Gráfico de la simetría octaédrica S (Oh) y prismáticas trigonal S(itp) medidas para la totalidad de los compuestos de Fe (II) con tres ligandos bidentados pirazolilo-piridina. La línea continua representa la vía ideal del giro de Bailar.

6.2 Análisis de superficies Hirshfeld

Los compuestos sintetizados en esta tesis contienen una gran cantidad de interacciones supramoleculares que implican el anfitrión y las entidades de los huéspedes, además de aniones y moléculas de disolvente. Estas interaciones intermoleculares surgen de los grupos funcionales (grupos N-H, bencilo y piridilo) que se encuentran en los ligandos. El programa crystalExplorer 3.1⁷⁷ permite el cálculo de las superfiies de Hirshfeld en la red cristalina que dan información sobre el cristal de la fuerza de las interacciones dentro de la entidad. Las superficies de Hirshfeld son unass superficies que encierran el volumen del espacio en el que la densidad de electrones de las moléculas anexas (el promolecule) predomina sobre la contribución de sus vecinos (procrystal). 66 Se puede fracionar el cristal en las regiones que no se solapan, lo que permite la asignación de una amplia gama de funciones en estas superficies y de este modo la visualización de varias propiedades que varían a través de la molécula de interés. Por ejemplo, el d_{norm} característica puede ser mapeada en la superficie Hirshfeld y da una descripción visual de la fuerza de los contactos a través de toda la molécula a través de una escala de colores. Las interacciones más fuertes que tienen contactos cortos tienen un color rojo y para las interacciones más débiles con contactos largos tienen el color azul pasando por el blanco para las interacciones intermedias. Todos los puntos de la superficie Hirshfeld pueden ser representados en forma de huella digital en 2D. ⁷⁸ Esta gráfica de la huella digital proporcionan una correlación entre d_e y d_i que corresponden a la distancia a los átomos externos e internos más próximos, respectivamente. El color de la gráfica 2D indica también la densidad de los puntos de la región. El color rojo indica alto número de interacciones correspondientes a que $[d_e, d_i]$ región y con la disminución de la densidad de los puntos que el color va a azul. Las gráficas de huellas dactilares dan información sobre el tipo, la densidad y la fuerza de las interacciones.

Estos tipos de estudios pueden ser útiles en los compuestos de SCO donde el cambio en el comportamiento SCO se puede entender sobre la base de las interacciones intermoleculares. Se puede aplicar en los compuestos de esta tesis ya que el mismo helicato catiónico exhibe diferentes comportamientos de SCO por pequeña alteración en las interacciones supramoleculares de aniones o moléculas de disolvente. Se dará un ejemplo de este análisis aquí para los compuestos 1 y 2.

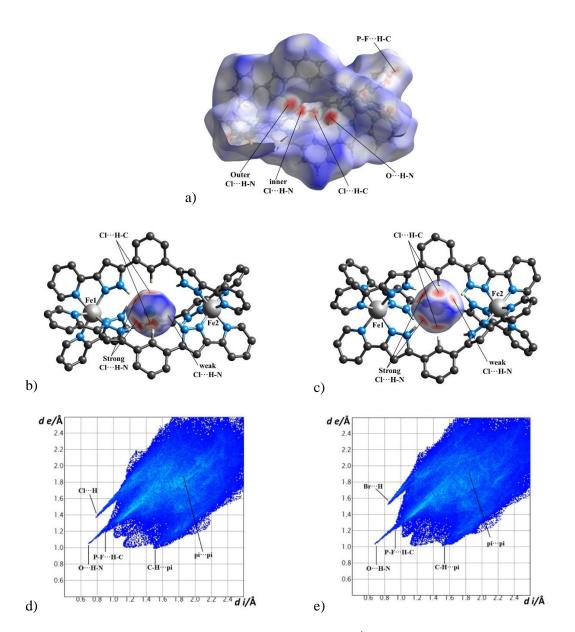


Figura 6.3: Superficie Hirshfeld de la a) $[Fe_2(H_2L4)_3]^{4+}$ catión a partir del compuesto **1**, b) huésped cloruro en el compuesto **1**, c) bromuro de huésped en el compuesto **2**, y la huella digital en 2D derivada de las superficies Hirshfeld del helicato compuesto **1** (d) y el compuesto **2** (e).

