

ADVANCED STUDY OF SWITCHABLE SPIN CROSSOVER COMPOUNDS

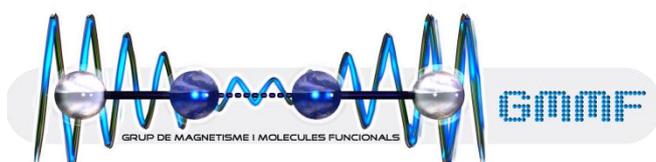
Universitat de Barcelona

Facultat de Química

Departament de Química Inorgànica

Programa de Doctorat: Química Inorgànica Molecular

Grup de Magnetisme i Molècules Funcionals



Gavin Craig

Director: Dr. Guillem Aromí Bedmar, Departament de Química Inorgànica

Tutor: Dr. Santiago Alvarez Reverter, Departament de Química Inorgànica



Advanced Study of Switchable Spin Crossover Compounds

Gavin Craig

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.

Appendix B

Resumen de la tesis	I
1.0 Introducción general a la transición de espín	I
1.1 Los métodos empleados para seguir una transición de espín	IV
1.2 La captura de estados meta-estables de espín alto	IV
1.3 2,6-Bis(pirazol-3-il)piridina	V
1.4 Los objetivos de la tesis	VII
2.0 Síntesis y caracterización de los compuestos obtenidos.....	VII
2.1 Síntesis de los complejos de coordinación	VII
2.2 Caracterización física de los compuestos.....	VIII
3.0 El desarrollo de ligandos tipo polipirazolil para sistemas de SCO	VIII
4.0 Estudio magneto-estructural del compuesto 1	X
5.0 Las propiedades foto-físicas del compuesto 1.....	XIII
6.0 El efecto de cambiar el disolvente y anion empleados en la síntesis sobre las propiedades magnéticas del compuesto 1.....	XV
7.0 El efecto de envejecimiento en el compuesto 7	XVII
8.0 Compuestos mononucleares de Fe(II) que contienen el ligando H ₂ L	XVIII
9.0 Correlaciones magneto-estructurales.....	XIX
10.0 Conclusiones	XXI
11.0 Bibliografía	XXIII

Resumen de la tesis

1.0 Introducción general a la transición de espín

En los últimos años, muchos estudios en el campo de los materiales magnéticos moleculares han empleado la aproximación “*bottom-up*” para construir complejos nuevos. Esta metodología parte de la premisa de que las propiedades de un sistema se ven formadas principalmente por las entidades moleculares que constituyen el compuesto. Por lo tanto, uno de los componentes fundamentales de esta investigación es el ligando empleado en la síntesis, ya que i) su forma ayuda a determinar la topología de los materiales y ii) sus propiedades electrónicas serán la primera contribución a éstas mismas del complejo.

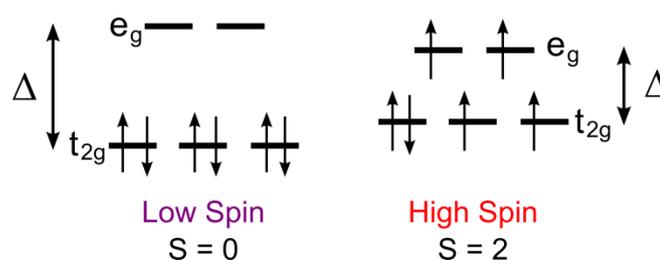


Figura 1.1: Los dos estados electrónicos posibles presentados por un ion d^6 en un campo de ligando octaédrico, Δ .

En un entorno octaédrico, los cinco orbitales del nivel $3d$ de un ión metálico de transición se desdoblan en dos niveles de energía, e_g y t_{2g} .¹ Como consecuencia de esta separación, los metales de configuración d^4 - d^7 presentan dos distribuciones electrónicas posibles sobre estos orbitales, una de multiplicidad máxima denominada estado de espín alto (*HS*, con sus siglas en inglés) y otra de máxima apareamiento de los electrones llamada estado de espín bajo (*LS*, con sus siglas en inglés). Cuál de estos dos estados posibles es el dominante bajo unas condiciones depende de la fuerza del campo del ligando, Δ . Cuando Δ es fuerte, se produce un desdoblamiento mayor, lo que favorece el estado de espín bajo (Figura 1.1). Cuando el campo es débil, la diferencia energética entre los niveles es inferior a la energía de repulsión entre los electrones y se pueblan los orbitales e_g , de acuerdo con la regla de Hund. A veces, en muy escasas ocasiones, si el campo de ligando es intermedio y apropiado es posible pasar de manera reversible entre los dos estados mediante la aplicación de una perturbación externa como la temperatura,

la presión,²⁻⁴ un campo magnético⁵ y/o la aplicación de luz.⁶⁻⁹ Este fenómeno se llama la transición de espín (*SCO*, *spin crossover* en inglés).¹⁰ Aunque se ha observado en compuestos de Mn(III),¹¹⁻¹³ Fe(III),¹⁴⁻¹⁹ y Co(II),²⁰⁻²² la gran mayoría de la investigación en este campo se ha centrado en sistemas de Fe(II), y esta tesis también se ha enfocado en susodicho ión. En este caso, la transición entre los dos estados se da entre un estado paramagnético, con $S = 2$, y un estado diamagnético, con $S = 0$.

Durante SCO, el cambio electrónico conlleva un cambio en otras propiedades físicas de los materiales. Así, tal como se observa en la Figura 1.1, en el estado EA los orbitales antienlazantes e_g están poblados, causando un alargamiento de las distancias de enlace Fe-Ligando. En el caso de compuestos del tipo FeN_6 , cuya primera esfera de coordinación consiste en 6 átomos de nitrógeno, la variación en la distancia metal-ligando es de $0,2 \text{ \AA}$ como consecuencia de la transición (Figura 1.2). Además y debido a la variación elástica, también se produce un cambio en el volumen de la esfera de coordinación alrededor del metal, del orden del 25%. Para que una transición pueda tener lugar, la diferencia de energía entre los dos estados ha de ser del orden de la energía térmica, o sea $\Delta E_{HL} \sim k_B T$, donde k_B es el constante de Boltzmann.

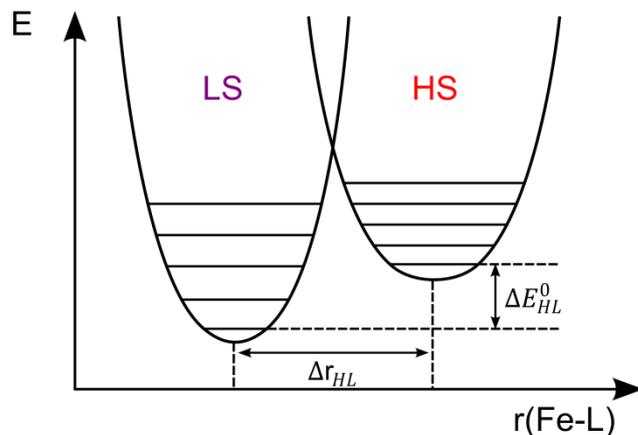


Figura 1.2: Los desplazamientos relativos de los pozos de energía potencial de los dos posible estados de espín frente a la distancia de enlace Fe-Ligando.

Tal y como se ha comentado anteriormente, el cambio de la configuración electrónica del centro metálico Fe(II) conlleva un cambio en la respuesta magnética del compuesto, que puede ser medida en un magnetómetro SQUID y comúnmente se representa como el producto $\chi_M T$ (siendo χ_M la susceptibilidad magnética molar). Así para el ion Fe(II), considerando $g = 2$, se obtienen valores de $\chi_M T = 3,00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ y $\chi_M T = 0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ para los estados HS y LS, respectivamente.

En la Figura 1.3 se recopilan tres tipos de transición reseñados en la literatura, causados por una variación de temperatura. Para describir el tipo de transición frecuentemente se utiliza el valor normalizado γ_{HS} , que corresponde a la fracción de moléculas que se encuentra en el estado de espín alto y la temperatura $T_{1/2}$, que corresponde a la temperatura donde el 50% de las moléculas ha cambiado de estado de espín. La forma de la curva γ_{HS} frente a T indicará el grado de *cooperatividad* presente en el sistema. La cooperatividad se puede definir como la propagación de los cambios asociados a la transición de espín entre los centros metálicos de una red cristalina mediante interacciones intermoleculares.

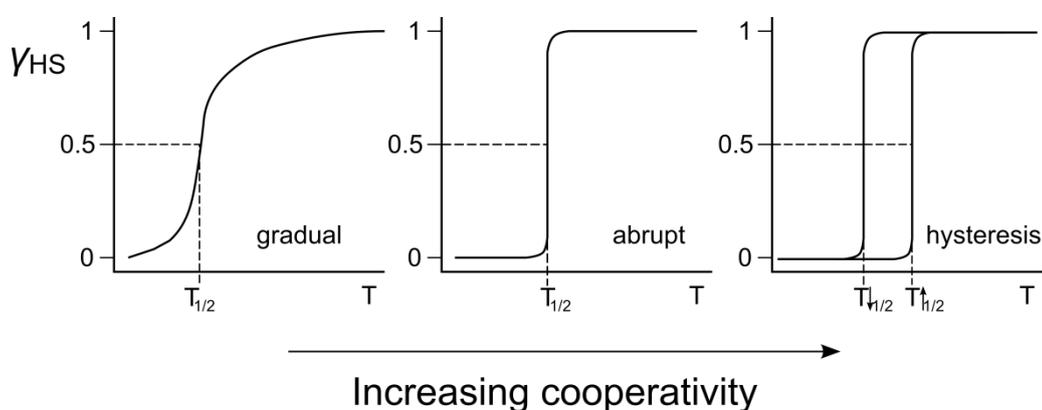


Figura 1.3: Tres tipos de transiciones posibles, relacionados por su grado de cooperatividad.

