

Spin Crossover in Eisen-Komplexen mit *bis*-meridionaler Koordinationsumgebung

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
in der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften
(BayNAT)
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Andreas Richard Hans Dürrmann

aus *Ebersberg*

Bayreuth, 2025

Die experimentellen Untersuchungen dieser vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Juli 2020 bis Dezember 2023 in Bayreuth an der Professur Anorganische Chemie IV unter der Betreuung von Frau Prof. Dr. BIRGIT WEBER angefertigt. Die schriftliche Ausarbeitung erfolgte im Zeitraum von Januar 2024 bis April 2025 an der FRIEDRICH-SCHILLER-Universität Jena ebenfalls unter der Betreuung von Frau Prof. Dr. BIRGIT WEBER.

Vollständiger Abdruck der von der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften (BayNAT) der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Form der Dissertation: Kumulative Dissertation

Dissertation eingereicht am: 16.05.2025

Zulassung durch das Leitungsgremium: 03.06.2025

Wissenschaftliches Kolloquium: 07.10.2025

Amtierender Direktor: Prof. Dr. JÜRGEN SENKER

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. BIRGIT WEBER (Gutachterin)

Prof. Dr. RHETT KEMPE (Gutachter)

Prof. Dr. ROLAND MARSCHALL (Vorsitz)

Prof. Dr. RAINER SCHOBERT

„Die nachfolgenden Ausführungen [...] lassen sich dahin zusammenfassen, dass naturwissenschaftliche Erkenntnisse und religiös-mystische Welterfahrung keine sich gegenseitig ausschließenden Gegensätze sind, sondern dass sie sich im Gegenteil zu einem umfassenderen, tieferen Wirklichkeitsbild ergänzen.“

ALBERT HOFMANN (*1906–†2008)
Schweizer Chemiker und Entdecker

Danksagung

Eine Dissertation entsteht nicht einzig durch die Mühen des Verfassers. Ich möchte mich daher bei allen Personen bedanken, die (in)direkt an meinen wissenschaftlichen Projekten beteiligt waren und diesen Weg begleitet haben.

Zunächst gilt meiner Doktormutter Prof. BIRGIT WEBER ein herzliches Dankeschön für das überaus große Vertrauen in mein chemisch-wissenschaftliches Experimentieren, für die akademischen Freiheiten, die mir gelegt wurden und dafür, dass ich selbst über die bayerisch-fränkischen Landesgrenzen hinaus meiner Freude an der Koordinationschemie nachgehen darf. Liebe Birgit, vielen Dank für die Möglichkeit, an spannenden Themen forschen zu können – in einem Umfeld, das mich persönlich und wissenschaftlich weiterentwickelt hat.

Ein besonderer Dank geht raus an alle ehemaligen Angehörigen des Arbeitskreises. Ich denke, die Atmosphäre in Bayreuth war sehr angenehm und hat damit das wissenschaftliche Arbeiten getragen. Vielen Dank an KATJA DANKHOFF, die mich seit meiner Bachelorzeit oft genug betreut und mir den Weg der dreizähligen Liganden „geebnet“ hat. Ebenso an CHRISTOPH GÖBEL und JOHANNES WEIHERMÜLLER für das Zusammenarbeiten im „großen“ und „kleinen“ Labor. Bei Prof. HANNAH KURZ bedanke ich mich für eine gute Zeit in- und außerhalb der Uni, für viele gute, abwechslungsreiche Gespräche und auch für die Verköstigung der Gin-Vorräte. Ein besonderes Danke geht an SOPHIE SCHÖNFELD. Nicht zuletzt für den reibungslosen Übergang zu mir als SQUID-Verantwortlichen, sodass das Gerät auch meine Doktorarbeit treu überstanden hat (und auch den Umzug, toi, toi, toi!). Vielmehr sage ich Danke für fachliche Klönereien und den angenehmen Austausch, wenn wir den Spin Crossover gebührend zelebriert haben oder der Feierabend in der „Kaffeeküche“ eingeläutet wurde. Ein Danke richte ich auch an MICHAEL FINK, der oftmals wie ich noch zur späten Stunde zugegen und immer für einen Kaffee an der frischen Luft bereit war.

Im aktuellen Team gilt mein Dank FLORIAN WALTER und CONSTANTIN SCHRECK für ein kollegiales Miteinander. Darüber hinaus weiß ich es sehr wertzuschätzen, dass mir SEBASTIAN EGNER (mit gesanglicher Untermalung in Gedenken an den Kaiser) und FLORIAN DAUMANN oftmals bis spät abends noch (wissenschaftliche) Gesellschaft geleistet haben. Der Humor ist mit euch zwei definitiv niemals eingeschlafen.

Lieber FLO, ein besonderes Danke nochmal an dich, seien es unsere Diskussionen, die gemeinsamen Späße, oder die letzte Wiederholung – des bedarfs einfach!

An FLORIAN DAUMANN, SEBASTIAN EGNER, CONSTANTIN SCHRECK und GERALD HÖRNER spreche ich auch nochmal ein großes Danke aus, dass sie sich Teile meiner Schriften zum Korrekturlesen angenommen haben.

Darüber hinaus möchte ich mich bei all meinen Studierenden bedanken, die mich im Rahmen von Abschlussarbeiten, Praktika oder Hiwis bei meinen Projekten unterstützt haben. Ein riesiges Danke mit sehr großer Wertschätzung richte ich deshalb an JONATHAN SEIB, ISABEL RASP, CORDULA BÖHME, MAXIMILIAN GREINER und AMELIE STADLER. Ihr habt echt verdammt viel geleistet und wart motiviert genug vielleicht auch mal die ein oder andere meiner unkonventionellen Ideen auszuprobieren, habt oft genug das KOH-Bad ausgeräumt und mir mit all den vermeintlich „nebensächlichen“ Labortätigkeiten einiges abgenommen, damit was vorangehen kann.

Beim Verantwortlichen des Lehrstuhls Anorganische Chemie II – Prof. RHETT KEMPE – bedanke ich mich für die Bereitstellung notwendiger Infrastrukturen, für das Anfertigen des Zweitgutachtens sowie für die gemeinsame Publikation. In diesem Zusammenhang auch Danke an Niko Sila.

An die werten Kollegen der ACII sage ich Danke für eine gute (Feierabend)stimmung und kollegiales Zusammenarbeiten. Hier ein besonderes Danke an CHRISTIAN HEBER, ich denke gerne an die durchaus seltsamen Zeiten während des Studiums zurück. Beim Amt für Trinksicherheit und den Laborverschönerungsexperten – FABIAN LUKAS und ANDRÉ DICKERT – bedanke ich mich für die stete Sicherung der Betriebssicherheit von 0.5-L-Gebinden und für all die schönen Kostbarkeiten des Verschenken-Tisches.

Bei SANDRA KELLER und ANNA-MARIA DIETEL bedanke ich mich für die Instandhaltung der Elementaranalyse. Bei CHRISTINE FELL möchte ich mich für die Hilfe bei allen IT-Angelegenheiten bedanken. Vor allem sage ich auch ein großes Danke an HEIDI MAISEL, die bei Fragen rund ums Labor *immer* weiterhelfen konnte und viel Prozedere bei Bestellungen erledigt hat. Diese ganze Arbeit weiß ich wirklich sehr wertzuschätzen!

Für all die administrativen Angelegenheiten gilt mein Dank DANA DOPHEIDE. Erinnern möchte ich außerdem an MARLIES SCHILLING, die mich während meiner Studentenzzeit immer freundlich bei Verwaltungsaufgaben unterstützt hatte. Hier in Jena geht mein Danke an JULIANE KUPKA-KOLBINGER für bunte und lebhaftes Gespräche sowie persönliche Ratschläge.

Darüber hinaus bedanke ich mich beim Dekanat, vor allem bei Frau VIOLAINE ZIGAN, für sehr schnelle und kompetente Unterstützung bei allen Angelegenheiten rund um die Formalitäten des Promovierens.

Zudem bedanke ich mich bei den Verantwortlichen der Chemikalienausgabe und der Heliumanlage sowie bei KERSTIN HANNEMANN und ULRIKE LACHER für die NMR-Spektroskopie, ebenso bei FLORIAN PUCHTLER für Unterstützung bei der Pulverdiffraktometrie. Außerdem sage ich Danke an die Glasbläser, Werkstätten und Zentrale Technik für all die technischen Dienste sowie an die Mensa für all die (veganen) Köstlichkeiten. Bei PHIL KÖHLER (Jena) bedanke ich mich für Unterstützung bei kristallographischen Angelegenheiten.

Meinen Kooperationspartnern aus Braunschweig (DIRK BAABE), Erlangen (FRANK W. HEINEMANN) und Maringá (Brasilien, Prof. MAURICIO A. C. DE MELO) danke ich für die zahlreichen Messungen, die großen Anteil am Gelingen meiner Arbeit hatten. Ebenso bedanke ich mich nach Aachen (HENRIKA M. HÜPPE und Prof. SONJA HERRES-PAWLIS), Bayreuth (STEFAN WAGNER und Prof. MATTHIAS BREUNING) sowie ans Uniklinikum Jena (L BUSSEMER und JULIA GREISER) für die gemeinsame Zusammenarbeit, aus der Publikationen hervorgingen oder vielleicht noch werden. Bei JOORIS BEYER bedanke ich mich für den Einblick in die wundersame Welt der THz-EPR-Spektroskopie.

Maßgeblich zum Erfolg dieser Dissertation beigetragen hat GERALD HÖRNER. Lieber GERALD, du hast mich wohl in (fast) jeder erdenklichen Verfassung erlebt und warst hautnah bei meiner persönlichen Achterbahnfahrt „Doktorarbeit“ dabei. Ich habe von dir wahnsinnig viel gelernt und bin dir überaus dankbar, wie deine Ideen noch mehr aus meiner Arbeit rauskitzeln konnten. Danke für die unzähligen Klönssessions, die mich unter anderem bekräftigt haben, dass Chemie die Schönste aller Disziplinen ist. Außerdem danke für das unermüdliche Messen all meiner Kristalle, was manchmal die ein oder andere Überraschung hervorgebracht hat.

Ein riesiges Danke geht an all meine Freunde aus Oberbayern und Oberfranken, mit euch Zeit zu verbringen ist immer wieder eine willkommene Ablenkung und motiviert mich oft genug, mich wieder frisch ans Werk zu setzen. Insbesondere möchte ich LEONHARD KÖHLER und MARTIN SCHLAGBAUER erwähnen, ihr zwei habt die Sorgen und Freuden während der Promotion genauso wie ich nachvollziehen können und habt immer ein offenes Ohr.

Last but not LIESST bedanke ich mich bei einer Familie in Ebersberg und Haag.

Liebe Mama, lieber Papa, danke, dass ihr immer an mich geglaubt habt und mir auf meinem Weg an vielen Stellen den Rücken freigehalten habt. Ihr habt mir die Möglichkeiten gegeben, überhaupt so weit zu kommen, und das ist keine Selbstverständlichkeit, sondern ein großes Privileg. Danke!

Inhaltsverzeichnis

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	IV
STRUKTURVERZEICHNIS	VI
ZUSAMMENFASSUNG	VII
SUMMARY.....	X
1 EINLEITUNG	1
1.1 Schaltbare magnetische Moleküle.....	1
1.2 Mikroskopische Ursprünge des Spin Crossovers	4
1.2.1 Zur Bindungssituation in Übergangsmetallkomplexen der 3d-Reihe	4
1.2.2 Die Situation am Termüberschneidungspunkt	18
1.3 Phänomenologie des Spin Crossovers	27
1.3.1 Untersuchungen an SCO-Systemen	27
1.3.2 Spin Crossover im Festkörper	30
1.3.3 Molekulares Schalten: Reale SCO-Systeme	36
1.4 Entwicklung geeigneter Liganden.....	45
1.4.1 Proto-Literatursystem.....	45
1.4.2 Meridional-koordinierende Liganden	49
1.5 Referenzen.....	54
2 ÜBERSICHT DER ERGEBNISSE.....	76
2.1 Synopsis	76
2.1.1 <i>Cooperative Spin Crossover Leading to Bistable and Multi-inert System States in an Iron(III) Complex</i> (Kapitel 3)	77
2.1.2 <i>Remote H/F Tuning of Cooperativity in (NN'O)₂-coordinate Iron(II) Complexes: Dynamic, Hysteretic and Continuous Spin Crossover</i> (Kapitel 4)	81
2.1.3 <i>Isostructural Spin Crossover: Exploring the High- and Low-Spin States of Mononuclear Iron(II) Complexes with an 8-Aminoquinoline Backbone</i> (Kapitel 5)	85
2.2 Darstellung des Eigenanteils	89
2.2.1 Kapitel 3	90
2.2.2 Kapitel 4	91
2.2.3 Kapitel 5	92

3 COOPERATIVE SPIN CROSSOVER LEADING TO BISTABLE AND MULTI-INERT SYSTEM STATES IN AN IRON(III)

COMPLEX	93
3.1 Abstract	93
3.2 Introduction.....	94
3.3 Results	97
3.3.1 Preparation.....	97
3.3.2 Crystallography.....	98
3.3.3 Bistability, Thermal Trapping and Kinetic Multi-inert States	103
3.4 Discussion	110
3.5 Methods	113
3.6 Acknowledgement	120
3.7 References.....	121
3.8 Supporting Information.....	128
3.8.1 Supplementary Note 1: Theoretical Background	128
3.8.2 Synthetic Background.....	131
3.8.3 Single Crystal X-ray Diffraction	132
3.8.4 HIRSHFELD Surface Analysis	139
3.8.5 Crystallographic Figures	140
3.8.6 Powder Diffraction Patterns.....	145
3.8.7 SQUID Magnetometry	147
3.8.8 ⁵⁷ Fe MÖSSBAUER Spectroscopy.....	162
3.8.9 Further Characterisation	170
3.8.10 Supplementary References	173

4 REMOTE H/F TUNING OF COOPERATIVITY IN (NN'O)₂-COORDINATE IRON(II) COMPLEXES:

DYNAMIC, HYSTERETIC AND CONTINUOUS SPIN CROSSOVER	175
4.1 Abstract	175
4.2 Introduction.....	176
4.3 Experimental Section.....	178
4.4 Results and Discussion	183
4.4.1 Synthetic Aspects	183
4.4.2 Solid-state SQUID Magnetometry.....	184
4.4.3 Single Crystal X-ray Structure Analysis of Complexes	187
4.4.4 ⁵⁷ Fe MÖSSBAUER Spectroscopy.....	195
4.4.5 General Concept of Pre-organized Quinoline Ligands.....	198
4.5 Conclusion	200
4.6 Acknowledgment.....	201
4.7 References.....	202
4.8 Supporting Information.....	208
4.8.1 Single Crystal X-ray Diffraction	208
4.8.2 Powder X-ray Diffraction	219
4.8.3 Spectroscopy	220
4.8.4 References.....	224

5	ISOSTRUCTURAL SPIN CROSSOVER: EXPLORING THE HIGH- AND LOW-SPIN STATES OF MONONUCLEAR IRON(II) COMPLEXES WITH AN 8-AMINOQUINOLINE BACKBONE	225
5.1	Abstract.....	225
5.2	Introduction.....	226
5.3	Results and Discussion.....	230
5.3.1	Synthetic Protocol.....	230
5.3.2	Macroscopic Spin Crossover Profiles	232
5.3.3	⁵⁷ Fe MÖSSBAUER Spectroscopy: Spin State Assignment	234
5.3.4	Inner-sphere Metrics	239
5.3.5	Description of Structures – Identification of Cooperative Paths	242
5.4	Conclusion	249
5.5	Experimental Section	251
5.6	Acknowledgment	257
5.7	References	258
5.8	Supporting Information	263
5.8.1	Single Crystal X-Ray Diffraction.....	263
5.8.2	Spectroscopy	272
6	PUBLIKATIONSLISTE	278
7	BEITRÄGE AN FACHKONFERENZEN	279
8	EIDESSTATTLICHE VERSICHERUNGEN UND ERKLÄRUNGEN	281

Abkürzungsverzeichnis

CHEMISCHE ABKÜRZUNGEN

Me	Methyl	Et	Ethyl
Ph	Phenyl	Bz	Benzoyl
AcO ⁻	Acetat	Htrz	4 <i>H</i> -1,2,4-Triazol
NTf ₂ ⁻	<i>Bistriflimid</i>	cp ⁻	Cyclopentadienyl-Anion
qu	<i>Quinoline</i> (Chinolin)	qsal	Chinolylsalicylaldiminat
Py	Pyridin	1-bpp	2,6-Di(pyrazol-1-yl)pyridin
Im	Imidazol	bpea	1,2- <i>Bis</i> (4-pyridyl)ethane
bpee	1,2- <i>Bis</i> (4-pyridyl)ethen	azpy	4,4'-Azopyridin
bpey	1,2- <i>Bis</i> (4-pyridyl)ethin	bipy	4,4'-Bipyridin
pina	<i>N</i> -(4-pyridyl)isonicotinamid	TTF(py) ₂	2,6- <i>Bis</i> (4-pyridyl)-tetrathiafulvalen
DMSO	Dimethylsulfoxid	ax	Axial
M ^(x+)	(Positiv geladenes) Metallion	X ⁻	Anion
L	Ligand	R	Variable Substituent(en)
rf	Rückflussbedingungen	Eq.	Äquivalente

KRISTALLOGRAPHIE

<i>a, b, c</i>	Zellparameter/Gittervektoren	α, β, γ	Zellwinkel
<i>V</i>	(Zell)volumen	<i>Z</i>	Anzahl der Formeleinheiten
$\rho_{\text{calculated}}$	Berechnete Dichte	μ	Absorptionskoeffizient
F(000)	Anzahl der Elektronen in Elementarzelle	θ_{range}	Winkelbereich
<i>h, k, l</i>	MILLER-Indizes	λ	Wellenlänge
<i>I</i>	Intensität	<i>F</i>	Strukturformfaktor
GooF (<i>S</i>)	<i>Goodness of fit</i>	ρ_{residual}	Restliche Elektronendichte
<i>C_g</i>	<i>Center of gravity</i>	\nexists	Winkel
Σ und Θ	Oktaedrische Verzerrungsparameter	α_i und θ_j	Auf Σ und Θ bezogene Winkel
θ	Diederwinkel zw. dreizähligen Liganden	ϕ	<i>trans</i> -Winkel N–Fe–N
<i>A</i>	Akzeptoratom	<i>D</i>	Donoratom
ζ	Torsionswinkel von Phenylgruppen	<i>d</i>	Länge intermolekularer Wechselwirkungen
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>	d_{norm}	Normierter Kontaktabstand
d_e und d_i	Abstand von der HIRSHFELD-Oberfläche zum nächstgelegenen Kern außerhalb (innerhalb) der Oberfläche		

MAGNETOCHEMIE UND LIGANDENFELDTHEORIE

SCO	Spin Crossover	HS ^{TR}	Kinetisch-gefangener HS-Zustand
HS	high-spin	LS	low-spin
LFT	Ligandenfeldtheorie	KFT	Kristallfeldtheorie
$\chi_{\text{(M)}}$	(Molare) magnetische Suszeptibilität	$\gamma_{\text{HS/LS}}$	HS- bzw. LS-Anteil
Δ_0	Oktaedrische Ligandenfeldaufspaltung	<i>Dq</i>	Feldstärkeparameter
Θ	WEISS-Temperatur	<i>C</i>	CURIE-Konstante
$\Delta_0^{\text{krit.}}$	Kritische Ligandenfeldstärke	$\Delta_0^{\text{HS/LS}}$	Ligandenfeldstärke des HS-/LS-Zustands
Π	Spinpaarungsenergie	ε_0	Kugelsymmetrischer Potentialanteil
Π_A	Austausch-Anteil von Π	Π_C	COLOUMB-Anteil von Π
<i>A, B^(*), C</i>	(Reduzierte) RACAH-Parameter	β	Nephelauxetisches Verhältnis
ζ	Spin-Bahn-Kopplungsparameter	<i>D</i>	Nullfeldaufspaltungsparameter
<i>S</i>	Gesamtspin	<i>S</i>	Spinquantenzahl
<i>L</i>	Gesamtbahndrehimpuls	<i>I</i>	Bahndrehimpulsquantenzahl
<i>M_S</i>	Magnetische Spinquantenzahl	<i>m_I</i>	Magnetische Kernspinquantenzahl
<i>I</i>	Kernspinquantenzahl	$\tau_{\text{HS} \leftrightarrow \text{LS}}$	<i>Spin interconversion rate</i>

EINHEITEN

s	Sekunde	min	Minute
h	Stunde	m	Meter
g	Gramm	Å	Ångström (10^{-10} m)
K	Kelvin	mol	Mol ($6.022\,140\,76 \times 10^{23}$)
T	Tesla	°C	Grad Celsius
bar	Bar	Oe	Oerstedt
Ci	Curie	J	Joule

PHYSIKALISCHE GRÖßEN UND KONSTANTEN

T	Temperatur	$T_{\frac{1}{2}}$	Spinübergangstemperatur
$T_{\text{krit.}}/T_{\text{crit.}}$	Kritische Temperatur	T_{B}	<i>Blocking</i> -Temperatur
E	Energie	E_0/E_{HL}^0	Nullpunktsenergie(n)
E_{a}	Aktivierungsenergie	R	Universelle Gaskonstante
G	GIBBS-Energie (Freie Enthalpie)	S	Entropie
H	Enthalpie	k_{B}	BOLTZMANN-Konstante
h	PLANCK'sches Wirkungsquantum	B	Magnetische Flussdichte („Magnetfeld“)
μ	Magnetisches Spindipolmoment	v	MÖBBAUER-Relativgeschwindigkeit
δ	Isomerieverschiebung	ΔE_{Q}	Quadrupolaufspaltung
V	Integrale Intensität	$A_{\text{x}}/A_{\text{y}}$	Relative Signalintensitäten
Γ	Linienbreite	ω_0	LARMOR-Frequenz
RT	Raumtemperatur	V	Volumen
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis	M	Molare Masse
p	Druck	B_{F}	FERMI-Kontaktfeld
$H_{\text{int/ext}}$	Interne/externe magnetische Feldstärke	B_{hf}	(Effektives) internes Hyperfeinfeld

SPEKTROSKOPIE

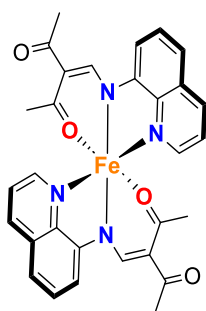
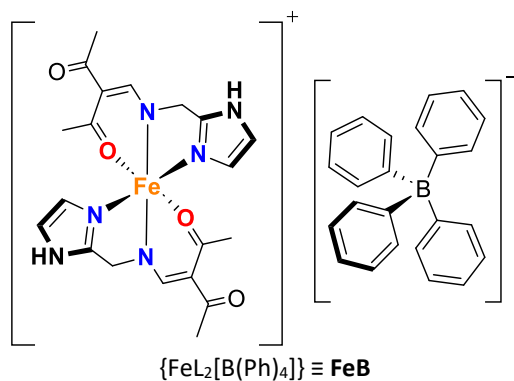
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i>	EPR	<i>Electron paramagnetic resonance</i>
IR	Infrarot	δ	Chemische Verschiebung
s	Singulett	d	Dublett
t	Triplett	br	Breites Resonanzsignal
$^xJ_{n,m}$	Kopplungskonstante	ppm	<i>Parts per million</i>
ω_0	LARMOR-Frequenz	v	MÖBBAUER-Relativgeschwindigkeit
V	Integrale Intensität	$A_{\text{x}}/A_{\text{y}}$	Relative Signalintensitäten
Γ	Linienbreite	FWHM	<i>Full width at half maximum</i>
δ	Isomerieverschiebung	ΔE_{Q}	Quadrupolaufspaltung
τ	Relaxationszeit	$\tau_{\text{c}}^{-1} = v_{\text{c}}$	Korrelations-/Fluktuationsrate

WEITERE NOTATION UND SYMBOLE

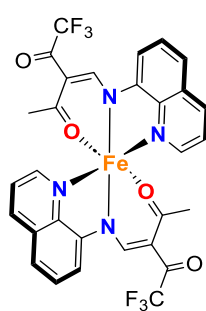
HRMS	<i>High-resolution mass spectrometry</i>	MPMS	<i>Magnetic property measurement system</i>
ESI	<i>Electro spray ionisation</i>	RSO	<i>Reciprocating sample option</i>
EI	<i>Electron ionisation</i>	EA	<i>Elemental analysis</i>
UV-Vis	<i>Ultraviolet-visible</i>	DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i>
ATR	<i>Attenuated total reflection</i>	FT	FOURIER-Transformation
$r_{(0)}, d$	(Gleichgewichts)abstand	r	Bindungslänge
NPE	Nullpunktsenergie	ZPE	<i>Zero-point energy</i>
K	Gleichgewichtskonstante	k	Geschwindigkeitskonstante
m, n, x, y	Variablen	Δ	Differenz
$v_{\downarrow\uparrow}$	Abkühl-/Aufheizgeschwindigkeit	MOF	<i>Metal-organic framework</i>
LIESST	<i>Light-induced excited spin state trapping</i>	TIESST	<i>Temperature-induced excited spin state trapping</i>

Diese Liste enthält keine chemischen Elementsymbole, generische Symbole, triviale Abkürzungen oder Präfixe, MULLIKEN- oder BETHE-Symbole, Symmetrienotationen sowie mathematische Operatoren.

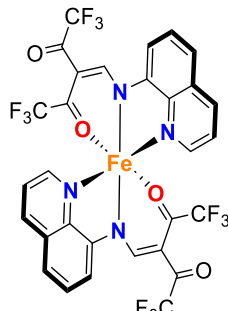
Strukturverzeichnis



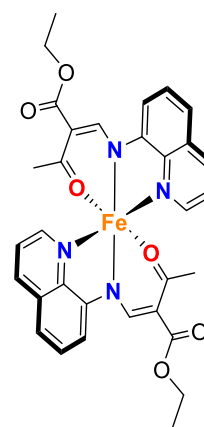
$[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$



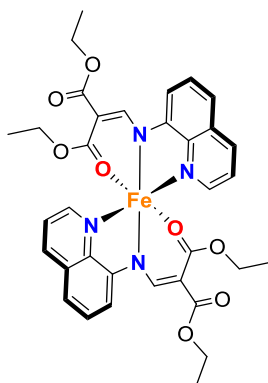
$[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$



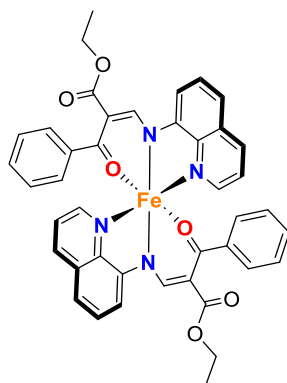
$[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]$



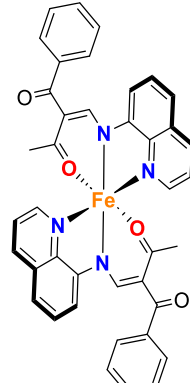
$[\text{Fe}(\text{L}^4)_2]$



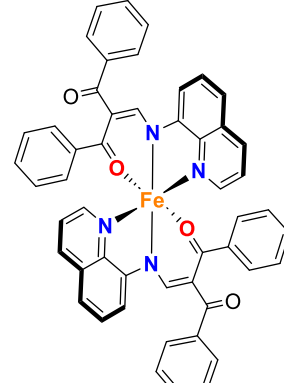
$[\text{Fe}(\text{L}^5)_2]$



$[\text{Fe}(\text{L}^6)_2]$



$[\text{Fe}(\text{L}^7)_2]$



$[\text{Fe}(\text{L}^8)_2]$

Diese Notation gilt für die Zusammenfassung, Summary und Synopsis. In Kapitel 3–5 ist eine individuelle Notation festgelegt.

Zusammenfassung

Spin Crossover (SCO) ist eine faszinierende Erscheinung schaltbarer Moleküle und beschreibt den Wechsel zwischen zwei Elektronenkonfigurationen in bestimmten 3d-Übergangsmetallkomplexen (**1**/HS: high-spin \rightleftharpoons **0**/LS: low-spin).

Diese Dissertation beinhaltet drei Manuskripte, die SCO an komplexen Verbindungen des zwei- und dreiwertigen Eisens behandeln. Dabei basieren die Untersuchungen auf zwei miteinander verwobenen Fragestellungen: (i) Wie kann synthetische Modifikation am Liganden das enge Energiefenster des thermischen SCOs treffen? (ii) Wie übersetzt sich das molekulare Motiv auf die makroskopischen Eigenschaften der kristallinen Materialien?

Aus der Chemie molekularer Kristalle ist wohlbekannt, dass subtile Variation am Molekül mit massiven Änderungen des supramolekularen Verbunds einhergehen kann. Ebenso heikel stellt sich die Situation dar, möchte man den Sachverhalt auf die Beziehung zwischen molekularer Struktur und SCO-Verhalten im Kristall übertragen. Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag, um die kooperativen Wechselwirkungen innerhalb kristalliner SCO-Materialien besser zu verstehen. Zentraler Gegenstand ist dabei die detaillierte Diskussion von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen im Kontext des SCOs und der Koordinationschemie meridional-kordinierender *NN'O*-Liganden mit Eisen in den Oxidationsstufen +II/+III. Als analytische Methoden kommen hier unter anderem SQUID-Magnetometrie, RÖNTGENDiffraktometrie am Einkristall und ^{57}Fe -MÖßBAUER-Spektroskopie zur Sprache.

Das erste Manuskript diskutiert die magnetischen Eigenschaften einer Eisen(III)-Verbindung der Stöchiometrie $\{\text{FeL}_2[\text{B}(\text{Ph})_4]\} \equiv \text{FeB}$ (L: mono-anionischer Dreizahnligand mit Imidazol-Motiv). Innerhalb des Temperaturfensters von $T_{\frac{1}{2}\downarrow\uparrow} \approx 75\text{--}110\text{ K}$ zeigt **FeB** molekulare Bistabilität, sodass richtungsabhängig der high- oder low-spin-Zustand stabil ist und über die ca. 35 K breite Hystereseschleife ein *digitaler* Systemzustand (**1**/HS oder **0**/LS) geschrieben werden kann. Außerdem wird der Übergang HS \rightarrow LS von kinetischen Effekten begleitet, was aufgrund des geringeren Maßes intramolekularer Änderungen im Vergleich zu Eisen(II)-Verbindungen eine ungewöhnliche Beobachtung darstellt. Vielmehr stellte sich aber heraus, dass **FeB** nicht nur *digitale* Zustände adressieren kann, sondern der Zugang zu *analogen* Systemzuständen möglich ist. Dabei wird der BOLTZMANN-Charakter von molekularem SCO (wie z. B. in Lösung) von der Temperaturdomäne in die Domäne des Temperaturgradienten überführt.

Daraus ergibt sich unterhalb einer kritischen Temperatur die Einstellung beliebiger Mischungen von HS und LS (multi-inerte Zustände: HS→LS-Relaxation wird kinetisch inert ab $T_{\text{krit.}} = 50 \text{ K}$). Demnach wird der makroskopische Systemzustand nicht von einer Temperatur bestimmt, sondern einzig von der Geschwindigkeit, mit der diese Temperatur erreicht wird. Das Erscheinungsbild begrenzt sich nun nicht mehr auf die scharfe Abtrennung zwischen **1** oder **0**, sondern erweitert sich auf ein kontinuierliches Spektrum stationärer Zustände, die sich lediglich als Funktion der Abkühlgeschwindigkeit beschreiben lassen. Ursächlich für bistabile und multi-inerte Zustände sind kooperative Wechselwirkungen der SCO-aktiven Einheiten. In der Kristallpackung von **FeB** speziell existiert innerhalb der *ac*-Ebene ein Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen, dessen Stärke sich im HS- und LS-Zustand zwar unterscheidet, dessen Topologie aber erhalten bleibt. Hier kommt dem Anion Tetraphenylborat eine bedeutsame Rolle zu, da es den passenden Abstand von Donor- und Akzeptoratomen intermolekularer Kontakte gewährleistet. Gleichzeitig ist der Übergang zwischen HS und LS nicht mit einer kristallographischen Phasenänderung verbunden – der Spinübergang verläuft kristallographisch konservativ. Diese Tatsache eröffnet einen reversiblen Verlauf, sodass Temperaturerhöhung multi-inerte Zustände zurücksetzen und wiederholtes Abkühlen mit einer anderen Geschwindigkeit einen neuen Zustand einstellen kann.

Das zweite und dritte Manuskript setzen den Fokus auf Eisen(II)-Komplexe der Stöchiometrie **[Fe(L^x)₂]** (L^x: mono-anionischer Dreizahnligand mit Chinolin-Motiv und variablem Rückgrat *x* für die Feinstellung des SCO-Verhaltens). Im Unterschied zu **FeB** setzt sich die gesamte Kristallpackung aus dem neutralen SCO-Komplex selbst zusammen, sodass Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aus *unverdünnten* Kristallpackungen abgeleitet werden können.

Zunächst (zweites Manuskript) erfolgte am Ligandrückgrat eine Variation zwischen CH₃- und CF₃-Gruppen, was sich qualitativ in drei unterschiedlichen SCO-Profilen äußert. Der Übergang von dynamischem SCO für **[Fe(L¹)₂]** ($T_{\text{TIESST}} = 97 \text{ K}$; $T_{\frac{1}{2}\uparrow} = 124 \text{ K}$) zu abruptem SCO mit Hysterese für **[Fe(L²)₂]** ($T_{\frac{1}{2}\downarrow\uparrow} = 132/137 \text{ K}$) hin zu kontinuierlichem SCO für **[Fe(L³)₂]** ($T_{\frac{1}{2}} = 280 \text{ K}$) zeigt eine Abnahme der Kooperativität an. Während **[Fe(L¹)₂]** und **[Fe(L²)₂]** isostrukturell sind, kommt es bei **[Fe(L³)₂]** zu einer veränderten Kristallsymmetrie, sodass sich infolge eines erhöhten Abstands der Komplexmoleküle die Kooperativität reduziert. Anstelle von C–X⋯π-Kontakten (X = H oder F) treten π⋯π-Wechselwirkungen auf, die das supramolekulare Motiv von einer Kettenstruktur zu einer zickzackförmigen Anordnung der Moleküle hinbewegt. Zudem erfolgt eine Stabilisierung des LS-Zustands, da sich $T_{\frac{1}{2}}$ in Richtung Raumtemperatur verschiebt.

So bedingt der zunehmende Austausch von CH₃- mit CF₃-Substituenten nicht nur die Transformation des kooperativen Regimes, sondern ist auch mit der Veränderung der intrinsischen elektronischen Struktur (Ligandenfeld) verbunden.

Im dritten Manuskript wird die Komplexfamilie **[Fe(L^x)₂]** um fünf weitere Mitglieder ergänzt, wobei die Substitution am Ligandrückgrat nun zwischen –CH₃-, –C₆H₅- und –OCH₂CH₃-Gruppen variiert. **[Fe(L⁴)₂]** (abrupt ohne Hysterese; $T_{1/2} = 219$ K) und **[Fe(L⁸)₂]** (graduell; $T_{1/2} = 246$ K) zeigen einen vollständigen SCO, **[Fe(L⁵)₂]** dagegen verbleibt über den gesamten Temperaturbereich im HS-Zustand. Im Gegensatz dazu findet sich für **[Fe(L⁶)₂]** und **[Fe(L⁷)₂]** ein unvollständiger Verlauf, mit entweder einem kleinen LS-Anteil unter 126 K (**[Fe(L⁷)₂]**) oder einer dominanten LS-Spezies bereits um Raumtemperatur (**[Fe(L⁶)₂]**). Des Weiteren zeigte sich eine Entkopplung des magnetischen Übergangs von ausgeprägten Strukturänderungen bei **[Fe(L⁴)₂]** und **[Fe(L⁸)₂]**, sodass auch hier ein kristallographisch konservativer SCO stattfindet.

Die entsprechenden Singulett- und Quintett-Zustände der gesamten Komplexfamilie **[Fe(L^x)₂]** ($x = 1-8$) wurden mit ⁵⁷Fe-MÖßBAUER-Spektroskopie näher beleuchtet.

Summary

Spin crossover (SCO) is a fascinating phenomenon of switchable molecules and refers to the transition between two electronic configurations in certain 3d transition metal complexes (**1**/HS: high-spin \rightleftharpoons **0**/LS: low-spin).

This thesis comprises three manuscripts that explore SCO in complexes of di- and trivalent iron. The studies are guided by two interrelated questions: (i) How can synthetic ligand modifications be used to target the narrow energy window required for thermal SCO? (ii) How does the molecular motif translate into the macroscopic properties of crystalline materials? It is well established in crystal chemistry that even subtle variations in molecular structure can lead to substantial changes in supramolecular assembly. Similarly, predicting how structural details affect SCO behaviour remains challenging. This work contributes to understanding the cooperative interactions within crystalline SCO materials, focusing on structure-property relationships in the context of SCO and the coordination chemistry of meridional-coordinate *NN'O* ligands with iron(+II/+III). Analytical techniques employed include SQUID magnetometry, single-crystal X-ray diffraction, and ^{57}Fe MÖSSBAUER spectroscopy.

The first manuscript sheds light on the magnetic properties of the iron(III) compound $\{\text{FeL}_2[\text{B}(\text{Ph})_4]\} \equiv \text{FeB}$ (L: mono-anionic tridentate ligand with imidazole motif). Within the temperature window of $T_{\frac{1}{2}\uparrow} \approx 75\text{--}110\text{ K}$, **FeB** exhibits molecular bistability, such that either the high-spin or low-spin state is stabilized depending on the direction of the temperature change. Across the approximately 35 K-wide hysteresis loop, a digital system state (**1**/HS oder **0**/LS) can be set. Remarkably, the transition HS \rightarrow LS is accompanied by kinetic effects – an unusual observation as SCO in iron(III) typically involves minimal intramolecular structural change in comparison to iron(II) complexes. Moreover, **FeB** allows not only digital switching but also access to analog states. Here, the BOLTZMANN character of molecular SCO (*e. g.*, in solution) is transferred from the temperature domain to the domain of the temperature gradient. This results in arbitrary mixtures of HS and LS below a critical temperature (multi-inert states: HS \rightarrow LS relaxation becomes kinetically inert at $T_{\text{crit}} = 50\text{ K}$). Accordingly, the macroscopic system state is not determined by absolute temperature, but rather by the rate at which this temperature is reached. Hence, the system no longer has a binary limit between **1** and **0**, but stationary states form a continuous spectrum that is solely dependent on the cooling rate.

Bistable and multi-inert states originate from cooperative interactions of the SCO-active units in the crystal packing. Within the *ac* plane, there is a two-dimensional network of hydrogen bonds. Although the strength differs among the HS and LS states, the topology is essentially unchanged. The tetraphenylborate anion plays a key role by ensuring optimal intermolecular contact distances. The transition between HS and LS is not associated with a crystallographic phase change – *i.e.*, the spin transition is crystallographically conservative and fully reversible. Heating resets the system, allowing a new state to be set *via* a different cooling rate.

The second and third manuscript deal with iron(II) complexes **[Fe(L^x)₂]** (L^x: mono-anionic tridentate ligand with quinoline motif and variable backbone *x* for fine-tuning of SCO properties). Unlike **FeB**, the crystal packing of **[Fe(L^x)₂]** consists merely of the neutral SCO complex, so that structure-property relationships can be derived from *undiluted* crystal packings.

The second manuscript concerns the variation of CH₃ and CF₃ groups in the ligand backbone which is qualitatively reflected in three different SCO profiles. The transition from dynamic SCO for **[Fe(L¹)₂]** (*T*_{TIESST} = 97 K; *T*_{½↑} = 124 K) to abrupt SCO with hysteresis for **[Fe(L²)₂]** (*T*_{½↓↑} = 132/137 K) to continuous SCO for **[Fe(L³)₂]** (*T*_½ = 280 K) indicates a decrease in cooperativity. While **[Fe(L¹)₂]** and **[Fe(L²)₂]** are isostructural, **[Fe(L³)₂]** undergoes a change in crystal symmetry, so that the cooperativity is reduced due to an increased distance between the complex molecules. Instead of C–X⋯π contacts (X = H or F) there are π⋯π interactions, altering the supramolecular motif from a chain structure to a zigzag arrangement. In addition, the LS state is stabilised, as indicated by the shift of *T*_½ towards room temperature. Thus, not only is the cooperative regime transformed by the exchange of CH₃ with CF₃, but also the intrinsic electronic structure (ligand field) will change.

In the third manuscript, the complex family **[Fe(L^x)₂]** is extended by five members, with –CH₃, –C₆H₅ and –OCH₂CH₃ substituted ligand backbone. **[Fe(L⁴)₂]** (abrupt without hysteresis; *T*_½ = 219 K) and **[Fe(L⁸)₂]** (gradual; *T*_½ = 246 K) undergo a complete SCO, whereas **[Fe(L⁵)₂]** remains in the HS state over the entire temperature range. In contrast, **[Fe(L⁶)₂]** and **[Fe(L⁷)₂]** show an incomplete transition, with either a small LS fraction below 126 K (**[Fe(L⁷)₂]**) or a dominant LS species already around room temperature (**[Fe(L⁶)₂]**). Furthermore, the magnetic transition in **[Fe(L⁴)₂]** and **[Fe(L⁸)₂]** is decoupled from pronounced structural changes, so that there is also a crystallographically conservative SCO.

The full complex series **[Fe(L^x)₂]** (*x* = 1–8) was further characterised by ⁵⁷Fe MÖSSBAUER spectroscopy to distinguish between singlet (LS) and quintet (HS) spin states.

1 Einleitung

„There’s plenty of room at the bottom.”

RICHARD FEYNMAN (1959)^[1]

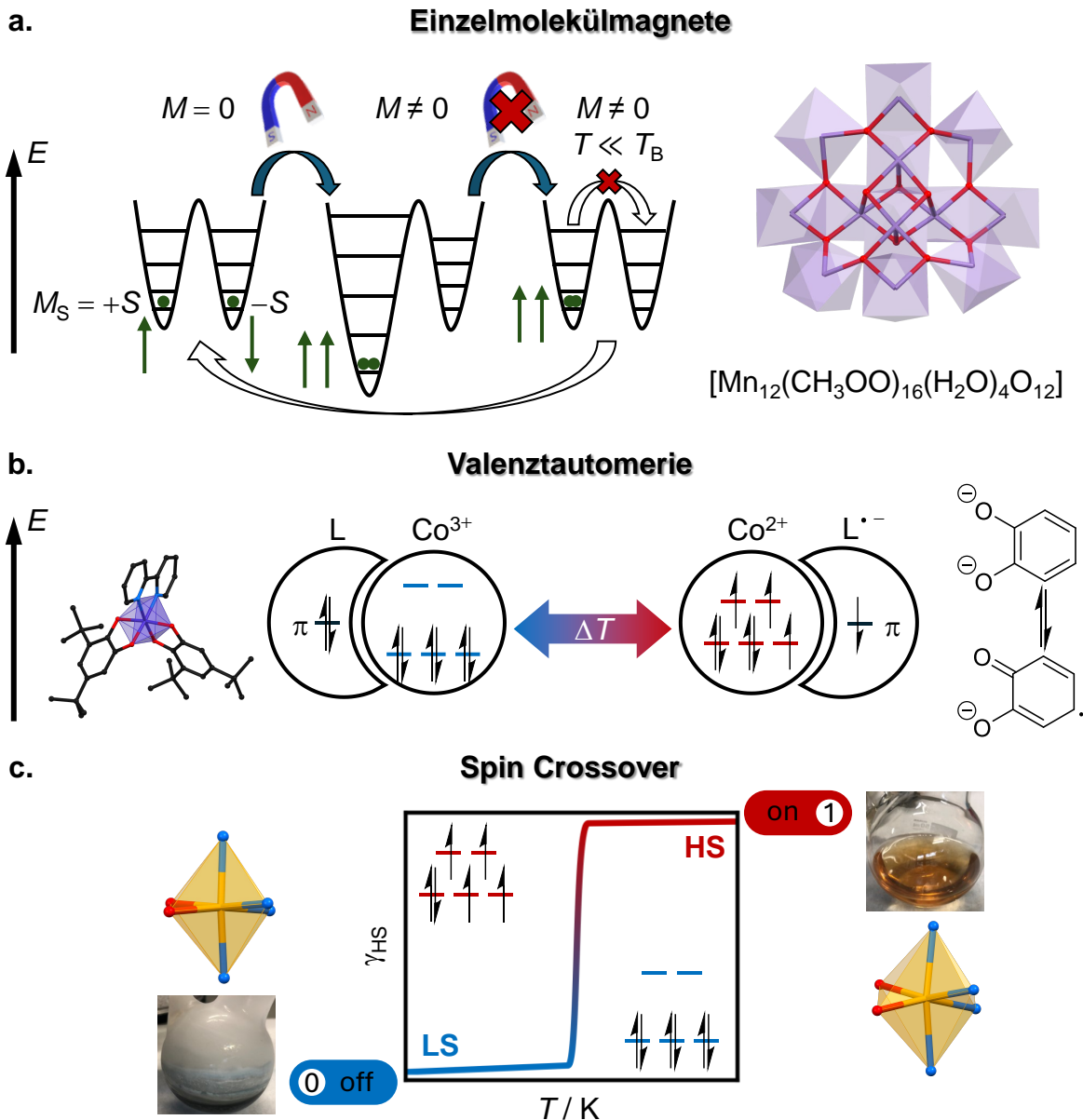
1.1 Schaltbare magnetische Moleküle

Materialwissenschaft präsentiert sich als interdisziplinäres Forschungsfeld, welches sich vor allem mit der Funktion und dem Aufbau von Materialien auseinandersetzt. Die Chemie erweist sich hierbei als entscheidender Schlüssel, um den Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften offenzulegen. Das gewünschte makroskopische Erscheinungsbild kann nur entstehen, wenn die mikroskopische Struktur (eine inhärente Eigenschaft) dies auch gestattet. Es ist jedoch nicht nur das einzelne Molekül, sondern vielmehr die Kooperativität^[2] des molekularen Ensembles (die Wechselwirkung aller Moleküle untereinander im Festkörper), die das zu beobachtende Materialverhalten aufprägt.

Am Beispiel magnetischer Moleküle wird deutlich, inwieweit der mikroskopischen (elektronischen) Struktur eine funktionale Rolle zukommt: Magnetische Moleküle weisen per Definition ein intrinsisches und stabiles Nettospinmoment auf.^[4] Wenn die Elektronenspins selektiv gesteuert werden können, so kann das nach außen hin ablesbare Verhalten kontrolliert und genutzt werden. In der Sprache der Informationsverarbeitung bedeutet dies, dass in Analogie zu Silizium-basierter Elektronik die gequantelte Information magnetischer Moleküle (*spin up*: **1** oder *spin down*: **0**) als Informationsspeicher und -schalter dienen kann.^[5] Dies ist Gegenstand der Spintronik, welche darauf abzielt durch Manipulation des Elektronenspins ein (alternatives) Informationsträgersignal zu erhalten.

ⁱ Kooperativität kann auf viele Bereiche der Chemie angewendet werden und ist ein phänomenologischer Begriff im Kontext der (supra)molekularen Selbsterkennung. Kooperativität beschreibt die Beobachtung, dass ein Zusammenschluss individueller Baueinheiten als Ganzes anders in Erscheinung tritt, als aus dem Verhalten der isolierten Bestandteile zu vermuten ist. Frei nach ARISTOTELES lautet der Grundsatz: „Das Ganze ist mehr als die Summe seiner Teile.“^[3] Es kann daher sein, dass der Beitrag aller Moleküle zu *positiver* oder auch *negativer* Kooperativität führt. Einzelne Effekte können sich *addieren* oder *aufheben*, siehe z. B. (Anti)ferromagnetismus.

Eine Übersicht zu ausgewählten Systemen des molekularen Magnetismus findet sich nachfolgend in Abb. 1.1.



Der molekulare Magnetismus umfasst Materialklassen, deren Eigenschaften durch das magnetische Moment ungepaarter Elektronen charakterisiert wird.^[12] Hierzu zählen unter anderem organische Radikale^[13] und Einzelmolekülmagnete^[6,7,14] (Abb. 1.1a). Darüber hinaus gibt es molekular-magnetische Materialien, die auf (trans)lokalen Elektronentransferprozessen wie z. B. Valenztautomerie^[9,10,15] (Abb. 1.1b) oder Spin Crossover^[11] (Abb. 1.1c) basieren.

Diese ausgewählten Phänomene betreffen die selektive Steuerung des molekularen Ensembles und die Kontrolle elektronischer Eigenschaften.^[16] Um das Interesse dieser grundlegenden Fragestellungen hin zur Anwendung bewegen zu können, müssen zwei Voraussetzungen erfüllt werden: (i) Die Verknüpfung veränderter (mikroskopischer) elektronischer Eigenschaften mit einer (makroskopischen) Auslesemöglichkeit. (ii) Das System muss innerhalb gewisser Grenzen – möglichst um Raumtemperatur – molekulare Bistabilität zeigen. In anderen Worten ausgedrückt, ist die Voraussetzung, dass sich zwei unterschiedliche Zustände (un)abhängig ansteuern und voneinander unterscheiden lassen.ⁱ

*
**

Spin-Crossover-Systeme können diese Kriterien in anschaulicher Weise erfüllen: Spin Crossover bezeichnet eine Änderung des Spinzustands (ΔS) als Reaktion auf das *Einspeisen* eines externen physikalischen Stimulus, wie zum Beispiel einer Temperaturänderung (ΔT). Mit dem Wechsel des elektronischen Zustands ist phänomenologisch eine Reihe an messbaren und sichtbaren Unterschieden physikalischer Eigenschaften verbunden (z. B. Farbigkeit; siehe Abb. 1.1c). Die neu geschriebene Information spiegelt sich somit in veränderten Eingangs- und Ausgangszuständen wider ($\Delta T \rightarrow \Delta S$). Spin Crossover ist *per se* ein molekulares Phänomen, dessen theoretische Interpretation Ursprünge in der Entwicklung der Ligandenfeldtheorie hat.

Nach einer Diskussion der ligandenfeldtheoretischen Aspekte erfolgt eine Gegenüberstellung realer SCO-Systeme mit Bezug auf die Entwicklung geeigneter Liganden und möglicher Anwendungskonzepte.

ⁱ Zu Auslesemöglichkeiten und molekularer Bistabilität siehe Seiten 27ff.

1.2 Mikroskopische Ursprünge des Spin Crossovers

1.2.1 Zur Bindungssituation in Übergangsmetallkomplexen der 3d-Reihe

a. Entwicklung und Hintergründe

Ein Metallkomplex ist eine Koordinationseinheit (Abb. 1.2), bestehend aus einem oder mehreren LEWIS-sauren Zentralteilchen (Metallion) und mindestens einem LEWIS-basischen Donor (Ligand).ⁱ



Abb. 1.2 | LEWIS-Säure-Base-Addukt. | Ein freies Elektronenpaar am Liganden tritt mit einem x-fach geladenen Metallion in Wechselwirkung. Der Pfeil kann als dative oder koordinative Bindung verstanden werden. Mit dem gestrichelten Pfeil soll ausgedrückt werden, dass dem chemischen Bindungscharakter nicht zwingend eine „Einseitigkeit“ zukommt (d. h. beide Bindungspartner liefern Elektronendichte zur chemischen Bindung).^[18]

Eine Beschreibung der elektronischen Struktur (Bindungssituation) innerhalb solcher LEWIS-Säure-Base-Paare von Übergangsmetallen gelingt im Rahmen der Ligandenfeldtheorie (LFT). Die Entwicklung der LFT selbst motivierte sich wohl aus der Tatsache heraus, dass optische und magnetische Eigenschaften der Übergangsmetallkomplexe bis in das erste Drittel des 20. Jahrhunderts meist unzureichend und nie umfassend von einer einzigen Theorie erklärt werden konnten. Die Pioniere der Ligandenfeldtheorie sahen sich der Herausforderung gegenübergestellt, mit ihrer neuen Theorie der damaligen Fachgemeinschaft Argumente darzubieten, weshalb Komplexverbindungen keine *rein kovalenten* Gebilde darstellen – und damit der ab den 1930er Jahren dominanten Lehrmeinung nach LINUS PAULING^[19] entgegenzutreten.

ⁱ Ein spannender Überblick zur historischen Entwicklung über das Komplexverständnis im Allgemeinen und zur Bindungssituation im Speziellen findet sich in den angegebenen Referenzen.^[17]

Inspiziert von den experimentellen Arbeiten um MARTIN LINHARD, die das optische Verhalten von komplexen Ionen behandeln,^[20] nahm sich die Frankfurter Schule um HERMANN HARTMANNⁱ ab Mitte der 1940er Jahre der theoretischen Beschreibung dieser Absorptionseigenschaften an. Die ab 1951 veröffentlichten Werke zum „Feld der Liganden“^[22] erinnern an die Kristallfeldtheorie^[23] (KFT) von HANS BETHE aus dem Jahr 1929.

Sowohl die KFT wie auch die LFT gehen der Frage nach, in welcher Art und Weise sich ein *elektrostatisches Feld* auf die elektronischen Zustände eines Ions der d-Reihe auswirkt. Beiden Ansätzen gemein ist eine explizite Betrachtung der d-Funktionen des Zentralions, während die chemische Umgebung des Zentralions als ein elektrisches Feld im Sinne einer diffusen Elektronenwolke angenähert wird. Vermutlich wegen dieser ähnlichen Denkansätze findet sich daher in manchen Literaturstellen eine synonyme Verwendung, wobei HARTMANN auch ausdrücklich die Unterschiede betont.^[24]

Mittels der KFT konnte der elektronische Grundzustand analysiert werden, um beispielsweise magnetische Eigenschaften zu interpretieren.^[25] Dagegen zielt die LFT auf die vollständige theoretische Analyse optischer Spektren ab, was notwendigerweise die Berücksichtigung angeregter Zustände verlangt.^[26]ⁱⁱ In diesem Modell werden konkrete Größen (empirische Parameter) wie Abstände, Ladungen, Dipolmomente und Polarisierbarkeiten berücksichtigt und das Kristallfeld zum Ligandenfeld hin erweitert.^[24] Obwohl kovalente Beiträge nicht auszuschließen sind und damit ebenfalls eine explizite Behandlung Ligand-lokalisierter Elektronen naheliegt, waren diese aufgrund der getroffenen Annahmen zunächst nicht weiter einbezogen worden.

Vermutlich unabhängig^[17a,17f] diskutierte LESLIE E. ORGEL 1952 ebenfalls den Einfluss von Kristallfeldern auf die Eigenschaften der Übergangsmetallionen.^[28] Er stellte dabei nicht nur das elektrostatische und kovalente Modell gegenüber, sondern erörterte die Möglichkeit der Überlappung von Metall- und Ligand-Orbitalen – ein bedeutsamer Einwand, da die Berücksichtigung kovalenter Beiträge die weitere Entwicklung der LFT maßgebend prägen sollte

ⁱ Man könnte einen Zusammenhang zwischen HARTMANNs Ablehnung des nationalsozialistischen Regimes und seiner Reputation wissenschaftlicher Aktivitäten nach Kriegsende herstellen.^[21]

ⁱⁱ H. BETHE selbst beschäftigte sich mit der Theorie der Term aufspaltung. Die Anwendung dieser Ideen zur Interpretation magnetischer Eigenschaften erfolgte u. a. durch PENNEY & SCHLAPP^[25a-c] sowie J. H. VAN VLECK.^[25d,25e] Gemeinsam mit FINKELSTEIN übertrug VAN VLECK das Konzept ebenfalls auf die Spektroskopie des Chromalauns^[27] – schon vor HARTMANNs Publikationen der *erweiterten* Kristallfeldtheorie (der Ligandenfeldtheorie). Deshalb wird VAN VLECK in manchen Literaturstellen die Ligandenfeldtheorie zugeschrieben. Dieser Begriff wurde aber von HARTMANN geprägt, der anfänglich noch gar keine Kenntnis von VAN VLECKs Arbeiten hatte.^[24]

(siehe folgende Abschnitte).^[29] Wie HARTMANN später resümiert, war sinngemäß „die Wiedereinführung der Valenzelektronen der Liganden der nächste Schritt innerhalb der systematischen Quantenchemie“.^[24]

Nachdem aus dem Frankfurter Institut eine komplextheoretische Welle losgebrochen war, folgten Beiträge zahlreicher Wissenschaftler,^[30] insbesondere aus Dänemark,^[31] Japan^[32] und England.^[33] Phänomenologische Beschreibungen aus Experimenten (vor allem aus der optischen Spektroskopie) konnten das theoretische Modell weiter verfeinern, sodass sich die Ligandenfeldtheorie spätestens ab Mitte der 1950er Jahre als eigenständige Modelltheorie zum Verhalten der Metallkomplexe etablierte.

Deshalb kann die Ligandenfeldtheorie unter diesen Gesichtspunkten als eine semi-empirische, parametrisierte Fassung der Kristallfeldtheorie definiert werden. Dies bedeutet, dass das elektrostatische Modell zusätzlich um kovalente Beiträge ergänzt wird, die sich aus Überlegungen der Molekülorbital-Theorie (MO-Theorie) ergeben. Die LFT ist jedoch von der reinen MO-Theorie für Komplexe abzugrenzen, deren theoretische Grundlagen bereits (unabhängig) ab den 1930er Jahren gelegt wurden.^[34]

Experimentell erhaltene Größen werden in quantenmechanische Rechnungen eingespeist, um eine globale, Symmetrie-adaptierte Beschreibung des Komplexions zu liefern. Weitere Entwicklungen wie das *angular-overlap*-Modell^[35] versuchen diese *globalen* Größen zu entflechten und aus der Bindung des Metallions zu einzelnen Ligandfragmenten *lokale* Parameter zu erhalten, die sich wiederum auf verwandte (Teil)systeme übertragen lassen sollen. Mit *ab-initio*-Ansätzen^[36] kann die Notwendigkeit experimenteller Daten umgangen werden, wobei allerdings wieder eine Übersetzung der Resultate in *lokale* Parameter stattfindet. Mit zunehmender Parametrisierung – d.h. beim Versuch ein allgemeingültigeres Modell zu kreieren – nimmt jedoch die chemische Anschaulichkeit ab. Aus diesem Grund wird auf die quantenmechanischen Details in diesem Rahmen nicht weiter eingegangen.

ORGEL versteht die Ligandenfeldtheorie als einen hybriden Denkansatz, der voneinander unabhängige, aber komplementäre Mechanismen miteinander vereint.^[37] Diese Ideen sollen im Folgenden qualitativ erörtert werden.ⁱ

ⁱ Da die Systeme in Kapitel 3–5 sechsfach koordiniertes Eisen(II) bzw. Eisen(III) behandeln, wird im Folgenden nur der Fall oktaedrischer Symmetrie (O_h) für ein d^6 -konfiguriertes Ion betrachtet. Die detaillierte Diskussion für Ligandenfelder anderer Symmetrie (z. B. T_d oder D_{4h}) und anderen Konfigurationen findet sich in der Literatur.

b. Elektrostatischer Ansatz: Kristallfeldtheorie

Die Kristallfeldtheorie beschreibt auf Basis gruppentheoretischer Symmetrieargumente, wie die Entartung der d-Orbitale in bestimmten Umgebungen (lokale Mikrosymmetrie) aufgehoben wird.^[23] Die wesentlichen Ergebnisse der KFT können qualitativ plausibilisiert werden, ohne auf mathematische Formalismen der Gruppentheorie zurückgreifen zu müssen: Um im Kontext der Komplexchemie zu bleiben, wird die Vorstellung des Kristallfelds auf ein elektrostatisches Komplexfeld – das Ligandenfeld – übertragen.^[17a]

Das Zusammenspiel von d-Übergangsmetallionen und Liganden hat abstoßende bzw. anziehende Wechselwirkungen zur Folge, da lokale elektrische Felder eine energetische Aufspaltung der miteinander wirkenden Komponenten verantworten. Das Einbringen des freien Ions in eine isotrope, elektrostatische Umgebung führt zunächst zu abstoßenden Kräften, sodass die d-Elektronen eine energetische Anhebung um den Betrag ϵ_0 erfahren (Abb. 1.3).

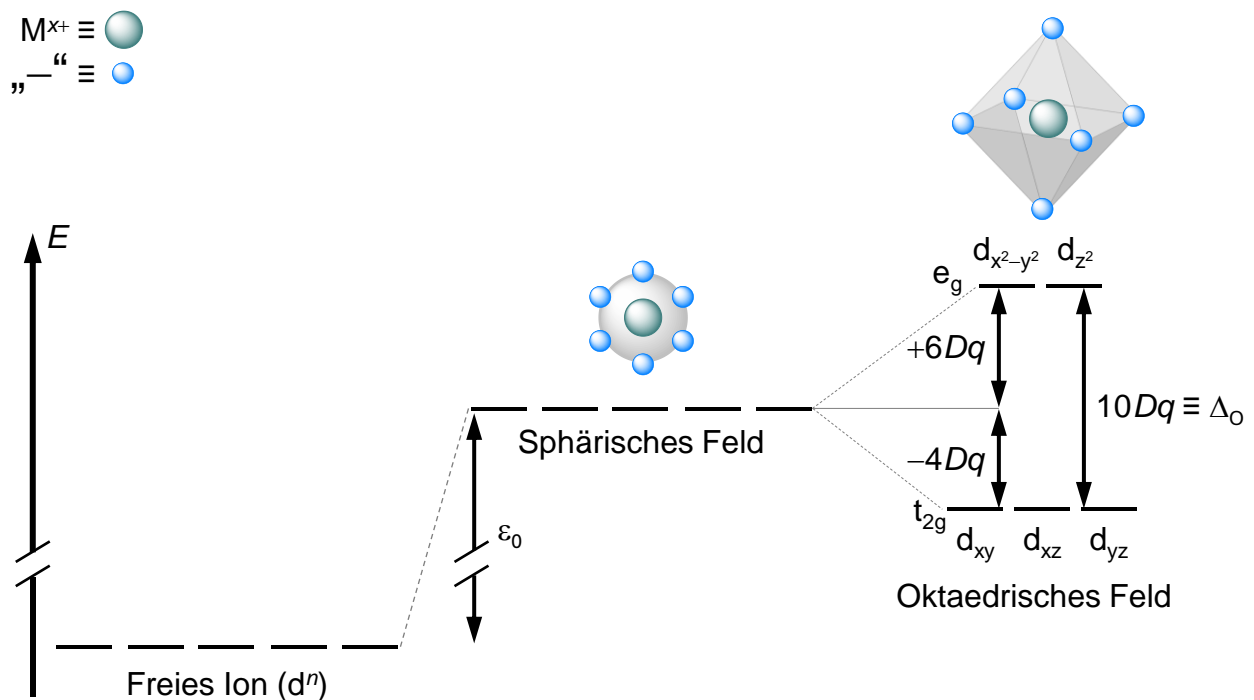


Abb. 1.3 | Schematische Darstellung der Kristallfeldaufspaltung. | Im sphärischen Ligandenfeld erfahren die d-Orbitale eines d^n -konfigurierten Ions (M^{x+}) relativ zum freien Ion eine energetische Anhebung um den Betrag ε_0 . In idealer oktaedrischer Umgebung kommt es gemäß dem Schwerpunktsatz zur Aufhebung der Entartung (des sphärischen Felds) um die Größenordnung $10Dq \equiv \Delta_0$. Die unterbrochene Energieachse soll den absoluten Unterschied zwischen ε_0 und Δ_0 andeuten ($\varepsilon_0 \approx 20\text{--}40\text{ eV}$; $\Delta_0 \approx 1\text{--}3\text{ eV}$).^[17b] | Liganden werden als negative Punktladung (blaue Kugeln) angenommen. Die grünliche Kugel repräsentiert das positiv geladene Metallzentrum.

Wie im freien Ion bleibt im sphärischen Ligandenfeld die fünffache Entartung weiterhin erhalten, da Kugelsymmetrie nicht die Winkelabhängigkeit der d-Funktionen beeinflusst. Die Richtungsabhängigkeiten der d-Funktionen werden hingegen bei einer oktaedrischen Ladungsverteilung relevant, infolgedessen das lokal am Metallzentrum konzentrierte Feld die Energie der d-Elektronen relativ zur sphärischen Umgebung verändert (Abb. 1.3).

Dies kann qualitativ aus der d-Orbitalgestalt abgeleitet werden: Die Funktionen, welche das $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbital beschreiben, ergeben die höchste Elektronendichte in Richtung einer oktaedrischen Punktladungsverteilung und sind infolgedessen energetisch weniger begünstigt ($\epsilon_0 + 6Dq$). Dagegen ist der abstoßende Beitrag für d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Elektronen geringer ($\epsilon_0 - 4Dq$). Relativ zum kugelsymmetrischen Ligandenfeld spalten die d-Orbitale in einen zweifach und einen dreifach entarten Orbitalsatz auf (e_g bzw. t_{2g} in O_h), wobei die Energiedifferenz $\Delta[E(e_g) - E(t_{2g})]$ durch den Feldstärkeparameter Dq ausgedrückt wird.

Im vorliegenden Oktaederfall beträgt der Abstand $10Dq$. Der Faktor D berücksichtigt die Winkelabhängigkeiten der d-Funktionen sowie symmetriebezogene Abstände und setzt sich in vereinfachter Form wie folgt zusammen (Gl. 1).^[17b,33b,36b,38]

$$10Dq \propto \frac{\bar{r}_d^4}{[d(M-L)]^n} \cdot q \Rightarrow 10Dq \propto [d(M-L)]^{-n} \quad \text{Gl. 1}$$

\bar{r}_d : Mittlerer Abstand d-Elektron vom Kern des Zentralions (mit Berücksichtigung der effektiven Kernladungszahl)

$d(M-L)$: Abstand zwischen Punktladung (Ligand) und Kern des Metallions

n : 5 (für Punktladungen) oder 6 (für Punktdipole)

q : Größe der Punktladung

Zwischen $10Dq$ und $d(M-L)$ existiert demnach ein steiler reziproker Zusammenhang. Eine Veränderung des Abstands zwischen Metallion und seiner Umgebung sollte deshalb eine empfindliche Antwort der Feldaufspaltung mit sich bringen (siehe Abschnitte zur Termüberschneidung).

Im Kontext der LFT wird $10Dq$ synonym zur oktaedrischen Ligandenfeldaufspaltung Δ_o gebraucht ($10Dq \equiv \Delta_o$). Dabei ist anzumerken, dass Dq streng nur im Rahmen der KFT definiert ist, d.h. für *Einelektronen*-Systeme ohne Wechselwirkung der Elektronen untereinander.^[31c] In der LFT wird dagegen der elektronischen Wechselwirkung in einer parametrisierten Form Rechnung getragen.

c. Elektron-Elektron-Wechselwirkungen

Die Kristallfeldtheorie setzt voraus, dass die Elektronen offener Schalen voneinander entkoppelt sind (Einelektronenzustand). Aus dieser Einelektronennäherung (Methode des starken Feldes) folgt, dass jedes Elektron individuell das Niveau der niedrigsten Energie besetzen wird. Damit ergibt sich in nullter Näherung für z.B. ein d^6 -konfiguriertes Eisen(II)-Ion unter Einhaltung des PAULI-Prinzips $t_{2g}^6 e_g^0$ (low-spin) als stabilste Ligandenfeldkonfiguration. Die zugehörige Elektronenkonfiguration des high-spin-Zustands ($t_{2g}^4 e_g^2$) kann mit dieser Vorstellung zunächst nur als angeregte Elektronenkonfiguration verstanden werden ($t_{2g}^6 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^4 e_g^2$). Unter der Annahme, dass magnetische Eigenschaften vom energetisch tiefstliegenden (Ligandenfeld)zustand bestimmt werden, versagt demnach der bisher diskutierte Ansatz, da sowohl stabile dia- wie auch paramagnetische oktaedrische Eisen(II)-Komplexe bekannt sind (Abb. 1.4).

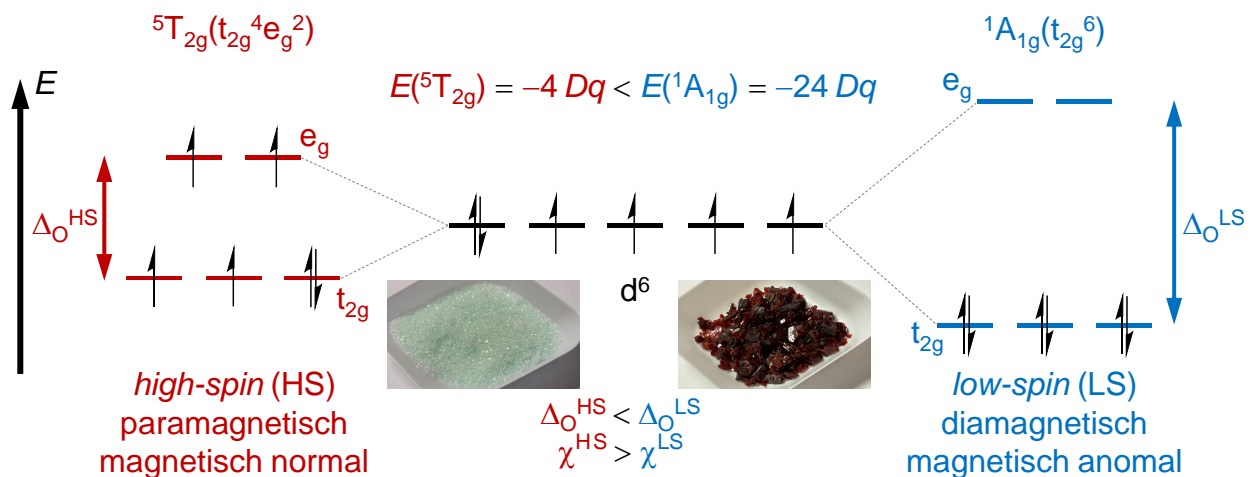


Abb. 1.4 | Grenzfälle der oktaedrischen Ligandenfeldaufspaltung eines d^6 -Ions. | Am Beispiel des MOHR'schen Salzes $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]$ (HS) und Natrium-Nitroprussid $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ (LS). | Der elektronische Zustand (Ligandenfeldkonfiguration $t_{2g}^x e_g^y$) ist eine Funktion der Ligandenfeldaufspaltung Δ_O , welche wiederum durch die chemische Umgebung (Liganden) bestimmt wird. | Es gilt $\Delta_O^{HS} < \Delta_O^{LS}$. High-spin- und low-spin-Verbindungen unterscheiden sich in der Zahl (un)gepaarter Elektronen und deshalb in ihren magnetischen Eigenschaften (HS: paramagnetisch; LS: diamagnetisch).

Ein signifikanter Beitrag von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen scheint deshalb plausibel, um eine Erklärung für die ebenfalls stabile $t_{2g}^4 e_g^2$ -Konfiguration als elektronischen Grundzustand zu liefern (Methode des schwachen Feldes). Zunächst sei das freie Ion betrachtet: Anstatt einzelne Elektronen durch ihre individuellen Quantenzahlen \vec{l} und \vec{s} zu charakterisieren, wird bei der Mehrelektronennäherung ein Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} und Gesamtspin \vec{S} gebildet.

Das zugehörige Termsymbol der Form ^{2S+1}L gibt dabei den elektronischen (Grund)zustand des freien Ions wieder.

Beim *Einschalten* eines (schwachen) Ligandenfelds von oktaedrischer Symmetrie kommt es zur Wechselwirkung des Mehrelektronensystems mit dem umgebenden elektrischen Feld. Das Termsystem des vormals freien Ions ändert sich, wodurch das Komplexion nun durch neue Folgeterme (Spaltterme) beschrieben wird ($^5T_{2g}$ bzw. $^1A_{1g}$; linke Seite in Abb. 1.5).^[17b] Im anderen Falle – der Eielektronennäherung – wird das Feld gegenüber der \vec{L} - \vec{S} -Kopplung als stark betrachtet. Daher kommt es zuerst zur Aufspaltung in einen zweifach- und einen dreifach entarteten Bahnzustand (t_{2g} bzw. e_g), bevor dann die intraelektronische Wechselwirkung berücksichtigt wird (rechte Seite in Abb. 1.5).

**

Während sich in der modernen Literatur die Notation nach MULLIKEN durchgesetzt hat, ist in älteren Aufsätzen häufig noch die BETHE-Notation zu lesen. Im Lehrbuch-Klassiker SCHLÄFER/GLIEMANN – *Einführung in die Ligandenfeldtheorie* ist eine Übersicht für die Bezeichnungen der Zustände gegeben (Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1 | Exkurs zur Notation nach MULLIKEN und BETHE sowie Termsymbolik-Notation.

Elektronische Zustände im Ligandenfeld werden in der irreduziblen Darstellung angegeben (hier nur für O_h inkl. Angabe des Entartungsgrads). | Die Details zur Ableitung liegen in gruppentheoretischen Formalismen versteckt und beschreiben das Verhalten der Zustände gegenüber Symmetrioperationen (Zusammenfassung in Symmetriegruppen). | Die BETHE-Notation gibt Mehrelektronenzustände fortlaufend in Γ_n an (Eielektronenzustände in γ_n). | MULLIKEN nutzt Buchstaben für den Entartungsgrad (X_γ ; $X = A$ für nicht-entartete eindimensionale Zustände; $X = E$ für zweifach entartete Zustände; $X = T$ für dreifach entartete Zustände). Der Index $\gamma = 1$ oder 2 hängt weiter mit der Symmetrie zusammen). Der Index g steht im Bezug zum Symmetriezentrum des Oktaeders. Eielektronenzustände werden in Kleinbuchstaben (x) angegeben.

Freies Ion	Bahnentartungsgrad	#	BETHE-Notation Γ_n	MULLIKEN-Notation X_γ	Bahnentartungsgrad
$S (L = 0)$	1	1	Γ_1	A_{1g}	1
$P (L = 1)$	3	1	Γ_4	T_{1g}	3
$D (L = 2)$	5	2	Γ_3, Γ_5	E_g, T_{2g}	2, 3
$F (L = 3)$	7	3	$\Gamma_2, \Gamma_4, \Gamma_5$	A_{2g}, T_{1g}, T_{2g}	1, 3, 3
$G (L = 4)$	9	4	$\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$	$A_{1g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}$	1, 2, 3, 3

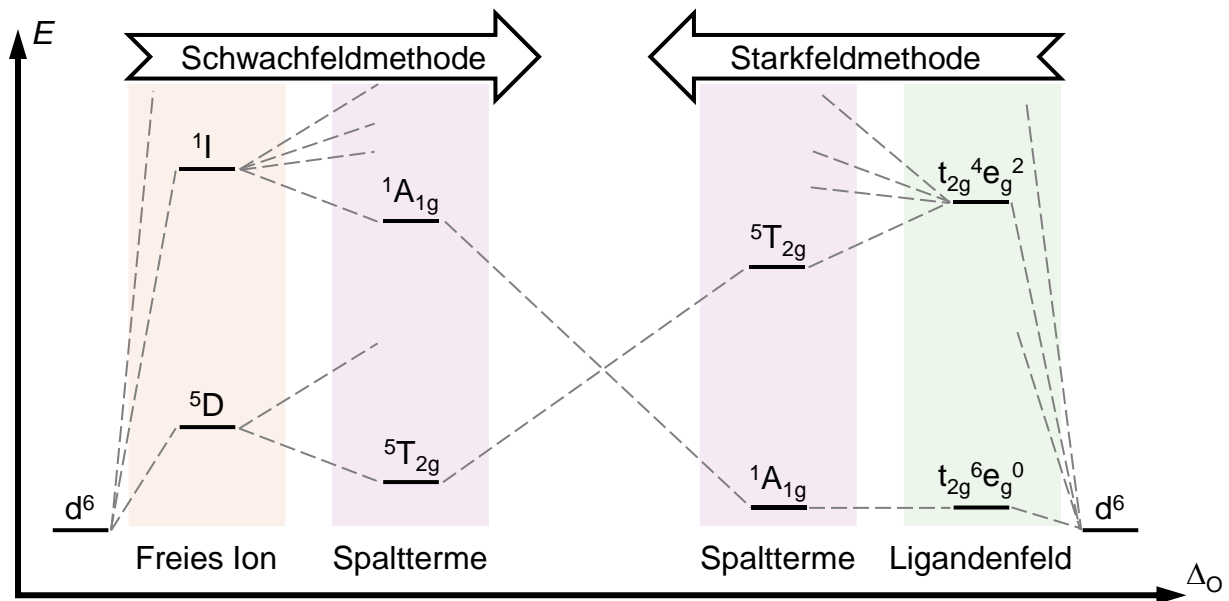


Abb. 1.5 | Schwachfeld- und Starkfeldansatz für ein d^6 -Ion in oktaedrischer Umgebung in starker Vereinfachung. Gezeigt sind nur die relevanten Singulett-/Quintett-Spalterterme bzw. Ligandenfeldkonfigurationen. Die relativen Energielagen wurden willkürlich zum Zwecke der Darstellung gewählt. | Die Kopplung der Quantenzahlen erfolgt hier für 3d-Elemente nach dem Schema der RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung. Die Zuordnung der Terme aus Ligandenfeldkonfigurationen sowie die Bestimmung der Spalterterme aus den Termen des freien Ions ist ein komplexes Unterfangen gruppentheoretischer Methoden. | Die Anzahl der Spalterterme wiederum hängt von der Bahndrehimpulsquantenzahl L und der Ligandenfeldsymmetrie ab, während die Energien der Spalterterme aus quantenmechanischen Störungsrechnungen erhalten werden können.

Das Korrelationsdiagramm zeigt, dass die beiden gegenläufigen Ansätze in erster Näherung ein qualitativ stimmiges Bild liefern. Für eine quantitative Übereinstimmung der beiden Grenzfälle müssten zunächst alle Spalterterme bestimmt werden, die aus den Ligandenfeldkonfigurationen $t_{2g}^x e_g^y$ bzw. Termen ^{2S+1}L des freien Ions hervorgehen. Im nächsten Schritt wäre dann die Tatsache zu berücksichtigen, dass Terme von gleicher Multiplizität und Symmetrie nicht überschneiden, sondern eine energetische Abstoßung erfahren (Term- bzw. Konfigurationswechselwirkung).^[17b] Demnach ist die Herangehensweise ein formales Kriterium.^[39]

Wie in Abb. 1.5 angedeutet, können Spalterterme der Schwach- und Starkfeldnäherung verknüpft werden. Daraus geht hervor, dass die energetische Lage der Spalterterme bzw. die zugehörige Ligandenfeldkonfiguration eine Funktion der Ligandenfeldstärke ist. Im konkreten Beispiel findet bei einer gewissen Ligandenfeldstärke eine Überschneidung zweier Terme statt, die sich in ihrer Multiplizität und Symmetrie unterscheiden. Dabei wird ein Spalterm ($^1A_{1g}$) beim Übergang vom schwachen zum starken Feld, der aus einem energetisch höher liegenden Term (1I) des freien Ions entstammt, zum Grundzustand im Komplexion. Umgekehrt verantwortet ein schwaches Ligandenfeld dessen Destabilisierung. In diesem Fall ist der Grundzustand von einem

Spaltterm (${}^5T_{2g}$) gekennzeichnet, der aus dem 5D -Grundzustand des freien Ions herrührt. Dieser Wechsel der Multiplizität ist bedeutsam für das magnetochemische Verhalten von Eisen(II)-Komplexen (siehe übernächster Abschnitt).

Mit dieser Argumentation gibt es nun eine Deutung zum Auftreten magnetisch (a)normaler Komplexe. Die Begriffe „magnetisch normal“ und „magnetisch anomal“ geben an, ob das gemessene magnetische Moment mit der Zahl ungepaarter Elektronen des freien Ions übereinstimmt oder nicht. Dies erfolgt unter der Annahme, dass die Spin-Bahn-Kopplung für 3d-Elemente (noch) vernachlässigbar ist und ein reiner *spin-only*-Paramagnetismus auftritt. Diese Näherung ist jedoch spätestens ab der 4d-Reihe nicht mehr gültig. Komplexe der schwereren Ionen sind wegen einer großen Feldaufspaltung in der Regel nur noch low-spin-konfiguriert.

*
**

Welcher Spinzustand erhalten wird, bestimmt im Wesentlichen die Bilanz zwischen Feldaufspaltung Δ_o und Spinpaarungsenergie Π . Die Faktoren, welche die Größe von Δ_o bedingen, werden im nächsten Abschnitt diskutiert. Bei der Spinpaarungsenergie dagegen sind die Einflüsse schwerer zu fassen; sie setzt sich aus dem negativen Beitrag der COULOMB-Abstoßung (Π_c) und dem positiven Beitrag der quantenmechanischen Austauschenergie (Π_A) der Elektronen untereinander zusammen.^[17b,33a]

In der magnetisch normalen Form (im Grundzustand) werden die verfügbaren Orbitale gemäß der zweiten HUND'schen Regel mit maximalem Gesamtspin S besetzt. Die resultierende Ligandenfeldkonfiguration $t_{2g}^4 e_g^2$ entspricht dem high-spin-Zustand ($S = 2$), bei welcher das System den energetischen Aufwand der e_g -Besetzung in Kauf nimmt, aber vom Beitrag der quantenmechanischen Austauschenergie in Π profitiert ($\Delta_o < \Pi$). Für schwache Felder ist demnach der dreifach entartete ${}^5T_{2g}$ -Term der Grundzustand.

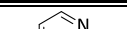
Dahingegen bedingt eine starke Aufspaltung des Ligandenfelds einen großen Wert von Δ_o , sodass ein minimaler Gesamtspin zu Lasten einer erhöhten Elektron-Elektron-Abstoßung resultiert ($\Delta_o > \Pi$). Die vollständige Besetzung des t_{2g} -Satzes entspricht dem einfach entarteten ${}^1A_{1g}$ -Term ($t_{2g}^6 e_g^0$). Für diesen Fall wird eine magnetisch anomale low-spin-Konfiguration ($S = 0$) beobachtet.

d. Notwendigkeit der Kovalenz

Aus der anorganischen Komplexspektroskopie (UV-Vis-Spektroskopie) leitete sich ab, dass die Farbvielfalt komplexer Ionen drastisch von deren chemischer Beschaffenheit abhängt. Demnach bewirken unterschiedliche Liganden beim gleichen Metallzentrum eine breite Variation der metallzentrierten Absorptionsbanden.ⁱ Eine Schlussfolgerung dieser Beobachtungen war die spektrochemische Reihe der Liganden.ⁱⁱ Sie ist rein empirisch abgeleitet und gibt den Trend an, bei welchen Liganden eine kurz- bzw. langwellige Lichtabsorption zu erwarten ist (Tabelle 1.2).^[43b] Daraus ergibt sich, dass die spektrochemische Reihe Liganden nach der Fähigkeit kategorisiert, eine starke bzw. schwache Feldaufspaltung zu verursachen.

Tabelle 1.2 | Ausschnitt der spektrochemischen Reihe der Liganden.^[17b,37]

Die hier gezeigte Reihung gibt den Trend an, der aus einer Vielzahl untersuchter Komplexverbindungen erhalten wurde. In komplexen Ionen oktaedrischer Symmetrie kann Δ_o mithilfe der Termdiagramme nach TANABE-SUGANO graphisch ermittelt werden.

Schwachfeldligand							Starkfeldligand				
I^-	$< Br^-$	$< Cl^-$	$< F^-$	$< OH^-$	$< H_2O$	$< NH_3$	$< $ 	$< NO_2^-$	$< CN^-$	$< CO$	
Abnahme						$\leftarrow \Delta_0 \rightarrow$	Zunahme				

Argumentative Schwierigkeiten ergeben sich, wenn mit den Überlegungen aus den vorherigen Abschnitten die spektrochemische Reihe erklärt werden soll. Intuitiv ist anzunehmen, dass geladene Liganden mit erhöhter Ladungsdichte auch stärker in Wechselwirkung mit den d-Elektronen treten können als z.B. ein Neutralligand. Jedoch können auch gewisse Neutralliganden eine beträchtliche Aufspaltung des Ligandenfelds bewirken. So ist die Feldaufspaltung in Kohlenmonoxid-haltigen Komplexen sehr groß, während bei den analogen Fluoridkomplexen deutlich kleinere Δ_o -Werte festgestellt werden.

ⁱ Die ersten Befunde hierzu waren spätestens ab 1913 die Absorptionsspektren Cobalt-haltiger Ammin-Komplexe; ein Jahr zuvor diskutierte ALFRED WERNER die Farbunterschiede bereits rein phänomenologisch.^[40] Viele Wissenschaftler waren in den folgenden Jahrzehnten bestrebt die Lichtabsorption der komplexen Ionen zu verstehen.^[41] Somit existierte ein fundiertes experimentelles Wissen bereits lange vor der Vorstellung eines Kristall- oder Ligandenfelds.^[42]

ⁱⁱ RYUTARO TSUCHIDA äußerte 1938 Hypothesen, inwieweit die elektronischen Übergänge der offenschaligen d-Systeme durch Liganden beeinflusst werden. Mit besonderem Augenmerk auf den sichtbaren Bereich des Spektrums reihte er u. a. NH_3 , H_2O , F^- , Cl^- , Br^- und I^- nach einer absteigenden Blauverschiebung. Diese empirische Anordnung wurde von ihm spektrochemische Reihe genannt.^[43]

Auch experimentelle Werte der Oktaederaufspaltung Δ_o , die nicht mit den berechneten Werten übereinstimmen, erhärteten den Verdacht, dass ein rein elektrostatisches Modell allein nicht der theoretischen Beschreibung von Übergangsmetallkomplexen genügt.^[44] Nach ORGEL ist eine quantitative Übereinstimmung im Rahmen des elektrostatischen Kristallfeldmodells sogar eher dem Zufall überlassen.^[37]ⁱ

Dieser Widerspruch kann aufgelöst werden, wenn den Ligandenelektronen eine explizite Beschreibung zukommt. Im Rahmen des MO-Modells wird der Überlappung elektronischer Komponenten des Metallzentrums und der Liganden Rechnung getragen und damit kann der elektrostatische Ligandenfeldansatz um einen kovalenten Beitrag ergänzt werden.

Metall- und Donoratome am Liganden können eine chemische Bindung ausbilden, wenn die Symmetrie einzelner Atomorbitale die Kombination zu einem neuen Molekülorbital zulässt. Abb. 1.6 zeigt das MO-Diagramm eines oktaedrischen σ -Komplexes, welches sich aus der Betrachtung der symmetrierelevanten Fragmentorbitale aufstellen lässt.

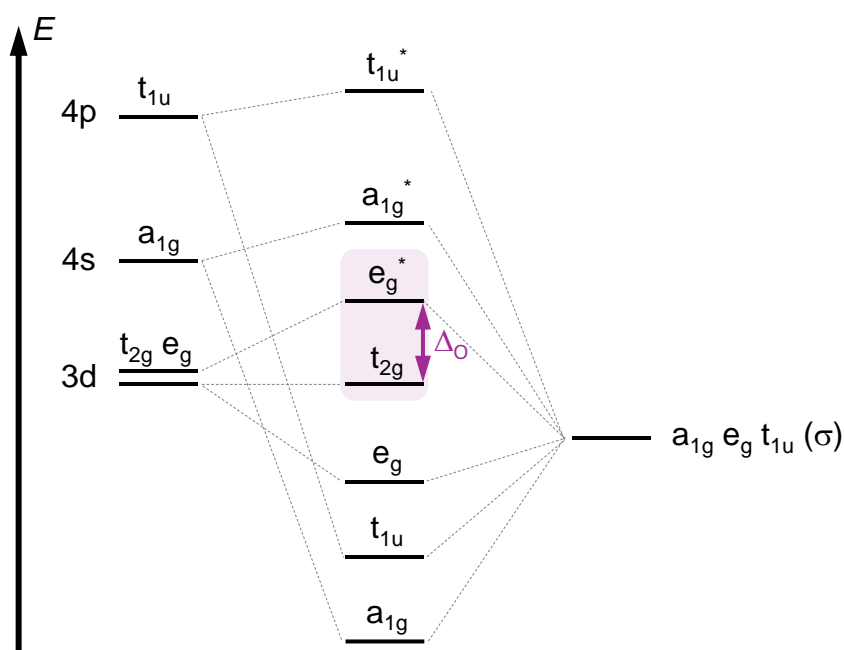


Abb. 1.6 | MO-Diagramm eines oktaedrischen σ -Komplexes ML_6 (mit sechs gleichwertigen Liganden L). | Die absolute energetische Lage beteiligter Orbitale sowie die genaue Orbitalabfolge der bindenden (a_{1g}, t_{1u}, e_g) und antibindenden (a_{1g}^{*}, t_{1u}^{*}) Molekülorbitale kann variieren. Das e_g^{*}-Orbital ist stets das erste antibindende Orbital.

ⁱ BETHE kommentierte dies bereits in der Originalarbeit: „Unsere Termberechnung ist demnach nicht exakt, da sie nicht nur die Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn vernachlässigt, obwohl diese von gleicher Größenordnung ist wie der Einfluss des Kristallfeldes, sondern sogar die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen außerhalb der abgeschlossenen Schalen. Trotzdem wollen wir sie [die Berechnung] zur Veranschaulichung der gruppentheoretisch bestimmten Aufspaltung weiter durchführen.“^[23]

Die zentrale Aussage im MO-Diagramm eines reinen σ -Komplexes ist, dass der metallzentrierte Satz der t_{2g} -Orbitale nicht an der chemischen Bindung teilnimmt (nicht-bindend). Des Weiteren ist das energetisch nächsthöhere e_g^* -Molekülorbital wiederum metallzentriert, nimmt allerdings nun antibindenden Charakter an. Im Gegensatz zur elektrostatischen Betrachtung liefert der Orbitalüberlapp nun eine Aussage über den nicht-, anti- oder nur bindenden Charakter der relevanten Orbitale.

Der energetische Abstand $\Delta[E(e_g^*) - E(t_{2g})]$ ist analog zur Kristallfeldaufspaltung aus dem elektrostatischen Ansatz, welcher von einer Orbitalwechselwirkung absieht ($10 Dq \equiv \Delta_o$). Obwohl sich beide Anschauungen in ihren Grundannahmen gänzlich unterscheiden, resultiert dennoch das gleiche entscheidende Kriterium: Wesentliche Eigenschaften der Übergangsmetallkomplexe stehen im Zusammenhang mit der Energiedifferenz der nicht mehr äquivalenten Orbitalsätze des Metallzentrums. Der klare Unterschied zum Kristallfeldansatz besteht darin, dass die d-Elektronen nicht mehr vollständig am Metallion lokalisiert sind und die Elektronen des Liganden nicht mehr als bloße Punktladungen angenähert werden.

In Abb. 1.6 wurden bisher nur σ -Funktionen am Liganden berücksichtigt, aus denen der nicht-bindende Charakter der t_{2g} -Orbitale hervorgeht. Besitzt ein Orbital am metallgebundenen Ligandatom allerdings π -Symmetrie, so tritt je nach Akzeptor- oder Donorverhalten eine (De)stabilisierung des t_{2g} -Niveaus auf. Die energetische Anhebung bzw. Absenkung bedingt daher eine Verkleinerung bzw. Vergrößerung der oktaedrischen Ligandenfeldaufspaltung (Abb. 1.7). Damit kann die Reihung der Liganden in Tabelle 1.2 durch das Bindungsverhalten des Liganden erklärt werden. Schwachfeldliganden zeichnen sich durch π -Donorverhalten aus (z. B. F^-), während Liganden mit typischen π -Akzeptorverhalten am anderen Ende der spektrochemischen Reihe stehen (z. B. CO).

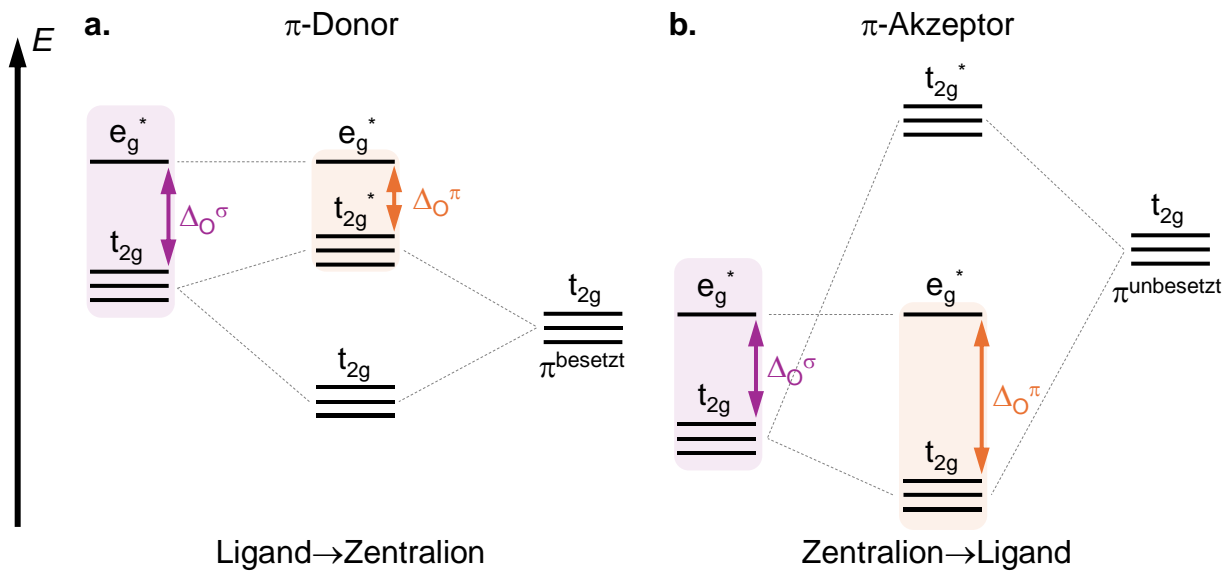


Abb. 1.7 | MO-Diagramm (Ausschnitt) eines π -Komplexes. | Die Anwesenheit von π -Donor- (a.) bzw. Akzeptoreffekten (b.) (de)stabilisiert das $t_{2g}^{(*)}$ -Orbital und es wird (anti)bindend. Als Folge verändert sich die Ligandenfeldaufspaltung. Solange keine π -Effekte auftreten, besitzt das t_{2g} -Orbital nicht-bindenden Charakter.

Die Existenz eines kovalenten Bindungsanteils leitete sich aus der detaillierten Interpretation der Absorptionsspektren ab.ⁱ Dabei stellte sich heraus, dass – anders wie ursprünglich angenommen – die innerelektronische Abstoßung ein veränderlicher Parameter ist.^[46] Gegenüber des freien Ions nimmt diese Größe für ein komplexiertes Ion ab. Zum Ausdruck kommt dies in den Werten des RACAH-Parametersⁱⁱ B und B^* , deren Quotient β ein semi-quantitatives Maß des kovalenten Bindungsanteils darstellt (Gl. 2).^[49]

$$\beta = \frac{B^*}{B} < 1 \quad \text{Gl. 2}$$

β : nephelauxetisches Verhältnis

B^* : RACAH-Parameter des komplexen Ions

B : RACAH-Parameter des freien Ions

Beim freien Ion ist $B = B^*$ und $\beta = 1$.

ⁱ Dies ist möglich für d⁵-Systeme, bei denen zwei elektronische, spin-verbotene Übergänge nicht von Δ_o , sondern einzig von der elektronischen Abstoßung abhängen (parallel zur x-Achse im TANABE-SUGANO-Diagramm). Im Komplex $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ist $\Delta E[{}^6\text{S}(A_{1g}) \rightarrow {}^4\text{G}(A_{1g}, E_g)]$ mit 24 900 und 25 150 cm⁻¹ kleiner als der Wert im freien Ion ($\Delta E[{}^6\text{S} \rightarrow {}^4\text{G}] \approx 26 800 \text{ cm}^{-1}$).^[45]

ⁱⁱ Die RACAH-Parameter A , B und C sind ein mathematischer Formalismus (Tensoralgebra) zur Beschreibung der innerelektronischen Abstoßung.^[47] A wird für eine bestimmte Elektronenkonfiguration dⁿ als konstant betrachtet.^[48] Weiterhin kann C durch geeignete Annahmen in B überführt werden ($C \cong 4B$),^[17b] sodass sich die Parametrisierung innerhalb der LFT und damit verbundene Diskussionen auf B reduzieren lassen.

Mit dem nephelauxetischen Verhältnis β kann die Tendenz eines Liganden zur Ausbildung einer kovalenten Bindung abgeschätzt werden. Je kleiner β ist, desto mehr geht der Bindungscharakter vom elektrostatischen ins kovalente Regime über (Tabelle 1.3).

Tabelle 1.3 | Nephelauxetische Reihe der Liganden.^[17b]

Je stärker der reduzierende Charakter und die Polarisierbarkeit des Liganden ist, desto kleiner wird β . Das Ausmaß der formalen Ladungsübertragung des Liganden zum Metallion bestimmt das nephelauxetische Verhältnis.^[50]

Abnahme			← Kovalenz →	Zunahme		
F ⁻	H ₂ O	NH ₃	H ₂ N—CH ₂ —NH ₂	Cl ⁻	CN ⁻	Br ⁻ I ⁻
Zunahme			← β →	Abnahme		

Der nephelauxetische (*wolkenerweiternde*) Effekt beschreibt zwei komplementäre Einflüsse, die aus der Wechselwirkung Metall-zu-Ligand hervorgehen.^[46,49] In Summe stellt sich ein vergrößerter Raumanspruch der d-Elektronen dar, sodass die Abstoßung der Elektronen untereinander geringer wird. Zum einen sorgt Ladungstransfer vom Liganden zum Metall für eine Abnahme der effektiven Kernladungszahl (z. B. σ -Übertrag in unbesetzte 4s- und 4p-Orbitale des Metallions).ⁱ Infolgedessen erfahren die d-Orbitale im komplexen Ion eine schwächere Kontraktion und deren radiale Ausdehnung nimmt zu (Zentralfeldkovalenz). Des Weiteren verursachen z. B. antibindende σ - oder π -Effekte eine ausgeprägtere Delokalisierung der beteiligten Elektronen (Symmetrie-beschränkte Kovalenz).

Kovalenz ist somit neben der elektrostatischen Wechselwirkung ein notwendiger Aspekt der Ligandenfeldtheorie. Nach JØRGENSEN ist es das Wechselspiel von σ - und π -Effekten, welches zusammen mit elektrostatischen COLOUMB-Beiträgen die Aufspaltung Δ_o bestimmt (Gl. 3).^[52]

$$\Delta_o \approx \text{Elektrostatik} + \sigma(\text{L} \rightarrow \text{M}) + \pi(\text{M} \rightarrow \text{L}) - \pi(\text{L} \rightarrow \text{M})$$

Gl. 3

ⁱ Die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte des 3d-Orbitals zeigt keine radialen Knoten, d. h. es gibt keine Nulldurchgänge der Wellenfunktion. Stattdessen liegt das (einzige) Maximum etwas weiter vom Kern entfernt als die „Neben“-maxima der 4s- und 4p-Orbitale (welche radiale Knoten besitzen). Diese Tatsache wird der *primogenen Abstoßung* zugeschrieben, die sich auf die nicht vorhandene Wechselwirkung einer Valenzschale mit einer inneren Schale gleicher Bahndrehimpulsquantenzahl bezieht (z. B. 3d-Orbital mit $l = 2$).^[51] Eine (teilweise) Erhöhung der Elektronendichte ($\text{L} \rightarrow \text{M}$) in diese kernnahen 4s-/4p-Regionen schirmt die d-Elektronen vermehrt ab. Infolge der reduzierten effektiven Anziehung wird den d-Elektronen mehr Raum zugesprochen und ihre gegenseitige Abstoßung reduziert sich.

1.2.2 Die Situation am Termüberschneidungspunkt

a. Experimenteller Befund der Termüberschneidung

Die Autoren um LIVIO CAMBIⁱ berichteten in den Jahren ab 1931 über das anomale Verhalten der magnetischen Suszeptibilität von Eisen(III)-Ionen in einer S_6 -Koordinationsumgebung (Abb. 1.8a).^[54]

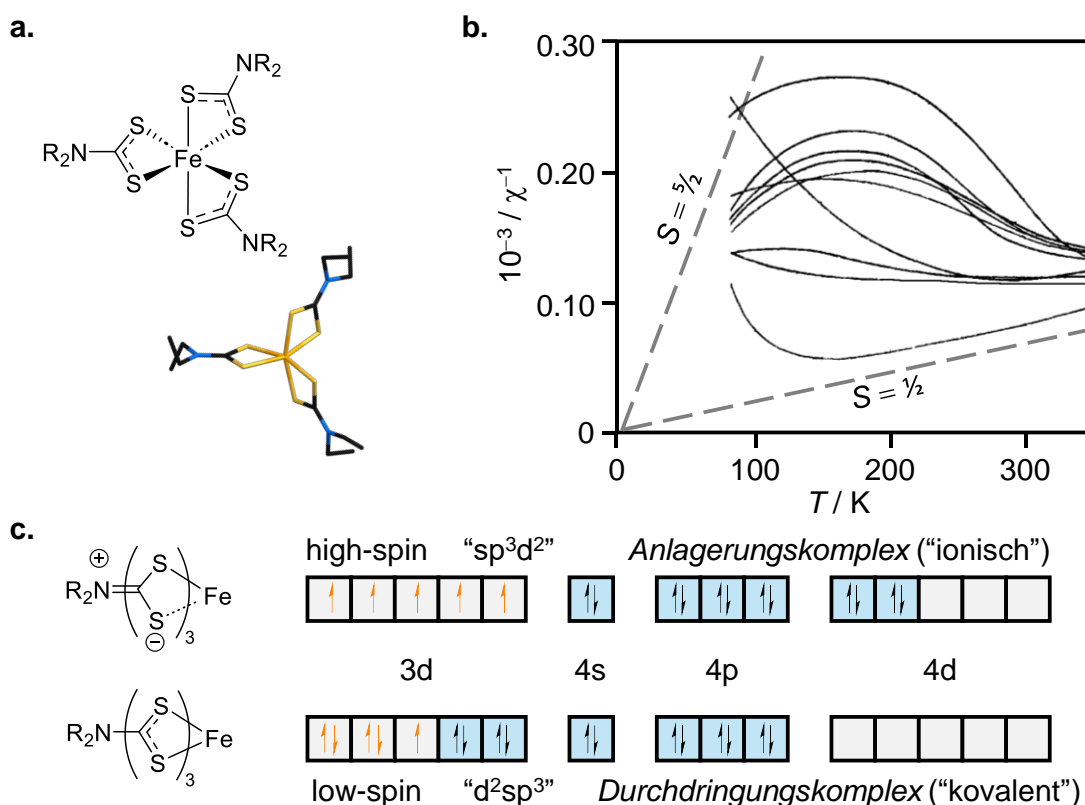


Abb. 1.8 | Magnetisch anomales Verhalten der $\text{Tris}[N,N'-(\text{dialkyl})\text{dithiocarbamato}]\text{eisen(III)}$ -Komplexe. | a. Molekulare Struktur von $\text{Tris}[N,N'-(\text{diethyl})\text{dithiocarbamato}]\text{eisen(III)}$.^[55] Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber ausgeblendet. | b. Temperaturabhängiger Verlauf von χ^{-1} verschiedener S_6 -Eisen(III)-Komplexe. Die gestrichelten Linien zeigen den erwarteten Verlauf eines Paramagneten mit einem ($S = 1/2$) bzw. fünf ungepaarten ($S = 5/2$) Elektronen (nach CURIE-WEISS). Die Daten wurden in Anlehnung an die Literatur reproduziert.^[54b] | c. Erklärungsansatz der magnetischen Anomalie entsprechend des Struktur-Postulats nach CAMBI^[54b] und Anwendung des magnetischen Kriteriums nach PAULING.^[19] Ligand-beteiligte Orbitale sind blau hervorgehoben. Metall-lokalisierte d-Elektronen sind orange gekennzeichnet. | PAULING lockerte später die Entschiedenheit seines Modells und weist daraufhin, dass das magnetische Kriterium nicht streng zwischen kovalent und ionisch unterscheidet, sondern vielmehr auf den dominanten Bindungsanteil hinweist.^[56]

ⁱ L. CAMBI war ein überzeugter Anhänger der faschistischen Bewegung Italiens und als leitender Funktionär im politischen System (Rohstoffversorgung) beteiligt. Trotz all der wissenschaftlichen Würdigung für die Entdeckung des SCOs sollte seine Vita kritisch zur Kenntnis genommen werden.^[53]

In der Originalarbeit wurde eine Vielzahl Alkyl-substituierter Komplexe und deren temperaturabhängiges magnetisches Verhalten untersucht. Obwohl die Suszeptibilitätswerte bei lediglich vier Temperaturen (84, 194, 291 und 350 K) gemessen wurden, extrapolierten die Wissenschaftler ihre Messpunkte, um vollständige Kurven abzubilden – allerdings ohne nähere Angabe der genauen Vorgehensweise (siehe Abb. 1.8b). Jedoch geht aus der reziproken Auftragung der magnetischen Suszeptibilität hervor, dass χ^{-1} ein Minimum bzw. Maximum durchläuft.^[54b] Dies steht nicht in Einklang mit dem CURIE-WEISS-Gesetz, welches einen linearen Verlauf vorhersagt (Gl. 4 und gestrichelte Linien in Abb. 1.8b).^[57] Den Eisen(III)-Komplexverbindungen kann nicht eindeutig ein magnetisch normales ($S = \frac{5}{2}$) bzw. anomales ($S = \frac{1}{2}$) Verhalten zugeschrieben werden (magnetische Anomalie).

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \Leftrightarrow \chi^{-1} = \frac{T - \Theta}{C} \Leftrightarrow \chi(T - \Theta) = C \quad \text{Gl. 4}$$

χ : magnetische Suszeptibilität
C: CURIE-Konstante
 Θ : WEISS-Konstante

Die experimentellen Beobachtungen wurden als ein thermisches Gleichgewicht magnetischer Isomere interpretiert, ohne deren exakte chemische Natur zu kennen. Es wurden Vermutungen geäußert, dass ein intramolekularer Dipol im Zusammenhang mit „der polypolaren Natur des Komplexes“ steht.^[54b] Zudem wurde PAULINGS magnetisches Kriterium zur Erklärung magnetischer Anomalien herangezogen (Abb. 1.8c), wobei die Zuweisung eines konkreten Bindungstyps für magnetisch (a)normales Verhalten nicht unbedingt die tatsächlichen Verhältnisse widerspiegelt.^[41b,58]

Während in älterer Literatur noch der Begriff *Spin-Gleichgewicht* zu lesen ist,^[59] so deutet die heutzutage etablierte Bezeichnung *Spin Crossover* darauf hin, dass dem Effekt eine Überkreuzung relevanter Zustände zugrunde liegt.

b. Das SCO-Kriterium?!