La superficie Hirshfeld para el helicato $[Fe_2(H_2L4)_3]^{4+}$ y el huésped de cloruro en el compuesto **1**, y bromuro en el compuesto **2**, y las gráficas de huellas dactilares de dichos helicatos $[Fe_2(H_2L4)_3]^{4+}$ se ve en la Figura 6.3. Uno puede ver en la superficie de Hirshfeld del compuesto **1** que las interacciones más importantes son $Cl\cdots H-N$, $O\cdots H-N$ y $Cl\cdots C-H$. La interacción de los grupos N-H con moléculas de metanol y es más fuerte que con cloruro que se indica por el color rojo más oscuro. Este resultado se

puede ver por la trama de huellas dactilares donde el O \cdots H-N alcanzan valores más cortos (d_e , d_i) de alrededor (1.05, 0.7). Las otras interacciones con el helicate son débiles, que incluyen el H \cdots H y las interacciones P-F \cdots H-C.

Como se discutió en el capítulo 3, el compuesto 1 es un compuesto de SCO dinuclear mixto donde Fe1 y Fe2 exhiben estado de HS y estado de LS, respectivamente. La superficie Hirshfeld del invitado cloruro indican la diferencia en fuerza del Cl···H-N de los dos centros de hierro (Figura 6.3b). Los grupos N-H cerca de Fe1 exhiben interacciones más fuertes con el invitado cloruro como se indica por la superficie de color rojo. Esta diferencia tanto en las interacciones Cl···H-N y O····H-N cerca de ambos centros de hierro dió este estado de espín mixto. El mismo comportamiento se observó en el compuesto 2, sin embargo, la diferencia en el Br···H-N en ambos lados helicoidales es menos importante. Las gráficas de las huellas digitales de los compuestos 1 y 2 (Figura 6.3d y e) son muy similares, donde la única diferencia es la fuerza de las interacciones X···HN que arrojó un comportamiento similar del SCO con el único cambio en el T_{1 / 2} de la SC, visto en el capítulo 3. El fuerte enlace Cl···HN estabiliza el estado de LS en el Fe2 más que las interacciones Br···HN.

7 Conclusiones

Los resultados obtenidos en esta tesis demuestran la importancia de la química supramolecular para el diseño de nuevos clusters con potencial para el SCO. A partir de la síntesis de los ligandos adecuados con grupos funcionales adecuados, nuevos sistemas hospedador-huésped se pueden obtener con una especialización de las propiedades físicas de los huéspedes.

Usando el ligando bis-pyrazolylpyridine H₂L4, se prepararon una serie de sistemas dinuclear de Fe (II) en forma de helicatos de cadena triple, donde se produjo una encapsulación de aniones haluro. Estos sistemas hospedador-huésped exhiben un comportamiento SCO que depende del anión encapsulado. Usando el mismo ligando, unos nuevos helicatos mononucleares dimerizados helicates fueron sintetizados. La encapsulación de iones haluro ayudan en la formación del dímero supramolecular. Estos complejos presentan una transición gradual del SCO que dependen del tipo de ion haluro.

Como una perspectiva de futuro, la modificación del ligando mediante la adición de diferentes sustituyentes en el grupo piridina podría ser una manera de mejorar la cooperatividad de estos sistemas. En el caso de los helicates dimerizados esto puede causar el cambio de la temperatura de transición de espín a temperatura más baja para ser accesible alrededor de la temperatura ambiente.