Así pues, la primera gráfica (Figura 1.3, izquierda) describe una transición de tipo gradual. En esta situación el cambio de un estado al otro tiene lugar en un intervalo amplio de temperatura, indicando que las interacciones cooperativas que haya en el sistema son débiles.²³⁻²⁶ En la Figura 1.3 (centro) se muestra una transición abrupta, cuando el cambio del estado de espín alto al estado de espín bajo ocurre en una ventana más estrecha de temperatura ($\Delta T \leq 10$ K). Dicha transición se asocia a niveles altos de cooperatividad. En el tercer caso, representado en la Figura 1.3 (derecha), el valor de $T_{1/2}$ es distinta en el modo de enfriamiento al observado en el modo de calentamiento, produciéndose así un ciclo de *histéresis*.²⁷ Así, el sistema dispone de una bi-estabilidad de los dos estados a una misma temperatura. Es decir, el sistema puede permanecer en dos estados diferentes a una misma temperatura, dependiendo de la manera en la que se ha alcanzado esa temperatura. El estado en el que se encuentra la muestra dependerá entonces de su historia, presentando por lo tanto un “efecto memoria”.^{16,17} La observación de histéresis necesita también de un nivel alto de cooperatividad.

Para conseguir niveles altos de cooperatividad, y por consiguiente histéresis, se han descrito tres estrategias comunes:²⁸ i) enlazar los centros de Fe(II) mediante puentes covalentes; ii) favorecer la formación de redes extendidas de enlaces de hidrógeno; y iii) inducir niveles altos de interacciones π - π . En este contexto los compuestos derivados del ligando 2,6-bis(pirazol-3-il)piridina (3-bpp) son ejemplos ilustrativos de estas dos últimas estrategias.^{18,19}

1.1 Los métodos empleados para seguir una transición de espín

A lo largo de la tesis, una variedad de técnicas físicas se han empleado para medir las propiedades presentadas por los compuestos. Principalmente, **magnetometría** ha servido para seguir los estados de espín ya que el estado de espín alto es paramagnético y el estado de espín bajo es diamagnético. La diferencia estructural supuesta por la variación de distancias de enlace Fe-Ligando hace que, cuando sean posibles, estudios de **difracción de rayos-X** puedan aportar información acerca de la propagación de un cambio de espín a lo largo de la red cristalina.^{29, 30} La diferencia de distancias de enlace también contribuye a que la entropía y entalpía asociadas con los dos estados sean distintas, dando lugar a que **calorimetría de barrido diferencial** (*DSC*, con sus siglas en inglés) sirva para seguir los cambios energéticos acaecidos por el compuesto.³¹ Los enlaces del estado de espín alto son más largos y por lo tanto presentan constantes de fuerza menores a los del estado de espín bajo.³² Este efecto se puede observar a través de la **espectroscopía de Raman**, que permite seguir el progreso de una transición siempre y cuando se haya podido asignar unas bandas exclusivas a un estado u otro.³³

1.2 La captura de estados meta-estables de espín alto

Cuando un sistema presenta un nivel suficientemente alto de cooperatividad, es posible que se pueda capturar un estado meta-estable de espín alto del mismo. La manera más común implica la excitación de un estado de espín bajo al estado meta-estable de espín alto a temperaturas muy bajas, mediante irradiación con la luz (*Light Induced Excited Spin State Trapping*, *LIESST*).^{34, 35} Como alternativo, también se puede llevar a cabo un experimento de *flash cooling*.³⁶ Para ello, se introduce el compuesto lo más rápido posible en un ambiente enfriado anteriormente. El efecto es que el estado de espín alto se congela a bajas temperaturas. Para ambas técnicas, la diferencia estructural entre los dos estados crea una barrera energética que impide la relajación al estado fundamental de espín bajo.

La cinética del proceso de relajación se puede caracterizar mediante experimentos isotérmicas, dejando el compuesto convertirse en el estado fundamental con el tiempo. Esta caracterización permite intuir el grado de cooperatividad presentado por un compuesto, ya que se ve reflejado en la forma de las curvas de relajación: cuánto más cooperativo el compuesto, más carácter sigmoideal poseído por la curva cinética.^{37,38} El límite térmico en el que estos sistemas pueden existir se caracteriza por el valor de $T(LIESST)$, lo que viene a ser la temperatura más alta a la que pueden observarse los iones en el estado meta-estable.

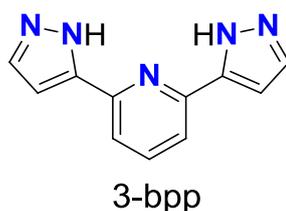


Figura 1.4: El ligando polipirazolil 2,6-bis(pirazol-3-il)piridina.

1.3 2,6-Bis(pirazol-3-il)piridina

El reto abarcado por la tesis es el de obtener sistemas novedosos que puedan presentar la transición de espín. Como punto de entrada, se ha centrado en la familia de compuestos formada por el ligando 2,6-bis(pirazol-3-il)piridina (3-bpp). Aunque las primeras comunicaciones científicas sobre compuestos de Fe(II) con 3-bpp se hicieron a finales de los años 80,^{39, 40} hasta el comienzo de esta tesis ningún trabajo había explorado la posibilidad de funcionalizar ese ligando,⁴¹ a pesar de la variedad de comportamientos magnéticos descritos para los compuestos. Dos problemas se han encontrado a lo largo de la investigación de estos sistemas: i) una gran sensibilidad de sus propiedades magnéticas hacia el grado de hidratación del compuesto y ii) la falta de datos cristalográficos dificultaba la proposición de los motivos estructurales detrás los grados de cooperatividad observados. Ambos son muy presentes en el compuesto $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0,1,3$). En este caso, la sal tris-hidratada se presenta en el estado de espín bajo junto con una ausencia de una transición de espín. Al calentar el compuesto suficiente, se liberan dos moléculas de agua, dando lugar al mono-hidratado. Este último presenta un ciclo de histeresis asociado con sus propiedades magnéticas de unos 140 K de anchura (Figura 1.5).⁴² Desafortunadamente, no se ha podido resolver la estructura cristalina de este

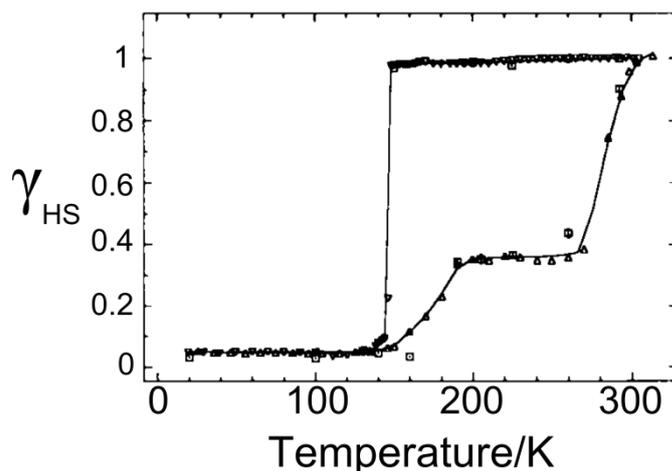


Figura 1.5: Las propiedades magnéticas del compuesto $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

compuesto, lo que hubiera arrojado luz sobre las causas de uno de los ciclos histeréticos más amplios registrados en este campo.

A medida que se fuesen obteniendo estructuras cristalinas de compuestos de 3-bpp con Fe(II), se ha podido apreciar que el empaquetamiento favorecido por los sistemas suele ser el llamado “abrazo terpiridina”.⁴³⁻⁴⁷ Se basa esta organización de la red cristalina en el solapamiento de los anillos aromáticos de cationes adyacentes, con estas interacciones reforzadas por contactos $\text{C-H} \cdots \pi$, formándose así aglomeraciones co-planares (Figura

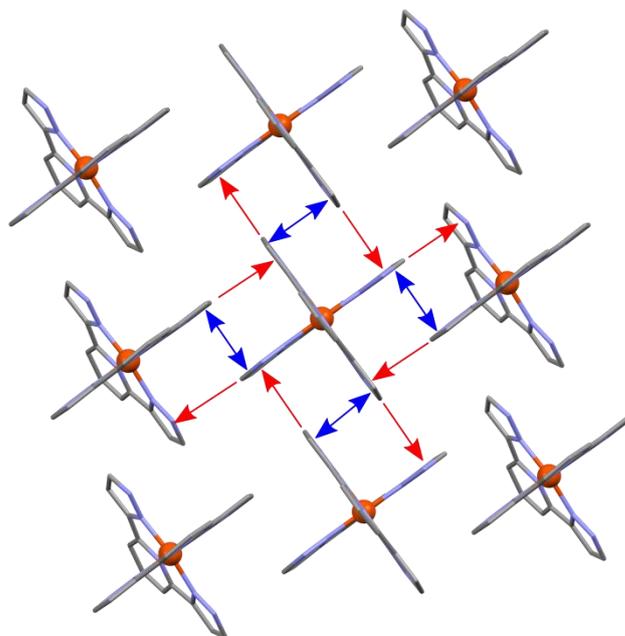


Figura 1.6: Una ilustración del abrazo terpiridina, donde las flechas azules representan interacciones del tipo $\pi \cdots \pi$ y las flechas rojas representan interacciones del tipo $\text{C-H} \cdots \pi$.

1.6). Estas interaccionan entre sí a través de puentes de hidrógeno de manera que, al variar los anions y disolventes presentes en la red cristalina, las propiedades magnéticas pueden verse modulados.