Die wohl in der Literatur am häufigsten zu lesende Erklärung für Spin Crossover ist die Annahme, dass Ligandenfeldaufspaltung und Spinpaarungsenergie in der gleichen Größenordnung liegen müssen ($\Delta_o \approx \Pi$). Diesem Argument folgend, sollte im Tanabe-Sugano-Diagramm^[32b] am Schnittpunkt beider Terme eine kritische Ligandenfeldstärke existieren (Gl. 5 und Abb. 1.9).

$$\Delta_o^{\text{krit.}} = \Delta_o = \Pi$$

Gl. 5

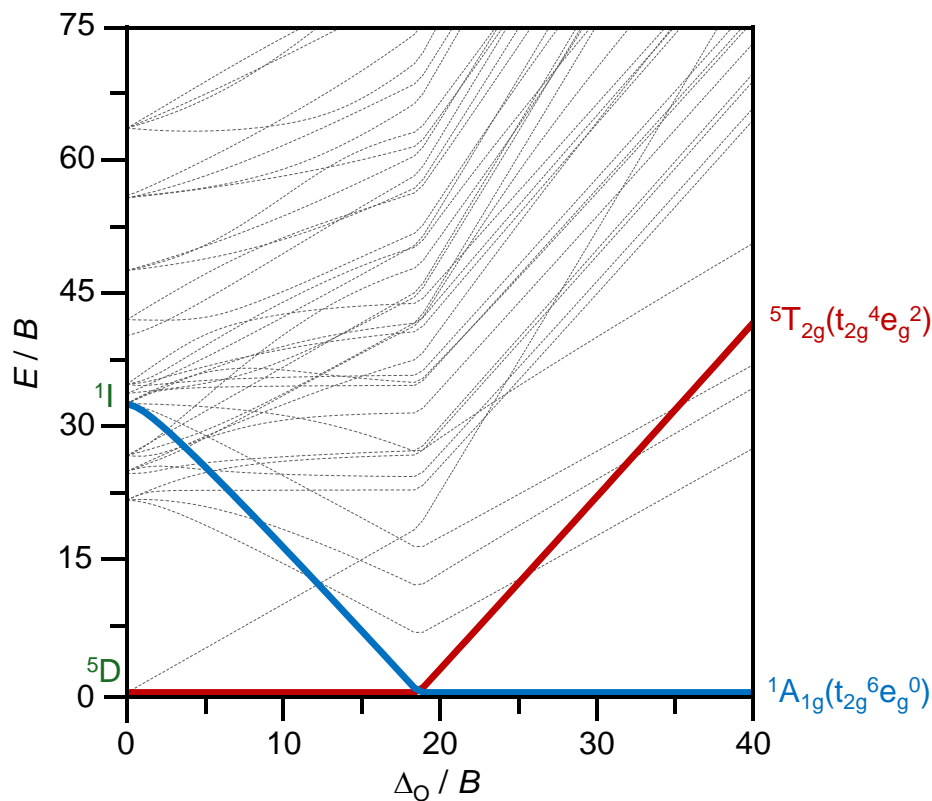


Abb. 1.9 | Vollständiges TANABE-SUGANO-Diagramm für ein $3d^6$ -System (O_h).^[60] | Die relevanten Singulett- und Quintett-Zustände, d.h. die Grundzustände $^5T_{2g}$ (rot) und $^1A_{1g}$ (blau) sowie die beteiligten Terme des freien Ions (grün) sind hervorgehoben. | Alle höher- und dazwischenliegenden Zustände wurden grau hinterlegt. Die Energieskala wird relativ zum Grundzustand (x-Achse: Δ_o) in Einheiten des RACAH-Parameters B angegeben.

Unterschiedliche Terme einer Elektronenkonfiguration können in Korrelationsdiagrammen nach TANABE und SUGANO dargestellt werden (Abb. 1.9). Die Darstellung für ein d^6 -System wie Eisen(II) im Oktaederfeld erinnert an Abb. 1.5, allerdings sind hier die berechneten Termenergien relativ zum elektronischen Grundzustand angegeben.

Für ein Ion mit bestimmter Elektronenkonfiguration, in der entsprechenden Symmetrie, kann abgelesen werden, wie die Zustände des freien Ions ($\Delta_o = 0$) durch *Einschalten* eines Ligandenfelds energetisch (de)stabilisiert werden ($\Delta_o \neq 0$).

Das TANABE-SUGANO-Diagramm gibt an, wie mit zunehmender Stärke des Ligandenfelds Δ_o der Singulett-Term $^1A_{1g}(t_{2g}^6)$ energetisch stabilisiert wird. Nach dem Überschneidungspunkt findet eine Inversion des Grundzustands statt, bei welcher der $^5T_{2g}(t_{2g}^4e_g^2)$ -Term destabilisiert und der Term $^1A_{1g}(t_{2g}^6)$ der *neue* Grundzustand wird. Spin Crossover ist demnach ein von der Ligandenfeldaufspaltung getriebener Effekt, der eine Multiplizitätsänderung des elektronischen Systems zur Folge hat. Da beide Zustände innerhalb einer Verbindung auftreten können, lassen sich die beiden Spinzustände auch als elektronische Isomere (Elektromere) auffassen.

Im Folgenden sollen die Hintergründe skizziert werden, welche den Wechsel $^1A_{1g}(t_{2g}^6) \leftrightarrow ^5T_{2g}(t_{2g}^4e_g^2)$ überhaupt zulassen. Der Übergang von $S = 0$ (LS) $\leftrightarrow S = 2$ (HS) stellt nach den Auswahlregeln $\Delta S = \pm 0$ eigentlich einen verbotenen Übergang dar.

Über- bzw. unterhalb des isoenergetischen Kreuzungspunkt des $^1A_{1g}$ - und $^5T_{2g}$ -Terms, ist jeweils einer der beiden Terme der Grundzustand. Notwendigerweise ist dadurch die Ligandenfeldaufspaltung im HS-Zustand immer kleiner als die des LS-Zustands ($\Delta_o^{HS} < \Delta_o^{krit.} < \Delta_o^{LS}$). Dabei fällt auf, dass es einen *stillen* Bereich der Ligandenfeldaufspaltung gibt, d. h., dass N_6 -koordinierte Eisen(II)-Komplexe mit einer Ligandenfeldaufspaltung im Bereich von *ca.* 12 500–19 000 cm^{-1} nicht bekannt sind. Aufgrund dieser Tatsache markieren die Aufspaltungen $\Delta_o^{HS} < 12\,500 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta_o^{LS} > 19\,000 \text{ cm}^{-1}$ ungefähr die Randbedingungen für HS- bzw. LS-Komplexe.^{[61]i}

Die Ligandenfeldaufspaltungen ergeben sich aus spektroskopischen Untersuchungen (Lage der Absorptionsmaxima). Da sich das Ligandenfeld bei der elektronischen Anregung nicht ändert, bezieht sich Δ_o^{HS} bzw. Δ_o^{LS} auf das System im Gleichgewichtszustand. Deshalb kann $\Delta_o^{krit.}$ nicht der Ligandenfeldaufspaltung eines Komplexes entsprechen, der sich in seiner Gleichgewichtsgeometrie befindet.^{[58b,62]ii}

ⁱ Die Zahlenwerte wurden einem Übersichtsartikel entnommen und sind nur ungefähre Richtwerte. Sie weichen z. B. in Anwesenheit von π -Akzeptorliganden oder anderen Koordinationssphären (wie N_2O_4) ab.

ⁱⁱ Elektronische Übergänge verlaufen so schnell, dass es nicht zu einer Auslenkung der Kerne aus ihrer Ruhelage kommt (Erhalt der Gleichgewichtsgeometrie \rightarrow vertikaler Übergang zwischen den Potentialtöpfen gemäß FRANCK-CONDON-Prinzip).^[63]

c. Änderung der Ligandenfeldaufspaltung

Aus elektronischen Korrelationsdiagrammen wie in Abb. 1.9 geht nicht hervor, dass bei unterschiedlichen Δ_0 -Werten auch eine andere Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls vorherrscht (veränderte intramolekulare Metrik). So wird beim Übergang zweier d-Elektronen in das e_g -Niveau und umgekehrt ($t_{2g}^6 \leftrightarrow t_{2g}^4 e_g^2$) der Abstand zwischen Metall- und Ligandatomen $d(M-L)$ erhöht bzw. verringert.ⁱ

Dies ist direkt verknüpft mit dem inversen Zusammenhang zwischen Δ_0 und dem Abstand $d(M-L) \equiv r$, der bereits in Gl. 1 eingeführt wurde ($10 Dq \equiv \Delta_0 \propto r^{-n}$; $n = 5, 6$) und wodurch sich die Ligandenfeldaufspaltungen des HS- und LS-Zustands drastisch unterscheiden. Gl. 6 gibt die Ligandenfeldaufspaltung an, wenn das System aus seiner Gleichgewichtsgeometrie ausgelenkt wird ($r - r_0 \neq 0$).^[61]

$$10 Dq(r) \equiv \Delta_0(r) = \Delta_0(r_0) \cdot \left(\frac{r_0}{r}\right)^n \quad \text{Gl. 6}$$

r : Abstand zwischen Punktladung (Ligand) und Kern des Metallions

r_0 : Gleichgewichtsabstand zwischen Punktladung (Ligand) und Kern des Metallions

n : 5 (für Punktladungen) oder 6 (für Punktdipole)

Der SCO-Bedingung aus Gleichung Gl. 5 kommt insofern wenig Bedeutung zu, als dass sie die physikalische Realität übermäßig vernachlässigt: Δ_0 ändert sich pro Elektron, das zwischen t_{2g} - und e_g -Satz wechselt, um ungefähr 10–20 %.^[52] Die Annahme $\Delta_0 \approx \Pi$ bezieht sich jedoch nicht auf die Ligandenfeldaufspaltung und Spinpaarungsenergie eines *definierten* Zustands. Während die Abhängigkeit von $\Delta_0(r)$ quantitativ bemessen werden kann, gibt es bezüglich der Änderung von Π überwiegend qualitative Überlegungen.^[33d,49b] Die gegenüber des HS-Zustands verkürzten Bindungslängen lassen eine Verstärkung des nephelauxetischen Effekts im LS-Zustand erwarten. Mit sinkendem Abstand r sollte sich B^* und damit auch das nephelauxetische Verhältnis β reduzieren. Aus Gl. 7 folgt, dass die Spinpaarungsenergie im LS-Fall kleiner wird.^[65]

$$\Pi = \Pi_C + \Pi_A = 5 B^* + 8 C \cong 37 B^* \quad \text{Gl. 7}$$

Π_C : COLOUMB-Abstoßung (größer im LS-Zustand; t_{2g} -Orbitale vollständig besetzt)

Π_A : Austauschwechselwirkung (kleiner im LS-Zustand; weniger Elektronenpaare mit parallelem Spin)

ⁱ Die absolute Änderung ist abhängig vom Donoratom (N, O, S). In erster Näherung kann festgehalten werden:^[61,64]

$\Delta^{HS-LS}[d(Fe^{2+}-L)] \approx \pm 18-22 \text{ pm}$; $\Delta^{HS-LS}[d(Fe^{3+}-L)] \approx \pm 10-13 \text{ pm}$.

Typische Werte für $d(Fe^{2+}-N)$ liegen im LS-Zustand zwischen 196–200 pm, im HS-Zustand bei 214–220 pm.

HAUSER kommt zu einem ähnlichen Schluss, schätzt jedoch die Änderung von Π als nur sehr klein ein.^[62a] Wie allerdings EWALD *et al.* diskutiert, könnte die Zunahme der Kovalenz gleich wirksam auf die energetische Lage des Überschneidungspunkts sein wie ein stärkeres Ligandenfeld.^[58b] Es gibt daher berechtigte Gründe anzunehmen, dass Δ_o und Π eine gegenläufige Änderung beim SCO erfahren.

Ob SCO auftritt, ist deshalb ein fein abgestimmter Kompromiss zwischen der spektrochemischen Stärke (Δ_o) sowie der Lage innerhalb der nephelauxetischen Reihe ($B^* \rightarrow \Pi$). Die Annahme $\Delta_o \approx \Pi$ drückt dagegen die spezielle Situation am Überschneidungspunkt aus: Während die Änderung der COLOUMB-Abstoßung gegenläufig zur quantenmechanischen Austauschenergie ist, kompensieren die Beiträge in Summe die Änderung der Ligandenfeldaufspaltung Δ_o ($\Delta_o^{\text{krit.}} = \Delta_o = \Pi$). Das rechtfertigt allerdings nicht die Grundzustandswerte $\Delta_o^{\text{HS/LS}}$ und $\Pi^{\text{HS/LS}}$ für die SCO-Bedingung in erster Näherung gleichzusetzen, da die Gewichtung der komplizierten Einflussfaktoren zu Lasten dieser sehr starken Vereinfachung verloren geht.

d. Feinstruktur nahe des Überschneidungspunkts

Je nach Berechnung beträgt die kritische Ligandenfeldstärke für ein d^6 -Ion (O_h) $(15\,000 \pm 2\,000) \text{ cm}^{-1}$. Das steht im Einklang mit der experimentellen Beobachtung, dass für N_6 -koordinierte Eisen(II)-Ionen Ligandenfeldaufspaltungen $12\,500 < \Delta_o < 19\,000 \text{ cm}^{-1}$ nicht auftreten (im Gleichgewichtszustand). Deshalb ist die Situation in der Nähe der Termüberschneidung nicht mehr mit dem bisher gezeigten, einfachen Bild beschreibbar. Aus quantenmechanischer Sicht kann die Besetzungsänderung nur stattfinden, wenn das eigentliche Verbot ($\Delta S = 2$) aufgehoben wird. An dieser Stelle scheint das Bild der Potentialtöpfe angebracht (Abb. 1.10).

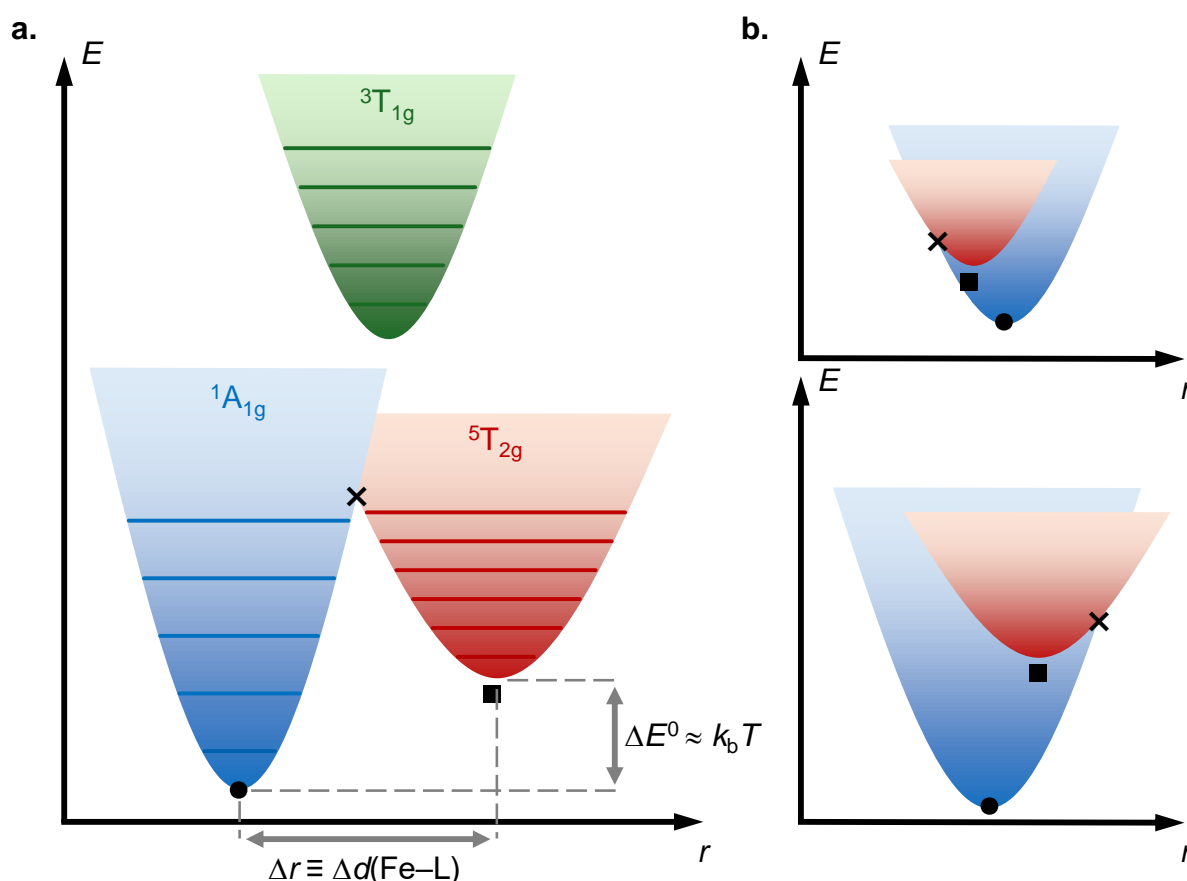


Abb. 1.10 | Vereinfachtes Diagramm der adiabatischen Potentialtöpfe in der harmonischen Näherung. | Gezeigt sind die energetisch tiefstliegenden und relevanten Zustände für Eisen(II) in oktaedrischer Umgebung (Singulett: blau; Triplett: grün; Quintett: rot). | Die x-Achse entspricht dem zweidimensionalen Schnitt einer n -dimensionalen Energiehyperfläche entlang der SCO-Reaktionskoordinate (hier: isotrope Änderung des Abstands Metall-zu-Ligand r ; beschrieben durch die totalsymmetrische Normalkoordinate). Notwendigerweise sind die Kurven horizontal um Δr (Änderung der Bindungslängen) und vertikal um ΔE^0 (Differenz der Nullpunktenergien) zueinander verschoben. | **a.** Der Schnittpunkt der Potentialtöpfe liegt in der „Mitte“. | **b.** In diesen Fällen liegt der Überschneidungspunkt auf der „linken“ bzw. „rechten“ Seite der Potentialtöpfe. Hier kann die isoenergetische und isostrukturelle Bedingung (gekennzeichnet als \times) für den Multiplizitätswechsel nicht erreicht werden.

Der Schnittpunkt der beiden Potentialtöpfe entspricht dem *Crossover*-Punkt im TANABE-SUGANO-Diagramm (Grundzustandsinversion). Das heißt, Spin Crossover ist dann möglich, wenn sich die Ligandenfeldstärken angleichen können (und umgekehrt die Bindungslängen $d[\text{Fe-L}]$).

Daraus folgt, dass die kritische Ligandenfeldstärke $\Delta_o^{\text{krit.}}$ ungefähr mittig zwischen den Gleichgewichten beider elektronischer Zustände liegen muss ($\Delta_o^{\text{HS}} < \Delta_o^{\text{krit.}} < \Delta_o^{\text{LS}}$; siehe Abb. 1.10a), um die isoenergetische und isostrukturelle Bedingung erfüllen zu können ($\Delta_o^{\text{krit.}} = \Delta_o$; nicht erfüllt in Abb. 1.10b). Um diesen Effekt z. B. thermisch auszulösen, sollte die Differenz der Nullpunktenergien ΔE^0 im Bereich $k_B T$ liegen.

Der Übergang zweier Elektronen ($t_{2g}^6 \leftrightarrow t_{2g}^4 e_g^2$) kann als strahlungsloser Prozess zwischen zwei nicht-adiabatischen Zuständen ($^1A_{1g} \leftrightarrow ^5T_{2g}$) aufgefasst werden.^{[66]j} Innerhalb dieser Theorie erfolgt keine direkte elektronische Kopplung zwischen dem Singulett und Quintett, sondern Mischzustände mit dem energetisch höher liegenden Triplett-Term ($^3T_{1g}$) vermitteln den Spinzustandswechsel. Wie unter anderem EDGAR KÖNIG zeigt, kommt es zu einer komplizierten Situation je näher der Termüberschneidungspunkt rückt.^{[62b,69]ii} Durch Wechselwirkung zwischen Spin- und Bahnmoment spalten die beteiligten Terme weiter auf (Γ_n in Tabelle 1.4).

Tabelle 1.4 | Aufspaltung relevanter Terme eines d^6 -Systems (O_h) durch Zuschaltung der Spin-Bahn-Kopplung. Dabei ergeben sich Mischzustände zwischen Termen der gleichen irreduziblen Darstellung (z. B. Γ_1).^[62b,69a,69c]

Spaltterm	Spaltterm + Spin-Bahn-Niveaus
$^5T_{2g}$	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 2\Gamma_5 \equiv A_{1g} + E_g + 2T_{1g} + 2T_{2g}$
$^3T_{1g}$	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5 \equiv A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
$^1A_{1g}$	$\Gamma_1 \equiv A_{1g}$ (spaltet nicht auf)

Ursache der Spin-Bahn-Kopplung ist eine Magnetfeldwechselwirkung, die aus der Relativbewegung von Elektron (magnetisches Spindipolmoment $\vec{\mu}$) und Kern (erzeugt \vec{B}) herrührt und einzelne Niveaus um ΔE differenziert.

Die Beziehung dieser Komponenten lautet nach Gl. 8:^[71]

$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \propto \vec{I} \cdot \vec{S} \quad \text{Gl. 8}$$

ⁱ Die adaptierte Elektronentransfertheorie^[67] von JORTNER *et al.* beschreibt die Geschwindigkeitskonstante $k(\text{HS} \rightleftharpoons \text{LS})$ im Rahmen der nicht-adiabatischen Multiphononenrelaxation.^[66a] Grundlage ist dabei die veränderte Gleichgewichtsgeometrie ($r_{\text{HS}} \neq r_{\text{LS}}$). In diesem Modell wird entlang einer Reaktionskoordinate die elektronische Energie eines Anfangszustands (z. B. HS) in Schwingungsenergie eines Ausgangszustands (z. B. LS) übersetzt.^[68]

ⁱⁱ E. KÖNIG hat ebenfalls den Fall für d^3 -, d^4 -, d^5 - und d^7 -Konfigurationen in T_d und O_h behandelt.^[69b,70]

Der quantenmechanische Mediator des SCOs ist dabei die Spin-Bahn-Kopplung zwischen $^1A_{1g}$ und $^3T_{1g}$ sowie zwischen $^5T_{2g}$ und $^3T_{1g}$. Aus diesen Spin-Bahn-gekoppelten Niveaus gehen wiederum neue Mischzustände hervor, sodass der Singulett- und Quintett-Term am Überschneidungspunkt nicht mehr ohne Weiteres definiert ist. Offensichtlich ändert sich der Charakter der beteiligten Terme (Abb. 1.11).

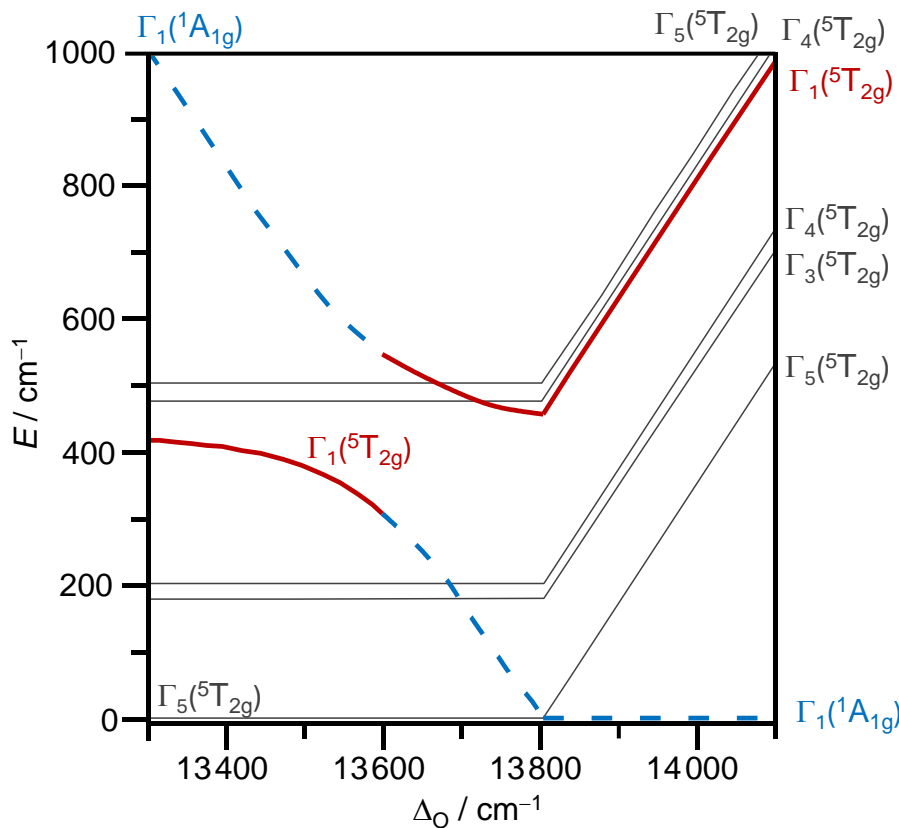


Abb. 1.11 | Term-Diagramm eines oktaedrischen d^6 -Systems mit Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung. | Nur die energetisch niedrigsten Terme um den *Crossover*-Punkt sind eingezeichnet ($\Delta_0^{\text{crit}} = 13804 \text{ cm}^{-1}$). | Annahmen: $B = 806 \text{ cm}^{-1}$; $C = 4B$; Spin-Bahn-Kopplungsparameter $\zeta = 420 \text{ cm}^{-1}$. | Die Daten wurden in Anlehnung an die Literatur reproduziert.^[69c] Triplett-Zustände sind nicht eingezeichnet.

Aufgrund der Symmetriebeziehung zwischen $\Gamma_1(^1A_{1g})$ und $\Gamma_1(^5T_{2g})$ kommt es außerdem zur Termwechselwirkung (hervorgehoben in Abb. 1.11). Die beiden Zustände erfahren eine gegenseitige Abstoßung, sodass sich infolgedessen ihre Bezeichnung ändert und daraus der Multiplizitätswechsel hervorgeht.^[69a] Das System verlässt zum Überschneidungspunkt hin den definierten Grundzustand und es kommt durch Spin-Bahn-Kopplung mit energetisch höher liegenden Triplett-Zuständen zu neuen Mischtermen (nicht eingezeichnet in Abb. 1.11), die den Spinzustandswechsel vermitteln. Diese komplizierten Lockerungsmechanismen weichen das quantenmechanische Verbot auf. Sie gestatten den Multiplizitätswechsel, sodass die „definierten“ Termzustände $^1A_{1g}$ und $^5T_{2g}$ indirekt Kenntnis voneinander nehmen können.

1.3 Phänomenologie des Spin Crossovers

1.3.1 Untersuchungen an SCO-Systemen

Im vorherigen Kapitel wurde Spin Crossover als Phänomen des einzelnen Moleküls diskutiert. Nun soll das Verhalten des molekularen Ensembles herausgearbeitet werden. Die signifikanten Unterschiede zwischen den beiden elektronischen Grundzuständen ermöglicht eine detaillierte Untersuchung mit verschiedenen physikalischen Methoden. Tabelle 1.5 listet eine Auswahl von Eigenschaftsänderungen mit den geeigneten Auslesemöglichkeiten auf.

Tabelle 1.5 | Eigenschaftsänderungen (Δ Eigenschaft) beim SCO und die (analytische) Auslesemöglichkeit.

Δ Eigenschaft	Auslesemöglichkeit
Magnetismus	— SQUID-Magnetometer ^[a] — Magnetwaage
Farbigkeit ^[b]	— Optische Spektroskopie ^[72] (elektronische Spektroskopie) — „Bloßes Auge“ (Thermochromie)
Spinzustand	— ⁵⁷ Fe-MÖßBAUER-Spektroskopie ^[c] — NMR-Spektroskopie ^[73] — EPR-Spektroskopie ^[74]
Metall-Ligand-Bindungslängen (intramolekulare Geometrie)	— RÖNTGENbeugung (am Einkristall und/oder Pulver) ^[75] — Schwingungsspektroskopie (z. B. IR- oder Ramanspektroskopie) ^[76] — Thermische Analyse/Kalorimetrie (thermodynamische Größen) ^[77]

[a] Mit kommerziell vertriebenen *superconducting quantum interference devices* (SQUIDs) stehen Hochleistungsgeräte zur Verfügung, um routinemäßig thermischen SCO zu untersuchen. Das herausragende ist die erreichbare Empfindlichkeit von $<1 \cdot 10^{-7}$ emu (z. B. beim MPMS-XL5 von Quantum Design). Dies wäre ausreichend, um eine einatomige Lage von Nickel detektieren zu können.^[78] Für die Funktionsweise und praktische Hinweise sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.^[78,79]

[b] Wegen der veränderten Multiplizität und Gleichgewichtsgeometrie treten neue Absorptionsbanden auf.

[c] MÖßBAUER-Spektroskopie kann die lokale (elektronische) Mikroumgebung eines Atomkerns auslesen.^[80] Der Messmethode liegt das Phänomen der Kernresonanzfluoreszenz zugrunde. Resonanzfälle am Atomkern entstehen durch die rückstoßfreie Absorption und Emission von γ -Quanten (Nachweis durch RUDOLF MÖßBAUER im Jahr 1958 an ¹⁹¹Ir;^[81] gewürdigt mit dem Nobelpreis für Physik 1961).^[82] MÖßBAUER-Spektroskopie zeichnet sich durch eine enorm schmale Linie und damit der Auflösung feinsten Energieunterschiede aus. Die Änderung des Spinzustands beim SCO ist erkennbar an Unterschieden in der Isomerieverschiebung δ (Singulett; hervorgerufen durch Wechselwirkung der s-Elektronen mit Kern) und der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q (Dublett; hervorgerufen durch Wechselwirkung eines inhomogenen elektrischen Felds am Kernort mit dem Quadrupolmoment des Kerns).

Anm. (#1): Für heterogene SCO-Materialien (z. B. Nanopartikel oder Schichtkomposite) bieten sich zusätzlich Elektronenmikroskopie, dynamische Lichtstreuung oder RÖNTGENspektroskopische Methoden an.^[83]

Anm. (#2): Die beiden Spinzustände unterscheiden sich auch in der mechanischen Empfindlichkeit (*ExSCO*: explosive SCO-Verbindungen für schaltbare Schlagempfindlichkeit)^[84]

Verschiedene chemischeⁱ und physikalische Auslösefaktoren für den HS↔LS-Wechsel wurden in der Literatur beschrieben (Abb. 1.12).^[88] SCO kann dann beobachtet werden, wenn die Differenz der Nullpunktenergien der relevanten Terme in einem experimentell zugänglichen Energiefenster liegt. Neben einer Änderung der Temperatur kann die Erhöhung des Drucks Spinzustände unterschiedlich stabilisieren. So kommt es in erster Näherung zu einer vertikalen Verschiebung der Potentialtöpfe, was bei isothermen Bedingungen den weniger voluminösen LS-Zustand bevorzugt (d. h., $T_{1/2}$ verschiebt sich zu höheren Temperaturenⁱⁱ).^[89] Darüber hinaus kann auch elektromagnetische Strahlung,ⁱⁱⁱ im Speziellen eine photochemische Anregung mit sichtbarem Licht, ursächlich für SCO sein. Die als LIESST-Effekt bezeichnete Beobachtung beschreibt eine Besetzungsumkehr ($^1A_{1g} \rightarrow ^5T_{2g}$) durch kontinuierliches Einstrahlen einer Wellenlänge bei tiefen Temperaturen. Die Relaxation $^5T_{2g} \rightarrow ^1A_{1g}$ bleibt bis zu einer kritischen Temperatur (T_{LIESST}) kinetisch gehemmt.^[91]

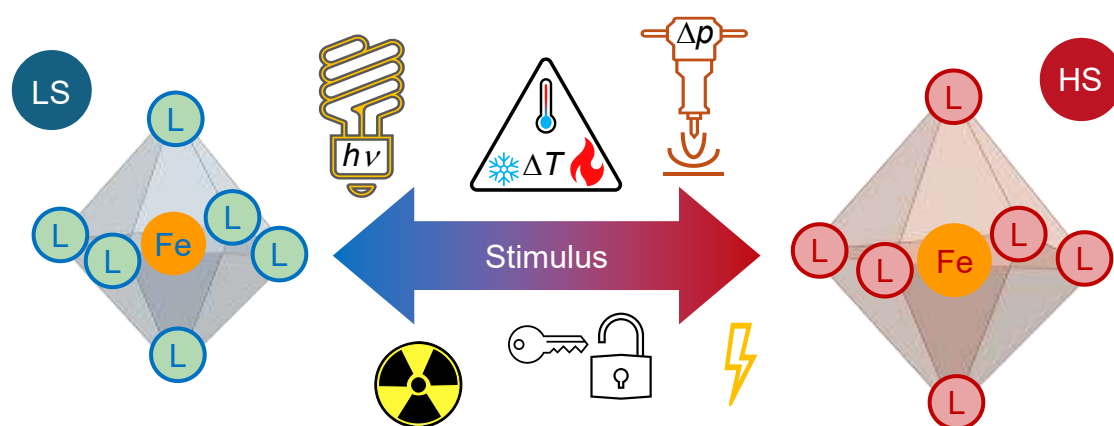


Abb. 1.12 | Chemische und physikalische Stimuli des Spin Crossovers. | Gezeigt sind physikalische Ursachen wie Temperaturänderung, Druckänderung oder Einstrahlen elektromagnetischer Strahlung. | Darüber hinaus gibt es Beispiele, bei welchen magnetische^[92] oder elektrische^[93] Felder den Spinübergang auslösen konnten. | Chemische Ursachen des SCO sind verbunden mit der Wechselwirkung oder Einlagerung von Gastmolekülen, z. B. nach Schlüssel-Schloss-Prinzip.^[94]

ⁱ Eine Wechselwirkung des Komplexes mit Gast-Molekülen oder auch die Änderung der Koordinationssphäre kann einen Wechsel des Spinzustands bedingen (siehe auch *coordination-induced spin state switch*,^[85] welcher mechanistisch vom hier diskutierten SCO abzugrenzen ist). SCO im engeren Sinne verläuft unter Erhalt der Koordinationssphäre. In Metalloproteinen^[86] oder bei speziellen Liganden^[87] ist die Änderung des Spinzustands oftmals mit Aufbrechen und Neuknüpfen chemischer Bindungen verbunden.

ⁱⁱ $T_{1/2}$ bezeichnet die Spinübergangstemperatur, bei welcher die Hälfte der SCO-Zentren jeweils im HS- und LS-Zustand vorliegen. Es gilt: $\gamma_{\text{HS}}(T_{1/2}) = 0.5$.

ⁱⁱⁱ Abhängig von der Energie der elektromagnetischen Strahlung gibt es verschiedene Effekte, wie z. B. den (reverse)-LIESST- (sichtbares Licht), XIESST- (harte bzw. weiche RÖNTGEN-Strahlung) oder NIESST-Effekt (γ -Strahlung). L/X/NIESST: *light-/X-ray-/nuclear-induced excited spin state trapping*.^[90]

Vermutlich wegen der bequemen experimentellen Zugänglichkeit sind thermisch induzierte Spinübergänge die häufigsten Beispiele in der Literatur. Entsprechende Studien können sowohl im Festkörper wie auch in Lösung unternommen werden.

So konzentrieren sich die Arbeiten über SCO in fester Materie unter anderem auf die Einstellung der Kooperativität und adressieren Fragestellungen des *Crystal Engineerings*.ⁱ Ziel ist die Ableitung von Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften, um Verständnis zur zielgerichteten Darstellung von Materialien mit gewünschtem SCO-Verhalten zu erlangen.^[98]

Dagegen setzen die Untersuchungen in Lösung darauf, mittels zeitaufgelöster Messungen Relaxationsprozesse in SCO-Systemen zu verstehen.^[99] Insbesondere der Zusammenhang zwischen stereochemischen Effekten und Lebenszeiten beteiligter Zustände soll tieferen Einblick über die Kontrolle der Spinzustandsänderung liefern.^[100] Die Abwesenheit von Gittereffekten in Lösung reduziert außerdem die Komplexität des Gesamtsystems. Deshalb ist es innerhalb gewisser Grenzen möglich, auch für ganze Substanzfamilien Vorhersagen bezüglich $T_{1/2}$ zu treffen (via NMR-Spektroskopie und Dichtefunktionaltheorie).^[101] Damit verbunden ist die Rationalisierung molekularer Effekte und wie z. B. Position und Art von Substituenten die (De)stabilisierung eines entsprechenden Spinzustands eher begünstigen kann.^[102]

Der Sachverhalt wird allerdings deutlich verzwickter, wenn der Einfluss einer supramolekularen Umgebung zu Tragen kommt. Das Bild im Festkörper ist geprägt von einzelnen Beiträgen, die in Summe als kooperative Effekte erscheinen, welche allerdings nicht ohne Weiteres voneinander zu separieren sind.

ⁱ In der deutschen Fachliteratur findet sich kein etablierter Begriff; gelegentlich wird von Kristall-*Engineering* gesprochen.^[95] Prinzipien des *Crystal Engineerings* eignen sich, um eine Hierarchie der Kristallpackung festzulegen. Ein molekularer Kristall wird demnach als ein Supramolekül behandelt, dessen Konstitution davon abhängt, wie seine Bausteine (Moleküle) durch intermolekulare Wechselwirkungen miteinander interagieren.^[96] Daher lassen sich nach GAUTAM R. DESIRAJU Fragmente des molekularen Kristalls – in Analogie zur organischen Retrosynthese – als supramolekulare Synthone beschreiben.^[97] Die Betrachtung als Synthone (z. B. eine funktionelle Gruppe) ermöglicht es zu verstehen, auf welche Art und Weise intermolekulare Wechselwirkungen die supramolekulare Selbstorganisation bewirken. Perspektivisch soll aus abgeleiteten Trends der Zugang zu kristallinen Materialien mit gewünschten (d. h. vorhersagbaren) Eigenschaften gelingen.

1.3.2 Spin Crossover im Festkörper

a. Thermodynamische Überlegungen

Obwohl sich Spin Crossover auf der molekularen Ebene vollzieht, rührt das beobachtete Verhalten vom Verhalten (der Summe) aller Moleküle her. Bei isolierten Spinzentren in isotroper Umgebung (z.B. in Lösung) ist die Differenz der Nullpunktenergien ΔE^{NPE} (bzw. ΔE^0) stets gleich.^[66a] Aus dieser Bedingung, nämlich bei nicht miteinander wechselwirkenden Molekülen, zeichnet sich in der Regel ein gradueller Verlauf ab (Abb. 1.13).

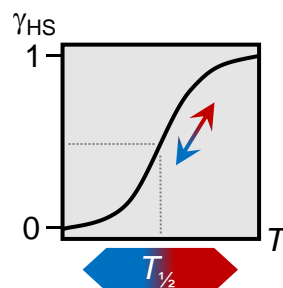


Abb. 1.13 | Graduell-kontinuierlicher Verlauf des SCOs. | Ohne Wechselwirkung der beteiligten Moleküle untereinander gehorcht der graduelle Übergang den Gesetzmäßigkeiten nach BOLTZMANN (sigmoidaler Kurvenverlauf).

In diesem einfachsten Fall kann SCO als Gleichgewicht zweier Spezies ($\text{HS} \rightleftharpoons \text{LS}$) aufgefasst werden. Befindet sich das System im „chemischen“ Gleichgewicht gilt (Gl. 9):

$$K = \frac{\gamma^{\text{HS}}}{\gamma^{\text{LS}}} = 1 \quad \text{Gl. 9}$$

K : Gleichgewichtskonstante

$\gamma^{\text{HS/LS}}$: Anteil der Metallzentren im HS- bzw. LS-Zustand

Die GIBBS-Energie ΔG ist dabei Ausdruck für die Triebkraft des Wechsels $\text{HS} \rightleftharpoons \text{LS}$ (Gl. 10).

Aus der VAN'T HOFF'SCHEN Gleichung leitet sich ab, dass ΔG im Gleichgewichtsfall null wird (Gl. 11).

$$\Delta G = G^{\text{HS}} - G^{\text{LS}} = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Gl. 10}$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K = 0 \quad \text{Gl. 11}$$

$G^{\text{HS/LS}}$: GIBBS-Energie des HS- und LS-Zustands

ΔH : Enthalpiedifferenz zwischen HS- und LS-Zustand

ΔS : Entropiedifferenz zwischen HS- und LS-Zustand

In der Fußnote auf Seite 28 wurde die Spinübergangstemperatur $T_{\frac{1}{2}}$ bereits definiert. Sie zeichnet sich als die Temperatur aus, bei welcher die Hälfte der SCO-Zentren jeweils im HS- und LS-Zustand vorliegen. In anderen Worten ist bei $T = T_{\frac{1}{2}}$ die Gleichgewichtsbedingung erfüllt. Daraus folgt Gl. 12:

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T_{\frac{1}{2}}\Delta S \Leftrightarrow T_{\frac{1}{2}} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad \text{Gl. 12}$$

Aus dieser Beziehung ergeben sich nun zwei Fälle ($T \lessgtr T_{\frac{1}{2}}$). Für Temperaturen unterhalb $T_{\frac{1}{2}}$ reduziert sich die Gewichtung des Terms $T\Delta S$ und der stabilste Zustand ist der mit der niedrigeren Energie.^[103] Wie bereits das Potentialtopfbild suggeriert, ist deshalb bei tiefsten Temperaturen der LS-Zustand der Grundzustand ($\Delta H > 0$). Für Temperaturen überhalb $T_{\frac{1}{2}}$ dominiert der Beitrag von $T\Delta S$, sodass bei erhöhten Temperaturen der HS-Zustand der thermodynamisch stabile Grundzustand wird.^[104]

Die Entropie S setzt sich im Wesentlichen aus zwei Komponenten zusammen (Gl. 13).ⁱ

$$S = S^{\text{Elektronik}} + S^{\text{Schwingung}} \quad \text{Gl. 13}$$

Sowohl der elektronische Entartungsgrad (u. a. Spinmultiplizität) wie auch die Schwingungsentropie sind im HS-Zustand größer, weshalb SCO oftmals als entropie-getriebener Prozess bezeichnet wird.^[104] Die Entropieänderung ΔS beim SCO kann „abgeschöpft“ und für praktische Anwendungen genutzt werden (siehe barokalorischer Effekt auf Seite 43.)

ⁱ Für die Enthalpie gilt eine analoge Betrachtung.^[104]

b. Kooperative Effekte

Dagegen zeigt eine Vielzahl von SCO-Studien im Festkörper einen diskontinuierlichen Verlauf; in diesen Fällen kommt es durch eine Wechselwirkung der Moleküle untereinander zu einer individuellen (lokalen) Verschiebung der Nullpunktenergien.^[105] Es scheint daher, dass SCO-Zentren Notiz davon nehmen können, wenn in ihrer Umgebung ein Spinübergang stattfindet. Eine alleinige Betrachtung mit den oben genannten Gleichungen ist dann nicht mehr gerechtfertigt. Die entsprechenden Modelle sind beliebig kompliziert und parametrisiert, um eine phänomenologisch geeignete Beschreibung zu erreichen.ⁱ

In Festkörper-Systemen herrschen häufig kooperative Wechselwirkungen zwischen den aktiven Zentren vor, die intermolekularen und intramolekularen (Volumenänderung) Ursprungs sind.^[110] Diese „Informationsfortpflanzung“ erfolgt im Festkörper über Gitterschwingungen (Phononenanregung).^[111] Der HS \leftrightarrow LS-Übergang ist dann verbunden mit einer elastischen Deformation des Kristallgitters, wobei das makroskopische Erscheinungsbild durch verschiedene Typen gekennzeichnet ist (Abb. 1.14 und Abb. 1.15).^[61]

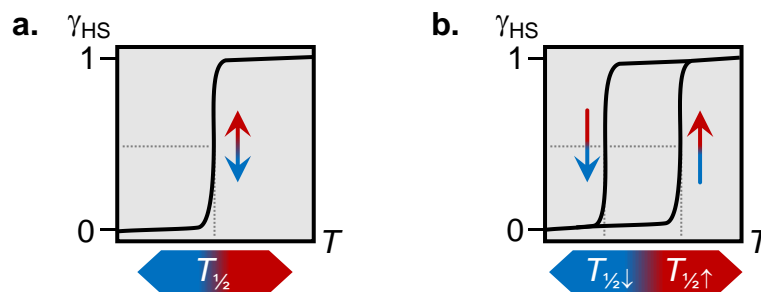


Abb. 1.14 | Repräsentative Beispiele für diskontinuierliche Spinübergangskurven. | a. SCO mit abrupt-diskontinuierlichem Verlauf. | b. SCO mit Hysterese (molekulare Bistabilität). Üblicherweise wird der prozentuale HS-Anteil (γ_{HS}) oder das Produkt aus Temperatur und molarer magnetischer Suszeptibilität ($\chi_M T$) als Funktion der Temperatur aufgetragen. Gelegentlich findet sich auch die Auftragung des effektiven magnetischen Moments (μ_{eff}).

So werden neben scharfen, abrupten Übergangsprofilen (Abb. 1.14a) auch solche mit Hysterese und demzufolge zwei Übergangstemperaturen $T_{1/2\downarrow\uparrow}$ beobachtet (Abb. 1.14b). In diesen Fällen bestimmt die Vorgeschichte des Systems den makroskopischen Zustand, da es davon

ⁱ Die mechanistischen Modelle des SCOs im Festkörper behandeln unter anderem die Keimbildung (z. B. HS-Keim in einem LS-Wirtsgitter) und das damit verbundene translokale Wachstum der entsprechenden Domänen. Im SLICHTER-DRICKAMER-Modell^[106] wird die Kooperativität mit dem phänomenologischen Wechselwirkungsparameter Γ parametrisiert.^[107] Andere Modelle nutzen die Gitterelastizität^[108] (u. a. entwickelt von HARTMUT SPIERING) oder stochastische Herangehensweisen (MONTE-CARLO-Simulation).^[109]

abhängt, von welcher Richtung die Eingabe in das System erfolgt (z. B. Heizen/Kühlen). Hysterese-Verhalten entsteht aus dem komplexen Zusammenspiel elastischer Gitterdeformation und sich ändernder elektrostatischer Potentiale.^[112]

Des Weiteren kann sich ein Übergang auch stufenweise vollziehen – solche Fälle beruhen oft auf kristallographischen Besonderheiten (Abb. 1.15a).^[113] Ähnlich verhält es sich mit unvollständig verlaufenden Übergängen, bei denen beispielsweise ein Teil der Komplexmoleküle aufgrund intrinsischer Zwänge auch bei tiefen Temperaturen in einem Spinzustand verharrt (Abb. 1.15b). Oftmals sind die Kurven über mehrere Heiz-Kühl-Zyklen reproduzierbar, was auf einen reversiblen SCO hinweist. Irreversible Verläufe sind dagegen z. B. mit unwiederbringlichen Phasenumwandlungen^[113] oder Verlust von Lösungsmittelmolekülen verbunden.^[114]

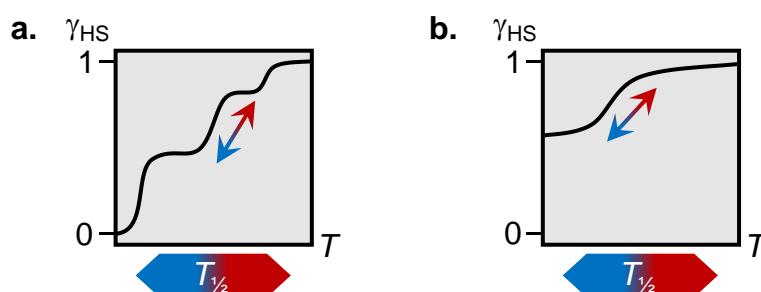


Abb. 1.15 | Weitere Typen von Spinübergangskurven. | a. Stufenweises SCO-Profil. | b. SCO mit unvollständigem Verlauf.

Darüber hinaus kann das hier gezeigte Bild der Spinübergangskurven von Nicht-Gleichgewichtszuständen überlagert werden. Hier kommt es – sehr vereinfacht ausgedrückt – zu einer konkurrierenden Situation zwischen Dynamik des Kristallgitters (Kinetik) und der molekularen Thermodynamik.ⁱ Für eine weiterführende Diskussion sei an dieser Stelle auf Kapitel 3 verwiesen; hier geht es im Speziellen um die Phänomenologie eines kinetisch-kontrollierten Spin Crossovers einer Eisen(III)-haltigen Verbindung.

Der Grad der Kooperativität ist eine nicht-lineare Größe, in welche die Stärke, Art und Richtung intermolekularer Wechselwirkungen einfließt. Jedoch entzieht es sich in den allermeisten Fällen der chemischen Intuition, eine Vorhersage des makroskopischen SCO-Profiles allein aus der molekularen Struktur zu treffen. Dahingehend kann die Konstitution des molekularen Kristalls Aufschluss geben, inwieweit intermolekulare Wechselwirkungen den

ⁱ Beispiele für *non-equilibrium*-Prozesse beim SCO sind u. a. der LIESST- oder TIESST-Effekt und damit verbunden (multi-)metastabile^[68b,115] (oder multi-inerte Zustände; *hidden states* bzw. verborgene Hysteresen^[116]).

Verlauf des SCO prägen.ⁱ Aus zahlreichen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ist so die Bedeutung von Wechselwirkungen mit kurzer (lokaler) und langer (globaler) Reichweite hervorgegangen. Der unterschiedliche Aktionsradius solcher Nah- und Fernkontakte ist über verschiedene Ansätze zu diskutieren. Zwar können lokale Wechselwirkungen aus der Kristallstruktur- und packungsanalyse aufgeklärt werden wie u.a. mittels Korrelation geometrischer Strukturparameter (siehe Seiten 49ff.).^[120] Die global vorherrschenden Kräfte erfordern allerdings Kenntnis über das elektrostatische Potenzial (MADELUNG-Konstante), dessen Analyse nicht trivial ist.^[112] Alternative Lösungsansätze ergeben sich aus Berechnung der HIRSHFELD-Oberfläche^[121] (siehe Kapitel 5) oder der sog. *energy framework analysis* (EFA).^[122] Beide Methoden liefern eine graphische Darstellung gerichteter molekularer Nahkontakte, die auch quantitativ bemessen werden können. Die HIRSHFELD-Oberfläche gewichtet die Elektronendichteverteilung innerhalb eines Kristalls und visualisiert Kontakte zwischen Atomen benachbarter Moleküle, wenn deren Abstand kleiner ist als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien. Dagegen ist die EFA eine wellenfunktionsbasierte Methode, die das kristalline Energiegefüge und damit die supramolekulare Architektur als Summe der elektrostatischen, Polarisations- und Dispersionsbeiträge wiedergibt.^[123]

Die intramolekular stattfindende Volumenänderung (oder eine andere strukturelle Änderung wie z. B. Ligandkonformation, als Reaktion geänderter Bindungslängen) erzeugt im Sinne einer elastischen Wechselwirkung Druck auf benachbarte Moleküle. Dieser geometrische Zwang kann durch intermolekulare Kontakte vermittelt und damit von einem Molekül zum nächsten transportiert werden. Derartige Wechselwirkungen stellen somit den Informationsvermittler (kooperativen Pfad) des Spinübergangs dar, wobei sie in ihrer Stärke und Reichweite von System zu System variieren. Zu den typischen Wechselwirkungen zählen unter anderem: Wasserstoffbrückenbindungen ($X-H \cdots A$),^[124] Aryl-Wechselwirkungen (z. B. $H \cdots \pi$ oder $\pi \cdots \pi$),^[125] disperse Wechselwirkungen wie VAN-DER-WAALS- oder auch Halogen-Kontakte (unter anderem σ -Loch-Interaktionen^[126]).

ⁱ Die Kristallpackung kann weitere Spezies wie Anionen (bei kationischen Komplexeinheiten) oder Lösungsmittelmoleküle beinhalten. Darüber hinaus ist auch die Beschaffenheit des Kristalls (z. B. Morphologie, Korngrenzen, Defekte, Mosaizität^[117]) zu berücksichtigen. Es ist demnach ein vielschichtiges Problem (Molekül \rightarrow Packung \rightarrow Kristalldomäne \rightarrow makroskopischer Kristall).^[118] Darüber hinaus spielen Effekte wie Polymorphie^[119] sowie die Beschaffenheit des Materials (poly- bzw. einkristallin) eine Rolle.

Außerdem kann eine direkte Verknüpfung aktiver Zentren den SCO steuern. Dies wird durch kovalente und/oder koordinative Bindungen in diskreten polynuklearen Komplexen^[127] sowie in Koordinationspolymeren^[128] realisiert, bei denen Brückenliganden für die Kommunikation individueller Baueinheiten verantwortlich sind (Abb. 1.16).

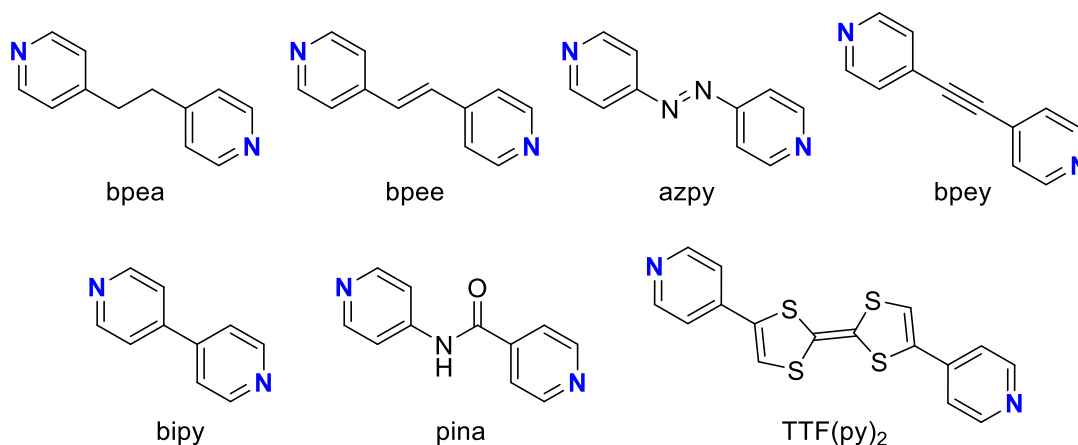


Abb. 1.16 | Auswahl verschiedener Brückenliganden (inkl. ihrer Abkürzungen). | Die Verbindungen leiten sich vom 4,4'-Bipyridin ab. Die hervorgehobenen Stickstoffatome können einzelne SCO-Zentren miteinander verbrücken. Das Zwischenglied beider Pyridinringe erlaubt weitere Feineinstellung des kooperativen Regimes durch z. B. erhöhte (bpea) bzw. verringerte (bpey) Flexibilität oder Wasserstoffbrückenbindungen (pina). | Zudem kann das System durch *aktive* Einheiten wie in TTF(py)₂^[129] weiter funktionalisiert werden (z. B. Redoxaktivität).

In solchen Systemen ergibt sich daher eine große Zahl verschiedener intermolekularer (und intramolekularer) Wechselwirkungen sowie sterischer Kontakte, die Kooperativität befördern können. Während (verdünnte^[130]) SCO-Systeme mit einem niedrigen Grad an Kooperativität eher zu graduellen Verläufen neigen, so entsteht kollektives Verhalten (Kooperativität) aus dem komplexen Zusammenspiel der oben genannten Faktoren.

1.3.3 Molekulares Schalten: Reale SCO-Systeme

a. SCO in anderen Metallzentren

Obwohl die ersten SCO-Komplexe von Eisen(III) in einer Dithiochelate-Umgebung ausgingen,^[54a,54b] macht heute Eisen(II) in z.B. N_2O_4 -^[128a] und N_6 -Koordination^[98b] die überwiegende Mehrzahl an publizierten Systemen aus.^[61]

Darüber hinaus zeigen auch andere offenschalige Metallionen der Konfiguration $3d^4-d^7$, wie Chrom(II), Mangan(II/III) und Cobalt(II/III) Spin Crossover.^[131] Eine historische Übersicht ausgewählter Meilensteine der SCO-Forschung findet sich in Tabelle 1.6.

Tabelle 1.6 | Übersicht zu SCO-bezogenen Veröffentlichungen (Auswahl).

Jahr	Autoren	Thema
1931	L. CAMBI und L. SZEGÖ ^[54b]	SCO in Eisen(III)-Komplexen
1960	P. E. FIGGINS und D. H. BUSCH ^[132]	SCO in Cobalt(II)-Komplexen
1964	W. A. BAKER und H. M. BOBONICH ^[133]	SCO in Eisen(II)-Komplexen
1974	M. E. SWITZER und M. F. RETTIG ^[134]	SCO in Mangan(II)-Komplexen
1979	W. KLÄUJ ^[135]	SCO in Cobalt(III)-Komplex
1981	P. G. SIM und E. SINN ^[136]	SCO in Mangan(III)-Komplex
1982	J. J. MCGRAVEY und I. LAWTHERS ^[137]	Photochemische Anregung von SCO in Lösung in Eisen(II)-Komplexen
1984	S. DECURTINS und P. GÜTLICH <i>et al.</i> ^[91a]	LIESST-Effekt für Eisen(II)-Komplexe
1989	D. M. HALEPOTO und L. F. LARKWORTHY <i>et al.</i> ^[138]	SCO in Chrom(II)-Komplexen
2000	S. HAYAMI und O. SATO <i>et al.</i> ^[139]	LIESST-Effekt für Eisen(III)-Komplex

Auch für durchaus ungewöhnliche Koordinationsumgebungen sind SCO-Systeme bekannt.^[131c] Als Beispiel sei ein Chrom(II)-haltiger Tripeldecker-Komplex der Zusammensetzung $[(\eta^5\text{-cp}^*)\text{Cr}(\mu^2\text{-}\eta^5\text{-P}_5)\text{Cr}(\eta^5\text{-cp}^*)](\text{X})$ ($\text{X} = \text{Anion}$) genannt (Abb. 1.17a).^[142] Bei abnehmender Temperatur bedingt die Kombination antiferromagnetischer Kopplungen mit Effekten des Ligandenfelds einen Übergang vom Quintett- in den Singulett-Zustand (Abb. 1.17b).^[142c]

ⁱ Für Eisen(II) finden sich einige Beispiele in der Literatur.^[140] Angemerkt sei hier, dass sich jenseits der anorganischen Komplexchemie auch die Geowissenschaften mit SCO beschäftigen. So gibt es Evidenz über den (druckinduzierten) HS-LS-Wechsel in Mineralien des Erdmantels, der im Zusammenhang mit seismischen Vorgängen unseres Planeten steht.^[141]

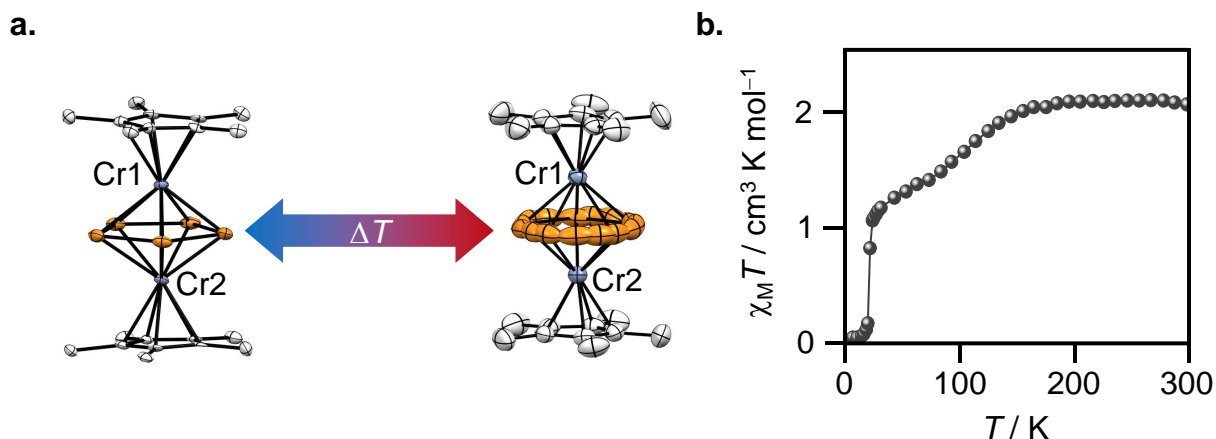


Abb. 1.17 | Spin Crossover in einer dimeren Chrom(II)-Tripeldecker-Sandwich-Verbindung. | a. SCO in $[(\eta^5\text{-cp}^*)\text{Cr}(\mu^2\text{-}\eta^5\text{-P}_5)\text{Cr}(\eta^5\text{-cp}^*)]^+$. Dargestellt sind zwei Kristallstrukturen bei tiefer und hoher Temperatur.^[142b] Das Anion sowie Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Auslenkungsellipsoide wurden mit 50%iger Wahrscheinlichkeit dargestellt. | b. Auftragung von $\chi_M T$ gegen T (reproduziert in Anlehnung an die Literatur^[142c]).

Ein anderes Beispiel für SCO-aktive Sandwich-Verbindungen sind Alkyl-substituierte Manganocene der Stöchiometrie $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2]$ ($\text{R} = \text{Methyl, } \textit{tert}\text{-Butyl}$).^[134,143] In diesen Fällen existiert ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen dem $^2\text{E}_{2g}$ -low-spin-Grundzustand und dem $^6\text{A}_{1g}$ -high-spin-Zustand (Abb. 1.18). Der Unterschied der Metall-Ligand-Bindungslängen der Elektromere bestätigte sich aus Elektronenbeugungsdaten der Gasphase des Methylderivats $\{\text{Mn}[\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_4\text{Me)}]_2\}$. Dabei wurden zwei Spezies beobachtet, für die sich Werte von $d[\text{Mn}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})] = 2.43$ und 2.14 \AA ergaben.^[144]

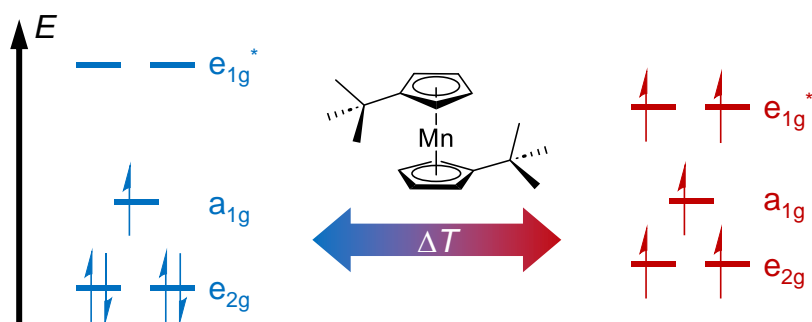


Abb. 1.18 | SCO in 1,1'-(*tert*-Butyl)manganocen. | Die Abbildung zeigt einen Vorschlag zur Besetzung relevanter Molekülorbitale.^[134,143]

b. Molekulare Bistabilität

Das steigende Interesse an SCO-Systemen mit Eisen(II) machte sich spätestens ab den 1980er Jahren mit den ersten Übersichtsartikeln bemerkbar.^[145] Eisen(II) zeigt im direkten Vergleich der SCO-aktiven Metallzentren den wohl „schärfsten“ Unterschied: Der LS-Singulett- und HS-Quintett-Term eines d^6 -konfigurierten Ions im Oktaederfeld hat einen Wechsel von diamagnetischen (**0/off**) zu paramagnetischen (**1/on**) Stoffeigenschaften zur Folge, während bei $3d^4$ -, $3d^5$ - und $3d^7$ -Konfigurationen beide Grundzustände durch paramagnetisches Verhalten charakterisiert sind. Diese besondere Charakteristik eröffnet die reversible (durch Heizen bzw. Kühlen: ΔT) und geordnete Vermittlung von Information (im Sinne von ΔS und anderen Eigenschaften, siehe Tabelle 1.5). Ist der Verlauf zusätzlich von einer Richtungsabhängigkeit in Form einer Hystereseschleife gekennzeichnet, kann die Information auch gerichtet transportiert und unter Umständen an definierten Punkten gespeichert werden (sogenannter *memory effect*,^[146] siehe Abb. 1.19). Das molekulare System zeigt demnach Bistabilität,ⁱ deren Auftreten aus praktischen Gründen um Raumtemperatur wünschenswert ist.^{[5d,149]ii}

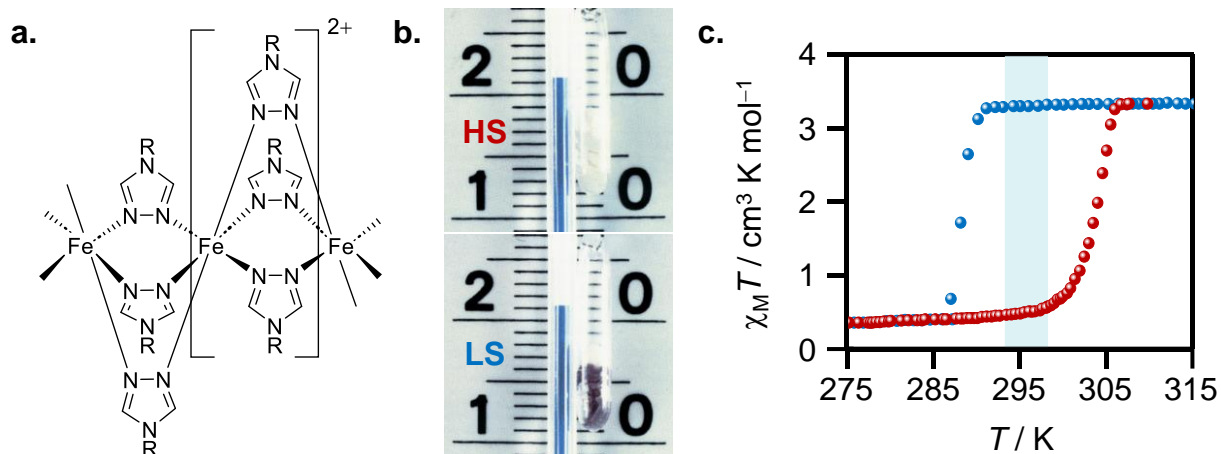


Abb. 1.19 | Molekulare Bistabilität in einem SCO-Koordinationspolymer. | **a. Struktur** des heteroleptischen Koordinationspolymers $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{2.85}(\text{4-NH}_2\text{trz})_{0.15}](\text{ClO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ basierend auf 4*H*-1,2,4-Triazol und 4-Amino-4*H*-triazol. | **b. Makroskopisches Bild der Hysterese.** Die Verbindung zeigt in Abhängigkeit ihrer „Vorgeschichte“ unterschiedliche Farbigkeit (LS: violett, HS: farblos; *J. Am. Chem. Soc.* © 1993 American Chemical Society). | **c. Magnetische Kurve** als Auftragung von $\chi_M T$ gegen T ; der relevante Bereich um Raumtemperatur wurde farblich hervorgehoben. Blaue (rote) Datenpunkte zeigen den Kühlzyklus (Heizzyklus). | Die Daten wurden in Anlehnung an die Literatur reproduziert.^[149b]

ⁱ OLIVIER KAHN definiert *molekulare Bistabilität* wie folgt: „Molecular bistability is the property of a molecular system able to evolve from a stable electronic state to another stable electronic state in a reversible and detectable fashion when applying an appropriate and controllable perturbation.“^[147] O. KAHN gilt als Pionier des modernen molekularen Magnetismus, erlag jedoch früh im Alter von 57 Jahren einem Aneurysma.^[148]

ⁱⁱ Das bedeutet, HS- und LS-Zustand können im Bereich um Raumtemperatur stabilisiert werden.

c. Anwendungen und multifunktionale SCO-Systeme

Um den realen Anforderungen hin zur Entwicklung eines *SCO device* gerecht zu werden, bedarf es der Einbettung der SCO-aktiven Phase in die Umgebung der restlichen Bauteile. Ein Lösungsansatz für die Implementierung bietet z. B. die Hetero- und Nanostrukturierung von SCO-Materialien.^[83d,150] Dies gewährleistet zum einen die Verarbeitung (u. a. mittels Elektrosponning,^[151] Beschichtungs-^[152] oder Sublimationsverfahren^[153]) und sorgt zum anderen dafür, dass die SCO-aktive Phase immobilisiert vorliegt und lokal adressiert werden kann.ⁱ

Andererseits ist die Nanostrukturierung von neuen Herausforderungen begleitet. Die Gewichtung von Größeneffekten nimmt zu und der Übertrag der Eigenschaften des Volumenmaterials (*bulk*) auf nanoskalierte Materialien ist nicht mehr ohne Weiteres gerechtfertigt. Damit verbundene Fragestellungen sind unter anderem wie die Einstellung bzw. der Erhalt von *bulk*-Eigenschaften gelingen kann, wenn das SCO-System auf Nanoebene im begrenzten Raum (*confined space*) vorliegt.^{[155]ii}

Für diesen Zweck eignen sich beispielsweise Diblock-Copolymere, die sich aus Poly(4-vinylpyridin)- und Polystyrolsegmenten zusammensetzen. Diese Makromoleküle neigen zur Ausbildung von Nanomizellen, in deren Kern SCO-Koordinationspolymere mit Brückenliganden (siehe Abb. 1.16) aufgebaut werden können. Block-Copolymere sind daher Mikroreaktoren, die robuste SCO-Komposite liefern (Abschirmung der SCO-Phase durch Polystyrolhülle). Das Besondere ist, dass thermische Behandlung über die Glasübergangstemperatur des Polystyrols hinaus die Eigenschaften der Nanomaterialien in Richtung derer des Volumenmaterials einstellt.^[151a] Grund dafür ist eine intramizellar stattfindende „Umkristallisation“.

ⁱ Wichtig bei der Anwendung ist außerdem der Erhalt lokal gespeicherter Information, welcher über Tausende von thermischen Zyklen gewährleistet sein muss (*non-volatility of information*^[154]).

ⁱⁱ An dies angeknüpft ist das eigentliche Größenlimit kooperativen Verhaltens:^[156] Wann ist das (mikroskopische) Agglomerat von wenigen Molekülen nicht mehr vom Volumenmaterial zu unterscheiden und wie viele miteinander wechselwirkende SCO-Zentren sind notwendig, damit Kooperativität überhaupt entstehen kann? Ein aktueller Artikel bestätigt, dass diese Fragen derzeit noch offen und nicht eindeutig zu beantworten sind.^[157] Im Gegensatz zur Lehrmeinung, dass das Auftreten von thermischer Hysterese *zwingend* an Gitterwechselwirkungen gekoppelt ist, wurde für den mehrkernigen polyanionischen Eisen-Komplex $[\text{Fe}_3(\mu\text{-L})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{6-}$ ($\text{L} \equiv 4\text{-(1,2,4-triazol-4-yl)ethandisulfonat}$) in Lösung molekulare Bistabilität festgestellt. Hysterese ist demnach nicht nur durch intermolekulare Wechselwirkungen bestimmt, sondern kann auch rein molekularen Ursprungs sein. Hier steuern intramolekulare Zwänge innerhalb eines *einzelnen* Moleküls die Stabilisierung von HS- und LS-Zustand.

Der Anstieg kooperativer Wechselwirkungen äußert sich in einer vergrößerten Hystereseschleife (von 6 K auf 14 K) und Verschiebung von $T_{1/2}$ um ca. 40 K ($T_{1/2\downarrow\uparrow} = 163/170$ K auf $T_{1/2\downarrow\uparrow} = 203/217$ K).

Neben der Nanostrukturierung^[83d,151a,155] entsprechender Systeme gehen andere Konzepte von der Abscheidung auf zweidimensionalen Schichtmaterialien aus. Auf diese Weise gelang es, ein SCO-basiertes Nanothermometer herzustellen, welches Temperaturänderungen zeit- und räumlich aufgelöst anzeigen kann.^[158] Dies ist speziell im Bereich der Mikroelektronik relevant, um thermisch beanspruchte Zonen von elektrischen Schaltkreisen auf kleinstem Raum (Submikrometer) ausmachen zu können.^[158]

OLIVIER KAHN demonstrierte 1998 die Bedeutung der isothermen Bistabilität an einem realen Beispiel.^[146] In dieser Arbeit wurde ein prototypisches SCO-Display vorgestellt, bei welchem ein PELTIER-Element individuelle Segmente einer beschichteten SCO-Polymermatrix thermisch ansteuert. Die Farbunterschiede von HS- und LS-Zustand dienen als optische Auslesemöglichkeit des Spin Crossovers (Abb. 1.20a).

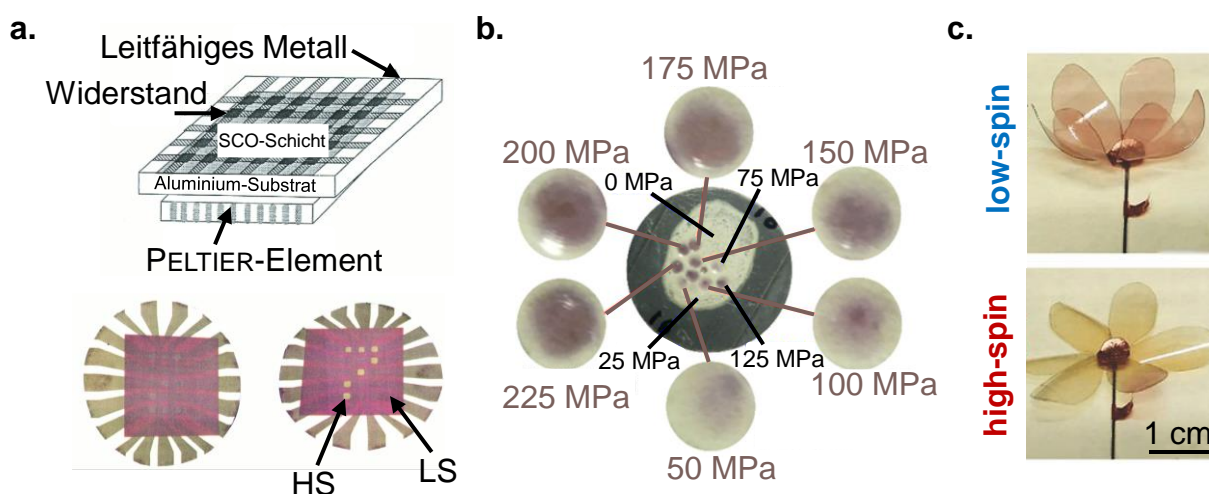


Abb. 1.20 | Anwendungsmöglichkeiten des Spin Crossovers I (Beispiele). | **a.** Prototyp eines SCO-Displays. Die SCO-Phase ist mit einer elektrisch- und wärmeleitfähigen Matrix verbunden, wodurch der Spinübergang ausgelöst und optisch ausgelesen werden kann (*Science* © 1998 American Association for the Advancement of Science).^[146] | **b.** Kontaktdrucksensor auf Basis eines SCO-Komplexes (*J. Phys. Chem.* © 2018 American Chemical Society).^[159] Der LS-Zustand erscheint violett, dagegen ist der HS-Zustand farblos | **c.** „Künstlicher Muskel“ bzw. „SCO-Blume“. Das Nanokomposit basiert auf dispergierten Nanopartikeln einer SCO-aktiven Substanz, welche auf einer Polymerphase aufgebracht ist (*Adv. Funct. Mater.* © 2018 WILEY-VCH Verlag).^[160] | Die Bilder wurden der Literatur entnommen und adaptiert.

Darüber hinaus eignet sich Spin Crossover als Erkennungselement für sensorische Anwendungen. Beispiele hierfür sind druckbasierte Detektoren, welche auf Erschütterungen von Transportgut hinweisen können (Abb. 1.20b).^[159,161]

Des Weiteren kann eine Oberflächenfixierung die mit dem HS \leftrightarrow LS-Übergang assoziierte Volumenänderung auf die Trägermatrix (Polymer) übermitteln. Die makroskopische Auslesemöglichkeit erfolgt hier im Sinne einer mechanischen Spannung des Nanokomposits, sodass SCO auch Eignung als Antriebselement mikro(elektro)mechanischer Bauteile findet (SCO *actuator* in Abb. 1.20c; hier wurde der SCO-Komplex **[Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)** in einem kommerziell erhältlichen Fotolack dispergiert und mittels *spray-coating* auf eine Polyesterschicht aufgetragen).^[160,162] Eine andere Verarbeitungsmöglichkeit von SCO-Polymer-Kompositen stellt der stereolithographische 3D-Druck dar (Abb. 1.21a).^[163] Die Herstellung derartiger responsiver Verbundwerkstoffe wird wegen ihrer dynamischen Funktionalität auch als 4D-Druck bezeichnet (mechanische Veränderung auf z. B. Einfluss der Temperatur, als „vierte Dimension“). Zudem gibt es weitere Konzepte für Druckverfahren, in denen SCO-Verbindungen Verwendung als intelligentes Material finden. So lässt sich z. B. der Triazol-haltige SCO-Komplex **[Fe(NH₂trz)₃](Br₂)** in ein Cellulose-Verbundmaterial einbetten. Die mit der thermischen Hysterese einhergehende Farbänderung wird *via* Laseranregung gesteuert, um ein reversibel und thermisch beschreibbares Papier zu generieren (Abb. 1.21b). Solche Papiere auf SCO-Basis stellen eine tintenfreie Alternative zu Thermopapier dar.^[164]

Neben diesen mechanischen Beispielen kann Spin Crossover auch durch chemische Einflüsse gesteuert werden. So löst die Einlagerung von Gastmolekülen in Strukturen (mikro)poröser Netzwerke den Spinübergang aus, weshalb Spin Crossover hier eine Funktion als chemischer Sensor einnimmt.^[94,165] Ebenso kann eine reversible Säure-Base-Reaktion mit funktionellen Einheiten am Liganden stattfinden, sodass SCO eine pH-responsive Sonde darstellt.^[166]

Für topologisch-komplexe Strukturen (u. a. helikale SCO-Knoten,^[167] metall-organische Gerüstverbindungen/MOFs^[94a,168] und Käfigmoleküle^[94b,94c,169]; siehe Abb. 1.21c) wurde außerdem demonstriert, dass Spinzustandsänderungen zur Größenselektion von Fremdmolekülen geeignet sind. Durch Gast-Wirt-Wechselwirkungen und der Affinität interkalierter Moleküle zur SCO-aktiven Einheit kann die Spinübergangstemperatur verschoben werden, um selektiv den sterischen Anspruch (und die Wechselwirkung) unterschiedlicher Moleküle zu detektieren.

Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit^[170] von HS- bzw. LS-konfigurierten Metallkomplexen eröffnen darüber hinaus den Zugang zu SCO-basierten elektrischen Speichereinheiten.^[171] In solchen Fällen werden Spin-Crossover-Komplexe auf elektrisch leitende Substrate wie Graphen aufgebracht, sodass der elektrische Transport in Abhängigkeit des Spinzustands erfolgt.^[172] Zudem können dielektrische Eigenschaften (Änderung der Dielektrizitätskonstante^[173]) mit dem Spinzustand korreliert werden. Auch andere physikalische bzw. chemische Phänomene wie Lumineszenz,^[174] Redoxaktivität^[175] oder Amphiphilie^[176] lassen sich mit SCO koppeln. Damit erweitert sich nicht nur das Spektrum denkbarer Ausleseoptionen, sondern auch das Anwendungspotential im Kontext multifunktionaler Materialien.^[177]

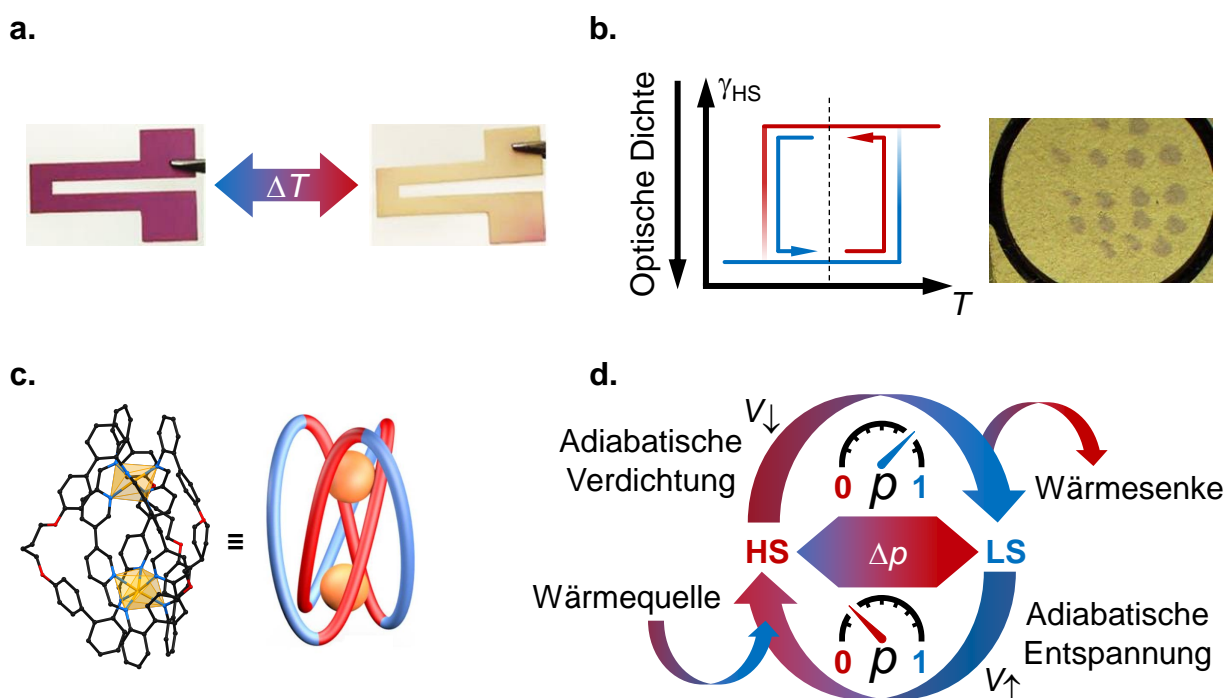


Abb. 1.21 | Anwendungsmöglichkeiten des Spin Crossovers II (Beispiele). | **a.** 3D-gedrucktes SCO-Komposit und dessen Temperaturreponsivität (*J. Mater. Chem. C* © 2020 Royal Society of Chemistry).^[163] Die Verbindung $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{SO}_4$ wurde mit einem lichtempfindlichen Polymer homogenisiert und zu verschiedenen Bauteilen verarbeitet. | **b.** SCO-Cellulose-Komposit und dessen Farbänderung bei lokaler Wärmebehandlung (*J. Mater. Chem. C* © 2015 Royal Society of Chemistry).^[164] Darüber hinaus ist der reversible „Schreiben-und-Löschen“-Kreislauf im Sinne des SCOs abgebildet. | **c.** Topologische und molekulare Struktur eines antihelikalen SCO-Torus/-Kleeblattknoten (*Nat. Synth.* © 2022 Springer Nature).^[167] Die Verbindung zeigt in Lösung SCO-Verhalten. Von Relevanz ist dabei die intramolekulare SCO-assoziierte Spannung solcher mehrkernigen Systeme, die zu neuen multifunktionalen Materialien führen könnte. | Das Anion sowie Wasserstoffatome der Kristallstruktur wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. | **d.** Konzept eines barokalendarischen Kreislaufs am Beispiel des druckabhängigen SCOs (*J. Am. Chem. Soc.* © 2022 American Chemical Society).^[183c] Das Grundprinzip liegt in der adiabatischen (De)kompression eines druckresponsiven SCO-Systems. Adiabatische Erhöhung (Erniedrigung) des Drucks stabilisiert den LS- (HS-)Zustand und die überschüssige (benötigte) Energie kann in eine Wärmesenke überführt (von einer Wärmequelle abgeschöpft) werden. | Die Abbildungen sind aus der Literatur inspiriert bzw. wurden der Literatur entnommen und entsprechend adaptiert.

In jüngsten Entwicklungen wird der barokalorische Effekt von SCO-Verbindungen untersucht und der damit verbundene potenzielle Nutzen als Festphasen-Kühlmittel diskutiert (Abb. 1.21d).^[178] Die Suche nach geeigneten Kandidaten für *high-performance solid-state refrigerants* motiviert sich u.a. aufgrund der Tatsache, dass der flüchtige Charakter konventioneller Kühlmittel eine nachteilige Auswirkung auf das globale Klima besitzt (z.B. Treibhauseffekt oder Ozonabbau).^[179]

Kalorische Effekte beschreiben eine Temperaturänderung eines Materials infolge einer adiabatischen Veränderung einer externen (Feld)größe bzw. Anregung.ⁱ Die Eignung von SCO-Verbindungen für diesen Zweck ergab sich aus einer thermodynamischen Analyse ausgewählter Systeme im Jahr 2016.^[181] Kurz zusammengefasst lassen sich (qualitativ) folgende Gründe angeben. In Frage kommen SCO-Systeme, die (i) einen (magnetischen) Phasenübergang 1. Ordnung ohne oder mit nur sehr kleiner Hysterese um Raumtemperatur aufweisen, (ii) empfindlich auf Änderungen des (hydrostatischen) Drucks reagieren, damit der LS-Zustand stabilisiert wird (Verschiebung von $T_{1/2}$) und (iii) eine hohe Änderung der Entropie ΔS und des molekularen Volumens ΔV zwischen HS- und LS-Zustand zeigen. Tatsächlich genügt ein hydrostatischer Druck von ca. 1 kbar, um eine adiabatische Temperaturänderung ΔT_{ad} in Höhe von ca. 16 K sowie isotherme Entropieänderung ΔS_{it} von ca. 114 J kg⁻¹ K⁻¹ auszulösen.ⁱⁱ

Vorhersagen aus theoretischen Modellen^[178,182] legen substantielle Beiträge der Phononenentropie nahe, was durch Untersuchung an realen Systemen bestätigt wird.^[183] Für den Chrom(II)-Komplex **[CrI₂(depe)₂]** (depe \equiv 1,2-bis(diethylphosphino)ethan) machen Phononen ca. 80% der gesamten Entropieänderung ΔS aus (der Rest kann auf magnetische und Konfigurationsentropie zurückgeführt werden).^[183a] Dieser wesentliche Beitrag steht im Zusammenhang mit der Spinübergang-assozierten Volumenänderung ΔV (und damit der unterschiedlichen HS-/LS-Schwingungsmoden).

ⁱ Abhängig vom externen Stimulus wird zwischen magneto-, elektro- sowie sog. mechanokalorischen (d.h. elasto- und barokalorischen) Effekten unterschieden. Zur Charakterisierung gibt es verschiedene Kennzahlen wie die adiabatische Temperaturänderung ΔT_{ab} ($\Delta S = 0$; konstant) und die isotherme Entropieänderung ΔS_{it} ($\Delta T = 0$; konstant).^[179] Über einen thermodynamischen (Kreis)prozess können diese Änderungen in Form der Wärme Q abgeschöpft und z. B. in ein Wärme- bzw. Kältereservoir zugeführt und damit praktisch genutzt werden.^[180]

ⁱⁱ Diese Zahlen wurden für den SCO-Komplex **[Fe(L)(NCS)₂]** (L \equiv N¹,N³-bis-[[1-(3-Fluoropropyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl]methyl]-2,2-dimethylpropan-1,3-diamin) u. a. aus druckabhängigen DSC-Messungen erhalten.

In diesem Kapitel wurde anhand ausgewählter Beispiele gezeigt, dass der Wechsel zwischen HS- und LS-Zustand ein umfassendes Potential besitzt, das über die bloßen ligandenfeldtheoretischen Überlegungen hinausgeht. Um jedoch Spin Crossover für Chemo-, Thermo- oder Drucksensorik nutzen zu können, ist die chemische Konstruktion einer SCO-aktiven Komponente notwendig. An erster Stelle steht daher die Entwicklung geeigneter Liganden, davon abgeleiteter Komplexverbindungen und die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften sowie deren Beziehung zur supramolekularen Aggregation.

1.4 Entwicklung geeigneter Liganden

1.4.1 *Proto*-Literatursystem

ERNST-GOTTFRIED JÄGER^[184] stellte im Zuge seiner Untersuchungen über bioanorganische Prozesse in der Mitte der 1960er Jahre ein Modellsystem für komplexchemische Struktur-Eigenschafts-Beziehungen vor.^[185] Inspirierend dürften dabei SCHIFF-Base-Liganden aus der Reihe der Salicylaldimine (Salen bzw. Salophen-Typ) gewesen sein, die eine gewisse strukturelle Überschneidung mit den JÄGER'schen Systemen zeigen.^[186] Oft findet sich in der Literatur der Begriff „SCHIFF-Base-ähnliche“ Liganden,^[174,187] wohl um die strukturelle Verwandtschaft beider Systeme aufzuzeigen, allerdings unterscheidet sich das Gleichgewicht der tautomeren Spezies (Abb. 1.22).

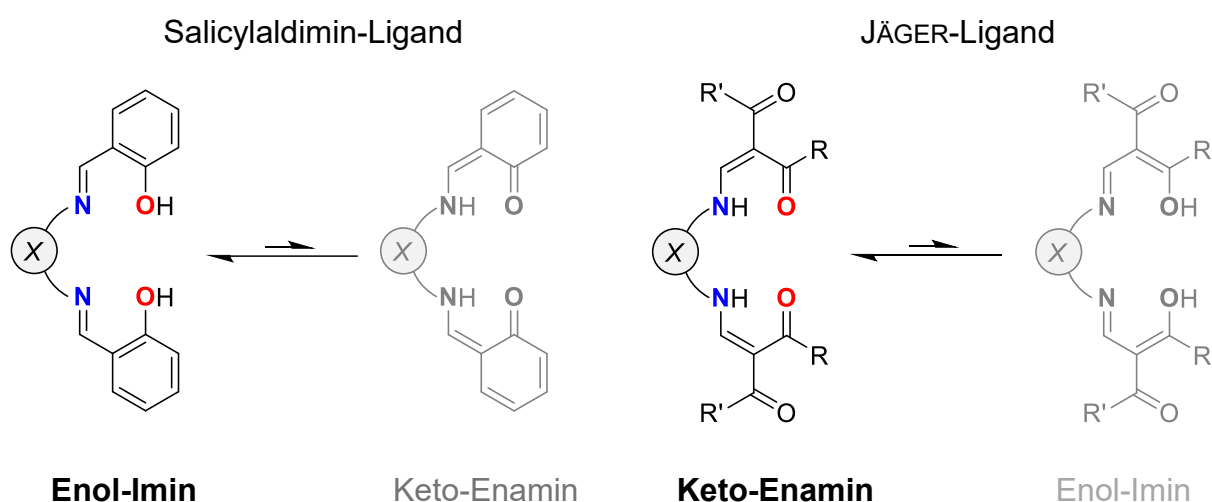


Abb. 1.22 | Enol-Imin–Keto-Enamin-Tautomerie bei N_2O_2 -Liganden. | Salicylaldimin- ($X = Et$: Salen-Ligand; $X = Ph$: Salophen-Ligand) und **JÄGER-Typ** ($X = Et$ oder Ph). | R, R' = variabler Substituent, siehe Tabelle 1.7.

Liganden des JÄGER-Typs zeichnen sich durch eine unkomplizierte synthetische Zugänglichkeit aus (Abb. 1.23). Die Zwei-Komponenten-Kondensation erfolgt aus einem Amin (z. B. *ortho*-Diaminobenzol) und einem Alkoxyethyliden-substituierten 1,3-Dicarbonyl (sog. Keto-Enolether). Die Keto-Enolether gehen aus der Umsetzung von 1,3-Dicarbonylen in Anwesenheit von Acetanhydrid und Methyl- bzw. Ethylorthoformat hervor (Abb. 1.23 und Tabelle 1.7).

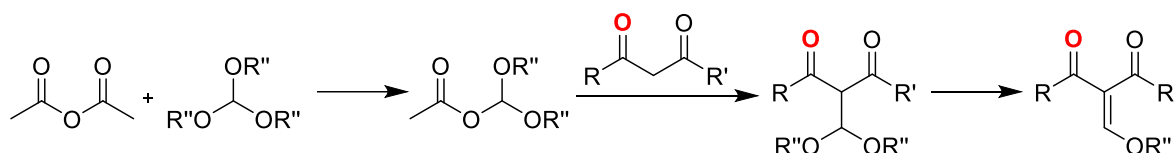
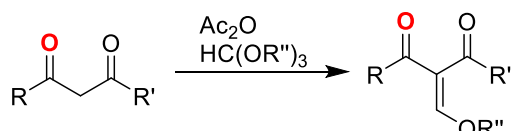
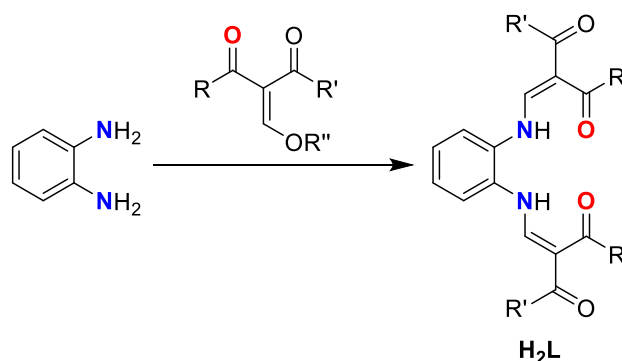


Abb. 1.23 | Synthetischer Zugang zu equatorialen JÄGER-Proto-Liganden H_2L (via Kondensation mit Keto-Enolethern \equiv Alkoxyethyliden-substituierte 1,3-Dicarbonyle, sog. „Komponenten“). | R, R' = variabler Substituent, siehe Tabelle 1.7. R'' = $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$. | Zum Verlauf der „Komponenten“-Reaktion gibt es Untersuchungen in der älteren Literatur.^[188] Ein möglicher Vorschlag sieht die Bildung einer Dialkoxyethylacetat-Spezies vor, die eine aktive (d. h. hinreichend acide) Methylenverbindung wie 1,3-Dicarbonyle alkylieren kann. Die nachfolgende Eliminierung eines Alkohols liefert dann die Keto-Enol-Einheit. Für hartnäckigere, d. h. weniger acide 1,3-Dicarbonyle wirkt sich der Zusatz LEWIS-saurer Verbindungen wie z. B. ZnBr_2 positiv auf die erhaltenen Ausbeuten aus.^[189]

Tabelle 1.7 | Übersicht zu den variablen Substituenten der JÄGER'schen Liganden (Auswahl).

R	R'
$-\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_2\text{CH}_3$
$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$
$-\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$-\text{OCH}_2\text{CH}_3$
$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_6\text{H}_5$
$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{OCH}_2\text{CH}_3$
$-\text{CH}_3$	$-\text{CF}_3$
$-\text{CF}_3$	$-\text{CF}_3$
$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{C}_6\text{H}_5$

Anm.: Die Keto-Enolether bzw. β -Acyl-Enolether besitzen eine elektrophile Angriffsstelle für z. B. nukleophile Amine. Diese Verbindungsklasse wurde erstmalig von L. CLAISEN beschrieben.^[190] Sie lassen sich über Kondensation aktiver Methylenverbindungen wie β -Dicarbonyle (1 Eq.) mit einem Orthoester (1–2 Eq.) in Anwesenheit von Acetanhydrid (2–3 Eq.) darstellen (Rückflussbedingungen für 0.5–8 h). Eine Aufreinigung erfolgt am besten durch zweifache Destillation (Öl) oder Sublimation (Feststoff). Die Substanzen erscheinen im Reinzustand bis auf wenige Ausnahmen als farbloses Öl oder als kristalliner Feststoff. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen sie typischerweise ein diagnostisches Signal des vinyllischen Wasserstoffatoms ($-\text{CH}=\text{$). Sie lassen sich langfristig im Gefrierfach unter Ausschluss von Feuchtigkeit lagern. Ein alternativer Syntheseweg kann über Orthoester-Derivate wie z. B. DMF-Dimethylacetal oder das BREDERECK-Reagenz erfolgen, was dann die entsprechenden Keto-Enamin-Derivate liefert.^[191]

Die *Proto*-Liganden $\text{H}_2\text{L} \equiv [\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2]$ zeigen die prompte Bereitschaft, Metallionen der 3d-Übergangsreihe unter Deprotonierung zu binden (Abb. 1.24).^[192] Dabei ist die konjugierte Base $\text{L}^{2-} \equiv [\text{N}_2\text{O}_2]^{2-}$ am Metallzentrum gebunden. Ob das Keto-Enaminat oder Imin-Enolat bevorzugt wird, ist wegen des mesomeriestabilisierten Systems nicht auszumachen. In Lösung liegen die freien Liganden als Keto-Enamin vor (typisches Signal der NH-Funktion im ^1H -NMR-Spektrum jenseits von *ca.* 12 ppm).

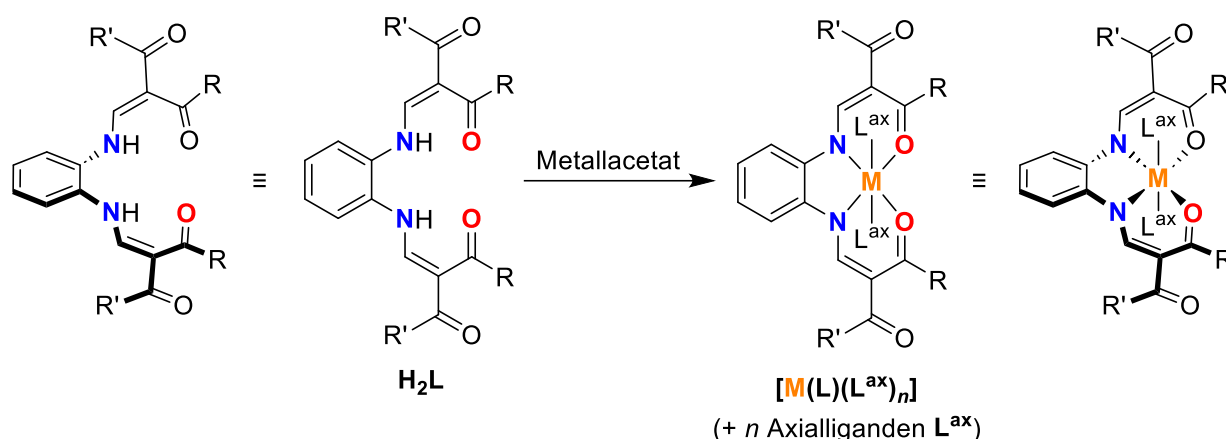


Abb. 1.24 | Darstellung der zugehörigen Metallkomplexe $[\text{M}(\text{L})(\text{L}^{\text{ax}})_n]$ aus den entsprechenden Acetatsalzen der Metalle ($n = 1-2$: Anzahl koordinierender Axialliganden L^{ax}). | Eine koordinative Absättigung und Ladungsausgleich geschieht über zusätzliche Axialliganden L^{ax} (Lösungsmittelmoleküle, *N*-Heterozyklen oder Halogenide) hin zu einer $[4+0]$ -, $[4+1]$ - oder $[4+2]$ -Koordination. | Die beiden Substituenten R und R' sind in Abhängigkeit des eingesetzten 1,3-Dicarbonyls wählbar, siehe Tabelle 1.7.

JÄGER-Liganden und Derivate zählen zur Klasse dianionischer, vierzähliger Äquatorialliganden.^[128a] Abhängig vom Metallzentrum wird die koordinative Sättigung durch null, einem oder zwei Axialliganden erreicht. Es resultiert entweder eine quadratisch-planare, quadratisch-pyramidale oder oktaedrische Koordinationsumgebung am Metallzentrum (axial-equatoriale Topologie). Der genaue Mechanismus der Komplexbildung ist aktuell noch nicht bekannt; es kann allerdings vermutet werden, dass die Anwesenheit einer schwachen Hilfsbase unterstützend wirkt, weshalb oft die Metallacetate Einsatz finden.

Die strukturelle Variation beider Komponenten ermöglicht den Zugang zu einer Reihe an Ligand- und damit Komplex-Derivaten, was die detaillierte Untersuchung zahlreicher koordinationschemischer Fragestellungen eröffnet (Abb. 1.25).

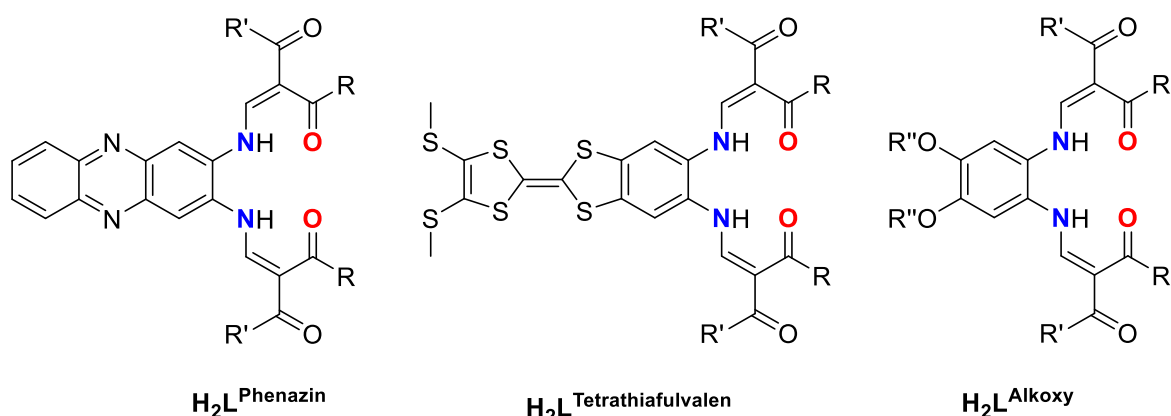


Abb. 1.25 | Ausgewählte Derivate des JÄGER-Liganden für multifunktionale SCO-Systeme. | 3d-Metallkomplexe der gezeigten Liganden zeigen lumineszente^[85a,174] (Nickel mit $\text{H}_2\text{L}^{\text{Phenazin}}$), redoxaktive^[175a] (Eisen mit $\text{H}_2\text{L}^{\text{Tetrathiafulvalen}}$) und amphiphile (Eisen mit $\text{H}_2\text{L}^{\text{Alkoxy}}$) Eigenschaften. | R, R' = variabler Substituent, siehe Tabelle 1.7. | R'' = langkettiger Alkylsubstituent, z. B. $-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$.

Auf die lumineszenten,^[85a,174] redoxaktiven^[175a] und amphiphilen^[176] Eigenschaften im Kontext der Multifunktionalität wurde bereits hingewiesen. Bedeutsam für diese Arbeit ist die Tatsache, dass die elektronische Struktur vieler dieser Liganden Spin Crossover an Eisen(II)-Komplexverbindungen ermöglicht.^[192] Wie auf den Seiten 13ff. dargestellt, sollte die spektrochemische Stärke und der kovalente Bindungsanteil hierfür maßgebend sein. Bei einer genaueren Betrachtung fällt auf, dass komplexe Ionen mit mehrzähligen Liganden und unterschiedlichen Donoratomen einen Bruch der kubischen Symmetrie erfahren und wie im vorliegenden Fall rhombisch verzerrt sind. Die Entflechtung der einzelnen Beiträge wird demnach ein sehr komplexes Unterfangen sein. Des Weiteren wird aufgrund von *Charge-Transfer*-Banden hoher Extinktion eine Ligandenfeldanalyse erschwert. Das additive und subtraktive Wechselspiel aus π -Donor- und π -Akzeptoreffekten des (formal) anionischen Stickstoffatoms sowie der σ -Einfluss des harten Sauerstoffatoms ist womöglich der Grund, dass in Kombination mit Eisen(II) das „richtige“ Ligandenfeld für thermisch aktivierten SCO getroffen wird. Die Feineinstellung gelingt durch synthetische Modifikation und der Wahl geeigneter Substituenten R und R'.

1.4.2 Meridional-koordinierende Liganden

Dreizählige, stickstoffhaltige Liganden haben in verschiedenen chemischen Disziplinen weitreichende Bedeutung. Eine Vielzahl der Dreizahn-Liganden bindet neutral oder mit mono-anionischen Donoreinheiten im Komplex. Neben der formalen Valenzladung unterscheiden sie sich in ihrer topologischen Gestalt, wobei unter anderem offenkettig-lineare, ringförmige^[193] und tripodale^[194] Dreizahn-Liganden beschrieben wurden. Die komplementären Bindungsmodi sind daher bestens geeignet für eine variable Koordinationschemie,^[195] sodass Metallionen in hohen und niedrigen Oxidationsstufen stabilisiert werden können. Dies ist vor allem relevant im Zusammenhang katalytischer Prozesse, insbesondere bezüglich der Aktivitätssteuerung und sterischer Kontrolle.^[196] Darüber hinaus sind Dreizahn-Liganden auch prominenter Bestandteil von SCO-Systemen der allgemeinen Stöchiometrie $[M(L)_2]^n$ ($n = 0-2+$; ggf. mit Anion X^-).

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich im Wesentlichen mit der Koordinationschemie von Dreizahn-Liganden **HL** mit $NN'O$ -Donoratomen. Diese leiten sich konzeptionell ab von den eben beschriebenen vierzähligen JÄGER-Liganden **H₂L** und entstehen ebenfalls aus der Kondensation eines Amins mit Keto-Enolethern^[197] oder Aldehyden.^[198] Im Unterschied zum JÄGER-Keto-Enaminat ist bei der Bindung zum Metallion noch ein aromatisches Stickstoffdonoratom beteiligt.

Die ersten Untersuchungen am dreizähligen System gingen von 2-Picolylamin als Aminkomponente aus^[197] (**HL^{Pyridin}** in Abb. 1.26; siehe auch *Synopsis*).

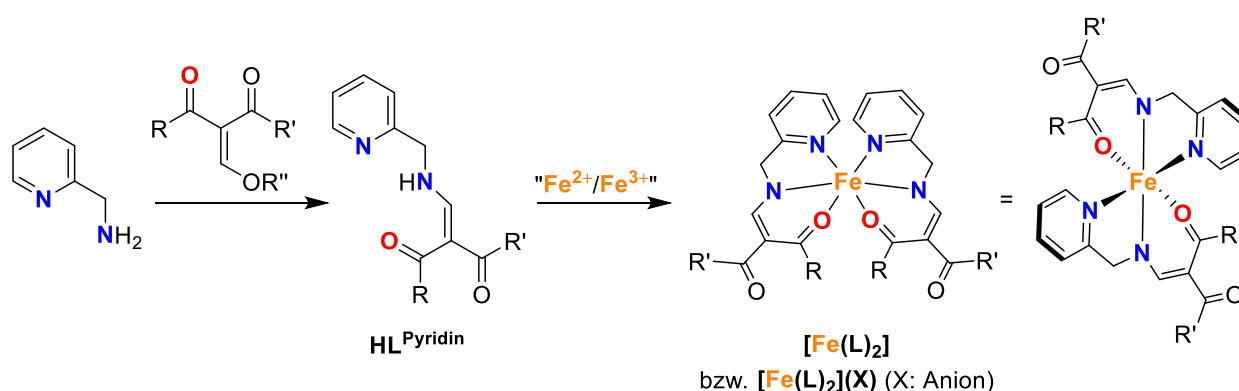


Abb. 1.26 | Synthese des dreizähligen Proto-Liganden **HL^{Pyridin} und abgeleiteter Eisen-Komplexe** (im Sinne einer $Bis(\kappa^3 N, N', O)$ -Koordination). | Auch hier ist streng genommen die konjugierte Base $L^- \equiv [NN'O]^-$ der aktive Ligand im Komplex. Eisen(II)-Komplexe $[Fe(L)_2]$ werden aus Umsetzung mit $Fe(OAc)_2$ erhalten. | Die Eisen(III)-Komplexe $[Fe(L)_2](X)$ (X: Anion) können aus $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ in Anwesenheit von Natriumacetat und nachfolgender Anionenmetathese erhalten werden. | Abgeleitete Kupfer(II)-Verbindungen waren Gegenstand magneto-struktureller Untersuchungen^[187d] sowie von zytotoxischen Tests^[199] auf verschiedene Krebszelllinien. | Die Zink(II)-Komplexe konnten die ringöffnende Polymerisation von Lactid katalysieren.^[200] | R, R' = variabler Substituent, siehe Tabelle 1.7.