El cambio del espaciador en ligando H_2L6 a bifenilo dió la formación de helicatos dinucleares que encapsulan complejos metálicos tipo $[M(III)(ox)_3]^{3-}$ (M = Fe y Cr; ox = oxalato). Los iones de Fe (II) presentan SCO y efecto LIESST en el caso del complejo de cromo oxalato encapsulado. Curiosamente, el invitado $[Cr(III)(ox)_3]^{3-}$ presenta comportamiento de SIM a bajas temperaturas. Este es el primer ejemplo en el que un sistema hospedador-huésped exhibe tanto efecto LIESST y el comportamiento SIM, a diferencia de otros compuestos ya publicados. 62,63

Como perspectiva de futuro, tal helicate con esta gran cavidad podría encapsular otros huespedes basados en compuestos oxo, que podría ceder ante dicha bi-funcionalidad. Los ligandos bis-pyrazolylpyridine mostrados en esta tesis podría el comienzo de una familia de tales ligandos que forman helicates anfitrión-invitado con una propiedades físicas interesantes, como SCO, SMM y la luminiscencia. Puesto que estos conjuntos helicoidales dinucleares son estables en solución, podría permitir la posibilidad de organizarlos por deposición sobre superficies que podrían abrir un enfoque prometedor para estos sistemas.

En el capítulo 6, se estudió la correlación entre la distorsión local alrededor del catión Fe (II) y la presencia del SCO. Los ejemplos de centros de Fe (II) atrapados en los estados de HS exhiben una alta distorsión en comparación con los centros Fe (II) que presentan SCO. El análisis de las superficies de Hirshfield, se utilizó para estudiar y visualizar las interacciones supramoleculares en estos helicatos para entender el efecto de dichos cambios en el comportamiento de la SCO.

8 Referencias

- P. Gütlich and H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.*, 2004, **233**, 1–47.
- P. Gütlich, A. B. Gaspar and Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2013, **9**, 342–391.
- 3 K. S. Murray, Eur. J. Inorg. Chem., 2008, 2008, 3101–3121.
- 4 S. V. Larionov, Russ. J. Coord. Chem., 2008, **34**, 237–250.
- 5 H.-J. Krüger, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 2450–2459.
- 6 B. Weber and E.-G. Jäger, Eur. J. Inorg. Chem., 2009, **2009**, 465–477.
- M. A. Halcrow, *Spin-crossover materials: properties and applications*, John Wiley & Sons, 2013.
- 8 H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.*, 2004, **234**, 23–47.
- 9 S. Hayami, Y. Komatsu, T. Shimizu, H. Kamihata and Y. H. Lee, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 1981–1990.
- 10 Y. Garcia and P. Gütlich, *Top. Curr. Chem.*, 2004, **234**, 49–62.
- G. G. Morgan, K. D. Murnaghan, H. Müller-Bunz, V. McKee and C. J. Harding, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2006, **45**, 7192–7195.
- P. N. Martinho, B. Gildea, M. M. Harris, T. Lemma, A. D. Naik, H. M??ller-Bunz, T. E. Keyes, Y. Garcia and G. G. Morgan, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2012, **51**, 12597–12601.
- 13 A. J. Fitzpatrick, E. Trzop, H. Müller-Bunz, M. M. Dîrtu, Y. Garcia, E. Collet and G. G. Morgan, *Chem. Commun.*, 2015, **1404709**, 17540–17543.
- 14 K. Pandurangan, B. Gildea, C. Murray, C. J. Harding, H. Müller-Bunz and G. G. Morgan, *Chem. A Eur. J.*, 2012, **18**, 2021–2029.
- 15 J. A. Real, A. B. Gaspar and M. C. Muñoz, *Dalton Trans.*, 2005, 2062–2079.
- 16 A. Hauser, *Top. Curr. Chem.*, 2004, **233**, 49–58.
- 17 A. Hauser, *Top. Curr. Chem.*, 2004, **233**, 49–58.
- J. Olguín and S. Brooker, in *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, ed. M. A. Halcrow, John Wiley & Sons, 2013, pp. 77–120.
- 19 G. S. Matouzenko, J.-F. Letard, S. Lecoeq, A. Bousseksou, L. Capes, L. Salmon, M. Perrin, O. Kahn and A. Collet, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 2935–2945.
- 20 J. J. McGravey and I. Lawthers, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, 1982, 906–907.
- 21 S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering and A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **105**, 1–4.
- S. Decurtins, P. Gutlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser and H. Spiering, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 2174–2178.
- 23 A. Hauser, Chem. Phys. Lett., 1986, **124**, 543–548.
- 24 A. Hauser, *Top. Curr. Chem.*, 2004, **234**, 155–198.
- 25 G. Létard, Jean-François chastanet, P. Guionneau and C. Desplanches, in Spin-