1.4 Los objetivos de la tesis

El desarrollo de la tesis tuvo como comienzo el diseño de ligandos funcionalizados del tipo 3-bpp. Una vez obtenidos, estos mismos se emplearían en la síntesis de compuestos mononucleares de Fe(II), con el fin de lograr observar la transición de espín. Dependiendo de los datos estructurales disponibles, un intento se haría para explicar las propiedades magnéticas presentadas basándose en los cambios estructurales albergados por la red cristalina. Este estudio magneto-estructural se aplicaría a toda la clase de compuestos de 3-bpp con Fe(II), para investigar tendencias posibles.

2.0 Síntesis y caracterización de los compuestos obtenidos

En esta tesis, dos ligandos del tipo polipirazolil se han empleado en la síntesis de compuestos de hierro, H₄L y H₂L1 (véanse la Figura 2.1). Como ejemplo general del procedimiento experimental llevado a cabo para obtener los compuestos, se detallará la síntesis y caracterización del compuesto **1**.

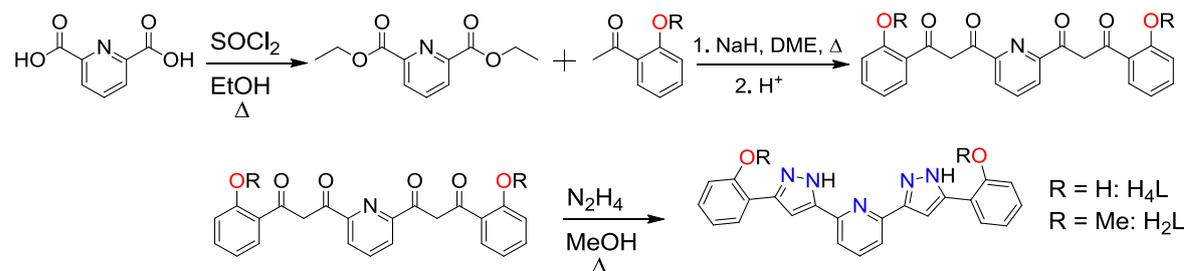


Figura 2.1: Un esquema de la síntesis de los ligandos H₄L y H₂L1.

2.1 Síntesis de los complejos de coordinación

[Fe(H₄L)₂](ClO₄)₂·H₂O·(CH₃)₂CO (**1**). Se disuelve perclorato de hierro (0,0165 g, 0,065 mmol) en acetona (5 mL) con ~2 mg de ácido ascórbico. Se añade una suspensión de H₄L (0,0504 g, 0,128 mmol) en acetona (10 mL) y se deja agitar durante una hora. Se filtra, dando lugar a una solución naranja. La solución anterior es utilizada para hacer capas con éter a temperatura ambiente. A cabo de dos semanas aparecen cristales naranjas oscuros, rendimiento, 12,3 mg, 16%. A partir de dicho material obtenemos cristales adecuados

para difracción de rayos-X. AE (calc.%) $C_{52}H_{48}FeN_{10}O_{15}Cl_2$; C 52,79 (52,94), H 4,08 (4,10), N 11,87 (11,87). IR (pastilla de KBr) ν/cm^{-1} : 3414 s, 3319 s, 1690 w, 1613 s, 1486 m, 1467 s, 1355 w, 1290 m, 1114 s, 1087 s, 755 s.

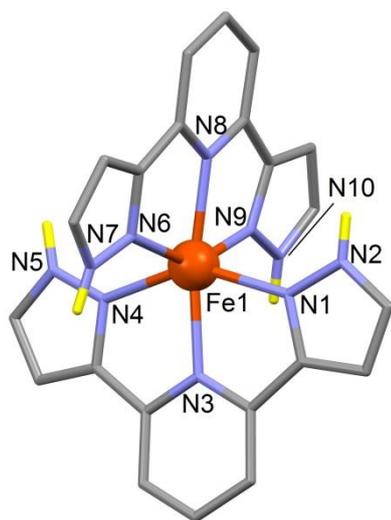
2.2 Caracterización física de los compuestos

El **espectro infrarrojo** se obtuvo con pastillas de KBr en el intervalo 4000-400 cm^{-1} con un espectrómetro Thermo Nicolet Avatar 330 FT-IR. El **análisis elemental** se hizo con un Perkin-Elmer Series II CHNS/O Analyser 2400 en el Servei de Microanàlisi del CSIC, Barcelona. Las **propiedades magnéticas** se midieron en un Quantum Design MPMS-XL SQUID en la Unitat de Mesures Magnètiques en la Universitat de Barcelona, o en el mismo aparato en el SAI Physical Measurements Unit en la Universidad de Zaragoza. Las medidas de **calorimetría de barrido diferencial** se llevaron a cabo con un DS Calorimeter Q1000 en el SAI Physical Measurements Unit en la Universidad de Zaragoza. Los **datos cristalográficos** se han obtenido en varios difractómetros en la ESRF, Grenoble, Francia; en el ALS, Lawrence Berkeley National Laboratory, EEUU; y en el grupo de Chemical Crystallography en la University of Durham, Inglaterra. Se han obtenido los espectros de **espectroscopía Raman** durante varias estancias en el grupo de Switchable Molecular Materials, en el Laboratoire de Chimie de Coordination en el CNRS, Toulouse, Francia.

3.0 El desarrollo de ligandos tipo polipirazolil para sistemas de SCO

Mediante la reacción aeróbica entre el ligando 3-bpp y el perclorato de Fe(II) en acetona, se obtuvieron cristales del compuesto **i**. El compuesto consiste en dos moléculas del 3-bpp coordinadas a un ion de Fe(II) a través de tres de los cinco átomos de nitrógeno del ligando, dando lugar a una geometría octaédrica (Figura 3.1). La carga de este catión está compensada por dos iones ClO_4^- , que se conectan a la entidad principal mediante puentes de hidrógeno entre los átomos de oxígeno y los grupos N-H terminales. Hay dos cationes en la celda unidad asimétrica, que se ve completada por tres moléculas y media de acetona, y casi dos moléculas de éter dietílico. A 250 K, las distancias de enlace Fe-N sugieren que los cationes se encuentran en el estado de espín alto, ya que presentan un valor medio de 2,166 Å. Al bajar la temperatura a 90 K, este valor disminuye a 2,057 Å, lo que indica que el compuesto ha experimentado una transición de espín parcial. La investigación estructural llevada a cabo para este compuesto desveló que el

empaquetamiento no presenta el abrazo terpiridina, sino se basa en contactos relativamente débiles del tipo H···H.



Enlace	Distancia de enlace/Å	
	250 K	90 K
Fe-N3	2.134(3)	2.028(4)
Fe-N8	2.130(3)	2.024(4)
Fe-N1	2.189(3)	2.072(4)
Fe-N4	2.169(3)	2.060(4)
Fe-N6	2.198(3)	2.082(4)
Fe-N9	2.187(3)	2.078(5)
Media	2.166	2.057

Figura 3.1: Una representación del catión $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$ del compuesto **i**. La tabla presenta las distancias del enlace Fe-N.

Para comprobar las propiedades magnéticas del compuesto **i**, se obtuvieron datos de magnetización bajo la influencia de un campo magnético constante de 5 kG (Figura 3.2). A temperatura ambiente, el valor presentado por el compuesto del producto de la susceptibilidad paramagnética molar, χT , es de $3,21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, de acuerdo con un centro de Fe(II) en el estado de espín alto ($\chi T = 3.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ para $S = 2$ y $g = 2.0$).⁴⁸ Al bajar la temperatura a una velocidad de 1 Kmin^{-1} , se aprecia un descenso inmediato de χT , un descenso que continúa de forma gradual hasta que la respuesta magnética alcanza un valor de $0,44 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 90 K. Este último valor se mantiene hasta 20 K, donde se empieza a registrar un descenso final de la respuesta magnética, debido a efectos de desdoblamiento a campo nulo. El aspecto de la curva indica un nivel bajo de cooperatividad dentro del sistema y, por lo tanto, el compuesto no presenta un ciclo de histéresis. Las medidas de DSC comprobaron este hecho, logrando observarse un valor del exceso de la entropía de $\Delta S = 28.3 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Aunque este valor es superior al valor esperado para el cambio de espín ($R \ln(5) = 13.4 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), se encuentra lejos de los valores registrados para compuestos altamente cooperativos ($\Delta S > 50 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).⁴⁹

Con el fin de aumentar el posible nivel de cooperatividad de los compuestos de Fe(II), se diseñaron dos ligandos del tipo polipirazolil, pudiéndose resolver la estructura cristalina del ligando H₄L (Figura 3.3). Con estos ligandos, se aumenta el número de

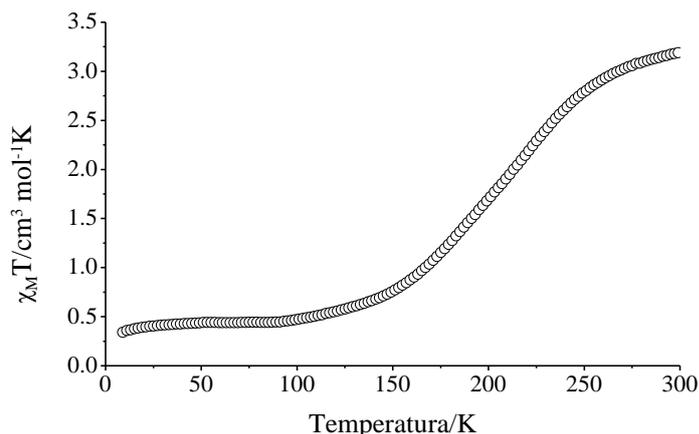


Figure 3.2: Una gráfica de χT frente a la temperatura para un polvo del compuesto **i**, registrada con una velocidad de variación térmica de 1 Kmin^{-1} .

anillos aromáticos presentes en las moléculas, lo que se puede llevar a que se formen más interacciones del tipo $\pi \cdots \pi$. Por otro lado, contienen más heteroátomos, y así ofrecen la posibilidad de formar una mayor cantidad de enlaces de hidrógeno. Ambos hechos cumplen con dos de las tres estrategias reseñadas en el Apartado 1.0 para mejorar la cooperatividad de sistemas de SCO.