Die offenkettige Struktur von $\text{HL}^{\text{Pyridin}}$ liefert im Falle von Eisen(II) oder Eisen(III) eine *bis*-meridionale $(\text{NN}'\text{O})_2$ -Koordinationsumgebung am Metallzentrum.ⁱ Während für die homoleptischen Eisen(II)-Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Pyridin}})_2]$ bisher kein SCO-Verhalten beobachtet werden konnte,^[201] zeigen komplexe Eisen(III)-Salze der Stöchiometrie $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Pyridin}})_2](\text{X})$ (X^- : BF_4^- , ClO_4^-) einen Wechsel der Multiplizität ($^6\text{A}_{1g} \leftrightarrow ^2\text{T}_{2g}$; siehe Abb. 1.27).^[202]

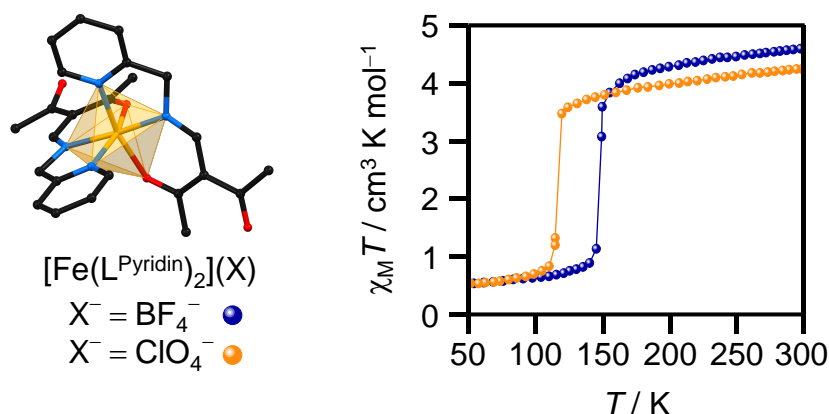


Abb. 1.27 | SQUID-Messungen von $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Pyridin}})_2](\text{BF}_4)$ und $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Pyridin}})_2](\text{ClO}_4)$ sowie die molekulare Struktur des Komplexkations. | Wasserstoffatome wurden der Übersicht halber ausgeblendet. Die Struktur und Daten wurden in Anlehnung an die Literatur reproduziert.^[202]

Im isotypen System $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Pyridin}})_2](\text{X})$ ($\text{X}^- = \text{BF}_4^-$, ClO_4^-) stabilisiert das kleinere Tetrafluoroborat-Anion den LS-Zustand, sodass die Spinübergangstemperatur $T_{1/2}$ gegenüber dem Perchlorat-Derivat zu höheren Temperaturen hin verschoben ist (145 K und 115 K). Ganz offensichtlich kommt nicht nur dem Komplexmolekül als *aktive Einheit* eine Rolle zu, sondern auch *passive Bausteine* wie Anionen^[203] oder Lösungsmittelmoleküle^[204] können (in)direkt das kooperative SCO-Verhalten beeinflussen. Beispiele hierfür finden sich unter anderem bei Eisen(III)-Verbindungen des Chinolylsalicylaldiminat-Typs $[\text{Fe}(\text{qsal-R})_2](\text{X})$ (Abb. 1.28), die unter anderem in der Arbeitsgruppe um DAVID J. HARDING untersucht werden.

ⁱ Vermutlich tritt wegen des rigiden Charakters dieser Liganden keine faciale Koordination auf. Stereoisomere sind bei flexibleren Dreizahn-Liganden möglich, vor allem in Kombination mit weichen Donoratomen und 4d-/5d-Metallionen.^[195] Auch Skorpionat-Liganden wie z. B. *Tris*(pyrazolyl)borat binden facial an das Metallzentrum.

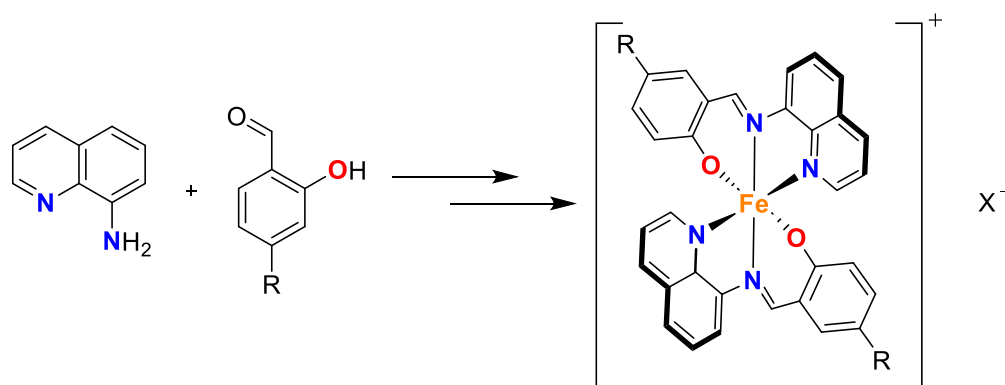


Abb. 1.28 | Allgemeine Struktur sowie vereinfachtes Syntheschema von Eisen(III)-haltigen Chinolylsalicylaldiminat-Komplexen $[\text{Fe}(\text{qsal-R})_2](\text{X})$. | R = variabler Substituent, z.B. Halogenatom.

So zeigt der Eisen(III)-Komplex $[\text{Fe}(\text{qsal-I})_2](\text{NTf}_2)$ abruptes Spinübergangsverhalten mit Hysterese ($T_{\frac{1}{2}\downarrow} = 244 \text{ K}$; $T_{\frac{1}{2}\uparrow} = 278 \text{ K}$). Als Triebkraft des kooperativ verlaufenden Spin Crossovers wurde die Konformationsänderung des Anions *Bistriflimid* identifiziert (Abb. 1.29).

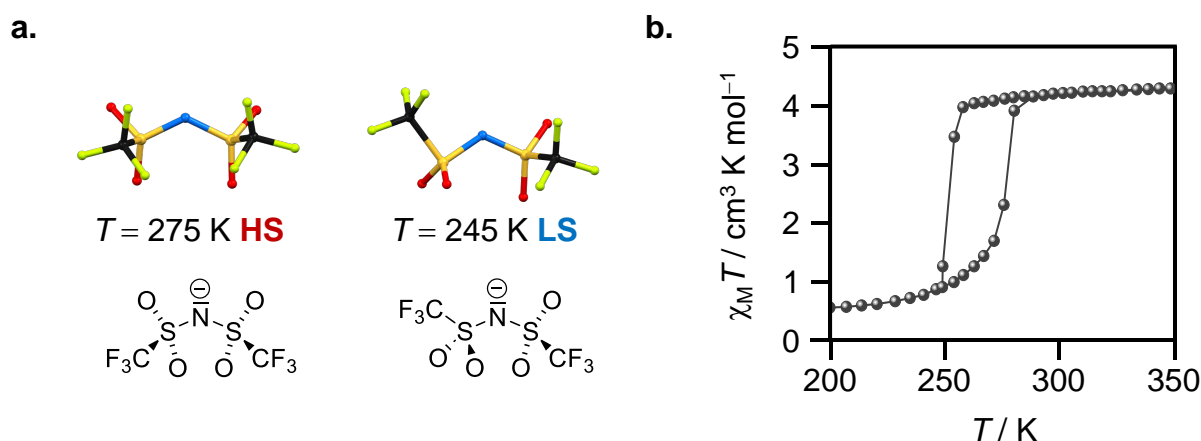


Abb. 1.29 | Konformationsänderung als Triebkraft von Hysterese. | a. Konformationsänderung des Anions *Bis(trifluoromethan)sulfonimid* (*Bistriflimid* $\equiv \text{NTf}_2^-$) für den HS- und LS-Fall. | b. Magnetisches Verhalten des komplexen Salzes $[\text{Fe}(\text{qsal-I})_2](\text{NTf}_2)$. | Die Strukturen und Daten wurden in Anlehnung an die Literatur reproduziert.^[205]

Im HS-Zustand liegt NTf_2^- in *syn*-Konformation vor, wobei beim Übergang in den LS-Zustand sich die Ausrichtung der $-\text{CF}_3$ -Gruppen verändert. Das Einrasten in die vollständige *anti*-Konformation ist jedoch aufgrund sterischer Zwänge in der Kristallpackung nicht möglich (Abb. 1.29a). Die Autoren bezeichnen die Struktur von NTf_2^- im LS-Zustand als intermediäre Konformation.^[205a] Eine detaillierte Untersuchung von temperatur-variablen Kristallstrukturen zeigt, dass diese Konformationsänderung auch mit der Wechselwirkung der Komplexmoleküle verbunden ist.^[205b] So übersetzt sich die SCO-assoziierte Strukturänderung der $[\text{Fe}(\text{qsal-I})_2]^+$ -Einheiten auf die räumliche Anordnung des flexiblen Anions *Bistriflimid*. Gleichzeitig konnte ein

richtungsabhängiges, d. h., beim Abkühlen und Aufheizen unterschiedliches Zusammenspiel der einzelnen Komponenten in der Kristallpackung festgestellt werden. Beim HS→LS-Übergang resultiert eine abrupte Strukturänderung, die sich jedoch für den umgekehrten Fall (LS → HS) eher graduell abzeichnet. Dieser Befund spiegelt sich sogar im SCO-Profil wider (Abb. 1.29b).

Zusätzlich zur strukturellen Umorganisation, tragen auch die molekulare Größe und geometrische Form (d. h. die Topologie) des Anions als maßgebliche Faktoren zum SCO-Verhalten bei. Dies konnte anhand sechs isostruktureller Verbindungen der **[Fe(qsal-F)₂](X)**-Familie gezeigt werden.^[203a] Hier steuert das Anion ($X^- = \text{PF}_6^-; \text{OTf}^-; \text{NO}_3^-; \text{ClO}_4^-; \text{BF}_4^-; \text{NCS}^-$) als kooperativer Mediator die Kommunikation der schaltbaren Einheiten (**[Fe(qsal-F)₂]⁺**). Wie beim Pyridin-System (Abb. 1.27) scheinen auch hier kleinere Anionen (d. h. $\text{NO}_3^-; \text{ClO}_4^-$ und BF_4^-) zur Stabilisierung des LS-Zustands zu neigen, während PF_6^- und OTf^- tiefere Übergangstemperaturen erzwingen. Allerdings folgt **[Fe(qsal-F)₂](SCN)** diesem Trend nicht. Aus dieser Beobachtung leiten die Autoren ab, dass das Zusammenspiel aus Größe und Form der Gitterbestandteile sowie Art und Weise des supramolekularen Aufbaus entscheidend für die SCO-Eigenschaften ist.^[203a]

In der Arbeitsgruppe um MALCOM HALCROW werden Neutralliganden des 2,6-Di(pyrazol-1-yl)pyridin-Typs (bzw. davon abgeleitete Verbindungen mit anderen Heterozyklen) und die zugehörigen *N*₆-Eisen(II)-Komplexe **[Fe(1-bpp)₂]²⁺** untersucht (Abb. 1.30). Die Breite (>100 Verbindungen) an beschriebenen Derivaten der **[Fe(1-bpp)₂]²⁺**-Reihe erlaubt die Ableitung von *lokalen*, d. h. innerhalb der Substanzfamilie gültigen, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.^[98] Mittels der Korrelation geometrischer Parameter lässt sich abschätzen, inwieweit im Festkörper der HS- bzw. LS-Zustand stabilisiert werden kann.^[206]

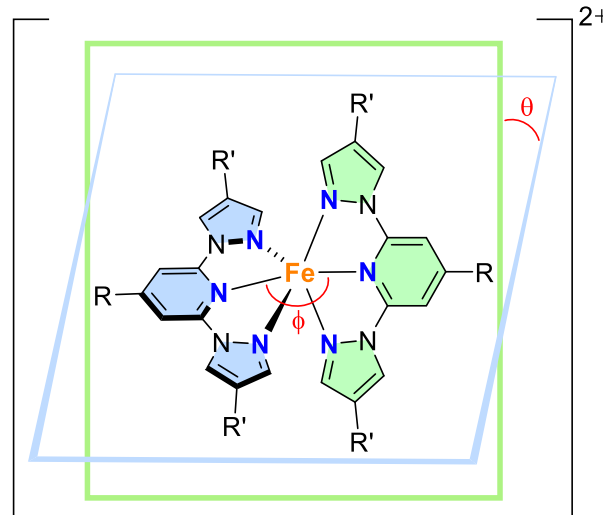


Abb. 1.30 | Allgemeine Struktur Eisen(II)-haltiger Bis(pyrazolyl)pyridin-Komplexe $[\text{Fe}(\text{1-bpp})_2]^{2+}$ sowie zwei strukturelle Parameter ϕ (*trans*-Winkel $\angle[\text{N-Fe-N}]$) und θ (Diederwinkel zwischen den von den Liganden aufgespannten Ebenen).

Wie bereits auf den Seiten 32ff. beschrieben, ist SCO im Festkörper nicht mehr rein molekularen Ursprungs, sondern Kooperativität zwischen den Molekülen bewirkt das Entstehen kollektiver Eigenschaften. Neben der Kombination intermolekularer Wechselwirkungen ist auch die gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Moleküle untereinander zu berücksichtigen. Damit ist gemeint, dass die Bausteine innerhalb eines molekularen Kristalls wechselseitige Zwänge ausüben und es gegenüber dem isolierten Molekül zu einer Veränderung der molekularen Gestalt kommt (molekulare Deformation).

Die Differenz $\Delta T_{\text{Gitter}} = T_{\frac{1}{2}}^{\text{Festkörper}} - T_{\frac{1}{2}}^{\text{Lösung}}$ wurde als Maß für den Einfluss des Kristallgitters vorgeschlagen, um den Festkörpereffekt zu separieren.^[206a] ΔT_{Gitter} wird durch die intramolekulare Metrik (z. B. Σ ^[207] oder Θ ^[208]) und Deformation des Moleküls (z. B. ϕ oder θ ; Abb. 1.30) bestimmt. Zur Definition und Anwendung dieser Parameter sei auf Kapitel 3–5, Gl. 14–16 sowie entsprechende Referenzen verwiesen.^[98a,206a,208,209]

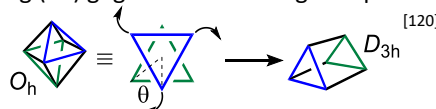
$$\Sigma = \sum_{i=1}^{12} |90 - \alpha_i| \quad \text{Gl. 14}$$

$$\Theta = \sum_{j=1}^{24} |60 - \theta_j| \quad \text{Gl. 15}$$

$$\Sigma = \Theta = 0^\circ \text{ (für ideale Oktaedersymmetrie)} \quad \text{Gl. 16}$$

Σ : Summe der jeweiligen Abweichung der 12 *cis*- $\angle(\text{L-Fe-L})$ -Winkel (α_i) von 90° ($\text{L} \equiv \text{Donoratom}$)
→ Abweichung von idealer Oktaedersymmetrie

Θ : Summe der jeweiligen Abweichung der 24 Torsionswinkel (trigonale Verdrehungswinkel θ_j) von 60° zwischen Donoratomen auf gegenüberliegenden Dreiecksflächen des Oktaeders entlang der Pseudodreieckachsen
→ Ausmaß der Oktaederverzerrung (O_h) gegenüber einer trigonal-prismatischen Struktur (D_{3h})



1.5 Referenzen

- [1] Richard Feynman; *There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics* (California Institute of Technology) **1959**.
- [2] a) C. A. Hunter, H. L. Anderson; What is Cooperativity?, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7488. b) J. D. Badjić, A. Nelson, S. J. Cantrill, W. B. Turnbull, J. F. Stoddart; Multivalency and Cooperativity in Supramolecular Chemistry, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 723.
- [3] Aristoteles; Metaphysik, *Met.* 7.1041b.
- [4] A. Lunghi, S. Sanvito; Computational design of magnetic molecules and their environment using quantum chemistry, machine learning and multiscale simulations, *Nat. Rev. Chem.* **2022**, *6*, 761.
- [5] a) T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, F. Scheurer, G. Rogez, T. K. Yamada, P. Ohresser *et al.*; Robust spin crossover and memristance across a single molecule, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 938. b) N. Xin, J. Guan, C. Zhou, X. Chen, C. Gu, Y. Li, M. A. Ratner, A. Nitzan, J. F. Stoddart, X. Guo; Concepts in the design and engineering of single-molecule electronic devices, *Nat. Rev. Phys.* **2019**, *1*, 211. c) T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek, R. Berndt; Electron-Induced Spin Crossover of Single Molecules in a Bilayer on Gold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6262. d) O. Kahn, J. Kröber, C. Jay; Spin Transition Molecular Materials for displays and data recording, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 718. e) A. R. Rocha, V. M. García-Suárez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrer, S. Sanvito; Towards molecular spintronics, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 335. f) S. Sanvito; Molecular spintronics, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3336. g) E. Moreno-Pineda, W. Wernsdorfer; Measuring molecular magnets for quantum technologies, *Nat. Rev. Phys.* **2021**, *3*, 645.
- [6] M. N. Leuenberger, D. Loss; Quantum computing in molecular magnets, *Nature* **2001**, *410*, 789.
- [7] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak; Magnetic bistability in a metal-ion cluster, *Nature* **1993**, *365*, 141.
- [8] T. Lis; Preparation, Structure, and Magnetic Properties of a Dodecanuclear Mixed-Valence Manganese Carboxylate, *Acta Crystallogr.* **1980**, *36*, 2042.
- [9] T. Tezgerevska, K. G. Alley, C. Boskovic; Valence tautomerism in metal complexes: Stimulated and reversible intramolecular electron transfer between metal centers and organic ligands, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *268*, 23.

- [10] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont; Tautomeric Catecholate-Semiquinone Interconversion via Metal-Ligand Electron Transfer. Structural, Spectral, and Magnetic Properties of (3,5-Di-*tert*-butylcatecholato)(3,5-di-*tert*-butylsemiquinone)(bipyridyl)cobalt(III), a Complex Containing Mixed-Valence Organic Ligands, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4951.
- [11] a) P. Gülich; Spin Crossover – Quo Vadis?, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 581. b) M. A. Halcrow (Hg.); *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*. Wiley-Blackwell (Chichester), 1. Aufl. **2013**. c) P. Gülich, H. A. Goodwin (Hrsg.); *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III (Top. Curr. Chem.)*. Springer (Berlin, Heidelberg), Bd. 235 **2004**. d) P. Gülich, H. A. Goodwin (Hrsg.); *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II (Top. Curr. Chem.)*. Springer (Berlin, Heidelberg), Bd. 234 **2004**. e) P. Gülich, H. A. Goodwin (Hrsg.); *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I (Top. Curr. Chem.)*. Springer (Berlin, Heidelberg), Bd. 233 **2004**.
- [12] J. Ferrando-Soria, J. Vallejo, M. Castellano, J. Martínez-Lillo, E. Pardo, J. Cano, I. Castro, F. Lloret, R. Ruiz-García, M. Julve; Molecular magnetism, quo vadis? A historical perspective from a coordination chemist viewpoint, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *339*, 17.
- [13] a) P. Turek; *Organic Radicals and Molecular Magnetism*. In: *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy*; Hg.: P. Bertrand, Springer (Cham, Schweiz), 1. Aufl. **2020**, S. 247–282. b) I. Trosien, E. Mendez-Vega, T. Thomanek, W. Sander; Conformational Spin Switching and Spin-Selective Hydrogenation of a Magnetically Bistable Carbene, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14855. c) M. Deumal, S. Vela, M. Fumanal, J. Ribas-Arino, J. J. Novoa; Insights into the magnetism and phase transitions of organic radical-based materials, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 10624. d) S. Kumar, Y. Kumar, S. Keshri, P. Mukhopadhyay; Recent Advances in Organic Radicals and Their Magnetism, *Magnetochemistry* **2016**, *2*, 42.
- [14] a) F. Neese, D. A. Pantazis; What is not required to make a single molecule magnet, *Faraday Discuss.* **2011**, *148*, 229-38. b) L. Bogani, W. Wernsdorfer; Molecular spintronics using single-molecule magnets, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 179. c) M. Hołyńska (Hg.); *Single-Molecule Magnets*. Wiley-VCH (Weinheim), 1. Aufl. **2019**. d) A. Zabala-Lekuona, J. M. Seco, E. Colacio; Single-Molecule Magnets: From Mn₁₂-ac to dysprosium metallocenes, a travel in time, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *441*, 213984.
- [15] a) L. Greb; Valence Tautomerism of p-Block Element Compounds - An Eligible Phenomenon for Main Group Catalysis?, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, *2022*, e202100871. b) E. Evangelio, D. Ruiz - Molina; Valence Tautomerism: New Challenges for Electroactive Ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 2957.
- [16] a) E. Coronado; Molecular magnetism: from chemical design to spin control in molecules, materials and devices, *Nat. Rev. Mater.* **2020**, *5*, 87. b) O. Kahn; Chemistry and Physics of Supramolecular Magnetic Materials, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 647. c) D. Gatteschi, L. Bogani, A. Cornia, M. Mannini, L. Sorace, R. Sessoli; Molecular magnetism, status and perspectives, *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 1701.

- [17] a) H. Hartmann, H. L. Schläfer; Zur Frage der Bindungsverhältnisse bei Komplexverbindungen, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 155. b) H. L. Schläfer, G. Gliemann; *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*. Akademische Verlagsgesellschaft (Frankfurt am Main), 1. Aufl. **1967**. c) L. H. Gade; Alfred Werners Koordinationstheorie: „Eine geniale Frechheit“, *Chem. Unserer Zeit* **2002**, 36, 168. d) C. J. Ballhausen; Quantum Mechanics and Chemical Bonding in Inorganic Complexes. I. Static concepts of bonding; dynamic concepts of valency, *J. Chem. Educ.* **1979**, 56, 215. e) C. J. Ballhausen; Quantum Mechanics and Chemical Bonding in Inorganic Complexes. II. Valency and inorganic metal complexes, *J. Chem. Educ.* **1979**, 56, 294. f) C. J. Ballhausen; Quantum Mechanics and Chemical Bonding in Inorganic Complexes. III. The spread of ideas, *J. Chem. Educ.* **1979**, 56, 357.
- [18] a) D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf; Dative bonds in main-group compounds: a case for fewer arrows!, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 370. b) G. Frenking; Dative Bonds in Main-Group Compounds: A Case for More Arrows!, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6040.
- [19] a) L. Pauling; The Nature of the Chemical Bond. Application of Results Obtained From the Quantum Mechanics and From a Theory of Paramagnetic Susceptibility to the Structure of Molecules, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 1367. b) L. Pauling; *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules & Crystals*. Cornell University Press (Ithaca), 3. Aufl. **1960**. c) L. Pauling; The Nature of the Chemical Bond. III. The Transition from One Extreme Bond Type to Another, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 988.
- [20] M. Linhard; Über Lichtabsorption und Konstitution Anorganischer Komplexsalze, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1944**, 50, 224.
- [21] Wer ist's? (Hermann Hartmann), *Nachr. Chem., Tech. Lab.* **1974**, 22, 222.
- [22] a) F. E. Ilse, H. Hartmann; Termsysteme elektrostatischer Komplexionen der Übergangsmetalle mit einem d-Elektron, *Z. Phys. Chem.* **1951**, 197, 239. b) F. E. Ilse, H. Hartmann; Das Termsystem eines Ions mit zwei d-Außenelektronen in einem Feld oktaedrischer Symmetrie Farbe und Konstitution von Komplexverbindungen 3. Mitteilung, *Z. Naturforsch. A* **1951**, 6, 751. c) H. Hartmann, H. L. Schläfer; Über die Absorptionsspektren elektrostatischer Komplexionen dreiwertiger Übergangselemente mit oktaedrischer Symmetrie, *Z. Naturforsch. A* **1951**, 6, 760.
- [23] H. Bethe; Term aufspaltung in Kristallen, *Ann. Phys.* **1929**, 395, 133.
- [24] H. Hartmann; 25 years of ligand-field-theory, *Pure Appl. Chem.* **1977**, 49, 827.

- [25] a) W. G. Penney, R. Schlapp; The Influence of Crystalline Fields on the Susceptibilities of Salts of Paramagnetic Ions. I. The Rare Earths, Especially Pr and Nd, *Phys. Rev.* **1932**, *41*, 194. b) R. Schlapp, W. G. Penney; Influence of Crystalline Fields on the Susceptibilities of Salts of Paramagnetic Ions. II. The Iron Group, Especially Ni, Cr and Co, *Phys. Rev.* **1932**, *42*, 666. c) W. G. Penney; Crystalline Fields of Pr, Nd and Yb from Paramagnetic Susceptibilities, *Phys. Rev.* **1933**, *43*, 485. d) J. H. van Vleck; Valence Strength and the Magnetism of Complex Salts, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 807. e) J. H. van Vleck; Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group, *Phys. Rev.* **1932**, *41*, 208.
- [26] a) H. Hartmann, H. L. Schläfer; Über die Lichtabsorption komplexer Ionen des dreiwertigen Titans, *Z. Phys. Chem.* **1951**, *197*, 116. b) H. Hartmann, H. L. Schläfer; Über die Lichtabsorption komplexer Ionen des dreiwertigen Vanadins mit oktaedrischer Symmetrie, *Z. Naturforsch. A* **1951**, *6*, 754.
- [27] R. Finkelstein, J. H. van Vleck; On the Energy Levels of Chrome Alum, *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 790.
- [28] L. E. Orgel; The Effects of Crystal Fields on the Properties of Transition-metal Ions, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4756.
- [29] M. Atanasov, P. Comba, C. A. Daul, F. Neese; *The Ligand-Field Paradigm*. In: Models, Mysteries, and Magic of Molecules; Hrsg.: J. C. Boeyens, J. F. Ogilvie, Springer (Dordrecht), 1. Aufl. **2007**, S. 411–445.
- [30] a) J. H. van Santen, J. S. van Wieringen; Some remarks on the ionic radii of iron - group elements. The influence of crystalline field, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1952**, *71*, 420. b) J. Owen, J. H. M. Thornley; Covalent bonding and magnetic properties of transition metal ions, *Rep. Prog. Phys.* **1966**, *29*, 675. c) J. Owen; The colours and magnetic properties of hydrated iron group salts, and evidence for covalent bonding, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1955**, *227*, 183.
- [31] a) C. J. Ballhausen; *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw-Hill (New York), 1. Aufl. **1962**. b) C. K. Jørgensen; *Modern Aspects of Ligand Field Theory*. North-Holland (Amsterdam), 1. Aufl. **1971**. c) C. J. Ballhausen; Crystal and Ligand Field Theory, *Int. J. Quantum Chem.* **1971**, *5*, 373. d) J. Bjerrum; On the tendency of the metal ions toward complex formation, *Chem. Rev.* **1950**, *46*, 381.
- [32] a) Y. Tanabe, S. Sugano; On the Absorption Spectra of Complex Ions. I, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1954**, *9*, 753. b) Y. Tanabe, S. Sugano; On the Absorption Spectra of Complex Ions II, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1954**, *9*, 766. c) Y. Tanabe, S. Sugano; On the Absorption Spectra of Complex Ions, III The Calculation of the Crystalline Field Strength, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1956**, *11*, 864.

- [33] a) J. S. Griffith, L. E. Orgel; Ligand-Field Theory, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1957**, *11*, 381. b) M. Gerloch, J. H. Harding, R. G. Woolley; *The Context and Application of Ligand Field Theory*. In: *Inorganic Chemistry (Structure and Bonding)*; Hrsg.: M. J. Clarke, J. B. Goodenough, P. Hemmerich, J. A. Ibers, C. K. Jørgensen, J. B. Neilands, D. Reinen, R. Weiss, R. J. P. Williams, P. G. Eller *et al.*, Springer (Berlin, Heidelberg), *Bd. 46*, 1. Aufl. **1981**, S. 1–46. c) J. Griffith; On the stabilities of transition metal complexes—I Theory of the energies, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 1. d) J. Griffith; On the stabilities of transition metal complexes—II Magnetic and thermodynamic properties, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 229.
- [34] a) J. H. van Vleck, A. Sherman; The Quantum Theory of Valence, *Rev. Mod. Phys.* **1935**, *7*, 167. b) J. H. van Vleck; The Group Relation Between the Mulliken and Slater-Pauling Theories of Valence, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 803.
- [35] a) C. E. Schäffer, C. K. Jørgensen; The angular overlap model, an attempt to revive the ligand field approaches, *Mol. Phys.* **1965**, *9*, 401. b) M. Buchhorn, R. J. Deeth, V. Krewald; Revisiting the Fundamental Nature of Metal-Ligand Bonding: An Impartial and Automated Fitting Procedure for Angular Overlap Model Parameters, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202103775.
- [36] a) S. K. Singh, J. Eng, M. Atanasov, F. Neese; Covalency and chemical bonding in transition metal complexes: An ab initio based ligand field perspective, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *344*, 2. b) R. J. Deeth; Ligand field theory, Pauli shields and ultra-covalency in organometallic chemistry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2024**, *26*, 18138.
- [37] L. E. Orgel; *An Introduction to transition-metal chemistry*. Methuen (London), 2. Aufl. **1967**.
- [38] E. König, K. J. Watson; The Fe–N Bond Lengths, the “Ionic Radii” of Iron(II), and the Crystal Field Parameters (10 *Dq*) in a High-Spin and Low-Spin [Fe^{II}-N₆] Complex, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 457.
- [39] C. Janiak, D. Gudat, P. Kurz; *Riedel Moderne Anorganische Chemie*. De Gruyter (Berlin, Boston), 5. Aufl. **2018**.
- [40] A. Werner; Über die raumisomeren Kobaltverbindungen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1912**, 386, 1.
- [41] a) H. Hartmann, H. L. Schläfer; Über Interkombinationsspektren von Komplexionen der Übergangsmetalle, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1956**, *75*, 648. b) H. Hartmann, H. L. Schläfer; Farbe und Konstitution von Komplexverbindungen der Übergangselemente, *Angew. Chem.* **1954**, *66*, 768.
- [42] a) R. Luther, A. Nikolopoulos; Über die Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren und der Konstitution der komplexen Kobaltamminsalze, *Z. Phys. Chem.* **1913**, *82U*, 361. b) Y. Shibata; Recherches sur les spectres d’absorption des ammine-complexes metalliques, *Journ. Coll. Sci. Imp. Univ. Jap.* **1915-1921**.

- [43] a) K. Fajans; Struktur und Deformation der Elektronenhüllen in ihrer Bedeutung für die chemischen und optischen Eigenschaften anorganischer Verbindungen, *Naturwissenschaften* **1923**, 11, 165. b) R. Tsuchida; Absorption Spectra of Coordination Compounds. I., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1938**, 13, 388. c) R. Tsuchida; Absorption Spectra of Coordination Compounds. II., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1938**, 13, 436.
- [44] a) H. Hartmann, H.-J. Schmidt; Über Absorptionsspektren komplexer Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns, *Z. Phys. Chem.* **1957**, 11, 234. b) W. H. Kleiner; Crystalline Field in Chrome Alum, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 1784. c) A. J. Freeman, R. E. Watson; Calculation of the Crystalline Field Strength: Chrome Alum, *Phys. Rev.* **1960**, 120, 1254.
- [45] L. E. Orgel; Band Widths in the Spectra of Manganous and Other Transition-Metal Complexes, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1824.
- [46] C. E. Schäffer, C. Klixbüll Jørgensen; The nephelauxetic series of ligands corresponding to increasing tendency of partly covalent bonding, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 8, 143.
- [47] G. Racah; Theory of Complex Spectra. II, *Phys. Rev.* **1942**, 62, 438.
- [48] L. H. Gade; *Koordinationschemie*. Wiley-VCH (Weinheim), 1. Aufl. **1998**.
- [49] a) C. K. Jørgensen; *The Nephelauxetic Series*. In: Progress in Inorganic Chemistry; Hg.: F. A. Cotton, John Wiley & Sons (New York), Bd. 4, 1. Aufl. **1962**, S. 73–124. b) C. K. Jørgensen (Hg.); *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*. Pergamon Press (Oxford), 1. Aufl. **1962**.
- [50] M. Gerloch, E. C. Constable; *Transition Metal Chemistry*. Wiley-VCH (Weinheim), 1. Aufl. **1994**.
- [51] M. Kaupp; The role of radial nodes of atomic orbitals for chemical bonding and the periodic table, *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 320.
- [52] C. K. Jørgensen; *The Spectrochemical Series*. In: Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes; Hg.: C. K. Jørgensen, Pergamon Press (Oxford), 1. Aufl. **1962**, S. 107–133.
- [53] L. Cerruti; Compagnia di giro. La transizione dei chimici italiani dal fascismo alla democrazia, *Chimica nella Scuola* **2022**, 40.
- [54] a) L. Cambi, L. Szegö; Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1931**, 64, 2591. b) L. Cambi, L. Szegö; Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen (II. Mitteil.), *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1933**, 66, 656. c) L. Cambi, L. Malatesta; Magnetismus und Polymorphie innerer Komplexsalze: Eisensalze der Dithiocarbamidsäuren, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1937**, 70, 2067.

- [55] J. G. Leipoldt, P. Coppens; Correlation between Structure- and Temperature-Dependent Magnetic Behavior of Iron Dithiocarbamate Complexes. Crystal Structure of Tris(*N,N*-diethyldithiocarbamato)iron(III) at 297 and 79°K, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2269.
- [56] L. Pauling; The Modern Theory of Valency, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1461.
- [57] B. Weber; *Koordinationschemie*. Springer Spektrum (Berlin, Heidelberg), 2. Aufl. **2021**.
- [58] a) C. J. Ballhausen; Interpretation of spectra of transition-group complexes by means of the crystal field theory, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1956**, 75, 665. b) A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross, A. H. White; Anomalous behaviour at the 6A_1 — 2T_2 crossover in iron (III) complexes, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1964**, 280, 235.
- [59] E. König, K. Madeja; 5T_2 — 1A_1 Equilibriums in Some Iron(II)-Bis(1,10-phenanthroline) Complexes, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 48.
- [60] Prof. Robert J. Lancashire (The Department of Chemistry, University of the West Indies, Mona Campus, Kingston 7, Jamaica); *Tanabe-Sugano diagrams via spreadsheets*. <http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/Tanabe-Sugano/TSSpread.html> **2019**, Letzter Zugriff: 15.04.2025.
- [61] P. Güthlich, A. Hauser, H. Spiering; Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 2024.
- [62] a) A. Hauser; *Ligand Field Theoretical Considerations*. In: Spin Crossover in Transition Metal Compounds I (*Top. Curr. Chem.*); Hrsg.: P. Güthlich, H. A. Goodwin, Springer (Berlin, Heidelberg), Bd. 233, 1. Aufl. **2004**, S. 49–58. b) E. König; Überschneidungspunkte und Übergänge zwischen Grundzuständen verschiedener Spin-Multiplizität bei Komplexverbindungen, *Bunsenges. Phys. Chem.* **1972**, 76, 975.
- [63] H. Mustroph, S. Ernst; Das Franck-Condon-Prinzip, *Chem. Unserer Zeit* **2011**, 45, 256.
- [64] D. J. Harding, P. Harding, W. Phonsri; Spin crossover in iron(III) complexes, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 313, 38.
- [65] E. König, S. Kremer; Exact Spin-Pairing Energies at the Crossovers in Octahedral d^4 , d^5 , d^6 , and d^7 Transition Metal Complexes, *Theoret. Chim. Acta* **1971**, 23, 12.
- [66] a) E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner; Spin conversion processes in solutions, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2918. b) N. Sutin; Nuclear, Electronic, and Frequency Factors in Electron-Transfer Reactions, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 275.
- [67] E. Buhks, M. Bixon, J. Jortner, G. Navon; The Hexaamminecobalt Electron-Exchange Reaction, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2014.
- [68] a) A. Hauser; Intersystem crossing in Fe(II) coordination compounds, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 111, 275. b) A. Hauser, C. Enachescu, M. L. Daku, A. Vargas, N. Amstutz; Low-temperature lifetimes of metastable high-spin states in spin-crossover and in low-spin iron(II) compounds: The rule and exceptions to the rule, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1642.

- [69] a) E. König, S. Kremer; Theory of Magnetism Close to the 5T_2 — 1A_1 Crossover in Iron(II) Complexes, *Theoret. Chim. Acta* **1971**, 22, 45. b) E. König, S. Kremer; Complete Theory of Paramagnetism in Transition Metal Ions I. The Octahedral and Tetrahedral d^4 and d^6 Electron Configurations, *Bunsenges. Phys. Chem.* **1972**, 76, 870. c) E. König, S. Kremer; Detailed Crossover Studies of Transition Metal Ions, *Theoret. Chim. Acta* **1972**, 26, 311.
- [70] a) E. König, S. Kremer; Complete Theory of Paramagnetism in Transition Metal Ions II. The Octahedral and Tetrahedral d^5 Electron Configuration, *Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**, 78, 268. b) E. König, S. Kremer; Complete Theory of Paramagnetism in Transition Metal Ions III. The Octahedral and Tetrahedral d^3 and d^7 Electron Configurations, *Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**, 78, 786.
- [71] H. Haken, H. C. Wolf; *Atom- und Quantenphysik*. Springer-Verlag (Heidelberg), 8. Aufl. **2004**.
- [72] J. A. Wolny, V. Schünemann, Z. Németh, G. Vankó; Spectroscopic techniques to characterize the spin state: Vibrational, optical, Mössbauer, NMR, and X-ray spectroscopy, *C. R. Chim.* **2018**, 21, 1152.
- [73] M. Lehr, T. Paschelke, E. Trumpf, A.-M. Vogt, C. Näther, F. D. Sönnichsen, A. J. McConnell; A Paramagnetic NMR Spectroscopy Toolbox for the Characterisation of Paramagnetic/Spin-Crossover Coordination Complexes and Metal-Organic Cages, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 19344.
- [74] M. Nihei, T. Shiga, Y. Maeda, H. Oshio; Spin crossover iron(III) complexes, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2606.
- [75] a) S. Pillet; Spin-crossover materials: Getting the most from x-ray crystallography, *J. Appl. Phys.* **2021**, 129. b) E. Collet, P. Guionneau; Structural analysis of spin-crossover materials: From molecules to materials, *C. R. Chim.* **2018**, 21, 1133.
- [76] Z. G. Lada; The Investigation of Spin-Crossover Systems by Raman Spectroscopy: A Review, *Magnetochemistry* **2022**, 8, 108.
- [77] M. Sorai; *Heat Capacity Studies of Spin Crossover Systems*. In: Spin Crossover in Transition Metal Compounds III (*Top. Curr. Chem.*); Hrsg.: P. Gülich, H. A. Goodwin, Springer (Berlin, Heidelberg), Bd. 235, 1. Aufl. **2004**, S. 153–170.
- [78] M. Buchner, K. Höfler, B. Henne, V. Ney, A. Ney; Tutorial: Basic principles, limits of detection, and pitfalls of highly sensitive SQUID magnetometry for nanomagnetism and spintronics, *J. Appl. Phys.* **2018**, 124.
- [79] a) S. Hatscher, H. Schilder, H. Lueken, W. Urland; Practical guide to measurement and interpretation of magnetic properties (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77, 497. b) S. Mugiraneza, A. M. Hallas; Tutorial: a beginner's guide to interpreting magnetic susceptibility data with the Curie-Weiss law, *Commun. Phys.* **2022**, 5.

- [80] a) P. Gütllich; Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie I, *Chem. Unserer Zeit* **1970**, 4, 133. b) P. Gütllich; Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie II, *Chem. Unserer Zeit* **1971**, 5, 131.
- [81] a) R. L. Mössbauer; Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir¹⁹¹, *Z. Physik* **1958**, 151, 124. b) R. L. Mössbauer; Kernresonanzabsorption von γ -Strahlung in Ir¹⁹¹, *Z. Naturforsch. A* **1959**, 14, 211. c) R. L. Mössbauer; Kernresonanzabsorption von Gammastrahlung in Ir¹⁹¹, *Naturwissenschaften* **1958**, 45, 538.
- [82] a) R. L. Mössbauer; Recoilless Nuclear Resonance Absorption of Gamma Radiation, *Science* **1962**, 137, 731. b) R. L. Mössbauer; Kernresonanzabsorption mit eingefrorenem Rückstoß, *Naturwissenschaften* **1963**, 50, 282.
- [83] a) G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, F. Terki, A. Bousseksou; Emerging properties and applications of spin crossover nanomaterials, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 1360. b) K. Senthil Kumar, M. Ruben; Emerging trends in spin crossover (SCO) based functional materials and devices, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 346, 176. c) L. Salmon, L. Catala; Spin-crossover nanoparticles and nanocomposite materials, *C. R. Chim.* **2018**, 21, 1230. d) G. Molnár, S. Rat, L. Salmon, W. Nicolazzi, A. Bousseksou; Spin Crossover Nanomaterials: From Fundamental Concepts to Devices, *Adv. Mater.* **2018**, 30.
- [84] T.-A. D. Nguyen, J. M. Veauthier, G. F. Angles-Tamayo, D. E. Chavez, E. Lapsheva, T. W. Myers, T. R. Nelson, E. J. Schelter; Correlating Mechanical Sensitivity with Spin Transition in the Explosive Spin Crossover Complex Fe(Htrz)_{3n}[ClO₄]_{2n}, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 4842.
- [85] a) H. Kurz, K. Schötz, I. Papadopoulos, F. W. Heinemann, H. Maid, D. M. Guldi, A. Köhler, G. Hörner, B. Weber; A Fluorescence-Detected Coordination-Induced Spin State Switch, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 3466. b) G. Hörner, B. Weber; Switching Spin - States: Spin Crossover vs. Coordination-Induced Spin-State Switching, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2024**, 27.
- [86] D. Kinschel, C. Bacellar, O. Cannelli, B. Sorokin, T. Katayama, G. F. Mancini, J. R. Rouxel, Y. Obara, J. Nishitani, H. Ito *et al.*; Femtosecond X-ray emission study of the spin cross-over dynamics in haem proteins, *Nat. Commun.* **2020**, 11, 4145.
- [87] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuczek, R. Herges; Magnetic Bistability of Molecules in Homogeneous Solution at Room Temperature, *Science* **2011**, 331, 445.
- [88] F. Renz; Physical and chemical induced spin crossover, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2010**, 217, 12022.
- [89] a) V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, P. Gütllich; *Pressure Effect Studies on Spin Crossover and Valence Tautomeric Systems*. In: Spin Crossover in Transition Metal Compounds III (*Top. Curr. Chem.*); Hrsg.: P. Gütllich, H. A. Goodwin, Springer (Berlin, Heidelberg), Bd. 235, 1. Aufl. **2004**, S. 23–64. b) A. H. Ewald, R. L. Martin, E. Sinn, A. H. White; Electronic Equilibrium between the ⁶A₁ and ²T₂ States in Iron(III) Dithio Chelates, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1837.

- [90] Lars Heyer, Franz Renz; Electromagnetic radiation as a spin crossover stimulus, *Pure Appl. Chem.* **2015**, 293.
- [91] a) S. Decurtins, P. Güthlich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser; Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex: The hexa-1-propyltetrazole-iron (II) tetrafluoroborate spin-crossover system, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 1. b) M. Nakaya, R. Ohtani, L. F. Lindoy, S. Hayami; Light-induced excited spin state trapping in iron(III) complexes, *Inorg. Chem. Front.* **2021**, 8, 484.
- [92] a) Y. Qi, E. W. Müller, H. Spiering, P. Güthlich; The effect of a magnetic field on the high-spin \rightleftharpoons low-spin transition in $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 101, 503. b) A. Bousseksou, F. Varret, M. Goiran, K. Boukheddaden, J. P. Tuchagues; *The Spin Crossover Phenomenon Under High Magnetic Field*. In: Spin Crossover in Transition Metal Compounds III (*Top. Curr. Chem.*); Hrsg.: P. Güthlich, H. A. Goodwin, Springer (Berlin, Heidelberg), Bd. 235, 1. Aufl. **2004**, S. 65–84. c) N. Sasaki, T. Kambara; The effect of a magnetic field on the high spin to or from low-spin transitions in ferrous and ferric compounds, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1982**, 15, 1035.
- [93] a) G. D. Harzmann, R. Frisenda, H. S. J. van der Zant, M. Mayor; Single-Molecule Spin Switch Based on Voltage-Triggered Distortion of the Coordination Sphere, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13425. b) C. Lefter, R. Tan, J. Dugay, S. Tricard, G. Molnár, L. Salmon, J. Carrey, W. Nicolazzi, A. Rotaru, A. Bousseksou; Unidirectional electric field-induced spin-state switching in spin crossover based microelectronic devices, *Chem. Phys. Lett.* **2016**, 644, 138. c) N. Baadji, M. Piacenza, T. Tugsuz, F. Della Sala, G. Maruccio, S. Sanvito; Electrostatic spin crossover effect in polar magnetic molecules, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 813.
- [94] a) X. Bao, H. J. Shepherd, L. Salmon, G. Molnár, M.-L. Tong, A. Bousseksou; The Effect of an Active Guest on the Spin Crossover Phenomenon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1198. b) A. J. McConnell, C. M. Aitchison, A. B. Grommet, J. R. Nitschke; Subcomponent Exchange Transforms an $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{L}_4$ Cage from High- to Low-Spin, Switching Guest Release in a Two-Cage System, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 6294. c) J. Zheng, L. K. S. von Krbek, T. K. Ronson, J. R. Nitschke; Host Spin-Crossover Thermodynamics Indicate Guest Fit, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202212634.
- [95] M. Hostettler, K. W. Törnroos, D. Chernyshov, B. Vangdal, H.-B. Bürgi; Challenges in Engineering Spin Crossover: Structures and Magnetic Properties of Six Alcohol Solvates of Iron(II) Tris(2-picolylamine) Dichloride, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4589.
- [96] a) G. R. Desiraju; Crystal Engineering: A Holistic View, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8342. b) G. R. Desiraju; Chemistry beyond the molecule, *Nature* **2001**, 412, 397. c) A. K. Nangia, G. R. Desiraju; Crystal Engineering: An Outlook for the Future, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 4100. d) J.-M. Lehn; Perspectives in Supramolecular Chemistry—From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 1304.
- [97] G. R. Desiraju; Supramolecular Synthons in Crystal Engineering—A New Organic Synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2311.

- [98] a) M. A. Halcrow; Structure: function relationships in molecular spin-crossover complexes, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4119. b) M. A. Halcrow; *Structure: Function Relationships in Molecular Spin-Crossover Materials*. In: *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*; Hg.: M. A. Halcrow, Wiley-Blackwell (Chichester), 1. Aufl. **2013**, S. 147–169.
- [99] C. Brady, J. J. McGarvey, J. K. McCusker, H. Toftlund, D. N. Hendrickson; *Time-Resolved Relaxation Studies of Spin Crossover Systems in Solution*. In: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III (Top. Curr. Chem.)*; Hrsg.: P. Güthlich, H. A. Goodwin, Springer (Berlin, Heidelberg), Bd. 235, 1. Aufl. **2004**, S. 1–22.
- [100] a) P. Stock, E. Deck, S. Hohnstein, J. Korzekwa, K. Meyer, F. W. Heinemann, F. Breher, G. Hörner; Molecular Spin Crossover in Slow Motion: Light-Induced Spin-State Transitions in Trigonal Prismatic Iron(II) Complexes, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5254. b) H. Petzold, G. Hörner, L. Schnaubelt, T. Rüffer; Slow spin crossover in bis-meridional Fe²⁺ complexes through spin-state auto-adaptive N6/N8 coordination, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 17257.
- [101] a) L. Bondi, S. Rodríguez-Jiménez, H. L. C. Feltham, A. L. Garden, S. Brooker; Probing the generality of spin crossover complex $T_{1/2}$ vs. ligand ¹⁵N NMR chemical shift correlations: towards predictable tuning, *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 4846. b) S. Rodríguez-Jiménez, M. Yang, I. Stewart, A. L. Garden, S. Brooker; A Simple Method of Predicting Spin State in Solution, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18392.
- [102] a) S. Schönfeld, W. Bauer, S. Thallmair, G. Hörner, B. Weber; Running in the Family: Molecular Factors controlling Spin Crossover of Iron(II) Complexes with Schiff-base like Ligands, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, *647*, 905. b) L. J. Kershaw Cook, R. Kulmaczewski, R. Mohammed, S. Dudley, S. A. Barrett, M. A. Little, R. J. Deeth, M. A. HALCROW; A Unified Treatment of the Relationship Between Ligand Substituents and Spin State in a Family of Iron(II) Complexes, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4399.
- [103] E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha; The nature of spin-state transitions in solid complexes of iron(II) and the interpretation of some associated phenomena, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 219.
- [104] W. Nicolazzi, A. Bousseksou; Thermodynamical aspects of the spin crossover phenomenon, *C. R. Chim.* **2018**, *21*, 1060.
- [105] G. Molnár, M. Mikolasek, K. Ridier, A. Fahs, W. Nicolazzi, A. Bousseksou; Molecular Spin Crossover Materials: Review of the Lattice Dynamical Properties, *Ann. Phys.* **2019**, *531*.
- [106] C. P. Slichter, H. G. Drickamer; Pressure-Induced Electronic Changes in Compounds of Iron, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2142.
- [107] a) A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi; Molecular spin crossover phenomenon: recent achievements and prospects, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3313. b) J. Pavlik, R. Boča; Established Static Models of Spin Crossover, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 697.

- [108] H. Spiering, K. Boukheddaden, J. Linares, F. Varret; Total free energy of a spin-crossover molecular system, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*.
- [109] H.-Z. Ye, C. Sun, H. Jiang; Monte-Carlo simulations of spin-crossover phenomena based on a vibronic Ising-like model with realistic parameters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 6801.
- [110] Y. Fang, Y.-S. Meng, H. Oshio, T. Liu; Understanding of cooperative effects in molecule-based spin transition materials, *Coord. Chem. Rev.* **2024**, *500*, 215483.
- [111] R. Zimmermann, E. König; A model for high-spin/low-spin transitions in solids including the effect of lattice vibrations, *J. Phys. Chem. Solids* **1977**, *38*, 779.
- [112] a) M. Kepenekian, B. Le Guennic, V. Robert; Primary Role of the Electrostatic Contributions in a Rational Growth of Hysteresis Loop in Spin-Crossover Fe(II) Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11498. b) M. Kepenekian, B. Le Guennic, V. Robert; Magnetic bistability: From microscopic to macroscopic understandings of hysteretic behavior using *ab initio* calculations, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*.
- [113] M. Shatruk, H. Phan, B. A. Chrisostomo, A. Suleimenova; Symmetry-breaking structural phase transitions in spin crossover complexes, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289-290*, 62.
- [114] W. Phonsri, D. S. Macedo, C. G. Davies, G. N. L. Jameson, B. Moubaraki, K. S. Murray; Heteroleptic iron(III) Schiff base spin crossover complexes: halogen substitution, solvent loss and crystallite size effects, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 7020.
- [115] a) Y.-C. Chen, Y. Meng, Y.-J. Dong, X.-W. Song, G.-Z. Huang, C.-L. Zhang, Z.-P. Ni, J. Navařík, O. Malina, R. Zbořil *et al.*; Light- and temperature-assisted spin state annealing: accessing the hidden multistability, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 3281. b) N. Paradis, G. Chastanet, T. Palamarciuc, P. Rosa, F. Varret, K. Boukheddaden, J.-F. Létard; Detailed Investigation of the Interplay Between the Thermal Decay of the Low Temperature Metastable HS State and the Thermal Hysteresis of Spin-Crossover Solids, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 20039. c) V. A. Money, C. Carbonera, J. Elhaik, M. A. Halcrow, J. A. K. Howard, J.-F. Létard; Interplay Between Kinetically Slow Thermal Spin-Crossover and Metastable High-Spin State Relaxation in an Iron(II) Complex with Similar $T_{1/2}$ and $T(\text{LIESST})$, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5503.
- [116] T. Boonprab, S. J. Lee, S. G. Telfer, K. S. Murray, W. Phonsri, G. Chastanet, E. Collet, E. Trzop, G. N. L. Jameson, P. Harding *et al.*; The First Observation of Hidden Hysteresis in an Iron(III) Spin-Crossover Complex, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 11937.
- [117] S. Lakhloufi, E. Tailleur, W. Guo, F. Le Gac, M. Marchivie, M.-H. Lemée-Cailleau, G. Chastanet, P. Guionneau; Mosaicity of Spin-Crossover Crystals, *Crystals* **2018**, *8*, 363.
- [118] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Chastanet; Multiscale Approach of Spin Crossover Materials: A Concept Mixing Russian Dolls and Domino Effects, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1483.

- [119] J. Tao, R.-J. Wei, R.-B. Huang, L.-S. Zheng; Polymorphism in spin-crossover systems, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 703.
- [120] S. Alvarez; Relationships between temperature, magnetic moment, and continuous symmetry measures in spin crossover complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6795.
- [121] M. A. Spackman, D. Jayatilaka; Hirshfeld surface analysis, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19.
- [122] M. J. Turner, S. P. Thomas, M. W. Shi, D. Jayatilaka, M. A. Spackman; Energy frameworks: insights into interaction anisotropy and the mechanical properties of molecular crystals, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3735.
- [123] M. J. Turner, S. Grabowsky, D. Jayatilaka, M. A. Spackman; Accurate and Efficient Model Energies for Exploring Intermolecular Interactions in Molecular Crystals, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 4249.
- [124] T. Steiner; The Hydrogen Bond in the Solid State, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.
- [125] C. R. Martinez, B. L. Iverson; Rethinking the term “pi-stacking”, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191.
- [126] a) P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark; Halogen bonding and other σ -hole interactions: a perspective, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11178. b) P. Politzer, J. Murray; σ -Hole Interactions: Perspectives and Misconceptions, *Crystals* **2017**, *7*, 212.
- [127] a) R. W. Hogue, S. Singh, S. Brooker; Spin crossover in discrete polynuclear iron(II) complexes, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7303. b) J. Olguín, S. Brooker; *Spin-Crossover in Discrete Polynuclear Complexes*. In: *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*; Hg.: M. A. Halcrow, Wiley-Blackwell (Chichester), 1. Aufl. **2013**, S. 77–120.
- [128] a) B. Weber; Spin crossover complexes with N_4O_2 coordination sphere—The influence of covalent linkers on cooperative interactions, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2432. b) O. Drath, C. Boskovic; Switchable cobalt coordination polymers: Spin crossover and valence tautomerism, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *375*, 256.
- [129] a) L. Zappe, S. Schönfeld, G. Hörner, K. A. Zenere, C. F. Leong, C. J. Kepert, D. M. D'Alessandro, B. Weber, S. M. Neville; Spin crossover modulation in a coordination polymer with the redox-active bis-pyridyltetrathiafulvalene (py_2TTF) ligand, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 10469. b) S. Schönfeld, G. Hörner, F. W. Heinemann, A. Hofmann, R. Marschall, B. Weber; Spin States of 1D Iron(II) Coordination Polymers with Redox Active $TTF(py)_2$ as Bridging Ligand, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, *647*, 295.
- [130] a) P. Ganguli, P. Guetlich, E. W. Mueller; Effect of metal dilution on the spin-crossover behavior in $[Fe_xM_{1-x}(phen)_2(NCS)_2]$ ($M = Mn, Co, Ni, Zn$), *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3429. b) M. A. Halcrow; Mix and match - controlling the functionality of spin-crossover materials through solid solutions and molecular alloys, *Dalton Trans.* **2024**, *53*, 13694.

- [131] a) H. A. Goodwin; *Spin Crossover in Cobalt(II) Systems*. In: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II (Top. Curr. Chem.)*; Hrsg.: P. Gütlich, H. A. Goodwin, Springer (Berlin, Heidelberg), Bd. 234, 1. Aufl. **2004**, S. 23–47. b) Y. Garcia, P. Gütlich; *Thermal Spin Crossover in Mn(II), Mn(III), Cr(II) and Co(III) Coordination Compounds*. In: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II (Top. Curr. Chem.)*; Hrsg.: P. Gütlich, H. A. Goodwin, Springer (Berlin, Heidelberg), Bd. 234, 1. Aufl. **2004**, S. 49–62. c) J. Olguín; Unusual metal centres/coordination spheres in spin crossover compounds, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 407, 213148.
- [132] P. E. Figgins, D. H. Busch; Complexes of Iron(II), Cobalt(II) and Nickel(II) with Biacetyl-bis-methylimine, 2-Pyridinal-methylimine and 2,6-Pyridindial-bis-methylimine, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 820.
- [133] W. A. Baker, H. M. Bobonich; Magnetic Properties of Some High-Spin Complexes of Iron(II), *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1184.
- [134] M. E. Switzer, R. Wang, M. F. Rettig, A. H. Maki; Electronic ground states of manganocene and 1,1'-dimethylmanganocene, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7669.
- [135] a) W. Kläui; High Spin–Low Spin Equilibrium in a Six-co-ordinate Cobalt(III) Complex, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 700. b) W. Kläui; High spin–low spin equilibrium in six-coordinate cobalt(III) complexes, *Inorg. Chim. Acta.* **1980**, 40, X22–X23.
- [136] P. G. Sim, E. Sinn; First Manganese(III) Spin Crossover, First d⁴ Crossover. Comment on Cytochrome Oxidase, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 241.
- [137] J. J. McGravey, I. Lawthers; Photochemically-induced Perturbation of the ¹A ⇌ ⁵T Equilibrium in Fe^{II} Complexes by Pulsed Laser Irradiation in the Metal-to-ligand Charge-transfer Absorption Band, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 906.
- [138] a) D. M. Halepoto, D. G. L. Holt, L. F. Larkworthy, G. J. Leigh, D. C. Povey, G. W. Smith; Spin Crossover in Chromium(II) Complexes and the Crystal and Molecular Structure of the High Spin Form of Bis[1,2-bis(diethylphosphino)ethane]di-iodochromium(II), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1322. b) D. M. Halepoto, D. G. Holt, L. F. Larkworthy, D. C. Povey, G. W. Smith, G. Leigh; Spin Crossover in Chromium(II) Complexes, *Polyhedron* **1989**, 8, 1821.
- [139] S. Hayami, Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato; First Observation of Light-Induced Excited Spin State Trapping for an Iron(III) Complex, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7126.
- [140] A. Cruz-Galván, J. Olguín; Spin crossover iron(II) complexes in non-hexacoordinate geometries, *Trends Chem.* **2025**, 7, 26.

- [141] a) G. E. Shephard, C. Houser, J. W. Hernlund, J. J. Valencia-Cardona, R. G. Trønnnes, R. M. Wentzcovitch; Seismological expression of the iron spin crossover in ferropericlase in the Earth's lower mantle, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5905. b) J.-F. Lin, V. V. Struzhkin, S. D. Jacobsen, M. Y. Hu, P. Chow, J. Kung, H. Liu, H.-K. Mao, R. J. Hemley; Spin transition of iron in magnesiowüstite in the Earth's lower mantle, *Nature* **2005**, *436*, 377. c) Z. Wu, R. M. Wentzcovitch; Spin crossover in ferropericlase and velocity heterogeneities in the lower mantle, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2014**, *111*, 10468.
- [142] a) A. K. Hughes, V. J. Murphy, D. O'Hare; Synthesis, X-Ray Structure and Spin Crossover in the Triple-decker Complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\mu^2\text{:}\eta^5\text{-P}_5)\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^+[\text{A}]^-$ (A = PF₆, SbF₆), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 163. b) A. E. Goeta, J. A. K. Howard, A. K. Hughes, D. O'Hare, R. C. B. Copley; Structural–magnetic correlations on the first dinuclear spin crossover d⁴ system, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 485. c) A. Sarkar, M. R. Hermes, C. J. Cramer, J. S. Anderson, L. Gagliardi; Understanding Antiferromagnetic and Ligand Field Effects on Spin Crossover in a Triple-Decker Dimeric Cr(II) Complex, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 22394.
- [143] a) M. D. Walter, C. D. Sofield, C. H. Booth, R. A. Andersen; Spin Equilibria in Monomeric Manganocenes: Solid-State Magnetic and EXAFS Studies, *Organometallics* **2009**, *28*, 2005. b) J. H. Ammeter, R. Bucher, N. Oswald; On the High-Spin–Low-Spin Equilibrium of Manganocene and Dimethylmanganocene, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7833.
- [144] A. Almenningen, A. Haaland, S. Samdal; The molecular structure of high- and low-spin 1,1'-dimethyl-manganocene determined by gas phase electron diffraction, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *149*, 219.
- [145] a) M. Bacci; Static and dynamic effects in spin equilibrium systems, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *86*, 245. b) H. A. Goodwin; Spin Transitions in six-coordinate iron(II) complexes, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 293. c) H. Toftlund; Spin equilibria in iron(II) complexes, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *94*, 67. d) P. Gülich; *Spin Crossover in Iron(II)-Complexes*. In: Metal Complexes (*Structure and Bonding*); Hrsg.: R. Bau, P. Gülich, R. G. Teller, Springer (Berlin, Heidelberg), Bd. 44, 1. Aufl. **1981**, S. 83–195.
- [146] O. Kahn, C. J. Martinez; Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices, *Science* **1998**, *279*, 44.
- [147] O. Kahn; Molecular Bistability And Information Storage, *Annu. Int. Conf. IEEE Eng. Med. Biol. Soc.* **1990**, *12*, 1683.
- [148] a) P. Day; Olivier Kahn (1943–99), *Nature* **2000**, *403*, 498. b) M. Verdaguer; Rational synthesis of molecular magnetic materials: a tribute to Olivier Kahn, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1115.
- [149] a) O. Kahn, L. Sommier, E. Codjovi; Spin Transition Molecular Alloys: An Attempt of Fine Tuning of the Transition Temperatures, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 3199. b) J. Kröber, E. Codjovi, O. Kahn, F. Groliere, C. Jay; A spin transition system with a thermal hysteresis at room temperature, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9810. c) O. Kahn; Spin-crossover molecular materials, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 547.

- [150] A. Enriquez-Cabrera, A. Rapakousiou, M. Piedrahita Bello, G. Molnár, L. Salmon, A. Bousseksou; Spin crossover polymer composites, polymers and related soft materials, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *419*, 213396.
- [151] a) C. Göbel, C. Hils, M. Drechsler, D. Baabe, A. Greiner, H. Schmalz, B. Weber; Confined Crystallization of Spin-Crossover Nanoparticles in Block-Copolymer Micelles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5765. b) M. S. Kilic, J. Brehme, J. Pawlak, K. Tran, F. W. Bauer, T. Shiga, T. Suzuki, M. Nihei, R. F. Sindelar, F. Renz; Incorporation and Deposition of Spin Crossover Materials into and onto Electrospun Nanofibers, *Polymers* **2023**, *15*.
- [152] L. Kipgen, M. Bernien, F. Tuzcek, W. Kuch; Spin-Crossover Molecules on Surfaces: From Isolated Molecules to Ultrathin Films, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, e2008141.
- [153] K. S. Kumar, M. Ruben; Sublimable Spin-Crossover Complexes: From Spin-State Switching to Molecular Devices, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 7502.
- [154] W. Si, J. Li, G. Li, C. Jia, X. Guo; Single-molecule non-volatile memories: an overview and future perspectives, *J. Mater. Chem. C* **2024**, *12*, 751.
- [155] C. Göbel, K. Marquardt, D. Baabe, M. Drechsler, P. Loch, J. Breu, A. Greiner, H. Schmalz, B. Weber; Realizing shape and size control for the synthesis of coordination polymer nanoparticles templated by diblock copolymer micelles, *Nanoscale* **2022**, *14*, 3131.
- [156] a) L. Kipgen, M. Bernien, S. Ossinger, F. Nickel, A. J. Britton, L. M. Arruda, H. Naggert, C. Luo, C. Lotze, H. Ryll *et al.*; Evolution of cooperativity in the spin transition of an iron(II) complex on a graphite surface, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2984. b) J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnár, A. Bousseksou; Towards the Ultimate Size Limit of the Memory Effect in Spin-Crossover Solids, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8236.
- [157] A. Moneo-Corcuera, D. Nieto-Castro, J. Cirera, V. Gómez, J. Sanjosé-Orduna, C. Casadevall, G. Molnár, A. Bousseksou, T. Parella, J. M. Martínez-Agudo *et al.*; Molecular memory near room temperature in an iron polyanionic complex, *Chem* **2023**, *9*, 377.
- [158] K. Ridier, A.-C. Bas, Y. Zhang, L. Routaboul, L. Salmon, G. Molnár, C. Bergaud, A. Bousseksou; Unprecedented switching endurance affords for high-resolution surface temperature mapping using a spin-crossover film, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3611.
- [159] K. Boukheddaden, M. H. Ritti, G. Bouchez, M. Sy, M. M. Dîrtu, M. Parlier, J. Linares, Y. Garcia; Quantitative Contact Pressure Sensor Based on Spin Crossover Mechanism for Civil Security Applications, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 7597.
- [160] M. D. Manrique - Juárez, F. Mathieu, A. Laborde, S. Rat, V. Shalabaeva, P. Demont, O. Thomas, L. Salmon, T. Leichle, L. Nicu *et al.*; Micromachining-Compatible, Facile Fabrication of Polymer Nanocomposite Spin Crossover Actuators, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*.

- [161] D. Gao, Y. Liu, B. Miao, C. Wei, J.-G. Ma, P. Cheng, G.-M. Yang; Pressure Sensor with a Color Change at Room Temperature Based on Spin-Crossover Behavior, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 12475.
- [162] M. Piedrahita-Bello, J. E. Angulo-Cervera, A. Enriquez-Cabrera, G. Molnár, B. Tondy, L. Salmon, A. Bousseksou; Colossal expansion and fast motion in spin-crossover@polymer actuators, *Mater. Horiz.* **2021**, 8, 3055.
- [163] M. Piedrahita-Bello, J. E. Angulo-Cervera, R. Courson, G. Molnár, L. Malaquin, C. Thibault, B. Tondy, L. Salmon, A. Bousseksou; 4D printing with spin-crossover polymer composites, *J. Mater. Chem. C* **2020**, 8, 6001.
- [164] V. Nagy, I. Suleimanov, G. Molnár, L. Salmon, A. Bousseksou, L. Csóka; Cellulose–spin crossover particle composite papers with reverse printing performance: a proof of concept, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 7897.
- [165] M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki *et al.*; Bidirectional chemo-switching of spin state in a microporous framework, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4767.
- [166] T. Shiga, R. Saiki, L. Akiyama, R. Kumai, D. Natke, F. Renz, J. M. Cameron, G. N. Newton, H. Oshio; A Brønsted-Ligand-Based Iron Complex as a Molecular Switch with Five Accessible States, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 5658.
- [167] L. Wu, M. Tang, L. Jiang, Y. Chen, L. Bian, J. Liu, S. Wang, Y. Liang, Z. Liu; Synthesis of contra-helical trefoil knots with mechanically tuneable spin-crossover properties, *Nat. Synth.* **2023**, 2, 17.
- [168] P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Moubarak, K. S. Murray, J.-F. Létard, C. J. Kepert; Dynamic interplay between spin-crossover and host-guest function in a nanoporous metal-organic framework material, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10998.
- [169] N. Struch, C. Bannwarth, T. K. Ronson, Y. Lorenz, B. Mienert, N. Wagner, M. Engeser, E. Bill, R. Puttreddy, K. Rissanen *et al.*; An Octanuclear Metallosupramolecular Cage Designed To Exhibit Spin-Crossover Behavior, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 4930.
- [170] a) A. Rotaru, I. A. Gural'skiy, G. Molnár, L. Salmon, P. Demont, A. Bousseksou; Spin state dependence of electrical conductivity of spin crossover materials, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 4163. b) S. Schönfeld, F. Baier, J. Jungklaus, G. Hörner, S. Winterstein, A. Enders, J. Senker, B. Weber; Iron(II) spin crossover complexes with a sulfur rich ligand backbone, *J. Appl. Phys.* **2021**, 129.
- [171] J. Villalva, A. Develioglu, N. Montenegro-Pohlhammer, R. Sánchez-de-Armas, A. Gamonal, E. Rial, M. García-Hernández, L. Ruiz-Gonzalez, J. S. Costa, C. J. Calzado *et al.*; Spin-state-dependent electrical conductivity in single-walled carbon nanotubes encapsulating spin-crossover molecules, *Nat. Commun.* **2021**, 12, 1578.

- [172] N. Konstantinov, A. Tauzin, U. N. Noubé, D. Drago, B. Kundys, H. Majjad, A. Brosseau, M. Lenertz, A. Singh, S. Berciaud *et al.*; Electrical read-out of light-induced spin transition in thin film spin crossover/graphene heterostructures, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 2712.
- [173] A. Bousseksou, G. Molnár, P. Demont, J. Menegotto; Observation of a thermal hysteresis loop in the dielectric constant of spin crossover complexes: towards molecular memory devices, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2069.
- [174] C. Lochenie, K. Schötz, F. Panzer, H. Kurz, B. Maier, F. Puchtler, S. Agarwal, A. Köhler, B. Weber; Spin-Crossover Iron(II) Coordination Polymer with Fluorescent Properties: Correlation between Emission Properties and Spin State, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 700.
- [175] a) S. Schöfeld, K. Dankhoff, D. Baabe, M.-K. Zaretske, M. Bröring, K. Schötz, A. Köhler, G. Hörner, B. Weber; Iron(II) Spin Crossover Complexes Based on a Redox Active Equatorial Schiff-Base-Like Ligand, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 8320. b) S. Singh, S. Brooker; Correlations between ligand field Δ_o , spin crossover $T_{1/2}$ and redox potential E_{pa} in a family of five dinuclear helicates, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 10919.
- [176] a) J. Weihermüller, S. Schlamp, B. Dittrich, B. Weber; Kinetic Trapping Effects in Amphiphilic Iron(II) Spin Crossover Compounds, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 1278. b) J. Weihermüller, S. Schlamp, W. Milius, F. Puchtler, J. Breu, P. Ramming, S. Hüttner, S. Agarwal, C. Göbel, M. Hund *et al.*; Amphiphilic iron(II) spin crossover coordination polymers: crystal structures and phase transition properties, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 1151.
- [177] A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Seredyuk, P. Gülich; Multifunctionality in spin crossover materials, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2661.
- [178] M. S. Reis; Magnetocaloric and barocaloric effects of metal complexes for solid state cooling: Review, trends and perspectives, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *417*, 213357.
- [179] a) X. Moya, N. D. Mathur; Caloric materials for cooling and heating, *Science* **2020**, *370*, 797. b) X. Moya, S. Kar-Narayan, N. D. Mathur; Caloric materials near ferroic phase transitions, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 439.
- [180] P. J. von Ranke, B. P. Alho, P. H. S. da Silva, R. M. Ribas, E. P. Nobrega, V. S. R. de Sousa, A. M. G. Carvalho, P. O. Ribeiro; Refrigeration through Barocaloric Effect Using the Spin Crossover Complex $\{\text{Fe}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]_2(\text{bipy})\}$, *Phys. Status Solidi B* **2021**, 258.
- [181] K. G. Sandeman; Research Update: The mechanocaloric potential of spin crossover compounds, *APL Mater.* **2016**, *4*.
- [182] P. J. von Ranke; A microscopic refrigeration process triggered through spin-crossover mechanism, *Appl. Phys. Lett.* **2017**, 110.

- [183] a) P. J. von Ranke, B. P. Alho, P. H. S. da Silva, R. M. Ribas, E. P. Nobrega, V. S. R. de Sousa, M. V. Colaço, L. F. Marques, M. S. Reis, F. M. Scaldini *et al.*; Large barocaloric effect in spin-crossover complex $[\text{CrI}_2(\text{depe})_2]$, *J. Appl. Phys.* **2020**, 127. b) M. Romanini, Y. Wang, K. Gürpınar, G. Ornelas, P. Lloveras, Y. Zhang, W. Zheng, M. Barrio, A. Aznar, A. Gràcia-Condal *et al.*; Giant and Reversible Barocaloric Effect in Trinuclear Spin-Crossover Complex $\text{Fe}_3(\text{bntrz})_6(\text{tcnset})_6$, *Adv. Mater.* **2021**, 33, e2008076. c) J. Seo, J. D. Braun, V. M. Dev, J. A. Mason; Driving Barocaloric Effects in a Molecular Spin-Crossover Complex at Low Pressures, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 6493. d) S. P. Vallone, A. N. Tantillo, A. M. Dos Santos, J. J. Molaison, R. Kulmaczewski, A. Chapoy, P. Ahmadi, M. A. HALCROW, K. G. Sandeman; Giant Barocaloric Effect at the Spin Crossover Transition of a Molecular Crystal, *Adv. Mater.* **2019**, 31, e1807334. e) P. J. von Ranke, B. P. Alho, E. P. Nobrega, A. Caldas, V. de Sousa, M. V. Colaço, L. F. Marques, G. M. Rocha, D. L. Rocco, P. O. Ribeiro; The refrigerant capacity in spin-crossover materials: Application to $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, *J. Magn. Magn. Mater.* **2019**, 489, 165421.
- [184] R. W. Seidel; Pionier der bioanorganischen Chemie, *Nachr. Chem.* **2015**, 63, 780.
- [185] E.-G. Jäger; "Bioinspired" Metal Complexes of Macrocyclic $[\text{N}_4^{2-}]$ and Open Chain $[\text{N}_2\text{O}_2^{2-}]$ Schiff Base Ligands - a Link between Porphyrins and Salicylaldimines. In: Chemistry at the Beginning of the Third Millennium; Hrsg.: L. Fabbrizzi, A. Poggi, Springer (Berlin, Heidelberg), 1. Aufl. **2000**, S. 103–138.
- [186] a) L. Wolf, E.-G. Jäger; α -(Aminomethylen)- β -dicarbonylverbindungen als Komplexliganden. I. Kupfer- und Nickelchelate von Diaminderivaten, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 346, 76. b) L. Wolf, E. Jäger; Nickelchelate von Aminomethylen- β -dicarbonylverbindungen, *Z. Chem.* **1965**, 5, 392. c) E.-G. Jäger; Koordinierte und freie Estergruppen in stabilen Metallchelaten, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 349, 139. d) E.-G. Jäger; Aminomethylen- β -dicarbonylverbindungen als Komplexliganden. V. Neue konjugiert-ungesättigte Neutralkomplexe mit vierzehngliedrigen, makrozyklischen Liganden, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 364, 177.
- [187] a) S. Schönfeld, C. Lochenie, G. Hörner, B. Weber; Iron(II) complexes with N_2O_2 coordinating Schiff base-like equatorial ligand and 1,2-bis(pyridin-2-ylethynyl)benzene as axial pincer ligand, *J. Phys.: Condens. Matter* **2019**, 31, 504002. b) H. Kurz, G. Hörner, B. Weber; An Iron(II) Spin Crossover Complex with a Maleonitrile Schiff base - like Ligand and Scan Rate - dependent Hysteresis above Room Temperature, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, 647, 896. c) H. Kurz, J. Sander, B. Weber; Influence of CF_3 Substituents on the Spin Crossover Behavior of Iron(II) Coordination Polymers with Schiff Base - like Ligands, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, 646, 800. d) K. Dankhoff, B. Weber; Novel Cu(II) complexes with *NNO*-Schiff base-like ligands – structures and magnetic properties, *CrystEngComm* **2018**, 20, 818.
- [188] a) R. G. Jones; Reactions of Orthoesters with Active Methylene Compounds, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4889. b) H. W. Post, E. R. Erickson; The Reactions of Ortho Esters with Certain Acid Anhydrides, *J. Org. Chem.* **1937**, 2, 260. c) R. C. Fuson, W. E. Parham, L. J. Reed; Alkylation of Ethyl Malonate with Diethoxymethyl Acetate, *J. Org. Chem.* **1946**, 11, 194.

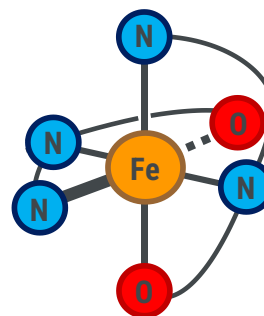
- [189] Y. S. Kudyakova, D. N. Bazhin, M. V. Goryaeva, Y. V. Burgart, V. I. Saloutin; The use of 2-(1-alkoxyalkylidene)-1,3-dicarbonyl compounds in organic synthesis, *Russ. Chem. Rev.* **2014**, *83*, 120.
- [190] L. Claisen; Untersuchungen über die Oxymethylenverbindungen. [Zweite Abhandlung.], *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1897**, *297*, 1.
- [191] F. Bracher; Dimethylformamide Acetals and Brederick's Reagent as Building Blocks in Natural Products Total Synthesis, *Mini-Rev. Org. Chem.* **2020**, *17*, 47.
- [192] B. Dey, V. Chandrasekhar; Fe^{II} spin crossover complexes containing N₄O₂ donor ligands, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 13995.
- [193] a) R. Yang, L. J. Zompa; Metal Complexes of Cyclic Triamines. 1. Complexes of 1,4,7-Triazacyclononane ([9]aneN₃) with Nickel(II), Copper(II), and Zinc(II), *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1499. b) S. C. Cummings, D. H. Busch; Geometric and Optical Isomers of Cobalt(III) Complexes Containing Two Moles of the Cyclic Tridentate Ligand Derived from *o*-Aminobenzaldehyde, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1924.
- [194] S. Trofimenko; Polypyrazolylborates: Scorpionates, *J. Chem. Educ.* **2005**, *82*, 1715.
- [195] N. Pantalon Juraj, S. I. Kirin; Inorganic stereochemistry: Geometric isomerism in bis-tridentate ligand complexes, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *445*, 214051.
- [196] J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek; Neutral Tridentate PNP Ligands and Their Hybrid Analogues: Versatile Non-Innocent Scaffolds for Homogeneous Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8832.
- [197] K. Dankhoff; *Transition metal complexes with tridentate ligands: a variety of properties* (Universität Bayreuth, Dissertation) **2019**.
- [198] a) J. H. Halz, A. Hentsch, C. Wagner, K. Merzweiler; Synthesis and crystal structures of three Schiff bases derived from 3-formyl-acetyl-acetone and *o*-, *m*- and *p*-amino-benzoic acid, *Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun.* **2022**, *78*, 54. b) J. H. Halz, A. Hentsch, C. Wagner, K. Merzweiler; Synthesis and crystal structures of three Schiff bases derived from 3-formyl-acetyl-acetone and benzyl-, *tert*-butyl- and (*S*)-methyl-benzyl-amine, *Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun.* **2023**, *79*, 707.
- [199] K. Dankhoff, M. Gold, L. Kober, F. Schmitt, L. Pfeifer, A. Dürrmann, H. Kostrhunova, M. Rothmund, V. Brabec, R. Schobert *et al.*; Copper(II) complexes with tridentate Schiff base-like ligands: solid state and solution structures and anticancer activity, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 15220.
- [200] P. M. Schäfer, K. Dankhoff, M. Rothmund, A. N. Ksiazkiewicz, A. Pich, R. Schobert, B. Weber, S. Herres-Pawlis; Towards New Robust Zn(II) Complexes for the Ring-Opening Polymerization of Lactide Under Industrially Relevant Conditions, *ChemistryOpen* **2019**, *8*, 1020.

- [201] K. Dankhoff, S. Schneider, R. Nowak, B. Weber; Iron(II) and Iron(III) Complexes of Tridentate *NNO* Schiff Base-like Ligands – X-ray Structures and Magnetic Properties, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1839.
- [202] K. Dankhoff, B. Weber; Isostructural iron(III) spin crossover complexes with a tridentate Schiff base-like ligand: X-ray structures and magnetic properties, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 15376.
- [203] a) R. Díaz-Torres, W. Phonsri, K. S. Murray, L. Liu, M. Ahmed, S. M. Neville, P. Harding, D. J. Harding; Spin Crossover in Iron(III) Quinolylsalicylaldimines: The Curious Case of Fe(qsal-F)₂(Anion), *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 13784. b) S.-Z. Zhao, H.-W. Zhou, C.-Y. Qin, H.-Z. Zhang, Y.-H. Li, M. Yamashita, S. Wang; Anion Effects on Spin Crossover Systems: From Supramolecular Chemistry to Magnetism, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300554.
- [204] a) A. R. Zuluaga, A. J. Brock, M. C. Pfrunder, W. Phonsri, K. S. Murray, P. Harding, A. S. Micallef, K. M. Mullen, J. K. Clegg, D. J. Harding *et al.*; Three-Way Switchable Single-Crystal-to-Single-Crystal Solvatomorphic Spin Crossover in a Molecular Cocrystal, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 10076. b) F.-L. Chen, X.-L. Liu, Y. Zhao, G. Li, B.-H. Gao, X.-Y. Wang; Spin crossover Fe^{III} complexes with a substituted Hqnal ligand: effects of anions and solvents, *Dalton Trans.* **2024**. c) I. C. Berdiell, R. Kulmaczewski, N. Shahid, O. Cespedes, M. A. HALCROW; The number and shape of lattice solvent molecules controls spin-crossover in an isomorphous series of crystalline solvate salts, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6566. d) E. Cuza, S. Benmansour, N. Cosquer, F. Conan, C. J. Gómez-García, S. Triki; Solvent-Induced Hysteresis Loop in Anionic Spin Crossover (SCO) Isomorph Complexes, *Magnetochemistry* **2021**, *7*, 75.
- [205] a) N. Phukkaphan, D. L. Cruickshank, K. S. Murray, W. Phonsri, P. Harding, D. J. Harding; Hysteretic spin crossover driven by anion conformational change, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9801. b) J. J. Whittaker, P. Harding, J. K. Clegg, D. J. Harding; Structural Origin of Magnetic Hysteresis in an Iron(III) Spin-Crossover Material, *Crystal Growth & Design* **2020**, *20*, 7006.
- [206] a) M. A. Halcrow, I. Capel Berdiell, C. M. Pask, R. Kulmaczewski; Relationship between the Molecular Structure and Switching Temperature in a Library of Spin-Crossover Molecular Materials, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 9811. b) I. Capel Berdiell, E. Michaels, O. Q. Munro, M. A. Halcrow; A Survey of the Angular Distortion Landscape in the Coordination Geometries of High-Spin Iron(II) 2,6-Bis(pyrazolyl)pyridine Complexes, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 2732.
- [207] M. G. B. Drew, C. J. Harding, V. McKee, G. G. Morgan, J. Nelson; Geometric control of manganese redox state, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1035.
- [208] M. Marchivie, P. Guionneau, J. F. Létard, D. Chasseau; Photo-induced spin-transition: the role of the iron(II) environment distortion, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2005**, *61*, 25.

- [209] a) M. A. Halcrow; Iron(II) complexes of 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridines—A versatile system for spin-crossover research, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2493. b) R. Ketkaew, Y. Tantiwongdechchai, P. Harding, G. Chastanet, P. Guionneau, M. Marchivie, D. J. Harding; OctaDist: a tool for calculating distortion parameters in spin crossover and coordination complexes, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 1086. c) K. F. Purcell; Pseudorotational intersystem crossing in d⁶ complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5147. d) L. G. Vanquickenborne, K. Pierloot; Role of Spin Change in the Stereomobile Reactions of Strong-Field d⁶ Transition-Metal Complexes, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3673.

2 Übersicht der Ergebnisse

2.1 Synopsis



Der Hauptteil dieser Dissertation baut sich aus drei einzelnen Manuskripten auf, wobei die individuell geleisteten Beiträge in Abschnitt 2.2 dargestellt sind.

Im folgenden Abschnitt *Synopsis* soll zunächst der innere Zusammenhang zwischen den Teilarbeiten aufgearbeitet werden. Zentraler Aspekt dieser vorliegenden Arbeit sind dreizahnige, *bis*-meridional-*NN'O*-koordinierende Liganden und die von ihnen abgeleiteten komplexen Verbindungen des Eisens in den Oxidationsstufen +II und +III. Das Strukturmotiv der Liganden baut sich aus dem JÄGER-Keto-Enaminat-Chelat und einem *N*-Heterozyklus auf (1*H*-Imidazol bzw. 8-Aminochinolin).

Der Fokus liegt besonders auf der Phänomenologie des Spin Crossovers im Festkörper, was die detaillierte Diskussion der Beziehung zwischen Struktur und Eigenschaft erfordert. Die wesentlichen Merkmale des behandelten Systems sind in Abb. 2.1 zusammengefasst.

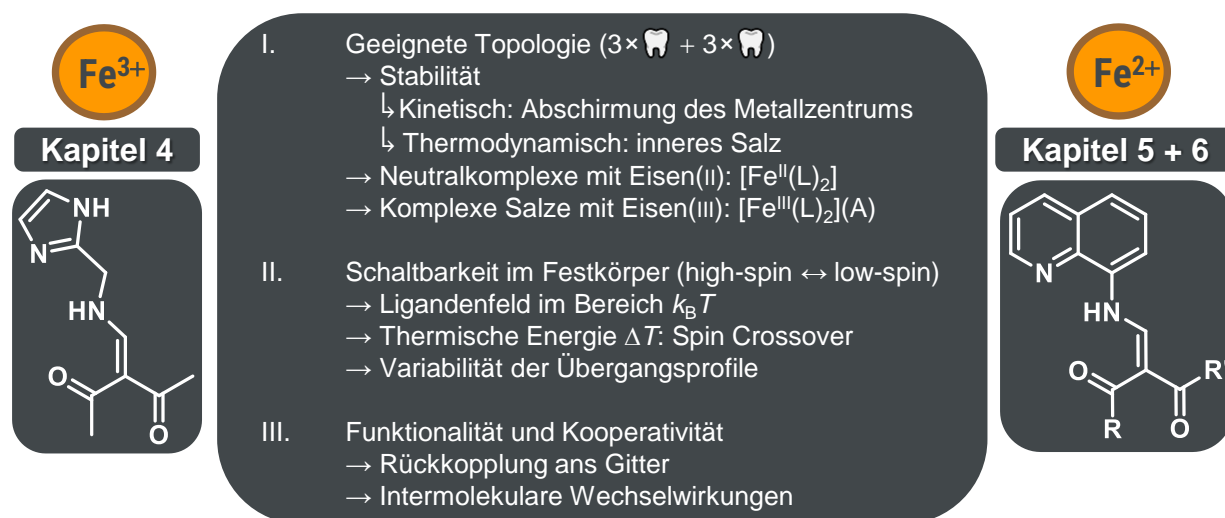


Abb. 2.1 | Wesentliche Merkmale des *bis*-meridionalen Eisen(II/III)-Systems dieser Dissertation. | Die Dreizahn-Liganden leiten sich formal von den vierzahnigen JÄGER-Liganden ab und stellen damit die *N*-heterozyklische Erweiterung dieser *Proto*-Liganden dar.

2.1.1 Cooperative Spin Crossover Leading to Bistable and Multi-inert System States in an Iron(III) Complex (Kapitel 3)

Die in Kapitel 3 vorgestellte Arbeit motivierte sich aus dem vielseitigen Erfolg der Untersuchungen an dreizähligen Liganden des Typs **HL^{Pyridin}** (siehe Seite 51ff.). Daraus entwickelte sich die Fragestellung, inwieweit neben Pyridin andere Heterozyklen zur Darstellung entsprechender Liganden und Komplexe geeignet sind. Im ersten Anlauf erfolgte daher die formale Substitution des Pyridinrings durch 1*H*-Imidazol (**HL^{Imidazol}**). Die ursprünglich siebenstufige Synthese des Liganden wurde durch Optimierung der Reaktionsbedingungen auf drei Schritte reduziert und **HL^{Imidazol}** in Ausbeuten von 23 % isoliert.

Nachdem der zugehörige Eisen(II)-Komplex [**Fe(L^{Imidazol})₂**] keine thermisch aktivierte Änderung des Spinzustands zeigte, wurden in Analogie zum Pyridinsystem Eisen(III)-Komplexe [**Fe(L^{Imidazol})₂**]⁺ mit verschiedenen Anionen X[−] untersucht. Dabei bewährte sich das Anion Tetraphenylborat, dessen sterisch anspruchsvoller Charakter eine schnelle Fällung des komplexen Salzes [**Fe(L^{Imidazol})₂**][**B(Ph)₄**] ≡ **FeB** ermöglichte und damit der ausgeprägten Tendenz zur Hydrolyse der komplexen Spezies erfolgreich entgegenwirkte. Einzig mit [B(Ph)₄][−] gelang die Isolation in mäßiger Ausbeute (36 %). Mit anderen Anionen wie BF₄[−], PF₆[−] oder ClO₄[−] wurde Hydrolyse beobachtet.

Die temperaturabhängige Messung der magnetischen Suszeptibilität (SQUID-Magnetometrie) von **FeB** zeigte Anzeichen für dynamische Effekte beim Spin Crossover, was eine systematisch-tiefgehende Analyse und damit eine eigenständige Arbeit motivierte. Konkret wurde in einer ersten Routinemessung mit 5 K min^{−1} beim Abkühlen ein unvollständig verlaufender Spinübergang festgestellt ($\chi_{\text{M}}T@50\text{ K} = 3.72\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$). Dies allein ist keine Seltenheit, jedoch schien es unüblich, dass beim Aufheizen (d. h. durch Temperaturerhöhung) ein zusätzlicher HS→LS-Übergang stattfand. In der zugehörigen Auftragung von $\chi_{\text{M}}T$ gegen *T* ergibt sich deshalb beim Aufheizen ein $\chi_{\text{M}}T$ -Minimum von 1.68 cm³ K mol^{−1} bei ca. 100 K.ⁱ Erst nach Durchschreiten dieser Temperatur überwiegt der Entropiebeitrag, sodass das System wieder vollständig den HS-Zustand besetzt.

ⁱ Für einkernige Eisen(III)-SCO-Systeme liegen die ungefähren Grenzen des HS- ($\gamma_{\text{HS}} = 1$) bzw. LS-Zustands ($\gamma_{\text{HS}} = 0$) bei $\chi_{\text{M}}T$ -Werten von 4.3–4.6 und 0.3–0.7 cm³ K mol^{−1}.

Normalerweise ist ein Wechsel in den LS-Zustand nur bei Abnahme der Temperatur zu erwarten; andernfalls kann davon ausgegangen werden, dass die Einstellung des SCO-Gleichgewichts nicht mit der Temperaturänderung Schritt halten kann, sodass der Spinübergang von der Heiz- bzw. Kühlrate abhängt. Tatsächlich bestätigte eine detaillierte Studie mit unterschiedlichen Kühl- und Heizgeschwindigkeiten (zwischen 10–0.5 K min⁻¹) diese Vermutung.

Hier offenbarte sich, dass höhere Abkühlgeschwindigkeiten den HS-Zustand nahezu vollständig konservieren (d. h. kinetisch einfangen), während langsames Abkühlen den HS→LS-Wechsel hinreichend ermöglicht ($\chi_{\text{M}}T@50\text{ K} = 4.39\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$ für 10 K min⁻¹ bzw. $1.33\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$ für 0.5 K min⁻¹). In diesem Kontext ist das TIESST-Experimentⁱ zu nennen. Dabei trat eine versteckte Hysterese zu Tage, innerhalb derer das System vollständig die beiden Grenzen der molekularen Bistabilität ($\gamma_{\text{HS}} = 1$ und $\gamma_{\text{HS}} = 0$) aufweist. Während diese Effekte für Eisen(II)-SCO-Verbindungen nicht unüblich sind (aber auch nicht die Regel), ist Spin Crossover mit Eisen(III) nur sehr selten von kinetischen Effekten begleitet. In der Tat stellt **FeB** das bisher erst dritte Beispiel des TIESST-Effekts für Eisen(III) dar. Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit zum ersten Mal der dynamisch-getriebene Spin Crossover bei einem Eisen(III)-System detailliert diskutiert. Dass für Eisen(III) merklich weniger Fälle bekannt sind, kann unter anderem auf ein deutlich weniger ausgeprägtes Maß struktureller Änderung beim SCO zurückgeführt werden.ⁱⁱ Daraus resultiert eine kleinere Barriere der HS→LS-Relaxation.

Eine Hystereschleife ist nur für geringe Abkühlraten zu beobachten, während schnelles Abkühlen die Hystereseschleife deutlich verwäscht. Für den extrapolierten Grenzfall (unendlich langsame Abkühlrate durch isotherme Relaxation) kann daher die „quasi-statische“ (echte) Hystereseschleife abgeleitet werden (ca. 30 K). Das System ist somit auch in Abwesenheit kinetischer Effekte molekular bistabil.

Da Hystereseverhalten oftmals an eine rekonstruktive Phasenänderung gekoppelt ist (großes Ausmaß struktureller Umorganisation), sollte dessen Ursprung in der Anordnung der Moleküle im Festkörper zu finden sein. Mittels RÖNTGENEinkristallstrukturanalyse gelang es das komplexe Salz **FeB** im HS- (120 K) und LS-Zustand (65 K) zu untersuchen.

ⁱ TIESST: *temperature induced excited spin state trapping*. Das experimentelle Protokoll sieht zuerst schnelles Abkühlen (10 K min⁻¹) und dann langsames Aufheizen (0.3 K min⁻¹) vor, um den kinetisch gefangenen HS-Zustand vollständig in die thermodynamisch stabile LS-Form zu überführen.

ⁱⁱ SCO geht mit einer Änderung der inneren Koordinationssphäre (Metall-Ligand-Bindungslängen) einher. Gegenüber des Eisen(II) fällt diese beim Eisen(III) deutlich geringer aus: $\Delta r(\text{Fe}^{2+}\text{-L}/\text{Fe}^{3+}\text{-L}) \approx 0.2/0.13\text{ Å}$.

Während Unterschiede der Bindungslängen ($\Delta r(\text{Fe-N}) \approx 0.16 \text{ \AA}$; $\Delta r(\text{Fe-O}) \approx 0.06 \text{ \AA}$) zwar eindeutig den Spin Crossover bestätigen, war es jedoch überraschend festzustellen, dass keine Änderung der Kristallsymmetrie und damit kein kristallographischer Phasenübergang auftrat. Die Verbindung **FeB** kristallisiert sowohl im HS- wie auch im LS-Zustand in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn*.

Dabei nehmen das Komplexkation und Anion den Raum zu gleichen Anteilen ein, sodass sich eine Schachbrett-ähnliche Struktur ausbildet. Diese Anordnung ist insofern bemerkenswert, da sich beim Spinübergang zwar die räumliche Beziehung der beteiligten Donor- und Akzeptor-Atome verändert, aber alle intermolekularen Wechselwirkungen bestehen bleiben können. Insbesondere die klassische Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem NH-Wasserstoffatom des Imidazols und einer nicht-kordinierenden Carbonylgruppe ist maßgeblich, um die SCO-assoziierte Volumenänderung innerhalb der Kristallpackung zu kompensieren. Speziell findet beim Übergang in den LS-Zustand innerhalb der kristallographischen *ac*-Ebene eine Stärkung der intermolekularen Wechselwirkungen ($>\text{N}_{\text{Im}}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}<$) statt, welche die Information des Spinübergangs im Kristall fortpflanzen.ⁱ Deshalb ist das Wasserstoffbrückenbindungs-Netzwerk zwischen den Komplexkationen der bedeutsamste kooperative Pfad, um unter Symmetrieerhalt den kooperativen SCO zu ermöglichen.

Des Weiteren nimmt das Anion neben seiner Funktion als ladungsausgleichende Komponente eine funktionale Rolle ein. Die Interpretation der Strukturen ließ den Schluss zu, dass Tetraphenylborat die Volumenänderung des Komplexkations fast vollständig absorbiert ($\Delta V \approx 1\%$). In der Packung von **FeB** ist lediglich eine minimale Rotation der Phenylringe zu beobachten und das Anion stabilisiert indirekt das Wasserstoffbrückenbindungs-Netzwerk der Komplexkationen. Das komplexe Zusammenspiel dieser einzelnen Faktoren ist deshalb verantwortlich für den kristallographisch-konservativen Spin Crossover.

Eine komplementäre Bestätigung der Spinzustände erfolgte mittels ⁵⁷Fe-MÖßBAUER-Spektroskopie.ⁱⁱ Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die numerische Analyse des vorliegenden Eisen(III)-Systems aufgrund dynamischer Effekte das stochastische Modell nach BLUME und TJON verlangt. Im Gegensatz zur (statischen) Hyperfeinanalyse von z. B. den Eisen(II)-Komplexen in Kapitel 4 und 5, muss für **FeB** ein fluktuierendes magnetisches Hyperfeinfeld angenommen

ⁱ Auf die Angabe von absoluten Zahlen wird in diesem Abschnitt verzichtet. Für die Quantifizierung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen sei auf Kapitel 3 verwiesen.

ⁱⁱ $\delta^{\text{HS}} = 0.31\text{--}0.55 \text{ mm s}^{-1}$; $|\Delta E_{\text{Q}}^{\text{HS}}| = 0.26 \text{ mm s}^{-1}$; $\delta^{\text{LS}} = 0.16 \text{ mm s}^{-1}$; $|\Delta E_{\text{Q}}^{\text{LS}}| = 1.47 \text{ mm s}^{-1}$.

werden. Erkennbar ist dies an Spektren mit asymmetrischer (und temperaturabhängiger) Linienform.ⁱ

Es ist zu betonen, dass das TIESST-Experiment auch im MÖßBAUER-Spektrometer reproduziert und damit die kinetische Natur des Spinübergangs auch mit ^{57}Fe -MÖßBAUER-Spektroskopie bestätigt werden kann.ⁱⁱ

Der kooperative Verlauf des kinetisch-kontrollierten Spin Crossovers in **FeB** entzieht sich in gewisser Hinsicht dem etablierten Bild des SCOs im Festkörper. Dies bedeutet konkret, dass die Verbindung **FeB** nicht nur diskrete Zustände $\gamma_{\text{HS}} = 1$ und $\gamma_{\text{HS}} = 0$ adressieren kann (wie ein bistabiles System), sondern eine Feineinstellung des makroskopischen Systemzustands zulässt. Unterhalb einer kritischen Temperatur ($T_{\text{krit.}}$) ist es möglich, das Kontinuum aller Zustände $\gamma_{\text{HS}}(T_{\text{krit.}}) = \{n \mid 0 \leq n \leq 1\}$ einzustellen. Der Überlapp des SCO-Gleichgewichts mit der kinetisch-aktivierten Domäne erlaubt daher den Zugang zu einem multi-inerten Bereich.ⁱⁱⁱ Das System befindet sich für $T < T_{\text{krit.}}$ in einem Nicht-Gleichgewichtszustand, bei dem die Kinetik des Kristallgitters die molekulare Thermodynamik blockiert.

Die Quintessenz liegt darin, dass die variablen Einstellungsmöglichkeiten multi-inerter Systeme das Konzept der molekularen Bistabilität ergänzen und darüber hinausgehen: Im Gegensatz zum kooperativen SCO mit bistabilen (d. h. digitalen) Zuständen ($\gamma_{\text{HS}} = 1$ oder $\gamma_{\text{HS}} = 0$), findet bei multi-inerten Systemen eine Transformation der BOLTZMANN-ähnlichen (d. h. analogen) Antwort des molekularen Spin Crossovers von der Temperaturdomäne in die Domäne des Temperaturgradienten statt. Nur von der Geschwindigkeit des Abkühlens bestimmt, ist das finale Verhältnis HS-zu-LS eine kontinuierliche Funktion der Abkühlrate. Das besondere Merkmal der Verbindung **FeB** ist die Möglichkeit zur thermischen Zurücksetzung. Nachdem das System wieder in den HS-Zustand „genullt“ wurde, kann durch eine andere Abkühlgeschwindigkeit ein neuer multi-inerter Zustand eingestellt werden (eine neue HS-LS-Mischung).

ⁱ Die „verkomplizierten“ Spektren entstehen durch die Koinzidenz unterschiedlicher Zeitdomänen, nämlich der Lebensdauer des angeregten MÖßBAUER-Kerns (ca. 0.1 μs), der Präzessionszeit des kernmagnetischen Moments von ^{57}Fe sowie der Relaxationszeit des internen magnetischen Hyperfeinfelds. Für schnelle Relaxationen ergeben sich schmale LORENTZlinien, während beim Übergang ins langsame Regime zunehmend ein 6-Linien-Spektrum in Erscheinung tritt oder aber die spektrale Signatur drastisch verbreiterte Linien zeigt.

ⁱⁱ Zudem war es möglich die temperaturabhängige LS \rightarrow HS-Entwicklung quantitativ zu verfolgen:

$\gamma^{\text{HS}}_{@100\text{ K}} < 0.0 \rightarrow \gamma^{\text{HS}}_{@109\text{ K}} = 0.39 \rightarrow \gamma^{\text{HS}}_{@115\text{ K}} = 1.00$

ⁱⁱⁱ Die Phänomenologie multi-inerter SCO-Systeme war bisher nur für Eisen(II) bekannt; die multi-inerten (oder multi-metastabilen) Systemzustände konnten jedoch nur über spezielle experimentelle Bedingungen – und nicht über einfaches Abkühlen – erreicht werden.

2.1.2 Remote H/F Tuning of Cooperativity in (NN'O)₂-coordinate Iron(II) Complexes: Dynamic, Hysteretic and Continuous Spin Crossover (Kapitel 4)

Kooperative Kanäle innerhalb einer Kristallpackung öffnen sich infolge der (in)direkten Rückkopplung intermolekularer Kontakte. Die in Kapitel 4 dargestellte Arbeit diskutiert anhand von drei ausgewählten Eisen(II)-SCO-Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L}^x)_2]$, wie sich strukturelle Änderungen auf die supramolekulare Konstitution und damit die makroskopischen Eigenschaften auswirken. Die Kristallstruktur aller Verbindungen besteht nur aus der aktiven SCO-Einheit, das heißt, dass hier ein „unverdünntes“ Gitter ohne weitere Spezies vorliegt (z. B. Lösungsmittelmoleküle). Dies ist ein gutes Beispiel, um im Sinne des *Crystal Engineerings* die gegenseitige Rückkopplung der SCO-aktiven Einheiten zu diskutieren. Das Ligandensystem leitet sich vom 8-Aminochinolin ab, wobei x das periphere Substitutionsmuster am Liganden anzeigt: CH₃/CH₃ in **HL**¹, CH₃/CF₃ in **HL**² and CF₃/CF₃ in **HL**³.

An dieser Stelle ist ein kurzer Exkurs zur allgemeinen Ligandstruktur und speziell ein Vergleich zum verwandten Liganden **HL**^{Pyridin} angebracht. Während SCO für Komplexe des Typs $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Pyridin}})_2]^+$ beobachtet wurde, zeigen die bisher bekannten Eisen(II)-Komplexe $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Pyridin}})_2]$ kein SCO-Verhalten. Nach der hiesigen Interpretation lässt die gebogene Struktur in **HL**^{Pyridin} das notwendige Maß struktureller Änderung beim HS \leftrightarrow LS-Wechsel nicht zu. Anders ausgedrückt wirkt sich die Konformation des Liganden sowohl energetisch als auch entropisch nachteilig auf den SCO aus. Eine Einschränkung der Freiheitsgrade sollte daher nur ein minimales Ausmaß struktureller Neuorganisation (Konformationsänderung) beim Liganden mit sich bringen. Dies konnte durch das 8-Aminochinolin-Motiv bestätigt werden; hier aktiviert die *entropisch gefrorene* Koordinationssphäre der Chinolin-Liganden den thermischen SCO für Eisen(II). Dabei bedingt die Benzannellierung des Pyridinrings eine planare Struktur, sodass die Donoratome des dreizähligen Liganden bereits vororientiert sind.

Die *bis*-meridionale Komplextopologie wiederum hat bemerkbare Auswirkungen auf die Eigenschaften der Komplexverbindungen. Im direkten Vergleich zum vierzähligen JÄGER-Prototypen, bei dem Eisen(II) zusätzlich noch durch axiale, monodentate Liganden abgesättigt werden muss, ist die oktaedrische Koordination bereits durch zwei meridional-Liganden erfüllt (3+3 vs. 4+1+1). Das Metallzentrum ist daher sowohl kinetisch (Chelat-Effekt) als auch thermodynamisch (zwei monoanionische Liganden) abgeschirmt. In der Tat sind die

entsprechenden Koordinationsverbindungen sehr robust (auch in Lösung) und es wird keine Oxidation mehr zu einer Eisen(III)-Spezies beobachtet.

Zurück zu den SCO-Eigenschaften der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L}^x)_2]$ ($x = 1-3$): Alle Komplexe zeigen ein vollständiges und reversibles Spinübergangsverhalten, was an den $\chi_M T$ -Werten von *ca.* $3.15-3.50 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ($\gamma_{\text{HS}} = 1$) und $<0.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ($\gamma_{\text{HS}} = 0$) bei hohen bzw. niedrigen Temperaturen abgelesen werden kann. Die Modifikation am Ligandrückgrat äußert sich jedoch in qualitativ unterschiedlichen SCO-Profilen.

Als allgemeiner Trend zeichnet sich ab, dass eine Zunahme des Fluorierungsgrads mit einer Abnahme der Kooperativität und gleichzeitiger Verschiebung von $T_{1/2}$ in Richtung Raumtemperatur einhergeht. Während für $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$ ein kinetisch-kontrollierter SCO beobachtet wurde ($T_{\text{TIESST}} = 97 \text{ K}$; $T_{1/2}^{\uparrow} = 124 \text{ K}$), zeigt $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$ einen abrupten Verlauf mit Hysterese ($T_{1/2}^{\downarrow} = 132 \text{ K}$; $T_{1/2}^{\uparrow} = 137 \text{ K}$). Dahingegen zeigt Komplex $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]$ im magnetischen Verhalten eine kontinuierlich-graduelle Kurve ($T_{1/2} = 280 \text{ K}$). Die Verschiebung der Übergangstemperaturen $T_{1/2}$ kann als Veränderung in der elektronischen Struktur interpretiert werden: Mit der Substitution von (Trifluoro)methylgruppen erhöht sich die absolute Differenz der Nullpunktsenergien, sodass innerhalb der Reihe $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]-[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]-[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]$ zunehmend der LS-Zustand stabilisiert wird.

Die elektronischen Grundzustände konnten ebenfalls *via* ^{57}Fe -MÖßBAUER-Spektroskopie bestätigt werden. Für alle drei Komplexe übertrifft die Quadrupolaufspaltung bei Raumtemperatur die Werte bei tiefen Temperaturen, was ein klares Indiz für den Quintett- bzw. Singulett-Zustand ist ($\Delta E_{\text{Q}}^{\text{HS}} \approx 1.74-2.35 \text{ mm s}^{-1}$; $\Delta E_{\text{Q}}^{\text{LS}} \approx 1.35-1.42 \text{ mm s}^{-1}$). Zudem bestätigt die ^{57}Fe -MÖßBAUER-Spektroskopie, dass $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]$ im Gegensatz zu $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$ und $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$ noch bei Raumtemperatur einen *ca.* 20%-igen Anteil an LS-Eisen(II)-Spezies aufweist und deckt sich daher mit den Befunden der SQUID-Magnetometrie.

Wie die magnetische Messung von $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$ gezeigt hat, unterdrücken schnelle Abkühlraten ($>5 \text{ K min}^{-1}$) den SCO-Prozess (TIESST-Effekt). Das Metallzentrum verharrt daher zeitweise (*ca.* 10 min) in einem metastabilen Zustand bis eine selbstbeschleunigende Relaxation in den LS-Zustand stattfindet. Der deutlich erhöhte Anteil rückstoßfreier Prozesse bei tiefen Temperaturen begünstigt eine signifikante Signal-Rausch-Statistik in kurzer Zeit (d. h. $<15 \text{ min}$). Daher wurde ein zeitabhängiges MÖßBAUER-Experiment durchgeführt, um das Spektrum des metastabilen HS-Zustands von $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$ zu erhalten. Hierbei wurde die Probe zuerst in Flüssig-Stickstoff abgekühlt (*kinetic quenching*) und dann ins bereits vorgekühlte Spektrometer bei 80 K

eingesetzt. In Intervallen von 10 min wurde jeweils ein Spektrum aufgenommen, um die HS→LS-Entwicklung zu verfolgen. Der Vergleich mit den Hyperfeinparametern der relaxierten HS-Spezies weist auf eine ähnliche elektronische Umgebung der ^{57}Fe -Kerne in beiden Fällen hin.