- Crossover Materials: Properties and Applications, ed. M. A. Halcrow, John Wiley & Sons, 2013, pp. 475–506.
- 26 J.-F. Létard, J. Mater. Chem., 2006, **16**, 2550.
- 27 F. Tuna, M. R. Lees, G. J. Clarkson and M. J. Hannon, *Chem. A Eur. J.*, 2004, **10**, 5737–5750.
- Y. Garcia, C. M. Grunert, S. Reiman, O. Van Campenhoudt and P. Gütlich, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 3333–3339.
- D. Pelleteret, R. Clerac, C. Mathoniere, E. Harte, W. Schmitt and P. E. Kruger, *Chem Commun*, 2009, 221–223.
- 30 J. A. Thomas, *Dalt. Trans.*, 2011, **40**, 12005.
- 31 F. Neese and D. a Pantazis, *Faraday Discuss.*, 2011, **148**, 229-238-314.
- 32 S. Gómez-Coca, A. Urtizberea, E. Cremades, P. J. Alonso, A. Camón, E. Ruiz and F. Luis, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 4300.
- E. Colacio, J. Ruiz, E. Ruiz, E. Cremades, J. Krzystek, S. Carretta, J. Cano, T. Guidi, W. Wernsdorfer and E. K. Brechin, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2013, **52**, 9130–9134.
- J. Vallejo, I. Castro, R. Ruiz-Garcia, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, G. De Munno, W. Wernsdorfer and E. Pardo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 15704–15707.
- R. Herchel, L. Váhovská, I. Potocnak and Z. Trávnícek, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 5896–5898.
- D. Wu, X. Zhang, P. Huang, W. Huang, M. Ruan and Z. W. Ouyang, 2013, 1–7.
- J. Tang and P. Zhang, in *Lanthanide Single Molecule Magnets*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015, pp. 41–90.
- 38 G. A. Craig and M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 2135–2147.
- J. Hardy and F. Schacher, Eds., *Functional Metallosupramolecular Materials*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2015.
- 40 M. Albrecht, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 3457–3498.
- 41 M. J. Hannon and L. J. Childs, Supramol. Chem., 2004, 16, 7–22.
- 42 G. Maayan and M. Albrecht, Eds., *Metallofoldamers: Supramolecular Architectures from Helicates to Biomimetics*, John Wiley & Sons, 1st edn., 2013.
- 43 M. Albrecht, *Top. Curr. Chem.*, 2005, **248**, 105–139.
- 44 C. Piguet, G. Bernardinelli and G. Hopfgartner, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 2005–2062.
- 45 S. Goetz and P. E. Kruger, *Dalton Trans.*, 2006, 1277–1284.
- 46 F. Cui, S. Li, C. Jia, J. S. Mathieson, L. Cronin, X. Yang and B. Wu, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 179–87.
- 47 M. J. Hannon, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 280–295.
- 48 T. J. Mooibroek and P. Gamez, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 1802.
- 49 M. Sorai, M. Nakano and Y. Miyazaki, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 976–1031.