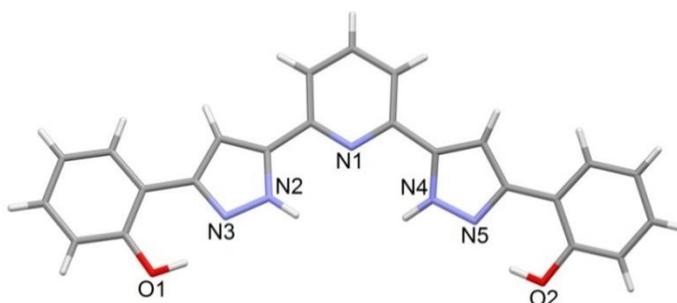


Figura 3.3: La estructura molecular del ligando H_4L .

4.0 Estudio magneto-estructural del compuesto **1**

El ligando H_4L se utilizó para sintetizar el compuesto **1**. Las propiedades magnéticas de este compuesto se pudieron observar mediante magnetometría a temperatura variable. A temperatura ambiente, el sistema se encuentra totalmente en el estado de espín alto, y se mantiene así al bajar la temperatura a una velocidad de 1 Kmin^{-1} hasta 150 K. Por debajo de esta temperatura, se observa un proceso de transición de espín al estado de espín bajo, un proceso que se cumple a 90 K. En el modo de calentamiento a la misma velocidad, el compuesto se mantiene en el estado de espín bajo por encima 90 K. A 165 K, se produce una transición muy abrupta al estado de espín alto. Ya que las temperaturas

asociadas con estas transiciones son distintas en los dos modos de variación térmica, se observa un ciclo de histeresis, en este caso de ~ 40 K. El aspecto de la curva indica que la transición de espín bajo a espín alto es más cooperativa, con la consecuencia que el ciclo es asimétrico. Los resultados descritos corresponden a un sistema fuertemente cooperativo, lo que permitió llevar a cabo un estudio de la captura térmica de un estado meta-estable de espín alto. Este estado se observa de 10 K hasta 100 K, donde la energía térmica causa la relajación del sistema al estado fundamental de espín bajo.

La estabilidad de los cristales de este compuesto dio lugar a que su pudieran repetir en un difractor estos experimentos de temperatura variable, lográndose observar las estructuras cristalinas bajo cinco condiciones distintas. La primera fue la de temperatura alta en el estado de espín alto. La segunda fue la del estado de espín alto al bajar la temperatura, justo antes de empezar la transición $HS \rightarrow LS$. La tercera correspondió al estado de espín bajo a 100 K, y la cuarta al estado de espín bajo dentro del ciclo de histeresis al subir desde temperatura baja. La quinta fue la del estado meta-estable de

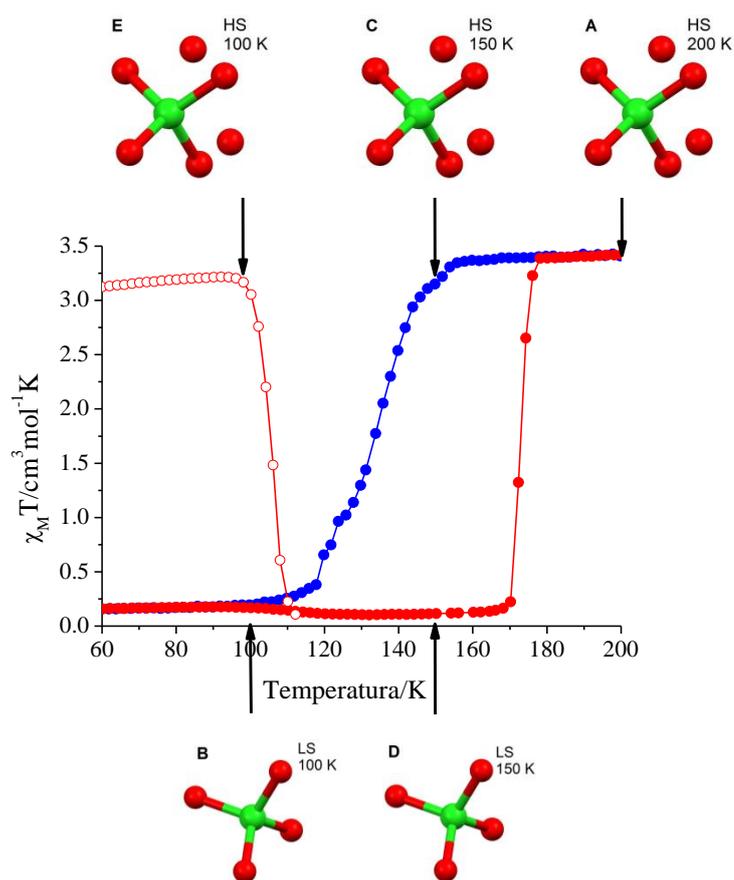


Figura 4.1: Las propiedades magnéticas del compuesto **1**, correlacionadas con el grado de desorden en la estructura cristalina, representado por los aniones de perclorato.

espín alto, logrado al introducir el cristal al difractómetro a una temperatura de 100 K. Por lo tanto, se pudo comparar los cambios estructurales causados por la transición de espín, independientemente de efectos térmicos, ya que dos pares de estructuras se observaron a la misma temperatura pero en dos estados de espín diferentes. Gracias a ello, se pudo apreciar que el estado de espín alto está asociado con desorden cristalográfico, tanto a temperaturas altas como en la fase capturada a 100 K. Al pasar al estado de espín bajo, se observa que la transición de espín está acoplada a una transición de fase cristalográfica. Aunque el grupo espacial del compuesto se mantiene en todas las fases, el estado de espín alto presenta orden cristalográfico. Esta situación se representa en la Figura 4.1.

Esta observación de desorden cristalográfico en el estado de espín alto permite atribuir la forma asimétrica de la transición a que el proceso de ordenamiento es más complicado en la transición de espín alto a espín bajo que para el proceso inverso. El resultado es una transición más abrupta del estado de espín bajo al estado de espín alto. Por este aspecto de la curva, se llevaron a cabo unas medidas isotérmicas dentro del ciclo de histéresis. Consistieron en bajar la temperatura del compuesto a unos puntos dentro de la rama de enfriamiento, parar la variación térmica, y dejar que se relajase el compuesto hacia el estado de espín bajo. De este modo fue posible observar cómo el compuesto alcanzaba un valor mínimo de χT , menor que el de la curva, pero superior al estado de espín bajo. Esta serie de medidas se utilizó para trazar la curva “real” de histéresis, libre de efectos cinéticos (Figura 4.2). Esta curva es más simétrica de aspecto y menos ancha que la curva aparente.

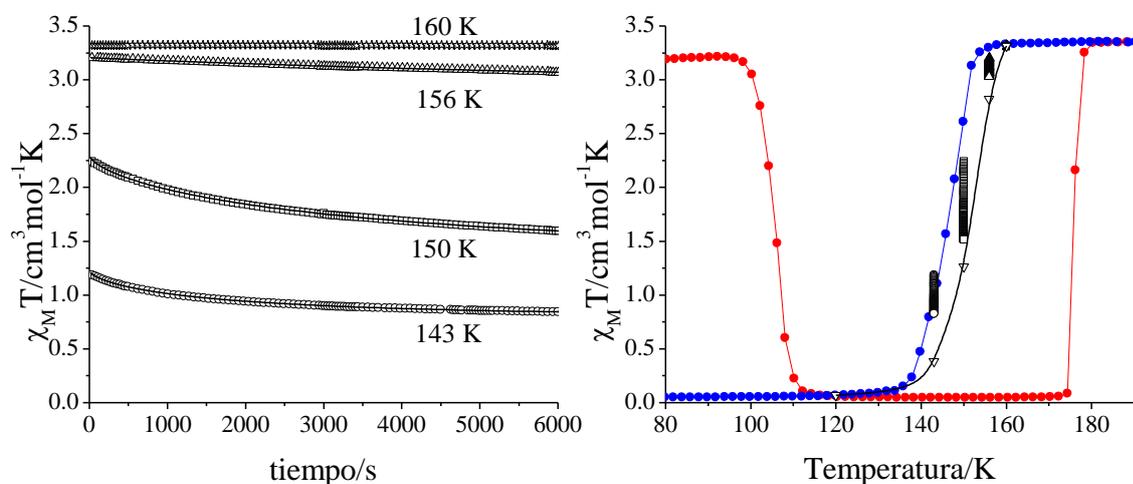


Figura 4.2: Experimentos de relajación isotérmica para el compuesto **1**, representados como la variación de χT frente al tiempo y frente a la temperatura.

5.0 Las propiedades foto-físicas del compuesto 1

El nivel alto de cooperatividad presentado por el compuesto **1** permitió llevarse a cabo un estudio de LIESST del compuesto. Las medidas cinéticas de relajación desvelaron que los procesos que llevan el estado térmicamente capturado de espín alto y el estado de espín alto inducido por irradiación al estado fundamental de espín bajo son distintos (véanse la Figura 5.1). Por una explicación, se recurrió a estudios de difracción de rayos-X.