Um die Ursprünge der unterschiedlichen SCO-Kurven aufzuklären, erfolgte die Interpretation der Kristallpackungen. Die RÖNTGENbeugung am Einkristall lieferte für alle drei Komplexe die zugehörigen HS-Strukturen und zusätzlich konnte für $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]$ die Struktur entlang des Spinübergangs bei fünf verschiedenen Temperaturen untersucht werden. Die LS-Struktur von $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$ konnte nicht erhalten werden, da die notwendigen Temperaturen unter 100 K experimentell nicht zugänglich waren. Bei $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$ ging beim Abkühlen die Integrität der Einkristalle verloren und das Beugungsbild zeigte statt eindeutiger Reflexe lediglich DEBYE-SCHERRER-Ringe.

$[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$ und $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$ kristallisieren bei 170 K in der gleichen monoklinen Raumgruppe ($I2/a$). Dahingegen liegt das perfluorierte Derivat $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]$ bei allen untersuchten Temperaturen im triklinen System vor ($P\bar{1}$; isostruktureller SCO).

Für $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$ und $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$ bestätigt sich das Konzept der isosterischen Substitution: Hier führt der Austausch von Wasserstoffatomen durch Fluoratome zu isomorphen Kristallpackungen.ⁱ Allerdings zeichnen sich deutliche Unterschiede in der Ausprägung intermolekularer Wechselwirkungen ab. So bewirkt der Austausch $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CF}_3$ eine Stärkung nicht-kovalenter Kontakte, da die vorliegenden $\text{C-H}\cdots\text{O}$ - und $\text{C-H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen in $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$ durch $\text{C-F}\cdots\text{O}$ - und $\text{C-F}\cdots\pi$ -Kontakte in $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$ ersetzt werden. Die direkte Konsequenz ist eine ausgeprägtere Kooperativität, die sich wiederum im Spin-Crossover-Verhalten spiegelt. Komplex $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$ besitzt makroskopische Bistabilität (Hysterese), während die Gitterdynamik eine wichtige Rolle beim dynamischen SCO von $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$ spielt.

Mit zunehmendem Fluorierungsgrad erhöht sich der sterische Druck beider meridional-Liganden. Der räumliche Bedarf von vier CF_3 -Gruppen ist so groß, dass sich die Verzerrung der molekularen Struktur von $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]$ direkt auf die supramolekulare Anordnung auswirkt. Damit ist eine Veränderung des kooperativen Regimes verbunden, sodass $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]$ keine Anzeichen mehr für molekulare Bistabilität zeigt. Vielmehr reduziert sich die Kooperativität so weit, dass sich ein gradueller SCO-Verlauf abzeichnet.

ⁱ Dieses Konzept wurde unter anderem von LINUS PAULING geprägt und kann auf die Differenz der VAN-DER-WAALS-Radien zurückgeführt werden (ca. 0.15 Å). Es hat weitreichende Bedeutung in der Biochemie (*bioisoterism*).

In allen drei Fällen baut sich die supramolekulare Struktur nach dem gleichen Prinzip auf: Individuelle Komplexmoleküle aggregieren über zwischenmolekulare Kontakte nicht-kovalenter Natur zu eindimensionalen Ketten.ⁱ Diese Ketten wiederum stabilisieren sich gegenseitig durch schwächere Nahkontakte. Die Kettenstruktur von **[Fe(L¹)₂]** und **[Fe(L²)₂]** wird vor allem durch C–X⋯ π -Kontakte erzeugt (X = H oder F), im Falle von **[Fe(L³)₂]** hingegen treten π ⋯ π -Wechselwirkungen auf, die eine zickzackförmige Anordnung der Moleküle bewirken. Infolge einer verdrehten Orientierung der Komplexmoleküle (und im direkten Vergleich zu **[Fe(L¹)₂]** und **[Fe(L²)₂]**) ist die Packung von **[Fe(L³)₂]** weniger kompakt. Der erhöhte Platzbedarf der CF₃-Gruppen hat daher den graduellen SCO-Verlauf zur Folge. Abschließend kann die Vermutung aufgestellt werden, dass C–F⋯ π -Kontakte in **[Fe(L³)₂]** anders als bei **[Fe(L²)₂]** deutlich weniger zur Kooperativität beitragen. So zeigt sich bei höheren Temperaturen eine kristallographische Fehlordnung der CF₃-Gruppen. Wegen der fehlenden Vorzugsrichtung (kein kooperativer Pfad), ist eine eingeschränkte Rotation im Kristall zulässig.

Insgesamt ergibt die Summe aus elektronischer (molekularer) und supramolekularer Struktur das makroskopische Bild. Im Kontext des Spin Crossovers im Festkörper bedeutet dies, dass das magnetische Verhalten (z. B. $T_{1/2}$) vom Ligandenfeld und der Kooperativität bestimmt wird. Während das Ligandenfeld durch die innere Koordinationssphäre vorgegeben ist, entsteht Kooperativität durch die zweite (äußere) Koordinationssphäre (hier CH₃/CF₃-substituiertes Chinolin-Motiv). Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, sind beide Faktoren implizit verbunden: So bewirkt eine Manipulation der Koordinationssphäre außen auch eine Änderung des Ligandenfelds im Inneren. Im vorliegenden Fall erhöht sich zwar mit zunehmender CF₃-Substitution die Übergangstemperatur, gleichzeitig reduziert sich aber das Ausmaß der Kooperativität.

ⁱ Auf die Angabe von absoluten Zahlen wird in diesem Abschnitt verzichtet. Für die Quantifizierung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen sei auf Kapitel 4 verwiesen.

2.1.3 Isostructural Spin Crossover: Exploring the High- and Low-Spin States of Mononuclear Iron(II) Complexes with an 8-Aminoquinoline Backbone (Kapitel 5)

Im Mittelpunkt von Kapitel 5 stehen wieder Eisen(II)-Komplexe mit substitutionsvariablen 8-Aminochinolin-Liganden. Die Notation der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L}^x)_2]$ setzt sich entsprechend fort: $\text{CH}_3/\text{OCH}_2\text{CH}_3$ in HL^4 , $\text{OCH}_2\text{CH}_3/\text{OCH}_2\text{CH}_3$ in HL^5 , $\text{C}_6\text{H}_5/\text{OCH}_2\text{CH}_3$ in HL^6 , $\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5$ in HL^7 und $\text{C}_6\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$ in HL^8 .

Während die Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L}^x)_2]$ ($x = 1-3$) sich in der Ligandperipherie um Acetyl- und Trifluoroacetylgruppen unterscheiden, wurde bei $[\text{Fe}(\text{L}^x)_2]$ ($x = 4-8$) das Strukturmotiv mit Acetyl-, Ethylester- und Phenylgruppen permutiert. Diese Erweiterung der Substanzfamilie von 8-Aminochinolin-abgeleiteten *bis*-meridional- $(\text{NN}'\text{O})_2$ -Komplexverbindungen erlaubt die breitere Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen. Dabei gilt es, den Einfluss der äußeren Koordinationssphäre auf die elektronische Struktur im Inneren und den supramolekularen Aufbau im Äußeren zu verstehen. Aus der Kombination beider Parameter ergibt sich das makroskopisch beobachtete Spin-Crossover-Verhalten (abgeleitet aus den χ_{MT} -Werten der Temperatur-variablen SQUID-Magnetometrie).

Alle Liganden der HL^x -Reihe wurden aus der Umsetzung von 8-Aminochinolin mit substituierten Keto-Enolethern in guten Ausbeuten in Höhe von 70–95 % erhalten. Die Reaktion mit Eisen(II)acetat lieferte die Eisen(II)-Komplexe $[\text{Fe}(\text{L}^x)_2]$ ebenfalls in zufriedenstellenden (60 % für $[\text{Fe}(\text{L}^5)_2]$) bis sehr guten (92 % für $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$) Ausbeuten. Elementaranalyse bestätigte die stöchiometrische Zusammensetzung ohne zusätzlich enthaltene Lösungsmittelmoleküle. Somit lässt sich für die gesamte Reihe der acht $[\text{Fe}(\text{L}^x)_2]$ -Komplexe das magneto-strukturelle Verhalten auf die SCO-aktive Spezies allein zurückführen. Weiterhin zeigte sich, dass das Konzept einer *entropisch gefrorenen* Koordinationssphäre für $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$ – $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]$ aus Kapitel 4 auch auf die weiteren Komplexe $[\text{Fe}(\text{L}^4)_2]$ – $[\text{Fe}(\text{L}^8)_2]$ angewendet werden kann. Alle Verbindungen der Reihe $[\text{Fe}(\text{L}^x)_2]$ sind äußerst robust und lassen sich – trotz der üblichen Oxidationsempfindlichkeit von Eisen(II) – auch an normaler (Sauerstoff)atmosphäre handhaben.

Während die temperaturabhängige SQUID-Magnetometrie SCO-Verhalten für $[\text{Fe}(\text{L}^6)_2]$ – $[\text{Fe}(\text{L}^8)_2]$ bestätigt, zeigt Verbindung $[\text{Fe}(\text{L}^5)_2]$ typisches CURIE-Verhalten und verbleibt über den gesamten untersuchten Temperaturbereich im HS-Zustand ($\chi_{\text{MT}}@50 \text{ K} = 3.43 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$).

Womöglich beeinflussen die zwei Ethylesterfunktionen das Ligandenfeld derart, sodass sich der LS-Zustand außerhalb des thermisch zugänglichen Bereichs bewegt. Demgegenüber weisen die restlichen vier Komplexe eine breite Variation des kooperativen Regimes auf, das heißt, die SCO-Profile unterscheiden sich stark.

Die Komplexe **[Fe(L⁴)₂]** und **[Fe(L⁷)₂]** liegen bei Raumtemperatur vollständig im HS-Zustand vor. Jedoch zeigt nur **[Fe(L⁴)₂]** einen vollständigen und abrupten Spinübergang ohne Hysterese ($T_{1/2} = 219$ K), während **[Fe(L⁷)₂]** mit einer erheblichen Fraktion an Eisenzentren im HS-Zustand verbleibt ($T_{SCO} = 126$ K; $\chi_{MT}@50\text{ K} = 2.33\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$). Dagegen findet sich schon bei Raumtemperatur eine gemischte HS-LS-Spezies bei den Komplexen **[Fe(L⁶)₂]** ($\chi_{MT}@298\text{ K} = 0.72\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$) und **[Fe(L⁸)₂]** ($\chi_{MT}@298\text{ K} = 3.18\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$). Zwar ist in Richtung von 400 K für Komplex **[Fe(L⁶)₂]** eine zunehmende Population des HS-Zustands zu vermerken, jedoch bewegt sich die Vollständigkeit des Spinübergangs weit überhalb des experimentellen Temperaturfensters von 400 K, sodass **[Fe(L⁶)₂]** nahezu vollständig im LS-Zustand über den Temperaturbereich von 400–50 K vorliegt ($\chi_{MT}@50\text{--}400\text{ K} = 0.15\text{--}1.30\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$). Komplex **[Fe(L⁸)₂]** wiederum zeigt einen graduellen, aber vollständigen Verlauf des HS-LS-Wechsels ($T_{1/2} = 246$ K), der sich ungefähr über den Bereich von 300–200 K erstreckt. Die Anwesenheit von HS- und LS-Zuständen konnte in allen Fällen sowohl mittels Einkristallstrukturanalyse wie auch durch ⁵⁷Fe-MÖßBAUER-Spektroskopie bestätigt werden.

Da die Isomerieverschiebung δ für alle Verbindungen **[Fe(L^x)₂]** bei tiefen Temperaturen zu kleineren Werten hin verschoben ist, kann auf eine Zunahme der s-Elektronendichte im LS-Zustand geschlossen werden ($\delta^{HS} \approx 0.81\text{--}1.06\text{ mm s}^{-1}$; $\delta^{LS} \approx 0.41\text{--}0.53\text{ mm s}^{-1}$). Eine qualitative Begründung kann hier im Rahmen des nephelauxetischen Effekts erfolgen (siehe Seiten 18ff.), was durch die bestimmten Hyperfeinparameter auch quantitativ bestätigt wird.

Als weiterer diagnostischer Parameter kommt die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q in Frage. Da im LS-Zustand die Elektronenverteilung der relevanten Orbitalsätze sich nur auf den t_{2g} -Satz erstreckt, reduziert sich bei tiefen Temperaturen der elektronische Beitrag zum elektrischen Feldgradienten. Jedoch ist wegen der reduzierten Symmetrie infolge ungleicher Donoratome der *bis*-meridional Liganden ($2 \times NN'O$) stets ein Gitterbeitrag zu verzeichnen. In Folge weisen sowohl HS- wie auch der LS-Zustand Dubletts im MÖßBAUER-Spektrum auf, deren Linienabstand bei höheren Temperaturen (HS-Zustand) jedoch größer ist ($\Delta E_Q^{HS} \approx 1.89\text{--}2.39\text{ mm s}^{-1}$; $\Delta E_Q^{LS} \approx 1.32\text{--}1.37\text{ mm s}^{-1}$).

Die Befunde aus der SQUID-Magnetometrie und ^{57}Fe -MÖßBAUER-Spektroskopie werden durch die Bindungslängen Fe–N und Fe–O erhärtet (erhalten aus der RÖNTGENbeugung am Einkristall). Dabei sind die Strukturen der high-spin-Zustände von einer größeren Metall-Ligand-Bindungslänge gekennzeichnet, während für die low-spin-Zustände eine Verkürzung derselbigen festgestellt werden kann. Zurückzuführen ist dies auf die fehlende Besetzung antibindender e_g -Orbitale im LS-Fall ($t_{2g}^6 e_g^0$). Demgegenüber zeigen die HS-Strukturen eine allgemein ausgeprägtere Verzerrung, was sich in abgeleiteten Parametern wie Σ widerspiegelt ($\Sigma^{\text{HS}} = 86^\circ$; $\Sigma^{\text{LS}} = 35^\circ$).

Die Struktur von $[\text{Fe}(\text{L}^7)_2]$ offenbarte kristallographische Besonderheiten. Aus einer Charge von geeigneten Einkristallen wurden in mehreren Messungen an unabhängigen Kristallen verschiedene Strukturen erhalten. In jeder Kristallpackung findet sich zwar das *bis*-meridionale Komplexmolekül wieder, aber beim Abkühlen verharrten die Komplexmoleküle teils im HS-Zustand. Manche Kristalle dagegen zeigten einen HS→LS-Übergang, der mit einer kristallographischen Fehlordnung verbunden war. In diesen Fällen gab es zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit, von denen eines signifikant fehlgeordnet war. Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, dass der unvollständige Spinübergang keine reine Eigenschaft des Volumenmaterials ist, sondern sich vielmehr auch auf das einkristalline Material übersetzt und mit einem polymorphen Erscheinungsbild zu begründen ist. In einer Probe von Einkristallen, die mehrere Wochen mit Lösungsmittel (Methanol) in Kontakt war, wurde co-kristallisiertes Lösungsmittel festgestellt. Offenbar ist Solvatomorphie ein weiteres Phänomen, das zu berücksichtigen ist.ⁱ

Die Korrelation des magneto-strukturellen Verhaltens wurde detailliert für die isostrukturellen Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L}^4)_2]$ ($P\bar{1}$) und $[\text{Fe}(\text{L}^8)_2]$ ($C2/c$) vorgenommen. Für beide Komplexverbindungen sind Strukturen beider Spinzustände verfügbar, sodass ein Vergleich der Packungsmuster Hinweise auf kooperative Wechselwirkungen geben kann. Für beide Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L}^4)_2]$ und $[\text{Fe}(\text{L}^8)_2]$ gibt es eine Entkopplung des magnetischen Übergangs von ausgeprägten Strukturänderungen, sodass – ähnlich zu **FeB** – ein kristallographisch konservativer

ⁱ Zwar konnten eingeschlossene Lösungsmittelmoleküle für die anderen sieben Komplexe der $[\text{Fe}(\text{L}^i)_2]$ -Reihe (außer bei $[\text{Fe}(\text{L}^7)_2]$) bisher nicht festgestellt werden. Der Umfang der dargestellten $[\text{Fe}(\text{L}^i)_2]$ -Komplexe geht jedoch über die acht der in dieser Dissertation vorgestellten Verbindungen hinaus. Ein Komplex mit Acetyl- und Methylesterfunktion weist in der Kristallpackung ebenfalls ein co-kristallisiertes Methanolmolekül auf.

SCO stattfindet. Es ist jedoch anzumerken, dass keine kinetischen Effekte zu verzeichnen sind und das Spinübergangsprofil nicht von der Abkühl- bzw. Aufheizgeschwindigkeit beeinflusst wird.

Chinolin- sowie Benzoylfunktionen bieten die Möglichkeit zur Ausbildung von $\pi\cdots\pi$ - sowie C–H $\cdots\pi$ -Kontakten. Zwar bieten die Liganden keine Donor-Atome für typische Wasserstoffbrückenbindungen, jedoch eröffnet sich durch nicht-kordinierende Carbonylgruppen als Akzeptoren und C–H-Funktionen als Donoren die Möglichkeit zur nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindung in variierender Stärke.

Der kooperative Pfad (Ursprung der Kooperativität) ist hier nicht mehr eindeutig durch eine qualitative Diskussion der Kristallpackung abzuleiten: Da die Kristallpackungen von nicht-klassischen Wechselwirkungen und unspezifischen intermolekularen Kontakten geprägt sind und der jeweilige Beitrag dieser Kontakte wegen ihrer schwachen dispersiven Natur nur geringfügig ist, erschwert sich eine qualitative Analyse. Um diesem Faktum zu begegnen, wurde eine quantitative Auswertung von HIRSHFELD-Oberflächen vorgenommen. Aus einem derartigen Gewichtungsschema kann ein relativer Beitrag interatomarer Kontakte der Kristallpackung abgeleitet werden.

Wesentliches Ergebnis der HIRSHFELD-Analyse ist, dass nicht-klassische Kontakte zwischen C–H \cdots O-Einheiten eine wesentliche Rolle beim Aufbau der Kristallpackung spielen und damit ausschlaggebend für den kooperativen Spinübergang sind. Mangels eindeutiger vorzugs- und richtungsgebender Wechselwirkungen erschwert sich eine finale Zuordnung jedoch, sodass im Falle von **[Fe(L⁴)₂]** und **[Fe(L⁸)₂]** der kooperative Pfad durch Beiträge mehrerer schwacher Wechselwirkungen verschlüsselt wird. Weiterhin zeigt sich, dass die Entkopplung des magnetischen Phasenübergangs vom kristallographischen Phasenübergang allein nicht auf die Form des makroskopischen SCO-Profiles (abrupt für **[Fe(L⁴)₂]** und graduell für **[Fe(L⁸)₂]**) und damit auf die Stärke kooperativen Verhaltens schließen lässt. Dies steht im Gegensatz zu den Verbindungen **[Fe(L¹)₂]**–**[Fe(L³)₂]**, bei denen sich das kooperative Regime infolge eines zunehmenden –CF₃-Anteils verändert und die magneto-strukturelle Korrelation aus Einkristalldaten stichhaltig ableiten ließ.

2.2 Darstellung des Eigenanteils

Die nachfolgend in Kapitel 3, 4 und 5 dargestellten Manuskripte verfasste ich als Erstautor und entstanden in enger Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern.

Die beiden Publikationen in Kapitel 3 und 4 sind im selben Wortlaut bereits in einer englischsprachigen wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (*published after peer review*). Einzig die Formatierung und der Textsatz wurden zum Zwecke der Darstellung abgeändert. Das Manuskript in Kapitel 5 entspricht in der hier präsentierten Fassung den Qualitätsanforderungen einer bei einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift (*to be submitted*).

Meine individuell geleisteten Beiträge zu den jeweiligen Manuskripten sowie die Einzelbeiträge der Mitautoren werden im Folgenden erläutert.

2.2.1 Kapitel 3

Dieses Manuskript wurde in der Fachzeitschrift *Nature Communications* publiziert (doi.org/10.1038/s41467-024-51675-1).ⁱ

Cooperative Spin Crossover Leading to Bistable and Multi-inert System States in an Iron(III) Complex

ANDREAS DÜRRMANN, GERALD HÖRNER, DIRK BAABE, FRANK W. HEINEMANN, MAURICIO A. C. DE MELO & BIRGIT WEBER

Ich habe die gesamte präparative Arbeit geleistet und den Erstentwurf des Manuskripts (inklusive aller Abbildungen; teils durch Inspiration der Mitautoren) verfasst. Dies umfasst die Synthese des Liganden und aller Vorstufen sowie die Darstellung der Koordinationsverbindung. Ebenso habe ich die Routineanalytik durchgeführt bzw. veranlasst (NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalytik). Die SQUID-Magnetometrie wurde vollständig von mir durchgeführt (Erstellen der Messequenzen, Präparation und Messung der Proben, Auswertung und Interpretation der Daten). Das Streubild der RÖNTGENbeugung am Einkristall des Liganden wurde von GERALD HÖRNER aufgenommen und von mir gelöst sowie verfeinert. Die Einkristallstrukturanalyse des Komplexes wurde vollständig von FRANK W. HEINEMANN vorgenommen, wobei die genaue Interpretation von mir und Gerald Hörner erfolgte. Die finalen Pulverdiffraktogramme wurden von MAURICIO A. C. DE MELO aufgezeichnet und gemeinsam mit mir interpretiert. Die Messung und Analyse der ⁵⁷Fe-MÖßBAUER-Spektren wurde von DIRK BAABE und MAURICIO A. C. DE MELO durchgeführt. Die Deutung der Ergebnisse erfolgte in gemeinsamer Diskussion beider Mitautoren, mir, GERALD HÖRNER und BIRGIT WEBER.

Die Rohfassung des Manuskripts wurde in gemeinschaftlicher wissenschaftlicher Diskussion zusammen mit den Beiträgen der Co-Autoren finalisiert. Die Überarbeitung im Gutachtenprozess erfolgte zusammen mit mir, GERALD HÖRNER und BIRGIT WEBER. Beide Mitautoren waren an der konzeptionellen Gestaltung der Arbeit beteiligt, wobei BIRGIT WEBER von Anfang an die wissenschaftliche Arbeit begleitete und für die generelle Projektkoordination zuständig war.

ⁱ Die Urfassung des Manuskripts (doi.org/10.21203/rs.3.rs-2145792/v1) wurde zunächst unter dem Titel „**Cooperative spin crossover: analog to digital – and back**“ bei einer anderen Zeitschrift (*Nature Chemistry*) eingereicht und in diesem Zusammenhang auf dem Repository *Research Square* veröffentlicht.

2.2.2 Kapitel 4

Dieses Manuskript wurde in der Fachzeitschrift *Crystal Growth & Design* publiziert.
(doi/10.1021/acs.cgd.2c01287)

***Remote H/F Tuning of Cooperativity in (NN'O)₂-coordinate Iron(II) Complexes:
Dynamic, Hysteretic and Continuous Spin Crossover***

ANDREAS DÜRRMANN, GERALD HÖRNER & BIRGIT WEBER

Ich habe die gesamte präparative Arbeit geleistet und den Erstentwurf des Manuskripts (inklusive aller Abbildungen; teils durch Inspiration der Mitautoren) verfasst. Dies umfasst die Synthese der Liganden, aller Vorstufen und die Darstellung der Koordinationsverbindungen. Ebenso habe ich die Routineanalytik durchgeführt bzw. veranlasst (NMR-Spektroskopie, Elementaranalytik). Die SQUID-Magnetometrie wurde vollständig von mir durchgeführt (Erstellen der Messsequenzen, Präparation und Messung der Proben, Auswertung und Interpretation der Daten). Die gesamte ⁵⁷Fe-MÖßBAUER-Spektroskopie wurde von mir durchgeführt (Präparation und Messung der Proben, Auswertung und Interpretation der Daten). Die präparative Arbeit erfolgte teils in gemeinsamer Zusammenarbeit mit Studierenden (ISABEL RASP und CORDULA BÖHME) im Rahmen von Abschlussarbeiten oder Forschungspraktika, welche unter meiner wissenschaftlichen Anleitung bzw. anfänglich noch unter der von SOPHIE SCHÖNFELD gefertigt wurden.

Die Streubilder der RÖNTGENbeugung am Einkristall wurden von GERALD HÖRNER aufgenommen. Die Lösung und Verfeinerung der Strukturen sowie die nachfolgende kristallographische Analyse wurde von mir vorgenommen.

Die Rohfassung des Manuskripts wurde in wissenschaftlicher Diskussion zusammen mit GERALD HÖRNER und BIRGIT WEBER finalisiert. Die Überarbeitung des Manuskripts im Gutachtenprozess wurde von mir vorgenommen. Beide Mitautoren waren an der konzeptionellen Gestaltung der Arbeit beteiligt, wobei BIRGIT WEBER von Anfang an die wissenschaftliche Arbeit begleitete und für die generelle Projektkoordination zuständig war.

2.2.3 Kapitel 5

Dieses Manuskript erfüllt in der hier präsentierten Fassung die Anforderungen zum Einreichen bei einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift (*to be submitted*).

Isostructural Spin Crossover: Exploring the High- and Low-Spin States of Mononuclear Iron(II) Complexes with an 8-Aminoquinoline Backbone

ANDREAS DÜRRMANN, GERALD HÖRNER, PHIL KÖHLER & BIRGIT WEBER

Ich habe die gesamte präparative Arbeit geleistet und den Erstentwurf des Manuskripts (inklusive aller Abbildungen; teils durch Inspiration der Mitautoren) verfasst. Dies umfasst die Synthese der Liganden, aller Vorstufen und die Darstellung der Koordinationsverbindungen. Ebenso habe ich die Routineanalytik durchgeführt bzw. veranlasst (NMR-Spektroskopie, Elementaranalytik). Die SQUID-Magnetometrie wurde vollständig von mir durchgeführt (Erstellen der Messequenzen, Präparation und Messung der Proben, Auswertung und Interpretation der Daten). Die gesamte ^{57}Fe -MÖßBAUER-Spektroskopie wurde von mir durchgeführt (Präparation und Messung der Proben, Auswertung und Interpretation der Daten). Die präparative Arbeit erfolgte teils in gemeinsamer Zusammenarbeit mit Studierenden (JULIA WÖLFEL und MAXIMILIAN GREINER) im Rahmen von Abschlussarbeiten oder Forschungspraktika, welche unter meiner wissenschaftlichen Anleitung gefertigt wurden.

Die Streubilder der RÖNTGENbeugung am Einkristall wurden von GERALD HÖRNER und PHIL KÖHLER aufgenommen. Die Lösung und Verfeinerung der Strukturen sowie die nachfolgende kristallographische Analyse wurde weitgehend von mir vorgenommen. PHIL KÖHLER leistete Unterstützung bei kristallographischen Fehlerrordnungen und Fragestellungen und lieferte den finalen Datensatz für eine Verbindung. Die Berechnung der HIRSHFELD-Oberflächen erfolgte von mir.

Das Manuskript wurde vollständig von mir verfasst. BIRGIT WEBER begleitete von Anfang an die wissenschaftliche Arbeit und war für die generelle Projektkoordination zuständig.

3 Cooperative Spin Crossover Leading to Bistable and Multi-inert System States in an Iron(III) Complexⁱ

Andreas Dürrmann,^[1,2] Gerald Hörner,^[1,2] Dirk Baabe,^[3] Frank W. Heinemann,^[4] Mauricio A. C. de Melo,^[5] and Birgit Weber^{*[1,2]}

[1] Main body of experimental work was performed at: Inorganic Chemistry IV, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth (Germany)

[2] New permanent address: Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, Friedrich Schiller University Jena, Humboldtstraße 8, 07743 Jena (Germany)

[3] Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Braunschweig, Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Germany)

[4] Lehrstuhl für Anorganische und Allgemeine Chemie, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Germany)

[5] Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 87020-900 Maringá (Brazil)

3.1 Abstract

Cooperativity among spin centres has long been the royal road in spin crossover (SCO) research to impose magnetic bistability in terms of thermal hysteresis. In this work we access magnetic multi-inert states of the iron(III) compound $\{\text{FeL}_2[\text{B}(\text{Ph})_4]\} \equiv \text{FeB}$ at low temperature, in addition to thermal bistability. The packing of the low-spin and high-spin forms of crystalline **FeB** differs only marginally what ultimately leads to structural conservatism. This indicates that the SCO-immanent breathing of the complex cation is almost fully compensated by the anion matrix. The unique cooling rate dependence of the residual low-temperature magnetisation in **FeB** unveils continuous switching between the trapped high-spin (*on*) and the relaxed low-spin state (*off*). The macroscopic ratio of the spin states (*on:off*) can be adjusted as a simple function of the cooling rate. That is, cooperative spin crossover can be the source of bistable and multi-inert system states in the very same material.

ⁱ Der Inhalt dieses Kapitels wurde in der englischsprachigen Fachzeitschrift *Nature Communications* veröffentlicht (doi.org/10.1038/s41467-024-51675-1) und wird im Folgenden mit neuer Formatierung reproduziert (© 4.0 <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

3.2 Introduction

Controlled, clear-cut shuttling of a system between the system states **A** and **B** (and **C**, **D**, etc.) is the basic requirement of a (macroscopic) switch. A macroscopic switch with two different states provides direct *on/off* feedback for the desired application. When switching as a concept is to be transposed to molecular dimensions, however, the need for bistability (or multistability) of the miniaturized system conflicts with very fundamental laws of thermodynamics. That is, either **A** or **B** represents the stable state of the system, while the ratio **A/B** is a continuous and single-valued function of temperature, governed by the enthalpy and entropy of the system (*i. e.*, the BOLTZMANN-like analog-signal case in Figure 3.1a). Solutions to this intricate molecular problem are offered by cooperative concatenation. Strong cooperativity renders the shuttle between discrete system states **A** and **B** abrupt and discontinuous (*i. e.*, the digital **0/1** case in Figure 3.1b), whereas favourable instances indeed allow for bistability: For such cases, the system status is no longer defined solely by molecular thermodynamics but reflects the history of the bulk system (*i. e.*, the loop-like case in Figure 3.1c). Therefore, the switching between (bi)stable system states **A** and **B** of molecular materials relies entirely on the molecular ensemble, which provides the active playground for hysteresis. The obvious analogy to silicon-based microelectronics has motivated intense search for hysteresis behaviour in molecular materials.

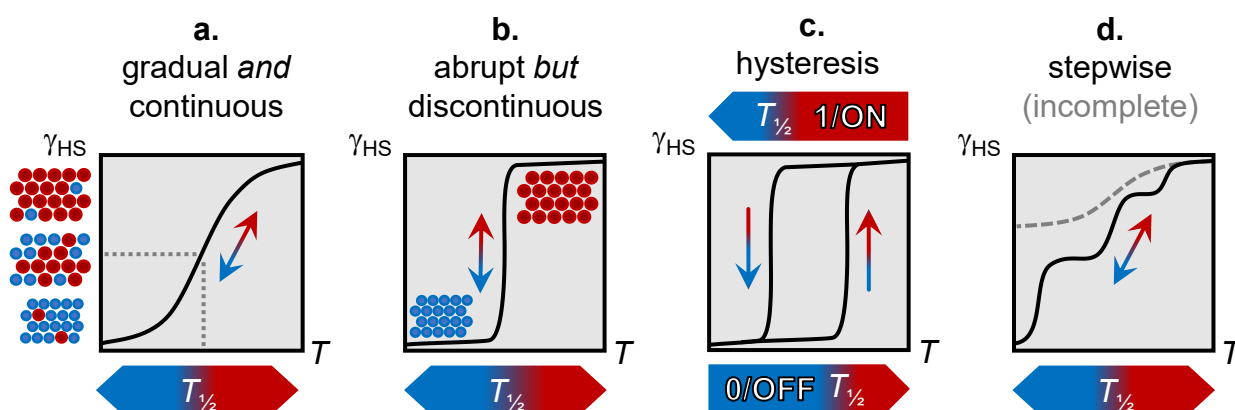


Figure 3.1 | Established SCO types of molecular ensembles, plotted as γ_{HS} vs. T ; $\gamma_{\text{HS}}(T_{1/2}) = T$. | **a.** Analog BOLTZMANN-like distribution observed for less cooperative systems or in solution. | **b. and c.** Case of strong cooperativity for digital bistable system states. | **d.** Stepwise (or incomplete) transition; can also occur with hysteresis. The slope of the single steps may differ. | Coloured circles represent the HS (red) or LS (blue) state, respectively.

Prototypical real-world examples for the state-plots in Figure 3.1a–d are provided by the temperature-dependent magnetic response of metal complexes which undergo spin crossover (SCO) transitions (SCO).^[1,2] The phenomenon of SCO is a well-investigated example for molecular switchability in materials based on 3d metal centres^[3,4]. The metal ion can attain two boundary spin configurations, the high-spin (HS, **1/on**) and the low-spin state (LS, **0/off**), depending on external compulsions (*e.g.*, ΔT , Δp , $h\nu$). The microscopic SCO transition is coupled to massive variation of macroscopic properties so that the macroscopic system state can be followed quantitatively (in terms of the HS fraction γ_{HS}), supported by a magnetometer or spectroscopic methods^[5,6]. For almost 30 years, research on thermal SCO has elaborated on the theme of gradual, abrupt or bistable spin transitions (Figure 3.1a–c),^[7] through synthetic approaches and crystal engineering.^[8] For a brief account on the theoretical background on SCO, please refer to Supplementary Note 1: Theoretical Background.

Various concepts were introduced to interpret the different transition types and to relate them to (supra)molecular parameters.^[9–11] Nevertheless, the restriction to binary system states invariantly limits the utility of SCO systems: Irrespective of the way how the HS \leftrightarrow LS transition proceeds, in the end the HS ($\gamma_{\text{HS}} = \mathbf{1/on}$) or the LS state ($\gamma_{\text{HS}} = \mathbf{0/off}$) is observed at a given temperature. Spin transitions running over more than only one single step indicate a way towards multistability (Figure 3.1d).^[12–14] However, concepts are sparse which would address three different states, **A**, **B**, and **C**^[15], while the number of examples is even more limited when we go beyond a three-state system.

Only a few iron(II) complexes were reported, where the thermal transition temperature $T_{1/2}$ coincides with the existing curve of metastable states (thermally trapped temperature- or light-induced excited spin state trapping; TIESST or LIESST). Such intersecting phenomena have been rationalised in detail by L'ÉTARD *et al.*^[16] The convolution of the kinetic and thermally activated domain can result in, *e.g.*, oligo-metastability below a threshold temperature T_{crit} . In these cases, the switching remained again incomplete, even at low temperatures, so that only a limited fraction of the potential system states could be accessed.^[17,18] A final example was reported for a valence-tautomeric cobalt complex with a scan rate-dependent hysteresis width and HS fraction, which once more suffered from very incomplete spin transitions.^[19] In general there is yet a lack of accessing such oligo-metastable states from a smooth, unidirectional progression since known systems rely on subtle details of the experimental conditions.^[20,21] As it is noted that the common term 'metastable' rather floppily mixes concepts from

thermodynamics and kinetics, in the remainder of this article we refer to ‘multi-inert’ states. Just as stated by other authors, in-depth analyses of SCO systems with thermal hysteresis are a base requirement of a more profound understanding of the SCO process in the solid state.^[22] Herein, we report such a highly detailed SQUID magnetometry study, complemented by ⁵⁷Fe MÖSSBAUER spectroscopy and *T*-dependent single crystal diffraction for the complex salt {FeL₂[B(Ph)₄]} ≡ **FeB** with *NN'O* bis-meridional coordinated iron(III). As becomes evident, a unique combination of thermodynamic and kinetic factors arises from structurally conservative SCO in the crystal lattice of compound **FeB**. It allows complementary access to digital system states ($\gamma_{\text{HS}} = 0$ and $\gamma_{\text{HS}} = 1$) with thermal hysteresis on the one hand and to TIESST-related analog states on the other hand. Besides the non-exceptional black-or-white switching, we noticed that (kinetically) multi-inert system states can be freely selected at $T_{\text{crit}} < T_{\text{TIESST}}$: The final system state at $T \leq T_{\text{crit}}$ is therefore not limited to black-or-white (high- or low-spin only) but allows for all shades of grey (*i. e.*, all ratios between high- and low-spin), rendering the material bistable and multi-inert at the same time. We feel that the potential of compound **FeB** and related materials for multi-state switching, which has been previously neglected, cannot be overemphasized.

3.3 Results

3.3.1 Preparation

The monobasic, tridentate *NN'O* *proto*-ligand **HL** was prepared in three steps from imidazole as starting material in total yields up to 23% (Figure 3.2a, b). The conversion of anhydrous ferric chloride with two equivalents of the meridional-coordinating ligand **HL** gave a wine-red suspension from which compound **FeB** could be precipitated as a dark red crystalline solid by metathesis with Na[B(Ph)₄]. It is noted that the entire crop consisted of high-quality single crystals (Figure 3.2c). High-resolution mass spectrometry, elemental combustion analysis, and single crystal X-ray diffraction (*vide infra*) confirm the stoichiometric composition of compound **FeB**.

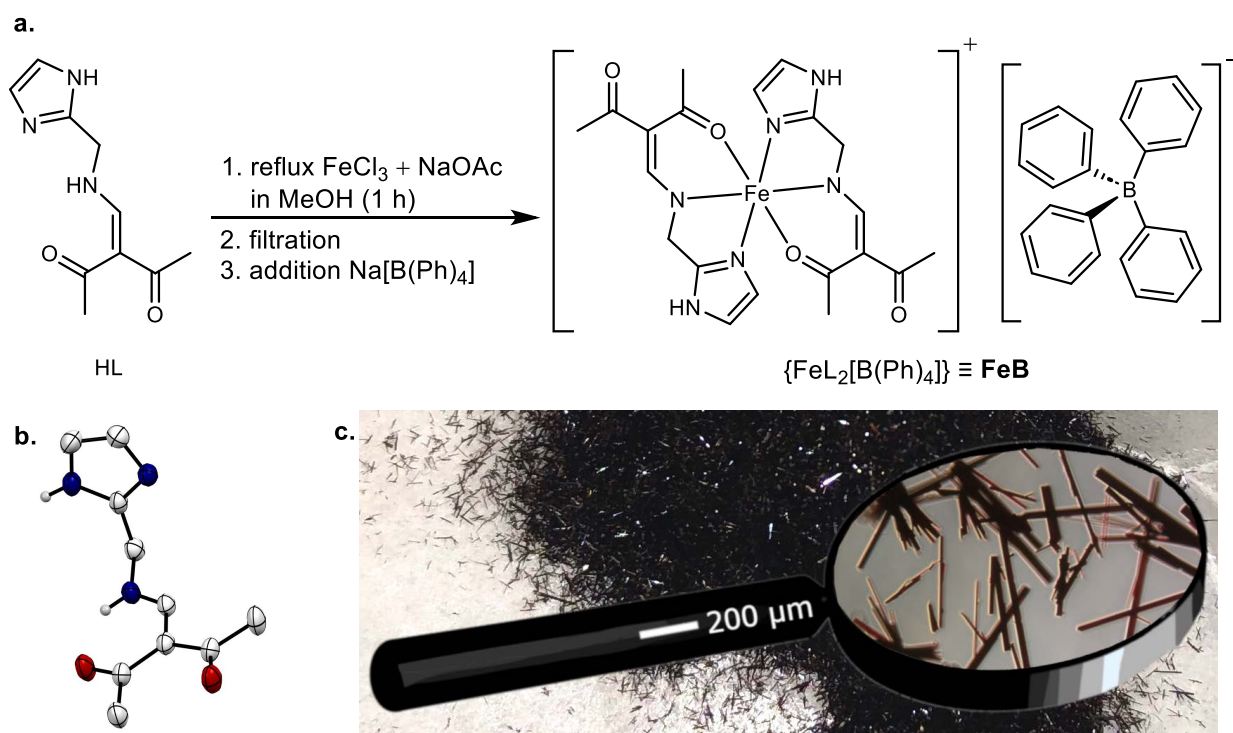


Figure 3.2 | Chemical aspects of compound FeB. | **a.** Synthesis of compound **FeB**. The complete synthetic route including the ligand **HL** is given in Figure S3.4. | **b.** Molecular structure of **HL** obtained from single crystal data (Table S3.1 and Figure S3.4 and Figure S3.5). Displacement ellipsoids are drawn at 50 % probability level. Hydrogen atoms connected to carbon atoms (spheres in arbitrary size) are omitted for clarity. | **c.** Picture of single-crystalline **FeB** (see also Figure S3.3).

3.3.2 Crystallography

Three observations in the X-ray diffraction data of compound **FeB**, collected at $T = 120$ and 65 K, are discussed in detail (Figure 3.3 and Table 3.1; complete numbering and crystallographic details are listed in Table S3.2, Figure S3.6–3.8).

(i) The molecular metrics at low and high temperature are in full agreement with the low-spin and the high-spin state, respectively. (ii) Orthorhombic crystal symmetry of space group *Pbcn* is conserved at both temperatures and, what is more, the lattice volume and the underlying vectors exhibit marginal variation with temperature. SCO is crystallographically conservative since the SCO-related breathing of the complex entity $(\text{FeL}_2)^+$ is compensated by the bulky $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$ anions. (iii) A 2D-network of $>\text{N}_{\text{Im}}\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}<$ hydrogen bonds between neighbouring $(\text{FeL}_2)^+$ units, notably likewise within the *ac* plane, strengthens and weakens at low and high temperature, respectively.

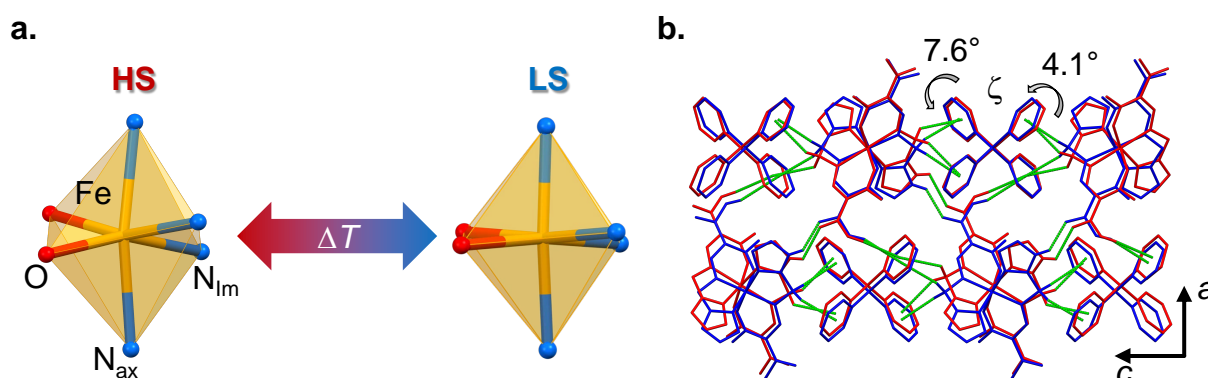


Figure 3.3 | Structural aspects of compound FeB. | **a.** Inner coordination sphere of $(\text{FeL}_2)^+$ in the HS and LS state. | **b.** Overlay of the crystal packing in the *ac* plane of the HS (red) and LS (blue) structures with the three dominant intermolecular contacts ($\text{N}_{\text{Im}}\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{CH}_2\cdots\pi$, $\text{C}_{\text{Me}}\text{H}\cdots\pi$), drawn in dashed green lines. | The angle ζ denotes torsional rotation of phenyl planes ('anion displacement') upon spin transition, please see section Discussion. Hydrogen atoms not involved in H-bonding are omitted for clarity. More illustrations as well as HIRSHFELD surface analysis are provided in Figure S3.9–3.15.

Massively shortened bonds (av. Fe–N contracts from 2.08 to 1.92 Å; Fe–O from 1.95 to 1.89 Å; cf. Figure 3.3a) and significantly reduced angular distortion (reduction from $\Sigma = 80.9^\circ$ to 43.0° and from $\Theta = 309.4^\circ$ to 134.3°) accompany the SCO from the HS state at $T = 120$ K to the LS state at $T = 65$ K.^[23] An overlay of the corresponding structures is given in Figure 3.3b and selected bond lengths and angles are summarized in Table 3.1.

Table 3.1 | Selected metrics of the solid-state structure.

	$d(\text{Fe}-\text{N}_{\text{im}})$	$d(\text{Fe}-\text{N}_{\text{ax}})$	$d(\text{Fe}-\text{O})$	$\angle(\text{N}_{\text{im}}-\text{Fe}-\text{O})$	$d(\text{N}_{\text{im}}\text{H}\cdots\text{O})$	$\angle(\text{N}_{\text{im}}\text{H}\cdots\text{O})$	V_{cell}
$T = 120 \text{ K}$ (HS)	2.075	2.096	1.953	161.09	2.35	120	3885.9
$T = 65 \text{ K}$ (LS)	1.937	1.913	1.894	172.16	2.01	139	3842.0
$ \Delta $	0.138 (6.6%)	0.183 (8.7%)	0.059 (3.0%)	11.07 (6.4%)	0.34 (14.5%)	19 (13.7%)	43.9 (1.1%)
	Å	Å	Å	°	Å	°	Å ³

Detailed listing of metrics is provided in Table S3.3–3.6. N_{im} and N_{ax} denotes the imidazole nitrogen or axially coordinating nitrogen atom, respectively (see also Figure 3.3a).

Taken together, *intra*-complex torsion and non-linear breathing of the coordination sphere displace non-H atoms at the ligand periphery by up to 0.7 Å (see structure overlay in Figure S3.16)^[24] This motion indeed proves to be relevant for the strength of the H-bonding of adjacent complex units (*vide infra*). Finally, also the dihedral angle θ defined by the two ligand planes is susceptible towards a spin state change due to twisting of the meridional ligands ($\Delta\theta^{\text{HS-LS}} = 1.8^\circ$; *cf.* Figure S3.17)^[25] According to HALCROW'S observation for $\Delta\theta^{\text{HS-LS}} > 1^\circ$, this finding suggests that kinetic effects will accompany low-temperature SCO.^[26,27] Indeed, SCO in compound **FeB** is found to be governed by kinetic effects (see following sections).

SCO-related build-up of local strain in the crystal may be amplified to enforce global consequences such as cooperativity. In many cases, and very much so in cooperative systems, this strain culminates in crystallographic phase transitions with discrete, discontinuous changes in lattice parameters. Quite unusually in crystalline **FeB**, the associated expansion and contraction of the cation during spin state switch neither translates into changes of crystal symmetry nor into significant variation of the cell dimensions. The shortening of axis *b* and *c* by 2.9% and 2.5% is almost completely compensated by elongation of axis *a* by 4.2% what leaves the cell volume conserved ($|\Delta V| = 44 \text{ Å}^3$; $|\Delta V|/V \approx 1\%$, see Table 3.1). While macroscopic anisotropy may drive the effect of 'jumping crystals'^[28] in some symmetry-conserved SCO materials, the strain is quenched autogenously in compound **FeB**. More importantly, the orthorhombic space group *Pbcn* persists at both temperatures ($T = 120$ and 65 K). Consequently, we find the powder X-ray diffraction pattern at $T = 140 \text{ K}$ (HS) and 15 K (LS) almost unchanged (Figure S3.18 and S3.19). Although the observation of a strongly cooperative spin transition without first order phase transition is no precedential case,^[29] the origin in this particular case might be (see section Discussion below).

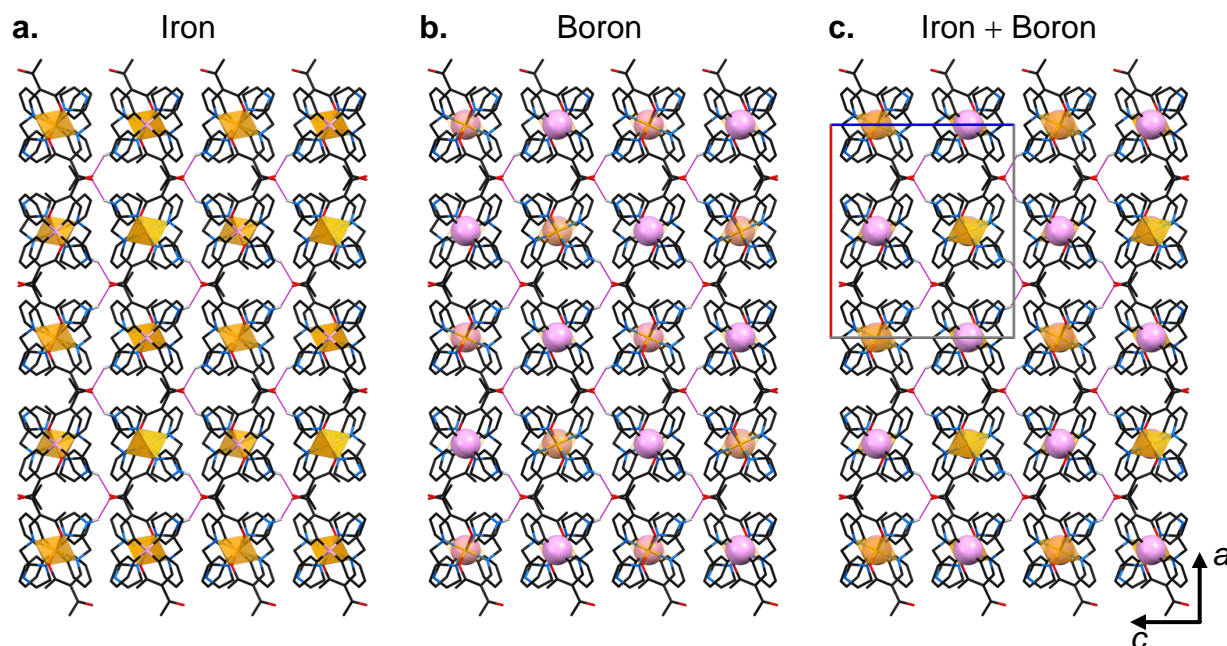


Figure 3.4 | Excerpt of the solid-state structure of compound FeB at $T = 65$ K (LS) within the ac plane (projection along axis b). | a. and b. Spatial alignment of the iron and boron sublattices, highlighted as sphere (B) or octahedron (Fe), respectively. | c. Visualisation of the chequered pattern and the unit cell (rectangle). | The relevant H-bond $>N_{im}H \cdots O=C<$ is highlighted in magenta lines. Organic backbone of ligand and counterion are given as wireframe. Hydrogen atoms not involved in H-bonding are omitted for clarity.

Figure 3.4 captures the highly symmetric packing of anions and cations in the ac plane where a close-to-ideal chequered pattern emerges as a distorted variation of the rock salt lattice. Here, cation and anion fill the space equally due to appropriate spatial requirements of both building blocks, so that there is no solvent accessible void in those 2D planes. Similar structures have been observed in other iron(III) compounds with $[B(Ph)_4]^-$ as counterion, but such a chequerboard is not necessarily the result of this combination.^[30] Overall, both strong and directional intermolecular interactions shape the chequered pattern in the ac layer, in particular the combination of hydrogen bonds between individual complex molecules ($>N_{im}H \cdots O=C<$) and $CH \cdots \pi$ contacts between $(FeL_2)^+$ and $[B(Ph)_4]^-$. It is noted that the complementary packing of individual 2D layers along b lacks any strong interactions. That is, the 3D supramolecular structure solely relies on weak non-classical $C_{Me}H \cdots \pi$ contacts in the third cell dimension.

Intriguingly, none of the above qualitative and quantitative structural features within the crystal undergo significant changes when the complex molecules switch between the HS and LS states. We believe that the conservative character of compound **FeB** is the very reason for the resilience of the samples against iterative thermal agitation during the cooling-heating cycles (*vide infra*).

The notion of structural conservatism extends to the non-bonded Fe...Fe distance in the *ac* plane, which stays virtually unchanged (11.39 Å in the HS form to 11.38 Å in the LS form). While the SCO centres keep their distance constant, their relative orientation is subject to significant variation with the spin state. The almost ideal square planar anionic sublattice of borate centres in the *ac* plane is interconnected through short H...H contacts of adjacent phenyl moieties with $d(\text{H}\cdots\text{H}) \approx 2.2$ Å. Even shorter contacts prevail for the constituents of the cationic $(\text{FeL}_2)^+$ sublattice. H-bonding between ligand-appended $>\text{N}_{\text{im}}\text{H}$ and $\text{O}=\text{C}<$ groups employ each of the H-bond donors and acceptors of $(\text{FeL}_2)^+$ to form an infinite 2D-network of H-bonds within the *ac* plane (Figure 3.4).

The directionality of the H-bonds displaces the iron centres, and no coplanar arrangement is observed. In other words, the non-coplanar network is a *zigzag* wave above and below the borate layer (Figure 3.5a, d), which is derived from complex units tilted by 180°. Notably, the amplitude of the wave (η) is significantly larger in the HS case than for the LS ($\eta^{\text{HS}} = 2.53$ Å and $\eta^{\text{LS}} = 1.72$ Å; cf. Figure 3.5b, c).

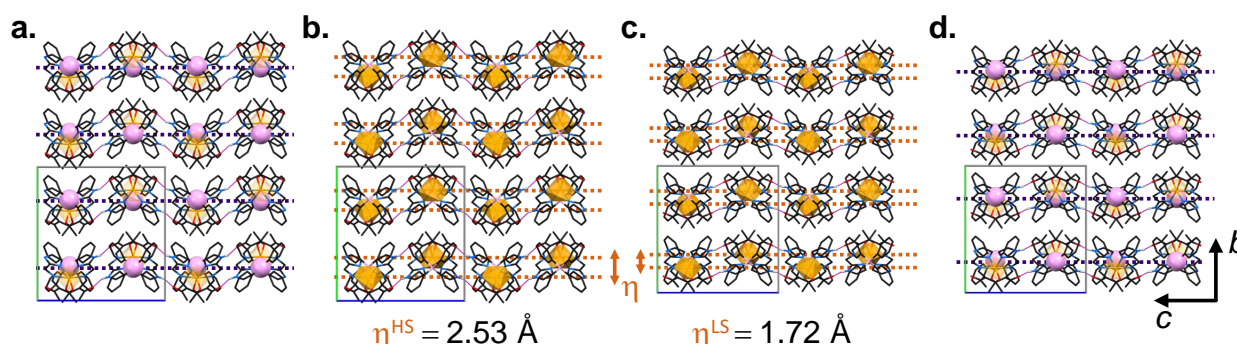


Figure 3.5 | Excerpt of the solid-state structure of FeB in the HS (a,b) and LS (c,d) state within the *bc* plane (projection along axis *a*). | a. and d. View onto planar $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$ layers. The purple dotted lines are guidance for the eye to underline the coplanar array of $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$ anions. | b. and c. Illustration of the H-bond directed ‘Fe–Fe *zigzag* wave’. The orange dotted lines are guidance for the eye to estimate the wave amplitude η . | The relevant H-bond $>\text{N}_{\text{im}}\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}<$ is highlighted in magenta lines. Iron and boron sublattices are highlighted as sphere (B) or octahedron (Fe), respectively. Organic backbone of ligand and counterion are given as wireframe. Hydrogen atoms not involved in H-bonding are omitted for clarity. The unit cell is drawn as a rectangle.

The overall flattening of the iron sublattice within layer *ac* goes along with a significant shortening of the H-bonds from 2.350 Å in the HS to only 2.012 Å in the LS state. Concomitant with the contraction, we see a substantial linearisation of the H-bond; the angle $\angle(\text{N}–\text{H}\cdots\text{O})$ widens from 119.5° to 139.1° in the HS and the LS state, respectively. Taking these factors together, the H-bond network undergoes a transition from ‘weak’ to ‘moderate’.^[31]

Given the importance of H-bonding for cooperativity,^[32] we must expect that this sharp variation in the H-bond shape and strength will feedback to the SCO properties. Indeed, SCO in compound **FeB** is governed by strong cooperativity which reflects in the parallel observation of bistable regimes and multi-inert states.

3.3.3 Bistability, Thermal Trapping and Kinetic Multi-inert States

As an orienting magnetometry experiment with the default nominal temperature scan rate of $\nu = 5 \text{ K min}^{-1}$ indicated dynamic processes on the SQUID timescale, we devised a comprehensive study of the scan rate response on independently synthesised samples of compound **FeB**. For the sake of clarity, we will present our findings as an extract of the whole data set. Please refer to Table S3.7–3.9 and Figure S3.20–3.42 to find the complete information about magnetic susceptibility recordings. In addition, we used the complementary ^{57}Fe MÖSSBAUER spectroscopy to further characterise the SCO in **FeB**; this technique is well-suited for probing the temperature-dependent development of (co)existing LS and HS states. As quantitative analyses of ^{57}Fe MÖSSBAUER spectroscopy in recent iron(III) SCO research are scarce,^[33,34] we like to take the chance to discuss the observations in some detail. First, both methods fully deliver the same picture:

Quench-cooling from $T = 300 \text{ K}$ to 4 K yields a trapped HS^{TR} state ($\gamma_{\text{HS}} = 1$; I in Figure 3.6), while the relaxed LS state ($\gamma_{\text{HS}} = 0$) is detected by (zero-field) ^{57}Fe MÖSSBAUER spectroscopy after sequential heating to $T = 90 \text{ K}$ and reverse cooling to $T = 4 \text{ K}$ (II and III in Figure 3.6). With SQUID magnetometry, the abrupt relaxation of the trapped HS^{TR} state to the thermodynamic stable LS state is consistently observed at $T_{\text{TIESST}} \approx 67 \text{ K}$ (temperature-induced excited spin state trapping; I→II in Figure 3.6),^[16,35,36] which is an exciting result, given the vanishing number of previous reports in iron(III) chemistry;^[37–40] in fact, there is just a single example with a higher T_{TIESST} of 75 K .^[37] That is, we see thermal switching between $\gamma_{\text{HS}} = 1$ and $\gamma_{\text{HS}} = 0$ in a binary regime ($\text{HS}^{\text{TR}} \rightarrow \text{LS}$ transition) which unfolds a ‘hidden’ thermal hysteresis of 43 K in the range between $T_{\text{TIESST}} = 67 \text{ K}$ and $T_{\frac{1}{2}\uparrow} = 110 \text{ K}$. With the MÖSSBAUER signatures of HS and LS states of **FeB** being known, the temperature-dependent spin state ratio was resolved along the LS→HS transition upon sequential warming of the sample (second binary regime; Table S3.10 and Figure S3.43). A complete conversion is gradually captured between $T = 100\text{--}115 \text{ K}$ with $\gamma_{\text{HS}}(100 \text{ K}) < 0.03$ increasing to $\gamma_{\text{HS}}(115 \text{ K}) = 1.00$ (IV→VIII in Figure 3.6). Descriptive explanations concerning MÖSSBAUER spectroscopy are provided in Table S3.10–3.12 and Figure S3.1, S3.43–50.

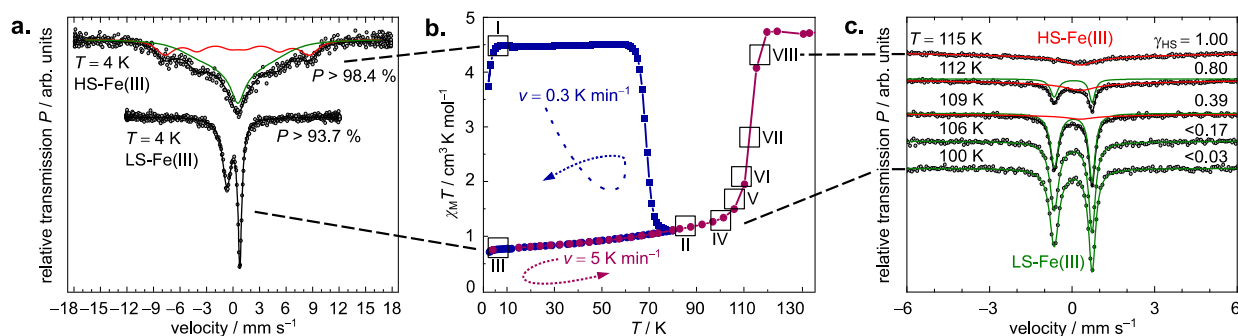


Figure 3.6 | Magnetic profile, SCO relaxation data and selected ^{57}Fe Mössbauer spectra of compound FeB.
| a. Zero-field ^{57}Fe Mössbauer spectra at $T = 4\text{ K}$ of the trapped HS^{TR} state (top) after quench-cooling ($\nu \downarrow > 10\text{ K min}^{-1}$) and the relaxed LS state (bottom) after a cooling and heating sequence (I \rightarrow II \rightarrow III: $T = 4 \rightarrow 90 \rightarrow 4\text{ K}$). Symbols represent experimental data, solid lines are derived from a fit with the BLUME-TJON relaxation model. at $T = 4\text{ K}$. A two-component model (drawn in green and red) was used for the trapped HS^{TR} state.
| b. TIESST relaxation experiment as a plot of $\chi_M T$ vs. T . Fast cooling from room temperature (I: $T = 300 \rightarrow 4\text{ K}$; $\nu \downarrow = 10\text{ K min}^{-1}$) was followed by progressive heating (I \rightarrow II: $T = 4 \rightarrow 90\text{ K}$; $\nu \uparrow = 0.3\text{ K min}^{-1}$) and reverse cooling-heating (II \rightarrow III: $T = 90 \rightarrow 4\text{ K}$; $\nu \downarrow = 5\text{ K min}^{-1}$). Solid lines serve as a guidance for the eye.
| c. Zero-field ^{57}Fe Mössbauer spectra recorded at $T = 100, 106, 109, 112$ and 115 K after quench-cooling and subsequent warming (I \rightarrow II \rightarrow III \rightarrow IV \rightarrow VIII: $T = 4 \rightarrow 90 \rightarrow 4\text{ K} \rightarrow 100 \rightarrow 115\text{ K}$). Symbols represent experimental data, while solid lines are the fit are derived from a fit with the BLUME-TJON relaxation model.

The value of the magnetic susceptibility-temperature product ($\chi_M T$) for the relaxed LS state equals $0.73\text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ at $T = 2\text{ K}$, which indicates a system state of $\gamma_{\text{HS}} = 0$. Slight deviations from the spin-only limit (with $\chi_M T = 0.375\text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) echo reports by other authors for ferric ions with $S = \frac{1}{2}$.^[41] Crystal lattice defects may be a source of deviation,^[42] whereas significant volume fractions of residual HS species can be ruled out from ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. Here, a strongly asymmetric but well-resolved doublet is observed in the zero-field spectrum at $T = 4\text{ K}$ (Figure 3.6a). Such an asymmetric (and temperature-dependent; cf. Figure 3.6c) line shape of an individual quadrupole doublet of a polycrystalline powder sample is indicating the presence of paramagnetic relaxation that is slow compared to the Larmor precession time of the ^{57}Fe nuclear magnetic moment.^[43,44] Therefore, to also account for such relaxation processes, a single-site analysis on basis of the stochastic BLUME-TJON relaxation model^[45] was used to determine the Mössbauer parameters, yielding an isomer shift of $\delta = 0.16\text{ mm s}^{-1}$ and a large quadrupole splitting of $|\Delta E_Q| = 1.47\text{ mm s}^{-1}$ (Table S3.12). These values are in good agreement with literature reported values for an iron(III) LS state in an octahedral ligand field.^[46,47,48]

Supplementary measurements with an applied magnetic field ($H_{\text{ext}} = 5\text{ kOe}$) revealed a spectrum for the relaxed LS state with two components (subspectra) which give unexceptional Mössbauer parameters at $T = 4\text{ K}$ (Table S3.11 and Figure S3.44). The main difference between these two components are different fluctuation rates of the magnetic hyperfine field. Hence,

since zero-field splitting is not possible in case of an $S = \frac{1}{2}$ spin state, we can safely attribute the observation of a two-component spectrum to packing effects in the solid state, which could cause small variations of the local microstructure around an individual iron nucleus, resulting in a (bimodal) distribution of relaxation times.

Upon heating to $T_{\frac{1}{2}\uparrow} \approx 110$ K, the steep jump of $\chi_M T$ in the magnetic profile to values around $4.6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ is in accordance with an iron(III) centre in the HS state.^[23,46,47,48] Full thermal conversion to the HS state ($\gamma_{\text{HS}} = 1$) is also observed in zero-field MÖSSBAUER spectra at $T > 115$ K. The corresponding spectrum of **FeB** at room temperature exhibits an asymmetric and significantly broadened absorption line that can be fitted to parameters of a single ^{57}Fe site (Figure S3.45). The line-broadening at $T = 300$ K and the increasing linewidth with decreasing temperature again indicate the presence of slow paramagnetic relaxation, also for the pure HS state of **FeB** at elevated temperatures (Figure S3.46 and S3.47). An analysis with the BLUME-TJON relaxation model^[45] reveals isomer shifts in the range between $\delta = 0.31$ and 0.55 mm s^{-1} , and only a small quadrupole splitting of $|\Delta E_Q| = 0.26 \text{ mm s}^{-1}$ was found at $T = 300, 200$ and 150 K (Table S3.10 and S3.12). Both numerical findings are in line with those observed for related iron(III) HS spin complexes.^[46,47,48] In particular, the small values of ΔE_Q suggest only minor contributions of the surrounding ligand anions or valence electrons to the local electric field gradient, as it is typically expected for an iron(III) HS state with zero orbital momentum and a fairly octahedral coordination of the metal centre.^[44,49]

The LS→HS transition shows only minor dependence on the heating rate ν_{\uparrow} ($T_{\frac{1}{2}\uparrow} \approx 110$ K). By contrast, the system state strongly responds to variation of ν_{\downarrow} in the cooling runs, giving rise to an exceptional scan rate-dependent branching for temperatures $T < 130$ K as shown in Figure 4.7a ($T_{\frac{1}{2}\downarrow} \approx 75$ K). The lowest values of $\chi_M T$ ($1.0\text{--}1.34 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) were recorded for $\nu_{\downarrow} < 0.5 \text{ K min}^{-1}$ or in the settle mode (average $\nu_{\downarrow}^{\text{settle}} = 0.3 \text{ K min}^{-1}$), which means that even the temperature equilibration of settling does not allow for full HS to LS conversion.^[17]

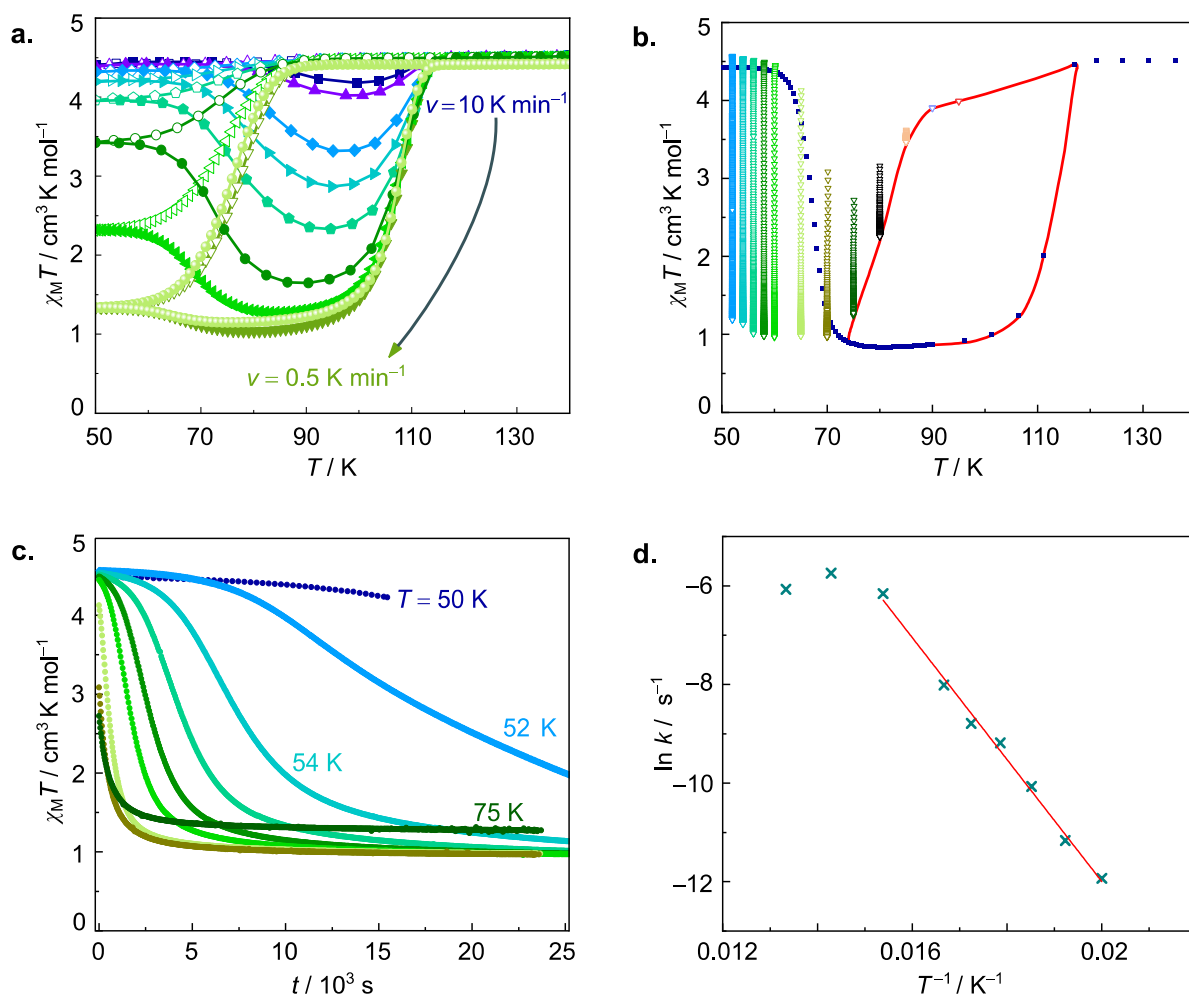


Figure 3.7 | Scan rate dependency and isothermal relaxation behaviour of compound FeB. | **a.** Response on differing cooling/heating rates v , plotted as $\chi_M T$ vs. T ($v = 10, 8, 5, 4, 3, 2, 1, 0.5 \text{ K min}^{-1}$, and settle mode). Settle mode is drawn in light green spheres. Open symbols represent cooling mode ($v \downarrow$), filled symbols represent heating mode ($v \uparrow$). Solid lines are drawn for clarity and do not represent data fittings or simulations. | **b.** Isothermal relaxation data, TIESST relaxation experiment and derived quasi-static thermal hysteresis loop (drawn in red). Vertically running data originate from relaxation studies. | **c.** Time-dependent evolution of $\text{HS}^{\text{TR}} \rightarrow \text{LS}$ relaxation at constant temperatures ($T = 50, 52, 54, 56, 58, 60, 65, 70, 75 \text{ K}$). | **d.** Plot of $\ln k$ vs. T^{-1} . Red line represents ARRHENIUS fit. Details are provided in Table S3.9 and Figure S3.42.

The thermal hysteresis width in the settle mode of 31 K does also not vary critically compared to the hysteresis gaps obtained by sweep measurements (38–30 K; $\Delta T_{\frac{1}{2}\downarrow} = 4 \text{ K}$ and $\Delta T_{\frac{1}{2}\uparrow} = 3 \text{ K}$ for $v = 10\text{--}0.5 \text{ K min}^{-1}$; *cf.* Table S3.8). The indifferent hysteresis width is quite significant an observation if compared to other scan rate-dependent SCO complexes where $\Delta T_{\frac{1}{2}\downarrow}$ alone varies by up to 18.5 K.^[50] Even when kinetic artifacts are entirely suppressed through isothermal decay to extract the pure thermodynamic SCO regime, there remains a quasi-static thermal hysteresis loop^[16,17,35] of *ca.* 30 K (Figure 3.7b, drawn in red). This is a sign of true bistability in the temperature range $T = 75\text{--}110 \text{ K}$.

Bringing the sample down to $T \leq 50$ K at large rates ν_{\downarrow} was found to leave $\chi_M T$ unchanged. That is, the HS state is trapped completely, giving a long-lived HS^{TR} species at $T \leq 50$ K ($\chi_M T = 4.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; the dynamics of formation and decay of the trapped HS^{TR} are discussed in detail below). This assignment is again supported by ^{57}Fe MÖSSBAUER spectroscopy. In contrast to the zero-field spectrum of the relaxed LS state, the numerical analysis with the BLUME-TJON relaxation model^[45] of the zero-field spectrum of the trapped HS^{TR} state at $T = 4$ K now reveals two components (Figure 3.6a, Table S3.12 and Figure S3.48–3.50). The isomer shift and quadrupole splitting are similar for both components and in accord with octahedral iron(III) HS species.^[46–48] The main difference between both components are the different relaxation times (in relation to the corresponding effective magnetic hyperfine fields). One component (with a volume fraction of *ca.* 33 %) shows a resolved but still broadened magnetic hyperfine pattern with $B_{\text{hf}} = 51$ T, which is close to the value of $|B_F| \approx 55$ T expected from the FERMİ contact term for an iron(III) centre with an $S = 5/2$ and $L = 0$ ($^6\text{A}_1$) electronic ground state.^[44] The second component (with a volume fraction of *ca.* 67 %) still exhibits a relaxation pattern with strong line broadening and a reduced effective magnetic hyperfine field of $B_{\text{hf}} = 33$ T.

Consistently, a two-component spectrum is also observed in supplementary measurements with an applied magnetic field of $H_{\text{ext}} = 5$ kOe (Figure S3.44). Now, both components of the trapped HS state spectrum exhibit a well-resolved magnetic hyperfine pattern, again with similar MÖSSBAUER parameters (Table S3.11 and S3.12), but different relaxation times (in relation to the corresponding effective magnetic hyperfine fields), suggesting that the observation of a two-component spectrum for the trapped HS state can be again attributed to packing effects in the solid state as already discussed above for the relaxed LS state. If we further assume zero-field splitting for an $^6\text{A}_1$ electronic ground state and thermal population of the KRAMERS states (with $M_s = \pm 5/2$, $\pm 3/2$ and $\pm 1/2$), the observation of longer relaxation times τ for the trapped HS state (compared to the relaxed LS state) is indicating a negative axial zero-field splitting parameter D . That is, with $k_B T \ll 4D$ only the lowest lying $\pm 5/2$ KRAMERS state is populated, effectively suppressing fast spin-spin relaxation due to the $\Delta M_s = \pm 1$ and 0 selection rule. However, at elevated temperatures the $\pm 3/2$ and $\pm 1/2$ KRAMERS states are thermally populated, and each is contributing to the MÖSSBAUER spectrum with an individual set of parameters (δ , ΔE_Q , B_{hf} and fluctuation rate $\nu_c = \tau_c^{-1}$).^[43]

In contrast to the LS case ($S = \frac{1}{2}$), where the population of KRAMERS states other than $M_S = \pm \frac{1}{2}$ is not possible, the occurrence of inequivalent ^{57}Fe sites for the trapped HS state is therefore not unambiguously addressed. Both, a contribution of thermally populated KRAMERS states and/or contributions due to packing effects in the solid state, are here possible and cannot be reliably distinguished based on the available data.

To address dynamic aspects of spin state conversion in isolation, we recorded the isothermal relaxation of the magnetic moment for several hours (Figure 3.7c for $50\text{ K} \leq T \leq 75\text{ K}$; Figure S3.41 for $50\text{ K} \leq T \leq 75\text{ K}$). Rapid cooling ($\nu_{\downarrow} = 10\text{ K min}^{-1}$) to the given temperature allowed us to establish a defined starting point, corresponding to HS_{TR} ($T < 75\text{ K}$; competing relaxation from HS cannot be avoided at higher temperatures due to the finite time demands of temperature stabilisation). As stated before, HS_{TR} literally becomes kinetically inert at $T_{\text{crit}} \leq 50\text{ K}$: An extrapolated lifetime in the range of weeks indicates decay via quantum mechanical tunnelling.^[51,52] Relaxation becomes progressively thermally activated at $T > 50\text{ K}$ and shows ARRHENIUS behaviour (Figure 3.7d).

The relaxation curves cannot be fitted to stretched exponentials, what would correspond to first-order kinetics. Rather, strong cooperativity of the $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ transition in compound **FeB** enforces self-accelerating behaviour.^[53–55] To extract the activation barrier we took recourse to the kinetic model introduced by HAUSER *et al.*^[24,53–56] From our data an activation energy $E_a = 10.3\text{ kJ mol}^{-1}$ (859 cm^{-1}) was determined (ARRHENIUS plot in Figure 3.7d). While $\chi_M T$ rapidly decreases above $T_{\text{TIESST}} = 67\text{ K}$, it is worth noting that for $T > 80\text{ K}$ (and to a little extent at $T = 75\text{ K}$ already), the threshold value of $\chi_M T = 0.96\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$ is not attained anymore. Then, at $T = 95\text{ K}$, practically all iron(III) centres remain in the HS state (Figure S3.41).

The above isothermal relaxation experiment has shown that the magnetisation within the kinetic window $100\text{ K} < T < 50\text{ K}$ is subject to continuous decay on the time scale of several minutes to hours, but is essentially frozen at $T < 50\text{ K}$. This opens the opportunity to convolute the time and temperature-dependent decay with a thermal ramp of variable steepness. Thus, slow temperature changes with $v_{\downarrow} < 8\text{ K min}^{-1}$ do not yield the pure HS_{TR} state anymore, but result in mixtures of HS_{TR} and LS states, progressively enriched in the LS fraction. The resulting ratio is stationary below $T = 50\text{ K}$. A plot of the cooling rate dependence v_{\downarrow} of the $\chi_{\text{M}}T$ value recorded of different samples from different batches is shown in Figure 3.8a (pertinent data is given in Table S3.7). Efficient SCO prevails for the slowest scan rates v_{\downarrow} , evidently, as there is more time for the iron centres to undergo the $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ relaxation.^[22]

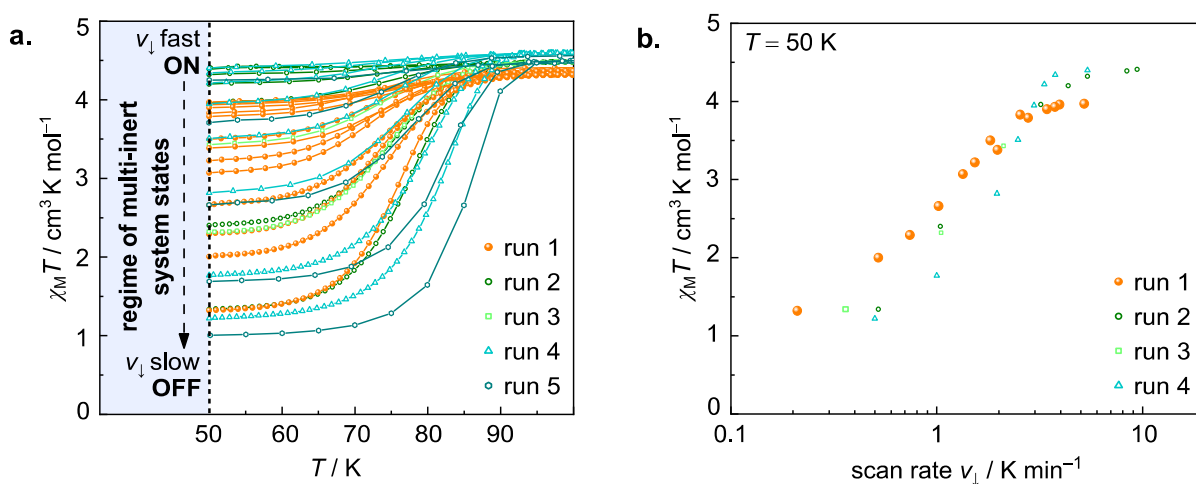


Figure 3.8 | Tuning of multi-inert states. | **a.** Demonstration of the multi-inert SCO characteristics of compound **FeB** below the threshold of $T_{\text{crit}} = 50\text{ K}$ for each of the individual series (sweep or settle mode). Solid lines are drawn for clarity and do not represent data fittings or simulations. Curves of same colour for the individual runs stem from different cooling rates (details are given in Table S3.7). | **b.** Logarithmic scan rate dependence of the residual paramagnetic response of compound **FeB** at $T = 50\text{ K}$. Run 5 was not considered here due to the different data increments. Here, we used the absolute time stamps to calculate the actual rate v of temperature change without any instrument lag.

The most important conclusion to be drawn from this plot clearly is that a continuum of states can be realized (readout by the magnetometer): The stationary HS-to-LS ratio (γ_{HS}) depends on the cooling rate v_{\downarrow} alone, resulting in mixtures of trapped and relaxed spin state species. Strictly speaking, cooperative SCO of the multi-inert system **FeB** can be tuned continuously between system states *on* ($\gamma_{\text{HS}} = 1$) and *off* ($\gamma_{\text{HS}} = 0$), exhibiting a sigmoidal dependence of the quasi-stationary magnetisation with the cooling rate v_{\downarrow} (at $T_{\text{crit}} = 50\text{ K}$; cf. Figure 3.8b).

3.4 Discussion

The underlying reason for compound **FeB** having multi-inert SCO characteristics leaves room for speculation at present. We feel that the combination of three factors is most important:

(i) The presence of a clear-cut cooperative connection among the spin centres. (ii) The conserved crystal structure which does not significantly respond to SCO, neither with respect to crystal symmetry nor with respect to cell metrics. (iii) The prudent choice of a counterion to govern the transfer of elastic interactions of the spin state switch. The first argument (i) can be traced to the 2D H-bond network in compound **FeB**, which is self-regulating between ‘weak’ in the HS and ‘moderate’ in the LS state.^[31] H-bonding is one of the conceptual pillars of cooperativity and imidazole moieties had proven useful in this respect.^[57]

Cooperative paths are likewise conveyed by imidazole units in solid **FeB**, but only in two lattice directions, whereas no such strong connection exists along the third lattice dimension. Hence, the rate of elastic transfer of SCO-induced strain between adjacent centres clearly must be expected to differ sharply among the lattice directions. Absence of major structural reorganisation seems to be the key for the dynamic but highly cooperative SCO. The second argument (ii) thus gains some strength as conserved crystal symmetry has been rarely observed in strongly cooperative spin transitions^[28,29] This is directly linked to argument (iii), the role of the counterion, which appears to be crucial for the lack of metrical response. At this point, the role of the anion becomes functional for operating the multi-inert SCO.

Tetraphenylborate, as sterically demanding anion, requires an enlarged lattice, which in turn is beneficial for the larger HS molecules. HENDRICKSON *et al.* have already taken note of this circumstance and observed that $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$ anions rather stabilised the HS state in a SCO system.^[58] In other studies, tetraphenylborate was found to suppress the spin transition by limiting the long-range regime of intermolecular interactions.^[34,59] In compound **FeB**, however, the anion merely softens the weak-to-moderate transition of the H-bonding network so that intermolecular interactions are retained. In a recent work, concerted atomic motion of $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$ was shown to be the microscopic mechanism behind cooperative but dynamic SCO.^[60] Although rotational flexibility of the anion is restricted in the present case of compound **FeB**, we expect the subtle change in topological shape to be critical (ζ in Figure 3.3b): The interference of the anion with the mechanical elasticity of the crystal lattice keeps acceptors and donors of H-bonding in adequate proximity so that both spin states can be acquired—which eventually induces the

dynamic HS→LS transition. Taken together, it is tempting to associate the phenomenology with a matching-size effect among the lattice constituents.^[33,58,61]

With some caution, the occurrence of only a subtle displacement of atoms without change in crystal symmetry seems to assist in the observation of such multi-inert (or multi-metastable) transitions.^[15,17,24,27,62,63] Marginal molecular motion in the solid-state is thus likely one of the driving forces to activate the fine tuning of macroscopic magnetic behaviour.

While the observation of kinetic effects on SCO is not without precedents—in fact, this phenomenon has been observed in several cases, mainly in iron(II) based systems—we feel that the prospect of multi-inert SCO systems such as compound **FeB** has been previously underemphasized. In particular, the importance of overlapping metastable HS regions with thermal hysteresis should be addressed. The intersection of thermodynamic and kinetic domains eventually provides access to a multi-inert regime (Figure 3.8a and Figure 3.9c).

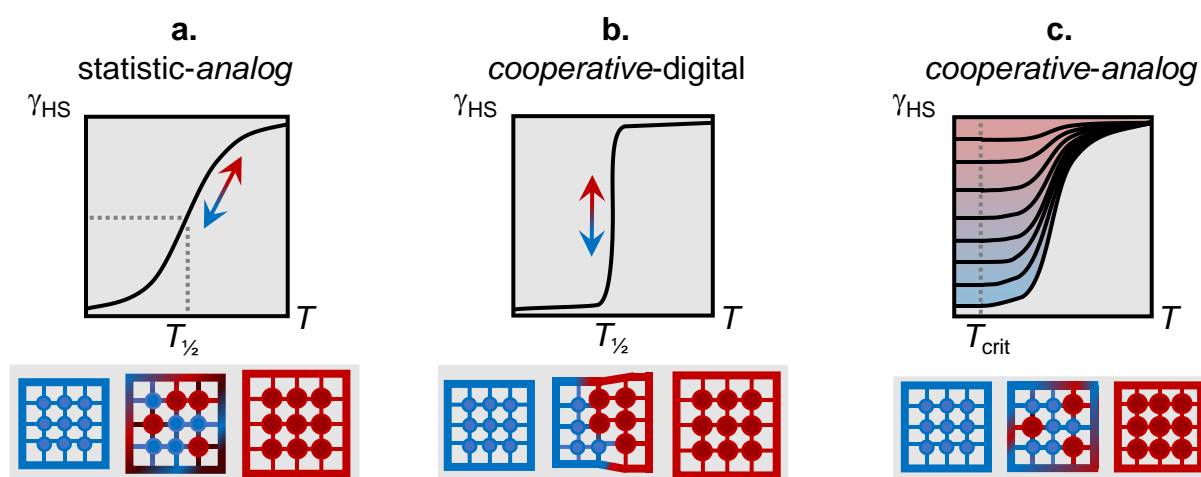


Figure 3.9 | General concepts of this work. | **a. and b.** Established pictures of cooperativity-driven spin transitions; either in BOLTZMANN-distributed analog-to-bistable fashion, or the digital response in an abrupt manner (see for example reference 64). | **c.** This work: Complementary approach of an analog system (state) response in a cooperative (multi-inert) system. | Coloured circles represent the HS (red) or LS (blue) state, respectively.

For quite a number of years research has focussed on the comprehension and construction of bistable systems; while much progress has been made in microscopic modelling of the underlying cooperative paths and several systems with favourable properties (*e.g.*, broad hysteresis around room temperature) have been identified, it is still a bistable switch with only two options to choose in a given temperature range, *i.e.*, γ_{HS} equals either **0** or **1** (Figure 3.9a, b).^[64]

By contrast, multi-inert systems such as **FeB** (further examples can be found in, *e.g.*, references 15–17, 27 and 62) allow for a continuous tuning of the system state at a given temperature through variation of the thermal gradient. Below a given threshold temperature T_{crit} (Figure 3.9c), the system state covers the full phenomenological scale which corresponds to the set of $\gamma_{\text{HS}}(T_{\text{crit}}) = \{n \mid 0 \leq n \leq 1\}$.

The obvious paucity of kinetic effects in thermal spin crossover of iron(III) has been generally associated with only little spin-state borne inner-sphere reorganisation. Accordingly, it is no surprise that compound **FeB** is only the third entry to the list of TIESST-active iron(III) complexes, simply because SCO in iron(III) is significantly less structure intensive than in, *e.g.*, iron(II). While the coordination environment of the iron(III) centre in the present case is unexceptional as is its response to the thermal spin state change, the response of the crystal lattice as a whole is unique. Lattice conservatism allows for the unique reversibility of the various spin transitions in compound **FeB** across many heating and cooling cycles, without any tendency for fatigue. Matching sizes of $(\text{FeL}_2)^+$ cation and $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$ anion create a chessboard pattern which allows for close-to-complete resorption of the SCO-driven changes in molecular volume. Most importantly, however, cooperativity in **FeB** imposes kinetic effects on the spin transition that step beyond the rather common hysteresis width artifacts.

We find **FeB** to be multi-inert below the threshold of $T_{\text{crit}} < 50$ K. That is, at low temperature the system state can be deliberately (and remotely) selected continuously between *on* and *off*, simply through selection of the proper cooling rate. Limited only by the dynamic range of the set-up, any mixture of HS and LS states becomes accessible rendering compound **FeB** a unidirectional, multi-inert spin state switch. We are confident that multi-inert systems can step besides the more established bistability as a complementary concept, as it offers more variable tuning of one single material: Different from cooperative SCO with bistable or digital system states, we here transform the BOLTZMANN-like analog response of molecular SCO from the temperature-domain to the domain of the temperature-gradient. That is, the ratio HS-to-LS in the sample is a continuous and single-valued function of the cooling rate.

3.5 Methods

a. General Remarks

All chemicals used throughout this work were commercially available (Sigma Aldrich, Fisher Chemical, TCI, abcr, Acros Organics) and were used as received. Na[B(Ph)₄] and NaOAc were dried *in vacuo* at elevated temperatures. Air-sensitive or inert preparations were carried out under Ar 5.0 atmosphere using common SCHLENK tube and vacuum ($p \approx 10^{-3}$ mbar) techniques.^[65] Solvents involved in preparations under inert conditions were purified by standard methods, *i. e.*, MeOH was distilled over Mg under Ar prior to use. All other solvents were of purity grade *pro analysi* (*p. a.*) and used without further purification. Glassware was cleaned in a base bath (KOH in *iso*-PrOH), rinsed with H₂O and dried at $T = 120$ °C overnight prior to use. 1-Benzoyl-2-(1,3-dibenzoyl-4-imidazolin-2-yl)imidazole,^[66,67] (1*H*-imidazol-2-yl)methanamine · 2 HCl^[68] and 3-(methoxymethylidene)pentane-2,4-dione^[69,70] were prepared following reported procedures. The amine synthesis requires a solution of HCl dissolved in *iso*-PrOH. Such a solution is either commercially available (5–6 M) or can be prepared by reacting H₂SO₄ with NaCl and passing the evolving gas (dried over CaCl₂) into dry *iso*-PrOH.

b. Preparation of ligand HL

3-(Methoxymethylidene)pentane-2,4-dione (2.70 g, 19.00 mmol) is added dropwise to a suspension containing (1*H*-imidazol-2-yl)methanamine · 2 HCl (2.56 g, 15.06 mmol) and Na₂CO₃ (1.94 g, 18.3 mmol) in MeOH (100 mL). The mixture is heated for 1 h under reflux conditions, during which time a colour change into yellow is noticeable. Two methods for the work-up are possible:

(i) Once cooled to room temperature, the solution is concentrated (rotary evaporator) to obtain a semicrystalline residue. Acetone (120 mL) is added, the mixture is stirred, and excess solid is filtered off (P3 frit). Washing is not recommended. The collected solution is concentrated until a viscous, orangish oil is obtained which is left in an unsealed vessel. The waxy residue turns

solid after a couple of days (about 4 d), is then crushed, separated by filtration (Büchner), washed with lots of diethyl ether, and is dried on air.

Yield: 0.93 g ($207.23 \text{ g mol}^{-1}$, 30%), beige solid.

(ii) Alternatively, higher yields can be obtained via SOXHLET extraction (54% based on 6.3 mmol of the amine dihydrochloride). After taking the reaction mixture to complete dryness (rotary evaporator, then in vacuo), it is crushed to a fine powder which is transferred into a cellulose-made extraction thimble (Macherey-Nagel) and the top is covered with glass wool. About 50 mL of acetone is used for each gram of crude product. The extraction time can be prolonged up to 14 days. Once the extraction is found to be complete, the volume of the collected solution is reduced by half (rotary evaporator), whereupon on cooling the ligand crystallises as fine white needles.

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6 , 298 K) δ = 10.80 (1H, dt, $^3J_{\text{HH}} = 13.3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.3 \text{ Hz}$, NH), 10.30–8.63 (1H, br.s, NH), 8.29 (1H, d, $^3J_{\text{HH}} = 13.3 \text{ Hz}$, CH), 7.43 (2H, s, CHCH), 4.88 (2H, d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3 \text{ Hz}$, CH₂), 2.29 (3H, s, CH₃), 2.24 (3H, s, CH₃) ppm.

EI-MS (pos.) m/z (%): 207 (66).

EA (calcd., found for C₁₀H₁₃N₃O₂, %): C (57.96, 57.33), H (6.32, 6.53), N (20.28, 20.25).

c. Preparation of compound {FeL₂[B(Ph)₄]} \equiv FeB

The preparation is carried out under anhydrous conditions. The isolated compound, however, is remarkable stable as a solid under ambient conditions and can be handled without special treatment.

Ligand HL (0.201 g, 0.97 mmol), anhydrous FeCl₃ (0.104 g, 0.64 mmol) and NaOAc (0.094 g, 1.14 mmol) are mixed in anhydrous MeOH (40 mL) and heated for 1 h under reflux conditions. Once cooled down to room temperature, the deep red-purplish mixture is filtered (hose/cannula with glass fibre filter or P3 frit), washed with anhydrous MeOH (3 mL) and the solution is then aliquoted. This strategy is recommended for anion exchange to have a batch as back-up, since hydrolysis can occur during the procedure. To both individual batches is added Na[B(Ph)₄] (0.37 g, 1.08 mmol each) in one single portion, whereupon the formation of tiny red crystallites can be observed after few hours. Usually after 1 d, when the solution is only weakly coloured, the crystallites are isolated by filtration (Büchner funnel). Solid is carefully combined,

washed with cold MeOH, followed by pentane, and is dried *in vacuo*. Care was taken to preserve the integrity of the crystallites (*i.e.*, avoid unnecessary grinding or scratching during isolation).

Yield: 0.137 g (787.53 g mol⁻¹, 36%), dark red needles.

HRMS (*m/z*): (FeL₂)⁺ calcd. for C₂₀H₂₄FeN₆O₄, 468.12030; found 468.12000.

EA (calcd., found for C₄₄H₄₄BFeN₆O₄, %): C (67.11, 66.81), H (5.63, 5.35), N (10.67, 10.65).

d. Single crystal X-ray diffraction

Suitable single crystals of {FeL₂[B(Ph)₄]} ≡ **FeB** (obtained from bulk synthesis) were embedded in protective perfluoropolyalkylether oil and transferred to the cold nitrogen gas stream of the diffractometer. Intensity data of **FeB**-HS were collected at *T* = 120 K and of **FeB**-LS at *T* = 65 K using Mo-*K*_α radiation (λ = 0.71073 Å) on a Bruker Smart APEX 2 diffractometer using a Triumph curved graphite monochromator. The diffractometer was equipped with a N-HeliX low temperature device from Oxford Cryosystems Ltd. to maintain temperatures sub-LN₂. Data were corrected for LORENTZ and polarisation effects; in addition, semi-empirical absorption corrections were performed on the basis of multiple scans using SADABS.^[71] The structures were solved by modern dual-space algorithms (SHELXT 2014/5)^[72,73] and refined by full-matrix least-squares procedures on *F*² using SHELXL 2018/3,^[74] interfaced by Olex2.^[75] All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The position of the N2-bound hydrogen atom was taken from a difference FOURIER map and the positional parameters were refined in both structure determinations. All other hydrogen atoms were placed in positions of optimised geometry. The isotropic displacement parameters of all H atoms were tied to those of their corresponding carrier atoms by a factor of 1.2 or 1.5.

X-ray structure analysis of the ligand HL was performed on a Stoe StadiVari diffractometer, equipped with a graphite-monochromated Mo-*K*_α (λ = 0.71073 Å) radiation source and an Oxford Cryosystems Ltd. low-temperature unit. A suitable single crystal of ligand HL (obtained from recrystallisation in acetone) was embedded in inert perfluorinated oil (Fomblin YR-1800) and mounted on a nylon loop before collecting data at *T* = 200 K. Data were corrected for LORENTZ and polarisation effects; a spherical absorption correction was applied. The structures were solved by modern dual-space algorithms (SHELXT 2014/5)^[72,73] and refined by full-matrix least-squares procedures on *F*² with SHELXL 2018/3,^[74] interfaced by WinGX.^[76] All non-hydrogen

atoms were refined with anisotropic displacement parameters. *N*-bonded hydrogen atoms were refined with free N–H distance; all other hydrogen atoms were calculated in idealized positions with fixed displacement parameters (*i. e.*, $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{C})$ for methyl groups and $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ for differently connected H-atoms) during refinement.

Mercury^[77] was used for structure illustrations as well as graphical output and Platon^[78] for computing structural data. Octahedral distortion parameters were calculated using OctaDist.^[79] HIRSHFELD surface analysis^[80] was achieved with CrystalExplorer.^[81]

e. SQUID magnetometry

Magnetic measurements were conducted on SQUID magnetometer MPMS-XL5 from Quantum Design, Inc. working in the reciprocating sample option (RSO), with calibration against an internal Pd standard. Randomly distributed polycrystalline material of compound **FeB** was weighed into a gelatine capsule held in a plastic straw. The raw data were corrected for the diamagnetic part of the sample holder. Diamagnetic contribution χ_{D} from ligand and metal ion was evaluated by $M \times 0.5 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$. We crosschecked the validity of this approximation from estimation of tabulated PASCAL's constants.^[82,83] Measurements were carried out at an applied field of $H = 5 \text{ kOe}$ in the range from $T = 400\text{--}2 \text{ K}$ in either sweep or settle mode. The MultiVu application served as graphical interface to the magnetic properties measurement system (MPMS).^[84]

f. ⁵⁷Fe MÖSSBAUER spectroscopy

Polycrystalline material of compound **FeB** (same batch as used for SQUID magnetometry) was prepared with an area density corresponding to ca. $0.08\text{--}0.11 \text{ mg } ^{57}\text{Fe cm}^{-2}$ and filled in a container made of PEEK (polyether ether ketone). The measurements were conducted on commercial (WissEl, Wissenschaftliche Elektronik GmbH and Halder GmbH) transmission spectrometers with sinusoidal velocity sweep. The velocity calibration was done with an α -Fe foil at $T = 300 \text{ K}$; the minimum experimental line widths (FWHM) were $< 0.23 \text{ mms}^{-1}$. The temperature-dependent measurements in zero applied magnetic fields were executed on a

continuous-flow cryostat (CryoVac GmbH) with helium exchange gas, adjusted at a pressure in the sample chamber of *ca.* 10–50 mbar during the measurement. The temperature was controlled with a Si diode, located close to the diffusor of the cryostat, providing a temperature stability of better than ± 0.1 K. The temperature of the sample was recorded with a second (but calibrated) Si diode close to the position of the sample container. The magnetic field-dependent measurements were conducted on a liquid helium bath cryostat (CryoVac GmbH) with a 5 T superconducting split-coil magnet ($H_{\text{ext}} \perp k_{\gamma}$). Aside from larger distances between source, sample and detector, the electronic setup and the experimental conditions are similar as in the case of the continuous-flow cryostat described above. The nominal activity of the MÖSSBAUER sources was 50 mCi of ^{57}Co in a Rh matrix, which was stored at ambient temperatures during the measurements. The isomer shifts were specified relative to metallic iron at $T = 300$ K but were not corrected in terms of the second-order DOPPLER shift. The data analyses were carried out on basis of the stochastic BLUME-TJON relaxation model^[45] using Recoil^[85] and Mathematica^[86] software packages.

g. NMR spectroscopy

NMR spectra were recorded at room temperature with an Inova 300 spectrometer from Varian, Inc. (now Agilent Technologies, Inc.) working at $\omega_0 = 300$ MHz. The chemical shift δ in parts per million (ppm) is referenced to the residual peak of non-deuterated solvent. Signals of common impurities and solvents were assigned according to literature.^[87] Coupling constants $^xJ_{n,m}$ are quoted to the nearest 0.1 Hz and are abbreviated as follows: x , n , m : coupling between nucleus n and m via x chemical bonds; s: singlet; d: doublet; t: triplet; br: broad signal; or combinations thereof. Processed data were analysed using MestReNova software package.

h. Elemental analysis

Analyses of elemental composition were conducted on a UNICUBE from Elementar Analysensysteme GmbH using sulfanilamide as internal standard. Samples (about 2 mg each)

were weighed in a small tin boat, and the arithmetic mean of at least two measurements is reported.

i. Powder X-ray diffraction

Powder X-ray diffraction of compound **FeB** at $T = 120$ K was measured in transmission geometry on a Stoe StadiP diffractometer, equipped with a Ge-monochromated Cu- K_α radiation source and Mythen 1K detector. Temperature control was achieved with a cryostate from Oxford Cryosystems Ltd. The polycrystalline compound **FeB** was ground thoroughly with an agate mortar/pestle and transferred into a glass capillary (0.5 mm \varnothing).

Powder X-ray diffraction of compound **FeB** at $T = 140$ and 15 K was performed using a Shimadzu XRD-7000 diffractometer with Cu- K_α radiation. The crystalline sample (not ground prior to measurement) was placed with a drop of EtOH on a 100 silicon zero diffraction plate. The sample plate was installed in a Janis CCS 200/202 closed cycle refrigerator from Lake Shore Cryotronics, Inc. which was coupled to the diffractometer. A Lake Shore Cryotronics, Inc. (Model 335) was used for the temperature controller.

j. Mass spectrometry

Electron ionisation mass spectra were recorded with a Finnigan MAT 8500 (sector field, double focusing) from Thermo Fisher Scientific, Inc. by direct injection with a data system MASPEC II. High-resolution electrospray mass spectra were recorded with a Q Exactive (hybrid quadrupole orbitrap) from Thermo Fisher Scientific, Inc. by direct infusion. Data were analysed using the XCalibur software package.

k. Optical microscopy

Photographs of polycrystalline compound **FeB** were taken on a Zeiss Axiovert 135 optical microscope. Scale bar was inserted using ImageJ.^[88]

I. Data evaluation

Data evaluation was accomplished with the Origin software. Figures were prepared and edited with Microsoft Powerpoint, ChemDraw, Inkscape, Adobe Illustrator and Gimp.

3.6 Acknowledgement

Financial support from the University of Bayreuth (UBT), the Friedrich Schiller University of Jena, the BayNAT program, and the German Research Foundation (Projects 463161096 and 509879467) is gratefully acknowledged. We thank DR. ULRIKE LACHER (Organische Chemie I, UBT) for recording mass spectra and FLORIAN PUCHTLER (Anorganische Chemie I, UBT) for initial support with the powder XRD. F.W.H. thanks the Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg for generous financial support. D.B. thanks Prof. Dr. FRED JOCHEN LITTERST (Institut für Physik der Kondensierten Materie, TU Braunschweig) for providing access to the ^{57}Fe MÖSSBAUER spectrometers. A.D. thanks Dr. LEONHARD KÖHLER (Organische Chemie I, UBT) for taking picturesque snapshots of the crystals.

3.7 References

- [1] T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek, R. Berndt; Electron-Induced Spin Crossover of Single Molecules in a Bilayer on Gold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6262.
- [2] K. S. Kumar, M. Ruben; Sublimable Spin-Crossover Complexes: From Spin-State Switching to Molecular Devices, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 7502.
- [3] E. Coronado; Molecular magnetism: from chemical design to spin control in molecules, materials and devices, *Nat. Rev. Mater.* **2020**, *5*, 87.
- [4] M. A. Halcrow; Manipulating metal spin states for biomimetic, catalytic and molecular materials chemistry, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 15560.
- [5] P. Güthlich, H. A. Goodwin (Eds.); *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III* (*Top. Curr. Chem.*). Springer (Berlin, Heidelberg), Vol. 233–235 **2004**.
- [6] M. A. Halcrow (Ed.); *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*. Wiley-Blackwell (Chichester), 1. Ed. **2013**.
- [7] P. Güthlich, A. Hauser, H. Spiering; Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2024.
- [8] M. Gakiya-Teruya, X. Jiang, D. Le, Ö. Üngör, A. J. Durrani, J. J. Koptur-Palenchar, J. Jiang, T. Jiang, M. W. Meisel, H.-P. Cheng *et al.*; Asymmetric Design of Spin-Crossover Complexes to Increase the Volatility for Surface Deposition, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14563.
- [9] E. Collet, P. Guionneau; Structural analysis of spin-crossover materials: From molecules to materials, *C. R. Chimie* **2018**, *21*, 1133.
- [10] C. Enachescu, M. Nishino, S. Miyashita; *Theoretical Descriptions of Spin-Transitions in Bulk Lattices*. In: *Spin-Crossover Materials. Properties and Applications*; Ed. M. A. Halcrow, Wiley-Blackwell (Chichester), 1. Ed. **2013**, pp. 455–474.
- [11] M. A. Halcrow; Structure: function relationships in molecular spin-crossover complexes, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4119.
- [12] D. Pinkowicz, M. Rams, M. Mišek, K. V. Kamenev, H. Tomkowiak, A. Katrusiak, B. Sieklucka; Enforcing Multifunctionality: A Pressure-Induced Spin-Crossover Photomagnet, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8795.
- [13] T. Matsumoto, G. N. Newton, T. Shiga, S. Hayami, Y. Matsui, H. Okamoto, R. Kumai, Y. Murakami, H. Oshio; Programmable spin-state switching in a mixed-valence spin-crossover iron grid, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3865.

- [14] N. F. Sciortino, K. R. Scherl-Gruenwald, G. Chastanet, G. J. Halder, K. W. Chapman, J.-F. Létard, C. J. Kepert; Hysteretic Three-Step Spin Crossover in a Thermo- and Photochromic 3D Pillared Hofmann-type Metal-Organic Framework, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10154.
- [15] Y.-C. Chen, Y. Meng, Y.-J. Dong, X.-W. Song, G.-Z. Huang, C.-L. Zhang, Z.-P. Ni, J. Navařík, O. Malina, R. Zbořil *et al.*; Light- and temperature-assisted spin state annealing: accessing the hidden multistability, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 3281.
- [16] N. Paradis, G. Chastanet, J.-F. Létard; When Stable and Metastable HS States Meet in Spin-Crossover Compounds, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 3618.
- [17] N. Paradis, G. Chastanet, T. Palamarciuc, P. Rosa, F. Varret, K. Boukheddaden, J.-F. Létard; Detailed Investigation of the Interplay Between the Thermal Decay of the Low Temperature Metastable HS State and the Thermal Hysteresis of Spin-Crossover Solids, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 20039.
- [18] J. Kiehl, T. Hochdörffer, L. M. Carrella, V. Schünemann, M. H. Nygaard, J. Overgaard, E. Rentschler; Pronounced Magnetic Bistability in Highly Cooperative Mononuclear $\text{Fe}(\text{L}^{\text{npdtz}})_2(\text{NCX})_2$ Complexes, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 3141.
- [19] X.-P. Sun, Z. Tang, J. Li, P. Ma, Z.-S. Yao, J. Wang, J. Niu, J. Tao; Discovery of Kinetic Effect in a Valence Tautomeric Cobalt-Dioxolene Complex, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 4240.
- [20] S. Pillet, E.-E. Bendeif, S. Bonnet, H. J. Shepherd, P. Guionneau; Multimetastability, phototrapping, and thermal trapping of a metastable commensurate superstructure in a Fe^{II} spin-crossover compound, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*.
- [21] M. Nihei, H. Tahira, N. Takahashi, Y. Otake, Y. Yamamura, K. Saito, H. Oshio; Multiple bistability and tristability with dual spin-state conversions in $[\text{Fe}(\text{dpp})_2]\text{Ni}(\text{mnt})_2 \cdot \text{MeNO}_2$, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3553.
- [22] S. Brooker; Spin crossover with thermal hysteresis: practicalities and lessons learnt, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2880.
- [23] K. Dankhoff, B. Weber; Isostructural iron(III) spin crossover complexes with a tridentate Schiff base-like ligand: X-ray structures and magnetic properties, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 15376.
- [24] Y. S. Ye, X. Q. Chen, Y. de Cai, B. Fei, P. Dechambenoit, M. Rouzières, C. Mathonière, R. Clérac, X. Bao; Slow Dynamics of the Spin-Crossover Process in an Apparent High-Spin Mononuclear Fe^{II} Complex, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18888.
- [25] J. M. Holland, J. A. McAllister, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, A. J. Bridgeman, M. A. Halcrow; Stereochemical effects on the spin-state transition shown by salts of $[\text{FeL}_2]^{2+}$ [$\text{L} = 2,6\text{-di}(\text{pyrazol-1-yl})\text{pyridine}$], *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 548.