- 50 Z. Arcis-Castíllo, S. Zheng, M. a. Siegler, O. Roubeau, S. Bedoui and S. Bonnet, *Chem. A Eur. J.*, 2011, **17**, 14826–14836.
- 51 O. Roubeau, M. Castro, R. Burriel, J. G. Haasnoot and J. Reedijk, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 3003–3012.
- T. Shiga, E. Oshiro, N. Nakayama, K. Mitsumoto, G. N. Newton, H. Nishikawa and H. Oshio, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 781–787.
- 53 M. Yoshizawa, K. Ono, K. Kumazawa, T. Kato and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 10800–10801.
- 54 K. Ono, M. Yoshizawa, T. Kato and M. Fujita, *Chem. Commun. (Camb).*, 2008, **1**, 2328–2330.
- K. Ono, M. Yoshizawa, M. Akita, T. T. Kato, Y. Tsunobuchi, S. I. Ohkoshi, M. Fujita, M. Yoshizawa, M. Akita, T. T. Kato, Y. Tsunobuchi, S. I. Ohkoshi and M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 2782–2783.
- 56 C. Y. Su, Y. P. Cai, C. L. Chen, F. Lissner, B. S. Kang and W. Kaim, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2002, **41**, 3371–3375.
- 57 B. Therrien, *Chem. A Eur. J.*, 2013, **19**, 8378–8386.
- 58 B. Therrien, G. Süss-Fink, P. Govindaswamy, A. K. Renfrew and P. J. Dyson, *Angew. Chemie*, 2008, **120**, 3833–3836.
- 59 J. E. M. Lewis, E. L. Gavey, S. a. Cameron and J. D. Crowley, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 778.
- G. H. Clever, W. Kawamura, S. Tashiro, M. Shiro and M. Shionoya, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2012, **51**, 2606–2609.
- 61 C. Desmarets, G. Gontard, A. L. Cooksy, M. N. Rager and H. Amouri, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 4287–94.
- X. Feng, C. Mathonière, I.-R. Jeon, M. Rouzières, A. Ozarowski, M. L. Aubrey, M. I. Gonzalez, R. Clérac and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013.
- 63 C. Mathonière, H. J. Lin, D. Siretanu, R. Clérac and J. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 19083–19086.
- 64 S. Alvarez, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 6795–6802.
- J. M. Holland, J. A. McAllister, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, A. J. Bridgeman and M. A. Halcrow, *J. Chem. Soc. Trans.*, 2002, **2**, 548–554.
- 66 J. J. McKinnon, A. S. Mitchell and M. A. Spackman, *Chem. A Eur. J.*, 1998, **4**, 2136–2141.
- A. Grosjean, N. Daro, B. Kauffmann, A. Kaiba, J.-F. Létard and P. Guionneau, *Chem. Commun. (Camb).*, 2011, **47**, 12382–4.
- 68 H. J. Shepherd, P. Rosa, L. Vendier, N. Casati, J.-F. Létard, A. Bousseksou, P. Guionneau and G. Molnár, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 5265.
- 69 L. A. Barrios, E. Peyrecave-Lleixá, G. A. Craig, O. Roubeau, S. J. Teat and G. Aromí, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, **2014**, 6013–6021.
- G. A. Craig, J. S. Costa, O. Roubeau, S. J. Teat and G. Aromí, Eur. J. Inorg.

- Chem., 2013, 745–752.
- 71 G. A. Craig, J. S. Costa, O. Roubeau, S. J. Teat and G. Aromí, *Chem. A Eur. J.*, 2012, **18**, 11703–11715.
- 72 M. A. Halcrow, Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 4119–4142.
- P. Wei, D. Yuan, W. Zhu, X. Zhang and B. Hu, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, 2010, **66**, m190–m191.
- L. Hao, T. Liu, J. Chen and X. Zhang, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, 2010, **66**.
- T. Shiga, M. Noguchi, H. Sato, T. Matsumoto, G. N. Newton and H. Oshio, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 16185–93.
- 76 S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell and M. Pinsky, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 996–1009.
- 77 S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, 2012, University of Western Australia.
- 78 M. A. Spackman and J. J. Mckinnon, 2002, **4**, 378–392.