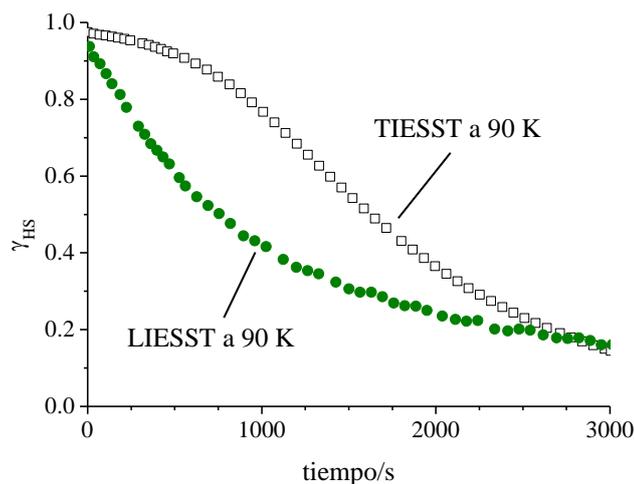


Figura 5.1: Experimentos de relajación isotérmica después de capturar el compuesto térmicamente (en blanco), y después de irradiar (en verde).

La estructura cristalina de la fase meta-estable de espín alto inducida por irradiación se logró resolver a 30 K en el grupo de Chemical Crystallography en la University of Durham. Así, se ha podido comparar la estructura cristalina del estado meta-estable de espín alto logrado por dos técnicas distintas: i) por enfriamiento rápido, y ii) por irradiación. Se ha podido apreciar que la fase cristalina después de irradiación presenta menos desorden cristalográfico que la generada después de enfriar rápidamente. También se ha observado que la celda unidad de la fase foto-generada presenta unas dimensiones más parecidas a las de la celda de la fase de espín bajo que a la fase de espín alto. La comparación de los cationes, los aniones, y las moléculas de disolvente se representa en la Figura 5.2.

Estas observaciones permitieron la propuesta que en la fase térmicamente atrapada de espín alto, existen dos procesos durante la relajación al estado de espín abjo. El primero convierte el compuesto en un estado menos desordenado de espín alto. El segundo es el de relajación del estado de espín alto al estado de espín bajo. Al contrario, en el estado

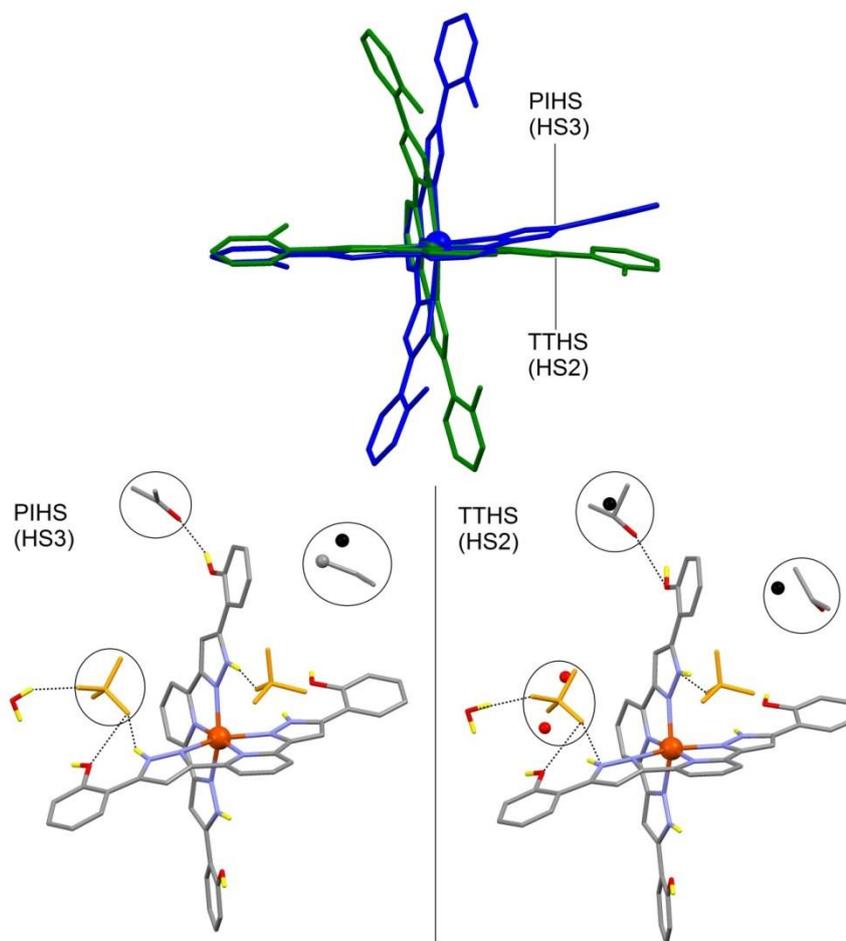


Figura 5.2: Las diferencias alrededor de los cations del compuesto **1**, después de irradiar (PIHS) y capturar térmicamente (TTHS).

meta-estable de espín alto inducido por irradiación, hay menos desorden y el proceso se ve simplificado a la relajación directa de los cationes al estado de espín bajo. Esta aseveración explica por qué las cinéticas de relajación presentan dos aspectos diferentes: la del estado térmicamente atrapado presenta un tiempo de inducción mientras la red cristalina pasa a una fase más ordenada antes de relajarse al estado de espín bajo y, por lo tanto, el proceso total tarda más que en el caso de la fase capturada después de irradiar. Se empleó medidas de DSC para confirmar que el proceso de relajación del estado capturado térmicamente consiste de dos pasos.

Durante tres estancias en el grupo de Switchable Molecular Materials en el LCC, Toulouse, Francia, se realizó un estudio profundo de espectroscopía Raman. Primero, se obtuvieron los espectros correspondientes a los estados de espín alto y espín bajo, permitiendo así la identificación de bandas que únicamente aparecen para un estado de espín. Un estudio de temperatura variable de espectroscopía Raman se llevó a cabo, y

después de comparar las intensidades de las señales características, se pudo hacer una gráfica de γ_{HS} frente a la temperatura, comprobando que el ciclo de histéresis coincidía con el observado en el SQUID. Esta caracterización ayudó para luego demostrar mediante espectroscopía Raman que la transición de espín se puede inducir en el compuesto al aplicar una presión externa de 18 kbar (Figura 5.3). El proceso se aprecia por la apariencia del señal correspondiente al estado de espín bajo al aumentar la presión sucesivamente. También se demostró que se podía cambiar de estado de espín dentro del ciclo de histéresis, al utilizar un laser verde, mientras que la irradiación con luz roja no consigue excitar el compuesto al estado de espín alto.

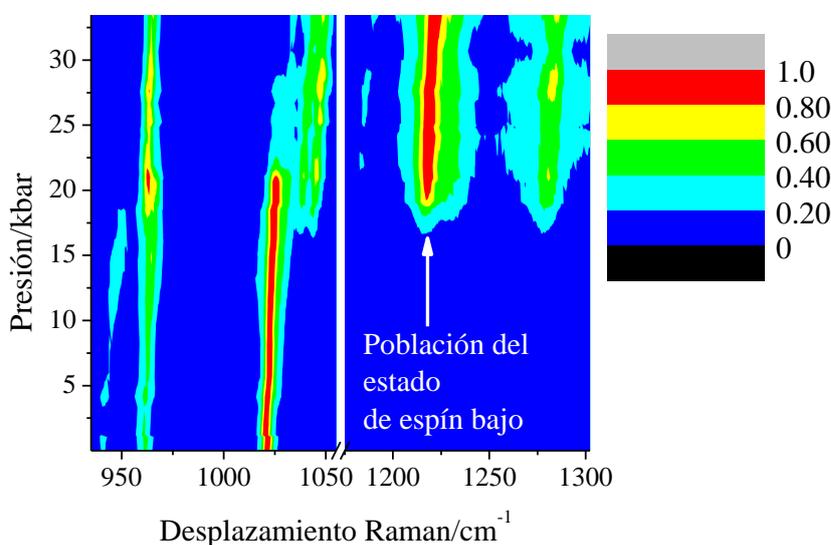


Figura 5.3: La variación de la presión frente al desplazamiento de las señales de Raman para el compuesto **1**. El color rojo representa una población relativa de 1 de la señal, mientras que azul representa una población de 0.

6.0 El efecto de cambiar el disolvente y anion empleados en la síntesis sobre las propiedades magnéticas del compuesto **1**

Se investigó la posibilidad de modular el comportamiento magnético del compuesto **1** al cambiar los disolventes empleados en la síntesis, o los aniones que compensaban la carga de los cationes. Esta aproximación dio lugar a ocho compuestos, de los cuales uno (**10**) es dinuclear. Se pudo observar que utilizar aniones de carácter coordinante causa la degradación de ácido ascórbico, llevando a que se forme el anion oxalato. Este anion sirve de puente entre dos iones de Fe(III), cuya esfera de coordinación se ve completada por el ligando H_4L y dos aniones de SCN^- en las posiciones axiales (Figura 6.1).

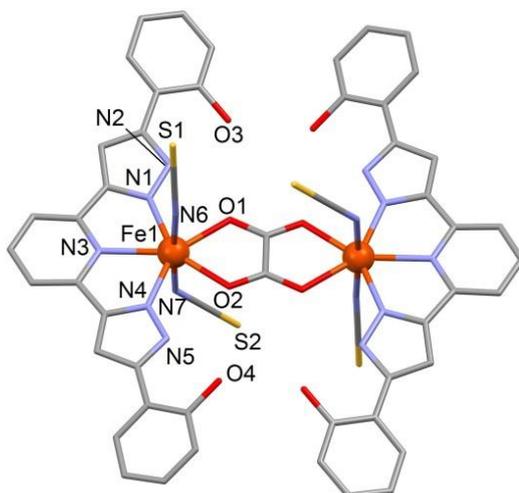


Figura 6.1: Representación de $[\text{Fe}_2(\text{H}_4\text{L})_2(\text{ox})(\text{NCS})_4]$, **10**. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad y solo están etiquetados los ligandos SCN^- , ox^- y los heteroátomos que son únicos cristalográficamente.