- [26] M. A. Halcrow; Iron(II) complexes of 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridines—A versatile system for spin-crossover research, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2493.
- [27] V. A. Money, C. Carbonera, J. Elhaïk, M. A. Halcrow, J. A. K. Howard, J.-F. Létard; Interplay Between Kinetically Slow Thermal Spin-Crossover and Metastable High-Spin State Relaxation in an Iron(II) Complex with Similar $T_{1/2}$ and $T(\text{LIESST})$, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5503.
- [28] A. I. Vicente, A. Joseph, L. P. Ferreira, M. de Deus Carvalho, V. H. N. Rodrigues, M. Duttine, H. P. Diogo, M. E. Minas da Piedade, M. J. Calhorda, P. N. Martinho; Dynamic spin interchange in a tridentate Fe(III) Schiff-base compound, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4251.
- [29] M. Shatruk, H. Phan, B. A. Chrisostomo, A. Suleimenova; Symmetry-breaking structural phase transitions in spin crossover complexes, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289-290*, 62.
- [30] S. Imatomi, T. Sato, T. Hamamatsu, R. Kitashima, N. Matsumoto; Spin-Crossover Behavior of Isomorphous Bi- and Mononuclear Iron(III) Complexes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 2375.
- [31] T. Steiner; The Hydrogen Bond in the Solid State, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.
- [32] B. Weber, W. Bauer, J. Obel; An Iron(II) Spin-Crossover Complex with a 70 K Wide Thermal Hysteresis Loop, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10098.
- [33] M. D. Timken, D. N. Hendrickson, E. Sinn; Dynamics of Spin-State Interconversion and Cooperativity for Ferric Spin-Crossover Complexes in the Solid State. 3. Bis[*N*-(2-(benzylamino)ethyl)salicylaldiminato]iron(III) Complexes, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3947.
- [34] D. Sertphon, D. J. Harding, P. Harding, K. S. Murray, B. Moubaraki, J. D. Cashion, H. Adams; Anionic Tuning of Spin Crossover in Fe^{III}–Quinolylsalicylaldiminate Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 788.
- [35] S. Schönfeld, C. Lochenie, P. Thoma, B. Weber; 1D iron(II) spin crossover coordination polymers with 3,3'-azopyridine – kinetic trapping effects and spin transition above room temperature, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 5389.
- [36] J. Weihermüller, S. Schlamp, B. Dittrich, B. Weber; Kinetic Trapping Effects in Amphiphilic Iron(II) Spin Crossover Compounds, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 1278.
- [37] T. Boonprab, S. J. Lee, S. G. Telfer, K. S. Murray, W. Phonsri, G. Chastanet, E. Collet, E. Trzop, G. N. L. Jameson, P. Harding *et al.*; The First Observation of Hidden Hysteresis in an Iron(III) Spin-Crossover Complex, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11811.
- [38] A. Tissot, P. Fertey, R. Guillot, V. Briois, M.-L. Boillot; Structural, Magnetic, and Vibrational Investigations of Fe^{III} Spin-Crossover Compounds [Fe(4-MeO-SalEen)₂]X with X = NO₃[−] and PF₆[−], *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 101.
- [39] S. Hayami, Y. Maeda; Time-dependence of the magnetism of [Fe(pap)₂]ClO₄ and its solvent adducts; unexpected solid state effect in high-spin⇌low-spin state transition, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *255*, 181.

- [40] K. D. Murnaghan, C. Carbonera, L. Toupet, M. Griffin, M. M. Dîrtu, C. Desplanches, Y. Garcia, E. Collet, J.-F. Létard, G. G. Morgan; Spin-State Ordering on One Sub-lattice of a Mononuclear Iron(III) Spin Crossover Complex Exhibiting LIESST and TIESST, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5613.
- [41] R. Díaz-Torres, W. Phonsri, K. S. Murray, L. Liu, M. Ahmed, S. M. Neville, P. Harding, D. J. Harding; Spin Crossover in Iron(III) Quinolyisalicylaldiminates: The Curious Case of Fe(qsal-F)₂(Anion), *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 13784.
- [42] E. W. Müller, H. Spiering, P. Gülich; Spin transition in [Fe(phen)₂(NCS)₂] and [Fe(bipy)₂(NCS)₂]: Hysteresis and effect of crystal quality, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *93*, 567.
- [43] V. I. Goldanskii, R. H. Herber; *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*. Academic Press (New York), 1. Ed. **1968**.
- [44] N. N. Greenwood, T. C. Gibb; *Mössbauer Spectroscopy*. Springer (Dordrecht), 1. Ed. **1971**.
- [45] M. Blume, J. A. Tjon; Mössbauer Spectra in a Fluctuating Environment, *Phys. Rev.* **1968**, *165*, 446.
- [46] D. J. Harding, P. Harding, W. Phonsri; Spin crossover in iron(III) complexes, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *313*, 38.
- [47] M. Nihei, T. Shiga, Y. Maeda, H. Oshio; Spin crossover iron(III) complexes, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2606.
- [48] P. J. van Koningsbruggen, Y. Maeda, H. Oshio; *Iron(III) Spin Crossover Compounds*. In: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I (Top. Curr. Chem.)*; Eds.: P. Gülich, H. A. Goodwin, Springer (Berlin, Heidelberg), Vol. 233, 1. Ed. **2004**, pp. 259–324.
- [49] P. Gülich, E. Bill, A. X. Trautwein; *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer (Berlin, Heidelberg), 1. Ed. **2011**.
- [50] R. Kulmaczewski, J. Olguín, J. A. Kitchen, H. L. C. Feltham, G. N. L. Jameson, J. L. Tallon, S. Brooker; Remarkable Scan Rate Dependence for a Highly Constrained Dinuclear Iron(II) Spin Crossover Complex with a Wide Thermal Hysteresis Loop, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 878.
- [51] S. Schenker, A. Hauser, R. M. Dyson; Intersystem Crossing Dynamics in the Iron(III) Spin-Crossover Compounds [Fe(acpa)₂]PF₆ and [Fe(Sal₂tr)]PF₆, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4676.
- [52] E. Buhks, G. Navon, M. Bixon, J. Jortner; Spin conversion processes in solutions, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2918.
- [53] A. Hauser, J. Jeftić, H. Romstedt, R. Hinek, H. Spiering; Cooperative phenomena and light-induced bistability in iron(II) spin-crossover compounds, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 471.

- [54] A. Hauser; Cooperative effects on the HS→LS relaxation in the [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ spin-crossover system, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *192*, 65.
- [55] T. Delgado, A. Tissot, L. Guénée, A. Hauser, F. J. Valverde-Muñoz, M. Seredyuk, J. A. Real, S. Pillet, E.-E. Bendeif, C. Besnard; Very Long-Lived Photogenerated High-Spin Phase of a Multistable Spin-Crossover Molecular Material, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12870.
- [56] Q. Zhao, J.-P. Xue, Z.-K. Liu, Z.-S. Yao, J. Tao; Spin-crossover iron(II) long-chain complex with slow spin equilibrium at low temperatures, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 11106.
- [57] Y. Sunatsuki, Y. Ikuta, N. Matsumoto, H. Ohta, M. Kojima, S. Iijima, S. Hayami, Y. Maeda, S. Kaizaki, F. Dahan et al.; An Unprecedented Homochiral Mixed-Valence Spin-Crossover Compound, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1614.
- [58] M. D. Timken, A. M. Abdel-Mawgoud, D. N. Hendrickson; Dynamics of Spin-State Interconversion and Cooperativity for Ferric Spin-Crossover Complexes in the Solid State. 6. Magnetic and Spectroscopic Characterizations of [Fe(3-OEt-SalAPA)₂]*X* (*X* = ClO₄[−], or BPh₄[−]), *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 160.
- [59] C. M. Klug, A. M. McDaniel, S. R. Fiedler, K. A. Schulte, B. S. Newell, M. P. Shores; Anion dependence in the spin-crossover properties of a Fe(II) podand complex, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12577.
- [60] S.-G. Wu, M. N. Hoque, J.-Y. Zheng, G.-Z. Huang, N. V. Ha Anh, L. Ungur, W.-X. Zhang, Z.-P. Ni, M.-L. Tong; Multiresponsive Spin Crossover Driven by Rotation of Tetraphenylborate Anion in an Iron(III) Complex, *CCS Chem.* **2021**, *3*, 453.
- [61] Y. Maeda, N. Tsutsumi, Y. Takashima; Examples of Fast and Slow Electronic Relaxation between ⁶A and ²T, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2440.
- [62] J.-F. Létard, S. Asthana, H. J. Shepherd, P. Guionneau, A. E. Goeta, N. Suemura, R. Ishikawa, S. Kaizaki; Photomagnetism of a *sym-cis*-dithiocyanato iron(II) complex with a tetradentate *N,N'*-Bis(2-pyridylmethyl)1,2-ethanediamine ligand, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5924.
- [63] J. Kusz, M. Zubko, A. Fitch, P. Gütllich; Isostructural phase transition in the spin crossover compound [Fe(dpp)₂(NCS)₂] · py, *Z. Kristallogr.* **2011**, *226*, 576.
- [64] W. Nicolazzi, A. Bousseksou; Thermodynamical aspects of the spin crossover phenomenon, *C. R. Chimie* **2018**, *21*, 1060.
- [65] A. M. Borys; An Illustrated Guide to Schlenk Line Techniques, *Organometallics* **2023**, *42*, 182.
- [66] E. Regeli; C-Acylierung von 5gliedrigen N-Heterocyclen, II. Acylierung von 1-Acylimidazolen, Thiazolen und Oxazolen sowie Darstellung *N*-unsubstituierter C-Acylazole, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 159.

- [67] L. A. M. Bastiaansen, P. M. Van Lier, E. F. Godefroi; Imidazole-2-carboxaldehyde, *Org. Synth.* **1981**, 60, 72.
- [68] L. A. M. Bastiaansen, E. F. Godefroi; 2-Aminomethylimidazole and Imidazole-2-carboxaldehyde: Two Facile Syntheses, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 1603.
- [69] L. Crombie, D. E. Games, A. W. G. James; Polyketo-enols and Chelates. Chemistry of the Formation of Xanthophanic Enol and its Glutaconate and Pyran Intermediates, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 464.
- [70] L. Claisen; Untersuchungen über die Oxymethylenverbindungen. [Zweite Abhandlung.], *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1897**, 297, 1.
- [71] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke; Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination, *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, 48, 3.
- [72] G. M. Sheldrick; SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, 71, 3.
- [73] G. M. Sheldrick; A short history of SHELX, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2008**, 64, 112.
- [74] G. M. Sheldrick; Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, 71, 3.
- [75] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann; OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339.
- [76] L. J. Farrugia; WinGX and ORTEP for Windows: an update, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, 45, 849.
- [77] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler *et al.*; Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, 53, 226.
- [78] A. L. Spek; Single-crystal structure validation with the program PLATON, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7.
- [79] R. Ketkaew, Y. Tantiwongdech, P. Harding, G. Chastanet, P. Guionneau, M. Marchivie, D. J. Harding; OctaDist: a tool for calculating distortion parameters in spin crossover and coordination complexes, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 1086.
- [80] M. A. Spackman, D. Jayatilaka; Hirshfeld surface analysis, *CrystEngComm* **2009**, 11, 19.
- [81] P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, M. A. Spackman; CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals, *J. Appl. Crystallogr.* **2021**, 54, 1006.

- [82] S. Hatscher, H. Schilder, H. Lueken, W. Urland; Practical guide to measurement and interpretation of magnetic properties (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77, 497.
- [83] G. A. Bain, J. F. Berry; Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 532.
- [84] *MPMS MultiVu*: Quantum Design Inc., USA, **2004**.
- [85] *Recoil – Mössbauer spectral analysis software for Windows*: K. Lagarec, D. G. Rancourt, Department of Physics, University of Ottawa, Canada, **1998**.
- [86] *Mathematica*: Wolfram Research Inc., USA, **2011**.
- [87] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg; NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist, *Organometallics* **2010**, 29, 2176.
- [88] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri; NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods* **2012**, 9, 671.

3.8 Supporting Information

3.8.1 Supplementary Note 1: Theoretical Background

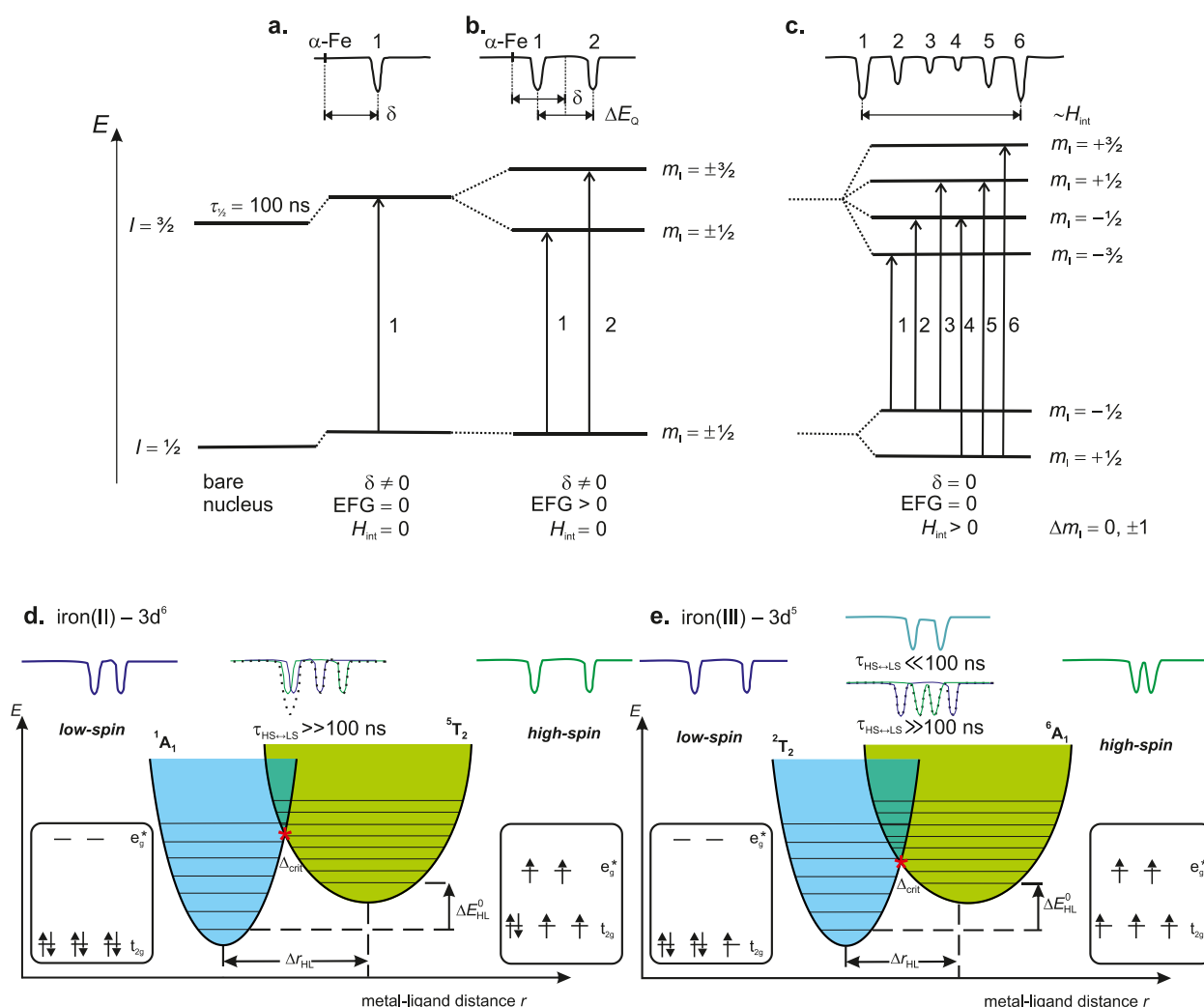


Figure S3.1 | Very basic concepts of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and thermal spin crossover (SCO). | **a.** Electric monopole interaction between the nucleus and electron density (origin of isomer shift δ).^[1,2] | **b.** Electric quadrupole interaction between the nucleus in the excited state (its electric quadrupole moment) and an (inhomogeneous) electric field located at the nucleus (described by the electric field gradient).^[3,4] | **c.** Magnetic dipole splitting: Interaction between the nuclear dipole moment and a magnetic field H .^[5] | **d and e.** Potential well diagram and ligand field splitting for iron(II/III) in the context of thermally induced spin crossover (SCO).^[6] The potential wells are drawn in the harmonic approximation for the sake of simplicity.

In Mössbauer spectroscopy, small changes in the energy separation between the nuclear ground state ($I = 1/2$) and the nuclear excited state ($I = 3/2$) of the ^{57}Fe nuclei of a sample are detected. A given Mössbauer spectrum can formally be described with a set of parameters. Beside the width of the absorption lines, for many chemical applications, this set is composed of three quantities, *i.e.*, the isomer shift δ , the quadrupole splitting ΔE_Q and the internal magnetic

(hyperfine) field H_{int} . The isomer shift δ (Figure S3.1a), which is typically compared to the isomer shift of a reference material (here α -Fe), is caused by (small) differences in the electronic environment around the nucleus, *e.g.*, due to differences in the spin and/or oxidation state. The $I = 3/2$ excited state possesses a nuclear electric quadrupole moment. In combination with an electric field gradient (EFG), which is induced by the surrounding electronic environment (*e.g.*, due to an electron distribution that differs from spherical symmetry and/or a coordination environment that differs from cubic symmetry), an energetic splitting of the $I = 3/2$ m_I -states (corresponding to $m_I = \pm 1/2$ and $m_I = \pm 3/2$) is obtained, leading to the experimental observation of a doublet with the quadrupole splitting ΔE_Q (Figure S3.1b). In the case of (octahedral) iron(II) low-spin (LS) and iron(III) high-spin (HS) complexes, the very symmetric electron distribution among the d-orbitals leads to a very small to negligible quadrupole splitting, while for HS iron(II) and LS iron(III) the electron distribution is less symmetric and ΔE_Q is thus larger, as schematically shown in Figure S3.1d and e. In the presence of an internal magnetic (hyperfine) field, the m_I -degeneracy of the $I = 1/2$ ground state and the $I = 3/2$ excited state of a ^{57}Fe nucleus will be completely removed, leading to six allowed transitions (Figure S3.1c).

The term spin crossover describes the transition between two different electronic states, most often observed for $3d^{4-7}$ metal complexes in an octahedral coordination environment, that can be triggered by different physical stimuli, *i.e.*, by change in temperature, pressure, or light irradiation or by chemical stimuli, *e.g.*, host-guest interactions. Precondition is an energetically favoured low-spin state (blue potential well in Figure S3.1d and e), while the high-spin state is entropically favoured due to a higher degree of vibrational disorder (green potential well in Figure S3.1d and e). Accordingly, the HS state dominates at higher temperatures, while the LS state is preferred at lower temperatures. The associated changes in the occupation of the antibonding e_g^* orbitals lead to different Fe–L bond lengths in the HS and the LS state. Those changes are more pronounced in the case of iron(II) complexes compared to iron(III) complexes. As a consequence, the crossing point Δ_{crit} of the HS and LS potential wells, relevant for the rate constant of the HS \leftrightarrow LS interconversion at a given temperature in the crossover region, is energetically less favourable in the case of iron(II) compared to iron(III) systems. The slow HS \leftrightarrow LS interconversion for iron(II) systems leads to the observation of two separate doublets for the HS and the LS state in the crossover region (Figure S3.1d). In the case of iron(III), the faster spin interconversion between the two states can result in convoluted MÖSSBAUER spectra in the crossover region, strongly depending on the system investigated. A very fast HS \leftrightarrow LS relaxation

compared to the lifetime of the excited $I = 3/2$ state ($\tau_{\text{HS} \leftrightarrow \text{LS}} \ll 100$ ns) leads to one time-averaged signal with averaged δ and ΔE_Q (Figure S3.1e), while slow HS \leftrightarrow LS relaxation ($\tau_{\text{HS} \leftrightarrow \text{LS}} \gg 100$ ns) can again lead to two separate signals like in the case of iron(II).

3.8.2 Synthetic Background

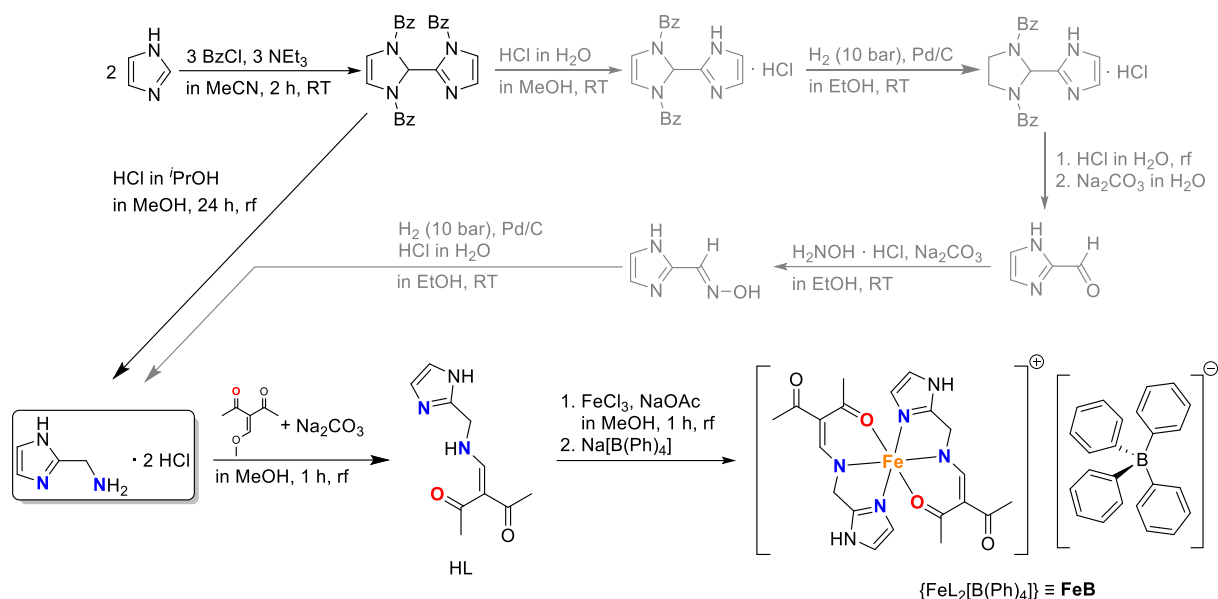


Figure S3.2 | Synthetic approach towards compound FeB. | The key intermediate (1*H*-imidazol-2-yl)methanamine dihydrochloride is highlighted (bottom left).^[7] | Bz denotes benzoyl groups. Molecular sketches in grey show an alternative route which did not give reliable results in our attempts.^[8]

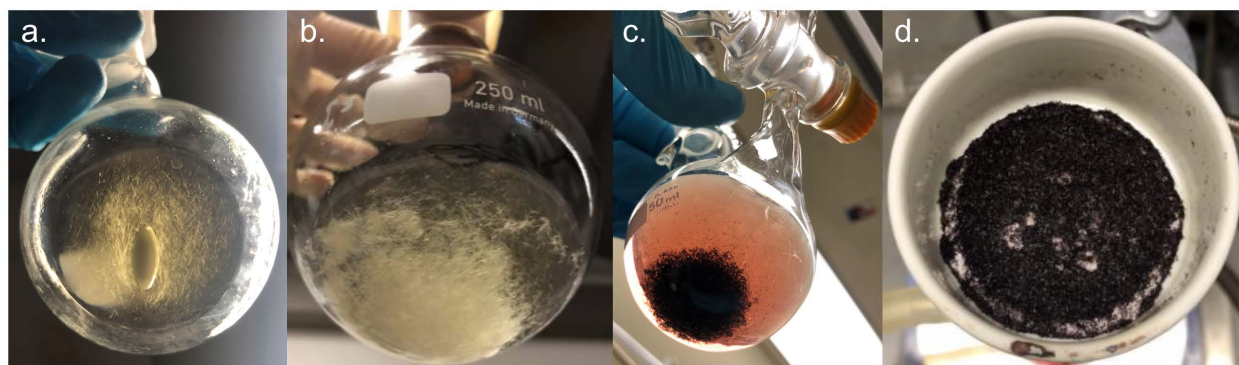


Figure S3.3 | a. and b. Snapshot of the crystallising ligand. | **c. and d.** Snapshot of the crystallising/isolated compound FeB.

3.8.3 Single Crystal X-ray Diffraction

a. Crystallographic Details of Ligand HL

Table S3.1 | Crystallographic data of the ligand HL.

	HL
CCDC number	2210063
Formula	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₂
Sum formula	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₂
<i>M</i> / g mol ⁻¹	207.23
Crystal system	orthorhombic
Space group	<i>Pccn</i> (No. 56)
Crystal description	colourless needle
Crystal size / mm	0.10 × 0.11 × 0.31
<i>a</i> / Å	14.8966(6)
<i>b</i> / Å	18.7832(7)
<i>c</i> / Å	7.1250(2)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
<i>V</i> / Å ³	1993.62(12)
<i>Z</i>	8
$\rho_{\text{calculated}}$ / g cm ⁻³	1.381
μ / mm ⁻¹	0.099
F(000)	880
θ_{range} / °	1.7–28.5
Index range (<i>h k l</i>)	–19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 –24 ≤ <i>k</i> ≤ 24 –4 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Radiation	Mo-K α (λ = 0.71073 Å)
<i>T</i> / K	200
Measured reflections	23739
Independent reflections	2462
Reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1509
<i>R</i> _{int}	0.09
Restraints and parameters	0 and 141
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.0569
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.1597
GooF (<i>S</i>)	1.02
ρ_{residual} (largest peak and hole) / e Å ⁻³	0.28, –0.20

Note: Crystals of **HL** that were suitable for X-ray structure analysis could be obtained upon cooling a concentrated acetone solution.

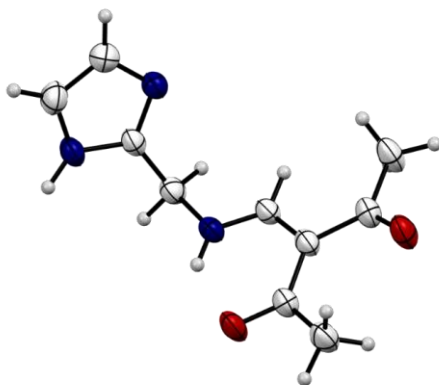


Figure S3.4 | Molecular structure of ligand HL (asymmetric unit). Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level.

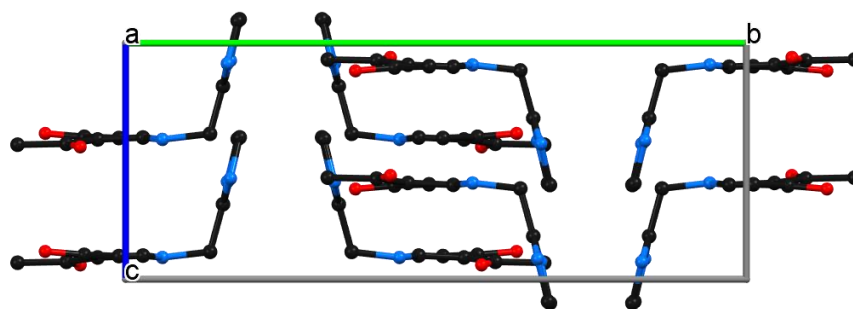


Figure S3.5 | Excerpt of the crystal packing of HL along the crystallographic axis *a*. Hydrogen atoms were omitted for clarity.

b. Crystallographic Details of Compound FeB

Table S3.2 | Crystallographic data of compound FeB.

	FeB-HS	FeB-LS
CCDC number	2210430	2210431
Formula	C ₂₀ H ₂₄ FeN ₆ O ₄ , C ₂₄ H ₂₀ B	C ₂₀ H ₂₄ FeN ₆ O ₄ , C ₂₄ H ₂₀ B
Sum formula	C ₄₄ H ₄₄ BFeN ₆ O ₄	C ₄₄ H ₄₄ BFeN ₆ O ₄
<i>M</i> / g mol ⁻¹	787.51	787.51
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic
Space group	<i>Pbcn</i> (No. 60)	<i>Pbcn</i> (No. 60)
Crystal description	red column	red column ^[a]
Crystal size / mm	0.36 × 0.08 × 0.08	0.36 × 0.08 × 0.08
<i>a</i> / Å	16.3327(6)	17.0583(7)
<i>b</i> / Å	15.7996(6)	15.3458(6)
<i>c</i> / Å	15.0588(6)	14.6767(6)
α / °	90	90
β / °	90	90
γ / °	90	90
<i>V</i> / Å ³	3885.9(3)	3842.0(3)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{calculated}}$ / g cm ⁻³	1.346	1.361
μ / mm ⁻¹	0.440	0.445
F(000)	1652	1652
θ_{range} / °	1.7–27.9	1.7–26.1
Index range (<i>h k l</i>)	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 18 –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 –19 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 –17 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Radiation	Mo- <i>K</i> _α (λ = 0.71073 Å)	Mo- <i>K</i> _α (λ = 0.71073 Å)
<i>T</i> / K	120	65
Measured reflections	70021	54808
Independent reflections	4610	3742
Reflections with <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	2496	2011
<i>R</i> _{int}	0.125	0.198
Restraints and parameters	0 and 259	0 and 259
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	0.0508	0.0689
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.1077	0.1314
GooF (<i>S</i>)	0.998	1.119
ρ_{residual} (largest peak and hole) / e Å ⁻³	0.455, –0.740	0.734, –0.689

[a] The experimental setup (He cryostat) did not allow for observation of any colour change.

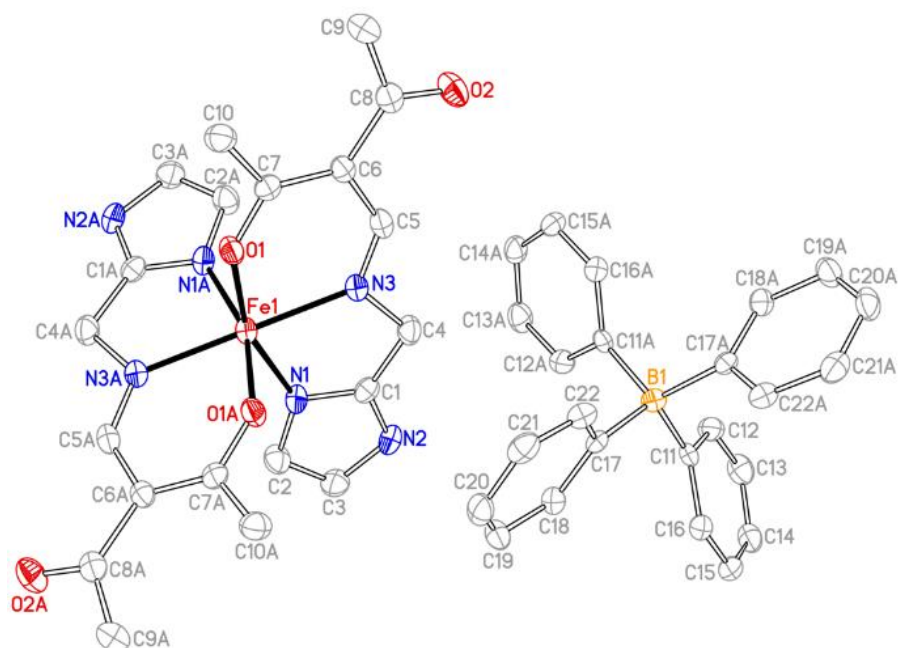


Figure S3.6 | Molecular structure of FeB-HS with complete numbering. Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity. The letter A represents atoms that are created by symmetry (asymmetric unit).

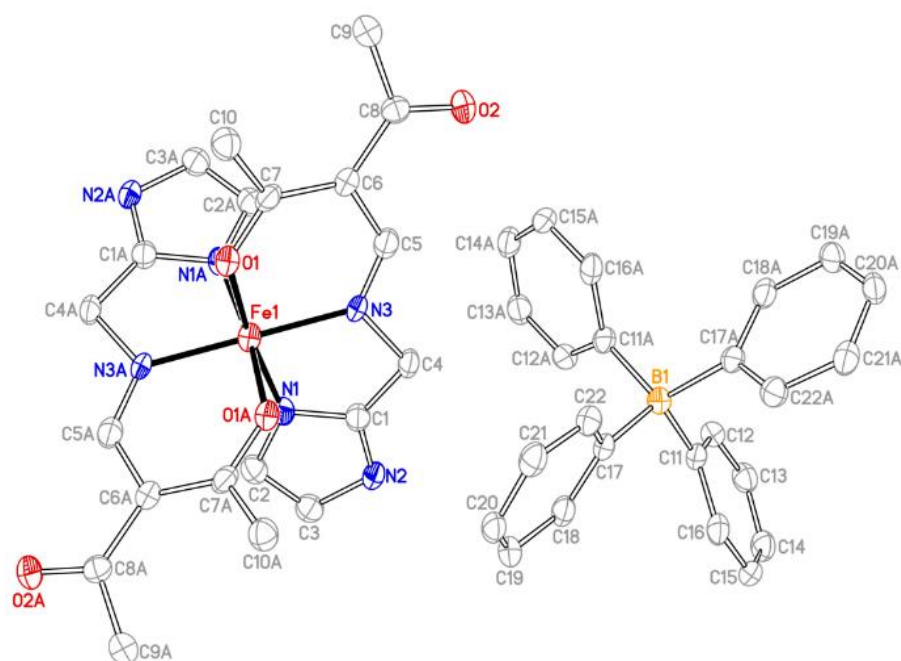


Figure S3.7 | Molecular structure of FeB-LS with complete numbering. Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity. The letter A represents atoms that are created by symmetry (asymmetric unit).

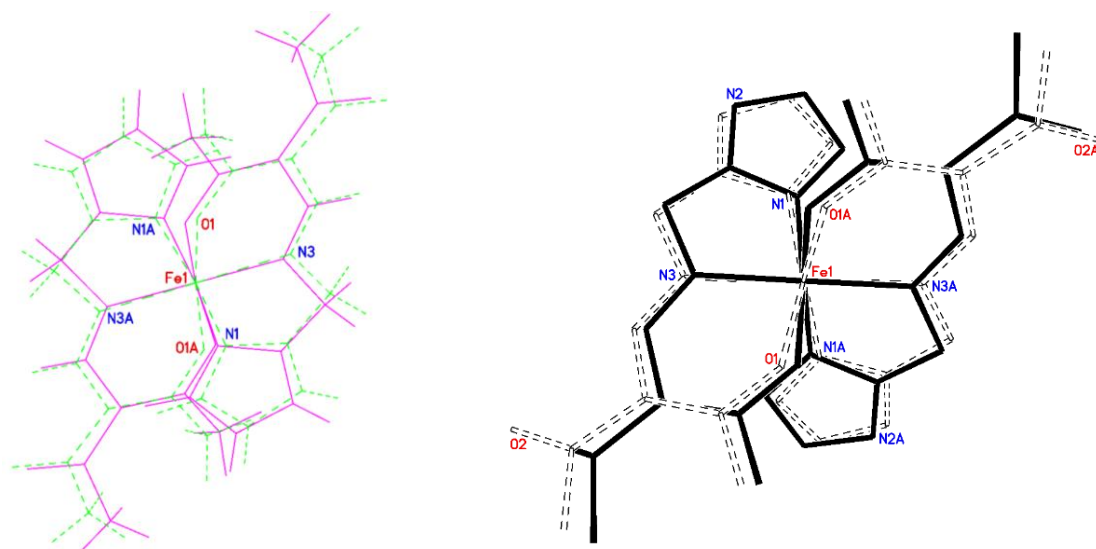


Figure S3.8 | Structural overlays of the complex cation at $T = 65$ K (LS, solid line) and $T = 120$ K (HS, dashed line) in two different presentations.

Table S3.3 | Atomic distances of the inner coordination sphere of the complex cation and related metrics as well as octahedral distortion parameters of **FeB-HS** and **FeB-LS**.

	$d(\text{Fe}-\text{N}_{\text{im}})$	$d(\text{Fe}-\text{N}_{\text{ax}})$	$d(\text{Fe}-\text{O})$	$\angle(\text{N}_{\text{im}}-\text{Fe}-\text{O})$	V_{cell}	Θ [a]	Σ [b]
$T = 120$ K (HS)	2.075	2.096	1.953	161.09	3885.9	309.35	80.85
$T = 65$ K (LS)	1.937	1.913	1.894	172.16	3842.0	134.30	43.02
$ \Delta $	0.138 (6.6%)	0.183 (8.7%)	0.059 (3.0%)	11.07 (6.4%)	43.9 (1.1%)	175.05	37.83
	Å	Å	Å	°	Å ³	°	°

$$[\text{a}] \Sigma = \sum_{i=1}^{12} |90 - \alpha_i|$$

where α_i corresponds to the 12 *cis* N/O–Fe–N/O angles \angle (gives information about the octahedral deformation).

$$[\text{b}] \Theta = \sum_{j=1}^{24} |60 - \theta_j|$$

where θ_j corresponds to the 24 torsional angles between donor atoms on opposite triangular faces of the octahedron along its pseudo-threefold axes (“trigonal-twist angle”, indicates to which extent the octahedron is distorted with respect to a trigonal prismatic structure).

In case of an ideal octahedral symmetry: $\Sigma = \Theta = 0$.

Calculation is readily accomplished with OctaDist.^[9]

Table S3.4 | Metrics of some intermolecular interactions of **FeB-HS** and **FeB-LS**.

	$d(\text{N}_{\text{Im}}\text{H}\cdots\text{O})$	$\angle(\text{N}_{\text{Im}}\text{H}\cdots\text{O})$	$d(\text{CH}_2\cdots\pi)$	$\angle(\text{CH}_2\cdots\pi)$	$d(\text{C}_{\text{Me}}\text{H}\cdots\pi)$	$\angle(\text{C}_{\text{Me}}\text{H}\cdots\pi)$
$T = 120 \text{ K (HS)}$	2.35	120	2.83, 2.80	133, 149	3.03, 3.00	161, 139
$T = 65 \text{ K (LS)}$	2.01	139	2.53, 2.63	157, 158	2.88, 2.94	163, 141
$ \Delta $	0.34 (14.5%)	19 (13.7%)	0.30 (10.6%) 0.17 (6.1%)	24 (15.3%) 9 (5.7%)	0.14 (4.6%) 0.06 (2%)	2 (1%) 2 (1%)
	Å	°	Å	°	Å	°

Table S3.5 | Summary of selected hydrogen bonds of **FeB** with the corresponding bond lengths d and angles \angle .

	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{H}\cdots\text{A})$
FeB-HS				
$\text{N2-H2}\cdots\text{O2}^{[a]}$	0.81(3)	2.35(3)	2.839(3)	120(3)
$\text{C3-H3}\cdots\text{O2}^{[a]}$	0.95	2.54	2.952(3)	106
	Å	Å	Å	°
[a] $0.5 + x, 1.5 - y, 1 - z$				
	$d(\text{D-H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{H}\cdots\text{A})$
FeB-LS				
$\text{N2-H2}\cdots\text{O2}^{[a]}$	0.88(5)	2.01(5)	2.742(5)	139(4)
$\text{C3-H3}\cdots\text{O2}$	0.95	2.859	3.107	96
	Å	Å	Å	°
[a] $0.5 + x, 1.5 - y, 1 - z$				

Table S3.6 | Summary of selected C–H $\cdots\pi$ interactions of **FeB**. C_g represents the centroid of the ring number.

C–H	C_g	$d(H\cdots C_g)$	$\angle(C-H\cdots C_g)$	$d(C\cdots C_g)$
FeB-HS				
C4–H4A	C17–C18–C19–C20–C21–C22 ^[a]	2.80	149	3.684(3)
C4–H4B	C11–C12–C13–C14–C15–C16 ^[b]	2.83	133	3.584(3)
C9–H9C	C11–C12–C13–C14–C15–C16	3.03	161	3.964
C10–H10C	C17–C18–C19–C20–C21–C22 ^[c]	3.00	139	3.788(3)
		Å	°	Å

[a] x, y, z

[b] 1 – x, y, 1.5 – z

[c] 1 – x, 1 – y, 1 – z

C–H	C_g	$d(H\cdots C_g)$	$\angle(C-H\cdots C_g)$	$d(C\cdots C_g)$
FeB-LS				
C4–H4A	C11–C12–C13–C14–C15–C16 ^[a]	2.63	158	3.565(5)
C4–H4B	C17–C18–C19–C20–C21–C22 ^[b]	2.53	157	3.470(5)
C9–H9C	C11–C12–C13–C14–C15–C16 ^[c]	2.88	163	3.830(5)
C10–H10C	C17–C18–C19–C20–C21–C22 ^[d]	2.94	141	3.749(5)
		Å	°	Å

[a] 1 – x, y, 1.5 – z

[b] x, y, z

[c] –0.5 + x, 1.5 – y, 1 – z

[d] 1 – x, 1 – y, 1 – z

3.8.4 HIRSHFELD Surface Analysis

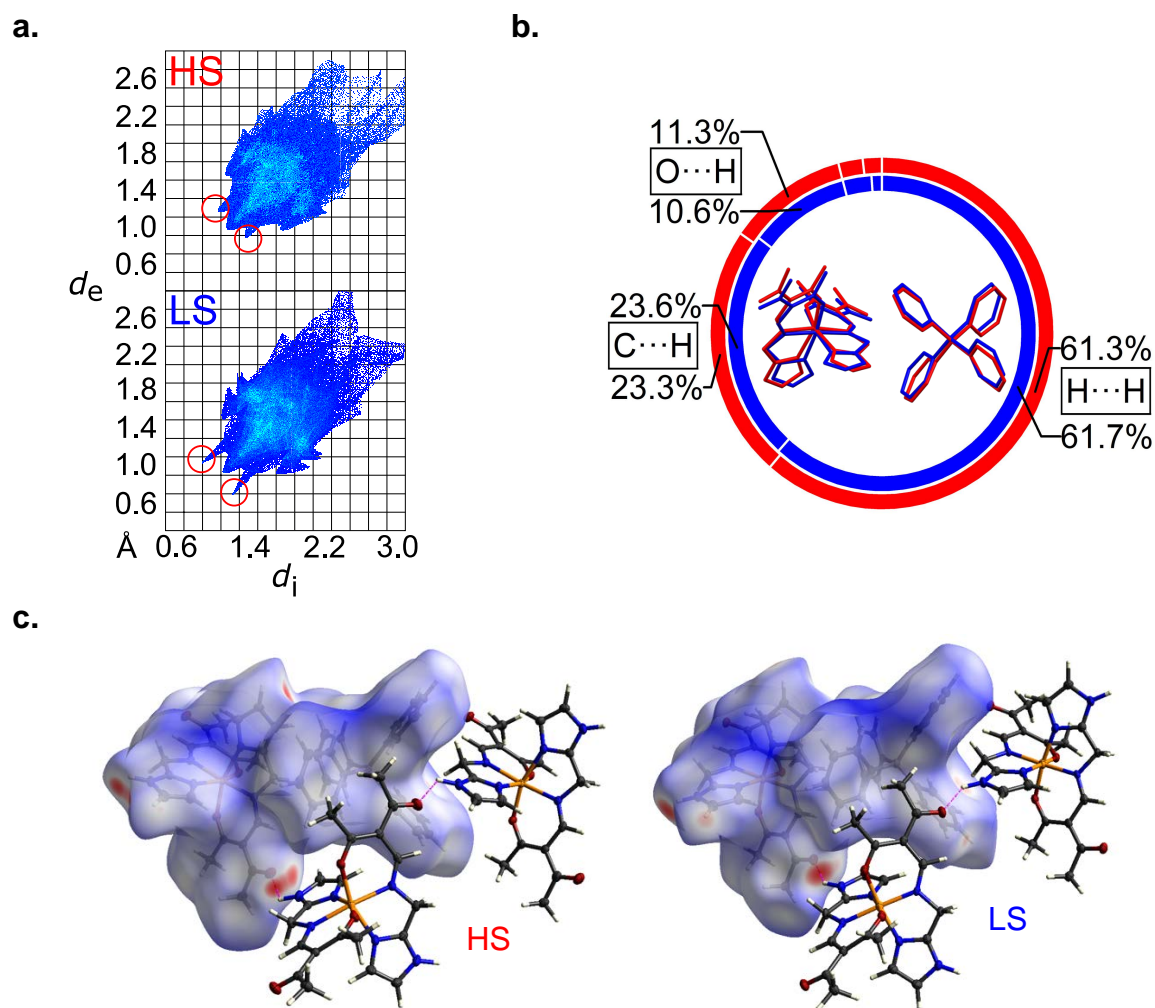


Figure S3.9 | Hirshfeld surface analysis (HSA). | HSA is a useful tool to explore the nature of non-covalent interactions.^[10,11] | **a.** 2D fingerprint plots of compound **FeB**. | **b.** Significant contributions to the Hirshfeld surfaces of **FeB**-HS (red) and **FeB**-LS (blue). The other non-specified contributions are C...N, C...O, and C...C contacts. | **c.** Corresponding 3D Hirshfeld surfaces mapped over d_{norm} which support the importance of hydrogen bonding (red circles/spots).

3.8.5 Crystallographic Figures

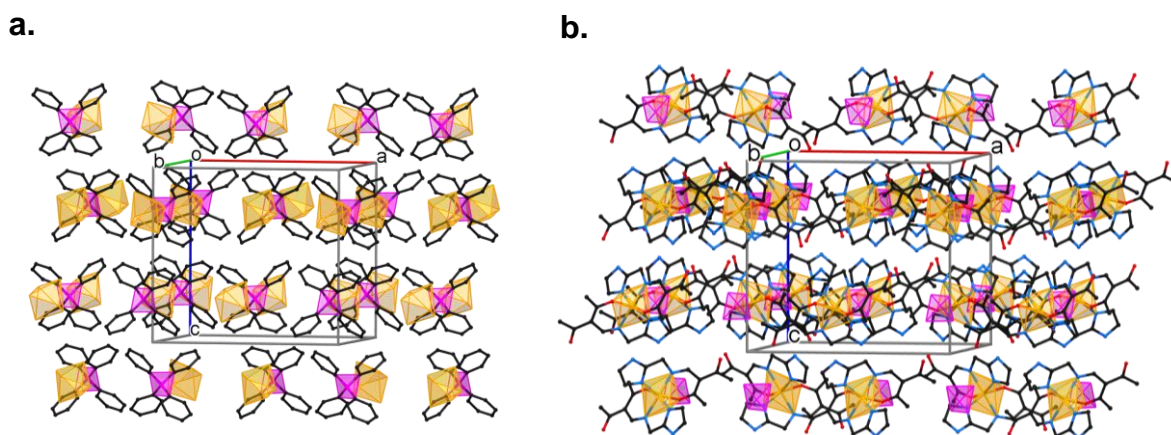


Figure S3.10 | Excerpt of the crystal packing of compound FeB-HS. | For the sake of clarity, two different representations are given. | **a.** Inner coordination sphere (orange pseudo-octahedron) and complete $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$ anion. | **b.** Complete complex cation and simplified anion, shaped as magenta $[\text{BC}_4]$ tetrahedron. Hydrogen atoms were omitted in both cases.

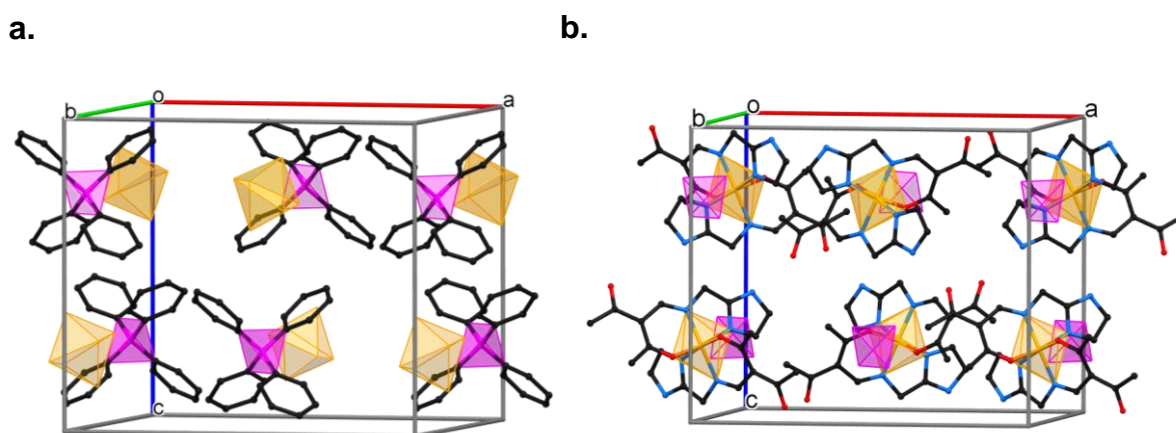


Figure S3.11 | Excerpt of the crystal packing of compound FeB-LS. | For the sake of clarity, two different representations are given. | **a.** Inner coordination sphere (orange pseudo-octahedron) and complete $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$ anion. | **b.** Complete complex cation and simplified anion, shaped as magenta $[\text{BC}_4]$ tetrahedron. Hydrogen atoms were omitted in both cases.

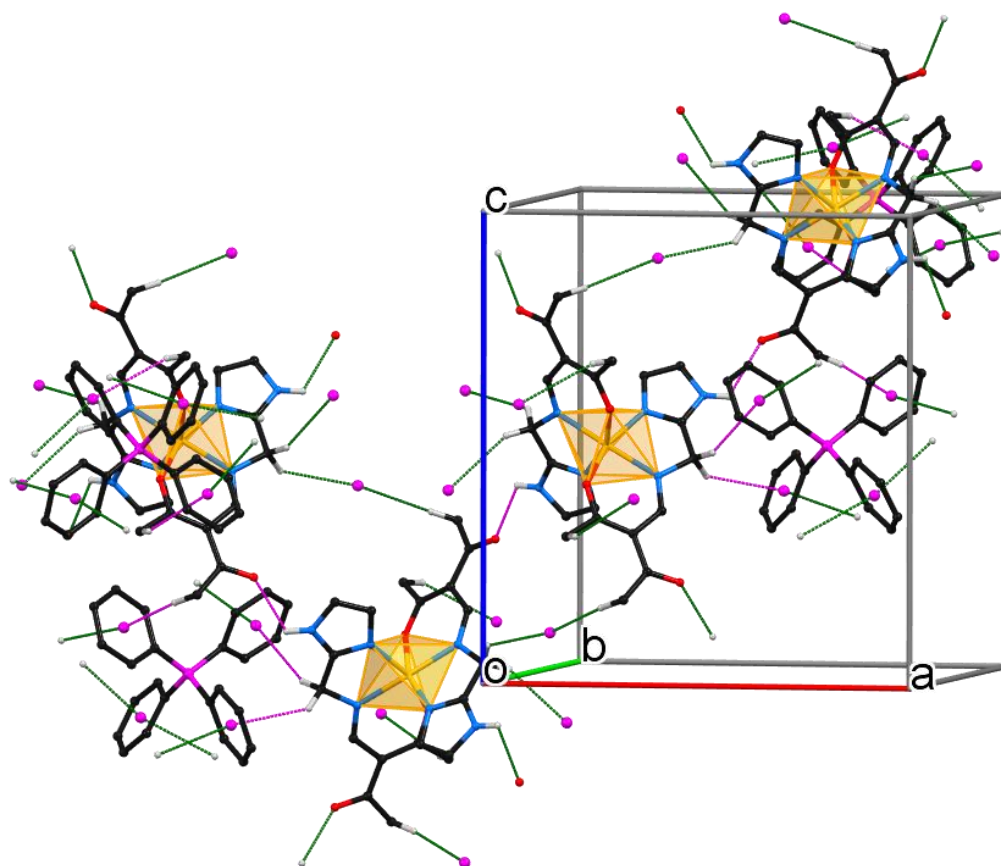


Figure S3.12 | Representative illustration of the intermolecular interactions propagating in the crystal structure of compound FeB-HS (magenta dashed lines). | The picture is quite similar for FeB-LS and is therefore not shown here. Magenta dots represent the centroid of the respective phenyl ring of the $[B(Ph)_4]^-$ anion and floating white dots are hydrogen atoms involved in intermolecular interactions. Hanging intermolecular bonds are drawn in green. Hydrogen atoms not involved in H-bonding were omitted for clarity.

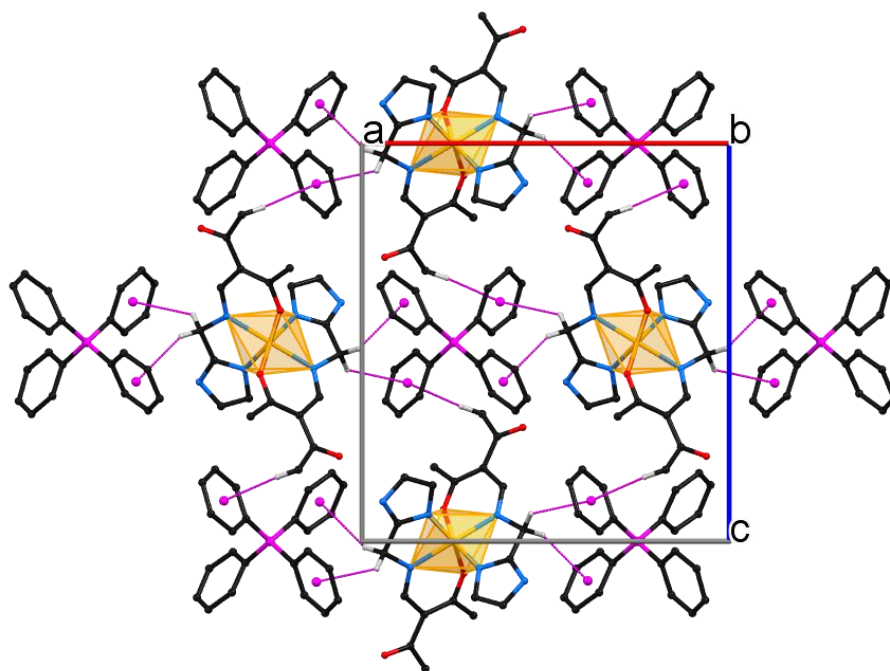


Figure S3.13 | Representative illustration of the $\text{CH}_2 \cdots \pi$ and $\text{C}_{\text{Me}}\text{H} \cdots \pi$ interactions propagating along the ac plane in the crystal structure of compound FeB-HS (magenta dashed lines). | The picture is quite similar for FeB-LS and is therefore not shown here. Magenta dots represent the centroid of the respective phenyl ring of the $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$ anion. Other hydrogen atoms were omitted for clarity.

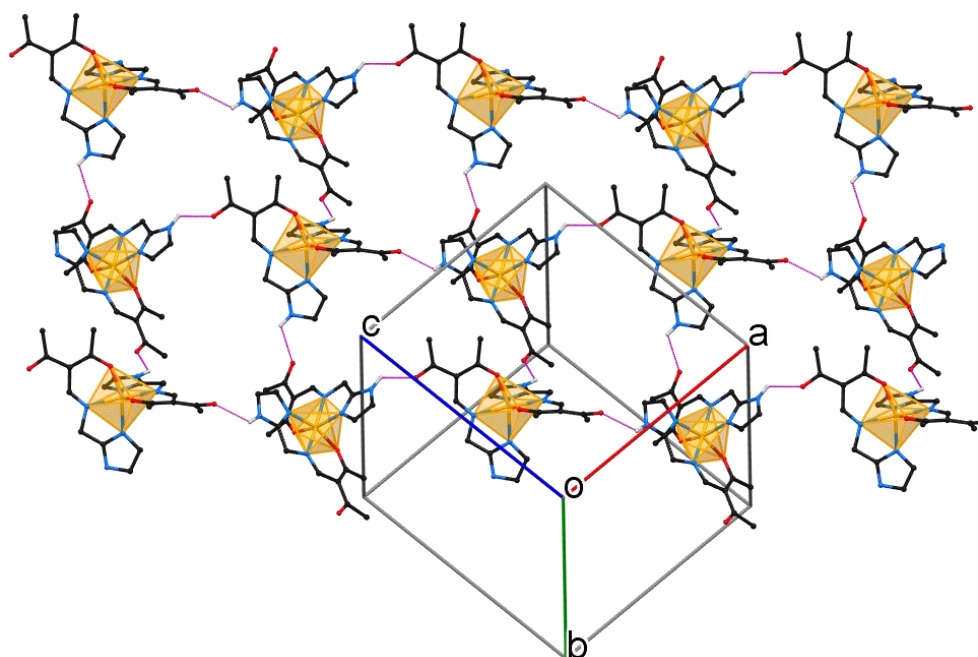


Figure S3.14 | Representative illustration of the “classic” H-bonding network propagating along the ac plane in crystalline FeB-HS (magenta dashed lines). | The picture is quite similar for FeB-LS and is therefore not shown here. Other hydrogen atoms as well as the $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$ anions were omitted for clarity.

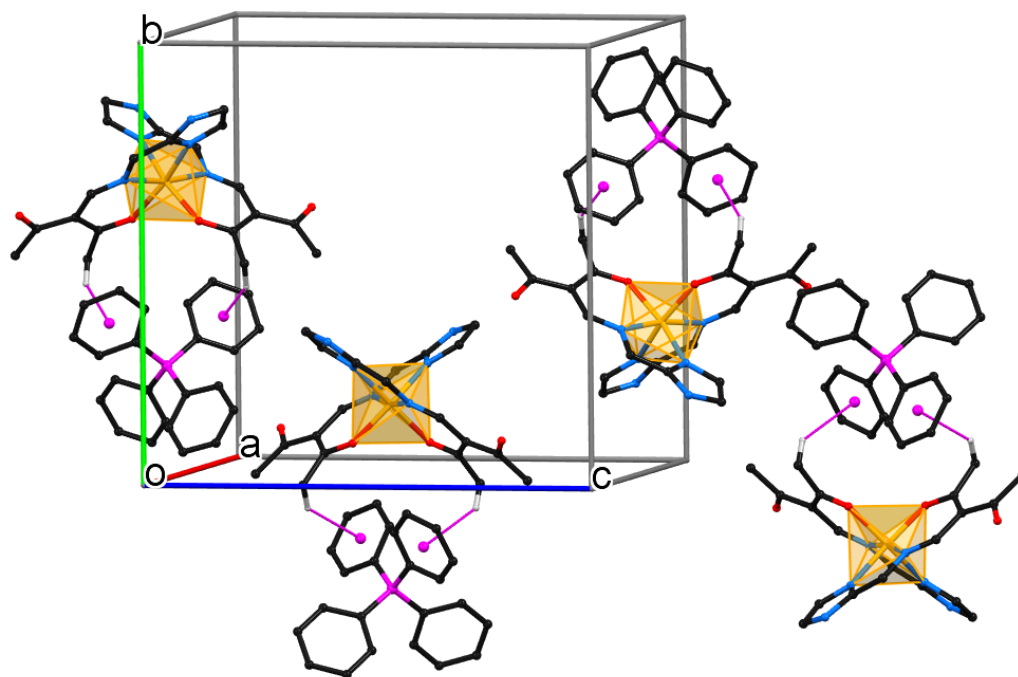


Figure S3.15 | Representative illustration of the other $C_{Me}H \cdots \pi$ interactions connecting the individual ac layers in the crystal structure of compound FeB-HS (magenta dashed lines). | The picture is quite similar for FeB-LS. Magenta dots represent the centroid of the respective phenyl ring of the $[B(Ph)_4]^-$ anion. Other hydrogen atoms were omitted for clarity.

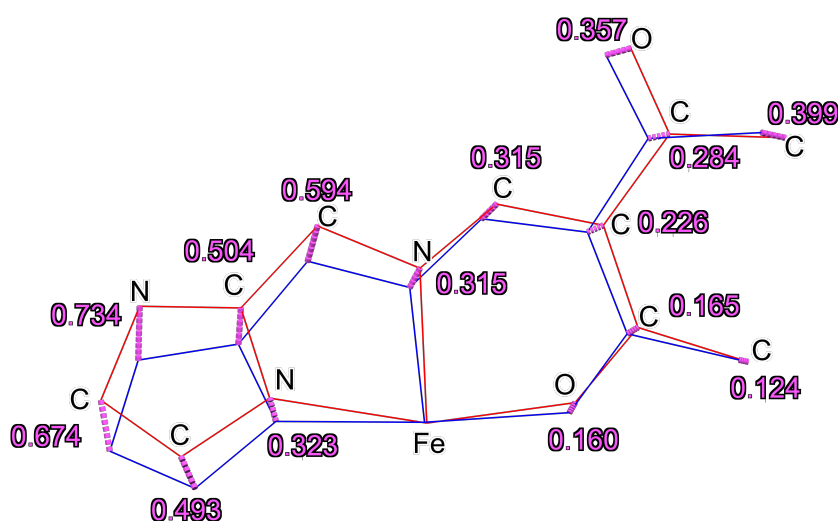
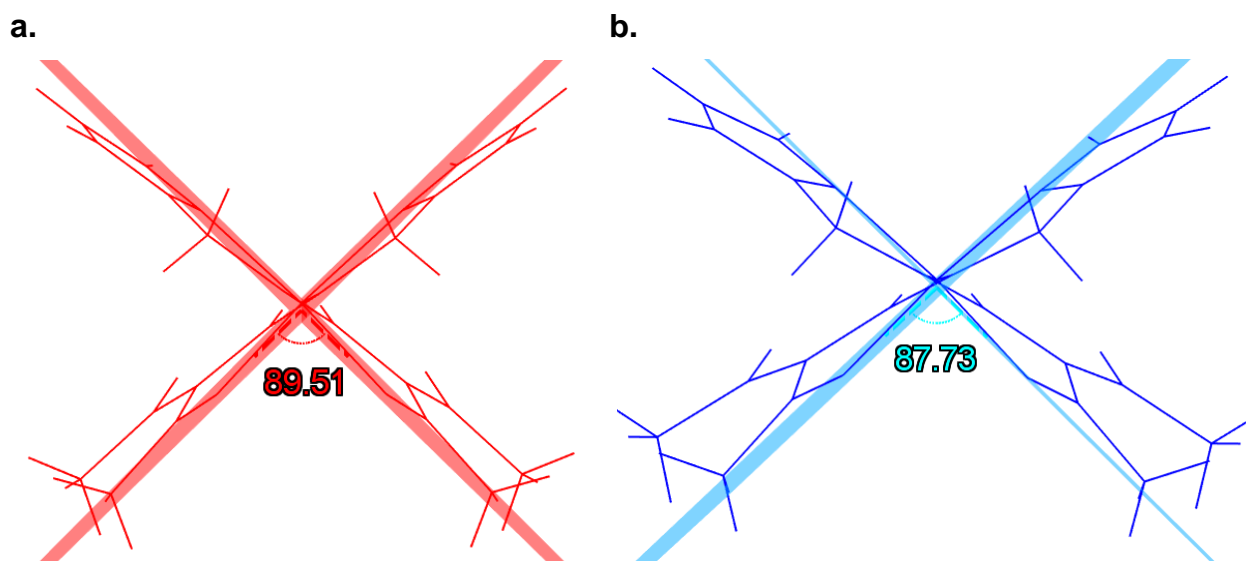


Figure S3.16 | Structural overlay of the asymmetric unit of the complex cation in both different spin states (blue: LS state; red: HS state) in the wireframe model. | The numbers indicate the atomic displacement upon spin transition (in Å) and demonstrate the size of structural rearrangement during spin state switch (in terms of ligand conformation).



3.8.6 Powder Diffraction Patterns

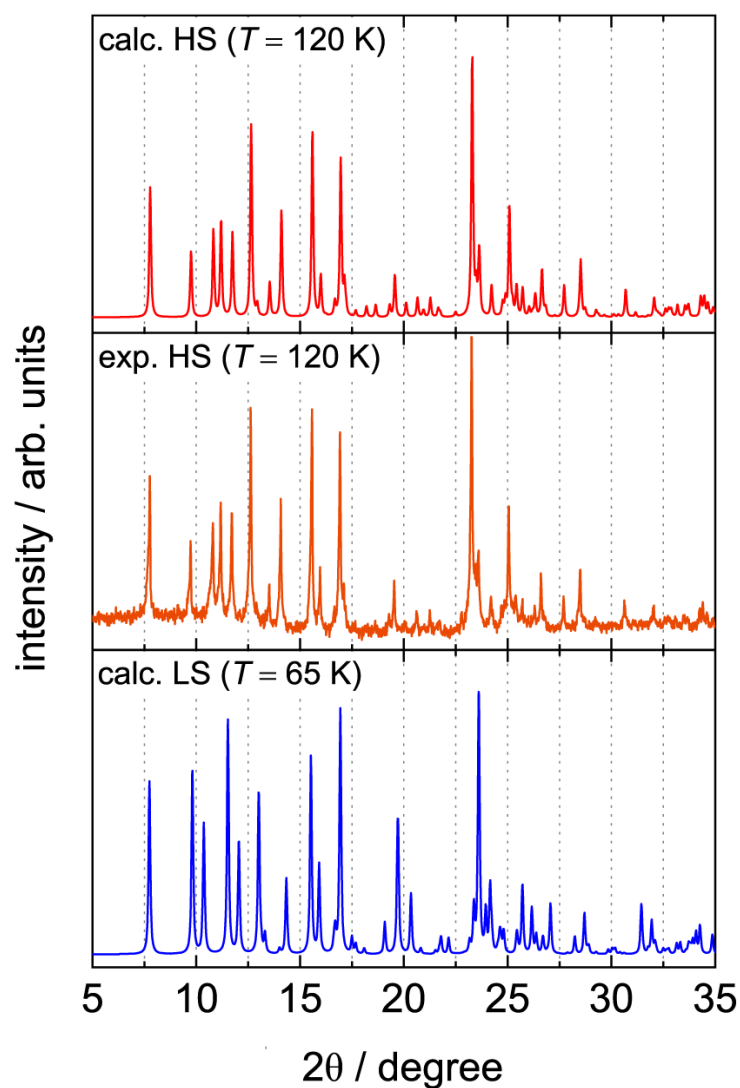


Figure S3.18 | Experimental ($T = 120$ K) and simulated powder XRD patterns of compound **FeB.** | The simulated patterns were calculated with Mercury^[14] from single crystal diffraction data ($T = 120, 65$ K). A baseline correction was applied to the experimental data. | The experimental data qualitatively matches the calculated diffraction pattern of **FeB**-HS which confirms the phase purity of compound **FeB**.

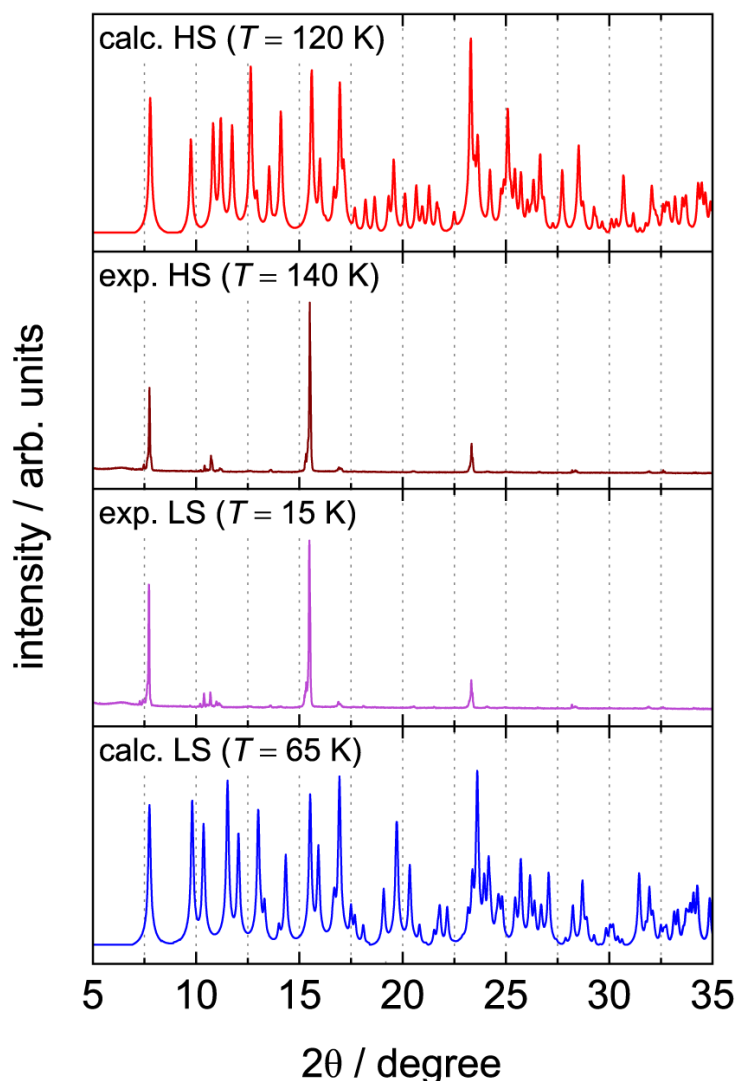


Figure S3.19 | Experimental ($T = 140, 15$ K) and simulated powder XRD patterns of compound **FeB.** | The simulated patterns were calculated with Mercury^[14] from single crystal diffraction data ($T = 120, 65$ K). A baseline correction was applied to the experimental data. | Although we have strong evidence that the complex molecules remain in the HS state after post-synthesis treatment (*e.g.*, grinding, necessary for well-resolved PXRD patterns), we still attempted to capture the diffraction pattern of the LS state. To avoid the use of ground material and thus maintaining the crystalline integrity required for the HS→LS transition, we placed as-synthesised crystallites of compound **FeB** onto the flat sample PXRD holder. In this way, random (isotropic) orientation cannot be guaranteed, resulting in a high degree of texturing (anisotropic effects). | The preferred orientation of individual crystallites leads to the absence of several reflections, thus there is a systematic deviation from simulated patterns (*cf.* Figure S3.18 where experimental and calculated data match due to sufficiently ground material). Mercury^[14] can account for such preferred orientation to confirm that texturing is indeed the reason for the observations (not shown here). In agreement with the unchanged space group (*Pbcn*; crystallographic conservative spin transition), the diffraction patterns of **FeB**-HS and **FeB**-LS are almost unchanged.

3.8.7 SQUID Magnetometry

a. Scan Rate-dependent Spin Crossover

Table S3.7 | Summary of SQUID (superconducting quantum interference device) experiments. | The different runs were performed with three independently prepared samples. Real scan rates ($v_{\downarrow, \uparrow}^{\text{real}}$) were determined by considering the number of data points and the actual time stamps written by the MPMS (magnetic property measurement system). Sweep mode (no internal temperature stabilisation) applies to all scan rates $v_{\downarrow, \uparrow}$ if not stated otherwise. | Small discrepancies among the individual series are due to imperfect crystals and different crystal sizes, inevitable crystal fracture during sample preparation and even weighing errors.

Scan rate $v_{\downarrow, \uparrow}$	Run 1 [a, d]		Run 2 [b, e]		Run 3 [b]		Run 4 [b]		Run 5 [c]		$\chi_M T$ ($T = 50$ K)	$\chi_M T$ ($T = 50$ K)
$v_{\downarrow, \uparrow}^{\text{nominal}}$	$v_{\downarrow, \uparrow}^{\text{real}}$	$\chi_M T$ ($T = 50$ K)	$v_{\downarrow, \uparrow}^{\text{real}}$	$\chi_M T$ ($T = 50$ K)	$v_{\downarrow, \uparrow}^{\text{real}}$	$\chi_M T$ ($T = 50$ K)	$v_{\downarrow, \uparrow}^{\text{real}}$	$\chi_M T$ ($T = 50$ K)	$v_{\downarrow, \uparrow}^{\text{real}}$	$\chi_M T$ ($T = 50$ K)		
10	↓5.20 ↑9.90	3.97	↓9.39 ↑9.90	4.41			↓5.40 ↑10.1	4.40	↓9.03 ↑9.69	4.25		
8	↓3.95 ↑7.82	3.96	↓8.38 ↑7.82	4.39			↓3.76 ↑5.43	4.34				
5	↓3.75 ↑4.93	3.94	↓5.39 ↑4.93	4.32			↓3.33 ↑3.97	4.21				
4	↓3.43 ↑3.96	3.90	↓4.35 ↑3.96	4.20			↓2.97 ↑4.03	3.95				
3	↓2.78 ↑2.97	3.79	↓3.20 ↑2.98	3.96			↓2.48 ↑3.01	3.51				
2.5	↓2.54 ↑2.48	3.83										
2	↓1.97 ↑1.99	3.39			↓2.11 ↑1.85	3.43	↓1.96 ↑2.00	2.82	↓1.95 ↑2.00	1.69		
1.8	↓1.82 ↑1.79	3.50										
1.5	↓1.53 ↑1.49	3.22										
1.3	↓1.34 ↑1.30	3.07										
1	↓1.02 ↑1.00	2.66	↓1.04 ↑0.96	2.40	↓1.05 ↑0.97	2.31	↓1.02 ↑1.00	1.77				
0.7	↓0.74 ↑0.70	2.29										
0.5	↓0.52 ↑0.50	2.00	↓0.49 ↑0.49	1.34			↓0.52 ↑0.50	1.22				
0.2	↓0.21 ↑0.20	1.32										
settle mode					↓0.36 ↑0.42 [a]	1.34			↓0.91 ↑1.39	1.00		
K min ⁻¹	K min ⁻¹	cm ³ K mol ⁻¹	K min ⁻¹	cm ³ K mol ⁻¹	K min ⁻¹	cm ³ K mol ⁻¹	K min ⁻¹	cm ³ K mol ⁻¹	K min ⁻¹	cm ³ K mol ⁻¹		

[a] 12.17 mg, batch #1.

[b] 6.10 mg, batch #2.

[c] 13.86 mg, batch #3.

[d] Run 1 was interrupted due to technical reasons. This required removal and re-centering of the sample with respect to the SQUID coils. Thus, the rates $v_{\downarrow} = 2.5, 1.8, 1.5, 1.3, 0.7$, and 0.2 K min⁻¹ may appear as if they systematically do not match the other cooling velocities.

[e] This run also included the TIESST experiment. The same outcome (*i.e.*, T_{TIESST}) was obtained with 1.89 mg of batch #2.

Note (#1): After each cooling/heating cycle the very same sample was maintained at 400 K for 1 h to ensure a "thermal reset". It is emphasized that independently synthesized batches of compound **FeB** exhibit excellent consistency between the individual series, and the same results are obtained even on older samples (>1 year).

Note (#2): Data can only be reliably reproduced if independently synthesised samples are treated in the same way during SQUID sample preparation. Preservation of crystalline integrity is very important. Post treatment, *e.g.*, grinding will ultimately lead to a decrease in cooperativity. This is certainly associated with the importance and the extension of the network of intermolecular interactions.

b. Run 1

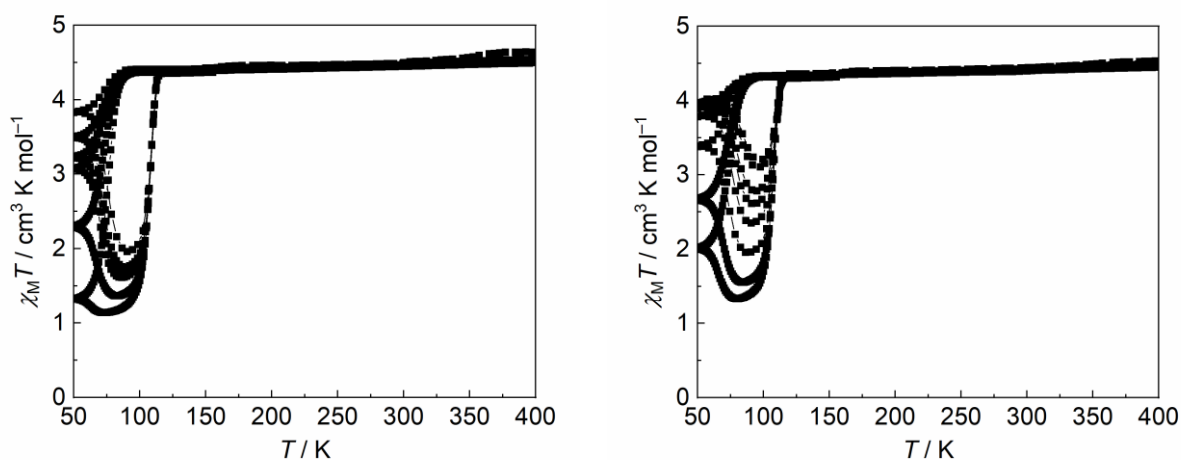


Figure S3.20 | Plot of $\chi_M T$ vs. T over the entire temperature range $T = 400$ – 50 K with different scan rates $v_{\downarrow\uparrow}$ for compound **FeB**. | Run 1 consists of two individual series of the same sample. Line is guidance for the eye. The explicit specification of respective scan rates is given in Figure S3.21.

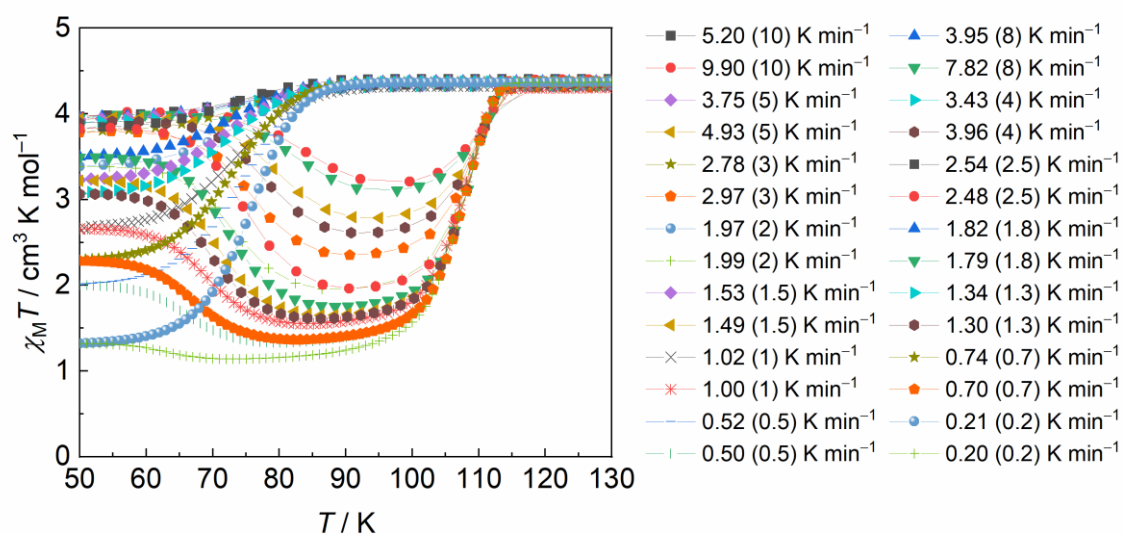


Figure S3.21 | Plot of $\chi_M T$ vs. T between $T = 130$ – 50 K with different scan rates $v_{\downarrow\uparrow}^{\text{real}}$ for compound **FeB** in run 1. Line is guidance for the eye. Nominal scan rates $v_{\downarrow\uparrow}$ are quoted in brackets.

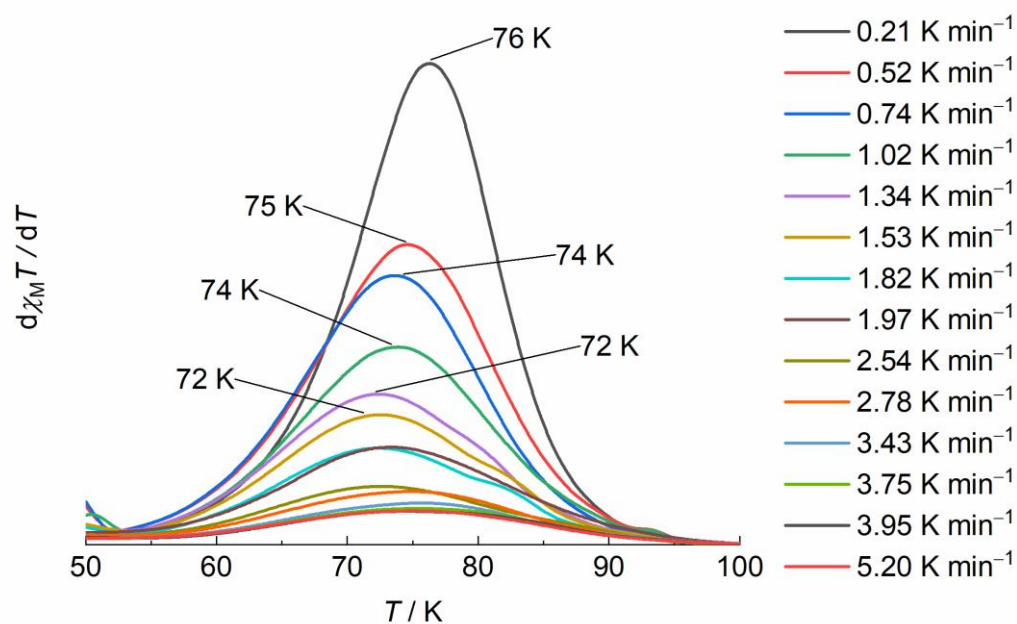


Figure S3.22 | First derivatives of $\chi_M T$ data in the cooling branch/cycle at various cooling rates v_{\downarrow} in run 1. | The respective maximum corresponds to the transition temperature $T_{\%}$. Curves are illustrated as a B-spline function.

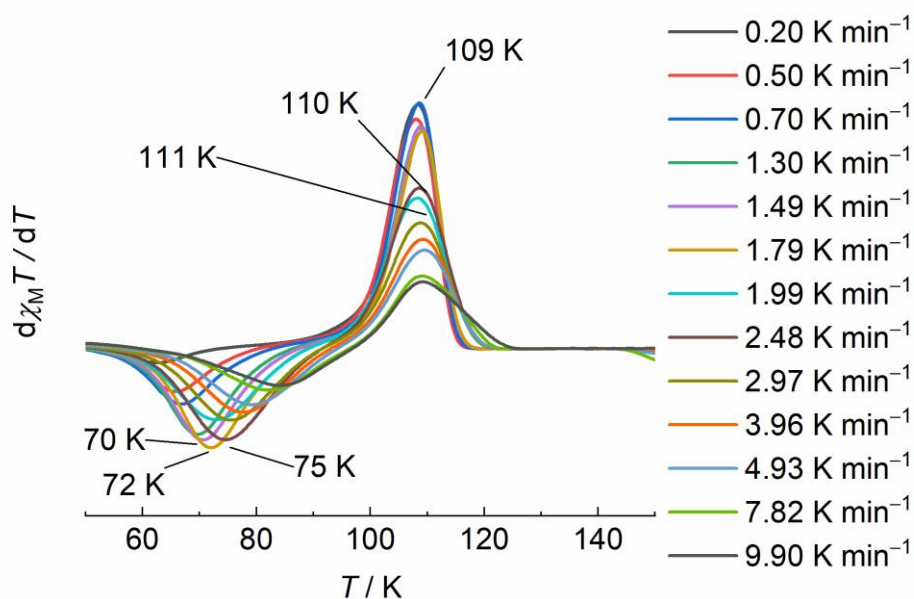


Figure S3.23 | First derivatives of $\chi_M T$ data in the heating branch/cycle at various cooling rates v_{\downarrow} in run 1. | The respective maximum/minimum corresponds to the transition temperature $T_{\%}$. Curves are illustrated as a B-spline function.

c. Run 2

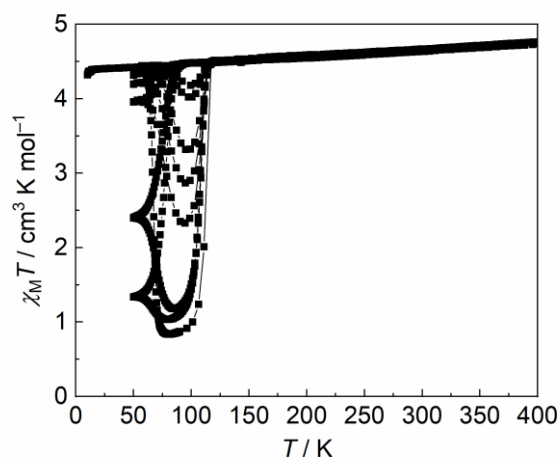


Figure S3.24 | Plot of $\chi_M T$ vs. T over the entire temperature range $T = 400\text{--}2\text{ K}$ with different scan rates $v_{\downarrow\uparrow}$ for compound **FeB** including the TIESST experiment in run 2. | Line is guidance for the eye. The explicit specification of respective scan rates is given in Figure S3.25.

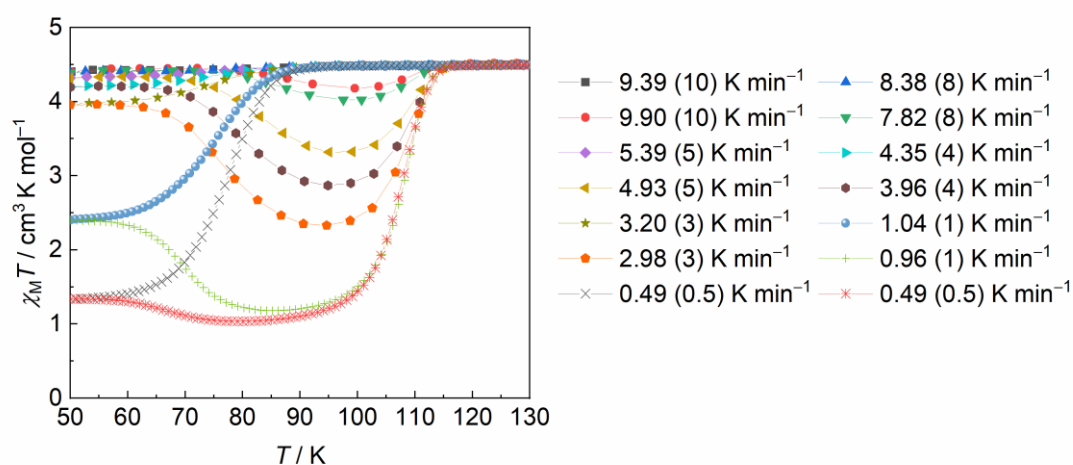


Figure S3.25 | Plot of $\chi_M T$ vs. T between $T = 130\text{--}50\text{ K}$ with different scan rates $v_{\downarrow\uparrow}^{\text{real}}$ for compound **FeB** in run 2. | Line is guidance for the eye. Nominal scan rates $v_{\downarrow\uparrow}$ are quoted in brackets.

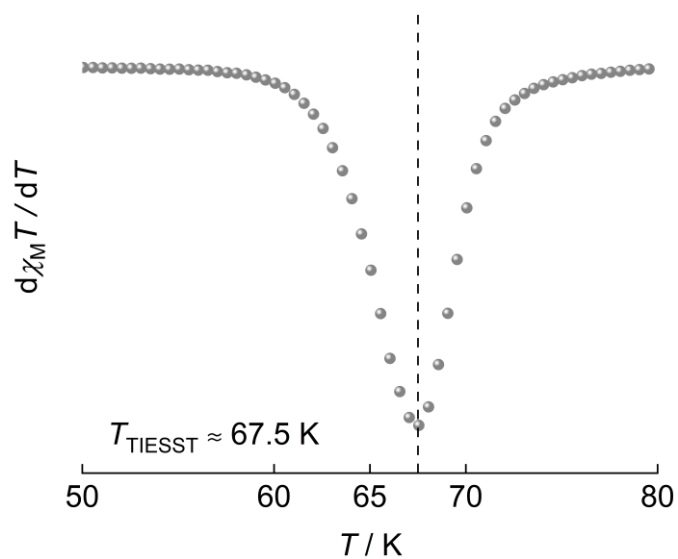


Figure S3.26 | First derivative of $\chi_M T$ data in the TIESST experiment at $\nu_{\uparrow} = 0.3 \text{ K min}^{-1}$ heating rate. | The respective minimum corresponds to T_{TIESST} .

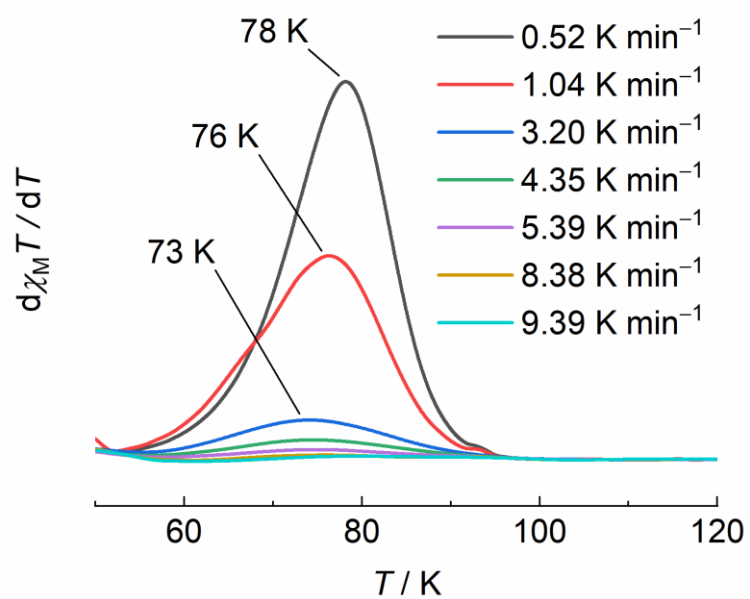


Figure S3.27 | First derivatives of $\chi_M T$ data in the cooling branch/cycle at various cooling rates ν_{\downarrow} in run 2. | The respective maximum corresponds to the transition temperature $T_{\%}$. Curves are illustrated as a B-spline function.

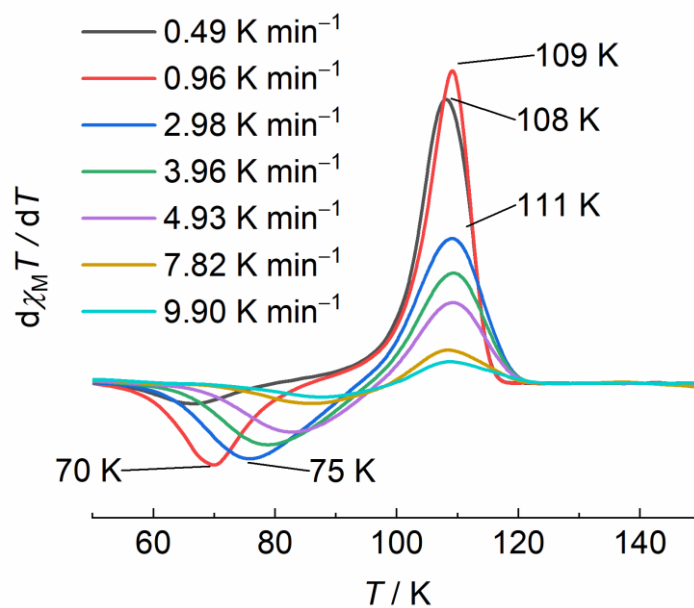


Figure S3.28 | First derivatives of $\chi_M T$ data in the heating branch/cycle at various cooling rates ν_{\downarrow} in run 2. | The respective maximum/minimum corresponds to the transition temperature $T_{1/2}$. Curves are illustrated as a B-spline function.

d. Run 3

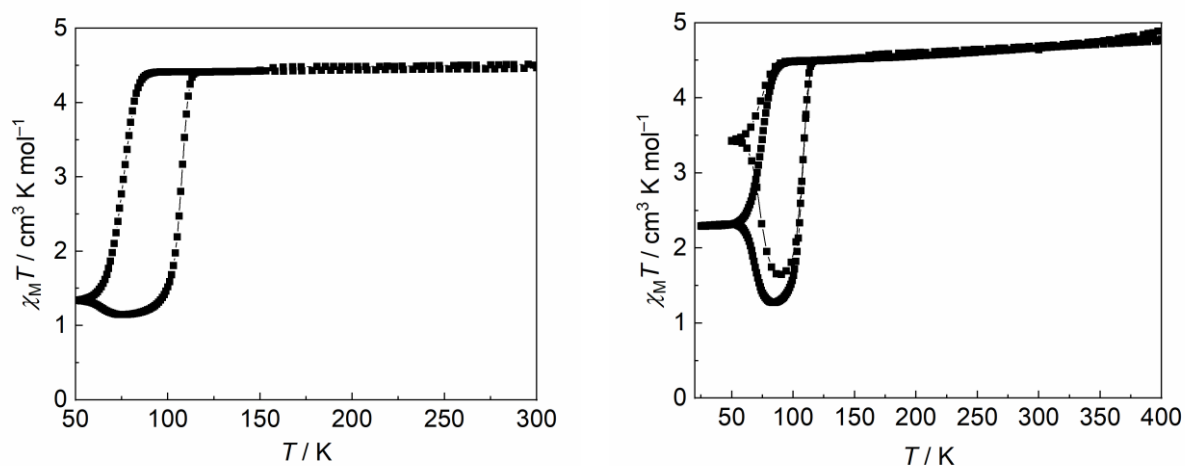


Figure S3.29 | Plot of $\chi_M T$ vs. T over the entire temperature range $T = 400\text{--}50\text{ K}$ with different scan rates $v_{\downarrow\uparrow}$ for compound **FeB**. | Run 3 consists of two individual series of the same sample. Line is guidance for the eye. The explicit specification of respective scan rates is given in Figure S3.30.

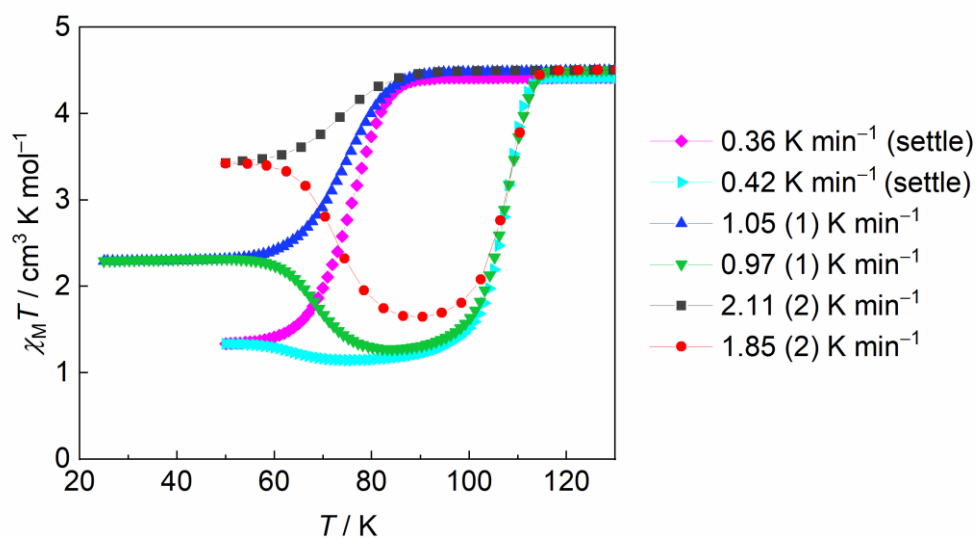


Figure S3.30 | Plot of $\chi_M T$ vs. T between $T = 130\text{--}50\text{ K}$ with different scan rates $v_{\downarrow\uparrow}^{\text{real}}$ for compound **FeB** in run 3. Line is guidance for the eye. Nominal scan rates are quoted in brackets.

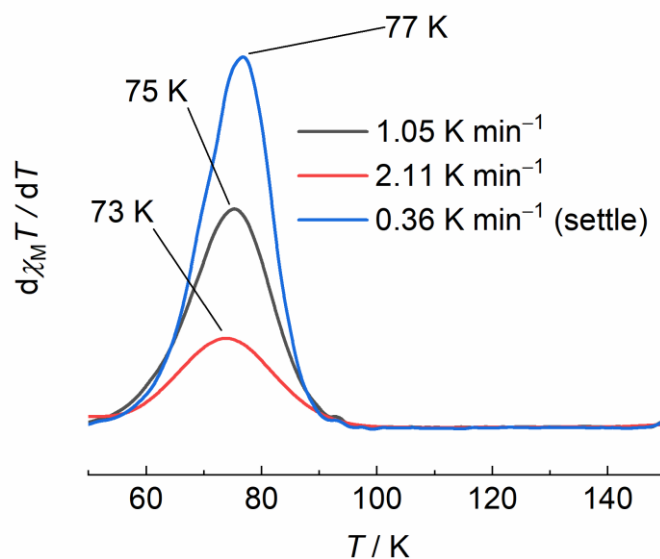


Figure S3.31 | First derivatives of $\chi_M T$ data in the cooling branch/cycle at various cooling rates ν_{cool} in run 3. | The respective maximum corresponds to the transition temperature $T_{1/2}$. Curves are illustrated as a B-spline function.

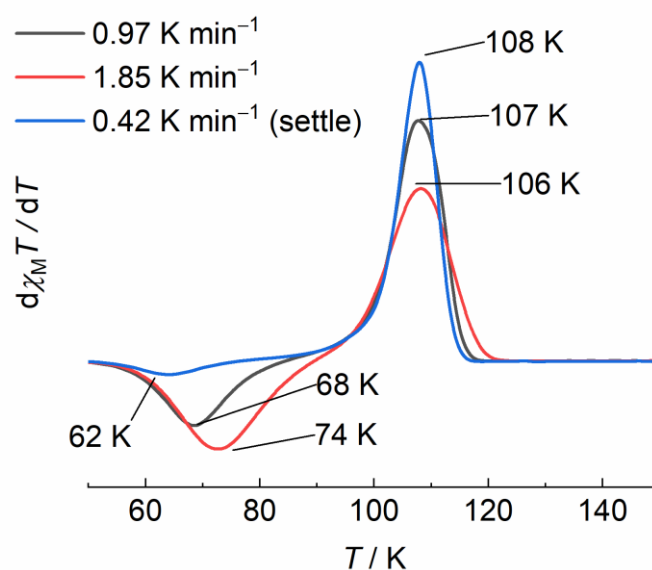


Figure S3.32 | First derivatives of $\chi_M T$ data in the heating branch/cycle at various cooling rates ν_{cool} in run 3. | The respective maximum/minimum corresponds to the transition temperature $T_{1/2}$. Curves are illustrated as a B-spline function.

e. Run 4

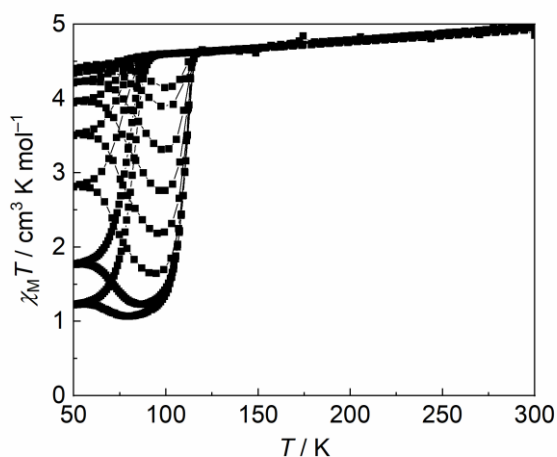


Figure S3.33 | Plot of $\chi_M T$ vs. T over the entire temperature range $T = 300\text{--}50\text{ K}$ with different scan rates $\nu_{\downarrow\uparrow}$ for compound **FeB** in run 4. | Line is guidance for the eye. The explicit specification of respective scan rates is given in Figure S3.34.

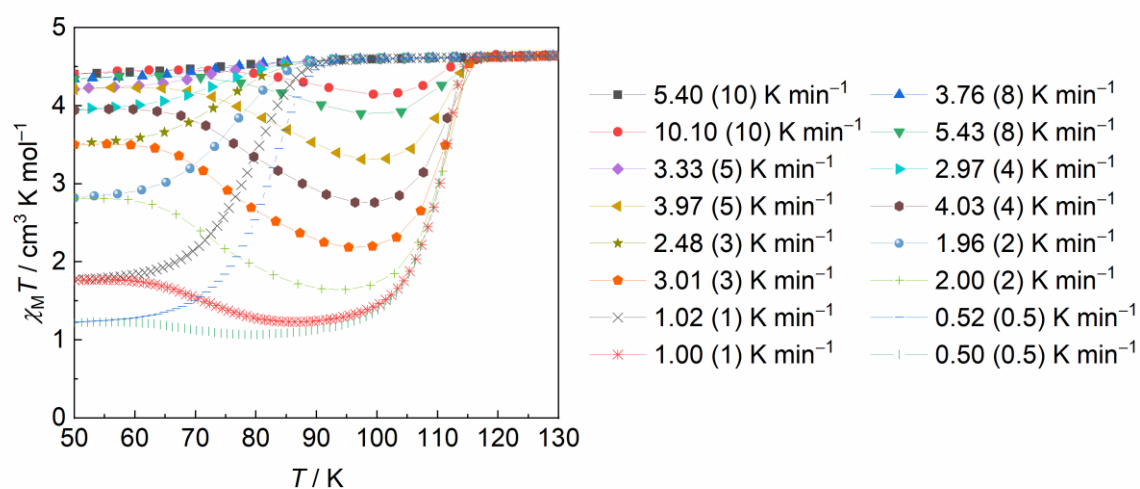


Figure S3.34 | Plot of $\chi_M T$ vs. T between $130\text{--}50\text{ K}$ with different scan rates $\nu_{\downarrow\uparrow}^{\text{real}}$ for compound **FeB** in run 4. Line is guidance for the eye. Nominal scan rates are quoted in brackets.

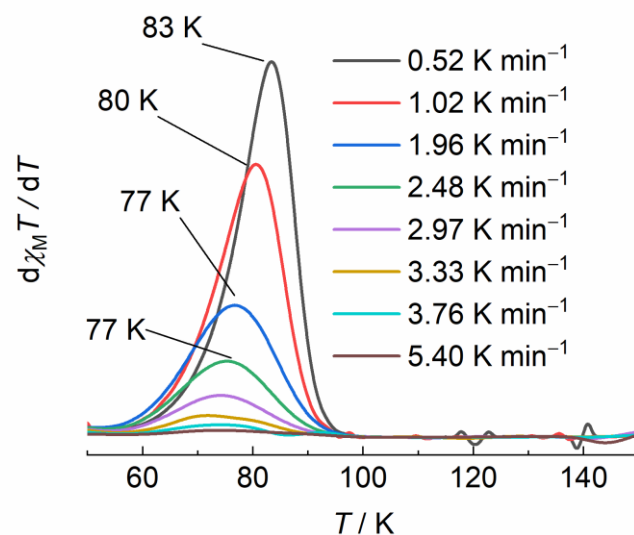


Figure S3.35 | First derivatives of the $\chi_M T$ data in the cooling branch/cycle at various cooling rates ν_{\downarrow} in run 4. The respective maximum corresponds to the transition temperature $T_{\frac{1}{2}}$. Curves are illustrated as a B-spline function.

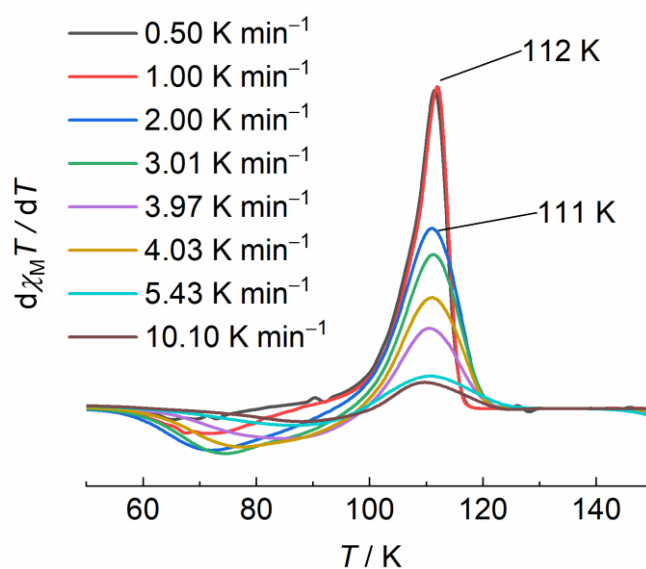


Figure S3.36 | First derivatives of the $\chi_M T$ data in the heating branch/cycle at various cooling rates ν_{\downarrow} in run 4. The respective maximum/minimum corresponds to the transition temperature $T_{\frac{1}{2}}$. Curves are illustrated as a B-spline function.

f. Run 5

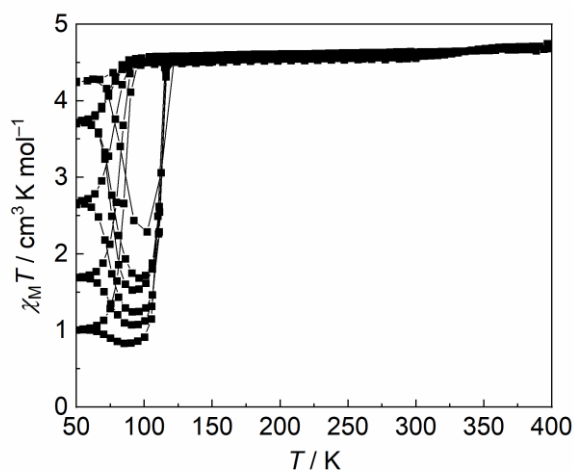


Figure S3.37 | Plot of $\chi_M T$ vs. T over the entire temperature range $T = 300\text{--}50\text{ K}$ with different scan rates $\nu_{\downarrow\uparrow}$ for compound **FeB** in run 5. | Line is guidance for the eye. The explicit specification of respective scan rates is given in Figure S3.38.