Ya que esta molécula dispone de dos átomos de Fe(III), se pudo observar acoplamiento magnético mediante estudios de temperatura variable (Figura 6.2). A 300 K el valor de $\chi_M T$ es de $8,1 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$, ligeramente inferior al esperado para dos iones de Fe(III) aislados ($S = 5/2$, $8,75 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ con $g = 2$). Al bajar la temperatura el valor de χT disminuye hasta alcanzar el valor de $0 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ a 2 K. Este comportamiento corresponde a un acoplamiento antiferromagnético, con un estado fundamental de espín de $S = 0$. Un comportamiento antiferromagnético no es sorprendente para este compuesto

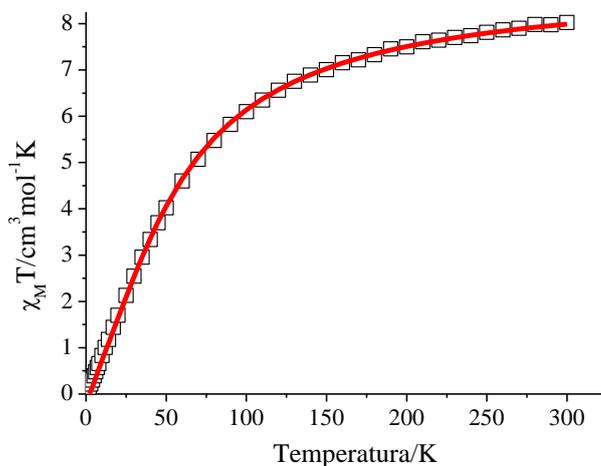


Figura 6.2: Susceptibilidad magnética del compuesto **10**. La línea sólida corresponde al mejor ajuste.

dinuclear de Fe(III), ya que en cada orbital d de este metal hay un electrón desapareado, lo cual dará lugar a una diversidad de caminos de interacción por solapamiento directo con los orbitales del ligando puente. Un ajuste de estos datos proporcionó un valor de $J = -3,9 \text{ cm}^{-1}$, un valor que estuvo de acuerdo con el valor teórico obtenido mediante cálculos del tipo DFT realizados por el grupo de Estructura Electrónica del departamento.

En los otros compuestos obtenidos, se produjeron cambios importantes al abrazo terpiridina. En algunos casos, estas modificaciones tuvieron el resultado de distorsionar el catión del compuesto. A veces, el grado de distorsión fue tanto que se atribuía la falta de una transición espín a que el compuesto estuviera incapaz de asumir los cambios estructurales que supondrían el proceso.

7.0 El efecto de envejecimiento en el compuesto 7

En el caso del compuesto $[\text{Fe}(\text{H}_4\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{THF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, **7**, se encontró una sensibilidad del comportamiento magnético del compuesto hacia el grado de hidratación de la muestra. Este último cambiaba con el tiempo, por lo que se refiere al proceso como uno de envejecimiento. En primer lugar, al medir las propiedades magnéticas de una muestra fresca del compuesto, se observa una transición incompleta, de carácter poca abrupta, pero asociada con un ciclo de histéresis (Figura 7.1). Con el pase del tiempo, esta transición se convirtió en una de mayor cooperatividad, llegando a presentar valores más bajos de χT en el estado de espín bajo. También se observó un desplazamiento de la transición hacia temperaturas más altas, lo que indica una estabilización del estado de

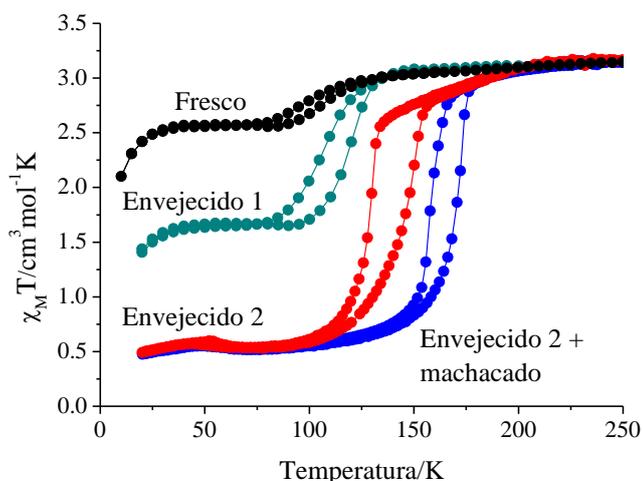


Figura 7.1: Las propiedades magnéticas del compuesto **7**.

espín bajo. Se ensancha el ciclo de histéresis, y se aprecia un aspecto más asimétrico en la curva. Al machacar esta última muestra, dando lugar a un polvo microcristalino, se produce otro desplazamiento de la temperatura de la transición hacia temperaturas aún más altas, y las transiciones asociadas con los dos modos de variación térmica se vuelven más abruptas. La estructura cristalina de los cristales frescos se pudo comprobar con estudios de difracción de rayos-X, pero estos estudios resultaron imposibles con las otras muestras, ya que presentaban muy baja cristalinidad. Un estudio de calorimetría de barrido diferencial de la muestra machacada confirmó que, aunque la transición es relativamente abrupta, el cambio de entropía es menor de lo esperado, debido a defectos en la red cristalina (Figura 7.2).

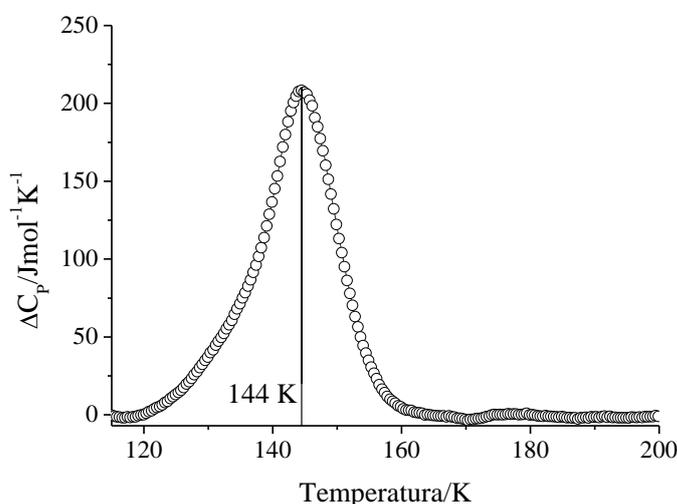


Figura 7.2: Una representación de ΔC_p frente a la temperatura para el compuesto 7.

8.0 Compuestos mononucleares de Fe(II) que contienen el ligando H₂L

De los compuestos obtenidos con este ligando, ninguno presentaba la transición de espín. Esta observación se atribuyó a que los efectos estéricos del ligando producían deformaciones importantes alrededor del centro de Fe(II), lo que hacía que el cambio estructural asociado con una transición de espín fuera demasiado grande para ocurrir. Las estructuras cristalinas resueltas demostraban que el tamaño del grupo metoxi- es tanto que induce que los aniones de perclorato se acerquen más al centro de Fe(II). Como resultado, uno de los dos ligandos de H₂L se veía empujado, produciéndose así la distorsión en la primera esfera de coordinación. Este efecto se puede apreciar en la Figura 8.1, donde el átomo de N10 queda bloqueado por el acercamiento de un ligando de H₂L. El grupo metoxi- también presenta una capacidad disminuida para formar puentes de hidrógeno,

respecto al grupo hidroxil-. Como consecuencia, las estructuras con el ligando H₂L suelen contener un mayor grado de desorden cristalográfico, especialmente en las alas metoxifenil.

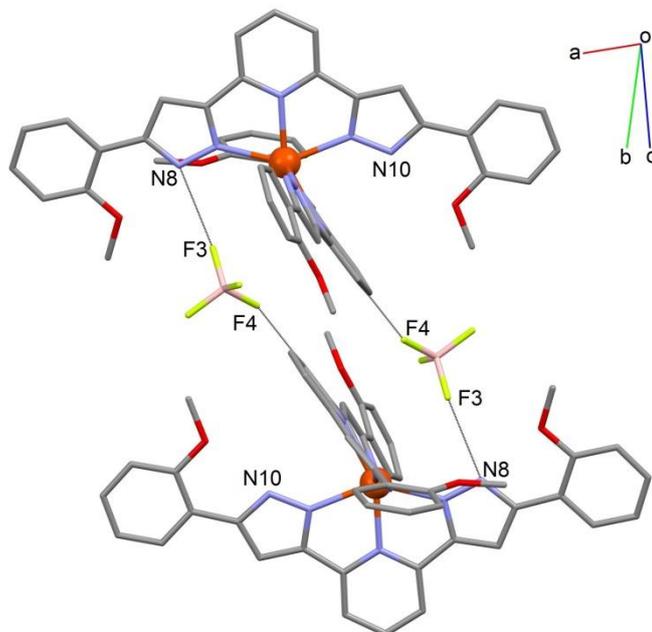


Figura 8.1: El efecto estructural de distorsión sobre uno de los compuestos del Capítulo 8.