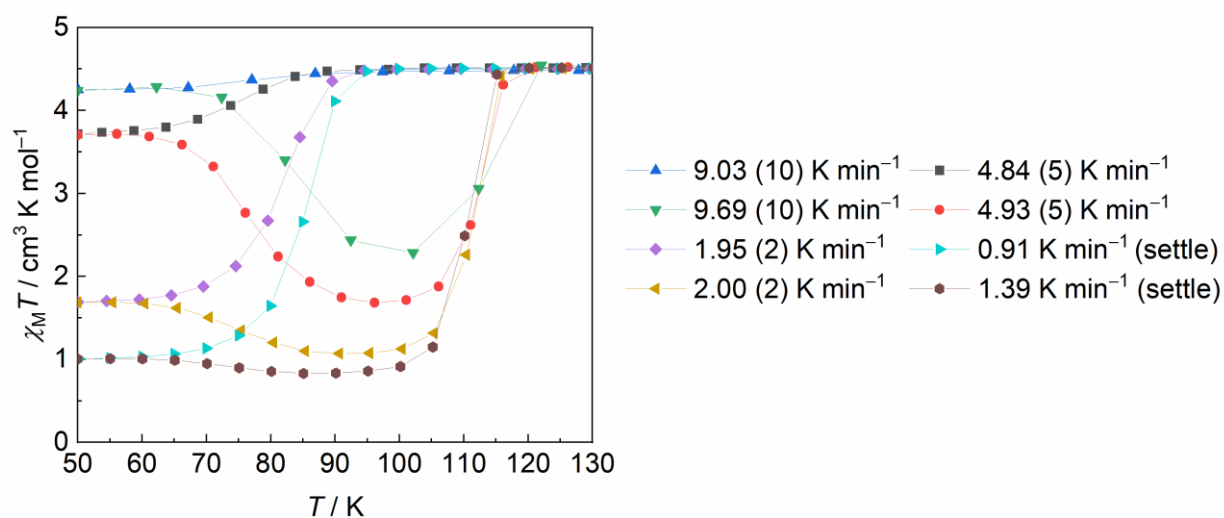


Figure S3.38 | Plot of $\chi_M T$ vs. T between $T = 130\text{--}50\text{ K}$ with different scan rates $\nu_{\downarrow\uparrow}^{\text{real}}$ for compound **FeB** in run 5. Line is guidance for the eye. Nominal scan rates are quoted in brackets.

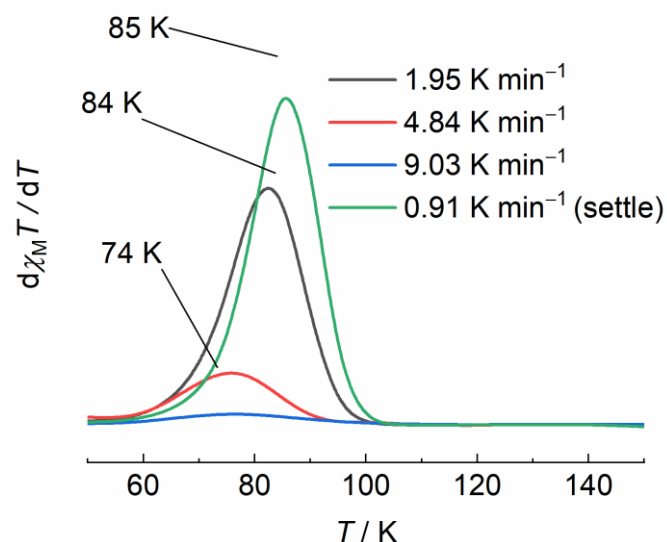


Figure S3.39 | First derivatives of $\chi_M T$ data in the cooling branch/cycle at various cooling rates ν_{\downarrow} in run 5. | The respective maximum corresponds to the transition temperature $T_{\frac{1}{2}}$. Curves are illustrated as a B-spline function.

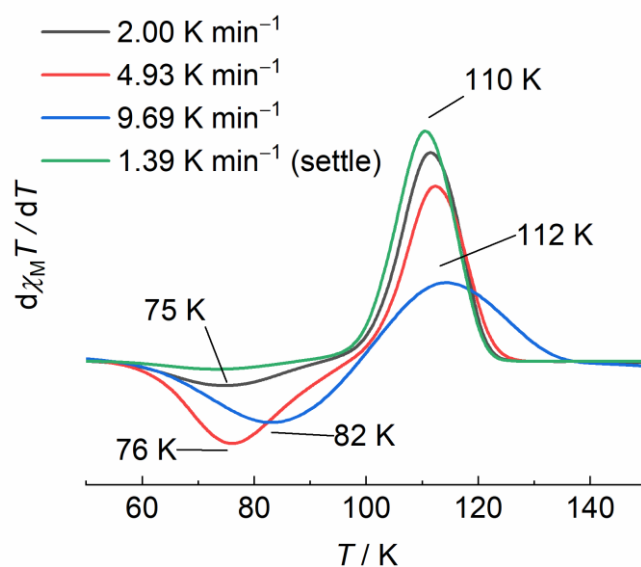


Figure S3.40 | First derivatives of $\chi_M T$ data in the heating branch/cycle at various cooling rates ν_{\downarrow} in run 5. | The respective maximum/minimum corresponds to the transition temperature $T_{\frac{1}{2}}$. Curves are illustrated as a B-spline function.

Table S3.8 | Selected magnetic data of compound **FeB** from different runs (*cf.* Figure 3.6 and 3.7 in the manuscript).

Nominal scan rate $\nu_{\downarrow\uparrow}$	$\chi_{\text{M}}T$ ($T = 50$ K)	$\chi_{\text{M}}T$ (minimum) ^[a]	$T_{\frac{1}{2}}$ ^[b]	Hysteresis width
10	4.40	4.18	n.a.	n.a.
8	4.39	4.02	n.a.	n.a.
5	4.32	3.31	n.a.	n.a.
4	4.20	2.86	$\downarrow 73$ $\uparrow 111$	38
3	3.96	2.33	$\downarrow 73$ $\uparrow 111$	38
2	3.43	1.65	$\downarrow 74$ $\uparrow 106$	32
1	2.32	1.27	$\downarrow 76$ $\uparrow 109$	33
0.5	1.33	1.15	$\downarrow 78$ $\uparrow 108$	30
Settle mode	1.00	1.04	$\downarrow 77$ $\uparrow 108$	31
Quasi-static hysteresis	n.a.	n.a.	n.a.	30 ^[c]
Hidden hysteresis	n.a.	n.a.	n.a.	43 ^[d]
K min^{-1}	$\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	K	K

[a] Lowest $\chi_{\text{M}}T$ values were taken from the heating branch.

[b] Transition temperatures $T_{\frac{1}{2}}$ were obtained from the respective first derivatives.

[c] Quasi-static hysteresis was estimated from the isothermal relaxation data.

[d] Hidden hysteresis was estimated from the TIESST-related relaxation curve and heating branch.

g. Relaxation Dynamics

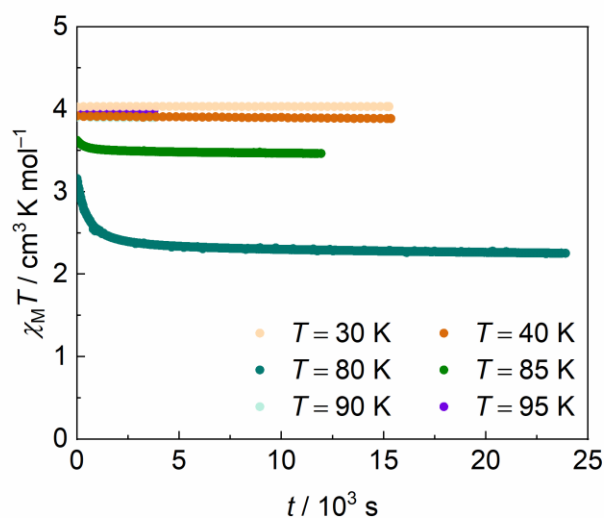


Figure S3.41 | Isothermal dynamics of compound **FeB** as a plot of $\chi_M T$ vs. t at $T = 30, 40, 80, 85, 90, 95$ K. | Please note the overlap of the corresponding graphs at $T = 30, 40, 90, 95$ K, clearly indicating the existence of the HS_(TR) state at these temperatures. | All the temperatures shown here and in Figure S3.42 were adjusted by fast cooling. The MPMS system has a finite time demand of temperature stabilisation, therefore some values of $\chi_M T(t = 0)$ are already lower than would be expected due to fast HS \rightarrow LS relaxation.

Table S3.9 | Data extracted from isothermal relaxations for ARRHENIUS plot. | The transition of the metastable HS state to the LS state is a highly cooperativity-driven process in compound **FeB**, evidenced by the strong deviation of the relaxation curves from single-exponential (as would be expected for systems with diluted SCO-active centres). The curves rather reflect a sigmoidal shape which arises from the self-accelerating process of the SCO.^[15,16]

T	k_{HL} (slope) ^[a]	error	T^{-1}	$\ln k_{HL}$	error ^[b]	R^2
50	-6.586E-6	4.54E-8	0.02	-11.93056	-0.00689	0.92557
52	-1.417E-5	2.464E-7	0.01923	-11.16438	-0.01739	0.98247
54	-4.239E-5	8.407E-7	0.01852	-10.0686	-0.01983	0.98987
56	-1.025E-4	2.816E-7	0.01786	-9.18565	-0.00275	0.98512
58	-1.525E-4	2.883E-6	0.01724	-8.78835	-0.0189	0.99862
60	-3.32E-4	7.706E-6	0.01667	-8.01038	-0.02321	0.99892
65	-0.00212	4.78E-5	0.01538	-6.15634	-0.02255	0.99898
70	-0.00321	2.15334E-5	0.01429	-5.74148	-0.00671	0.99991
75	-0.00231	4.1554E-5	0.01333	-6.07051	-0.01799	0.99935
30	n.a.	n.a.	0.03333	n.a.	n.a.	n.a.
40	n.a.	n.a.	0.025	n.a.	n.a.	n.a.
K	s ⁻¹		K ⁻¹			

[a] The constants k_{HL} were determined by estimating the regime where the onset of the HS \rightarrow LS relaxation appears to be linear (*cf.* logarithmic plot in Figure S3.42a).

[b] Error is derived from linear propagation of uncertainty.

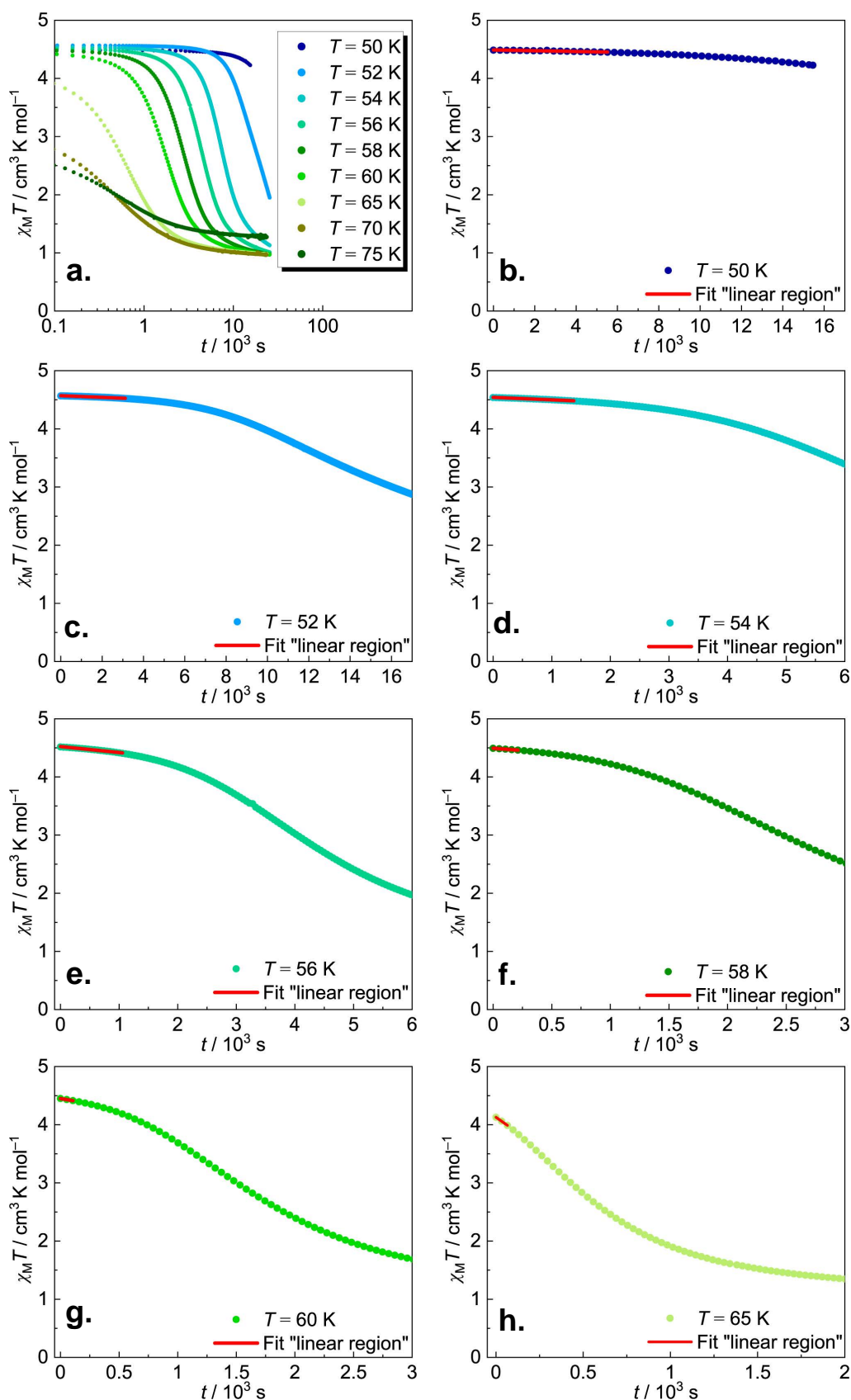


Figure S3.42 | Isothermal dynamics plotted as $\chi_M T$ vs. t for compound FeB. | a. Logarithmic-scaled time-dependent evolution of HS_(TR) → LS relaxation at constant temperatures. **| b.–h.** Time-dependent evolution of the HS_(TR) → LS relaxation $T = 50, 52, 54, 56, 58, 60, 65, 70, 75 \text{ K}$ and linear fitting data for $k_{HL}(T)$, drawn in red.

3.8.8 ^{57}Fe MÖSSBAUER Spectroscopy

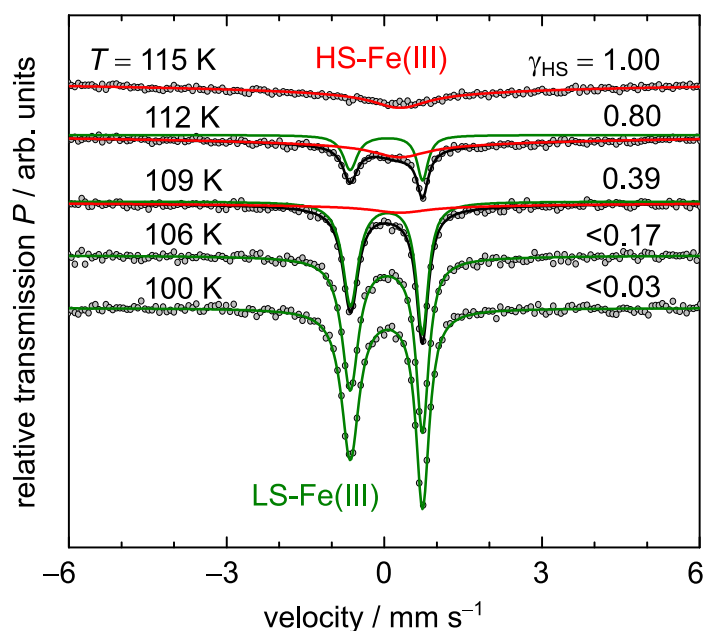


Figure S3.43 | Zero-field MÖSSBAUER spectra of compound **FeB**, recorded at $T = 100, 106, 109, 112$ and 115 K after a sequence of temperature steps: *i.e.*, (i) fast cooling to $T = 4$ K (with a cooling rate $v_{\downarrow} > 10$ K min $^{-1}$), (ii) warming to $T = 90$ K, (iii) cooling back to $T = 4$ K. | The spectrum of the relaxed LS state, after this sequence, at $T = 4$ K is shown in Figure S3.50. | Additional spectra (not shown) were recorded after subsequent warming to $T = 20, 40, 60$ and 80 K (*cf.* Table S3.10). | Symbols: Experimental data. Lines: Fit with the BLUME-TJON relaxation model.^[17] | The parameters of the fit at a given temperature are summarised in Table S3.10. | The displayed data recorded at $T = 100$ and 106 K were fitted with a single-site analysis (γ_{HS} was estimated at these temperatures in a second step with an independently performed two-component fit, accounting for a possible HS fraction and by assuming that the parameters of the HS fraction are similar to those obtained at $T = 150$ K; *cf.* Table S3.10 and Table S3.12). | The displayed data recorded at $T = 109$ and 112 K were analysed with two components, which are attributed to the LS (green) and HS states (red) of compound **FeB**, reflecting the SCO transition at these temperatures. | The black lines represent the superposition of the given LS and HS subspectra. The spectrum at $T = 115$ K shows no contribution of a LS state and was therefore fitted with a single ^{57}Fe site.

Table S3.10 | Zero-field MÖSSBAUER parameters of compound **FeB**, determined with a fit based on the BLUME-TJON relaxation model.^[17] | The isomer shift δ is specified relative to metallic iron at room temperature but was not corrected for the second-order Doppler shift. Γ denotes the half (LORENTZIAN) line widths at half maximum (HWHM), ΔE_Q the quadrupole splitting and ν_c the fluctuation rate of the local magnetic hyperfine field B_{hf} of the components (subspectra) used in the fit. | The parameters δ , ΔE_Q , B_{hf} , Γ_{HWHM} , ν_c (LS) and $\nu_c B_{hf}^{-1}$ (LS) were determined with a single-site analysis; the values of γ_{HS} were separately determined with a two-component model. The parameters of the HS subspectrum were taken from the $T = 150$ K measurement (Table S3.12) and were fixed in the fit (*cf.* values at $T = 115$ or 125 K in the present Table S3.10).

T	δ	ΔE_Q	B_{hf}	Γ_{HWHM}	ν_c (LS)	$\nu_c B_{hf}^{-1}$ (LS)	$\gamma_{HS}^{[b]}$	ν_c (HS)
20 [a]	0.158(14)	−1.48(3)	18.6*	0.188(11)	10.1(8)	0.54(4)	<12	5.9*
40	0.166(23)	−1.46(4)	18.6*	0.210(14)	7.1(6)	0.38(3)	<9	5.9*
60	0.169(11)	−1.41(2)	18.6*	0.165(9)	13(1)	0.70(5)	<10	5.9*
80	0.169(5)	−1.38(1)	18.6*	0.142(6)	33(3)	1.77(16)	<1	5.9*
100	0.162(4)	−1.37(1)	18.6*	0.140(6)	72(11)	3.87(59)	<3	5.9*
103	0.163(3)	−1.36(1)	18.6*	0.137(4)	73(8)	3.92(43)	<13	5.9*
106	0.161(4)	−1.37(1)	18.6*	0.139(6)	74(12)	3.98(65)	<17	5.9*
109	0.163(4)	−1.36(1)	18.6*	0.128(7)	95(18)	5.11(97)	39	5(2)
112	0.161(8)	−1.37(2)	18.6*	0.115(14)	95(39)	5.11(2.10)	80	6(1)
115	0.55*	0.26*	51*	0.48*	-	-	100	5.7(6)
125	0.55*	0.26*	51*	0.48*	-	-	100	5.7(7)
K	mm s ^{−1}	mm s ^{−1}	T	mm s ^{−1}	mm s ^{−1}	mm s ^{−1} T ^{−1}	%	mm s ^{−1}

[a] Recorded after a sequence of temperature steps: *i. e.*, (i) fast cooling to $T = 4$ K, (ii) warming to $T = 90$ K and (iii) cooling back to $T = 4$ K.

[b] Values of γ_{HS} at $T \leq 106$ K are estimated upper limits, reflecting a large methodical uncertainty caused by the strong relaxation broadening associated with the HS state.

*) Fixed in the fit.

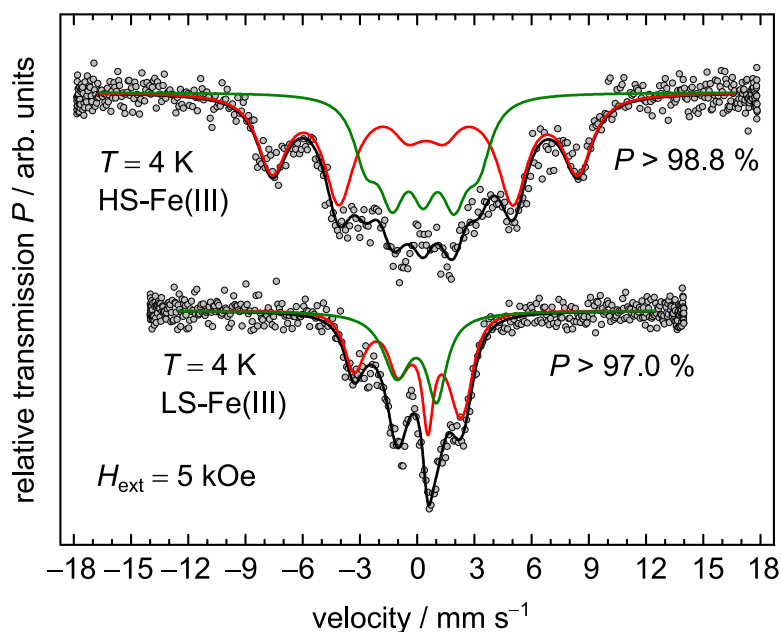


Figure S3.44 | Mössbauer spectra of compound **FeB**, recorded at $T = 4$ K with an applied magnetic field of $H_{\text{ext}} = 5$ kOe. | The upper spectrum was recorded after fast (field-)cooling (with a cooling rate $v_{\downarrow} > 10$ K min^{-1}). | The lower spectrum was recorded after a sequence of temperature steps: *i.e.*, (i) fast (field-)cooling to $T = 4$ K, (ii) (field-)warming to $T = 90$ K and (iii) (field-)cooling back to $T = 4$ K. | Symbols: Experimental data. Lines: Fit with the BLUMENFELD relaxation model.^[17] The parameters of the fit are summarised in Table S3.11. For both measurements, two components (red and green) were used in the fit to account for the data. The black line represents the superposition of these two subspectra, respectively.

Table S3.11 | MÖSSBAUER parameters of the measurements on compound **FeB** with an applied magnetic field of $H_{\text{ext}} = 5$ kOe. | The given parameters were determined with a fit based on the BLUME-TJON relaxation model.^[17] | The isomer shift δ is specified relative to metallic iron at room temperature but was not corrected for the second-order Doppler shift. Γ denotes the half (LORENTZIAN) line widths at half maximum (HWHM), ΔE_Q the quadrupole splitting, ν_c the fluctuation rate of the local magnetic hyperfine field B_{hf} and V the volume fraction (integral intensity) of the components (subspectra) used in the fit. A_2/A_3 describes the relative signal intensities of the second and third absorption line of a magnetic hyperfine (6-line) spectrum.

T	δ	ΔE_Q	B_{hf}	Γ_{HWHM}	ν_c	A_2/A_3	$\nu_c B_{\text{hf}}^{-1}$	V
4 [a]	0.556(54)	−0.05(9)	49.8(7)	0.44(39)	0.5(4)	4*	0.01(1)	59
	0.413(83)	−0.05(11)	19(1)	0.44*	0.4(2)	4*	0.02(1)	41
90	0.208(3)	−1.38(1)	18.6*	0.157(5)	142(33)	2*	7.6(1.8)	100
4 [b]	0.207(4)	−0.95(10)	18.6(3)	0.12*	0.54(7)	2.5(8)	0.029(4)	59
	0.096(7)	−2.09(10)	18.6*	0.57(17)	16(14)	2*	0.86(75)	41
K	mms^{-1}	mms^{-1}	T	mms^{-1}	mms^{-1}		$\text{mms}^{-1}\text{T}^{-1}$	%

[a] Recorded after fast cooling to $T = 4$ K (with a cooling rate $\nu_{\downarrow} > 10$ K min^{−1} to access the HS state).

[b] Recorded after a sequence of temperature steps: *i. e.*, (i) fast cooling to $T = 4$ K, (ii) warming to $T = 90$ K and (iii) cooling back to $T = 4$ K to access the LS state.

*) Fixed in the fit.

Note (#1): The ratio A_2/A_3 in Table S3.11 depends on the angle between the internal magnetic field orientation and the γ -ray direction^[4] and, therefore, it can be used to describe the average alignment of the electronic magnetic moments of a given sample. In case of the trapped HS state, the fit quality is significantly improved when a ratio of $A_2/A_3 = 4$ is used, thus indicating a fully polarised sample (*i. e.*, all electronic magnetic moments are aligned in the direction of the applied magnetic field).

Note (#2): The determined volume fractions V are very similar for the trapped HS and the relaxed LS state, implicating that the presence of the two components in these MÖSSBAUER spectra is caused by a similar origin. Since zero-field splitting is in general not possible for $S = \frac{1}{2}$ systems, the two components with different relative fluctuation rates ($\nu_c B_{\text{hf}}^{-1}$) in the MÖSSBAUER spectrum of the relaxed LS state are suggesting the presence of two (or more) structural slightly different ⁵⁷Fe sites that induce this variation (or distribution) of individual relaxation times. However, in case of the trapped HS state, due to the relatively large line widths even at low temperatures, the identification of all relevant contributions is inherently hampered. Although a fit with two components revealed a good agreement with the experimental data, it cannot safely be ruled out that additional (unresolved) contributions are furthermore present. In particular, the strongly reduced B_{hf} for one of the two identified components in the spectrum of the trapped HS state is indeed implicating that thermally populated $M_s = \pm \frac{3}{2}$ and $\pm \frac{1}{2}$ states could be present. Hence, for the trapped HS state, it can be speculated that presumably a combination of zero-field splitting with thermal population of the Kramers states and structural inhomogeneities causes the occurrence of more than one component in the MÖSSBAUER spectrum at $T = 4$ K.

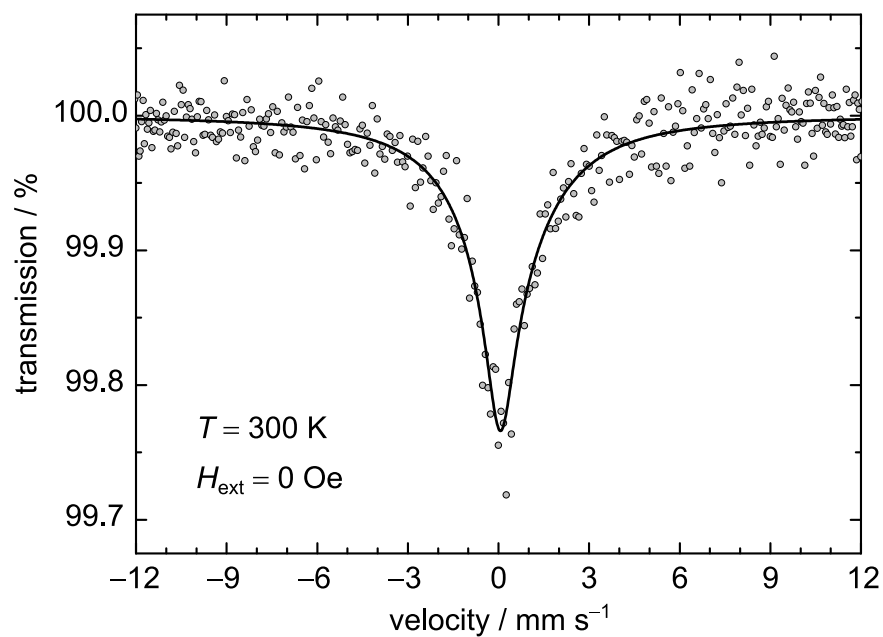


Figure S3.45 | Zero-field MÖSSBAUER spectrum of compound **FeB**, recorded at $T = 300$ K. | Symbols: Experimental data. Line: Fit with the BLUME-TJON relaxation model.^[17] The parameters of the fit are summarised in Table S3.12.

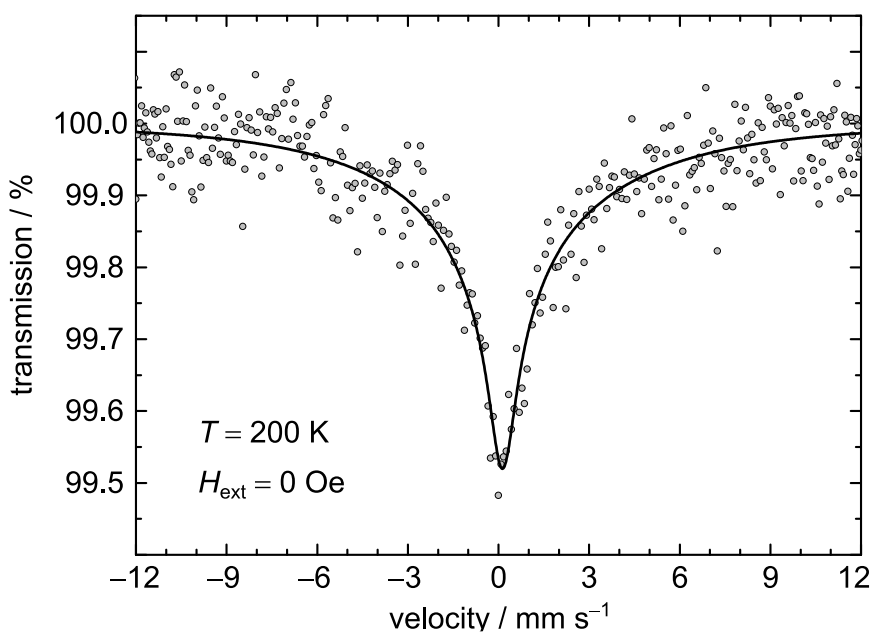


Figure S3.46 | Zero-field MÖSSBAUER spectrum of compound **FeB**, recorded at $T = 200$ K. | Symbols: Experimental data. Line: Fit with the BLUME-TJON relaxation model.^[17] The parameters of the fit are summarised in Table S3.12.

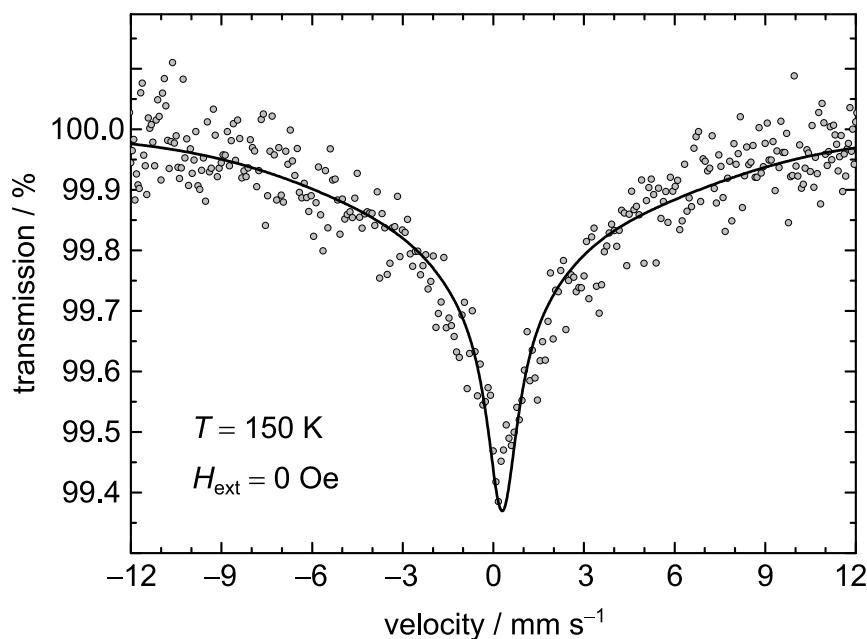


Figure S3.47 | Zero-field MÖSSBAUER spectrum of compound **FeB**, recorded at $T = 150$ K. | Symbols: Experimental data. Line: Fit with the BLUME-TJON relaxation model.^[17] The parameters of the fit are summarised in Table S3.12.

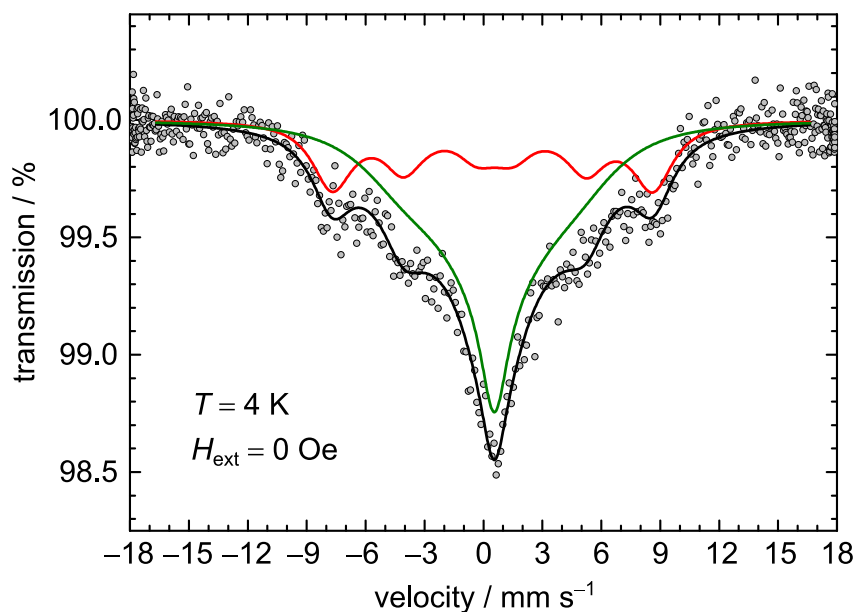


Figure S3.48 | Zero-field MÖSSBAUER spectrum of compound **FeB**, recorded at $T = 4$ K after fast zero-field cooling (with a cooling rate $v_{\downarrow} > 10$ K min⁻¹). | Symbols: Experimental data. Lines: Fit with the BLUME-TJON relaxation model.^[17] The parameters of the fit are summarised in Table S3.12. | In contrast to the measurements at elevated temperatures, two components (red and green) were used in the fit to account for the data. The black line represents the superposition of these two subspectra.

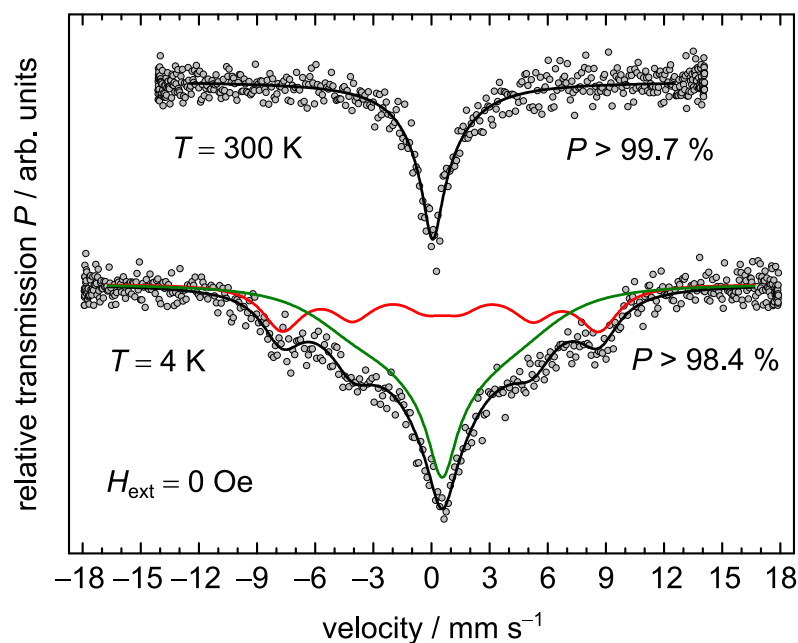


Figure S3.49 | Comparison of the zero-field Mössbauer spectra of compound **FeB**, recorded at $T = 4$ K (after fast zero-field cooling) and $T = 300$ K. | Here, the same data as shown in Figure S3.45 and Figure S3.48 are displayed. | Symbols: Experimental data. Lines: Fit with the BLUME-TJON relaxation model.^[17] The parameters of the fit are summarised in Table S3.12.

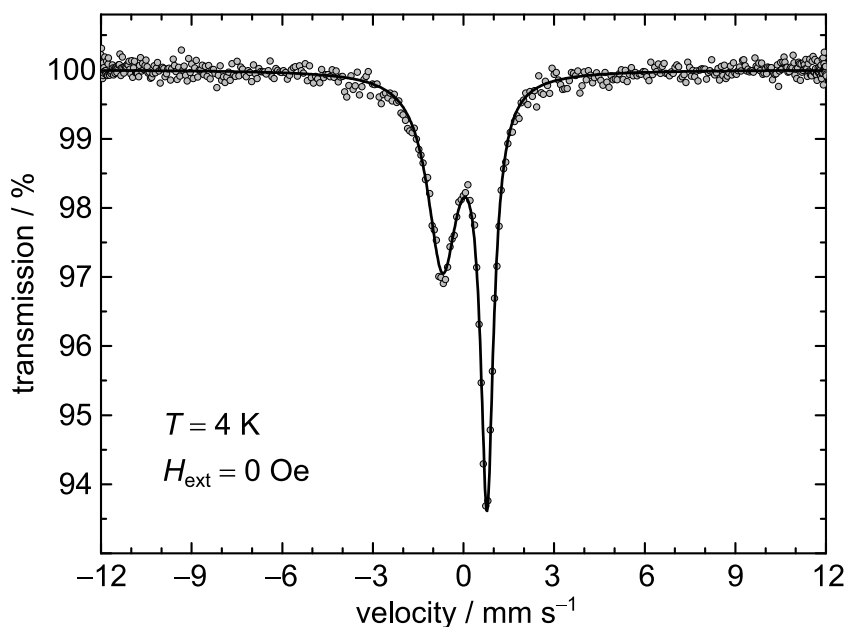


Figure S3.50 | Zero-field Mössbauer spectrum of compound **FeB**, recorded at $T = 4$ K after a sequence of temperature steps: *i. e.*, (i) fast cooling to $T = 4$ K, (ii) warming to $T = 90$ K and (iii) cooling back to $T = 4$ K. | Symbols: Experimental data. Line: Fit with the BLUME-TJON relaxation model.^[17] The parameters of the fit are summarised in Table S3.12.

Table S3.12 | Zero-field MÖSSBAUER parameters of compound **FeB**, determined with a fit based on the BLUME-TJON relaxation model.^[17] | The isomer shift δ is specified relative to metallic iron at room temperature but was not corrected for the second-order Doppler shift. Γ denotes the half (LORENTZIAN) line widths at half maximum (HWHM), ΔE_Q the quadrupole splitting, ν_c the fluctuation rate of the local magnetic hyperfine field B_{hf} and V the volume fraction (integral intensity) of the components (subspectra) used in the fit.

T	δ	ΔE_Q	B_{hf}	Γ_{HWHM}	ν_c	$\nu_c B_{hf}^{-1}$	V
300	0.31(15)	0.26(40)	51*	0.48(12)	21(7)	0.41(14)	100
200	0.38(7)	0.26*	51*	0.48*	10(2)	0.20(4)	100
150	0.55(6)	0.26*	51*	0.48*	5.9(7)	0.12(1)	100
4 ^[a]	0.64(14)	−0.12(26)	51(1)	0.74(59)	0.5(7)	0.01(1)	33
	0.56(16)	−0.22(32)	33(5)	0.74*	2.6(7)	0.08(2)	67
90	0.164(3)	−1.38(1)	18.6*	0.142(5)	52(5)	2.80(27)	100
4 ^[b]	0.163(9)	−1.47(2)	18.6*	0.194(7)	11.2(6)	0.60(3)	100
K	mm s ^{−1}	mm s ^{−1}	T	mm s ^{−1}	mm s ^{−1}	mm s ^{−1} T ^{−1}	%

[a] Recorded after fast cooling to $T = 4$ K (with a cooling rate $\nu_{\downarrow} > 10$ K min^{−1}).

[b] Recorded after a sequence of temperature steps: *i. e.*, (i) fast cooling to $T = 4$ K, (ii) warming to $T = 90$ K and (iii) cooling back to $T = 4$ K.

*) Fixed in the fit.

3.8.9 Further Characterisation

a. Mass Spectra of Compound FeB

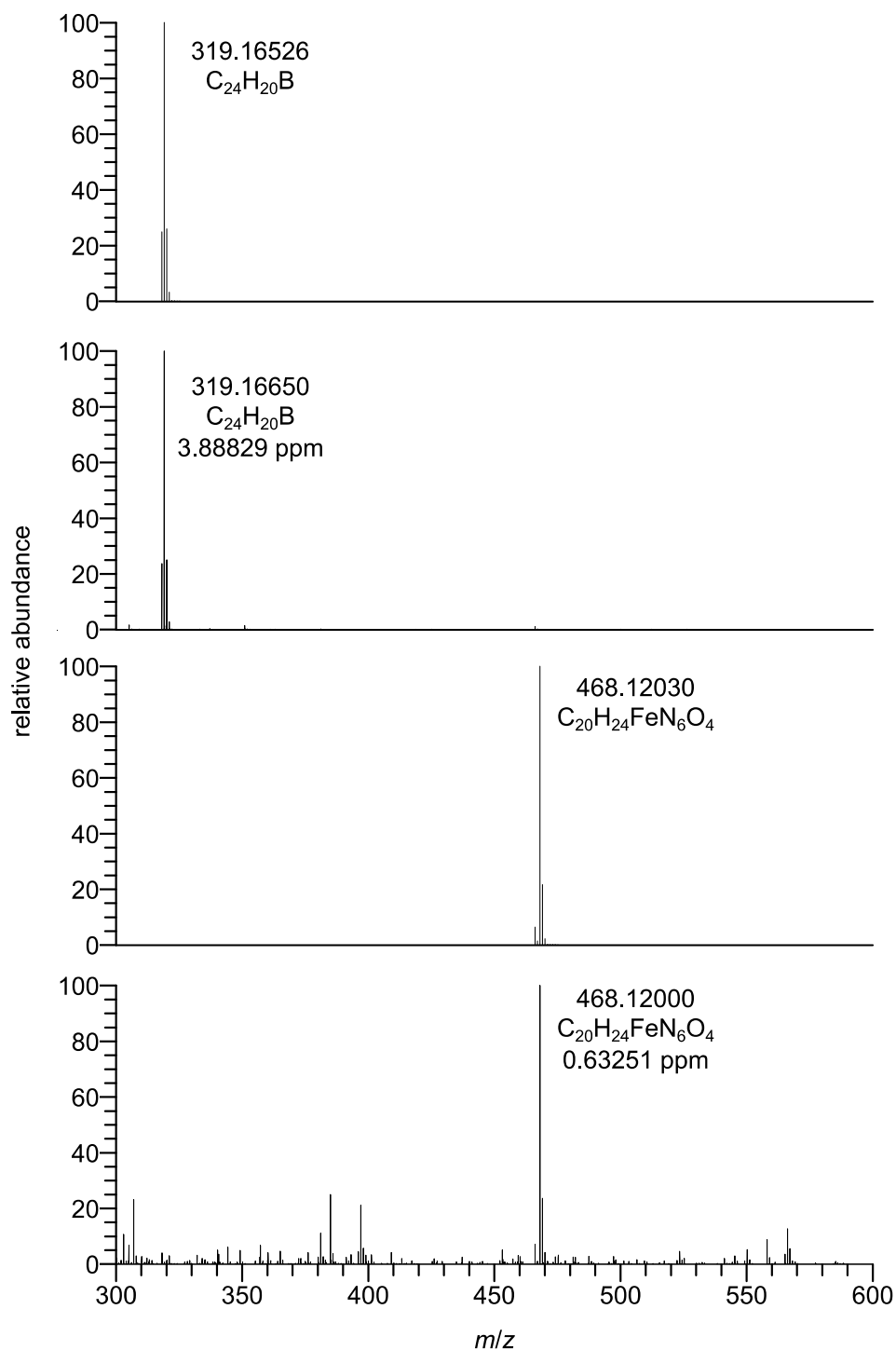


Figure S3.51 | High-resolution mass spectrum of compound **FeB** recorded in the negative (anion, top) and positive (cation, bottom) ESI mode from an acetonitrile/methanol solution.

b. IR Spectrum of Compound FeB

IR spectroscopy was performed at room temperature with a Spectrum One FT-IR spectrometer from PerkinElmer, Inc. with an ATR sampling unit.

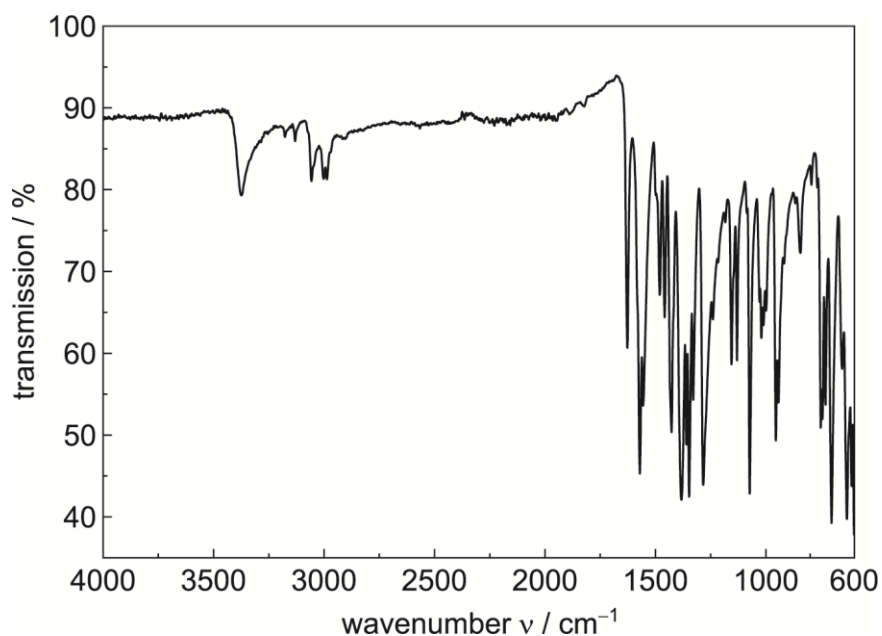
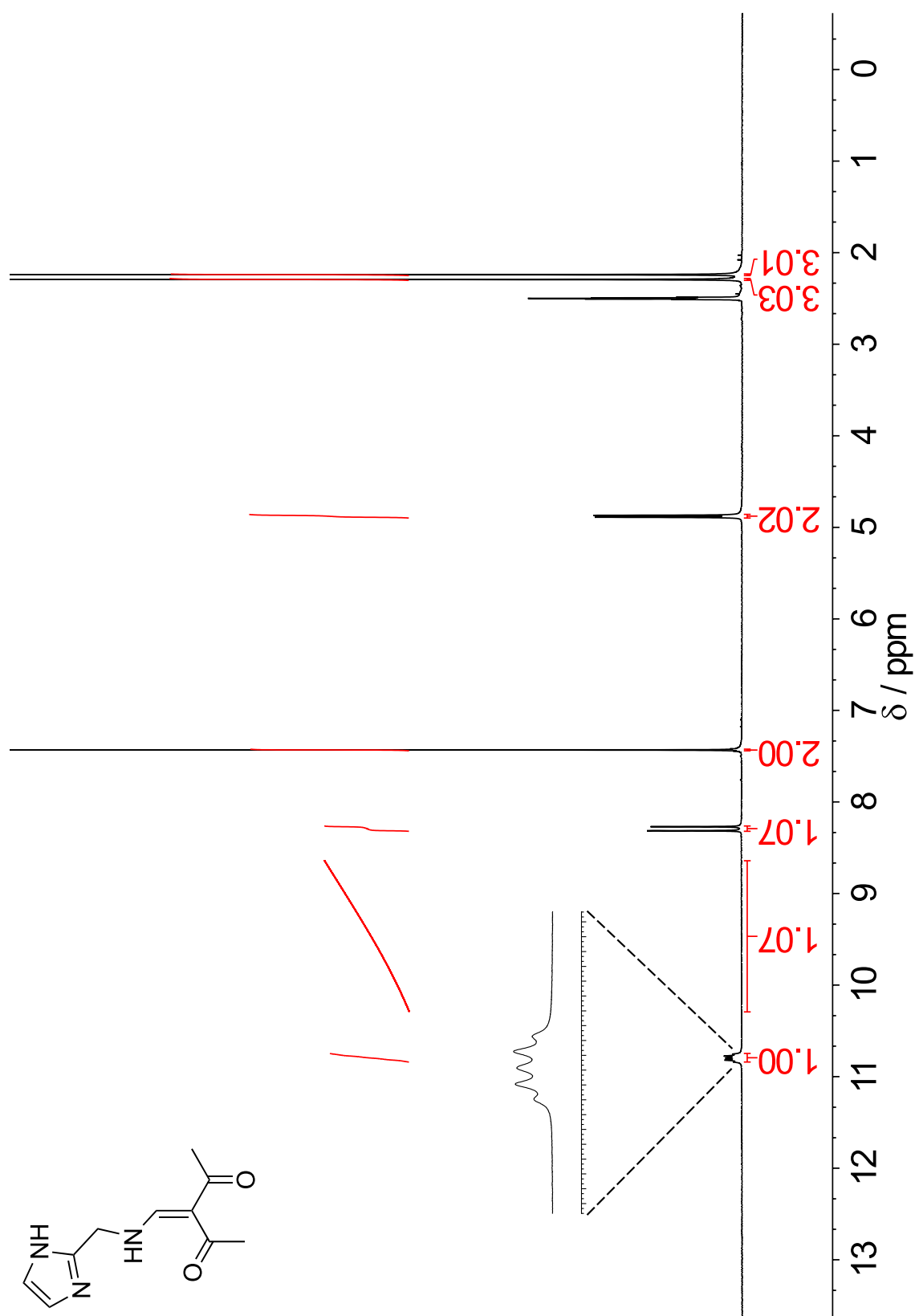


Figure S3.52 | FT-IR (ATR) spectrum of compound **FeB** in the range $\nu = 4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{max}} = 3374, 3177, 3131, 3057, 3002, 2987, 1627, 1571, 1556, 1481, 1458, 1427, 1383, 1348, 1329, 1284, 1156, 1131, 1074, 1021, 955, 943, 844, 752, 730, 703, 655, 634, 612, 602\text{ cm}^{-1}$).

c. ^1H NMR Spectrum of Ligand HLFigure S3.53 | ^1H NMR spectrum of HL recorded in $\text{DMSO}-d_6$ at room temperature and $\omega_0 = 300$ MHz.

3.8.10 Supplementary References

- [1] P. Gülich; Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie I, *Chem. Unserer Zeit* **1970**, 4, 133.
- [2] P. Gülich; Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie II, *Chem. Unserer Zeit* **1971**, 5, 131.
- [3] N. N. Greenwood, T. C. Gibb; *Mössbauer Spectroscopy*. Springer (Dordrecht), 1. Ed. **1971**
- [4] V. I. Goldanskii, R. H. Herber; *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*. Academic Press (New York), 1. Ed. **1968**.
- [5] P. Gülich, E. Bill, A. X. Trautwein; *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer (Berlin, Heidelberg), 1. Ed. **2011**.
- [6] B. Weber; *Coordination Chemistry*. Springer Spektrum (Berlin, Heidelberg), 1. Ed. **2023**.
- [7] L. A. M. Bastiaansen, E. F. Godefroi; 2-Aminomethylimidazole and Imidazole-2-carboxaldehyde: Two Facile Syntheses, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 1603.
- [8] J. M. Lázaro Martínez, P. N. Romasanta, A. K. Chattah, G. Y. Buldain; NMR Characterization of Hydrate and Aldehyde Forms of Imidazole-2-carboxaldehyde and Derivatives, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 3208.
- [9] R. Ketkaew, Y. Tantirungrotechai, P. Harding, G. Chastanet, P. Guionneau, M. Marchivie, D. J. Harding; OctaDist: a tool for calculating distortion parameters in spin crossover and coordination complexes, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 1086.
- [10] M. A. Spackman, D. Jayatilaka; Hirshfeld surface analysis, *CrystEngComm* **2009**, 11, 19.
- [11] P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, M. A. Spackman; *CrystalExplorer*: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals, *J. Appl. Crystallogr.* **2021**, 54, 1006.
- [12] M. A. Halcrow; Structure:function relationships in molecular spin-crossover complexes, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4119.
- [13] M. A. Halcrow; Iron(II) complexes of 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridines—A versatile system for spin-crossover research, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2493.
- [14] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler *et al.*; *Mercury 4.0*: from visualization to analysis, design and prediction, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, 53, 226.

- [15] T. Delgado, A. Tissot, L. Guénée, A. Hauser, F. J. Valverde-Muñoz, M. Seredyuk, J. A. Real, S. Pillet, E.-E. Bendeif, C. Besnard; Very Long-Lived Photogenerated High-Spin Phase of a Multistable Spin-Crossover Molecular Material, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12870.
- [16] A. Hauser; Cooperative effects on the HS→LS relaxation in the [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ spin-crossover system, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *192*, 65.
- [17] M. Blume, J. A. Tjon; Mössbauer Spectra in a Fluctuating Environment, *Phys. Rev.* **1968**, *165*, 446.

4 Remote H/F Tuning of Cooperativity in (NN'O)₂-coordinate Iron(II) Complexes: Dynamic, Hysteretic and Continuous Spin Crossoverⁱ

Andreas Dürrmann,^[1] Gerald Hörner,^[1] and Birgit Weber*^[1]

[1] Main body of experimental work was performed at: Inorganic Chemistry IV, University of Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95447 Bayreuth (Germany)

4.1 Abstract

Iron(II) complexes of meridional coordinating tridentate ligands had served as a very fruitful playground for spin crossover (SCO) research. In this work, we provide a modular synthetic access to new meridional NN'O ligands derived from 8-aminoquinoline which vary the established JÄGER-type planar N₂O₂ motif. Solid-state spin crossover properties of three homoleptic iron(II) complexes **1–3** with the general formula [Fe(L^x)₂] (x denotes the remote substitution of the ligand: CH₃/CH₃ in **HL**¹, CH₃/CF₃ in **HL**² and CF₃/CF₃ in **HL**³) were probed *via* variable temperature single crystal X-ray diffraction, SQUID magnetometry and ⁵⁷Fe MÖSSBAUER spectroscopy. Subtle tuning of their substitution pattern at the outer sphere of the chelate ring translates into qualitatively different SCO profiles. The transition from dynamic SCO for **1** (*T*_{TIESST} = 97 K; *T*_{½↑} = 124 K) to abrupt SCO with hysteresis for **2** (*T*_{½↓} = 132 K; *T*_{½↑} = 137 K) and continuous SCO for **3** (*T*_½ = 280 K) indicates a successive loss of cooperativity, going parallel with the exchange of CH₃ for CF₃ groups. The decrease of cooperativity in SCO can be traced to ever-increasing steric bulk in the crystal, which reflects in locally varied interaction pattern, particularly in fully fluorinated **3**. X-ray analysis revealed an isostructural lattice for **1** and **2** (monoclinic) but lower symmetry for **3** (triclinic) because of peculiarities in the crystal packing.

ⁱ Der Inhalt dieses Kapitels wurde in der englischsprachigen Fachzeitschrift *Crystal Growth & Design* veröffentlicht (doi/10.1021/acs.cgd.2c01287) und wird im Folgenden mit neuer Formatierung reproduziert (*Cryst. Growth Des.* © 2023 American Chemical Society).

4.2 Introduction

The term 'Isomerism' is usually applied to composites (*e.g.*, a molecule) whose components (*e.g.*, atoms) arrange differently in space (*e.g.*, differ in connectivity). Many types of constitutional, stereochemical, conformational or rotational isomerism are rationalized, particularly in Organic Chemistry. Even nowadays, this picture is still to be completed, as can be seen from the recent implementation of *akamptisomerism*, denoting inversion phenomena in macrocyclic systems.^[1] While stereochemical aspects clearly dominate the discussion, electronic isomers which differ solely in their electronic structure are instrumental to the discussion of excited state reactivity and decay. Organic photochemistry is an example, where one molecular scaffold may host competitive singlet and triplet excited states, the reactivity of which is governed by their spin multiplicity.^[2] Shifting the context to 3d metal complexes, in a number of cases the flexible d-shell allows for electron spin isomerism, coined as spin crossover (SCO).

Spin crossover, which is pertinent to the 3d metal series implies the (reversible) transition between two electronic isomers (electromers), the high-spin (HS) and low-spin (LS) states.^[3] Iron(II) (d⁶) complexes offer the most significant magnetic and steric distinction between HS and LS states and therefore dominate the field. The switching from HS (quintet, $S = 2$) to LS (singlet, $S = 0$) and *vice versa* can be induced by external perturbation (*i.e.*, ΔT , Δp , $h\nu$), and is accompanied by a significant change of physical properties. Temperature-dependent X-ray diffraction and magnetochemical methods (*e.g.*, SQUID magnetometer) track the difference in bond lengths of *ca.* 0.2 Å and the pronounced change in magnetic properties, respectively. Both effects are at their greatest measure for iron(II) due to the maximum change in occupation of antibonding orbitals upon SCO.

While the molecular foundation of SCO is well understood, supramolecular aggregation in the solid state places the phenomenon still far from being comprehensible. Spin crossover in the solid state can be affected by many parameters such as crystallinity,^[4] crystal mosaicity,^[5] anion conformation^[6] *etc.* In the end, the spin transition for the very same material may be different if polymorphism occurs.^[7–11] While the quantity and quality of interactions between the SCO active sites, solvent molecules,^[12] and/or anions^[13,14] is certainly key to control the cooperativity among the centers, real *a priori* prediction of the magnetochemical feedback is out of reach.^[15,16] This remains a major challenge in the solid state, albeit ongoing efforts are being made to establish rules *a posteriori* and to develop rational strategies (crystal engineering).^[17,18]

On the other hand, recent studies in the solution phase for different compound series have shown that the spin transition curves can be selectively affected by either solvent tuning,^[19] alkyl chain length^[20] or the HAMMETT parameter.^[21]

In a rare success story, structure: function relationships could be derived which cover two different complex families;^[22] that is, inner-salt [FeL_n(NCS)₂] (L_n: bidentate *N*-donating ligand) complexes as summarized by GUIONNEAU *et al.*^[23] and salt-like [Fe(bpp^{R,Y})₂]²⁺ [bpp = 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine] put forward by HALCROW *et al.*^[24]

Despite extensive studies for almost two decades in our group, mainly in terms of [4+2] coordination, a similarly comprehensive analysis of JÄGER-type ligand systems is hampered by the intrinsic thermal lability of the monodentate axial donors; the molecular factors of SCO in these systems have been recently discussed.^[25] In order to suppress spurious thermal fragmentation, we decided to further extend our ligand family by keeping the fundamental entity (SCHIFF Base-like structure) but changing the donor topology to a *bis*-meridional *NN'O* arrangement. Previous work on this topology indicated SCO in related iron(II) complexes with salophen-derived *NN'O* ligands^[26] and iron(III) complexes of the SCHIFF base-like JÄGER system,^[27] whereas our first studies with iron(II) consistently gave HS complexes.^[28] Those initial studies relied on rather flexible ligand backbones derived from 2-picolylamine. Herein we introduce three more rigid ligand variants from 8-aminoquinoline (8-NH₂qu), which can be considered as the entropically frozen derivative of 2-picolylamine.^[29] As we show in the following, these *NN'O* ligands with quinoline backbone indeed support SCO for iron(II) in the solid state, as set in evidence by means of single crystal X-ray crystallography, SQUID magnetometry and ⁵⁷Fe MÖSSBAUER spectroscopy.

The spin transition behavior of three neutral homoleptic iron(II) complexes **1–3** with 8-NH₂qu moieties is tuned *via* remote substitution of CH₃ for CF₃ groups (*i.e.*, CH₃/CH₃ in **1** vs. CH₃/CF₃ in **2** vs. CF₃/CF₃ in **3**). This H/F tuning gives rise to variable SCO characteristics which cover kinetic SCO for **1**, hysteretic SCO in **2** and gradual SCO in **3**, with an ever-increasing *T*_½ (*T*_½ being the temperature where the HS-to-LS ratio is 1). We assign the different qualities of SCO to noticeable differences in the solid-state packing.

4.3 Experimental Section

a. General Remarks

All chemicals used were commercially available and were used as received. Air-sensitive or inert preparations were carried out under Ar 5.0 atmosphere using common SCHLENK tube and vacuum ($p \approx 10^{-3}$ mbar) techniques. Solvents involved in preparations under inert conditions were purified by standard methods, *i.e.*, methanol was distilled over Mg under Ar prior to use. All other solvents were of purity grade *pro analysi* (*p.a.*) and used without further purification. Glassware was dried at 120 °C overnight prior to use.

Iron(II) acetate,^[30] 3-(methoxymethylidene)pentane-2,4-dione,^[31] (*E/Z*)-1,1,1-trifluoro-3-(methoxymethylidene)pentane-2,4-dione^[32] and 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-3-(isobutoxymethylidene)-pentane-2,4-dione^[33] were prepared following reported procedures.

b. General Preparation of Ligands HL^x (*x* = 1–3)

8-Aminoquinoline (5 mmol) was dissolved in ethanol (20 mL) to yield a reddish, fluorescent solution. To this solution was added dropwise the corresponding keto-enol ether (8 mmol) which caused a color change to yellow. The mixture was heated under reflux conditions for 1 h. Yellow solid material began to precipitate on cooling to room temperature. After storage at +8 °C overnight the solid was isolated by filtration (BÜCHNER funnel), washed with precooled ethanol, followed by pentane (alternatively diethyl ether), and was dried on air.

HL¹. Yield: 1.21 g (254.29 g mol⁻¹, 95%), yellow crystallites. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ = 13.63 (1H, d, J = 13.3 Hz, NH), 9.00 (1H, dd, J_1 = 1.6 Hz, J_2 = 4.2 Hz, CH_{qu}), 8.71 (1H, d, J = 13.3 Hz, CH_{ene}), 8.45 (1H, dd, J_1 = 1.6 Hz, J_2 = 8.3 Hz, CH_{qu}), 8.12 (1H, m, CH_{qu}), 7.68 (2H, m, CH_{qu}), 2.46 (3H, s, CH_{Me}), 2.44 (3H, s, CH_{Me}) ppm. Elemental analysis (calculated, found for C₁₅H₁₄N₂O₂, %): C (70.85, 70.51), H (5.55, 5.26), N (11.02, 10.96).

HL². Yield: 1.33 g (308.26 g mol⁻¹, 86%), pale yellow powder. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K; doubled signal set in a 2:1 ratio due to (*E*)/(*Z*) isomerism) δ = 14.16 (1H, d, *J* = 13.5 Hz, NH_a), 13.28 (1H, d, *J* = 14.2 Hz, NH_b), 9.05 (2H, m, CH_{qu,a+b}), 8.99 (1H, d, *J* = 14.2 Hz, CH_{ene,b}), 8.65 (1H, d, *J* = 13.5 Hz, CH_{ene,a}), 8.52 (2H, dd, *J*₁ = 1.6 Hz, *J*₂ = 8.4 Hz, CH_{qu,a+b}), 8.29 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, CH_{ene,b}), 7.94 (3H, m, CH_{qu,a+b}), 7.74 (4H, m, CH_{qu,a+b}), 2.53 (3H, s, CH_{Me,b}), 2.52 (3H, s, CH_{Me,a}) ppm. Elemental analysis (calculated, found for C₁₅H₁₁F₃N₂O₂, %): C (58.45, 58.38), H (3.60, 3.44), N (9.09, 9.03).

HL³. Yield: 1.42 g (362.23 g mol⁻¹, 78%), yellow crystallites. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K) δ = 13.59 (1H, d, *J* = 14.4 Hz, NH), 9.09 (1H, dd, *J*₁ = 1.3 Hz, *J*₂ = 4.1 Hz, CH_{qu}), 8.91 (1H, d, *J* = 14.4 Hz, CH_{ene}), 8.56 (1H, dd, *J*₁ = 1.3 Hz, *J*₂ = 8.3 Hz, CH_{qu}), 8.10 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, CH_{qu}), 8.03 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, CH_{qu}), 7.77 (2H, m, CH_{qu}) ppm. Elemental analysis (calculated, found for C₁₅H₈F₆N₂O₂, %): C (49.74, 50.09), H (2.23, 2.17), N (7.73, 7.81).

c. General Preparation of Complexes [Fe(L^x)₂]

(*x* = 1–3); in the manuscript, the corresponding notation of **1–3** is used for complexes. Iron(II) acetate (0.6 mmol) and the respective ligand (1 mmol) were mixed in methanol (20 mL) and heated for 1 h under reflux conditions under an argon atmosphere. The color changed to green (**1**, **2**) or blue (**3**) upon addition of solvent and became even more intense during heating, accompanied by the formation of intensely colored solid. Once cooled down to room temperature, the mixture was stored at –30 °C overnight. The solid was isolated by filtration (P3 frit or BÜCHNER funnel), washed with methanol, followed by diethyl ether, and was dried *in vacuo*. While the synthesis requires handling under inert atmosphere, the isolation can be performed under ambient conditions. Inert atmosphere is still recommended for prolonged storage.

[Fe(L¹)₂] (1). Yield: 0.225 g (562.41 g mol⁻¹, 80%), dark green powder. Elemental analysis (calculated, found for C₃₀H₂₆FeN₄O₄, %): C (64.07, 63.79), H (4.66, 4.46), N (9.96, 9.97).

[Fe(L²)₂] (2). Yield: 0.268 g (670.35 g mol⁻¹, 80%), deep green powder. Elemental analysis (calculated, found for C₃₀H₂₀F₆FeN₄O₄, %): C (53.75, 53.77), H (3.01, 2.96), N (8.36, 8.37).

[Fe(L³)₂] (3). Yield: 0.255 g (778.29 g mol⁻¹, 66%), deep blue powder. Elemental analysis (calculated, found for C₃₀H₁₄F₁₂FeN₄O₄, %): C (46.30, 46.10), H (1.81, 1.80), N (7.20, 7.14).

d. SQUID Magnetometry

Magnetic measurements were conducted on a SQUID magnetometer MPMS-XL5 from Quantum Design, Inc. working in the reciprocating sample option (RSO), with calibration against an internal Pd standard. Randomly distributed polycrystalline material was weighed into a gelatine capsule held in a conventional plastic straw. The raw data were corrected for the diamagnetic part of the sample holder. Diamagnetic contributions^[34] χ_D of the ligand and metal ion were approximated as molecular weight $M \times 0.5 \cdot 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1}$. Measurements were carried out at an applied field of 5 kOe in the range from 400 to 2 K in either sweep or settle mode. The MultiVu application served as graphical interface to the magnetic properties measurement system (MPMS).^[35] Data evaluation was accomplished with Origin.

e. Single Crystal X-ray Diffraction

X-ray structure analyses were performed on a Stoe StadiVari diffractometer, equipped with a graphite-monochromated Mo- K_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) radiation source and a low-temperature unit from Oxford Cryosystems Ltd. A suitable single crystal was embedded in inert perfluorinated oil (Fomblin® YR-1800) and mounted on a nylon loop before collecting data at the given temperature. Data were corrected for LORENTZ and polarization effects; a spherical absorption correction was applied. The structures were solved by direct methods (SHELXT 2014/5)^[36] and refined by full-matrix least-squares procedures on F^2 with SHELXL 2018/3,^[37,38] interfaced by WinGX.^[39] All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. N-bonded hydrogen atoms were refined with free N–H distance; all other hydrogen atoms were calculated in idealized positions with fixed displacement parameters during refinement. Reflections that were either seriously affected by the beam stop or reflections that showed systematic errors were omitted from the final refinement. Two fluorine atoms and one carbonyl group in the structures of **3** recorded at 350, 320 and 290 K were found to be disordered. A suitable disorder modelling was applied, and the atoms split in two parts. The occupancy of each part was refined freely and anisotropically ($T = 350 \text{ K}$: F1A/B, F2A/B, O4A/B: 29.1(3)%/70.9(3)%; $T = 320 \text{ K}$: F10A/B, F11A/B, O2A/B: 27.5(4)%/72.5(4)%; $T = 290 \text{ K}$: F2A/B, F3A/B, O4A/B:

63.3(5)%/36.7(5)%). Mercury^[40] was used for structure illustrations/graphical output and Platon^[41] for computing structural data. Octahedral distortion parameters were calculated using OctaDist.^[42]

f. Powder Diffraction

Powder X-ray diffraction was performed at room temperature in transmission geometry on a Stoe Stadi P diffractometer, equipped with a Ge-monochromated Cu-K α_1 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) radiation source and Mythen 1K detector. Polycrystalline material was ground thoroughly with an agate mortar/pestle and transferred into a glass capillary (0.5 mm \varnothing).

g. MÖSSBAUER Spectroscopy

Polycrystalline material was filled in a PEEK container and, if appropriate, PTFE-made disks were used to ensure homogenous distribution of the sample within the containment. The sample holder was mounted on a copper block which was inserted into a static exchange style cryostat from CRYO Industries of America, Inc. connected to a temperature controller from Lake Shore Cryotronics, Inc. (Model 325). Spectra were recorded in transmission geometry in constant acceleration mode on a commercial MÖSSBAUER spectrometer from WissEL (Wissenschaftliche Elektronik GmbH), equipped with a ⁵⁷Co(Rh) source having a nominal activity of 50 mCi and 10 mm active window (sealed by Be) that is stored at room temperature (manufactured from Ritverc JSC). Incoming signals were detected with a proportional counter and cached in a multi-channel analyzer (CMCA-550, operating in 512 channels), that transferred counts to the Wissoft 2003^[43] interface on a computer. Isomer shifts are reported relative to α -Fe foil at 298 K (without correction in terms of second-order DOPPLER shift). Suitable fit models could be obtained with the Recoil software package.^[44]

h. NMR Spectroscopy

¹H NMR spectra were recorded at 298 K with an Avance III HD NMR spectrometer from Bruker working at 500 MHz. The chemical shift δ in parts per million (ppm) is referenced to the residual solvent peak (2.50 ppm for DMSO). Coupling constants *J* are reported to the nearest 0.1 Hz. Data were analyzed using MestReNova software package.

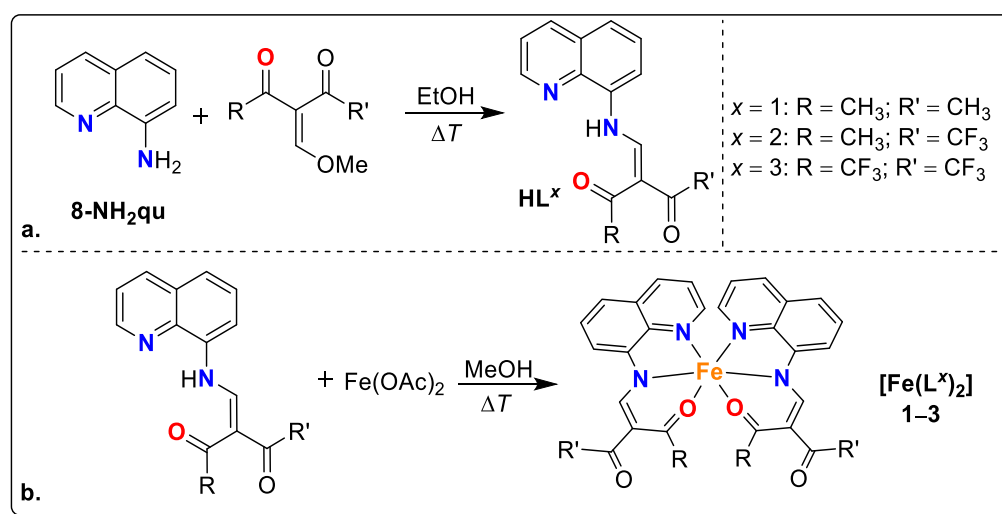
i. Elemental Analysis

Analyses of elemental composition were conducted on a UNICUBE from Elementar Analysensysteme GmbH, using sulfanilamide as internal standard. Samples (about 2 mg each) were weighed in a small tin boat and the arithmetic mean of at least two measurements is reported.

4.4 Results and Discussion

4.4.1 Synthetic Aspects

The tridentate ligands **HL^x** ($x = 1-3$) were obtained as yellow solids *via* condensation of commercially available 8-aminoquinoline (8-NH₂qu) and the respective keto-enol ether in yields ranging from 78–95 % (Scheme 4.1a).



Scheme 4.1 | a. Synthetic pathway towards the ligands. | b. Preparation of coordination compounds.

The keto-enol ethers were prepared by reacting the corresponding 1,3-dicarbonyl in the presence of acetic anhydride and trimethyl orthoformate at 120 °C, adopting procedures initially published by L. CLAISEN.^[45] Albeit these rather drastic conditions give reasonable yields up to 65 %, in the case of hexafluoroacetylacetone as reactant only a tar-like residue was left in the distillation flask. As in this case direct use of the 1,3-dicarbonyl was no valid procedure, the third keto-enol ether was received from trifluoroacetic anhydride.^[33] Treatment of two equivalents **HL^x** ($x = 1-3$) with one equivalent iron(II) acetate in methanol resulted in formation of intensely colored complexes of the composition **[Fe(L^x)₂] (1-3)** (Scheme 4.1b) in good yields up to 80 %. Although the reaction takes already place at room temperature, reflux conditions are applied to ensure complete conversion. Elemental analyses confirm the purity of the as-received solids as solvent-free formulations.

4.4.2 Solid-state SQUID Magnetometry

Magnetic susceptibility data were recorded on polycrystalline, powdered samples of **1–3**. Consistently, the values of $\chi_{\text{M}}T = 3.57$ and $3.44 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ recorded of **1** and **2** at room temperature are typical for iron(II) in the HS state.^[26,28] For **3**, the respective value is significantly smaller ($\chi_{\text{M}}T = 2.78 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). As could be confirmed by ⁵⁷Fe MÖSSBAUER spectroscopy and single crystal X-ray diffraction, this deviation is due to a remaining LS fraction at 298 K; indeed, all three techniques suggest that pure HS-**3** will be accessible at $T \approx 400 \text{ K}$ ($\chi_{\text{M}}T = 3.37 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). For all complexes a complete SCO profile could be covered in the solid state. As a matter of fact, the transition temperature $T_{1/2}$ and the appearance of the spin transition curve vary drastically with the amount of CF₃ groups at the ligand periphery. Gradual but rather steep SCO pertains for **3** with full CF₃/CF₃ substitution. Abrupt-hysteretic SCO takes place in **2** with mixed CH₃/CF₃ substitution. Finally, kinetic SCO with slow dynamics is observed for **1** with full CH₃/CH₃ substitution (Figure 4.1).

3 is already in the thermal SCO window at 300 K with $T_{1/2}$ close to room temperature (280 K). On lowering the temperature, the iron(II) centers undergo a gradual but steep [HS→LS] transition over the course of $\Delta T = 50 \text{ K}$ (Figure 4.1d). Completeness pertains below 250 K, where $\chi_{\text{M}}T$ drops only marginally from $0.16 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ to $0.03 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ at 50 K. All these changes are reversible.

Reversibility across iterative thermal cycles applies for **1** and **2** as well. However, replacement of CF₃ groups by CH₃ results in a significant decrease of the transition temperatures to $T_{1/2} \approx 100 \text{ K}$ and to $T_{1/2} \approx 135 \text{ K}$, for **1** and **2**, respectively.

Importantly, the change of substitution pattern from **3** to **2** renders the SCO hysteretic (Figure 4.1c). Upon cooling, **2** stays in the HS state down to 134 K ($3.32 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) but a sudden conversion to the LS state occurs at 130 K ($0.07 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Upon re-heating from $T = 50 \text{ K}$, the slope of $\chi_{\text{M}}T$ is close to zero up to $T = 136 \text{ K}$, whereupon $\chi_{\text{M}}T$ rises very abruptly to reach $3.33 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ at 139 K ($T_{1/2\downarrow} = 132 \text{ K}$; $T_{1/2\uparrow} = 137 \text{ K}$). Molecular bistability in this system is reflected by the 5 K wide hysteresis in the settle mode of the magnetometer (the *apparent* hysteresis gap broadens artificially with faster cooling/heating velocities what hints at kinetic effects).^[46]

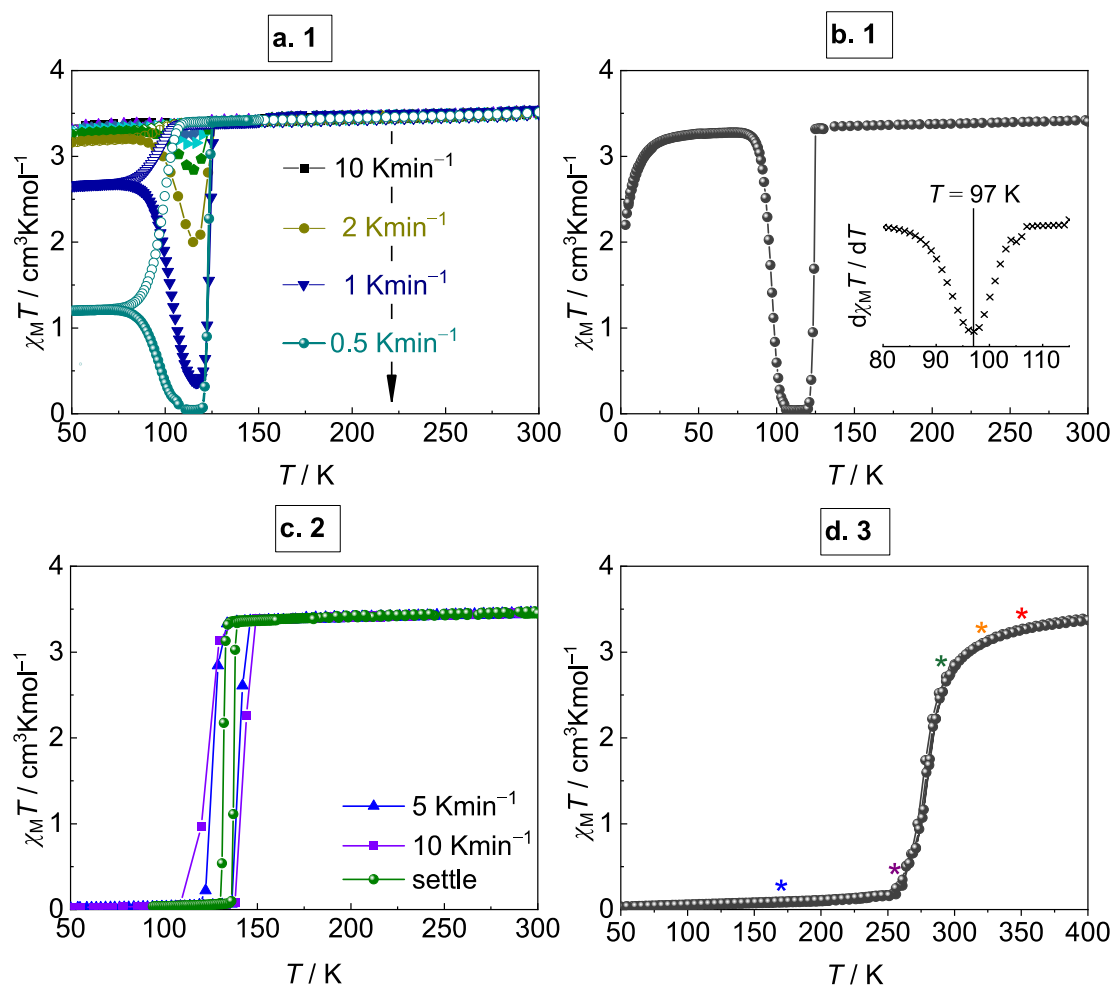


Figure 4.1 | Magnetic measurements (SQUID) of **1** (a. and b.), **2** (c.) and **3** (d.) drawn as the plot of $\chi_M T$ against T . | The graph in (b) represents the TIESST experiment for **1**; inset in (b.): first derivative to extract T_{TIESST} . Line is guidance for the eye in all cases. | Asterisks in (d.) denote the temperatures where the crystal structure of **3** was determined (see Figure 4.5).

Upon moving from **2** to **1** the SCO transition temperature $T_{1/2}$ decreases once again, indicating a continuous tuning of SCO *via* the CF₃/CH₃ ratio. However, the magnetic profile of **1** qualitatively differs as it exhibits an even stronger response on the cooling/heating velocity as for **2**. While SCO for **2** was complete, irrespective of the scan rate, **1** shows a distinctive response on the cooling velocity below 110 K (Figure 4.1a). While faster temperature changes preserve the HS state at 50 K almost completely (3.31–3.16 cm³ K mol^{−1} for 10, 8, 5, 3, and 2 K min^{−1}), an incomplete spin transition becomes noticeable for smaller scan rates (2.65 cm³ K mol^{−1} at 1 K min^{−1}; 1.19 cm³ K mol^{−1} at 0.5 K min^{−1}). In consequence, at 50 K a mixed spin state population is obtained: The HS-to-LS ratio depends solely on the scan rate.^[47]

This phenomenology, known as TIESST effect (temperature-induced excited spin state trapping) indicates freezing of a metastable HS state below its thermodynamic limits by rapid

cooling. Trapped spin states can exist because of kinetic hindrance which prevents [HS→LS] relaxation, a case that is not uncommon in iron(II) systems.^[48] In the case of **1** we achieved retention of the metastable HS state down to 2 K by rapid cooling (gradual decrease of $\chi_M T$ below 30 K is due to zero-field splitting;^[49] change in population of $S = 2$ energy sub levels). Slow thermal annealing (0.3 K min^{-1} ; protocol by L'ÉTARD *et al.*^[50]) of the sample from 2 K induces full conversion from the metastable HS state to the LS state, which occurs sharply at $T_{\text{TIESST}} = 97 \text{ K}$ (Figure 4.1b). Thus, while the system reacts monotonously to the temperature scan in the cooling cycle, there are two opposite processes taking place in the heating branch. The system first continues the formerly hindered [HS→LS] transition. Once the thermodynamic stability range of the LS state is exceeded at 116 K, the iron(II) ions return very abruptly to the HS state over only 4 K and the curves match regardless of the scan rate ($T_{\frac{1}{2}\uparrow} = 124 \text{ K}$). Full conversion into the LS state occurs only at the slowest cooling velocity, as is indicated by the $\chi_M T$ value at 116 K ($0.04 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Although the rate of temperature change determines the completeness of SCO, the dynamic hysteresis width of *ca.* 24 K remains unaffected.

4.4.3 Single Crystal X-ray Structure Analysis of Complexes

With a view to the intriguing differences among the spin crossover profiles, knowledge of the solid-state structures is highly desirable. Suitable single crystals for X-ray structure analysis of all complexes could be received from liquid-liquid diffusion setups at room temperature. The respective ligand and iron(II) acetate were filled into two separate chambers inside a SCHLENK tube (Figure S4.4). Methanol was then added until the liquid surfaces of each chamber had minimum contact. Green (**1**, **2**) or blue (**3**) crystals were observed after a couple of days (Figure S4.5). The following discussion of the solid-state structures is supplemented by powder X-ray diffraction of the complexes. It is noted that the powder diffractograms fully agree with simulated patterns derived from single crystal data, confirming the phase purity of **1**–**3** (Figure S4.7). Thus, it is valid to relate the above findings in the magnetic behavior (recorded of bulk powders) to the results of single crystal analyses.

We could resolve the structures of all three compounds in their HS state and, in addition, we determined the crystal structure of **3** at five different temperatures ($T = 350, 320, 290, 255, 170$ K). This allowed us to progressively track the spin transition, ultimately yielding the pure LS state of **3** at 170 K. Details concerning the X-ray data as well as numbering scheme of the asymmetric units are provided in Table 4.1, Table S4.1–2 and Figure S4.1–2.

In the case of **1**, we could not reach the required temperatures with our set-up to induce the [HS→LS] transition. Notwithstanding this limitation, kinetically hindered SCO in **1** can be expected to show crystallographic peculiarities, such as crystallographic symmetry breaking.^[51]

The crystals of **2** appeared to disintegrate when reducing the temperature. While the color change in **2** was indeed indicative of SCO, the diffraction pattern turned from sharp reflections to DEBYE-SCHERRER rings. Despite several attempts, we could not collect diffraction data of the potential LS structure. The finding of disintegrating crystals is a clear indication of a highly cooperative spin transition, possibly accompanied by a decoupled crystallographic phase transition.^[52]

Table 4.1 | Structural parameters and metrics of the inner coordination sphere for **1–3**.

	<i>T</i>	Fe–N _{qu}	Fe–N	Fe–O	N _{qu} –Fe–O	θ [a]	Φ [b]	Fe–Fe [c]	Σ / ° [d]	Θ / ° [d]
1	170	2.177(3)	2.133(3)	2.029(3)	160.41(10)	89.82	165.47	7.014	84.49	338.75
2	170	2.173(3)	2.131(2)	2.041(2)	160.43(8)	87.12	168.37	7.190	87.17	320.01
3	350	2.146(2)	2.101(2)	2.048(2)	161.96(7)	87.31	176.39	8.828	84.45	281.48
		2.144(2)	2.111(2)	2.072(2)	160.98(7)					
	320	2.137(2)	2.104(2)	2.067(2)	161.57(8)	87.33	176.08	8.807	81.64	273.18
		2.138(2)	2.093(2)	2.042(2)	162.61(8)					
	290	2.097(2)	2.056(2)	2.020(2)	165.16(9)	87.08	177.54	8.774	72.56	242.92
		2.100(2)	2.070(2)	2.049(2)	163.79(9)					
	255	1.961(3)	1.932(2)	1.948(2)	174.47(10)	86.26	179.76	8.644	43.54	130.28
		1.961(2)	1.940(2)	1.964(2)	173.77(10)					
	170	1.960(2)	1.920(2)	1.950(2)	175.15(7)	86.17	179.57	8.590	45.26	129.24
		1.955(2)	1.929(2)	1.963(2)	174.36(7)					
	K	Å	Å	Å	Å	°	°	Å	°	°

[a] θ is the dihedral angle defined by the two NN'O donor sets (based on references 24 and 53). We only considered the local environment around the iron(II) ion (*i.e.*, the least squares planes spanned by the donor atoms) due to the inherent twist of the quinoline backbone.

[b] Φ is defined as the *trans* angle of the N' donating atoms.^[24,53]

[c] The Fe–Fe distance was determined from the dimeric aggregates as shown in Figure 4.4.

[d] Σ and Θ correspond to the octahedral distortion parameters. See Supporting Information for details.

1 and **2** are isomorphous, crystallizing in the monoclinic space group *I*2/*a* at 170 K. While the asymmetric unit only comprises one deprotonated ligand molecule (L^x)[–] (*x* = 1, 2) and the iron(II) ion, the complete complex molecule is generated from the proper C₂ rotation axis located at the metal ion. In fully fluorinated **3** the triclinic space group *P* $\bar{1}$ pertains at all temperatures, with one complex molecule in the asymmetric unit (disorder of some fluorine atoms and carbonyl groups at *T* ≥ 290 K apparently affects the line width of ⁵⁷Fe MÖSSBAUER spectra, see below). Two symmetry-related molecules of **3** occupy the unit cell, whereas four molecules exist in the unit cell of **1** and **2**, respectively.

In direct comparison with **1** and **2**, where the abrupt spin transitions are governed by moderate to strong cooperativity leading to hysteresis, this must certainly be different for **3**. In this case, there is no hysteresis but a rather continuous, yet steep spin transition. This can be related to disparities in the crystal packing of the three complexes.

To comprehend how the molecules form a three-dimensional framework, it is important to understand the build-up of the packing, starting with the mere molecule. Formal substitution of “H” with “F” is often regarded as isosteric, since their van der Waals radii only differ by 0.15 Å.^[54,55] This is nicely confirmed by isostructural **1** and **2** where the symmetry is retained in

spite of introduction of CF₃ groups. On the other hand, X-ray structure analysis of **3** is contradictory and shows that four CF₃ groups are sterically too demanding, consequently altering the crystal symmetry.

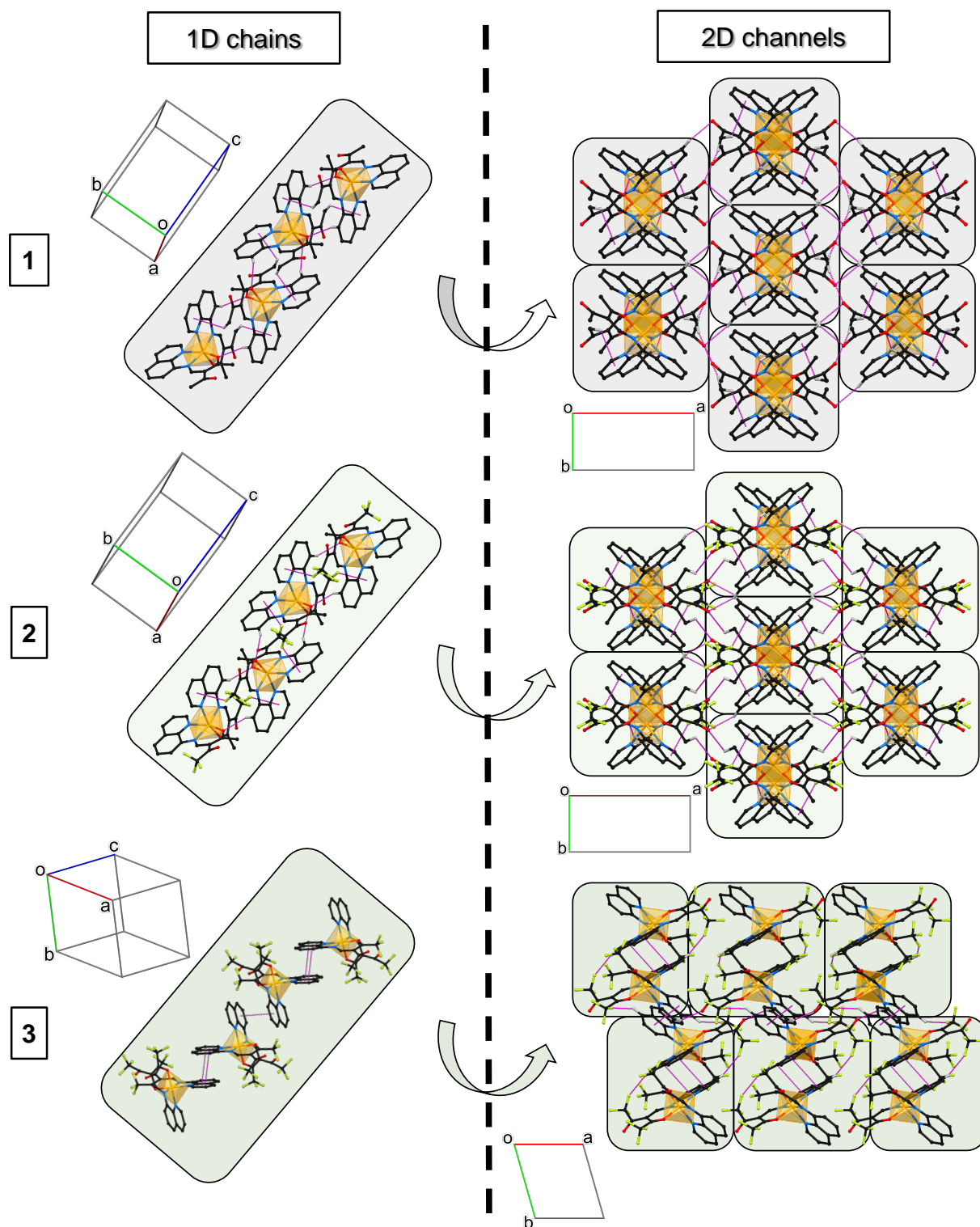


Figure 4.2 | Representative illustration of the packing at 170 K of **1–3**, highlighting 1D chains and 2D channels which constitute the 3D packing. | The unit cell vector direction is illustrated for spatial orientation. Other hydrogen atoms not involved in interactions are omitted for clarity. Intermolecular attractions are drawn as pink dashed lines.

Non-covalent interactions of the type C–H···O and C–H··· π are dominating in **1**. The embracement of head (quinolyl) and tail (chelate ring) fragments is clearly the primary motif (Figure 4.2 and Figure 4.3b). One hydrogen atom located at the methyl group next to the keto oxygen atom points to the quinolyl ring system. This weak but very important C–H··· π contact propagates orthogonally and endlessly along the crystallographic axis *c* to form a 1D polymer ($d(\text{H}\cdots\pi) = 3.03 \text{ \AA}$). Contrary to the many reported systems containing aromatic moieties, there is no parallel fourfold aryl embracement (P4AE) to involve interactions of both quinolyl-rings.^[56,57] The head-to-tail arrangement does not allow for such overlap. It has been concluded that the size and shape of molecules within the packing (*e.g.*, presence and nature of a counter anion) determines which kind of aryl embracing occurs.^[58] This might also apply to the present case, since the more distorted **3** indeed supports $\pi\cdots\pi$ contacts. In a similar manner as observed for **3**, however, the channels of 1D bifurcated molecules in **1** merge by C–H···O attractions along axis *a* and *b* (see two-dimensional arrangement in Figure 4.2 and Figure 4.3b).

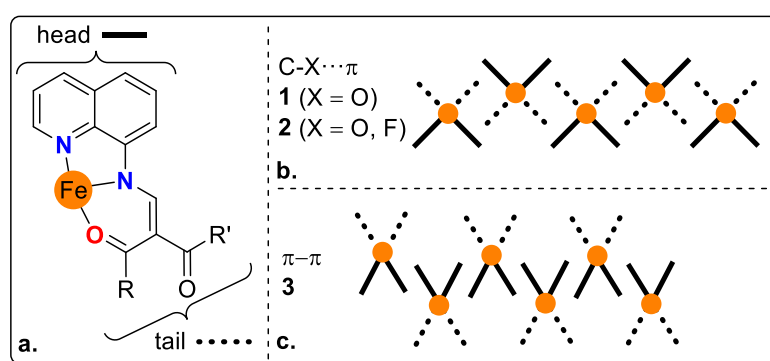


Figure 4.3 | Abstract representation of the 1D chains existing in the crystal structure of **1**, **2** (b.) and **3** (c.) | Molecular sketch in a. denotes the quinolyl-part of the complex molecule (solid line: head), chelate section (dashed line: tail) and iron(II) ion (orange sphere).

The three-dimensional structure is achieved by further C–H···O contacts (C–F···O in **2**) that translate above and below the 1D chains. Overall, the crystal packing can be considered as a “wire mesh structure” with the iron(II) ions sitting on the junctions of individual fragments (*i.e.*, the 1D chains). The C–H··· π and one of the C–H···O contacts present in **1** are replaced by C–F··· π and C–F···O contacts in **2** ($d(\text{F}\cdots\pi) = 3.12 \text{ \AA}$; $d(\text{F}\cdots\text{O}) = 2.82 \text{ \AA}$). This does not alter the crystal packing of **2** – at least in terms of symmetry. What is striking, however, is the substantial difference in the spin transition behavior. Hence, there must be a significant effect in the strength of intermolecular forces. This is where the effects of *isosteric fluorine substitution* may come into play. In these terms, the introduction of organic fluorine will not dictate the packing, yet it is

directional enough to cooperatively govern the SCO. Although non-covalent interactions such as C–X···F (X = H, O) contacts are considered to act only like weak hydrogen bonds, they can become functionally orthogonal to other attractive forces (*e.g.*, halogen bonding^[59]) through σ -hole bonding.^[60,61] The fluorine atom that is part of the C–O···F contact becomes positively polarized due to its proximity to other electron withdrawing functions (*i.e.*, the other fluorine atoms and the carbonyl group) so that a close oxygen atom can behave as a Lewis basic acceptor. Therefore, remote H/F tuning leads to a shift from short-range cooperative interactions (as in **1**) to the long-range regime, indicated by the macroscopic bistability in **2** which is a clear signature of enhanced cooperativity. For compound **3**, however, the situation will be considerably different:

Zig-zag interactions among the quinolyl π planes and C–F···H contacts in **3** afford infinite chains ($d(\pi\cdots\pi) = 3.62\text{--}3.41\text{ \AA}$; $d(\text{H}\cdots\text{F}) = 2.55\text{--}2.68\text{ \AA}$ between $T = 170\text{--}350\text{ K}$; head-head connection in Figure 4.3c). Linkage of neighbored chains is mediated by very weak F···F contacts and C–H···O attractions to form 2D layers ($d(\text{F}\cdots\text{F}) > 3\text{ \AA}$; $d(\text{H}\cdots\text{O}) = 2.51\text{--}2.65\text{ \AA}$ between $170\text{--}350\text{ K}$; tail-tail connection). Since the mean distance of fluorine atoms between the individual chains is larger than 3 \AA , it does not seem that these contacts really favor the formation of a dense packing. Very weak C–F···O contacts participate in the cross-linking of the two-dimensional sheets to form the supramolecular, three-dimensional network ($d(\text{F}\cdots\text{O}) > 3\text{ \AA}$). These interactions, however, cannot be detected anymore at higher temperatures due to disorder and elongated distances. For the metrics of the intermolecular interactions, see Table S4.4–4.7.

The effects from the packing perspective translate onto the level of the local interactions between direct neighbors (Figure 4.4, bottom): The smallest sub-unit consist of dimers^[62] of two molecules, but while **1** and **2** are stabilized by C–H··· π or C–F··· π interactions, respectively, **3** enforces intermolecular $\pi\cdots\pi$ and C–H···F contacts as well as intramolecular interactions (F···F). The result is an overall less dense packing due to the conformational change and the increase in Fe–Fe distance for **3**. The chelate parts necessarily point away from each other so that there is a lower degree of cooperativity between the metal centers (tail-tail connection, see Figure 4.2 and Figure 4.3c). In turn this may serve to rationalize the rather continuous spin transition without hysteresis. Full substitution of CH₃ groups by CF₃ limits the long-range cooperativity. Steric congestion in **3** might not allow for a higher degree of cooperativity. Instead, the upward shift by *ca.* 145 K in $T_{1/2}$ (with respect to **2**) towards room temperature may point to altered electronic structure, indicating a stabilized LS state in **3**. If all effects of remote H/F substitution can be

attributed to electronics, then a continuous stabilization of the LS state within the series from **1** to **3** must be considered. While the complete neglect of lattice effects is unrealistic, it is noted that such a trend is indeed corroborated by DFT (work in progress). The growing difference of the zero-point energies ΔE_{HL}^0 along the series **1** < **2** < **3** increasingly favors the existence of a LS fraction even at higher temperatures.

In the final step, we take a look at the individual molecule: The molecular shape or conformational distortion within the complexes can be quantitatively expressed by the dihedral angle θ (Figure 4.4, middle), defined by the two *NN'O* donor sets (dihedral/twist angle), and the *trans* angle Φ (Figure 4.4, top).^[53] The increasing divergence of the twist angle θ from 90° across **1–3** (89.8° to 87.3°) reflects the constraints on the molecule that are introduced with the H/F exchange. The fact that Φ is below 180° in all cases can be ascribed to the JAHN-TELLER distortion present for HS iron(II) and the unequal set of donor atoms (see below). However, the *trans* angle for HS-**3** (176.4°) is much closer to 180° than it is for HS-**1** (165.5°) or HS-**2** (168.4°), which is a remarkable finding, but a clear explanation is not at hands. Interestingly, the *trans* angle $\Phi = 179.6^\circ$ is almost ideal in the low-spin structure of **3**, while θ changes only by 1°. This might have its origin in the crystal lattice that readily reacts to the structural changes in molecular size but responds sluggishly to a change in molecular shape.^[24,63]

In all structures, the *NN'O* donor set surrounds the iron(II) center in a *bis*-meridional conformation (Figure 4.4, top). The pseudo-octahedral geometry of the inner FeN₄O₂ coordination sphere is also evident, albeit the size of the distortion parameters Σ and Θ clearly points towards a deformed coordination polyhedron (Σ specifies octahedral deformation and considers the twelve N/O–Fe–N/O angles, Θ indicates to which extent the octahedron is distorted with respect to a trigonal prismatic structure, for calculation see Supporting Information). The deviation from *O_h* is not surprising, as three inequivalent donor atoms (*NN'O*) gather around the iron(II) ion, removing the degeneracy of the *t_{2g}* and *e_g* subset. On the other hand, the size of Σ and Θ is an indication whether the metal center exists in the HS or LS state. Since antibonding orbitals become populated in the HS state, the Fe–L bond distances are generally longer, weaker, and more susceptible to distortion, so that $\Sigma^{\text{HS}} > \Sigma^{\text{LS}}$ ($\Theta^{\text{HS}} > \Theta^{\text{LS}}$).^[64] In accordance with the data from magnetometry, where **1** and **2** are in the HS state at 170 K, we find $\Sigma = 84.49^\circ$ and 87.17° , respectively. The average Fe–N_{qu} (2.17 Å), Fe–N (2.13 Å) and Fe–O

(2.03 Å) bond distances as well as the N_{qu}–Fe–O bond angle (160.42°) of the inner coordination sphere are also in the typical range of an iron(II) HS species.^[26,28]

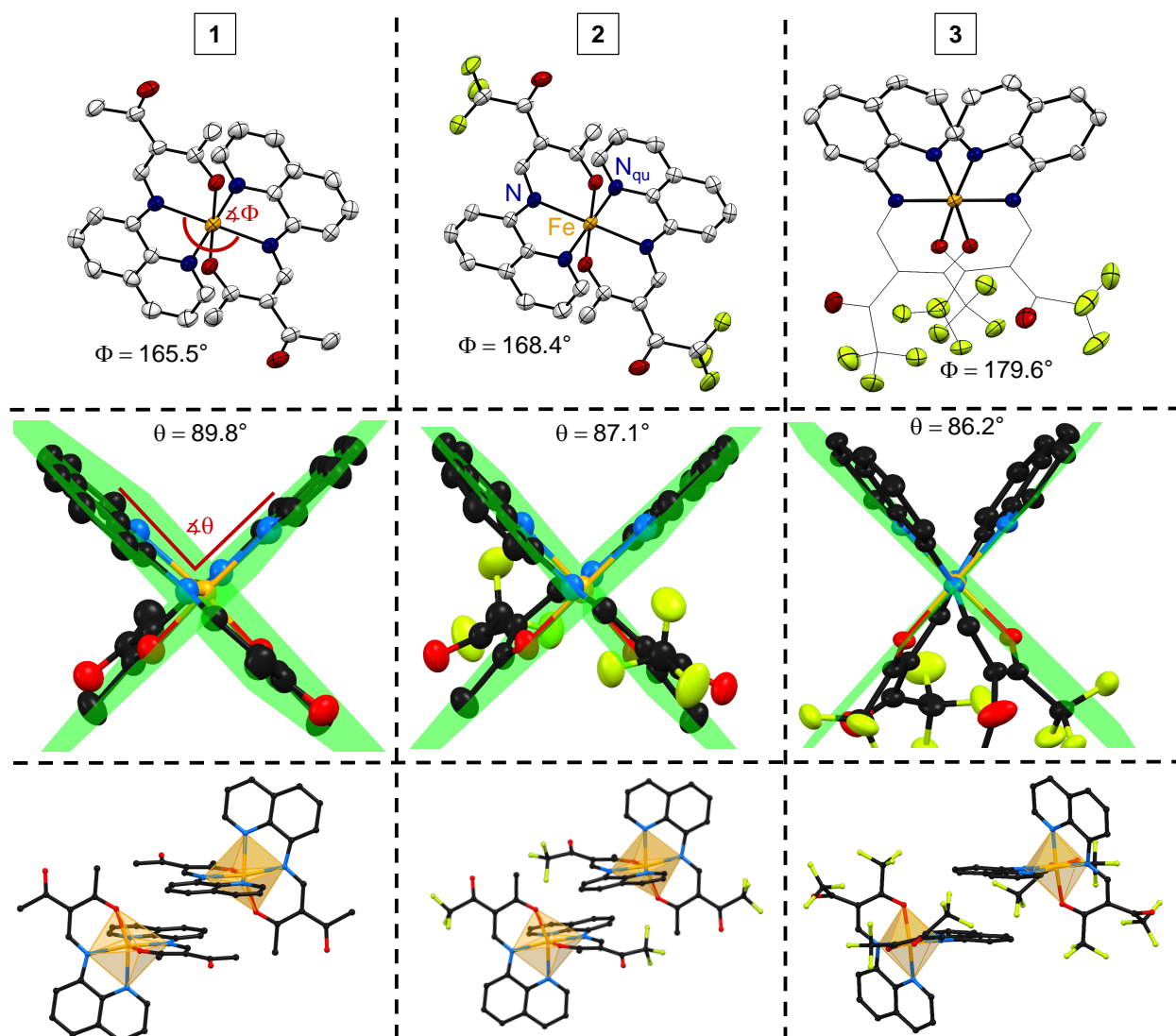


Figure 4.4 | Top: molecular structures of **1**, **2** and **3** recorded at 170 K. | Please note that **1** and **2** exist in the HS state, while **3** is in the LS state. Some carbon atoms are displayed as wireframe model for the sake of clarity. Definition of the *trans* angle Φ is illustrated. Thermal ellipsoids are drawn at 50% probability level. | Middle: representative view of the molecular deformation and dihedral/twist angle θ defined by the two *NN'*O donor sets. | Bottom: dimeric aggregates built up from C–H... π (**1**), C–F... π (**2**) or π ... π (**3**) contacts. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

The metrical data of **3** provide semi-continuous insight into the spin transition from a crystallographic point of view. That is, at 350 K the average bond distances are in the typical range for a HS iron(II) ion. On cooling from 320 K over 290 K to 255 K, however, the bond distances are significantly below the expected value indicating an increase of the LS fraction; this is well confirmed by the results from SQUID magnetometry and ⁵⁷Fe MÖSSBAUER spectroscopy. On further temperature reduction, *i.e.*, below 255 K, the crystal structure reflects the pure LS state (see Table 4.1 for structural data). Notably, isostructural spin transition occurs for **3** and the

crystal symmetry is preserved between 350 K (HS, $P\bar{1}$) and 170 K (LS, $P\bar{1}$). In response to the usual decrease in bond lengths of 0.18 Å (Fe–N) and 0.11 Å (Fe–O), the change in cell volume from $V^{\text{HS}} = 1555.91 \text{ Å}^3$ to $V^{\text{LS}} = 1462.85 \text{ Å}^3$ amounts to *ca.* 6% (93 Å³). Contrarily, structural reorganization appears to be very subtle which has only little effect on the metrics of intermolecular interactions between neighbors, either in the HS and the LS state so that the packing virtually stays the same (Figure 4.5 and Tables S4.2, S4.5, S4.7). This coincides with the assumption that the crystal lattice in **3** does not promote changes in molecular shape.

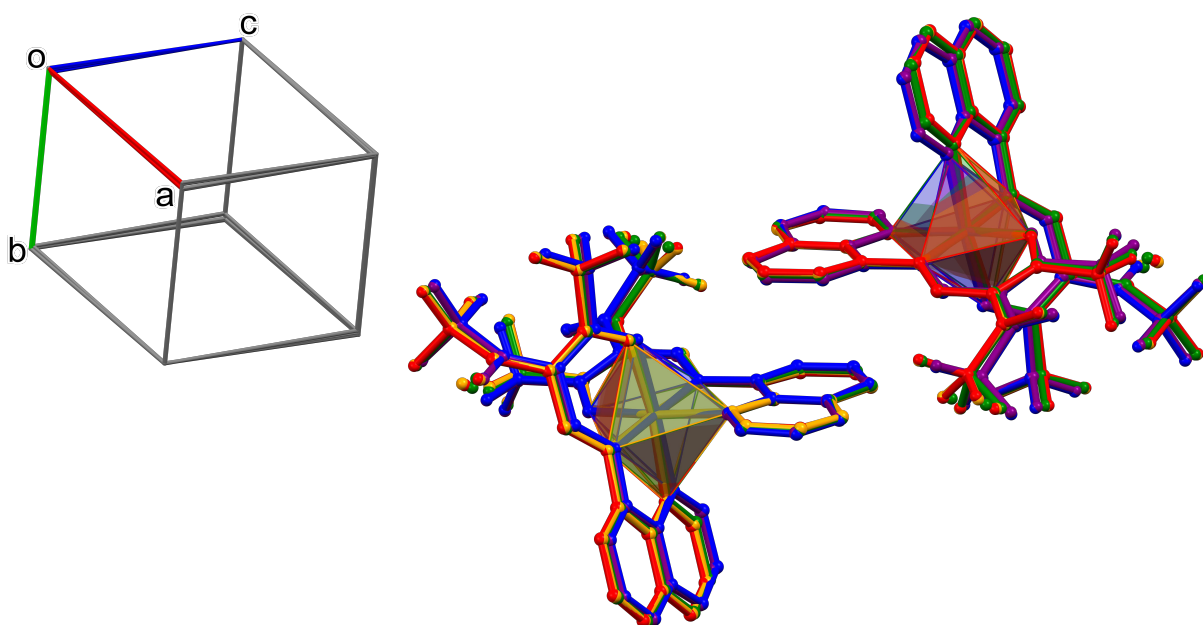


Figure 4.5 | Structural overlay of the unit cells of **3** demonstrating the minor extent of structural reorganization upon spin state switching. | Data: $T = 170 \text{ K}$ (blue), 255 K (purple), 290 K (green), 320 K (orange) and 350 K (red). The unit cell vectors are illustrated for spatial orientation. Hydrogen atoms were omitted for clarity.

4.4.4 ⁵⁷Fe MÖSSBAUER Spectroscopy

Zero-field ⁵⁷Fe MÖSSBAUER spectra of **1–3** were recorded at variable temperatures, in order to interconnect the conclusions from integrative SQUID magnetometry and differential X-ray diffraction. Due to the diagnostic differences in the spectral shapes of the HS and LS states, ⁵⁷Fe MÖSSBAUER spectroscopy serves as a valuable readout possibility for SCO in iron(II) compounds. The lattice and electronic structure of the HS state is more distorted than in the LS state, so that the significantly larger quadrupole splitting facilitates assignment of the corresponding electronic ground states. Spectra could be treated by one- or two-component models to extract hyperfine parameters from LORENTZian fits (Figure 4.6 and Table 4.2). In all compounds, the quadrupole splitting ΔE_Q is considerably larger at room temperature than at lower temperatures. The same holds for the isomeric shift δ . Reported values for other iron(II) SCO systems agree well with our assignment of electronic ground states at the respective temperatures.^[65] That is, the qualitative change from quintet to singlet state as deduced from magnetometry and X-ray diffraction shines up in ⁵⁷Fe MÖSSBAUER spectroscopy as well. Pertinent MÖSSBAUER parameters of **1–3** are aligned in Table 4.2.

Table 4.2 | Summary of ⁵⁷Fe MÖSSBAUER parameters of **1–3**, determined from LORENTZian fits. | δ denotes the isomer shift, ΔE_Q specifies the quadrupole splitting, Γ represents the full (LORENTZian) line widths at half maximum (FWHM) and V the integral intensity of the (sub)components in the fit. Standard deviations are reported in brackets.

	S	T	δ	ΔE_Q	Γ_{FWHM}	A_2/A_1 [a]	V	Sample amount [b]
1	2	298	0.809(4)	2.346(7)	0.456(4)	1*	100	0.085
1^{trapped} [c]	2	80	1.025(15)	2.420(30)	0.323(50)	1*	100	
	0	80	0.452(3)	1.419(6)	0.319(4)	0.83(3)	100	
2	2	298	0.690(4)	1.738(7)	0.213(10)	1*	100	0.112
	0	100	0.457(3)	1.351(6)	0.320(8)	0.85(3)	100	
3	2	298	0.802(80)	2.151(165)	0.650(54)	1*	79(6)	0.100
	0		0.093(372)	0.76(75)	0.75(30)	1*	21(6)	
	0	103	0.352(4)	1.377(7)	0.279(10)	1*	100	
		K	mm s ⁻¹	mm s ⁻¹	mm s ⁻¹		%	g

[a] A_2/A_1 is the ratio of relative intensities of a doublet which is usually expected to be $A_2/A_1 = 1$. It was therefore fixed in the fit (marked with an asterisk). In cases where deviations were apparent (e.g., texture effects), this value was set free.^[58]

[b] We also accounted for the thin-absorber approximation to compromise between time required to record the spectra and the quality of spectral data (signal-to-noise ratio and signal intensity).^[62]

[c] This refers to the trapping of the metastable HS state in **1** by quench-cooling (TIESST experiment-like).

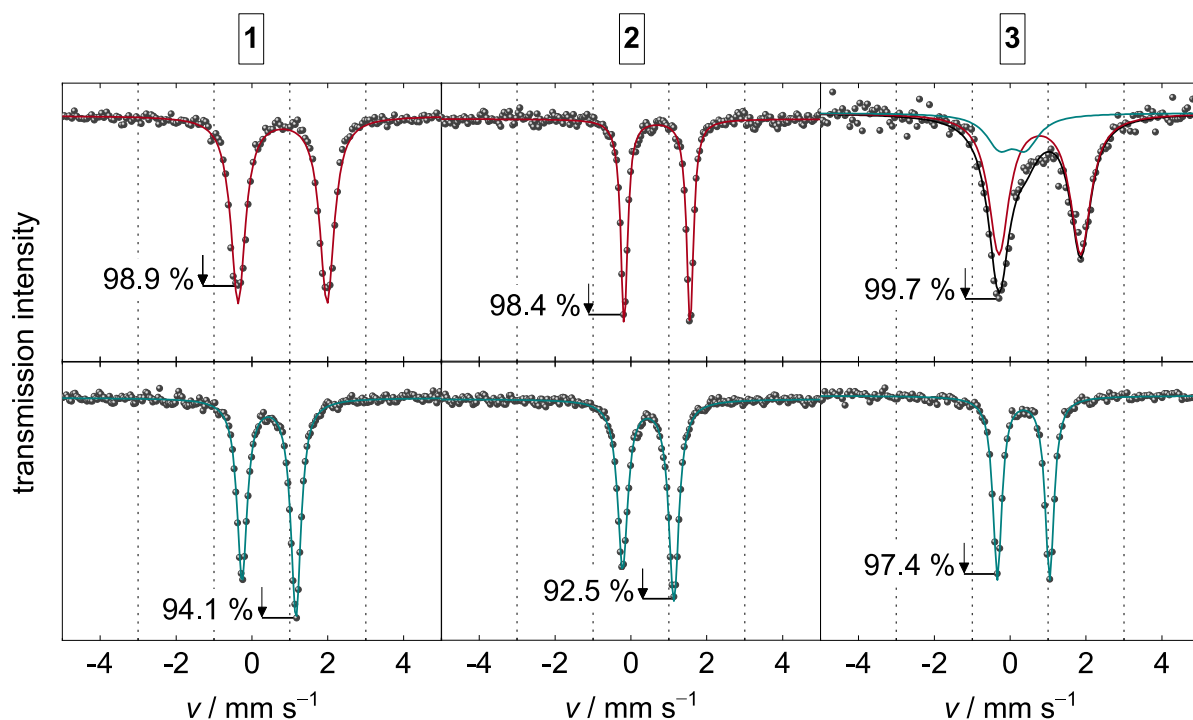


Figure 4.6 | Zero-field ^{57}Fe Mössbauer spectra of **1–3**, recorded at $T = 298\text{ K}$ (top) and $T = 80\text{ K}$ (**1**), 100 K (**2**), 103 K (**3**) (bottom) | Symbols represent experimental data and solid lines the corresponding LORENTZIAN fit or the respective sub-spectra. Red curves are attributed to HS iron(II) species, cyan curves to LS iron(II) species.

There are, however, some aspects that we would like to address in more detail:

While spectra of **1** and **2** are readily attributed to a single site at 298 K , room temperature data of **3** show (at least) two different iron sites. While HS iron(II) is clearly the major species, the second iron site may be ascribed to the remaining LS fraction, albeit the poor signal-to-noise ratio causes a poorly resolved resonance line. The fit quality does not improve when parameters such as ΔE_Q are kept constant. Nevertheless, the quadrupole splitting is qualitatively smaller in any case and thus confirms the presence of a different spin state. Assuming that the Mössbauer-LAMB factors of the HS and LS state are comparable,^[66,67] a molar fraction γ_{HS} of *ca.* 0.76 can be determined. Given the differences of both methods and especially the low resolution of residual LS component in the Mössbauer spectrum, this value nicely matches $\gamma_{\text{HS}} = 0.82$ deriving from SQUID magnetometry at 298 K .

A second feature to be discussed refers to the linewidths. While the low temperature spectrum of **3** gives a width of 0.28 mms^{-1} for the LS species that is very close to the experimental line width of our spectrometer (0.26 mms^{-1}), Γ_{FWHM} of the dominant HS site at 298 K is more than twice as large. With a view to the ingrowth of rotational disorder in crystals of **3** at $T > 250\text{ K}$, we ascribe the broadened lines at elevated temperature to a bandwidth of iron(II) sites with very

subtle differences. Spin crossover coupled to such order-disorder phenomena has been reported before.^[68]

The last feature refers to the intensity ratio in the quadrupole split doublets in **1** and **2** at low temperature. While a ratio of $A_2/A_1 = 1$ is to be expected, by way of definition, this requirement is not met here (Figure 4.6). As neither spin-spin relaxation^[69] (at least for $S = 0$) nor the GOLDANSKI-KARYAGIN effect^[70] seem reasonable to cause the asymmetry in both cases, we ascribe the deviation to different iron(II) sites and/or partial alignment of crystallites (texture effects).^[71]

Given that a well-resolved MÖSSBAUER spectrum can be obtained in less time at lower temperatures, we felt encouraged to take advantage of the slow relaxation dynamics of **1**. In an orienting TIESST-like experiment, we measured the ⁵⁷Fe MÖSSBAUER spectrum of the metastable HS state of **1** at $T = 80$ K. To this end, the sample rod holding **1** was immersed in liquid nitrogen to trap the HS state and then quickly inserted into the spectrometer at 80 K. The corresponding spectrum of the kinetically quenched HS species at 80 K is shown in Figure S4.8 and parameters are given in Table 4.2 (**1**^{trapped}). This experiment is rather exceptional and adds to the few reported cases where a metastable iron(II) HS species was captured by ⁵⁷Fe MÖSSBAUER spectroscopy.^[72–75] With an eye to the differences between the hyperfine parameters of **1** and **1**^{trapped}, δ and ΔE_Q shift to more positive velocities at lower temperature, as expected from second-order DOPPLER shift^[65] and the T -dependence of the electric field gradient.^[76] We therefore conclude that MÖSSBAUER spectra of **1** and **1**^{trapped} reflect similar lattice and electronic structures of the ⁵⁷Fe nucleus; a finding, which has been previously observed.^[75] Already after *ca.* 15 min, however, progressive enrichment of the LS fraction was noted which eventually led to complete transformation to the singlet ground state on the next day (Figure 4.6, bottom left).

4.4.5 General Concept of Pre-organized Quinoline Ligands

SCHIFF base-like *NN'O* ligands derived from 2-picolyamine had been found to support SCO in iron(III) complexes, but notably, SCO was absent in the corresponding iron(II) complexes.^[28] Ligand flexibility, imposed by the tetrahedral methylene group which bridges the *NN'* chelate thus emerged as a probably unfavorable structural feature. In fact, the entire family of 2-picolyamine-linked ligands does show a strongly bent structure in the solid state, with a large dihedral angle between the *NN'* and *N'O* chelates (Figure 4.7c). In other words, the ligand's coordinative tridentate conformation is energetically and entropically disfavored. We therefore introduce 8-aminoquinoline as a benzannulated congener of 2-picolyamine which will intrinsically provide a flat structure (Figure 4.7d). Indeed, the reduced degrees of freedom and the minimized demand of structural reorganization during spin switching in 8-NH₂qu-derived ligands activates SCO also for iron(II).

The structure of an 8-NH₂qu-derived ligand in the crystal reveals an in-plane prearrangement of all donors which are involved in bifurcated, intramolecular hydrogen bonding (Figure S4.6). The formerly tetrahedral and now planar carbon atom enforces aromaticity (see asterisk in Figure 4.7b–d). In fact, the entire *NN'O* chelating unit is conjugated, and crystal data suggest the keto-enamine tautomer as is usually observed for such SCHIFF base-like structures.^[78] The structural constraints render the coordination sites of the derived ligands entropically frozen through covalent cyclization (Figure 4.7b). This mere fact has several important implications which we like to cover before concluding this work.

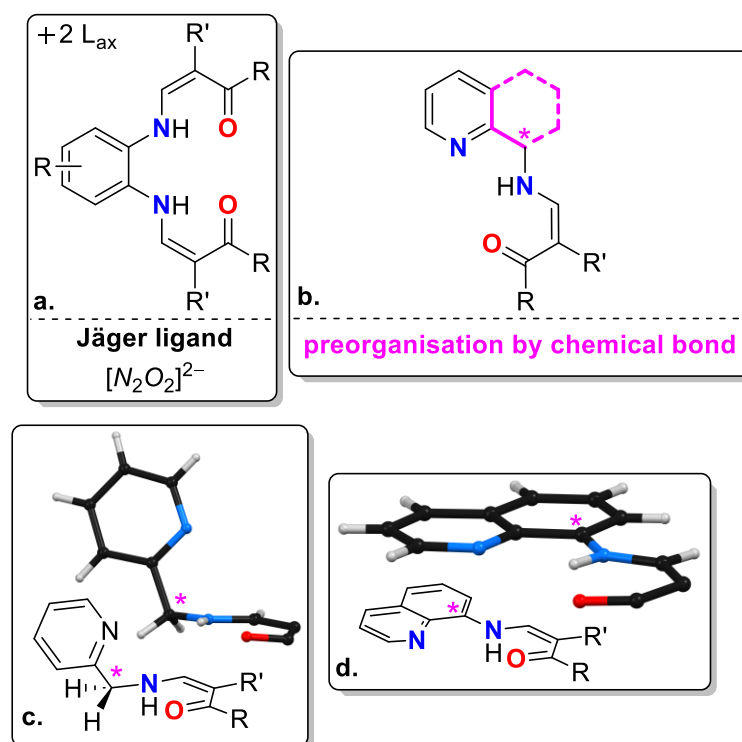


Figure 4.7 | Overview of the ligand systems important for this work. | **a.** General structure of JÄGER ligands. | **b.** Concept of this work: preorganization by chemical bond. | **c.** General structure of tridentate ligands derived from 2-picolyamine. Please note the bent molecular structure. Crystal data for illustration were taken from reference 29. | **d.** General structure of tridentate ligands derived from 8-aminoquinoline. Please note the planar molecular structure. Crystallographic details are reported in Table S4.3. The magenta asterisk represents the tetrahedral carbon atom that attains planarity in favor of the aromatic ring structure.

On comparison, there are several differences between the coordination compounds of the established tetradentate N_2O_2 (Figure 4.7a) and the new tridentate $NN'O$ ligand families. (i) While iron(II) complexes of the JÄGER system are highly susceptible towards oxidation and require inert atmosphere throughout handling (formation of μ -oxido iron(III) species, especially in solution), there is no indication of iron(III) species for the 8-NH₂qu family. Both, magnetometry and ^{57}Fe MÖSSBAUER spectra do not hint at oxidative contamination, even after prolonged storage under ambient conditions. (ii) Furthermore, once the coordination compound has formed, the material can be handled under ambient conditions and stays stable when dissolved. We ascribe this feature to the protective effect of the complex topology on the metal ion. (iii) The electrostatic interaction between iron(II) and both monoanionic ligands provides intrinsic (thermodynamic) stability on the one hand. In addition, the chelate effect imposes enhanced kinetic stability. Contrary to the prototype JÄGER system that has only monodentate ligands at the axial positions, there is no such possibility for oxygen to react with the metal center. Overall, the complexes described herein can be considered as chemically robust.

4.5 Conclusion

Subtle changes may exert massive effects (if there is a path for amplification). While this statement holds true in many areas of chemistry, the feedback of structural changes (if small) of molecular constituents on the structure of a supramolecular associate is particularly delicate in spin crossover research. In this work, the impact of such fine differences in molecular structure on the crystal packing and their relevance to macroscopic spin crossover in the solid state has been – once again – demonstrated for structurally related iron(II) complexes. The new system **[Fe(L)₂]** ($L^- = NN'O$ -directing tridentate ligand), where L^- echoes the electronic structure of the established tetradentate JÄGER-type ligands, provides an ideal playground for crystal engineering. First, no co-crystallized solvent molecules are present. Second, and quite different from HALCROW's topologically related 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine systems, there is no need for anions to realize charge balancing. Hence, the entire crystal packing itself consists of the active moiety. Such an arrangement of *undiluted* SCO molecules is prone to amplified feedback from and to the lattice. Two-step exchange of CF₃ groups for CH₃ groups in the ligand backbone of tridentate monoanionic *NN'O* indeed gives a rich phenomenology of SCO in the three corresponding homoleptic iron(II) complexes **1–3** with CH₃/CH₃, CH₃/CF₃ and CF₃/CF₃ pattern, respectively (0, 50 and 100 % CF₃). While the transition temperatures $T_{1/2}$ increase monotonously in direction **1** to **3**, it is particularly the degree of fluorination which alters cooperativity: Across our set of compounds (limited, admittedly) the formal *isosteric* H/F substitution moves a kinetically controlled SCO in **1** to a hysteretic and abrupt SCO in **2**. It becomes even more pronounced upon going from **2** to fully fluorinated **3**, where cooperativity is markedly reduced. This is most probably due to enhanced steric bulk of the CF₃ groups in **3**, which also causes a lowering in symmetry from monoclinic in **1** and **2** to the triclinic system in **3**. At this stage it is unclear which ratio of the remote H/F substitution will entail direct molecular feedback. To address this issue, we are currently working on an expansion of the scope to heteroleptic congeners **[Fe(L^{*})(L[′])]** (25, 50 and 75 % CF₃). These are expected to allow for an even finer adjustment of SCO properties.

4.6 Acknowledgment

Financial support from the University of Bayreuth, the BayNAT program and the German Research Foundation DFG (463161096) is gratefully acknowledged.

We thank DR. SOPHIE SCHÖNFELD for explorative experiments and gratefully appreciate ISABEL RASP's and CORDULA BÖHME's effort in the laboratory. We thank SEBASTIAN EGNER for obtaining a single crystal of the ligand. Support from FLORIAN PUCHTLER with the powder XRD and support from SANDRA KELLER with the elemental analysis is gratefully acknowledged.

4.7 References

- [1] P. J. Canfield, I. M. Blake, Z.-L. Cai, I. J. Luck, E. Krausz, R. Kobayashi, J. R. Reimers, M. J. Crossley; A new fundamental type of conformational isomerism, *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 615.
- [2] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano; *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*. University Science Books (Melville), 1. Ed. **2010**.
- [3] M. A. Halcrow (Ed.); *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*. Wiley-Blackwell (Chichester), 1. Ed. **2013**.
- [4] P. Chakraborty, M.-L. Boillot, A. Tissot, A. Hauser; Photoinduced Relaxation Dynamics in Iron(II) Spin-Crossover Nanoparticles: The Significance of Crystallinity, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7139.
- [5] S. Lakhroufi, E. Tailleur, W. Guo, F. Le Gac, M. Marchivie, M.-H. Lemée-Cailleau, G. Chastanet, P. Guionneau; Mosaicity of Spin-Crossover Crystals, *Crystals* **2018**, *8*, 363.
- [6] N. Phukkaphan, D. L. Cruickshank, K. S. Murray, W. Phonsri, P. Harding, D. J. Harding; Hysteretic spin crossover driven by anion conformational change, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9801.
- [7] Y.-X. Huang, H.-J. Hu, R.-J. Wei, G.-H. Ning, D. Li; Multiple Polymorphic Phases of a Mononuclear Spin-Crossover Fe(II) Complex with Significant Coligand Effect, *Cryst. Growth. Des.* **2021**, *21*, 4587.
- [8] R. Nowak, W. Bauer, T. Ossianer, B. Weber; Slow Self-Assembly Favors Hysteresis above Room Temperature for an Iron(II) 1D-Chain Spin-Crossover Complex, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 975.
- [9] M. Haryono, F. W. Heinemann, K. Petukhov, K. Gieb, P. Müller, A. Grohmann; Parallel Crystallization of a "Static" and a Spin-Crossover Polymorph of an Iron(II) Complex from the Same Solution, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 2136.
- [10] J. Tao, R.-J. Wei, R.-B. Huang, L.-S. Zheng; Polymorphism in spin-crossover systems, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 703.
- [11] A. I. Vicente, L. P. Ferreira, M. d. D. Carvalho, V. H. N. Rodrigues, M. M. Dîrtu, Y. Garcia, M. J. Calhorda, P. N. Martinho; Selecting the spin crossover profile with controlled crystallization of mononuclear Fe(III) polymorphs, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 7013.
- [12] I. C. Berdiell, R. Kulmaczewski, N. Shahid, O. Cespedes, M. A. Halcrow; The number and shape of lattice solvent molecules controls spin-crossover in an isomorphous series of crystalline solvate salts, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6566.
- [13] H.-J. Sheng, C.-C. Xia, X.-Y. Zhang, C.-C. Zhang, W.-J. Ji, Y. Zhao, X.-Y. Wang; Anion Modified Spin Crossover in [Fe(qsal-4-F)]⁺ Complexes with a 4-Position Substituted Qsal Ligand, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 12726.

- [14] R. Díaz-Torres, W. Phonsri, K. S. Murray, L. Liu, M. Ahmed, S. M. Neville, P. Harding, D. J. Harding; Spin Crossover in Iron(III) Quinolylsalicylaldiminates: The Curious Case of [Fe(qsal-F)₂](Anion), *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 13784.
- [15] M. Hostettler, K. W. Törnroos, D. Chernyshov, B. Vangdal, H.-B. Bürgi; Challenges in Engineering Spin Crossover: Structures and Magnetic Properties of Six Alcohol Solvates of Iron(II) Tris(2-picolyamine) Dichloride, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4589.
- [16] P. Güthlich; Spin Crossover – Quo Vadis?, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 581.
- [17] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Chastanet; Multiscale Approach of Spin Crossover Materials: A Concept Mixing Russian Dolls and Domino Effects, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1483.
- [18] E. Collet, P. Guionneau; Structural analysis of spin-crossover materials: From molecules to materials, *C. R. Chim.* **2018**, *21*, 1133.
- [19] S. Rodríguez-Jiménez, A. S. Barltrop, N. G. White, H. L. C. Feltham, S. Brooker; Solvent Polarity Predictably Tunes Spin Crossover $T_{1/2}$ in Isomeric Iron(II) Pyrimidine Triazoles, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 6266.
- [20] S. Sundaresan, J. A. Kitchen, S. Brooker; Hydrophobic tail length in spin crossover active iron(II) complexes predictably tunes $T_{1/2}$ in solution and enables surface immobilisation, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 2050.
- [21] L. J. Kershaw Cook, R. Kulmaczewski, R. Mohammed, S. Dudley, S. A. Barrett, M. A. Little, R. J. Deeth, M. A. Halcrow; A Unified Treatment of the Relationship Between Ligand Substituents and Spin State in a Family of Iron(II) Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4327.
- [22] E. Michaels, I. Capel Berdiell, H. B. Vasili, C. M. Pask, M. J. Howard, O. Cespedes, M. A. Halcrow; Spin-Crossover in a New Iron(II)/Di(pyrazolyl)pyridine Complex with a Terpyridine Embrace Lattice. Thermally Induced Excited Spin State Trapping and Clarification of a Structure–Function Correlation, *Cryst. Growth. Des.* **2022**, *22*, 6809.
- [23] M. Marchivie, P. Guionneau, J. F. Létard, D. Chasseau; Photo-induced spin-transition: the role of the iron(II) environment distortion, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2005**, *61*, 25.
- [24] M. A. Halcrow; Iron(II) complexes of 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridines—A versatile system for spin-crossover research, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2493.
- [25] S. Schönfeld, W. Bauer, S. Thallmair, G. Hörner, B. Weber; Running in the Family: Molecular Factors controlling Spin Crossover of Iron(II) Complexes with Schiff-base like Ligands, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, *647*, 905.
- [26] M. Gakiya-Teruya, X. Jiang, D. Le, Ö. Üngör, A. J. Durrani, J. J. Koptur-Palenchar, J. Jiang, T. Jiang, M. W. Meisel, H.-P. Cheng *et al.*; Asymmetric Design of Spin-Crossover

- Complexes to Increase the Volatility for Surface Deposition, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14563.
- [27] K. Dankhoff, B. Weber; Isostructural iron(III) spin crossover complexes with a tridentate Schiff base-like ligand: X-ray structures and magnetic properties, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 15376.
- [28] K. Dankhoff, S. Schneider, R. Nowak, B. Weber; Iron(II) and Iron(III) Complexes of Tridentate NNO Schiff Base-like Ligands – X-ray Structures and Magnetic Properties, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1839.
- [29] K. Dankhoff, B. Weber; Novel Cu(II) complexes with NNO-Schiff base-like ligands – structures and magnetic properties, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 818.
- [30] B. Weber, R. Betz, W. Bauer, S. Schlamp; Crystal Structure of Iron(II) Acetate, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 102.
- [31] L. Crombie, D. E. Games, A. W. G. James; Polyketo-enols and chelates. Chemistry of the Formation of Xanthophanic Enol and its Glutaconate and Pyran Intermediates, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 464.
- [32] S. P. Singh, D. Kumar; A Facile Synthesis of 5-Methyl-1-(phenyl/heterocyclyl)-4-trifluoroacetylpyrazoles, *J. Chem. Res.* **1997**, 142.
- [33] M. Hojo, R. Masuda, E. Okada; A Convenient Synthetic Route to Functionalized 5-Trifluoroacetyl-6-trifluoromethyl-3,4-dihydro-2H-pyrans: Hetero-Diels-Alder Reaction of β,β -Bis(trifluoroacetyl)vinyl Ethers with Electron-Rich Alkenes, *Synthesis* **1990**, *4*, 347.
- [34] G. A. Bain, J. F. Berry; Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532.
- [35] *MPMS MultiVu*: Quantum Design Inc., USA, **2004**.
- [36] G. M. Sheldrick; SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3.
- [37] G. M. Sheldrick; A short history of SHELX, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2008**, *64*, 112.
- [38] G. M. Sheldrick; Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3.
- [39] L. J. Farrugia; *WinGX* and *ORTEP* for Windows: an update, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849.
- [40] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler *et al.*; *Mercury 4.0*: from visualization to analysis, design and prediction, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, *53*, 226.

- [41] A. L. Spek; Single-crystal structure validation with the program *PLATON*, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7
- [42] R. Ketkaew, Y. Tantirungrotechai, P. Harding, G. Chastanet, P. Guionneau, M. Marchivie, D. J. Harding; OctaDist: a tool for calculating distortion parameters in spin crossover and coordination complexes, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 1086.
- [43] *Wisoft 2003*: WissEl GmbH, Germany, **2010**.
- [44] *Recoil – Mössbauer spectral analysis software for Windows*: K. Lagarec, D. G. Rancourt, Department of Physics, University of Ottawa, Canada, **1998**.
- [45] L. Claisen; Untersuchungen über die Oxymethylenverbindungen. [Zweite Abhandlung.], *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1897**, *297*, 1.
- [46] S. Brooker; Spin crossover with thermal hysteresis: practicalities and lessons learnt, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2880.
- [47] A. Dürrmann, G. Hörner, D. Baabe, F. Heinemann, M. de Melo, B. Weber; Cooperative spin crossover: analog to digital – and back”, *Research Square* **2022**, *Preprint*, doi.org/10.21203/rs.3.rs-2145792/v1.
- [48] E. Michaels, I. Capel Berdiell, H. B. Vasili, C. M. Pask, M. J. Howard, O. Cespedes, M. A. Halcrow; Spin-Crossover in a New Iron(II)/Di(pyrazolyl)pyridine Complex with a Terpyridine Embrace Lattice. Thermally Induced Excited Spin State Trapping and Clarification of a Structure–Function Correlation, *Cryst. Growth. Des.* **2022**, *22*, 6809.
- [49] R. Boča; Zero-field splitting in metal complexes, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 757.
- [50] N. Paradis, G. Chastanet, J.-F. Létard; When Stable and Metastable HS States Meet in Spin-Crossover Compounds, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 3618.
- [51] R. Kulmaczewski, O. Cespedes, M. A. Halcrow; Gradual Thermal Spin-Crossover Mediated by a Reentrant $Z' = 1 \rightarrow Z' = 6 \rightarrow Z' = 1$ Phase Transition, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3144.
- [52] L. J. Kershaw Cook, H. J. Shepherd, T. P. Comyn, C. Baldé, O. Cespedes, G. Chastanet, M. A. Halcrow; Decoupled Spin Crossover and Structural Phase Transition in a Molecular Iron(II) Complex, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4805.
- [53] J. M. Holland, J. A. McAllister, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, A. J. Bridgeman, M. A. Halcrow; Stereochemical effects on the spin-state transition shown by salts of $[\text{FeL}_2]^{2+}$ [L = 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine], *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 548.
- [54] G. A. Patani, E. J. LaVoie; Bioisosterism: A Rational Approach in Drug Design, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3147.
- [55] L. Pauling; *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules & Crystals*. Cornell University Press (Ithaca), 3. Ed. **1960**.

- [56] I. Dance, M. Scudder; Molecules embracing in crystals, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2233.
- [57] I. Dance, M. Scudder; Supramolecular motifs: sextuple aryl embraces in crystalline [M(2,2'-bipy)₃] and related complexes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1341.
- [58] D. Sertphon, D. J. Harding, P. Harding, K. S. Murray, B. Moubaraki, J. D. Cashion, H. Adams; Anionic Tuning of Spin Crossover in Fe^{III}–Quinolylsalicylaldimine Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 788.
- [59] P. N. Martinho, F. F. Martins, N. A. G. Bandeira, M. J. Calhorda; Spin Crossover in 3D Metal Centers Binding Halide-Containing Ligands: Magnetism, Structure and Computational Studies, *Sustainability* **2020**, *12*, 2512.
- [60] P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark; Halogen bonding and other σ -hole interactions: a perspective, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11178.
- [61] D. Chopra; Is Organic Fluorine Really “Not” Polarizable?, *Cryst. Growth. Des.* **2012**, *12*, 541.
- [62] R. Nikhar, K. Szalewicz; Reliable crystal structure predictions from first principles, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 3095.
- [63] M. A. Halcrow; Structure: function relationships in molecular spin-crossover complexes, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4119.
- [64] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau; *Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the [Fe^{II}L_n(NCS)₂] Complexes*. In: Spin Crossover in Transition Metal Compounds II (*Top. Curr. Chem.*); Eds.: P. Gülich, H. A. Goodwin, Springer (Berlin, Heidelberg), Vol. 234, 1. Ed. **2004**, pp. 97–128.
- [65] P. Gülich, E. Bill, A. X. Trautwein; *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer (Berlin, Heidelberg), 1. Ed. **2011**.
- [66] Z. Yu, G. Schmitt, N. Bores, H. Spiering, P. Gülich; Lamb Mössbauer factor of the spin crossover compound [Fe(BPTN)(NCS)₂], *J. Phys.: Condens. Matter* **1995**, *7*, 777.
- [67] Z. Yu, G. Schmitt, S. Hofmann, H. Spiering, Y. F. Hsia, P. Gülich; Lamb-Mössbauer factor in the spin crossover compound Fe(tpa)(NCS)₂, *Hyperfine Interact.* **1994**, *93*, 1459.
- [68] G. A. Craig, J. S. Costa, O. Roubeau, S. J. Teat, G. Aromí; Coupled Crystallographic Order-Disorder and Spin State in a Bistable Molecule: Multiple Transition Dynamics, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3120.
- [69] M. S. Haddad, M. W. Lynch, W. D. Federer, D. N. Hendrickson; Spin-Crossover Ferric Complexes: Curiosities Observed for Unperturbed Solids, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 123.
- [70] H.-D. Pfannes, U. Gonser; Goldanskii-Karyagin Effect Versus Preferred Orientations (Texture), *Appl. Phys.* **1973**, *1*, 93.

- [71] N. N. Greenwood, T. C. Gibb; *Mössbauer Spectroscopy*. Springer (Dordrecht), 1. Ed. **1971**
- [72] T. Buchen, P. Gütlich, H. A. Goodwin; Non-First-Order Kinetics of the High Spin-Low Spin Relaxation in [Fe(bpp)₂](BF₄)₂ after LIESST and Thermal Spin Trapping, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4573.
- [73] T. Buchen, P. Gütlich, K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin; High-Spin → Low-Spin Relaxation in [Fe(bpp)₂](CF₃SO₃)₂·H₂O after LIESST and Thermal Spin-State Trapping—Dynamics of Spin Transition versus Dynamics of Phase Transition, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1134.
- [74] H. A. Goodwin, K. H. Sugiyarto; Lattice trapping of metastable quintet state bis(2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine)iron(II) bis(tetrafluoroborate), a spin crossover system, and kinetics of the quintet-singlet transformation, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *139*, 470.
- [75] J. Kiehl, T. Hochdörffer, L. M. Carrella, V. Schünemann, M. H. Nygaard, J. Overgaard, E. Rentschler; Pronounced Magnetic Bistability in Highly Cooperative Mononuclear Fe(L^{npdtz})₂(NCX)₂ Complexes, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 3141.
- [76] P. B. Merrithew, P. G. Rasmussen, D. H. Vincent; The Temperature Dependence of the Quadrupole Splitting of Several High-Spin Iron(II) Compounds, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1401.
- [77] F. Grandjean, G. J. Long; Best Practices and Protocols in Mössbauer Spectroscopy, *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 3878.
- [78] M. S. Ray, A. Ghosh, S. Chaudhuri, M. G. B. Drew, J. Ribas; Supramolecular Hydrogen-Bond Structures and Magnetic Interactions in Basal-Apical, Dinuclear, Azide-Bridged Copper(II) Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 3110.

4.8 Supporting Information

4.8.1 Single Crystal X-ray Diffraction

a. Crystallographic Details

Table S4.1 | Crystallographic data of **1** and **2**.

	1	2
CCDC number	2215513	2215516
Formula	C ₃₀ H ₂₆ FeN ₄ O ₄	C ₃₀ H ₂₀ F ₆ FeN ₄ O ₄
Sum formula	C ₃₀ H ₂₆ FeN ₄ O ₄	C ₃₀ H ₂₀ F ₆ FeN ₄ O ₄
<i>M</i> / g mol ⁻¹	562.40	670.35
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>I</i> 2/ <i>a</i> (No. 15)	<i>I</i> 2/ <i>a</i> (No. 15)
Crystal description	red-greenish column	dark green plate
Crystal size / mm	0.021 × 0.026 × 0.060	0.042 × 0.039 × 0.167
<i>a</i> / Å	20.1791(9)	20.7698(10)
<i>b</i> / Å	9.3322(6)	9.6689(5)
<i>c</i> / Å	13.6674(5)	14.0118(6)
α / °	90	90
β / °	93.398(3)	94.140(4)
γ / °	90	90
<i>V</i> / Å ³	2569.3(2)	2806.5(2)
<i>Z</i>	2	2
$\rho_{\text{calculated}}$ / g cm ⁻³	1.454	1.587
μ / mm ⁻¹	0.632	0.622
F(000)	1168	1360
θ_{range} / °	3.0 – 28.6	3.3 – 28.5
Index range (<i>h k l</i>)	–27 ≤ <i>h</i> ≤ 23 –9 ≤ <i>k</i> ≤ 12 –7 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–26 ≤ <i>h</i> ≤ 27 –8 ≤ <i>k</i> ≤ 12 –9 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Radiation	Mo- <i>K</i> _α (0.71073 Å)	Mo- <i>K</i> _α (0.71073 Å)
<i>T</i> / K	170	170
Measured reflections	7722	8246
Independent reflections	3068	3344
Reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1849	2277
<i>R</i> _{int}	0.049	0.047
Restraints and parameters	0 and 179	0 and 205
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.0682	0.0601
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.2046	0.1748
GooF (<i>S</i>)	1.03	0.97
ρ_{residual} (largest peak and hole) / e Å ⁻³	0.41, –0.88	0.44, –0.59

Note: Crystals suitable for X-ray diffraction of **1**, **2** and **3** were obtained from liquid-liquid diffusion setups (SCHLENK tube with chambers, separated by a glass wall, see article for details and Fig. S4g).

Table S4.2 | Crystallographic data of **3**.

3					
CCDC number	2215520	2215519	2215517	2215518	2215515
Formula	C ₃₀ H ₁₄ F ₁₂ FeN ₄ O ₄				
Sum formula	C ₃₀ H ₁₄ F ₁₂ FeN ₄ O ₄				
<i>M</i> / g mol ^{−1}	778.30				
Crystal system	triclinic				
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)				
Crystal description	Deep green block ^[a]				
Crystal size / mm	0.087 × 0.115 × 0.190			0.149 × 0.106 × 0.111 ^[b]	
<i>a</i> / Å	10.5571(5)	10.5466(3)	10.5334(5)	10.5734(3)	10.5713(3)
<i>b</i> / Å	11.8423(6)	11.7844(4)	11.7121(6)	11.4541(4)	11.3619(4)
<i>c</i> / Å	13.5406(7)	13.5212(4)	13.4419(7)	13.2965(4)	13.2418(4)
α / °	82.618(4)	82.721(2)	83.193(4)	83.930(3)	84.013(3)
β / °	73.327(4)	73.327(2)	73.567(4)	74.213(2)	74.106(3)
γ / °	73.905(4)	73.875(2)	73.969(4)	73.402(2)	73.069(3)
<i>V</i> / Å ³	1555.91(14)	1544.48(8)	1527.24(14)	1484.33(8)	1462.85(9)
<i>Z</i>	2				
$\rho_{\text{calculated}}$ / g cm ^{−3}	1.661	1.674	1.692	1.741	1.767
μ / mm ^{−1}	0.600	0.605	0.612	0.629	0.638
F(000)	776	776	776	776	776
θ_{range} / °	3.1 – 28.6	3.1 – 28.6	3.1 – 28.7	3.1 – 28.7	2.5 – 28.6
Index range (<i>h k l</i>)	−14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 −5 ≤ <i>k</i> ≤ 15 −17 ≤ <i>l</i> ≤ 18	−13 ≤ <i>h</i> ≤ 14 −5 ≤ <i>k</i> ≤ 15 −17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	−13 ≤ <i>h</i> ≤ 14 −5 ≤ <i>k</i> ≤ 15 −17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	−14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 −5 ≤ <i>k</i> ≤ 15 −17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	−14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 −15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 −7 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Radiation	Mo-K α (0.71073 Å)				
<i>T</i> / K	350	320	290	255	170
Measured reflections	19328	18564	18226	19088	17606
Independent reflections	7413	7322	7321	7163	6988
Reflections with <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	4202	4792	4605	4693	5257
<i>R</i> _{int}	0.025	0.021	0.031	0.031	0.027
Restraints and parameters	0 and 488	0 and 489	0 and 489	0 and 461	0 and 460
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	0.0410	0.0475	0.0490	0.0598	0.0442
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.1240	0.1498	0.1518	0.1842	0.1347
GooF (<i>S</i>)	0.94	1.04	1.02	1.04	1.06
ρ_{residual} (largest peak and hole) / e Å ^{−3}	0.25, −0.29	0.30, −0.30	0.39, −0.31	0.50, −0.68	0.51, −0.99

[a] We observed some change in color, but it is difficult to describe the true impression since it was rather a shift from deep green to dark green.

[b] A different crystal was mounted for the structure determination at 170 K.

Table S4.3 | Crystallographic data of the ligand **HL**¹ presented in this work.

	HL ¹
CCDC number	2215514
Formula	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂
Sum formula	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂
<i>M</i> / g mol ⁻¹	207.23
Crystal system	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)
Crystal description	orange block
Crystal size / mm	0.103 × 0.073 × 0.107
<i>a</i> / Å	7.4634(5)
<i>b</i> / Å	7.9027(5)
<i>c</i> / Å	11.0104(7)
α / °	79.134(5)
β / °	76.534(5)
γ / °	89.422(5)
<i>V</i> / Å ³	619.84(7)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calculated}}$ / g cm ⁻³	1.362
μ / mm ⁻¹	0.092
F(000)	268
θ_{range} / °	1.7 – 28.5
Index range (<i>h k l</i>)	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 –9 ≤ <i>k</i> ≤ 10 –14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Radiation	Mo-K α (0.71073 Å)
<i>T</i> / K	170
Measured reflections	8759
Independent reflections	2949
Reflections with <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	1509
<i>R</i> _{int}	0.034
Restraints and parameters	0 and 175
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	0.0414
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.1109
GooF (<i>S</i>)	0.91
ρ_{residual} (largest peak and hole) / e Å ⁻³	0.29, –0.22

Note: Crystals of **HL**¹ suitable for X-ray structure analysis could be obtained upon cooling from of a hot methanol solution.

b. Asymmetric Units

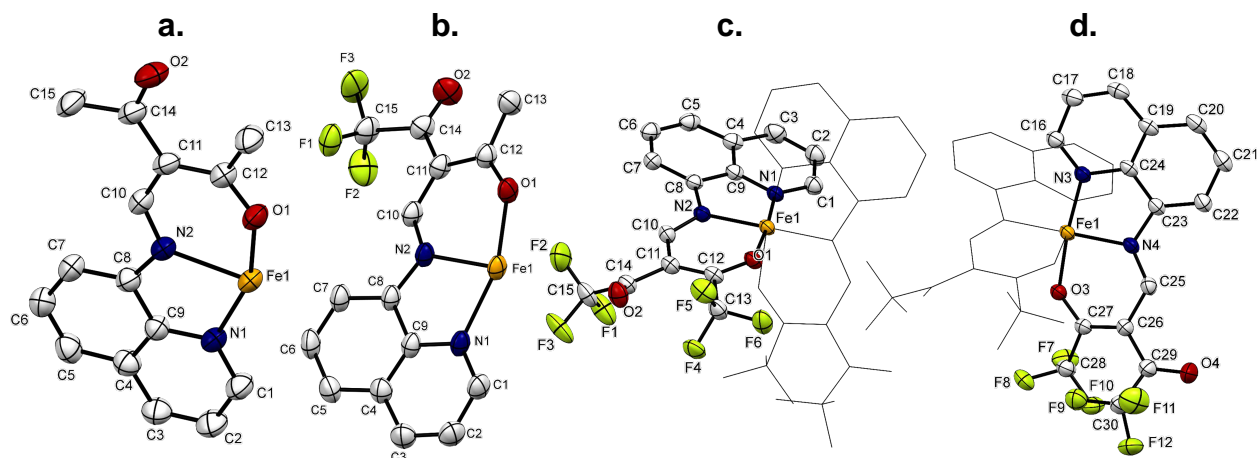


Figure S4.1 | Structures of the asymmetric units of **1** (a.), **2** (b.), **3** (c. and d.) at $T = 170$ K with complete numbering scheme. | For the sake of clarity, **3** is illustrated twice with half the molecule drawn as wireframe model, respectively. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are drawn at 50 % probability level.

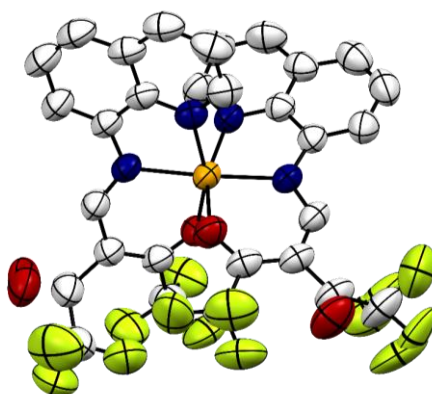


Figure S4.2 | Structure of the asymmetric unit of **3** at $T = 350$ K. | Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are drawn at 50% probability level.

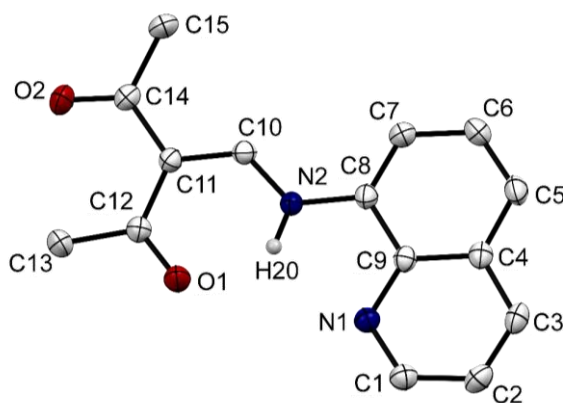


Figure S4.3 | Structure of the asymmetric unit **HL**¹ at *T* = 170 K with complete numbering scheme. | Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are drawn at 50% probability level.

c. Crystal and Bulk Material Snapshots

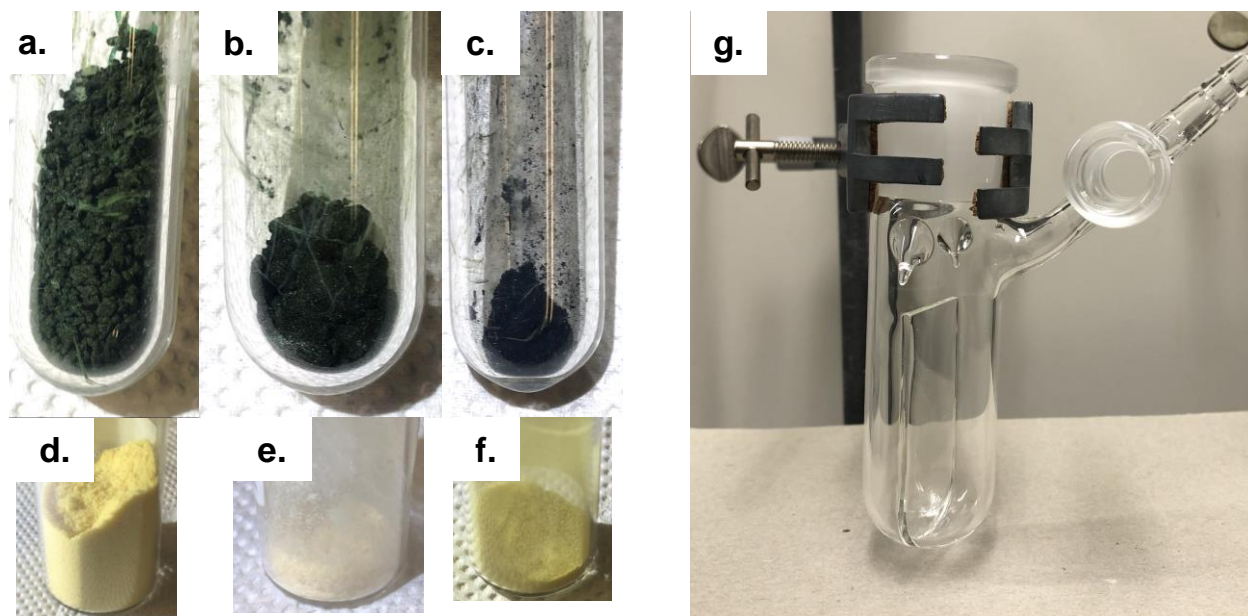


Figure S4.4 | Photographs of the bulk complexes **1–3** (a.–c.) and bulk ligands **HL**^{1–3} (d.–f.). | The brightness was slightly enhanced to emphasize the color differences. | SCHLENK tube with glass wall and separate chambers used for growing single crystals of the complexes (g.).

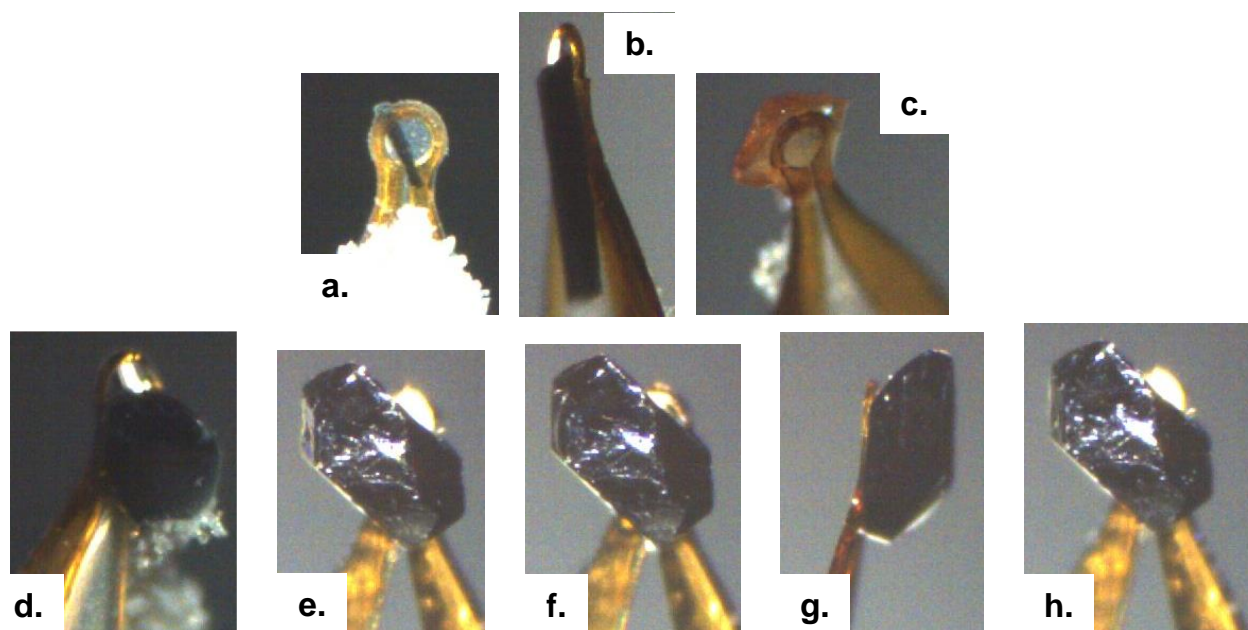


Figure S4.5 | Snapshots of the crystals of **1** (a.), **2** (b.), **HL¹** (c.) and **3** (d.–h.) at $T = 170, 255, 290, 320$ and 350 K). The crystals of the complexes appeared dichroic.

d. Further Illustrations

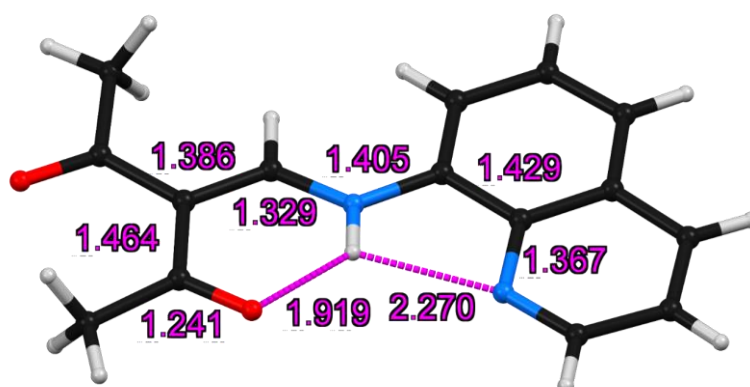


Figure S4.6 | Bond distances of the conjugated *NN'O* system in **HL**¹.

e. Metrical Data

Calculation of octahedral distortion parameters Σ and Θ ^[1,2]

$$\Sigma = \sum_{i=1}^{12} |90 - \alpha_i| \quad (1)$$

Where α_i corresponds to the 12 *cis* N/O–Fe–N/O angles \angle . Σ gives information about the octahedral deformation or deviation from “ideal” O_h .

$$\Theta = \sum_{j=1}^{24} |60 - \theta_j| \quad (2)$$

Where θ_j corresponds to the 24 torsional angles \angle between donor atoms on opposite triangular faces of the octahedron along its pseudo-threefold axes (“trigonal-twist angle”).

Θ indicates to which extent the octahedron is distorted with respect to a trigonal prismatic structure.

In case of an ideal octahedral symmetry:

$$\Sigma = \Theta = 0^\circ \quad (3)$$

Calculation is readily accomplished with OctaDist.^[3]

Table S4.4 | Summary of selected hydrogen bonds and other identified non-covalent interactions present in the solid-state structure of **1** and **2** with the corresponding bond lengths *d* and angles \angle .

	<i>d</i> (D–X)	<i>d</i> (H···A)	<i>d</i> (D···A)	\angle (H···A)
1 (T = 170 K)				
C3–H3···O2 ^[a]	0.95	2.41	3.308(5)	158
C15–H15C···O2	0.98	2.651	3.755	149.21
C7–H7···O1 ^[b]	0.95	2.58	3.355(5)	140
	Å	Å	Å	°

[a] 0.5 + *x*, 1 – *y*, *z*[b] *x*, 0.5 – *y*, –0.5 + *z*

	<i>d</i> (D–X)	<i>d</i> (H···A)	<i>d</i> (D···A)	\angle (H···A)
2 (T = 170 K)				
C3–H3···O2 ^[a]	0.95	2.40	3.164(4)	137
C7–H7···O1 ^[b]	0.95	2.50	3.268(4)	138
C15–F2···O2	1.326	2.822	4.138	171.43
	Å	Å	Å	°

[a] 0.5 + *x*, 1 – *y*, *z*[b] *x*, 0.5 – *y*, –0.5 + *z*

Table S4.5 | Summary of selected hydrogen bonds and other identified non-covalent interactions present in the solid-state structure of **3** with the corresponding bond lengths *d* and angles \angle .

	<i>d</i> (D–X)	<i>d</i> (H···A)	<i>d</i> (D···A)	\angle (H···A)
3 (T = 350 K)				
C3–H3···F1A ^[a,c]	0.93	2.55	3.34(2)	143
C3–H3···F1B ^[a,c]	0.93	2.68	3.54	133.48
C6–H6···O4B ^[b,c]	0.93	2.46	3.340(12)	158
C6–H6···O4A ^[b,c]	0.93	2.58	3.43(3)	152
C20–H20···F6	0.93	2.828	3.579	138.59
C2–H2···F14	0.93	2.703	3.370	129.30
C16–H16···O2	0.95	2.654	3.494	150.67
	Å	Å	Å	°

[a] 1 – *x*, 1 – *y*, 1 – *z*[b] *x*, *y*, 1 + *z*

[c] Please note the disorder of the interacting fluorine/oxygen atoms.

	<i>d</i> (D–X)	<i>d</i> (X···A)	<i>d</i> (D···A)	\angle (H···A)
3 (T = 320 K)				
C1–H1···O4	0.93	2.648	3.485	150.11
C3–H3···F1	0.93	2.982	3.861	158.25
	Å	Å	Å	°

	<i>d</i> (D–X)	<i>d</i> (X···A)	<i>d</i> (D···A)	\angle (H···A)
3 (T = 290 K)				
C3–H3···F3A ^[b]	0.93	2.572	3.509	155.13
C3–H3···F3B ^[b]	0.93	2.644	3.401	148.75
C6–H6···O4B ^[a,b]	0.93	2.43	3.297(18)	156
C6–H6···O4A ^[a,b]	0.93	2.58	3.44(3)	155
C20–H20···F6	0.93	2.737	3.890	135.89
C2–H2···F12	0.93	2.653	3.322	129.41
C16–H16···O2	0.93	2.619	3.457	150.06
C15–F1···O1	1.322	3.972	4.647	112.77
	Å	Å	Å	°

[a] *x*, *y*, –1 + *z*

[b] Please note the disorder of the interacting oxygen atoms.

	<i>d</i> (D–X)	<i>d</i> (X···A)	<i>d</i> (D···A)	\angle (H···A)
3 (T = 255 K)				
C3–H3···F1	0.93	2.625	3.512	159.48
C6–H6···O4 ^[a]	0.93	2.55	3.436(5)	159
C20–H20···F6	0.93	2.637	3.290	127.75
C2–H2···F11	0.93	2.574	3.233	128.20
C16–H16···O2 ^[b]	0.93	2.57	3.412(5)	151
C28–F7···O4	1.338	3.430	4.176	115.00
C15–F1···O1	1.308	3.915	4.771	123.98
	Å	Å	Å	°

[a] *x*, *y*, –1 + *z*[b] 2 – *x*, –*y*, 1 – *z*

Table S4.5, cont.

	$d(D-X)$	$d(X\cdots A)$	$d(D\cdots A)$	$\angle(H\cdots A)$
3 (T = 170 K)				
C3–H3...F1	0.95	2.553	3.690	140.89
C6–H6...O4 ^[a]	0.95	2.54	3.414(3)	128
C20–H20...F6	0.95	2.591	3.246	126.43
C2–H2...F12 ^[b]	0.95	2.51	3.206(3)	159
C16–H16...O2 ^[c]	0.95	2.52	3.383(3)	151
C28–F7...O4	1.339	3.432	4.308	129.60
C15–F2...O1	1.330	3.862	4.740	124.27
	Å	Å	Å	°

[a] x, y, –1 + z

[b] 1 – x, 1 – y, 2 – z

[c] 2 – x, –y, 1 – z

Note: Some interactions become only significant at lower temperatures.**Table S4.6** | Summary of selected C–H... π and C–F... π interactions of **1** and **2** with the corresponding contact lengths d and angles \angle . | C_g represents the centroid of the ring. Asterisks denote symmetry-related atoms.

	C _g	$d(H\cdots C_g)$	$\angle(C-H\cdots C_g)$	$d(C\cdots C_g)$
1 (T = 170 K)				
C15–H15B	N1–C1–C2–C3–C4–C9	3.027	122.6	3.650
C1–H1	Fe1–O1*–C12*–C11*–C10*–N2* ^[a]	2.79	109	3.228(5)
C1–H1	Fe1–O1–C12–C11–C10–N2 ^[b]	2.79	109	3.228(5)
	C _g	Å	°	Å

[a] 1.5 – x, y, 1 – z

[b] x, y, z

	C _g	$d(H\cdots C_g)$	$\angle(C-H\cdots C_g)$	$d(C\cdots C_g)$
2 (T = 170 K)				
C15–F1	N1–C1–C2–C3–C4–C9 ^[a]	3.116(2)	135.5(2)	4.169(4)
C15–F1	Fe1–N1–C9–C8–N2 ^[a]	3.463(2)	154.53(17)	4.698(3)
C15–F1	Fe1–N1*–C9*–C8*–N2* ^[b]	3.463(2)	154.53(17)	4.698(3)
	C _g	Å	°	Å

[a] 1.5 – x, 0.5 – y, 0.5 – z

[b] x, 0.5 – y, –0.5 + z

Table S4.7 | Summary of selected $\pi\cdots\pi$ or ring system interactions present in the solid-state structure of **3** with the corresponding contact lengths d and angles \angle . | $C_g(I)/C_g(J)$ represents the centroid of the respective ring, α is the dihedral angle between the rings, β is the angle between the vector $C_g(I)\rightarrow C_g(J)$ and the normal to the ring I and γ is the angle between the vector $C_g(I)\rightarrow C_g(J)$ and the normal to ring J.

$C_g(I)$	$C_g(J)$	$d(C_g\cdots C_g)$	α	β	γ
3 (T = 350 K)					
C19–C20–C21–C22–C23–C24 ^[a]	C19–C20–C21–C22–C23–C24	3.6235(17)	0.00(13)	12.4	12.4
C4–C5–C6–C7–C8–C9 ^[b]	C4–C5–C6–C7–C8–C9	3.6768(15)	0.00(13)	17.9	17.9
C4–C5–C6–C7–C8–C9 ^[b]	N1–C1–C2–C3–C4–C9	3.7506(16)	0.53(13)	20.7	20.5
$C_g(I)$	$C_g(J)$	Å	°	°	°
$C_g(I)$	$C_g(J)$	$d(C_g\cdots C_g)$	α	β	γ
3 (T = 320 K)					
C19–C20–C21–C22–C23–C24 ^[a]	C19–C20–C21–C22–C23–C24	3.6551(16)	0.03(14)	17.6	17.6
C4–C5–C6–C7–C8–C9 ^[b]	C4–C5–C6–C7–C8–C9	3.6238(18)	0.03(14)	12.9	12.9
C4–C5–C6–C7–C8–C9 ^[b]	N1–C1–C2–C3–C4–C9	3.7420(16)	0.38(13)	21.0	20.9
$C_g(I)$	$C_g(J)$	Å	°	°	°
$C_g(I)$	$C_g(J)$	$d(C_g\cdots C_g)$	α	β	γ
3 (T = 290 K)					
C19–C20–C21–C22–C23–C24 ^[a]	C19–C20–C21–C22–C23–C24	3.6113(18)	0.02(14)	13.5	13.5
C4–C5–C6–C7–C8–C9 ^[b]	C4–C5–C6–C7–C8–C9	3.6064(17)	0.00(14)	16.6	16.6
C4–C5–C6–C7–C8–C9 ^[b]	N1–C1–C2–C3–C4–C9	3.7489(17)	0.62(14)	22.3	22.3
$C_g(I)$	$C_g(J)$	Å	°	°	°
$C_g(I)$	$C_g(J)$	$d(C_g\cdots C_g)$	α	β	γ
3 (T = 255 K)					
C19–C20–C21–C22–C23–C24 ^[a]	C19–C20–C21–C22–C23–C24	3.637(2)	0.00(17)	17.0	17.0
C4–C5–C6–C7–C8–C9 ^[b]	C4–C5–C6–C7–C8–C9	3.5002(19)	0.00(16)	14.9	14.9
C4–C5–C6–C7–C8–C9 ^[b]	N1–C1–C2–C3–C4–C9	3.759(2)	0.80(16)	25.3	25.8
$C_g(I)$	$C_g(J)$	Å	°	°	°
$C_g(I)$	$C_g(J)$	$d(C_g\cdots C_g)$	α	β	γ
3 (T = 170 K)					
C19–C20–C21–C22–C23–C24 ^[a]	C19–C20–C21–C22–C23–C24	3.6287(13)	0.00(11)	17.9	17.9
C4–C5–C6–C7–C8–C9 ^[b]	C4–C5–C6–C7–C8–C9	3.4677(13)	0.03(11)	14.3	14.3
C4–C5–C6–C7–C8–C9 ^[b]	N1–C1–C2–C3–C4–C9	3.7462(14)	0.74(11)	26.0	25.8
$C_g(I)$	$C_g(J)$	Å	°	°	°

[a] 1 – x, –y, 2 – z
[b] 1 – x, 1 – y, 1 – z

4.8.2 Powder X-ray Diffraction

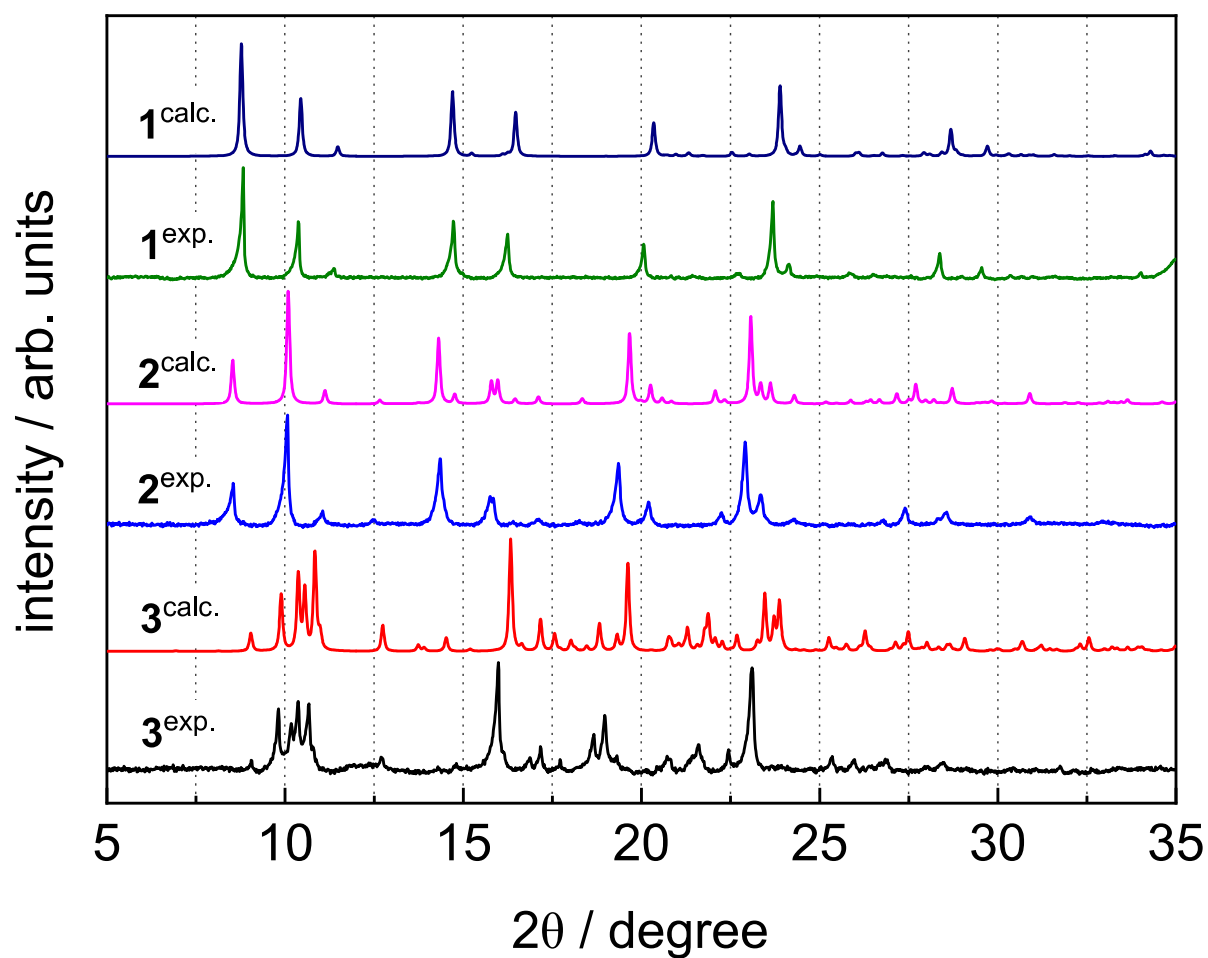


Figure S4.7 | Experimental (exp.) and calculated (calc.) powder X-ray diffraction patterns of **1–3**, recorded at room temperature. | The simulated patterns were calculated with Mercury from single crystal diffraction data. A baseline subtraction was applied to the experimental data. The relative intensities were normalized.

4.8.3 Spectroscopy

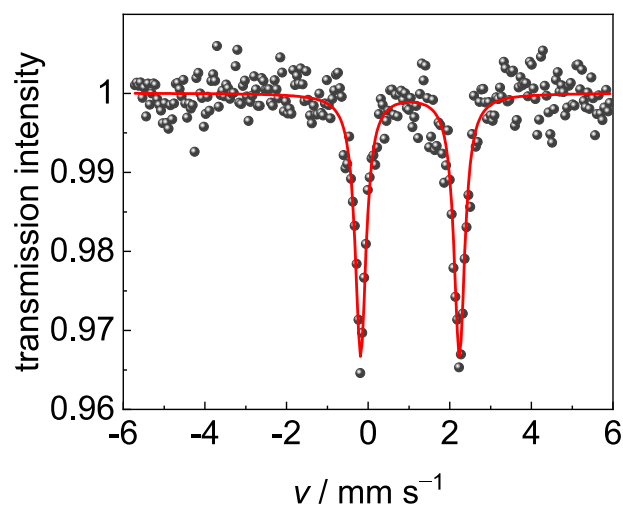


Figure S4.8 | Zero-field ^{57}Fe MÖSSBAUER spectrum of **1**, recorded at $T = 80 \text{ K}$ after quench-cooling and quickly immersing the sample into liquid nitrogen. | Symbols represent experimental data and red solid line the corresponding LORENTZian fit of the HS iron(II) doublet. We cannot completely rule out the presence of LS-iron(II), as indicated by the intensity data around 1 mm s^{-1} . However, we were not able to obtain a suitable fit model. The spectrum was recorded over the course of *ca.* 10 min.

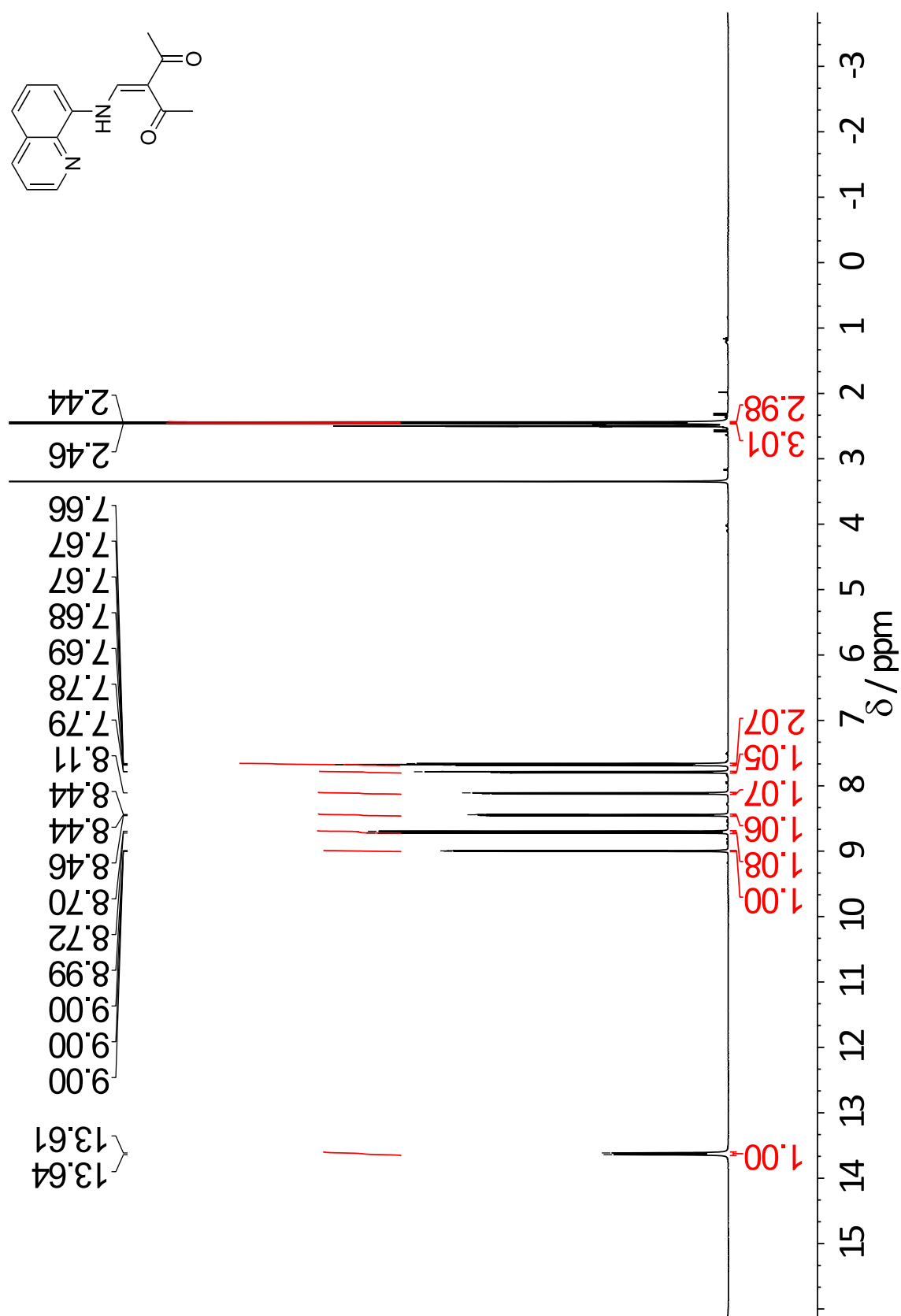


Figure S4.9 | ¹H NMR spectrum of **HL¹** recorded in DMSO-*d*₆ at *T* = 298 K and 500 MHz. Signals without indices are from residual water and solvent (DMSO).

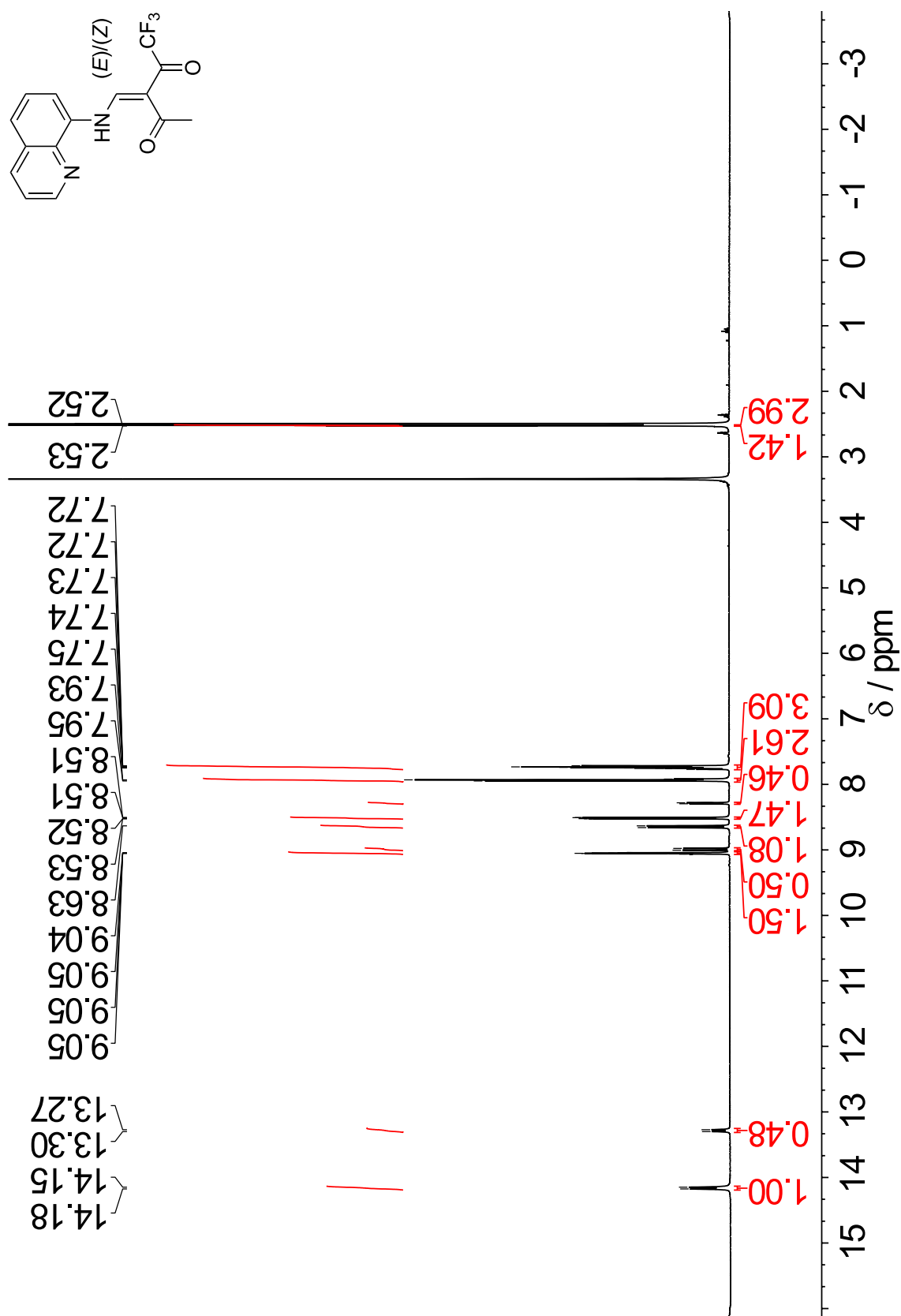


Figure S4.10 | ¹H NMR spectrum of **HL²** recorded in DMSO-*d*₆ at T = 298 K and 500 MHz. Signals without indices are from residual water and solvent (DMSO).

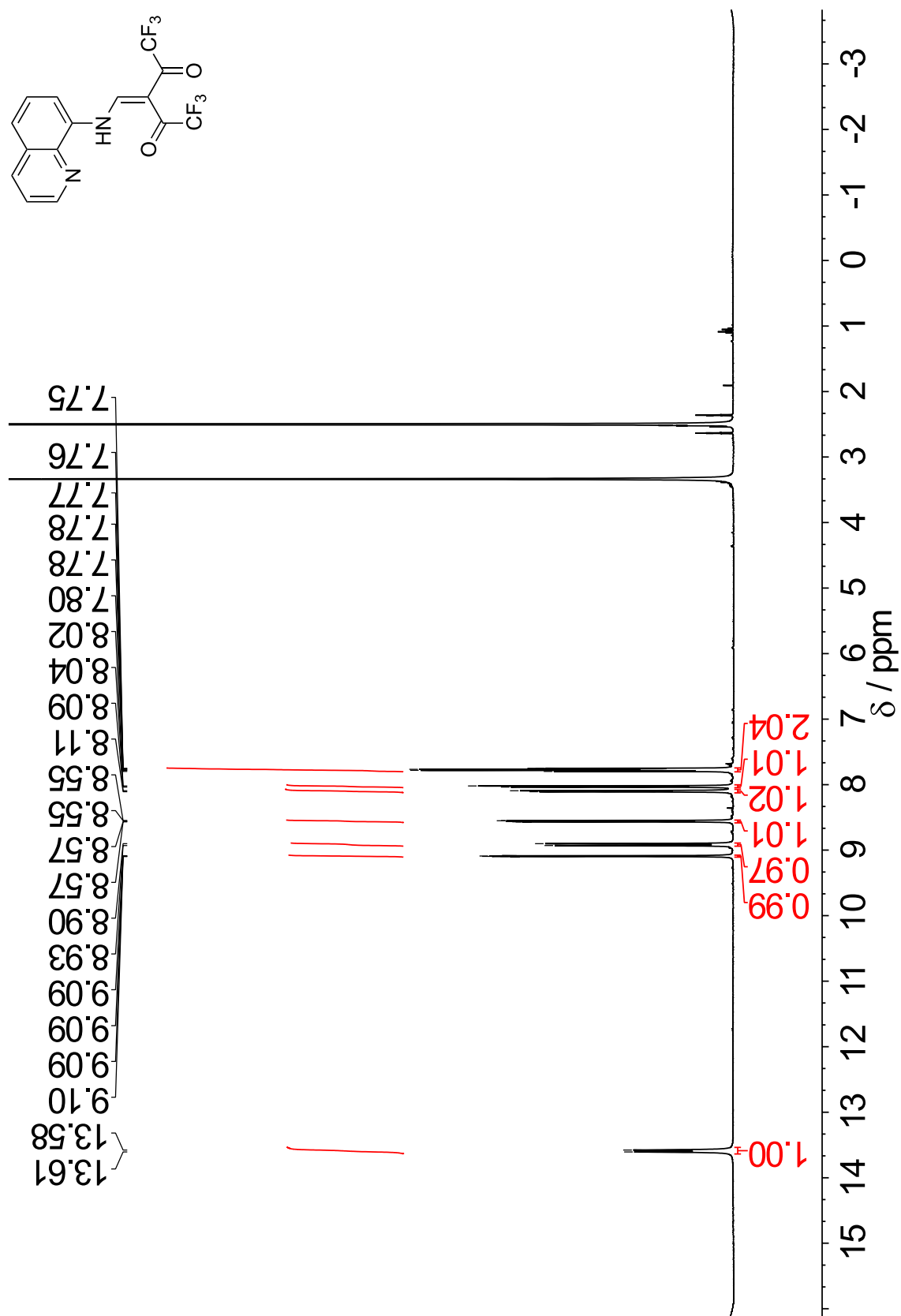


Figure S4.11 | ¹H NMR spectrum of **HL¹** recorded in DMSO-*d*₆ at *T* = 298 K and 500 MHz. Signals without indices are from residual water and solvent (DMSO).

4.8.4 References

- [1] J. K. McCusker, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson; Variable-Temperature Studies of Laser-Initiated $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$ Intersystem Crossing in Spin-Crossover Complexes: Empirical Correlations between Activation Parameters and Ligand Structure in a Series of Polypyridyl Ferrous Complexes, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2100.
- [2] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau; *Structural Aspects of Spin Crossover. Example of the [Fe^{II}L_n(NCS)₂] Complexes*. In: Spin Crossover in Transition Metal Compounds II (*Top. Curr. Chem.*); Eds.: P. Gülich, H. A. Goodwin, Springer (Berlin, Heidelberg), Vol. 234, 1. Ed. **2004**, pp. 97–128.
- [3] R. Ketkaew, Y. Tantirungrotechai, P. Harding, G. Chastanet, P. Guionneau, M. Marchivie, D. J. Harding; OctaDist: a tool for calculating distortion parameters in spin crossover and coordination complexes, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 1086.

5 Isostructural Spin Crossover: Exploring the High- and Low-Spin States of Mononuclear Iron(II) Complexes with an 8-Aminoquinoline Backbone

Andreas Dürrmann,^[1,2] Gerald Hörner,^[1,2] Phil Köhler,^[2] and Birgit Weber*^[1,2]

[1] Main body of experimental work was performed at: Inorganic Chemistry IV, University of Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95447 Bayreuth (Germany)

[2] New permanent address: Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, Friedrich Schiller University Jena, Humboldtstraße 8, 07743 Jena (Germany)

5.1 Abstract

Identification of cooperative paths of a spin crossover (SCO) compound in the solid state is pivotal for structure-function relationships. Herein, we investigate the temperature-dependent spin state behaviour of five iron(II) complexes $[\text{Fe}(\text{L}^x)_2]$ ($x = 1\text{--}5$) derived from the tridentate ligand series HL^x with an 8-aminoquinoline backbone ($\text{HL} \equiv \text{NN}'\text{O}$ -coordinating meridional ligand). Structural modification ($x = 1$: acetyl/ethyl ester; $x = 2$: ethyl ester/ethyl ester; $x = 3$: benzoyl/ethyl ester; $x = 4$: acetyl/benzoyl; $x = 5$: benzoyl/benzoyl) gives rise to a variety of different SCO curves. We find complete transitions for $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$ (abrupt; $T_{1/2} = 219$ K) and $[\text{Fe}(\text{L}^5)_2]$ (gradual; $T_{1/2} = 246$ K), while $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2]$ remains in the high-spin (HS) state over the entire temperature range (50–400 K). By contrast, incomplete SCO arises in $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]$ and $[\text{Fe}(\text{L}^4)_2]$, with either a small low-spin (LS) fraction below 126 K ($[\text{Fe}(\text{L}^4)_2]$) or a dominant LS species already at room temperature ($[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]$). The existence of quintet and/or singlet states was discussed by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy as well as inner-sphere metrical analysis *via* single crystal X-ray crystallography at different temperatures. Outer-sphere analysis deciphers the cooperativity-related intermolecular interactions (non-classical C–H \cdots O, offset $\pi\cdots\pi$ and C–H $\cdots\pi$ contacts). Notably, magnetic transitions are decoupled from substantial structural rearrangement so that the respective space group of $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2]$ ($P\bar{1}$) and $[\text{Fe}(\text{L}^5)_2]$ ($C2/c$) is retained during SCO.

5.2 Introduction

The first experimental evidence of spin crossover (SCO) appeared in 1931 by the Italian chemist LIVIO CAMBI.^[1] The anomalous magnetic behaviour of S_6 -coordinate iron(III) complexes invoked some of (nowadays) obsolete explanations such as an intramolecular dipole associated with the “polypolar nature” of the complex. This was, however, just as unsuccessful as the attempt to interpret CAMBI’s observations by means of PAULING’s magnetic criterion. It took more than two decades for the theoretical foundations to be laid and for a suitable theory to coincide with the anomalous magnetic behaviour,^[2] beginning with the advent of ligand field theory (LFT) by pioneering works of HARTMANN,^[3] ORGEL,^[4] JØRGENSEN^[5] and BALLHAUSEN^[6] – just to name a few.

SCO is the delicate balance among the high-spin (HS) and low-spin (LS) state (electronic isomers: isomers) which can be controlled by a change in external physical conditions (ΔT , Δp , $h\nu$). From a ligand field theoretical perspective, SCO essentially describes the anomalous situation where two different electronic states intersect in the respective TANABE-SUGANO diagram ($^5T_{2g}$ and $^1A_{1g}$ for an octahedral d^6 system).^[7] Depending on the ligand field strength Δ_o (in units of RACAH parameter B), one state represents the electronic ground state which is accompanied with a change of the multiplicity of the complex ion (Figure 5.1).

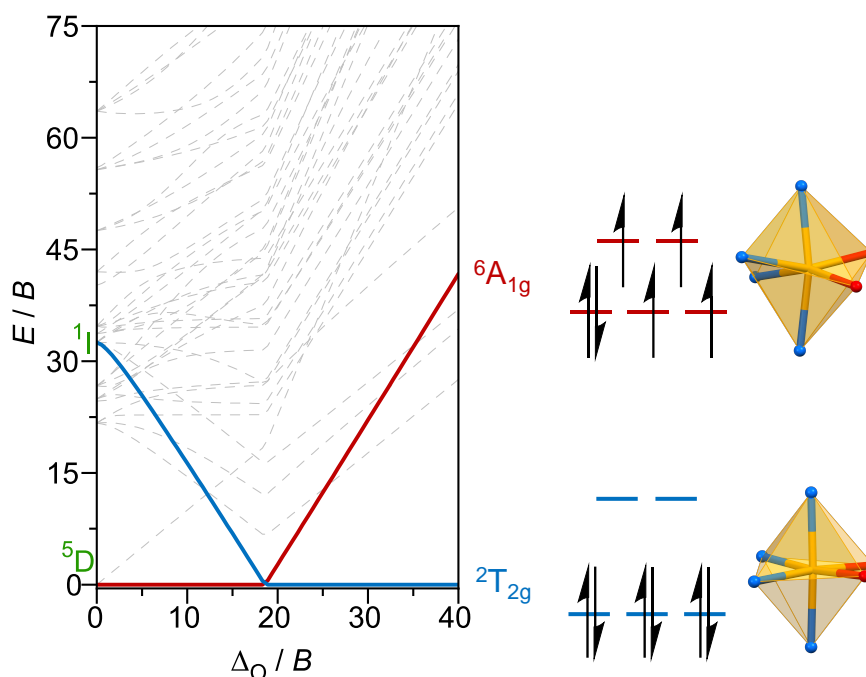


Figure 5.1 | Customized TANABE-SUGANO diagramm of an octahedral d^6 ion.^[8] | Only the relevant quintet and singlet term as well as the corresponding atomic terms are indicated. $\Delta_o^{\text{HS}} < \Delta_o^{\text{LS}}$ ($\Delta_o \propto r^{-6}$, where r is the metal-ligand bond length). | The calculated energies from the energy matrix elements are available as online content (Prof. Lancashire, University of the West Indies, Jamaica, <http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/Tanabe-Sugano/TSpread.html>, last accessed on 21/02/2025).

The consequence of different ligand field strengths is a significant change of the metal-ligand bond distances (or *vice versa*). This can be investigated, for example, by single crystal X-ray diffraction.^[9] In addition, there are many various methods from the inorganic chemist's and physicist's toolbox to follow the intrinsic differences of both spin states and to investigate (bulk) material properties: magnetometry (e.g., SQUID), ^{57}Fe MÖSSBAUER spectroscopy,^[10] NMR spectroscopy,^[11] vibrational spectroscopy,^[12] calorimetric methods^[13] etc.

Despite the first examples were reported for iron(III) systems, spin switching behaviour has been reported for many different ions of which d^6 -configured iron(II) is the best established case up to now.^[14] The number on SCO-active iron(II) complexes grew since the first report of BAKER and BOBONICH in 1964^[15]. From then on, there was a rapidly evolving interest on iron(II), substantiated by the first review articles in the late 70s.^[16] SCO in iron(II), that is, the change between the high-spin (HS, $^5T_{2g}$, $S = 2$) and low-spin (LS, $^1A_{1g}$, $S = 0$) state is also associated with a drastic change in the magnetic properties. Spin switching between a diamagnetic and paramagnetic species ultimately allows a macroscopic readout of different system states 0 and 1, which is why SCO is treated as a possible candidate for information processing.^[17]

Modern SCO research aims to utilize this phenomenon in applications, for instance, in the context of multifunctional materials where SCO is coupled with other phenomena such as luminescence or electrical conductivity, combining the responsiveness of SCO with more easily read-out options (magnetoelectrical devices).^[18] Several strategies have been successfully realized like downsizing to the nanoscale,^[19] constructing hybrid heterostructures^[20] or even exploiting single-molecular properties in SCO junctions.^[21]

However, any innovative idea of harnessing SCO properties for application starts with understanding the bulk behaviour. As properties and structure are intimately connected, it is crucial to understand how structural features translate onto the supramolecular build-up. But predicting the total solid-state structure *a priori* from the mere knowledge of molecular constitution remains challenging, if not impossible.^[22] Hence, bottom-up approaches were developed to rationalize the influences which determine the sophisticated three-dimensional aggregation of, *e.g.*, molecular crystals. *Crystal engineering* derives concepts and rules to guide the translation of local interactions from supramolecular synthons onto the global level of supramolecular aggregation (*e.g.*, donor/acceptor functions for H-bonding or aromatic systems for $\pi\cdots\pi$ stacking/parallel-fourfold aryl embrace).^[23] This could be key for deriving structure-function relationships.^[24] All these strategies have contributed to considerable breakthroughs in materials science-related branches, including molecular magnetism^[25] and particularly SCO.^[24,26]

The behaviour of isolated molecular species in solution is well understood due to the absence of any lattice effects. *Diluted* SCO behaviour arises solely from molecular thermodynamics (BOLTZMANN statistics) and the corresponding SCO profiles appear as gradual curves. In contrast to solution, the solid state gives rise to a rich and appealing phenomenology. Here, the spin state switching is substantially influenced by many factors such as the directionality and strength of intermolecular bonds. The collective term which accounts for all these individual contributions is cooperativity.^[27] In a nutshell, systems with high cooperativity will show abrupt SCO behaviour with all molecules switching at the same temperature, and this is sometimes even accompanied by hysteresis (molecular bistability). The SCO profile can be expected to be rather gradual in cases of weak cooperativity as in solution or when there is poor communication among spin centres. Many cooperative systems show a combination of different types and these intricate transition profiles are frequently attributed to features in the solid-state packing.^[28]

Control of macroscopic switching behaviour is determined by two factors: (i) Fine-tuned ligand field strength. (ii) Supramolecular design for control of cooperative paths (*i.e.*, the right alignment of intermolecular interactions). Suitable coordination environments to fulfil these preconditions consist, for example, of the N_4O_2 donor set.^[29] Such ligands result in either equatorial-axial^[30] or *bis*-meridional complex topology.^[31]

In 2023 we reported on meridional-coordinating ligands with 8-aminoquinoline motif (8-NH₂qu) and correlated the remote substitution pattern to the SCO properties of the corresponding iron(II) complexes.^[32] In summary, we found that (isosteric) substitution of CH₃ by CF₃ functions results in an upward shift of $T_{1/2}$ as well as a change in the cooperative regime (dynamic, abrupt or gradual). Pursuing this idea, we were interested in whether other functional groups could act functional to control the spin transition profiles. Herein, we report five new members of the series of *bis*-meridional iron(II) complexes, **[Fe(L^x)₂]** ($x = 1-5$). In the remainder of the manuscript we denote **[Fe(L^x)₂]** ($x = 1-5$) as **1-5**. All of them vary among the substitution pattern at peripheral ligand sites, *i.e.*, acetyl, ethyl esters and benzoyl groups are permuted within the keto-enamine unit.

First, we briefly describe the transition curves and assign the corresponding spin states before diving into the solid-state structures. Due to the proximity of variable substituents to the spin active centre, we expect both an influence on the inner coordination sphere as well as the supramolecular surrounding. As we will discuss at the end, these factors are inevitably entangled and separating the crucial parameters from a sole solid-state perspective offers challenges.

5.3 Results and Discussion

5.3.1 Synthetic Protocol

NN'O-coordinating ligands **HL^x** can be formed from the condensation of 8-aminoquinoline (8-NH₂qu) with electrophilic keto-enol ethers (Figure 5.2; yields from 70 to 91%). The latter compounds are the product from the reaction of 1,3-dicarbonyls, ortho esters and acetic anhydride. The synthetic details for these compounds are described elsewhere.^[33]

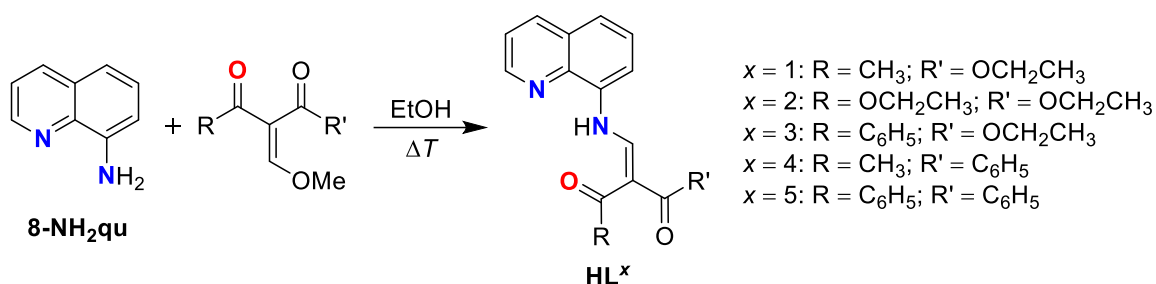


Figure 5.2 | Synthetic pathway towards the quinoline-8-yl-amino-derived ligands. | Figure S5.2 shows snapshots of authentic samples.

Although tautomerism between keto-enamine and enol-imine species can be expected, according to proton NMR, we observe only the keto-enamine in solution, indicated by the resonances of the enamine $-NH-CH=$ fragment (*ca.* 13 ppm and 8.8 ppm; Figure S5.5–5.9). This finding is also corroborated by prior studies from related systems.^[32]

A few words concerning the purity of the 8-NH₂qu precursor: In another manuscript we noted that solutions of 8-NH₂qu give a reddish fluorescent solution.^[32] This, however, only applies to unpurified material. Sublimation delivers analytical pure 8-NH₂qu as yellow crystallites while red and essentially ill-defined residue is left at the bottom of the vessel. Regardless of whether (un)purified material was used, complexes of the stoichiometric composition **[Fe(L^x)₂]** were obtained from treating meridional-directing ligands **HL^x** with ferrous acetate (Figure 5.3).

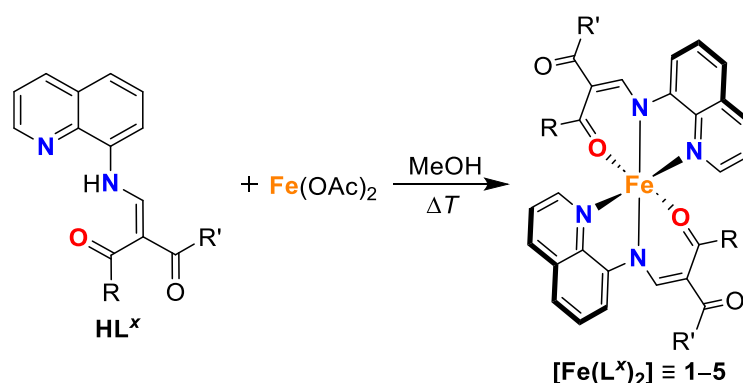


Figure 5.3 | Preparation of coordination compounds by conversion of HL^x with iron(II) acetate ($x = 1$: acetyl/ethyl ester; $x = 2$: ethyl ester/ethyl ester; $x = 3$: acetyl/benzoyl; $x = 4$: benzoyl/ethyl ester; $x = 5$: benzoyl/benzoyl). | Figure S5.2 shows snapshots of authentic samples.

Both the bulk as well as single crystalline material are essentially free from any additional solvent (according to elemental combustion analysis). This allows us to present structure-function relationships of the active moiety only: $[\text{Fe}(\text{L}^x)_2]$. Moreover, we observe selectivity with respect to the coordinative nature of the ligand: For asymmetric ligands there are in principle two possibilities of which keto-oxygen atom could bind to the metal centre. Interestingly, it turns out that there is always only one preferred isomer in the solid state. If there were mixed structural isomers, we would expect significant deviation in the magnetic transitions as well as ^{57}Fe MÖSSBAUER spectra what is not the case. As a side note, selectivity towards metal coordination is an indication of intrinsic stabilisation of the electronic structure of the coordination core. This circumstance is important for the rational design of spin transition materials as it ensures molecular control.

5.3.2 Macroscopic Spin Crossover Profiles

Magnetic investigation of bulk complexes **1–5** was performed on a superconducting quantum interference device (SQUID magnetometer). Here, the temperature-variable change of (molar) magnetic susceptibility χ_{M} offers a read-out possibility for the switching between the high-spin (HS) and low-spin (LS) states.

Spin states can be deduced from the fact that iron(II) ions in the LS state ($^1\text{A}_{1\text{g}}$) has no unpaired electrons, making it diamagnetic which leads to a zero or close-to-zero value of $\chi_{\text{M}}T$ (if temperature-independent paramagnetism is neglected). For the case of a pure paramagnetic HS phase ($S = 2$), the spin-only approximation yields a $\chi_{\text{M}}T$ of about $3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. In real systems spin-orbit coupling, lower symmetry components and/or admixing of higher-energy states impose deviation on this idealised value so that typically $3.1\text{--}3.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ is found.^[29]

If any values occur in between, SCO behaviour or mixed HS/LS species can be expected for mononuclear systems such as $[\text{Fe}(\text{L}^x)_2]$. Another possibility for values out of line would refer to significant quenching of orbital momentum or (anti)ferromagnetic coupling; which we rule out in this particular case due to the close-to-ideal O_{h} symmetry and from ^{57}Fe MÖSSBAUER spectroscopy (*vide infra*).

The magnetic profiles of **1–5** are given in Figure 5.4 as the conventional plot of the susceptibility-temperature product against the temperature ($\chi_{\text{M}}T$ vs. T).

In accordance with the expected $\chi_{\text{M}}T$ values of about $3.3\text{--}3.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, we find all the metal centres in complexes **1**, **2** and **4** in the HS state at room temperature. Sudden discontinuities on lowering the temperature indicate a change in magnetic properties. That is, complex **1** shows an abrupt and complete switching from the HS to the LS state with final $\chi_{\text{M}}T$ values of almost $0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ at 50 K ($T_{\frac{1}{2}} = 219 \text{ K}$). By contrast, incomplete yet sharp SCO takes place in complex **4** at around $T = 126 \text{ K}$, indicated by $\chi_{\text{M}}T = 2.33 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ($T = 50 \text{ K}$). Complex **2** remains in the HS state down to 50 K ($3.43 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$).

In the case of complex **5**, the transition is also complete although the switching from $S = 2$ to $S = 0$ occurs more gradually if compared to the abrupt transition of **1**. In addition, $T_{\frac{1}{2}}$ is shifted towards higher temperatures (246 K). The slight discrepancy of $\chi_{\text{M}}T$ at 298 K ($3.18 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) with respect to the expected limit of *ca.* $3.40 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ gives evidence that not all iron(II) exist in the HS state. Indeed, we could confirm the presence of a residual LS fraction in **5** at room

temperature (please see MÖSSBAUER section below). Progressive population of the HS state is observed with further temperature increase, until $\chi_M T$ matches a pure HS phase at 400 K ($3.51 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$).

The last complex (**3**) is in some respects an outlier as most of the metal ions adopt a LS configuration already at room temperature ($0.71 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). $\chi_M T$ approaches a minimum of $0.15 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ at 50 K, while towards 400 K there is a slow and gradual increase until $\chi_M T$ equals $1.28 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ which corresponds to an estimated fraction of 35 % HS molecules. Important to note, all transitions mentioned here are reversible across heating and cooling cycles.

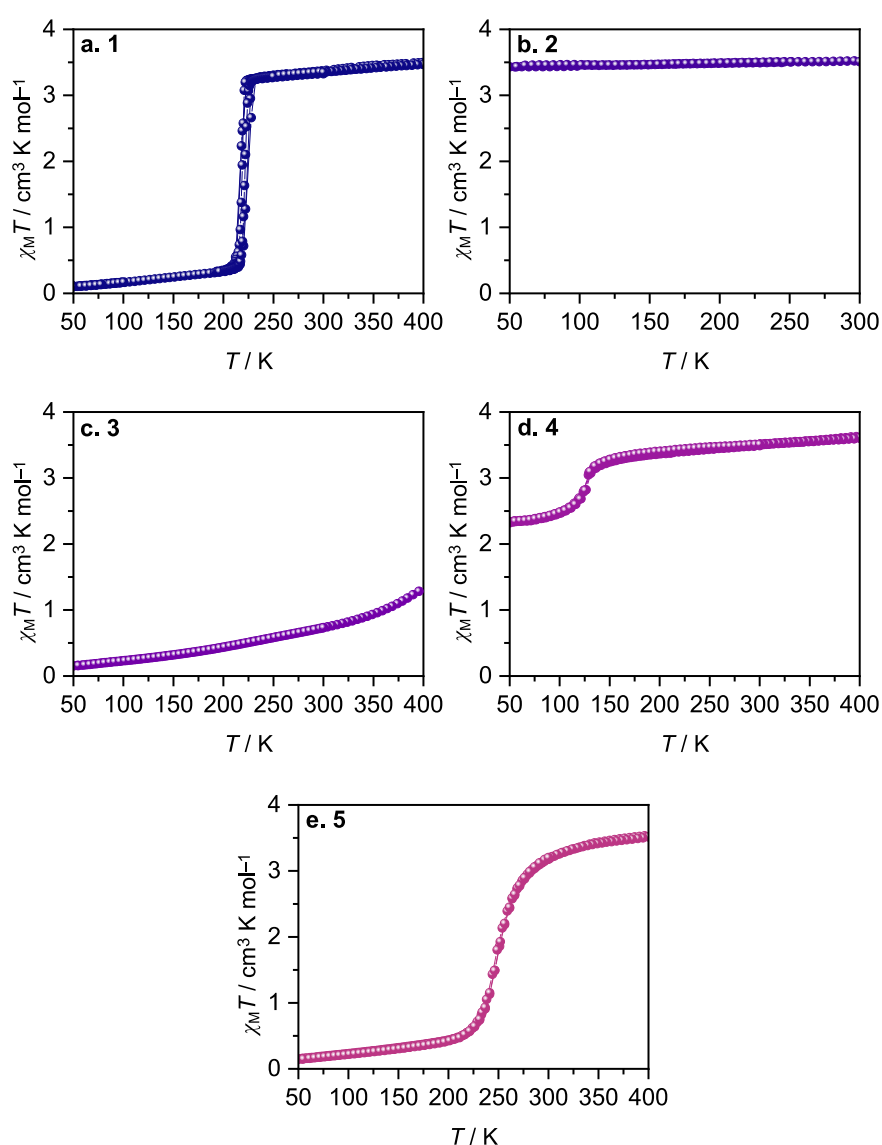


Figure 5.4 | Magnetic measurements (SQUID) of 1–5, drawn as the plot of $\chi_M T$ against T . | Line is guidance for the eye in all cases.

5.3.3 ^{57}Fe MÖSSBAUER Spectroscopy: Spin State Assignment

The recoilless absorption and emission of γ -rays (MÖSSBAUER effect) by energy modulation *via* DOPPLER shift (MÖSSBAUER spectroscopy) is a superb tool for exploring spin states and coordination environments of iron compounds.^[10a,34] Zero-field ^{57}Fe MÖSSBAUER spectra of SCO-active **1**, **3**, **4** and **5** were recorded at 298 and 80 K and are shown as the typical plot of transmission intensity against the source velocity ν in Figure 5.5. The spectrum of HS-only **5** was recorded at 298 K and can be found in the Supporting Information (Figure S5.4). Quantitative analysis was done in terms of a one- or two-component model (where applicable) and the obtained hyperfine parameters agree well with iron(II) either in the LS or the HS state (Table 5.1).^[10a,32]

The most important finding is that MÖSSBAUER spectroscopy is consistent with the interpretation of magnetic data, confirming the iron(II) quintet-singlet transition. Since the ^{57}Fe nucleus responds very sensitively on its own (electronic) environment, we discuss the spectral shapes and related hyperfine parameters, in particular the isomeric shift δ and quadrupole splitting ΔE_Q to distinguish between both spin states.

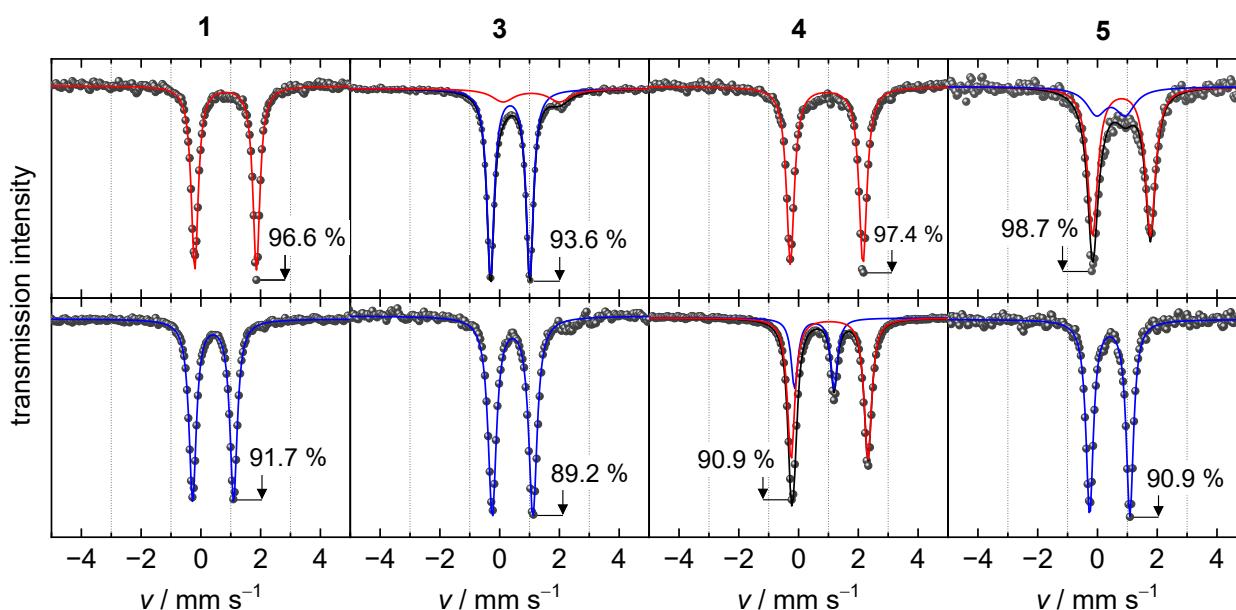


Figure 5.5 | Zero-field ^{57}Fe MÖSSBAUER spectra of SCO-active **1, **3**, **4** and **5**, recorded at $T = 298$ K (top) and $T = 80$ K (bottom). | Symbols represent experimental data and solid lines the corresponding LORENTZian fit or the respective sub-spectra. Red curves are attributed to HS iron(II) species, blue curves to LS iron(II) species.**

Table 5.1 | Summary of ^{57}Fe MÖSSBAUER parameters of 1–5, determined from LORENTZIAN fits. | δ denotes the isomer shift, ΔE_Q specifies the quadrupole splitting, Γ represents the full (LORENTZIAN) line widths at half maximum (FWHM) and V the integral intensity of the (sub-)components in the fit. Standard deviations are reported in brackets. In case where a mixed HS/LS fraction was to be expected (according to SQUID data), we used a two-component model for the LORENTZIAN line fit. The ratio A_2/A_1 has been fixed to 1 in all cases, assuming that the relative intensities of individual doublet lines are equal.