9.0 Correlaciones magneto-estructurales

Combinando los datos estructurales obtenidos durante esta tesis con los disponibles para sistemas relacionados en el Cambridge Structural Database, se intentó sacar conclusiones acerca del efecto del nivel de distorsión alrededor del catión de Fe(II) sobre las propiedades magnéticas. Se emplearon para este estudio unos parámetros previamente desarrollados para medir la desviación de los ángulos de mordida formados al coordinarse el ligando al centro metálico. La correlación clara entre los parámetros Θ y Σ se presenta en la Figura 9.1. Aquí se puede apreciar zonas delimitadas que corresponden únicamente a sistemas en un estado de espín u otro. Entre estas dos zonas, donde las coordenadas trazan una línea recta, se encuentran los compuestos que ni son completamente espín alto ni espín bajo. Por lo tanto, en la ausencia de datos magnéticos, se puede proponer el estado de espín de un sistema basado en los parámetros calculados a partir de los datos cristalográficos. Desafortunadamente, no se puede prever si un sistema dará una transición o no, sólo se puede reseñar que, en los casos de mayor grado de deformación, es poco probable que una transición se observe. Esta gráfica también confirma la tendencia, posteriormente respaldada por medidas de forma continua, que iones en el

estado de espín alto presentan menos carácter octaédrico que iones en el estado de espín bajo.

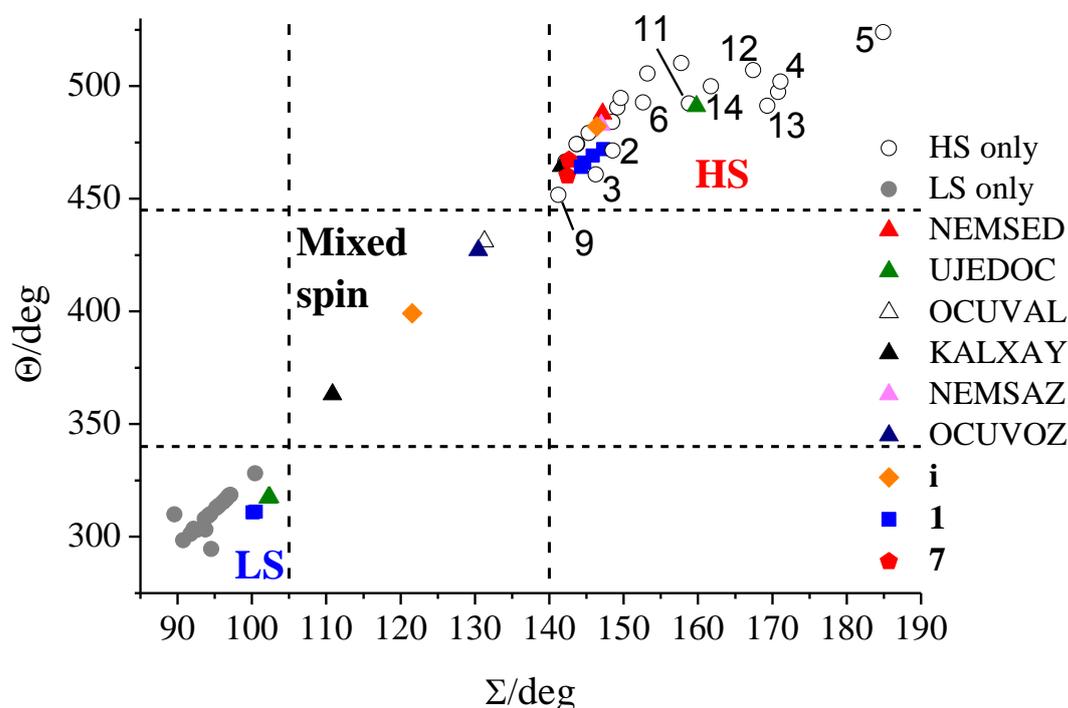


Figura 9.1: La correlación entre los parámetros estructurales Θ y Σ .

Para estudiar las interacciones dentro de la red cristalina, se recurrió a analizar las superficies de Hirshfeld. Esta técnica permite ver la fuerza de interacciones intermoleculares en las que participa una entidad cristalina que elija el usuario. Se pueden convertir en “huellas dactilares” del compuesto, donde se puede apreciar la eficacia con la que un compuesto se empaqueta en la red, y demostrar de forma inequívoca el grado de semejanza entre dos sistemas. La Figura 9.2 presenta las superficies generadas para el ligando H_4L , y la huella dactilar derivada de éstas mismas. La observación de la superficie desvela la capacidad de este ligando para participar en puentes de hidrógeno a través de los grupos pirazol y fenol, puesta en manifiesto por los puntos rojos. También se ve reflejada la posibilidad de interacciones del tipo $\pi \cdots \pi$ por manchas ligeramente rojas en las caras de los anillos aromáticos. Estas dos formas de interacción dentro de la red se pueden observar en la huella dactilar. Aquí, los contactos del tipo $\pi \cdots \pi$ se encuentran alrededor de (1.8, 1.8), lo que corresponde al contacto entre dos átomos de carbono. El color en la gráfica indica que estas interacciones son las más numerosas en este sistema. Hay dos picos significativos de los enlaces de hidrógeno, uno que corresponde al dador y

otro que corresponde al aceptor. El hecho de que estos dos picos tienen una forma fina y alargada es coherente con una alta direccionalidad de estas interacciones. Posteriormente, este análisis se aplicó a los compuestos de Fe(II), para comprobar la importancia atribuida a las varias interacciones intermoleculares a lo largo de la tesis. Mediante esta técnica, se pudo confirmar el mal empaquetamiento cristalino observado especialmente en los compuestos basados en el ligando H₂L1.

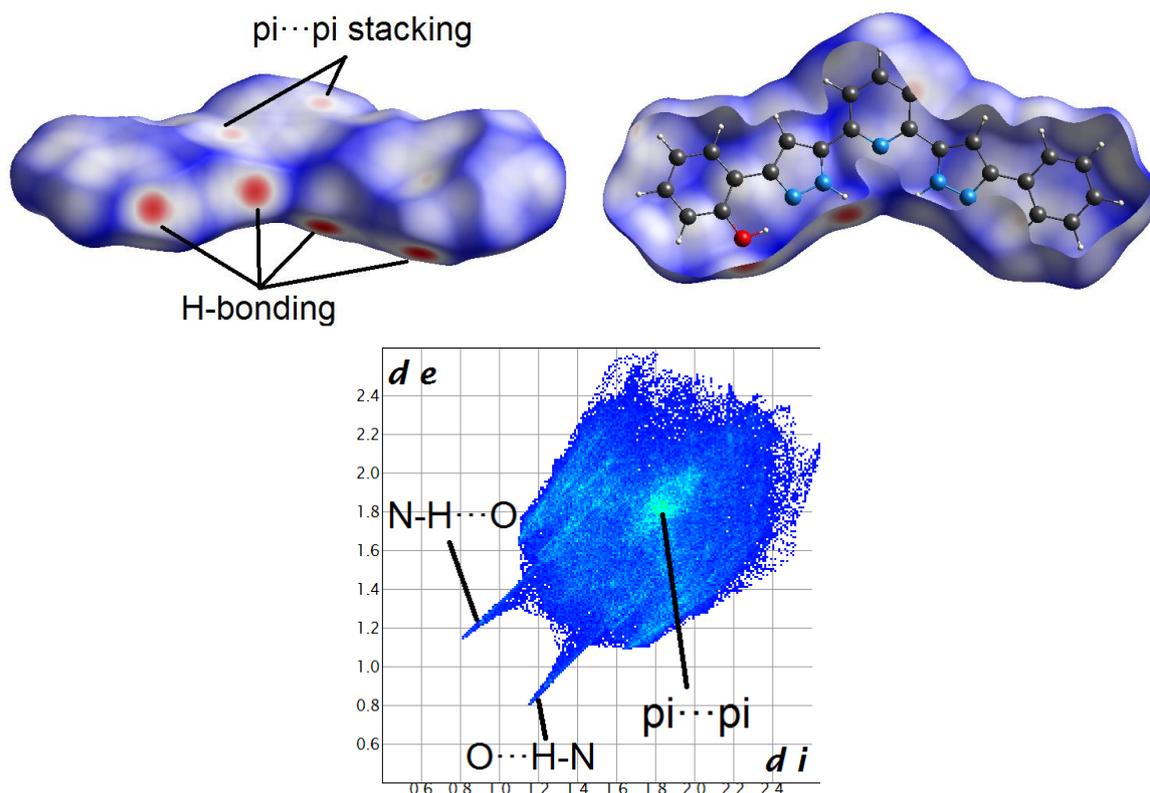


Figura 9.2: (arriba) Las superficies de Hirshfeld asociadas con el ligando H₄L. (abajo) La huella dactilar derivada de estas superficies, con las interacciones etiquetadas.

10.0 Conclusiones

Este trabajo se ha enfocado en preparar compuestos novedosos de Fe(II) basados en ligandos del tipo polipirazolil que se han diseñado y sintetizado como parte de esta tesis. También se ha intentado relacionar las propiedades magnéticas de los compuestos con sus respectivas propiedades estructurales.

La estrategia de añadir al ligando 3-bpp más anillos aromáticos y grupos para participar en puentes de hidrógeno ha ayudado que se formasen redes cristalinas repletas de interacciones intermoleculares. Éstas últimas sirven para mediar las interacciones elásticas que existen entre los cationes, con el objetivo de aumentar el nivel de

cooperatividad. Los compuestos suelen cristalizar en la forma del “abrazo terpiridina”. En la gran mayoría de los compuestos obtenidos, las moléculas de disolvente y los aniones juegan un papel estructural importante, a veces llevando a que se rompa el abrazo terpiridina. Un caso extremo de esta observación se produjo al utilizar un anión coordinante, que dio lugar a un compuesto dinuclear de Fe(III). Por lo tanto, el carácter débilmente coordinante de los aniones del tipo perclorato es crucial para formar los compuestos mononucleares.

Los estudios estructurales se han respaldado con un análisis de superficies de Hirshfeld, lo que significa una aproximación relativamente nueva en el campo de la transición de espín. También se han empleado medidas de forma continua y se han estudiado otros parámetros de la distorsión alrededor del ión de Fe(II) para evaluar el efecto de ese entorno sobre las propiedades magnéticas. Se ha podido apreciar que los compuestos del ligando H₂L1 presentan grados de deformación mayores, y la ausencia de la transición de espín en estos compuestos se atribuye a ello.

Sin embargo, en el caso del compuesto **1**, la red densa de contactos intermoleculares inducida por el ligando ha sido necesaria para lograr la cooperatividad requerida para un proceso histerético de transición de espín. La relación entre las propiedades magnéticas y las magnéticas se demostró ser más complicada, ya que estaban acopladas. La transición magnética se ve acompañada por un proceso de ordenamiento dentro de la red. El resultado de este acomplamiento es la forma asimétrica del ciclo de histéresis, debido a que la transición de espín bajo a espín alto implica una transición desde una fase ordenada, proporcionando así un cambio magnético más sencillo. Gracias a experimentos de relajación isotérmica dentro del ciclo de histéresis, se pudo trazar el ciclo de histéresis real.

Las propiedades foto-físicas de los estados meta-estables foto-inducidos del compuesto **1** se demostraron ser distintas a las de los estados meta-estables térmicamente capturados. Este hecho se observó mediante varias técnicas de caracterización, pero los experimentos de relajación en el SQUID apuntaron a que las fases formadas fuesen distintas. Esta aseveración se confirmó con un estudio de cristalografía. Se pudo apreciar que la fase generada al excitar con la luz el compuesto desde el estado de espín bajo dispone de poco desorden cristalográfico. Por lo tanto, presenta unas cinéticas de relajación menos complicadas que las de la fase térmicamente capturada ya que esta última tiene que pasar por un proceso de ordenamiento antes de poder relajarse al estado fundamental. Medidas de calorimetría de barrido diferencial indicaron la existencia de dos procesos separados en la

relajación al estado de espín bajo, confirmándose así la hipótesis propuesta. Se procedió a proponer un modelo cinético para cuadrar con este proceso de dos pasos, y se pudo recrear el comportamiento observado. Mediante espectroscopía Raman, se comprobó la posibilidad de cambiar el estado de espín de **1** dentro del ciclo de histéresis, al irradiar con la luz. Esta misma técnica sirvió para seguir una transición reversible inducida por la aplicación de una presión externa.

La sensibilidad de los sistemas que contienen derivados del 3-bpp hacia el grado de hidratación de la muestra se observó en esta tesis con el compuesto **7**. Un proceso de envejecimiento, simultáneo con una pérdida del grado de cristalinidad del compuesto y una absorción de agua del ambiente, llevó a un aumento de la cooperatividad asociada con la transición.

El trabajo presentado en esta tesis sirve como un punto de partida para el diseño de nuevos sistemas basados en 3-bpp, lo que representa una aproximación poca utilizada en el campo de la transición de espín. Como nuevo camino para explorar, se propone la posibilidad de funcionalizar el ligando en la posición *para* del anillo piridil, obteniéndose así unos sistemas completamente inéditos.

11.0 Bibliografía

1. J. Ribas, *Coordination Chemistry*, Wiley VCH., 2008.
2. H. J. Shepherd, P. Rosa, L. Vendier, N. Casati, J.-F. Letard, A. Bousseksou, P. Guionneau and G. Molnar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 5265-5271.
3. H. J. Shepherd, T. Palamarcuic, P. Rosa, P. Guionneau, G. Molnar, J.-F. Letard and A. Bousseksou, *Angew. Chem.-Int. Ed.*, 2012, **51**, 3910-3914.
4. H. J. Shepherd, S. Bonnet, P. Guionneau, S. Bedoui, G. Garbarino, W. Nicolazzi, A. Bousseksou and G. Molnár, *Phys. Rev. B*, 2011, **84**, 144107.
5. A. Bousseksou, F. Varret, M. Goiran, K. Boukheddaden and J. P. Tuchagues, *Top. Curr. Chem.*, 2004, **235**, 65-84.
6. J. F. Létard, S. Asthana, H. J. Shepherd, P. Guionneau, A. E. Goeta, N. Suemura, R. Ishikawa and S. Kaizaki, *Chem.-Eur. J.*, 2012, **18**, 5924-5934.
7. C. H. Shih, C. F. Sheu, K. Kato, K. Sugimoto, J. Kim, Y. Wang and M. Takata, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 9794-9800.
8. C. Carbonera, J. S. Costa, V. A. Money, J. Elhaik, J. A. K. Howard, M. A. Halcrow and J. F. Létard, *Dalton Trans.*, 2006, 3058-3066.
9. H. W. Liu, A. Fujishima and O. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**, 122511.
10. P. Gütlich, A. Hauser and H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1994, **33**, 2024-2054.
11. K. Pandurangan, B. Gildea, C. Murray, C. J. Harding, H. Mueller-Bunz and G. G. Morgan, *Chem.-Eur J.*, 2012, **18**, 2021-2029.

12. P. N. Martinho, B. Gildea, M. M. Harris, T. Lemma, A. D. Naik, H. Mueller-Bunz, T. E. Keyes, Y. Garcia and G. G. Morgan, *Angew. Chem.- Int. Ed.*, 2012, **51**, 12597-12601.
13. G. G. Morgan, K. D. Murnaghan, H. Muller-Bunz, V. McKee and C. J. Harding, *Angew. Chem.- Int. Ed.*, 2006, **45**, 7192-7195.
14. D. Sertphon, D. J. Harding, P. Harding, K. S. Murray, B. Moubaraki, J. D. Cashion and H. Adams, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 788-795.
15. C. Krüger, P. Augustín, I. Nemeč, Z. Trávníček, H. Oshio, R. Boča and F. Renz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 902-915.
16. I. Nemeč, R. Herchel, R. Boca, Z. Travnicek, I. Svoboda, H. Fuess and W. Linert, *Dalton Trans.*, 2011, **202**, 2020.
17. M. Griffin, S. Shakespeare, H. J. Shepherd, C. J. Harding, J.-F. Letard, C. Desplanches, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, A. K. Powell, V. Mereacre, Y. Garcia, A. D. Naik, H. Mueller-Bunz and G. G. Morgan, *Angew. Chem.- Int. Ed.*, 2011, **50**, 896-900.
18. P. N. Martinho, C. J. Harding, H. Mueller-Bunz, M. Albrecht and G. G. Morgan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 675-679.
19. J. Tang, J. S. Costa, S. Smulders, G. Molnar, A. Bousseksou, S. J. Teat, Y. Li, G. A. van Albada, P. Gamez and J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 2128-2135.
20. S. Hayami, M. R. Karim and Y. H. Lee, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, **2013**, 683-696.
21. K. Bhar, S. Khan, J. S. Costa, J. Ribas, O. Roubeau, P. Mitra and B. K. Ghosh, *Angew. Chem.- Int. Ed.*, 2012, **51**, 2142-2145.
22. S. Hayami, Y. Komatsu, T. Shimizu, H. Kamihata and Y. H. Lee, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 1981-1990.
23. C. M. Klug, A. M. McDaniel, S. R. Fiedler, K. A. Schulte, B. S. Newell and M. P. Shores, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 12577-12585.
24. S. A. Barrett, C. A. Kilner and M. A. Halcrow, *Dalton Trans.*, 2011, 12021-12024.
25. Z. Ni, A. M. McDaniel and M. P. Shores, *Chem. Sci.*, 2010, **1**, 615-621.
26. Z. Ni and M. P. Shores, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **131**, 32-33.
27. P. Gamez, J. S. Costa, M. Quesada and G. Aromí, *Dalton Trans.*, 2009, 7845-7853.
28. P. Gütllich, A. B. Gaspar and Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2013, **9**, 342-391.
29. J. Tao, R.-J. Wei, R.-B. Huang and L.-S. Zheng, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 703-737.
30. M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 4119-4142.
31. M. Sorai, *Top. Curr. Chem.*, 2004, **235**, 153-170.
32. J. P. Tuchagues, A. Bousseksou, G. Molnar, J. J. McGarvey and F. Varret, *Top. Curr. Chem.*, 2004, **235**, 85-103.
33. J. A. Wolny, R. Diller and V. Schünemann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 2635-2648.
34. S. Decurtins, P. Gütllich, K. M. Hasselbach, A. Hauser and H. Spiering, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 2174-2178.
35. S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Kohler, H. Spiering and A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **105**, 1-4.
36. M. Marchivie, P. Guionneau, J. F. Létard, D. Chasseau and J. A. K. Howard, *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, **65**, 17-23.
37. A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **192**, 65-70.
38. A. Hauser, *Top. Curr. Chem.*, 2004, **234**, 155-198.

39. H. A. Goodwin and K. H. Sugiyarto, *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **139**, 470-474.
40. K. H. Sugiyarto and H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, 1988, **41**, 1645-1663.
41. J. Olguín and S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 203-240.
42. T. Buchen, P. Gütllich, K. H. Sugiyarto and H. A. Goodwin, *Chem.-Eur J.*, 1996, **2**, 1134-1138.
43. R. Pritchard, C. A. Kilner and M. A. Halcrow, *Chem. Commun.*, 2007, 577-579.
44. M. L. Scudder, D. C. Craig and H. A. Goodwin, *CrystEngComm*, 2005, **7**, 642-649.
45. J. McMurtrie and I. Dance, *CrystEngComm*, 2005, **7**, 216-229.
46. M. A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2880-2908.
47. K. H. Sugiyarto, M. L. Scudder, D. C. Craig and H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.*, 2000, **53**, 755-765.
48. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley VCH, 1993.
49. M. Sorai, Y. Nakazawa, M. Nakano and Y. Miyazaki, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 41-122.