	S	T / K	δ	ΔE_Q	Γ_{FWHM}	V
1	2	298	0.829(3)	2.065(5)	0.280(7)	100
	0	80	0.410(2)	1.371(3)	0.294(4)	100
2	2	298	0.946(8)	2.387(2)	0.256(3)	100
3	2	298	1.058(31)	1.894(53)	0.904(102)	17.4(2)
	0		0.352(2)	1.314(2)	0.288(4)	82.6(1)
	0	80	0.433(3)	1.360(6)	0.334(8)	100
4	2	298	0.942(3)	2.430(5)	0.317(8)	100
	2	80	1.036(2)	2.570(3)	0.301(4)	69.0(6)
	0		0.528(3)	1.323(5)	0.274(7)	31.0(6)
5	2	298	0.806(10)	1.934(17)	0.402(2)	74.5(5)
	0		0.447(76)	0.97(14)	0.80(24)	25.5(7)
	0	80	0.411(4)	1.346(6)	0.294(9)	100
		K	mms^{-1}	mms^{-1}	mms^{-1}	%

In general, the isomeric shift value δ reflects the local s electron density in the vicinity of the nucleus (Eq. 1). It can be directly read from the spectrum as the difference of the resonance barycentre relative to a certain reference material (*e.g.*, $\alpha\text{-Fe}$).

$$\delta = \frac{2\pi}{5} \cdot Ze^2 \cdot \{|\psi|_A^2 - |\psi|_S^2\} \cdot \Delta R^2 \quad \text{Eq. 1}$$

δ : Isomer shift

Ze^2 : Nuclear charge distribution

$|\psi|_{A/S}^2$: electron densities of absorber and source

ΔR : ($R_e - R_g$) < 0^[35]

The in-depth interpretation of isomeric shift δ is not trivial, mainly due to the several contributions that have to be taken into account for a specific system.^[36] Experimentally determined δ values are the sum of differently weighted contributions.^[10b] (i) Electron configuration of the iron centre: the higher the number of d electrons is, the more it promotes the shielding effect of s electrons. In consequence, δ will be shifted to higher MÖSSBAUER velocities. (ii) Ligand-to-metal charge transfer also contributes to a more pronounced shielding (*e.g.*, by σ - or π -bonding) and thus larger δ values. (iii) In contrast, a reduced interelectronic repulsion can be responsible for higher s electron density, resulting in a lower isomeric shift. This refers to the nephelauxetic effect: here, two complementary effects need to be considered – the central-field and symmetry-restricted covalency. The fine details are discussed elsewhere,^[37] but

both factors inevitable lead to a decrease in electron-electron repulsion (expressed in terms of RACAH parameter B), which in turn translates into a higher s electron density around the nucleus.

Although it is difficult to quantitatively rationalize which of the influences are significant, for SCO systems we can tentatively infer a qualitative discussion. Since neither the oxidation state nor the coordination environment changes, we estimate (i) as negligible and (ii) as rather invariant in first approximation, albeit change in ligand-to-metal charge transfer during the HS \leftrightarrow LS transition should not completely be disregarded.^[38] Hence, (iii) is the most important contribution during the spin state switch. A d^6 -configured ion in the LS state has an empty e_g set which leads to decreased metal-ligand bond lengths compared to the HS case. As follows from ligand field theory, due to the nephelauxetic effect, a smaller distance between metal and ligand donor atoms contributes to a better orbital overlap and thus leads to a more covalent bond character. This can be understood in terms of (partial) population of $4s$ orbitals and subsequent decrease in the effective nuclear charge (Z_{eff} ; see central-field covalency). Additionally, a greater extent of orbital overlap and (anti)bonding σ or π contributions reduce the inter-d-electronic repulsion, making the shielding of s electrons less pronounced (symmetry-restricted covalency). In total both effects reinforce each other to increase the local s electron density, what ultimately appears in a lower DOPPLER velocity. This trend is well-confirmed by our spectroscopic data: In contrast to the HS state, we find all values of the LS state shifted towards lower δ values (we neglect the second-order DOPPLER shift δ_{SOD} in this scenario).

The quadrupole splitting ΔE_Q on the other hand quantifies how “far” lines within a so-called MÖSSBAUER doublet are separated.^[10a] Quadrupole splitting originates from interaction of a nucleus possessing an electronic quadrupole moment (as is the case for ^{57}Fe in the excited state with $I > 3/2$) and a local (in)homogeneous electric field (created by the ligands) (Eq. 2). This interaction is expressed in terms of the electric field gradient (EFG).

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} \cdot eQV_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 2}$$

ΔE_Q : quadrupole splitting

η : asymmetry parameter $(V_{xx} - V_{yy}) \cdot V_{zz}^{-1}$

eQV_{zz} : quadrupole coupling constant (V_{zz} : principal tensor component)

From a chemist’s perspective, two major contributions account for the EFG and determine the magnitude of ΔE_Q , *i. e.*, the lattice (EFG_{lat}) and electronic (EFG_{el}) contribution. A close-to-ideal spherical electron distribution among the set of t_{2g} orbitals ($t_{2g}^6 e_g^0$) cancels the electronic

contribution for the LS state. The situation is different in the HS case where EFG_{el} is not equal to zero as the e_g set becomes populated ($t_{2g}^4e_g^2$). In general, for mononuclear iron(II) complexes with a symmetry lower than cubic – as is the case with the meridional $NN'O$ -donor set – a lattice contribution is always to be expected, being larger in the HS case due to a more distorted structure (also see crystallography below). The combination of both parameters, EFG_{lat} and EFG_{el} , and its direct impact to the magnitude ΔE_Q are nicely reflected in the spectra of **1–5**. All spectra of the HS state at room temperature show significantly larger quadrupole splitted doublets as the spectra of the LS state that were recorded at low temperatures.

After having briefly covered the fundamental parameters of ^{57}Fe MÖSSBAUER spectroscopy, we will now discuss the compounds step-by-step: For complex **1** we find a typical HS doublet at 298 K ($\delta = 0.829 \text{ mm s}^{-1}$; $\Delta E_Q = 2.065 \text{ mm s}^{-1}$) and a single signal of a LS species at 80 K ($\delta = 0.410 \text{ mm s}^{-1}$; $\Delta E_Q = 1.371 \text{ mm s}^{-1}$). A similar spectral appearance comes up in the room temperature spectra of **2** ($\delta = 0.946 \text{ mm s}^{-1}$; $\Delta E_Q = 2.387 \text{ mm s}^{-1}$) and **4** ($\delta = 0.942 \text{ mm s}^{-1}$; $\Delta E_Q = 2.430 \text{ mm s}^{-1}$), supporting the existence of pure HS phases in these instances. In the case of complex **4**, while lowering the temperature, the relative intensity of the HS signal decreases in favour of a new emerging doublet. We ascribe the existence of a second doublet at 80 K to a LS species ($\delta = 0.528 \text{ mm s}^{-1}$; $\Delta E_Q = 1.323 \text{ mm s}^{-1}$) which is in line with the incomplete HS→LS transition. The residual HS fraction of about 69% was estimated from the relative area ratios (peak integrations) which matches well the results from SQUID magnetometry (here $\gamma_{HS} = 66\%$). As is discussed in the crystallographic section below, spin transition in solid **4** is coupled to disorder effects which prevent complete switching (see Table 5.2, Note #1).

With an eye to the room temperature spectrum of **5**, a two sub-spectra model gave satisfying results ($\delta^{HS} = 0.806 \text{ mm s}^{-1}$; $\delta^{LS} = 0.447 \text{ mm s}^{-1}$; $\Delta E_Q^{HS} = 1.934 \text{ mm s}^{-1}$; $\Delta E_Q^{LS} = 0.97 \text{ mm s}^{-1}$). As SQUID data were already suggesting mixed HS/LS states, the presence of another component is indeed related to the presence of a residual LS fraction ($\gamma_{HS} = 74.5\%$; $\gamma_{HS}^{SQUID} = 96\%$). Albeit this minor species gives a broadened signal ($\Gamma_{FWHM} = 0.80 \text{ mm s}^{-1}$) at room temperature, the pure LS state has a line width ($\Gamma_{FWHM} = 0.294 \text{ mm s}^{-1}$) close to the value of α -Fe achieved in our setup ($\Gamma_{FWHM} = 0.27 \text{ mm s}^{-1}$). Therefore, these differences occur mostly due to poorer ratios of signal-to-noise at room temperature and not because of intrinsic differences of the chemical species at different temperatures (aside the HS/LS equilibrium). This is again

corroborated by single crystal X-ray diffraction where complex **1** reveals an isostructural spin transition (*vide infra*).

The last spectra to be discussed concern complex **3**. Magnetometry showed that the metal centres predominantly exist in the LS state. In contrast to the MÖSSBAUER spectrum of complex **5**, the situation is now reversed: Here, a residual HS fraction with broadened lines can be detected ($\gamma_{\text{HS}} = 17\%$; $\gamma_{\text{HS}}^{\text{SQUID}} = 20\%$; $\Gamma_{\text{FWHM}} = 0.904 \text{ mm s}^{-1}$) while the LS makes clearly the main species ($\delta^{\text{HS}} = 1.058 \text{ mm s}^{-1}$; $\delta^{\text{LS}} = 0.352 \text{ mm s}^{-1}$; $\Delta E_{\text{Q}}^{\text{HS}} = 1.894 \text{ mm s}^{-1}$; $\Delta E_{\text{Q}}^{\text{LS}} = 1.314 \text{ mm s}^{-1}$). At 80 K we only find iron(II) ions in the LS configuration ($\delta = 0.433 \text{ mm s}^{-1}$; $\Delta E_{\text{Q}} = 1.360 \text{ mm s}^{-1}$).

5.3.4 Inner-sphere Metrics

The difference in orbital population between the HS ($t_{2g}^6 e_g^0$) and LS state ($t_{2g}^4 e_g^2$) has significant impact not only on the spectral shape (as in MÖSSBAUER spectroscopy) but also on the bond distances between the ligand atoms and the metal centre. Qualitative assignment of spin states is possible from quantitative consideration of the inner coordination sphere. A (partially) filled e_g subshell is responsible for a more distorted structure in the HS state, due to population of antibonding states. In contrast to the spin-paired LS state, metal-to-ligand metrics and derived parameters (Σ and Θ) thereof will significantly be larger for the HS state.

Slow diffusion of the respective ligand and iron(II) acetate in methanol yielded single crystals suitable for X-ray analysis. We were able to collect data of the respective HS and LS forms of complexes **1–5** (if applicable) and X-ray crystallography corroborates the findings from magnetometry and ^{57}Fe MÖSSBAUER spectroscopy. Crystallographic information with respect to metrical data as well as experimental details are listed in Table 5.2 and Supporting Information (Table S5.1–5.9).

In all structures we find a *bis*-meridional conformation of two tridentate ligands around the iron centre. That is, iron(II) is octahedrally surrounded by the $[\text{N}_4\text{O}_2]^{2-}$ coordination sphere. From this perspective, we find that the average distances $d(\text{Fe}-\text{N}_{\text{qu}})$, $d(\text{Fe}-\text{N})$ and $d(\text{Fe}-\text{O})$ at high temperature are between 2.17 Å, 2.11 Å and 2.06 Å for structures of **1** (250 K), **2** (180 K), **4** (220 K) and **5** (310 K). These numbers clearly indicate iron(II) in the HS state and match other values reported for a FeN_4O_2 coordination core with related ligands.^[31,32,42]

The corresponding low temperature data reveal shortened bond lengths moving on average between $d(\text{Fe}-\text{N}_{\text{qu}}) = 1.95$ Å, $d(\text{Fe}-\text{N}) = 1.93$ Å and $d(\text{Fe}-\text{O}) = 1.95$ Å for **1** (200 K), **3** (180 K) and **5** (180 K). The same holds true for the bite angle $\angle(\text{N}_{\text{qu}}-\text{Fe}-\text{O})$ for which deviation from the ideal 180° in the high temperature structures (av. 160°) is significantly greater than for structures recorded at lower temperatures (av. 174°). This is in accordance that iron(II) exists in the LS state in the low-temperature cases.

Table 5.2 | Structural parameters and metrics of the inner coordination sphere for **1–5**.

	<i>T</i>	Fe–N _{qu}	Fe–N	Fe–O	N _{qu} –Fe–O	θ [a]	Φ [b]	Space group	Σ [c]	Θ [c]
1	250	2.174(3) 2.171(3)	2.111(3) 2.118(3)	2.060(2) 2.038(2)	161.32(9) 160.48(9)	88.55	168.13	<i>P</i> $\bar{1}$	84.99	305.16
	200	1.948(5) 1.951(5)	1.930(5) 1.944(5)	1.960(4) 1.940(4)	174.71(19) 174.49(19)	88.56	177.23	<i>P</i> $\bar{1}$	32.45	112.15
2	180	2.158(2)	2.096(2)	2.120(2)	160.12(5)	88.61	175.66	<i>C2/c</i>	89.52	288.06
3	180	1.945(3)	1.939(3)	1.941(2)	174.82(11)	87.70	179.70	<i>C2/c</i>	41.70	129.30
4	220	2.1786(3) 2.1813(3)	2.1291(3) 2.1179(3)	2.0384(3) 2.0321(3)	160.16(1) 160.23(1)	88.96	167.63	<i>Pbca</i>	85.50	328.77
	310	2.152(2)	2.095(2)	2.044(2)	162.03(9)	88.60	171.99	<i>C2/c</i>	82.61	264.27
5	180	1.954(2)	1.923(2)	1.951(2)	174.49(8)	88.07	178.41	<i>C2/c</i>	31.93	105.85
	K	Å	Å	Å	°	°	°		°	°

[a] θ is the dihedral angle defined by the two *NN'O* donor sets (based on references^[39]). We only considered the local environment around the iron(II) ion (*i. e.*, the least squares planes spanned by the donor atoms) due to the inherent twist of the quinoline backbone.

[b] Φ is defined as the *trans* angle of the *N'* donating atoms.^[39]

[c] Σ and Θ correspond to the octahedral distortion parameters (calculated with OctaDist^[40]).

Note (#1): Although we were able to collect a dataset of single-crystalline **4** at 100 K, final structural refinement is inherently hampered: Apart from a crystallographic phase change, the data suggest the existence of two independent iron(II) sites in the low temperature form; one of these exists in the HS form, but the other one is extraordinarily disordered, presumably due to the incomplete spin transition step. Therefore, we ascribe the disorder to a mixed site occupancy of both spin isomers. Additionally, a methanol solvate structure of **4**-HS was obtained from an aged sample. We wish to discuss and dedicate the peculiarities of crystalline **4** in a separate manuscript.

Note (#2): Complexes **2**, **3** and **5** crystallise in the same monoclinic space group (*C2/c*). In a previous work we reported two iron(II) SCO complexes (also with the 8-NH₂qu motif) for which we used the setting *I2/a*.^[32] Both different descriptions belong mathematically to the same space group (No. 15).^[41] Although we refrain from a deeper interpretation at this point, we are pondering how molecular structure can and will impose onto the crystal symmetry.

The differing degree of geometrical constraint can also be quantified in the so-called octahedral distortion parameters Σ and Θ which account for the octahedral deformation (av. Σ^{HS} = 86°; av. Σ^{LS} = 35°) and distortion with respect to a trigonal prismatic structure (*D*_{3h}; av. Θ^{HS} = 296°; av. Θ^{LS} = 116°). That is, a metal centre in the singlet state will induce a more ordered structure, closer to the “ideal” *O_h* symmetry. In any case, deviation is still to be expected as the unequal set of donor atoms of the tridentate ligands (*NN'O*) impose a quasi-octahedral surrounding around the iron centre.

The meridional arrangement of ligands renders *cis* position of the nitrogen donor atoms of quinolines (*N_{qu}*) and *trans* orientation of the enamine nitrogen atoms (*N'* or *N*). This is clearly displayed in the structural overlay of HS and LS forms of **1** and **5**, respectively (Figure 5.6). At first glance, there is only little change between the molecular structures of **1**-HS/LS and **5**-HS/LS,

which is confirmed by the derived inner-sphere parameters Φ and θ as well as crystal packing analysis (see below).

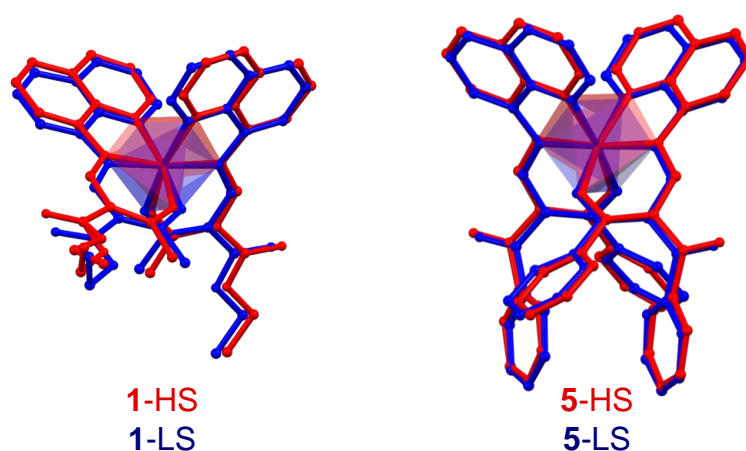


Figure 5.6 | Structural overlay of **1** and **5** in the HS (red) and LS state (blue).

Φ denotes a derived parameter to quantify constraints in molecular size. Let us consider only the values of **1** and **5** since data for both spin states are available. The respective complex molecules show a change of $|\Delta\Phi(\mathbf{1})| = 9.1^\circ$ and $|\Delta\Phi(\mathbf{5})| = 6.4^\circ$. A related complex bearing four CF_3 groups (**6**) in the chelate periphery shows only $|\Delta\Phi| = 3.2^\circ$.^[32] As the spin transition profile of both **5** and **6** is rather gradual, one might conclude from these results, that a greater change in molecular size promotes a more abrupt spin transition.

On the other hand, the change in molecular size and molecular shape are apparently decoupled: the twist angle θ provides some insight about the sterical demand of the ligand (molecular shape). Irrespective of the spin state, we find a range of $87.70\text{--}88.96^\circ$ for all complexes, likely indicating that the crystal packing compensates the different constraints of the remote permutation among acetyl, ethyl ester and benzoyl groups. That is, the reason for the abrupt SCO of **1** and the gradual SCO of **5** should be obtained from elucidation of the crystal packing.

5.3.5 Description of Structures – Identification of Cooperative Paths

Even if the coordination chemistry of these complexes is very typical, the observation of an *undiluted* lattice is not: The absence of any additional co-species such as solvent molecules (and anions due to the inner-salt stoichiometry, neutral complex molecule) in the crystal packing of **1–5** gives rise to derive structure-relationships of the active moiety only (the SCO molecule).

In the following, we will only consider the packing and conformational distortion from complexes **1** and **5** as structures of both spin isomers are available. While complex **1** crystallizes in the triclinic crystal system ($P\bar{1}$) with one complex molecule in the asymmetric unit, complex **5** comprises half the molecule (one ligand plus one iron ion) in the asymmetric unit and exists in the monoclinic space group $C2/c$ (Figure 5.7). Appropriate illustrations of complexes **2–4** are given in Figure S5.1

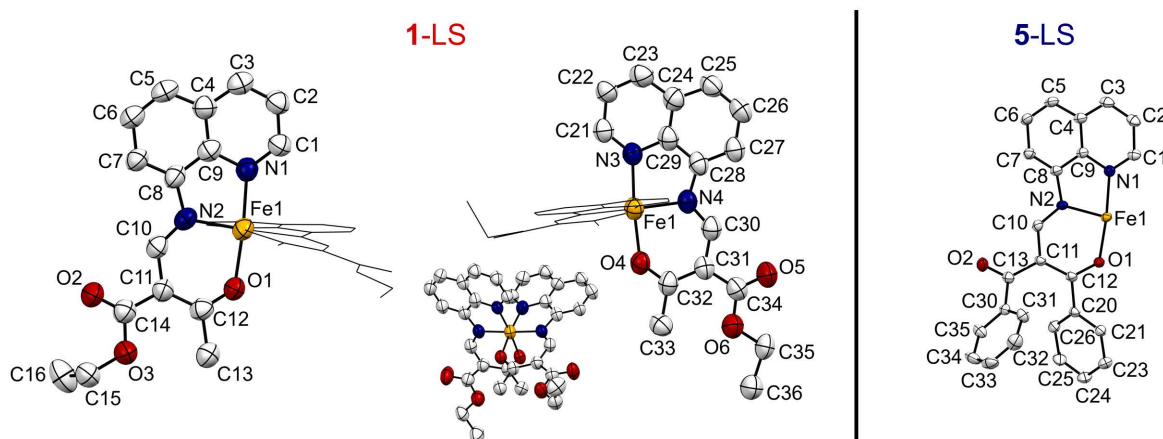


Figure 5.7 | Asymmetric unit of **1 and **5** in the respective LS states with complete numbering scheme.** | For the sake of clarity, **5** is illustrated twice with half the molecule drawn as wireframe model, respectively. The complete asymmetric unit (one crystallographically independent complex molecule) is given as well. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level.

Both complexes undergo an isostructural spin transition but retain their respective crystal symmetry. However, there is a clear difference in the transition profiles, for which the different substitution pattern and the resulting interactions in the crystal can be held responsible. In the theme of *crystal engineering*, supramolecular aggregation arises from intermolecular interactions between structural entities of single molecules (supramolecular synthons). The basic building block of the crystal (the supramolecule) is a single complex molecule. In the case of **1** and **5** there are the following building units: (i) π -planes (quinoline and phenyl moieties), (ii) carbonyl oxygen groups as H-bond acceptor (from non-coordinating keto groups or ethyl ester),

(iii) aliphatic or aromatic hydrogen atoms as weak H-bond donor. The absence of solvent molecules (for further interactions), structural phase transitions and the lack of “classical” H bonding donor/acceptor groups renders the cooperative path for **1** and **5** somewhat intricate. Figure 5.8 summarizes the respective intermolecular contacts for the following discussion.

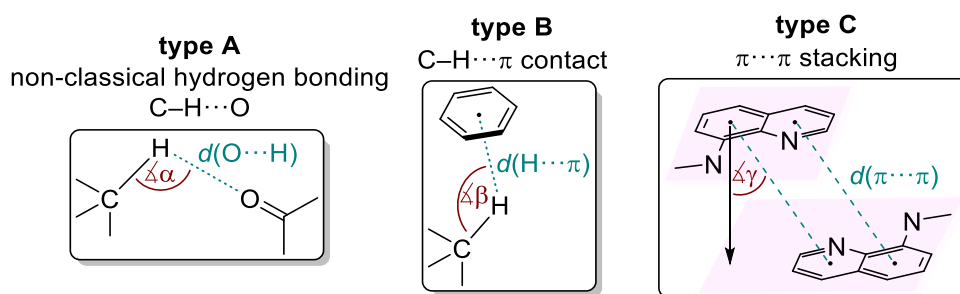


Figure 5.8 | Structural sketches of supramolecular synthons and relevant intermolecular interactions in the crystal packing of **1** and **5**. | Type A: non-classical hydrogen bonding.^[43] | Type B: C-H...contact.^[44] | Type C: $\pi\cdots\pi$ stacking.^[45]

The complex **1** comprises one acetyl and ethyl ester group at the chelate periphery of which one terminal –OEt moiety (O3–C15–C16) is disordered in the HS state at 250 K. As a side note, the ethyl ester group locks in a preferred orientation in the LS state. Although such order-disorder reorganisation phenomena have been the driving force for cooperative spin transitions,^[46] it is hard to believe that abrupt SCO in **1** solely comes from this rather minor realignment. The cooperative origin is rather to find in $\pi\cdots\pi$ contacts and non-classical hydrogen bonding network. Offset arrangements of chinolyl π planes form endless chains of complex molecules.^[47] The zig-zag array persists in 1D strands along the cell vector [011] (Figure 5.9a). It should be noted that two different types of $\pi\cdots\pi$ stacking interactions are observed, one having a greater distance ($d^{\text{HS}}(\pi\cdots\pi) = 3.88 \text{ \AA}$; $d^{\text{LS}}(\pi\cdots\pi) = 3.74 \text{ \AA}$) with a larger change during spin state switch ($\Delta d(\pi\cdots\pi) = 0.14 \text{ \AA}$) as well as greater overlap of aromatic systems (Figure 5.9c). The other nearby π contact, despite closer distance ($d^{\text{HS}}(\pi\cdots\pi) = 3.49 \text{ \AA}$; $d^{\text{LS}}(\pi\cdots\pi) = 3.51 \text{ \AA}$), shows only little change ($|\Delta d(\pi\cdots\pi)| = 0.02 \text{ \AA}$) and has only half an overlap of the chinolyl system. The difference of angular shift $\Delta\gamma$ (derived from the vector of ring barycentre to the normal of the other ring system, see Figure 5.8 and Table S5.8 for details) is only 2.1° and 1.5° , respectively.

These $\pi\cdots\pi$ chains are orthogonally linked by $\text{C}_{\text{me}}\text{--H}\cdots\pi$ contacts (C13–H13B... π) along cell direction a ($d^{\text{HS}}(\text{C}_{\text{me}}\text{--H}\cdots\pi) = 2.83 \text{ \AA}$; $d^{\text{LS}}(\text{C}_{\text{me}}\text{--H}\cdots\pi) = 2.89 \text{ \AA}$). Even though the strength of C–H... π interactions is similar to VAN DER WAALS attraction^[44], it can participate in cooperative interactions.^[48]

Down the cell vector $[110]$, π -interconnected entities of complex molecules exhibit non-classical hydrogen bonding. The distance $d(\text{C}_{\text{qu}}-\text{H}\cdots\text{O})$ between a quinolyl-located hydrogen atom and non-coordinating carbonyl atom of the ethyl ester group is 2.43 Å and 2.39 Å in the HS state and 2.37 Å and 2.43 Å in the LS state, respectively ($\text{C1}-\text{H1}\cdots\text{O5}$ and $\text{C26}-\text{H26}\cdots\text{O2}$). This interaction occurs in such a way, that different chains interlock themselves to form the 3D crystal packing. The carbonyl oxygen atom O2 of the ester group is also involved in a bifurcated hydrogen bonding (Figure 5.9d; $\text{C26}-\text{H26}\cdots\text{O2}$ and $\text{C33}-\text{H33B}\cdots\text{O2}$) so that dimeric aggregates of complex molecules propagate along $[110]$. Please note that the direction of some intermolecular interactions does not coincide with the cell axes so that corresponding unit cell vectors $[uvw]$ are given in Figure 5.9a.

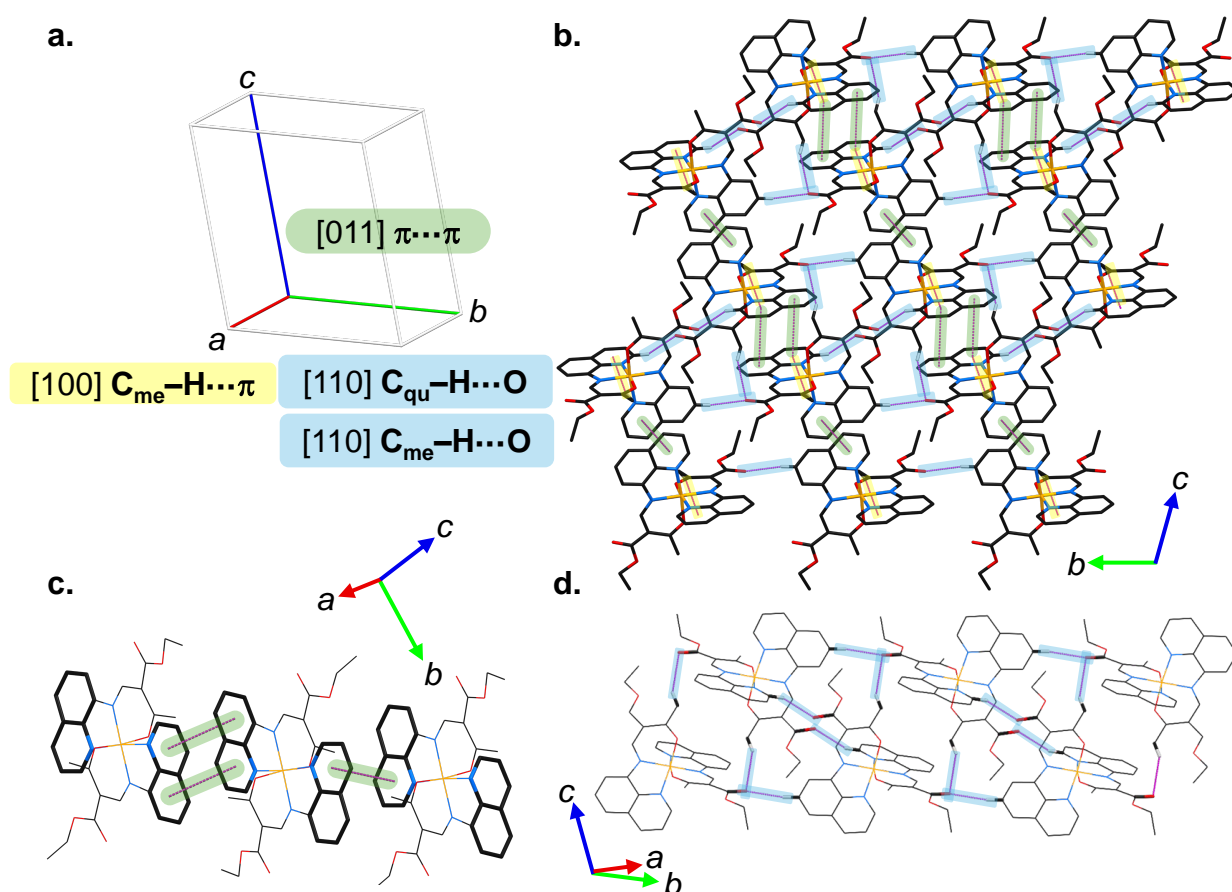


Figure 5.9 | Different projections of the crystal packing of 1-LS along the three cell dimensions a , b and c . | The packing motif of the HS structure is essentially the same. | **a.** Direction of intermolecular interactions in accordance with the corresponding unit cell vectors $[uvw]$ and illustrative colour code. | **b.** Packing motif along direction a with all important intermolecular contacts (type A, B and C). | **c.** Packing motif of the two different kinds of $\pi\cdots\pi$ stacking (type C). | **d.** Packing motif of endless dimeric chain of $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ bonded complex molecules (type A). Hydrogen atoms not involved in interactions (drawn as pink dashed lines) are omitted for clarity. Molecules are drawn as capped sticks or in wireframe style.

Owing to a higher crystal symmetry and other space group, the crystal packing of **5** has somewhat other features (Figure 5.10a). Despite the molecules offer many options to form a strong $\pi\cdots\pi$ bonding network, only very weak aromatic interactions can be detected. Indeed, we find parallel arrangements of quinolyl planes along unit cell direction c with an even greater offset ($\gamma^{\text{HS}} = 16.5^\circ$; $\gamma^{\text{LS}} = 22.6^\circ$) but less change than observed for **1** (Figure 5.10d; $d^{\text{HS}}(\pi\cdots\pi) = 3.67 \text{ \AA}$; $d^{\text{LS}}(\pi\cdots\pi) = 3.64 \text{ \AA}$). This kind of close contacts is likely very weak as discussed in literature.^[45c] But in the case of **1** these interactions are accompanied by non-classical hydrogen bonding $\text{C}_{\text{qu}}-\text{H}\cdots\text{O}$ in the same direction that might strengthen the cooperativity along c . The distance $d(\text{C3}-\text{H3}\cdots\text{O2})$ of this contact increases from 2.69 \AA to 2.82 \AA during spin state switch since $\Delta\gamma$ is 6.1° .

It is quite an important observation that remote phenyl rings do not favour any participation in directed interactions. As a result, we conclude that the degree of steric congestion is too high in this case and entails a reduction in packing density, eventually contributing to less cooperativity. Quite similar observations were made for complex **6** (remote H/F tuning) where four CF_3 groups lead to alteration of crystal symmetry and akin a shift of the cooperative regime (abrupt to gradual-continuous). For completely different systems there were similar observations. Reported examples show that introducing phenyl rings in the ligand framework does not necessarily result in enhanced $\pi\cdots\pi$ stacking properties or “better” SCO properties.^[49] In other cases, aromatic interactions also completely canceled the spin transition.^[50] Nevertheless, **5** shows a gradual yet complete transition profile – albeit remote π planes function rather as steric bulk, keeping spin centres at higher distance than mediating strong cooperative interactions.

There is still one interaction along direction b worth mentioning, $\text{C}_{\text{ph}}-\text{H}\cdots\pi$, which is realised between aromatic hydrogen atoms and the remote π planes ($\text{C33}-\text{H33}\cdots\pi$). The vicinity of these interacting moieties ($d^{\text{HS}}(\text{C}_{\text{ph}}-\text{H}\cdots\pi) = 2.85 \text{ \AA}$; $d^{\text{LS}}(\text{C}_{\text{ph}}-\text{H}\cdots\pi) = 2.76 \text{ \AA}$), while not markedly directional ($\beta^{\text{HS}} = 133^\circ$; $\beta^{\text{LS}} = 139^\circ$), contributes to the endless 1D chains along cell direction b , resembling a scissor-like arrangement of molecules (Figure 5.10b). In between these chains we find a connection due to the offset quinolyl contacts. Furthermore, there is a non-classical hydrogen bonding network in two directions ($[110]$ and $[\bar{1}10]$) that spans within the ab plane (Figure 5.10c). The network incorporates a carbonyl group of one benzoyl moiety and an aromatic hydrogen atom ($\text{C34}-\text{H34}\cdots\text{O2}$). Important to note, the distance $d(\text{C}_{\text{ph}}-\text{H}\cdots\text{O}) = 2.39 \text{ \AA}$ is essentially the same in the crystal packing of both spin states.

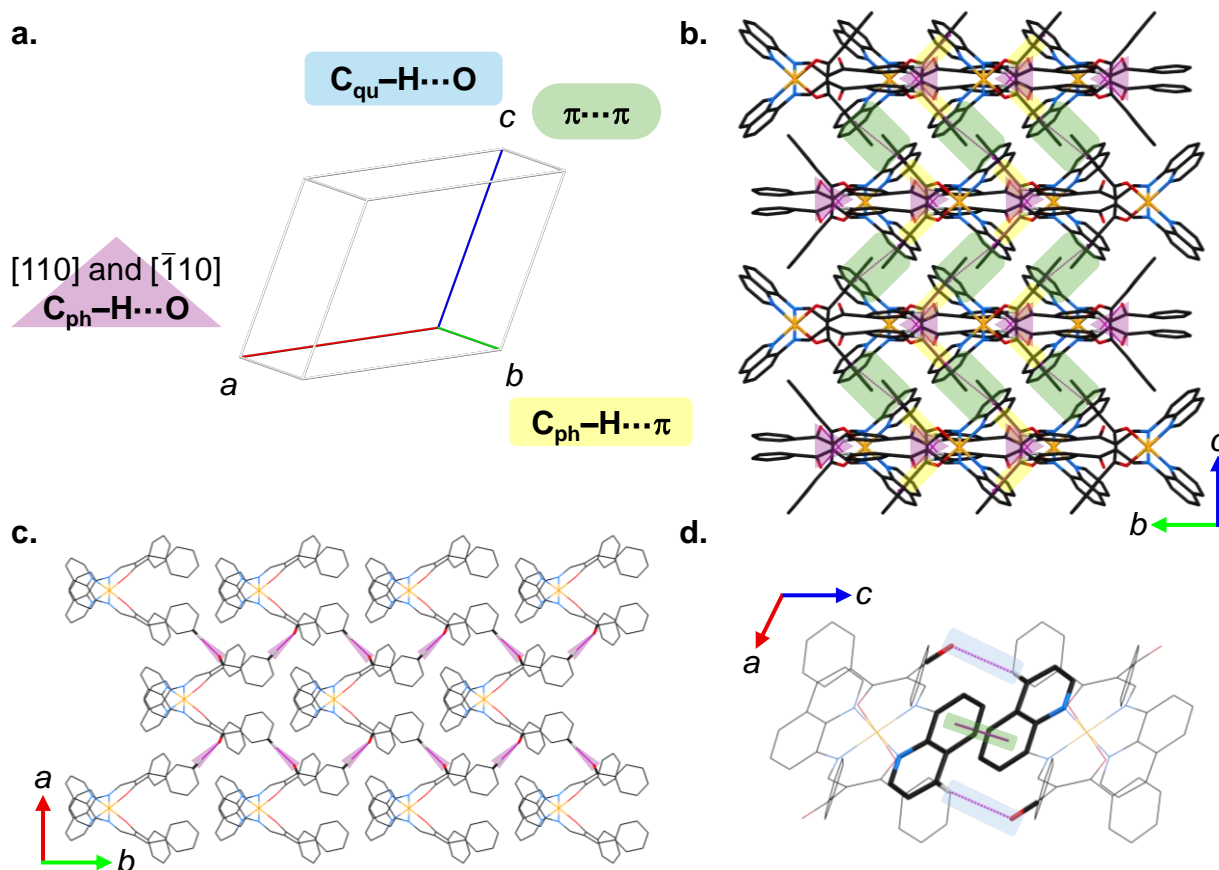


Figure 5.10 | Different projections of the crystal packing of 5-LS along the three cell dimensions a , b and c . | The packing motif of the HS structure is essentially the same. | **a.** Direction of intermolecular interactions in accordance with the corresponding unit cell vectors $[uvw]$ and illustrative colour code. | **b.** Packing motif along direction a with all important intermolecular contacts (type A, B and C). | **c.** Packing motif of the two non classical $C-H\cdots O$ contacts within ab plane (type A). | **d.** Packing motif of endless dimeric chain of $C-H\cdots O$ (type A) and $\pi\cdots\pi$ (type C) bonded complex molecules. | Hydrogen atoms not involved in interactions (drawn as pink dashed lines) are omitted for clarity. Molecules are drawn as capped sticks or in wireframe style.

It is hard to estimate which of these interactions are the most governing/directing for the spin transition. From a qualitative-chemical perspective, the major contributions to the packing, that is $C-H\cdots O$, $C-H\cdots\pi$ and offset $\pi\cdots\pi$ bonding, are all weak and their impacts on the cooperative regime are likely equally weighted. As is evident from minor structural reorganisation and very little change in cell parameters ($|\Delta a| = 0.06\%$; $|\Delta b| = 0.001\%$; $|\Delta c| = 0.002\%$; $|\Delta V| = 0.05\%$) almost isotropic breathing of the supramolecular aggregation is the driving force for the gradual profile of **5**. This can be attributed to the distribution of rather weak and diffuse (not strongly directional) interactions across the three cell dimensions. The dominance of rather diffuse contacts is also evident from HIRSHFELD surface analysis (see below) where $H\cdots H$ contacts are predominating.

The higher $T_{1/2}$ of **5** (246 K) in contrast to **1** (219 K) could be due to a smaller difference of zero-point energies (ZPE) of HS and LS states but to confirm this assumption, a more extensive

ligand field study by means of experimental (*e. g.*, optical and NMR spectroscopy) and theoretical (*e. g.*, DFT) approaches is required. For compound **2**, however, we can refer to ligand field effects as two ethyl esters displace the respective potential wells (and ZPE) to such an extent that the LS state does not become accessible within $k_{\text{B}}T$. With the current data available, it is difficult to tell whether complex **3** is a LS compound *per se* or whether the crystal packing imposes constraints on the molecules to lock them into the LS state. Solution studies in the absence of packing effects might help for a more profound understanding.

HIRSHFELD surface analysis was performed in order to obtain a quantitative expression that corroborates the qualitative structural discussion. Relative contributions to illustrative HIRSHFELD surfaces are given in Figure 5.11c and were obtained from respective fingerprint plots (Figure S5.3). The surface plots show nearby contacts of atoms which distance is smaller than would be expected from the sum of VAN DER WAALS radii (red spots in Figure 5.11a,b and d,e). Indeed, the findings underpin that non-classical C–H...O contacts are a cooperative source although their total contribution is rather small. An intriguing observation is the very small change for both **1** and **2** during spin state switch: isostructural lattices of both complexes do not permit a substantial change of the intermolecular interactions. Hence, no phase transition is observed, and contacts of neighbouring atoms are retained during spin state switch.

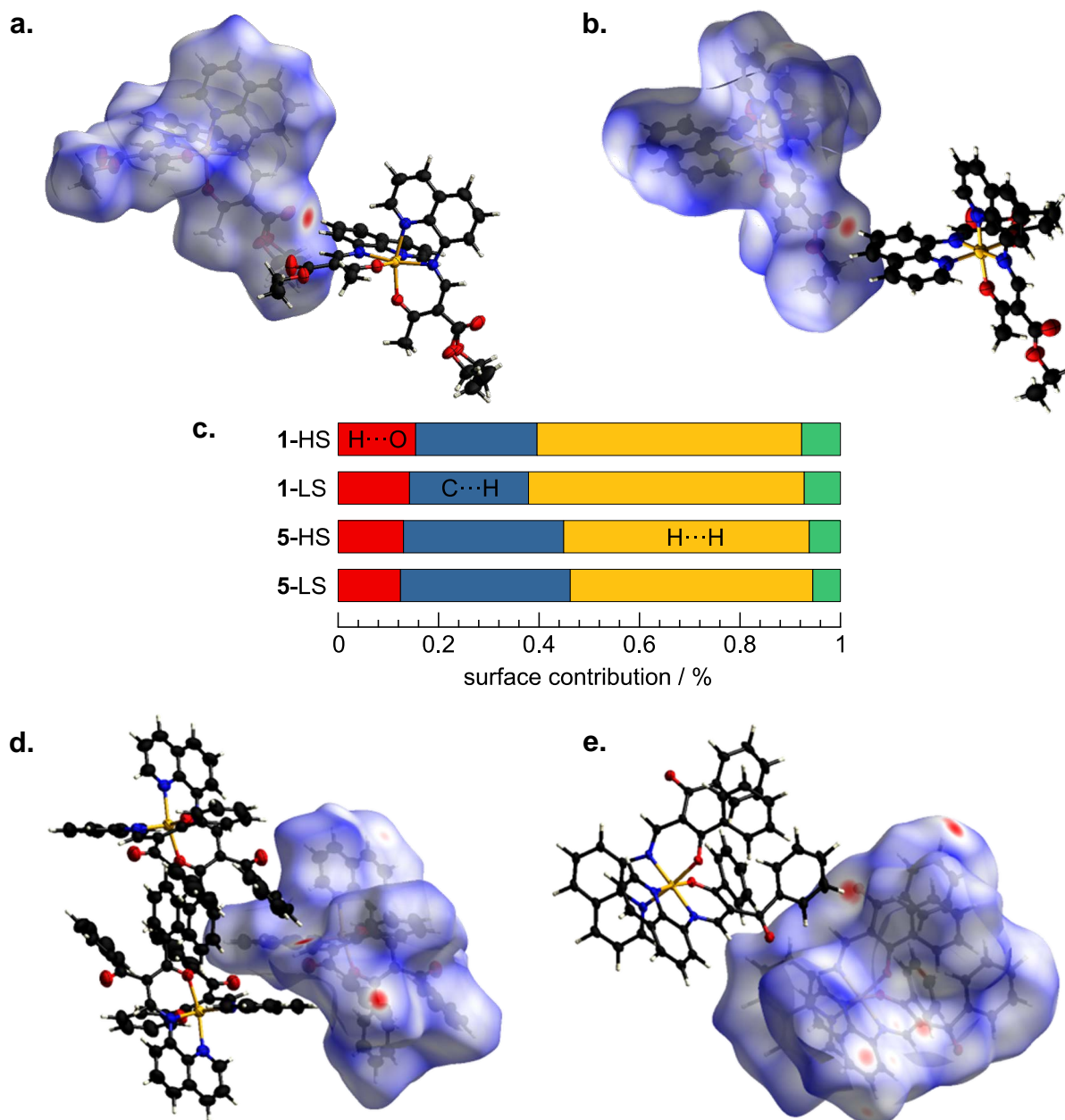


Figure 5.11 | Hirshfeld surfaces of both spin states in crystalline **1** and **5** and relative contributions of close contacts. | **a.** Excerpt of 3D Hirshfeld surface mapped over d_{norm} of **1**-HS. | **b.** Excerpt of 3D Hirshfeld surface mapped over d_{norm} of **1**-LS. | **c.** Significant contributions to the Hirshfeld surfaces of **1** and **5** in both spin states. The other non-specified contributions (green) are C...N, C...O, C...C, N...N, N...O, N...H and O...O contacts. | **d.** Excerpt of 3D Hirshfeld surface mapped over d_{norm} of **5**-HS. | **e.** Excerpt of 3D Hirshfeld surface mapped over d_{norm} of **5**-HS. | Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level.

5.4 Conclusion

We could systematically expand the family of *bis*-meridional iron(II) complexes comprising an 8-aminoquinoline JÄGER-type (or SCHIFF base-like) backbone. Modular synthetic strategy allowed to incorporate different substitution patterns at the chelate cycle which finally led to variations in spin transition behaviour. The findings help integrate and build upon previous results in the field, particularly regarding the influence of substitution in the ligand periphery on the supramolecular structure and the ligand field splitting.

It was demonstrated that the concept of entropically frozen coordination sites holds true and that neutral charged complex species are excellent candidates for systematic, *undiluted* (no anion or solvent) investigation of spin crossover in the solid-state. Such systems exhibit SCO behaviour because less structural reorganization is required, promoting cooperative phenomena in the solid state due to the interplay of a rigid yet sufficiently flexible coordination sphere (in terms of structural breathing).

This study highlights that simple and clear structure-function relationships cannot always be derived for an entire substance family where structurally related complexes with CF₃/CH₃ substitution patterns revealed a nice magnetostructural correlation. In the case of ethyl ester, benzoyl, and acetyl permutated complexes these become less clear. That is, although spin crossover in **1** and **5** is not affected by structural (crystallographic) phase transitions and crystal packing analysis revealed similar (but not equal) intermolecular interactions, the magnetic transition profile responds more sensitive to subtle changes of the peripheral environment. One important conclusion from magnetostructural analysis is that non-classical intermolecular interactions play a critical role in driving cooperativity of the SCO complexes.

The gradual transition in **5** is due to almost isotropic supramolecular reorganisation and overall weaker contributions. Further, modification of the outer ligand sphere has a profound impact on the inner coordination sphere and, consequently, on the supramolecular environment. This feedback loop between outer and inner components underscores the importance of considering both molecular and supramolecular factors in SCO behaviour. Our findings challenge the assumption that synthetic-empirical approaches are in prospect for a universal prediction of SCO behaviour in the solid-state. For example, despite the presence of numerous π surface interactions, our complex molecules tend to self-assemble in ways that are difficult to control. This and many more examples highlight the still ongoing duty for synthetic chemists to develop

even more nuanced strategies for engineering SCO materials with specific magnetochemical behaviour.

In summary, intermolecular interactions play a crucial role in SCO research and finding empirical correlations between supramolecular structure and SCO behaviour is still a challenging task. Although emerging trends from other (local) systems can be insightful, their global consideration must be treated with caution. This concerns the system we were examining here, where weak intermolecular interactions render a clandestine cooperative pathway, enciphering a predictable pattern of cooperativity.

5.5 Experimental Section

a. General Remarks

All chemicals used throughout this work were commercially available and were used as received. Commercially available 8-aminoquinoline (Sigma Aldrich) comes in the form of brownish chunks. These can be purified by sublimation prior to use ($T_{\text{oil bath}} \approx 70\text{--}75\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p < 10^{-2}$ mbar), yielding a yellow crystalline powder that is kept under inert atmosphere for long-term storage. Air-sensitive or inert preparations were carried out under Ar 5.0 atmosphere using common SCHLENK tube and vacuum ($p \approx 10^{-3}$ mbar) techniques. Solutions were concentrated by rotary evaporation and residual solvents were removed *in vacuo* on a double manifold SCHLENK line. Solvents involved in preparations under inert conditions were purified by standard methods, *i. e.*, methanol was distilled over Mg under Ar prior to use. In case that no distilled methanol is at hand, it is sufficient to degass the solvent with Ar. All other solvents were of purity grade *pro analysi* (*p. a.*) and used without further purification. Glassware was cleaned in a base bath (KOH in *i*-PrOH), rinsed with distilled water and was dried at 120 $^{\circ}\text{C}$ overnight prior to use. Calculations were performed on a CASIO fx-86DE Plus powered by a solar cell battery or the Microsoft calculator. Iron(II) acetate was prepared according to a reported procedure by converting elemental Fe powder (150 μm grain size) with acetic acid in the presence of acetic anhydride.^[51] Keto-enol ethers could be obtained from heating the respective 1,3-dicarbonyl with triethyl- or trimethylorthoformate in the presence of acetic anhydride for several hours.^[33] Products were isolated by distillation or sublimation (reaction is confirmed by ^1H NMR spectroscopy with the typical resonance of the $-\text{CH}=\text{}$ entity in the range of 7.6–8.1 ppm in CDCl_3).

b. General Preparation of Ligands HL^x ($x = 1\text{--}5$)

8-Aminoquinoline (5 or 6 mmol) was dissolved in ethanol (20 mL) and an excess of the respective keto-enol ether (6 or 8 mmol) was added dropwise to the solution. Stirring of the mixture was continued for 1 h under reflux conditions. The mixture was then stored in the cold ($+8\text{ }^{\circ}\text{C}$ or $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$; depending on whether solid material formed during reaction time) and solid

isolated by filtration (BÜCHNER funnel). Collected solid was washed with chilled ethanol and pentane (alternatively diethyl ether), followed by drying in air.

HL¹. 5 mmol of 8NH₂qu and 6 mmol of ethyl (*E/Z*)-2-(ethoxymethylidene)-3-oxobutanoate was used. Yield: 1.29 g (284.32 g mol⁻¹, 91%), yellow crystallites. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 293 K; two sets of signals in approx. 5:1 ratio are observed due to (*E*)/(*Z*) isomerism, and only the major species is given) δ = 13.65 (1H, d, *J* = 13.8 Hz, NH), 9.00 (1H, dd, *J*₁ = 1.7 Hz, *J*₂ = 4.2 Hz, CH_{qu}), 8.76 (1H, d, *J* = 13.8 Hz, CH_{ene}), 8.45 (1H, dd, *J*₁ = 1.6 Hz, *J*₂ = 8.3 Hz, CH_{qu}), 7.93 (1H, m, CH_{qu}), 7.79 (1H, dd, *J*₁ = 0.9 Hz, *J*₂ = 8.3 Hz, CH_{qu}), 7.67 (2H, m, CH_{qu}), 4.21 (2H, q, *J* = 7.1 Hz, CH₂), 2.47 (3H, s, CH₃), 1.32 (3H, t, *J* = 7.1 Hz, CH₃) ppm.

HL². 6 mmol of 8NH₂qu and 8 mmol of diethyl 2-(ethoxymethylidene)propanedioate was used. Yield: 1.33 g (314.34 g mol⁻¹, 85%), yellow fluffy cotton-like solid. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 293 K) δ = 12.21 (1H, d, *J* = 14.2 Hz, NH), 8.98 (1H, dd, *J*₁ = 1.7 Hz, *J*₂ = 4.2 Hz, CH_{qu}), 8.76 (1H, d, *J* = 14.2 Hz, CH_{ene}), 8.45 (1H, dd, *J*₁ = 1.7 Hz, *J*₂ = 8.4 Hz, CH_{qu}), 7.85 (1H, m, CH_{qu}), 7.74 (1H, dd, *J*₁ = 0.9 Hz, *J*₂ = 8.4 Hz, CH_{qu}), 7.68 (1H, dd, *J*₁ = 4.2 Hz, *J*₂ = 8.4 Hz, CH_{qu}), 7.64 (1H, t, *J* = 7.9 Hz, CH_{qu}), 4.27 (2H, q, *J* = 7.1 Hz, CH₂), 4.17 (2H, q, *J* = 7.1 Hz, CH₂), 1.32 (3H, q, *J* = 7.1 Hz, CH₃), 1.28 (3H, q, *J* = 7.1 Hz, CH₃) ppm.

HL³. 5 mmol of 8NH₂qu and 6 mmol of ethyl (*E/Z*)-2-benzoyl-3-ethoxy-acrylate was used. Yield: 1.36 g (346.39 g mol⁻¹, 78%), off-white powder. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 293 K; two sets of signals in approx. 1:1 ratio are observed due to (*E*)/(*Z*) isomerism, and both species are given) δ = 13.06 (1H, d, *J* = 14.0 Hz, NH), 12.18 (1H, d, *J* = 14.3 Hz, NH), 9.01 (2H, ddd, *J*₁ = 1.6 Hz, *J*₂ = 4.3 Hz, *J*₃ = 8.5 Hz, CH_{qu}), 8.80 (1H, d, *J* = 14.0 Hz, CH_{ene}), 8.56 (1H, d, *J* = 14.3 Hz, CH_{ene}), 8.46 (2H, ddd, *J*₁ = 1.6 Hz, *J*₂ = 4.9 Hz, *J*₃ = 8.3 Hz, CH_{qu}), 8.01 (1H, d, *J* = 7.6 Hz, CH_{ar/qu}), 7.88 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, CH_{ar/qu}), 7.80 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, CH_{ar/qu}), 7.74 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, CH_{ar/qu}), 7.68 (5H, m, CH_{ar/qu}), 7.62 (1H, t, *J* = 7.9 Hz, CH_{ar/qu}), 7.58–7.42 (8H, m, CH_{ar/qu}), 4.07 (2H, d, *J* = 7.1 Hz, CH₂), 4.00 (2H, d, *J* = 7.1 Hz, CH₂), 0.96 (3H, t, *J* = 7.1 Hz, CH₃), 0.93 (3H, t, *J* = 7.1 Hz, CH₃) ppm.

HL⁴. 5 mmol of 8NH₂qu and 6 mmol of (*E/Z*)-2-(methoxymethylidene)-1-phenylbutane-1,3-dione were used. Yield: 1.36 g (316.36 g mol⁻¹, 86%), yellow crystallites. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 293 K; two sets of signals in approx. 5:1 ratio are observed due to (*E*)/(*Z*) isomerism, only the major species is given) δ = 13.55 (1H, d, *J* = 13.5 Hz, NH), 9.02 (1H, dd, *J*₁ = 1.2 Hz, *J*₂ = 4.3 Hz, CH_{qu}), 8.44 (1H, dd, *J*₁ = 1.2 Hz, *J*₂ = 8.3 Hz, CH_{qu}), 8.25 (1H, d, *J* = 13.5 Hz, CH_{ene}), 7.76

(3H, m, $CH_{ar/qu}$), 7.68 (1H, dd, $J_1 = 4.1$ Hz, $J_2 = 8.6$ Hz, $CH_{ar/qu}$), 7.65–7.49 (6H, m, $CH_{ar/qu}$), 2.39 (3H, s, CH_3) ppm.

HL⁵. 6 mmol of 8NH₂qu and 8 mmol of 2-(ethoxymethylidene)-1,3-diphenylpropane-1,3-dione were used. Additionally, 5 mL EtOH were added to allow for better stirring. Yield: 1.66 g (394.47 g mol⁻¹, 70%), yellow fluffy needles. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 293 K) δ = 13.12 (1H, d, $J = 13.8$ Hz, NH), 9.05 (1H, dd, $J_1 = 1.6$ Hz, $J_2 = 4.2$ Hz, CH_{qu}), 8.55 (1H, d, $J = 13.8$ Hz, CH_{ene}), 8.48 (1H, dd, $J_1 = 1.5$ Hz, $J_2 = 8.3$ Hz, CH_{qu}), 7.84 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, $CH_{ar/qu}$), 7.79 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, $CH_{ar/qu}$), 7.76 (2H, m, $CH_{ar/qu}$), 7.71 (1H, dd, $J_1 = 4.2$ Hz, $J_2 = 8.3$ Hz, $CH_{ar/qu}$), 7.64 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, CH_{ar}), 7.50 (3H, m, $CH_{ar/qu}$), 7.39 (3H, m, $CH_{ar/qu}$), 7.30 (2H, m, $CH_{ar/qu}$) ppm.

c. General Preparation of Complexes [Fe(L^x)₂] (x = 1–5)

In the manuscript, the corresponding notation of **1–5** is used for complexes. Iron(II) acetate (0.6 mmol) and the respective ligand (1 mmol) were mixed in methanol (20 mL) and heated for 1 h under reflux conditions in an argon atmosphere. The color became green upon addition of solvent and became even more intense during heating, accompanied by the formation of intensely colored solid. Once cooled down to room temperature, the mixture was stored at –30 °C overnight. The solid was isolated by filtration (P3 frit or Büchner funnel), washed with two portions of 2 mL methanol each, followed by diethyl ether, and was dried *in vacuo*. While the synthesis requires handling under inert atmosphere, the isolation can be performed under ambient conditions. Inert atmosphere is still recommended for prolonged storage.

[Fe(L¹)₂] (1). Yield: 0.288 g (622.46 g mol⁻¹, 92%), dark green powder. Elemental analysis (calculated, found for C₃₂H₃₀FeN₄O₆, %): C (61.75, 61.62), H (4.86, 4.66), N (9.00, 9.00).

[Fe(L²)₂] (2). Yield: 0.205 g (682.51 g mol⁻¹, 60%), deep blue microcrystallites. Elemental analysis (calculated, found for C₃₄H₃₄FeN₄O₈, %): C (59.83, 59.74), H (5.02, 4.92), N (8.21, 8.26).

[Fe(L³)₂] (3). Yield: 0.344 g (746.60 g mol⁻¹, 92%), deep green powder. Elemental analysis (calculated, found for C₄₂H₃₄FeN₄O₆, %): C (67.57, 67.27), H (4.59, 4.35), N (7.50, 7.51).

[Fe(L⁴)₂] (4). Yield: 0.292 g (686.55 g mol⁻¹, 85%), green flakes. Elemental analysis (calculated, found for C₄₀H₃₀FeN₄O₄, %): C (69.98, 70.09), H (4.40, 4.31), N (8.16, 8.20).

[Fe(L⁵)₂] (5). Yield: 0.333 g (810.69 g mol⁻¹, 82 %), deep green powder. Elemental analysis (calculated, found for C₅₀H₃₄FeN₄O₄, %): C (74.08, 73.36), H (4.23, 4.14), N (6.91, 6.90).

d. SQUID Magnetometry

Magnetic measurements were conducted on a SQUID magnetometer MPMS-XL5 from Quantum Design, Inc. working in the reciprocating sample option (RSO), with calibration against an internal Pd standard. Randomly distributed polycrystalline material was weighed into a gelatine capsule held in a conventional plastic straw. The raw data were corrected for the diamagnetic part of the sample holder. Diamagnetic contributions χ_D of the ligand and metal ion were approximated as molecular weight $M \times 0.5 \cdot 10^{-6}$ emu mol⁻¹.^[52] Measurements were carried out at an applied field of 5 kOe in the range from 400 to 2 K in either sweep or settle mode. The MultiVu application served as graphical interface to the magnetic properties measurement system (MPMS).^[53] Data evaluation was accomplished with Origin.^[54]

e. Single Crystal X-ray Diffraction

Data collection of **4**: A suitable single crystal was selected and mounted on a Bruker-Nonius Kappa-CCD diffractometer. The crystal was kept at 220 K during data collection. Using Olex2,^[55] the structure was solved with the SHELXT 2014/5 structure solution program^[56] by intrinsic phasing and refined with the SHELXL 2019/2^[57] refinement package^[58] using least-squares minimisation. One benzoyl group in the molecule is heavily disordered and was a suitable model could be obtained by several restraints (SADI, RIGU, ISOR).

Data collection of **1**, **2**, **3** and **5**: A suitable single crystal (size and quality) was picked from a homogenous sample containing crystals of similar habit using an optical microscope. The single crystal was embedded in inert perfluorinated oil (Fomblin® YR-1800) and mounted on a polymer loop before collecting data at the given temperature. X-ray structure analyses were performed on a Stoe StadiVari diffractometer, equipped with a graphite-monochromated Mo- K_α ($\lambda = 0.71073$ Å) radiation source and a low-temperature unit from Oxford Cryosystems Ltd. Data were processed with the software of the diffractometer, corrected for LORENTZ and

polarization effects and an absorption correction was applied (GAUSSIAN integration or multi-scan). The structures were solved by modern dual-space algorithms (SHELXT 2014/5)^[56] and refined by full-matrix least-squares procedures on F^2 with SHELXL 2019/2,^[57] interfaced by WinGX.^[59] All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms were calculated in idealized positions with fixed displacement parameters during refinement. Reflections that were either seriously affected by the beam stop or reflections that showed systematic errors were omitted from the final refinement. The positional disorder of one ethyl ester group in the 200 K structure of **1** was treated with a suitable disorder modelling and similarity restraints (SADI, RIGU, ISOR) were applied. Mercury^[60] was used for structure illustrations/graphical output and Platon^[61] for computing structural data. Octahedral distortion parameters were calculated using OctaDist.^[40] Calculation of HIRSHFELD surfaces was done with CrystalExplorer.^[62]

f. ⁵⁷Fe MÖSSBAUER Spectroscopy

Zero-field ⁵⁷Fe MÖSSBAUER spectra were recorded in transmission geometry in constant acceleration mode on a commercial MÖSSBAUER spectrometer from WissEL (Wissenschaftliche Elektronik GmbH), equipped with a ⁵⁷Co(Rh) source from Ritverc JSC having a nominal activity of 50 mCi (kept at room temperature with 10 mm active Be-sealed window). Incoming signals were detected with a proportional counter and cached in a multi-channel analyzer (CMCA-550, operating in 512 channels), that transferred counts to the WisoSoft 2003^[63] interface on a computer. The PEEK-made sample holder was charged with polycrystalline material and, if appropriate, PTFE-made disks were used to ensure homogenous distribution of the sample within the containment. The sample holder was mounted on a copper block which was inserted into a static exchange style cryostat from CRYO Industries of America, Inc. connected to a temperature controller from Lake Shore Cryotronics, Inc. (Model 325). Isomer shifts δ are reported relative to α -Fe foil at 298 K (without correction in terms of second-order DOPPLER shift). LORENTZIAN lineshape analysis with least-squares fitting procedure was done with the Recoil software.^[64]

g. NMR Spectroscopy

^1H NMR spectra were recorded at 293 K with an Avance III HD NMR spectrometer from Bruker working at 500 MHz. The chemical shift δ in parts per million (ppm) is referenced to the residual solvent peak (2.50 ppm for DMSO). Coupling constants J are reported to the nearest 0.1 Hz. Data were analyzed using MestReNova software package.^[65]

h. Elemental Analysis

Analyses of elemental composition were conducted on a UNICUBE from Elementar Analysensysteme GmbH, using sulfanilamide as internal standard. Samples (about 2 mg each) were weighed in a small tin boat and the average of at least two measurements is reported.

5.6 Acknowledgment

We thank JULIA WÖLFEL and MAXIMILIAN GREINER for assistance in the laboratory. Support from SANDRA KELLER with the elemental analysis is gratefully acknowledged.

5.7 References

- [1] L. Cambi, L. Szegő; Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1931**, 64, 2591.
- [2] A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross, A. H. White; Anomalous behaviour at the ${}^6A_1\text{—}{}^2T_2$ crossover in iron (III) complexes, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1964**, 280, 235.
- [3] F. E. Ilse, H. Hartmann; Termsysteme elektrostatischer Komplexionen der Übergangsmetalle mit einem d-Elektron, *Z. Phys. Chem.* **1951**, 197, 239.
- [4] a) J. S. Griffith, L. E. Orgel; Ligand-Field Theory, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1957**, 11, 381. b) L. E. Orgel; *Some Applications of Crystal-field Theory to Problems in Transition-Metal Chemistry*. In: *Quelques problèmes de chimie minérale (Institut international de chimie Solvay)*; Ed.: R. STOOPS, Coudenberg (Brussel), **1956**, pp. 289–338.
- [5] J. Bjerrum, C. K. Jørgensen; Crystal field stabilization and tendency towards complex formation of first transition group elements, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1956**, 75, 658.
- [6] C. J. Ballhausen; *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw-Hill (New York), 1. Ed. **1962**.
- [7] E. König; Überschneidungspunkte und Übergänge zwischen Grundzuständen verschiedener Spin-Multiplizität bei Komplexverbindungen, *Bunsenges. Phys. Chem.* **1972**, 76, 975.
- [8] H. Toftlund; Spin equilibria in iron(II) complexes, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 94, 67.
- [9] S. Pillet; Spin-crossover materials: Getting the most from x-ray crystallography, *J. Appl. Phys.* **2021**, 129.
- [10] a) P. Gülich, E. Bill, A. X. Trautwein; *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer (Berlin, Heidelberg), 1. Ed. **2011**. b) E. König, S. Hüfner, E. Steichele, K. Madeja; Mössbauer-Effekt-Untersuchungen an Eisen(II)-bis(α -Diimin)-Komplexen, *Z. Naturforsch.* **1967**, 22, 1543.
- [11] L. Bondi, S. Rodríguez-Jiménez, H. L. C. Feltham, A. L. Garden, S. Brooker; Probing the generality of spin crossover complex $T_{1/2}$ vs. ligand ${}^{15}\text{N}$ NMR chemical shift correlations: towards predictable tuning, *Inorg. Chem. Front.* **2021**, 8, 4846. b) H. Petzold, P. Djomgoue, G. Hörner, J. M. Speck, T. Rüffer, D. Schaarschmidt; ${}^1\text{H}$ NMR spectroscopic elucidation in solution of the kinetics and thermodynamics of spin crossover for an exceptionally robust Fe^{2+} complex, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 13798.
- [12] Z. G. Lada; The Investigation of Spin-Crossover Systems by Raman Spectroscopy: A Review, *Magnetochemistry* **2022**, 8, 108.
- [13] M. Sorai, M. Nakano, Y. Miyazaki; Calorimetric Investigation of Phase Transitions Occurring in Molecule-Based Magnets, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 976.

- [14] a) P. Güthlich, H. A. Goodwin (Eds.); *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III* (Top. Curr. Chem.). Springer (Berlin, Heidelberg), Vol. 233–235 **2004**. b) M. A. Halcrow (Ed.); *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*. Wiley-Blackwell (Chichester), 1. Ed. **2013**.
- [15] a) W. A. Baker, H. M. Bobonich; Magnetic Properties of Some High-Spin Complexes of Iron(II), *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1184.. b) E. König, K. Madeja; $^5T_2-^1A_1$ Equilibria in Some Iron(II)-Bis(1,10-phenanthroline) Complexes, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 48.
- [16] a) H. A. Goodwin; Spin Transitions in six-coordinate iron(II) complexes, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 18, 293. b) M. Bacci; Static and dynamic effects in spin equilibrium systems, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 86, 245. c) E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha; The nature of spin-state transitions in solid complexes of iron(II) and the interpretation of some associated phenomena, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 219.
- [17] O. Kahn; Spin-crossover molecular materials, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, 1, 547.
- [18] a) K. Senthil Kumar, M. Ruben; Emerging trends in spin crossover (SCO) based functional materials and devices, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 346, 176. b) R. Torres-Cavanillas, M. Gavara-Edo, E. Coronado; Bistable Spin-Crossover Nanoparticles for Molecular Electronics, *Adv. Mat.* **2024**, 36, e2307718.
- [19] a) L. Salmon, L. Catala; Spin-crossover nanoparticles and nanocomposite materials, *C. R. Chim.* **2018**, 21, 1230. b) R. Sánchez-de-Armas, N. Montenegro-Pohlhammer, A. Develioglu, E. Burzurí, C. J. Calzado; Spin-crossover complexes in nanoscale devices: main ingredients of the molecule-substrate interactions, *Nanoscale* **2021**, 13, 18702.
- [20] R. Torres-Cavanillas, M. Morant-Giner, G. Escorcía-Ariza, J. Dugay, J. Canet-Ferrer, S. Tatay, S. Cardona-Serra, M. Giménez-Marqués, M. Galbiati, A. Forment-Aliaga et al.; Spin-crossover nanoparticles anchored on MoS₂ layers for heterostructures with tunable strain driven by thermal or light-induced spin switching, *Nat. Chem.* **2021**, 13, 1101.
- [21] S. K. Karuppanan, A. Martín-Rodríguez, E. Ruiz, P. Harding, D. J. Harding, X. Yu, A. Tadich, B. Cowie, D. Qi, C. A. Nijhuis; Room temperature conductance switching in a molecular iron(III) spin crossover junction, *Chem. Sci.* **2020**, 12, 2381.
- [22] a) A. Gavezzotti; Are Crystal Structures Predictable?, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 309. b) J. D. Dunitz; Are crystal structures predictable?, *Chem. Commun.* **2003**, 545. c) A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, M. Valle; How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works—and Why, *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 227.
- [23] G. R. Desiraju; Crystal Engineering: From Molecule to Crystal, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9952.
- [24] M. A. Halcrow; Structure: function relationships in molecular spin-crossover complexes, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4119.

- [25] J. Titiš, C. Rajnák, R. Boča; Magnetostructural D-Correlations and Their Impact on Single-Molecule Magnetism, *Inorganics* **2023**, *11*, 452.
- [26] C. Liu, Y. Li, Z. Tang, K.-G. Gao, J. Xie, J. Tao, Z.-S. Yao; High-performance Pyroelectric Property Accompanied by Spin Crossover in a Single Crystal of Fe(II) Complex, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202405514.
- [27] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering; Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2024.
- [28] A. Ahmed, A. Hall, H. B. Vasili, R. Kulmaczewski, A. N. Kulak, O. Cespedes, C. M. Pask, L. Brammer, T. M. Roseveare, M. A. Halcrow; Structural Bifurcation in the High→Low-Spin and Low→High-Spin Phase Transitions Explains the Asymmetric Spin-Crossover in [FeL₂][BF₄]₂ (L=2,6-Di{pyrazol-1-yl}isonicotinonitrile), *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202416924.
- [29] B. Dey, V. Chandrasekhar; Fe^{II} spin crossover complexes containing N₄O₂ donor ligands, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 13995
- [30] B. Weber; Spin crossover complexes with N₄O₂ coordination sphere—The influence of covalent linkers on cooperative interactions, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2432.
- [31] M. Gakiya-Teruya, X. Jiang, D. Le, Ö. Üngör, A. J. Durrani, J. J. Koptur-Palenchar, J. Jiang, T. Jiang, M. W. Meisel, H.-P. Cheng *et al.*; Asymmetric Design of Spin-Crossover Complexes to Increase the Volatility for Surface Deposition, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14563
- [32] A. Dürrmann, G. Hörner, B. Weber; Remote H/F Tuning of Cooperativity in (NN'O) 2 - Coordinate Iron(II) Complexes: Dynamic, Hysteretic, and Continuous Spin Crossover, *Cryst. Growth Des.* **2023**, *23*, 1743.
- [33] L. Claisen; Untersuchungen über die Oxymethylenverbindungen. [Zweite Abhandlung.], *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1897**, *297*, 1.
- [34] V. I. Goldanskii, R. H. Herber; *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*. Academic Press (New York), 1. Ed. **1968**
- [35] L. R. Walker, G. K. Wertheim, V. Jaccarino; Interpretation of the Fe⁵⁷ Isomer Shift, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *6*, 98.
- [36] a) N. L. Costa, J. Danon, R. Xavier; Measurement of nuclear quadrupole interaction in iron complexes using the Mossbauer effect, *J. Phys. Chem. Solids* **1962**, *23*, 1783. b) J. Danon; Electronic Structure of Transition Metal Complexes with Nitrosyl Ligand. Mössbauer Effect Investigation, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3378.
- [37] C. K. Jørgensen; *Modern Aspects of Ligand Field Theory*. North-Holland (Amsterdam), 1. Ed. **1971**

- [38] D. C. Ashley, E. Jakubikova; Tuning the Redox Potentials and Ligand Field Strength of Fe(II) Polypyridines: The Dual π -Donor and π -Acceptor Character of Bipyridine, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 9907.
- [39] a) M. A. Halcrow; Iron(II) complexes of 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridines—A versatile system for spin-crossover research, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2493. b) J. M. Holland, J. A. McAllister, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, A. J. Bridgeman, M. A. Halcrow; Stereochemical effects on the spin-state transition shown by salts of $[\text{FeL}_2]^{2+}$ [$\text{L} = 2,6\text{-di(pyrazol-1-yl)pyridine}$], *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 548.
- [40] R. Ketkaew, Y. Tantiwongdech, P. Harding, G. Chastanet, P. Guionneau, M. Marchivie, D. J. Harding; OctaDist: a tool for calculating distortion parameters in spin crossover and coordination complexes, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 1086.
- [41] A. D. Mighell; Conventional Cells-The Last Step Toward General Acceptance of Standard Conventional Cells for the Reporting of Crystallographic Data, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2002**, 107, 373.
- [42] a) K. Dankhoff, S. Schneider, R. Nowak, B. Weber; Iron(II) and Iron(III) Complexes of Tridentate *NNO* Schiff Base-like Ligands – X-ray Structures and Magnetic Properties, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, 644, 1839. b) K. Dankhoff, B. Weber; Isostructural iron(III) spin crossover complexes with a tridentate Schiff base-like ligand: X-ray structures and magnetic properties, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 15376.
- [43] I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero; Non-conventional hydrogen bonds, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 163.
- [44] S. Tsuzuki; CH/ π interactions, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* **2012**, 108, 69.
- [45] a) K. Carter-Fenk, J. M. Herbert; Reinterpreting π -stacking, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 24870. b) C. R. Martinez, B. L. Iverson; Rethinking the term “ π -stacking”, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 2191. c) C. Janiak; A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885.
- [46] M. Shatruk, H. Phan, B. A. Chrisostomo, A. Suleimenova; Symmetry-breaking structural phase transitions in spin crossover complexes, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 289-290, 62.
- [47] R. F. Semeniuc, T. J. Reamer, M. D. Smith; 8-Quinoline based ligands and their metallic derivatives: A structural and statistical investigation of quinoline π - π stacking interactions, *New J. Chem.* **2010**, 34, 439.
- [48] M. Nishio; CH/ π hydrogen bonds in crystals, *CrystEngComm* **2004**, 6, 130.
- [49] L. A. Barrios, E. Peyrecave-Lleixà, G. A. Craig, O. Roubeau, S. J. Teat, G. Aromí; Unusual Crystal Packing in a Family of $[\text{Fe}\{2,6\text{-bis(pyrazol-3-yl)pyridine}\}_2]^{2+}$ Compounds and the Effect on the Occurrence of Spin Crossover and Its Cooperative Character, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 6013.

- [50] S. Iwai, S. Nakashima; Spin-crossover phenomenon and intermolecular interaction for the assembled Fe(II) complexes having aromatic rings, *Hyperfine Interact.* **2020**, 241.
- [51] B. Weber, R. Betz, W. Bauer, S. Schlamp; Crystal Structure of Iron(II) Acetate, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 102.
- [52] G. A. Bain, J. F. Berry; Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 532.
- [53] *MPMS MultiVu*: Quantum Design Inc., USA, **2004**.
- [54] *Origin*: OriginLab Corporation, USA, **2025**.
- [55] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann; *OLEX2*: a complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339.
- [56] G. M. Sheldrick; SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, 71, 3.
- [57] G. M. Sheldrick; Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, 71, 3.
- [58] G. M. Sheldrick; A short history of SHELX, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2008**, 64, 112.
- [59] L. J. Farrugia; *WinGX* and *ORTEP* for Windows: an update, *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, 45, 849.
- [60] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler *et al.*; *Mercury 4.0*: from visualization to analysis, design and prediction, *J. Appl. Crystallogr.* **2020**, 53, 226.
- [61] A. L. Spek; Single-crystal structure validation with the program *PLATON*, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7.
- [62] P. R. Spackman, M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, D. Jayatilaka, M. A. Spackman; *CrystalExplorer*: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals, *J. Appl. Crystallogr.* **2021**, 54, 1006.
- [63] *Wisoft 2003*: WissEl GmbH, Germany, **2010**.
- [64] *Recoil – Mössbauer spectral analysis software for Windows*: K. Lagarec, D. G. Rancourt, Department of Physics, University of Ottawa, Canada, **1998**.
- [65] T. Claridge; MNova: NMR Data Processing, Analysis, and Prediction Software, *J. Chem. Inf. Model* **2009**, 49, 1136.

5.8 Supporting Information

5.8.1 Single Crystal X-Ray Diffraction

a. Crystallographic Details

Table S5.1 | Crystallographic data of **1**.

	1-HS	1-LS
CCDC number	2410231	2410232
Formula	C ₃₂ H ₃₀ FeN ₄ O ₆	C ₃₂ H ₃₀ FeN ₄ O ₆
Sum formula	C ₃₂ H ₃₀ FeN ₄ O ₆	C ₃₂ H ₃₀ FeN ₄ O ₆
<i>M</i> / g mol ^{−1}	622.45	622.45
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)	<i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)
Crystal description	green platelet	blue platelet
Crystal size / mm	0.022 × 0.030 × 0.111	0.022 × 0.030 × 0.111
<i>a</i> / Å	8.9852(4)	9.0626(6)
<i>b</i> / Å	12.1827(6)	11.9050(8)
<i>c</i> / Å	14.2405(7)	13.9503(10)
α / °	105.417(4)	105.088(6)
β / °	97.376(4)	95.323(6)
γ / °	101.263(4)	103.314(5)
<i>V</i> / Å ³	1446.74(13)	1395.35(18)
<i>Z</i>	2	2
$\rho_{\text{calculated}}$ / g cm ^{−3}	1.429	1.482
μ / mm ^{−1}	0.574	0.595
F(000)	648	648
θ_{range} / °	3.0 – 28.6	3.1 – 28.7
Index range (<i>h k l</i>)	−12 ≤ <i>h</i> ≤ 5 −16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 −19 ≤ <i>l</i> ≤ 18	−12 ≤ <i>h</i> ≤ 4 −15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 −18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Radiation	Mo-K α (0.71073 Å)	Mo-K α (0.71073 Å)
<i>T</i> / K	250	200
Measured reflections	18994	18953
Independent reflections	6979	6771
Reflections with <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	3947	2920
<i>R</i> _{int}	0.044	0.101
Restraints and parameters	35 and 421	0 and 393
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	0.0538	0.0997
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.1504	0.3142
Goof (<i>S</i>)	1.01	0.91
ρ_{residual} (largest peak and hole) / e Å ^{−3}	0.32, −0.54	0.69, −1.23

Note: The datasets were collected from the same crystal at different temperatures.

Table S5.2 | Crystallographic data of **2**, **3** and **4**.

	2-HS	3-LS	4-HS
CCDC number	2410233	2410234	
Formula	C ₃₄ H ₃₄ FeN ₄ O ₈	C ₄₂ H ₃₄ FeN ₄ O ₆	C ₄₀ H ₃₀ FeN ₄ O ₄
Sum formula	C ₃₄ H ₃₄ FeN ₄ O ₈	C ₄₂ H ₃₄ FeN ₄ O ₆	686.53
<i>M</i> / g mol ⁻¹	682.50	746.58	686.53
Crystal system	monoclinic	monoclinic	orthorhombic
Space group	<i>C2/c</i> (No. 15)	<i>C2/c</i> (No. 15)	<i>Pbca</i> (No. 61)
Crystal description	blue block	green needle	green plate
Crystal size / mm	0.764 × 0.391 × 0.32	0.362 × 0.05 × 0.045	0.23 × 0.04 × 0.02
<i>a</i> / Å	17.1901(7)	18.3580(6)	8.3971(13)
<i>b</i> / Å	11.7570(4)	12.0387(4)	25.152(4)
<i>c</i> / Å	17.0323(7)	17.4372(7)	31.212(5)
α / °	90	90	90
β / °	114.695(3)	115.341(3)	90
γ / °	90	90	90
<i>V</i> / Å ³	3127.5(2)	3482.9(2)	6592.0(18)
<i>Z</i>	4	4	8
$\rho_{\text{calculated}}$ / g cm ⁻³	1.449	1.424	1.383
μ / mm ⁻¹	0.542	0.490	0.507
<i>F</i> (000)	1424	1552	2848.0
θ_{range} / °	2.6 – 28.6	2.9 – 28.6	2.08 – 25.03
Index range (<i>h k l</i>)	–22 ≤ <i>h</i> ≤ 23 –15 ≤ <i>k</i> ≤ 7 –22 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 23 –16 ≤ <i>k</i> ≤ 14 –22 ≤ <i>l</i> ≤ 23	–7 ≤ <i>h</i> ≤ 9 –29 ≤ <i>k</i> ≤ 28 –36 ≤ <i>l</i> ≤ 37
Radiation	Mo- <i>K</i> _α (0.71073 Å)	Mo- <i>K</i> _α (0.71073 Å)	Mo- <i>K</i> _α (0.71073 Å)
<i>T</i> / K	180	180	220
Measured reflections	11259	10656	33422
Independent reflections	3734	4156	5766
Reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2921	2634	3601
<i>R</i> _{int}	0.023	0.050	0.0929
Restraints and parameters	0 and 215	0 and 241	80 and 517
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.0324	0.0620	0.0542
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.0822	0.1786	0.1233
GooF (<i>S</i>)	1.02	0.99	1.066
ρ_{residual} (largest peak and hole) / e Å ⁻³	0.28, –0.26	0.82, –0.50	0.35, –0.36

Table S5.3 | Crystallographic data of 5.

	5-HS	5-LS
CCDC number	2410236	2410235
Formula	C ₅₀ H ₃₄ FeN ₄ O ₄	C ₅₀ H ₃₄ FeN ₄ O ₄
Sum formula	C ₅₀ H ₃₄ FeN ₄ O ₄	C ₅₀ H ₃₄ FeN ₄ O ₄
<i>M</i> / g mol ⁻¹	810.66	810.66
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	C2/c (No. 15)	C2/c (No. 15)
Crystal description	green column	blue column
Crystal size / mm	0.106 × 0.066 × 0.045	0.106 × 0.065 × 0.044
<i>a</i> / Å	20.9284(12)	19.6447(6)
<i>b</i> / Å	12.2510(8)	12.2666(5)
<i>c</i> / Å	17.0450(9)	17.0816(5)
α / °	90	90
β / °	116.202(4)	115.068(2)
γ / °	90	90
<i>V</i> / Å ³	3921.2(4)	3728.5(2)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{calculated}}$ / g cm ⁻³	1.373	1.444
μ / mm ⁻¹	0.438	0.461
F(000)	1680	1680
θ_{range} / °	2.6 – 28.7	2.3 – 28.7
Index range (<i>h k l</i>)	–28 ≤ <i>h</i> ≤ 22 –16 ≤ <i>k</i> ≤ 13 –22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	–15 ≤ <i>h</i> ≤ 26 –15 ≤ <i>k</i> ≤ 14 –22 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Radiation	Mo-K α (0.71073 Å)	Mo-K α (0.71073 Å)
<i>T</i> / K	310	180
Measured reflections	14123	11493
Independent reflections	4732	4432
Reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2432	3004
<i>R</i> _{int}	0.048	0.041
Restraints and parameters	0 and 267	0 and 267
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> ² > 2 σ(<i>F</i> ²)]	0.0457	0.0498
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.1222	0.1287
Goof (<i>S</i>)	0.94	0.94
ρ_{residual} (largest peak and hole) / e Å ⁻³	0.31, –0.26	0.79, –0.86

Note: The datasets were collected from the same crystal at different temperatures.

b. Asymmetric Units

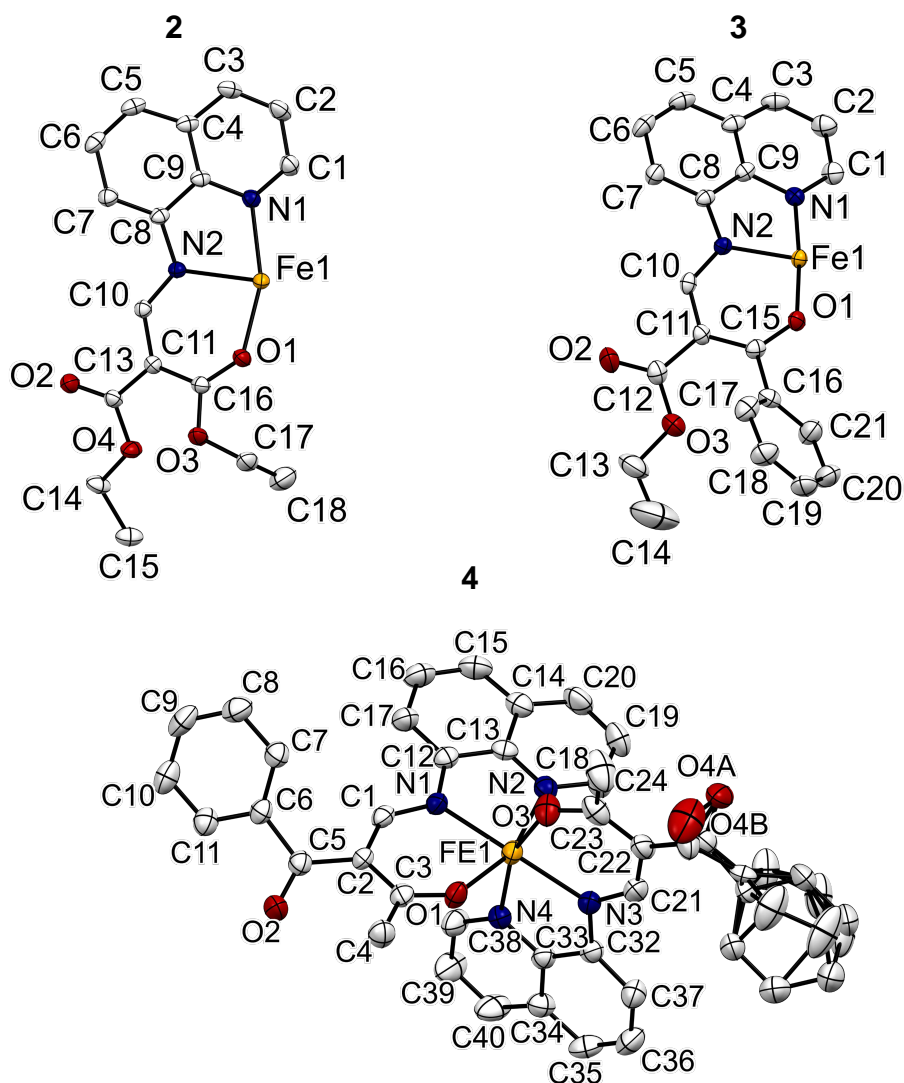


Figure S5.1 | Asymmetric units of 2-HS, 3-LS and 4-HS with complete numbering scheme. | Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level.

c. Crystal and Bulk Material Snapshots

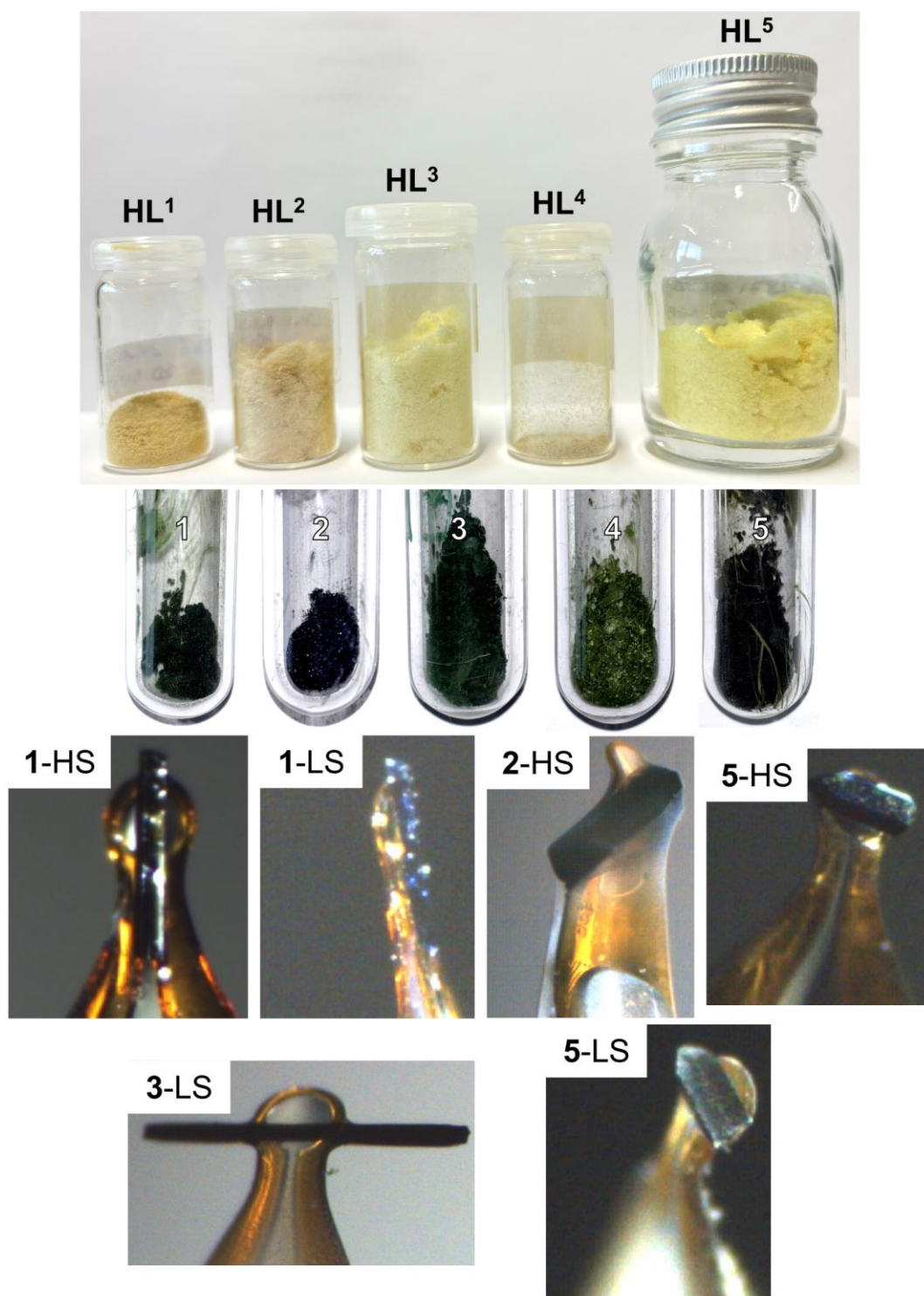


Figure S5.2 | Photographs of bulk ligands and complexes as well as snapshots of crystals. | Brightness was slightly enhanced to emphasize colour differences.

d. Metrical Data

Table S5.4 | Summary of selected (non-classical) hydrogen bonds and other identified non-covalent interactions present in the solid-state structure of **1** in the HS and LS state with the corresponding bond lengths d and angle \angle .

	$d(\text{D} \cdots \text{X})$	$d(\text{H} \cdots \text{A})$	$d(\text{D} \cdots \text{A})$	$\angle(\text{C} - \text{H} \cdots \text{A}) \equiv \angle \alpha$
1-HS ($T = 250$ K)				
C1–H1 \cdots O5 ^[a]	0.94	2.43	3.212(4)	141
C26–H26 \cdots O2 ^[b]	0.94	2.39	3.325(5)	172
C33–H33B \cdots O2	0.97	2.80	3.643	146
	Å	Å	Å	°
	$d(\text{D} \cdots \text{X})$	$d(\text{H} \cdots \text{A})$	$d(\text{D} \cdots \text{A})$	$\angle(\text{C} - \text{H} \cdots \text{A}) \equiv \angle \alpha$
1-LS ($T = 200$ K)				
C1–H1 \cdots O5 ^[a]	0.95	2.37	3.130(9)	137
C26–H26 \cdots O2 ^[b]	0.95	2.43	3.367(9)	167
C33–H33B \cdots O2	0.98	2.76	3.651	151
	Å	Å	Å	°

Symmetry code:
 [a] $2-x, 1-y, 1-z$
 [b] $1+x, 1+y, z$

Table S5.5 | Summary of selected (non-classical) hydrogen bonds and other identified non-covalent interactions present in the solid-state structure of **5** in the HS and LS state with the corresponding bond lengths d and angle \angle .

	$d(\text{D} \cdots \text{X})$	$d(\text{H} \cdots \text{A})$	$d(\text{D} \cdots \text{A})$	$\angle(\text{C} - \text{H} \cdots \text{A}) \equiv \angle \alpha$
5-HS ($T = 310$ K)				
C34–H34 \cdots O2 ^[a]	0.93	2.393	3.222(5)	148
C3–H3 \cdots O2	0.93	2.694	3.365	129.75
	Å	Å	Å	°
	$d(\text{D} \cdots \text{X})$	$d(\text{H} \cdots \text{A})$	$d(\text{D} \cdots \text{A})$	$\angle(\text{C} - \text{H} \cdots \text{A}) \equiv \angle \alpha$
5-LS ($T = 180$ K)				
C34–H34 \cdots O2 ^[a]	0.95	2.39	3.162(4)	138
C3–H3 \cdots O2	0.95	2.824	4.337 (3.654)	132.61
	Å	Å	Å	°

Symmetry code:
 [a] $1.5-x, 0.5+y, 0.5-z$

Table S5.6 | Summary of selected C–H⋯ π of **1** in the HS and LS state with the corresponding contact lengths d and angle $\angle\beta$. C_g represents the centroid of the ring system.

C–H	C_g	$d(H\cdots C_g)$	$\angle(C-H\cdots C_g) \equiv \angle\beta$	$d(C\cdots C_g)$
1-HS ($T = 250$ K)				
C13–H13B	N1–C1–C2–C3–C4–C9 ^[a]	2.83	145	3.666(4)
	C_g	Å	°	Å
Symmetry code				
[a] $1+x, y, z$				
C–H	C_g	$d(H\cdots C_g)$	$\angle(C-H\cdots C_g) \equiv \angle\beta$	$d(C\cdots C_g)$
1-LS ($T = 200$ K)				
C13–H13B	N1–C1–C2–C3–C4–C9 ^[a]	2.89	154	3.794(7)
	C_g	Å	°	Å
Symmetry code				
[a] $-1+x, y, z$				

Table S5.7 | Summary of selected C–H⋯ π of **5** in the HS and LS state with the corresponding contact lengths d and angle $\angle\beta$. C_g represents the centroid of the ring system.

C–H	C_g	$d(H\cdots C_g)$	$\angle(C-H\cdots C_g) \equiv \angle\beta$	$d(C\cdots C_g)$
5-HS ($T = 310$ K)				
C33–H33	C4–C5–C6–C7–C8–C9 ^[a]	2.85	133	3.544(4)
	C_g	Å	°	Å
Symmetry code				
[a] $x, 1+y, z$				
C–H	C_g	$d(H\cdots C_g)$	$\angle(C-H\cdots C_g) \equiv \angle\beta$	$d(C\cdots C_g)$
5-LS ($T = 180$ K)				
C33–H33	C4–C5–C6–C7–C8–C9 ^[a]	2.76	139	3.533(3)
	C_g	Å	°	Å
Symmetry code				
[a] $x, -1+y, z$				

Table S5.8 | Summary of selected $\pi\cdots\pi$ or ring system interactions present in the solid-state structure of **1** in the HS and LS state with the corresponding contact lengths d and angles \angle . | $C_g(I)/C_g(J)$ represents the centroid of the respective ring, γ is the angle between the vector $C_g(I) \rightarrow C_g(J)$ and the normal to ring J, and ζ is the dihedral angle between the rings.

$C_g(I)$	$C_g(J)$	$d(C_g\cdots C_g)$	$\angle\gamma$	$\angle\zeta$
1-HS ($T = 250$ K)				
N1–C1–C2–C3–C4–C9	C4–C5–C6–C7–C8–C9 ^[a]	3.8770(19)	26.9	1.46(16)
N3–C21–C22–C23–C24–C29	N3–C21–C22–C23–C24–C29 ^[b]	3.490(2)	17.4	0.00(16)
$C_g(I)$	$C_g(J)$	Å	°	°
Symmetry code				
[a] $-x, 2 - y, 1 - z$				
[b] $-x, 1 - y, -z$				
$C_g(I)$	$C_g(J)$	$d(C_g\cdots C_g)$	$\angle\gamma$	$\angle\zeta$
1-LS ($T = 200$ K)				
N1–C1–C2–C3–C4–C9	C4–C5–C6–C7–C8–C9 ^[a]	3.743(4)	24.8	1.2(3)
N3–C21–C22–C23–C24–C29	N3–C21–C22–C23–C24–C29 ^[b]	3.509(4)	18.9	0.0(3)
$C_g(I)$	$C_g(J)$	Å	°	°
Symmetry code				
[a] $2 - x, -y, 1 - z$				
[b] $2 - x, 1 - y, 2 - z$				

Table S5.9 | Summary of selected $\pi\cdots\pi$ or ring system interactions present in the solid-state structure of **5** in the HS and LS state with the corresponding contact lengths d and angles \angle . | $C_g(I)/C_g(J)$ represents the centroid of the respective ring, γ is the angle between the vector $C_g(I) \rightarrow C_g(J)$ and the normal to ring J, and ζ is the dihedral angle between the rings.

$C_g(I)$	$C_g(J)$	$d(C_g\cdots C_g)$	$\angle\gamma$	$\angle\zeta$
5-HS ($T = 310$ K)				
C4–C5–C6–C7–C8–C9	C4–C5–C6–C7–C8–C9 ^[a]	3.6664(14)	16.5	0.02(12)
$C_g(I)$	$C_g(J)$	Å	°	°
Symmetry code				
[a] $1 - x, 1 - y, -z$				
$C_g(I)$	$C_g(J)$	$d(C_g\cdots C_g)$	$\angle\gamma$	$\angle\zeta$
5-LS ($T = 180$ K)				
C4–C5–C6–C7–C8–C9	C4–C5–C6–C7–C8–C9 ^[a]	3.6366(14)	22.6	0.03(11)
$C_g(I)$	$C_g(J)$	Å	°	°
Symmetry code				
[a] $1 - x, 1 - y, 2 - z$				

e. Fingerprint plots

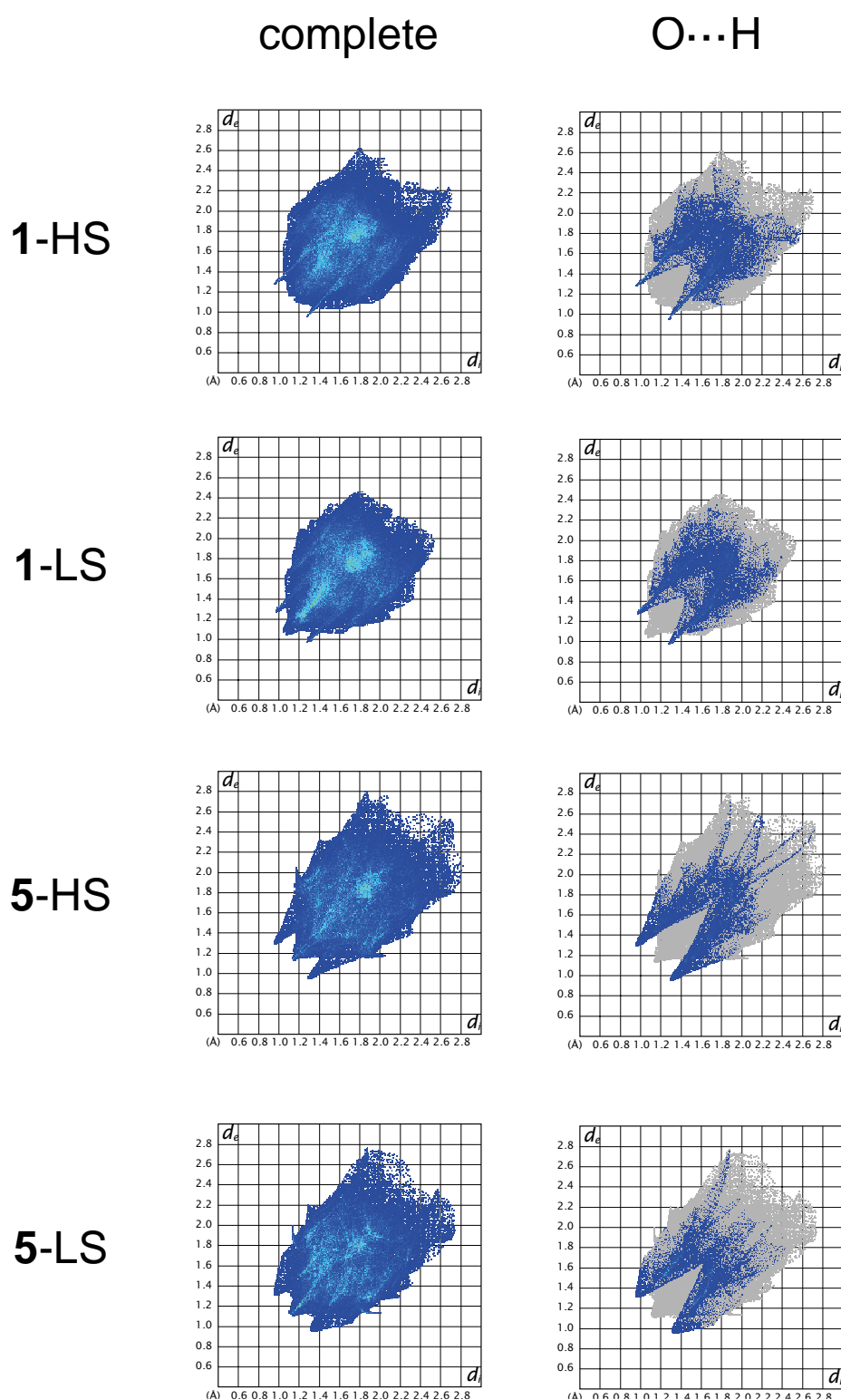


Figure S5.3 | 2D fingerprint plots of **1** and **5**.

5.8.2 Spectroscopy

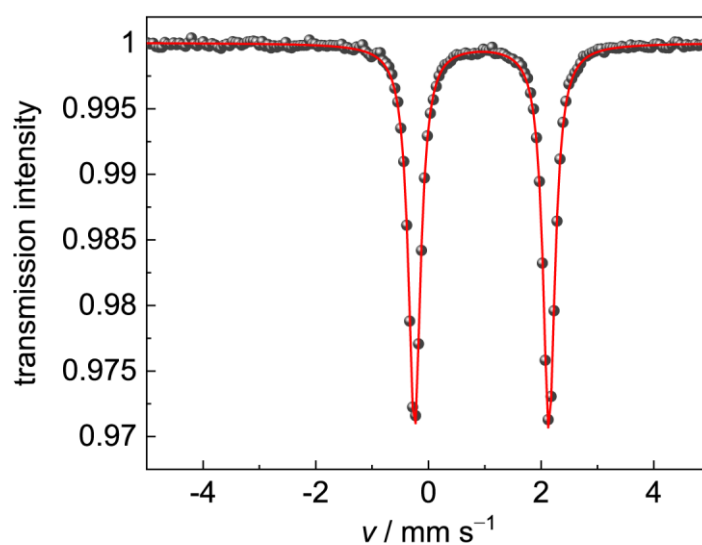


Figure S5.4 | Zero-field ^{57}Fe Mössbauer spectrum of **2**, recorded at $T = 298\text{ K}$. | Symbols represent experimental data and red solid line the corresponding LORENTZian fit of the HS iron(II) doublet.

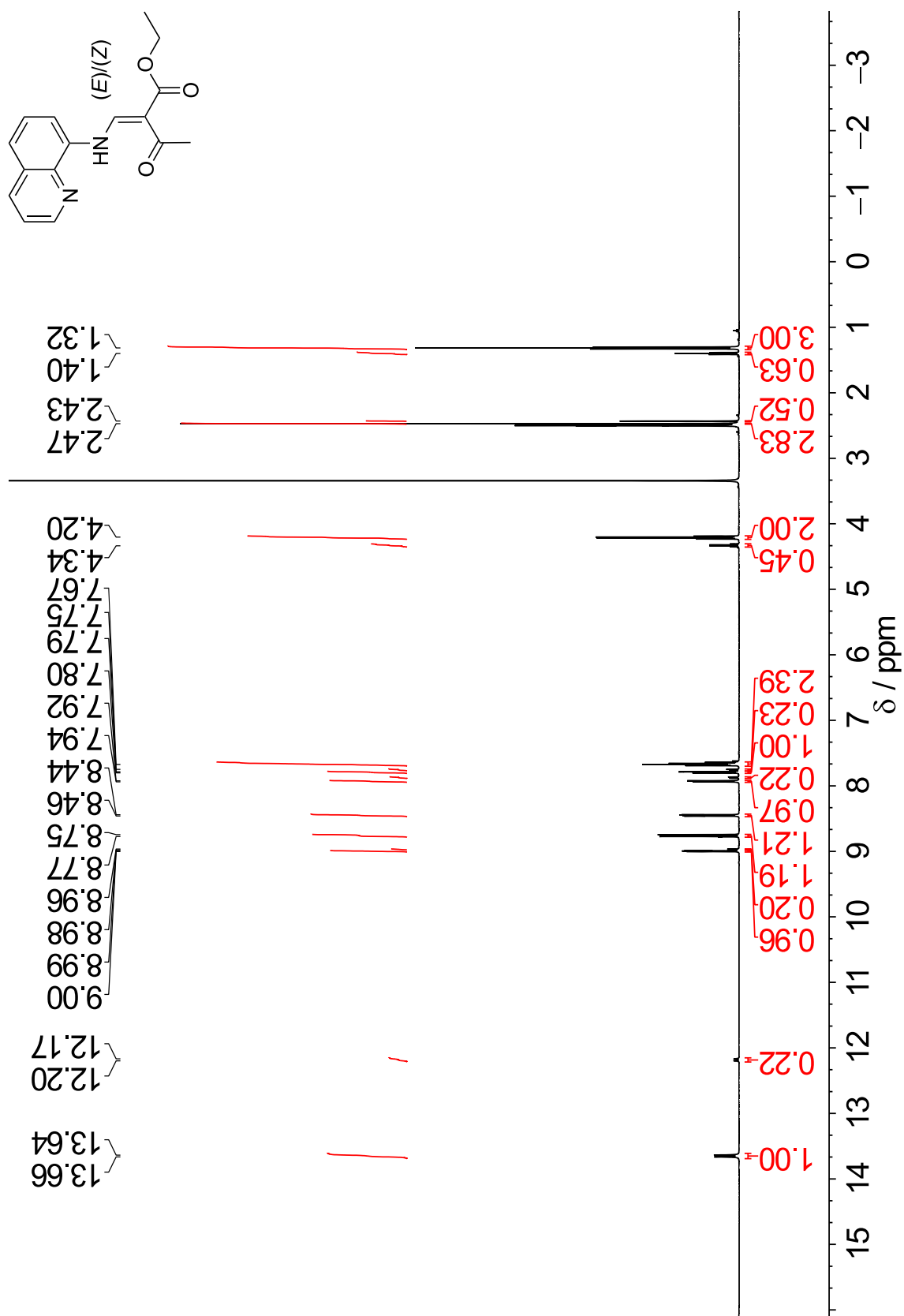


Figure S5.5 | ^1H NMR spectrum of HL^{1-} recorded in $\text{DMSO}-d_6$ at $T = 293 \text{ K}$ and 500 MHz. Signals without indices are from residual water and solvent (DMSO).

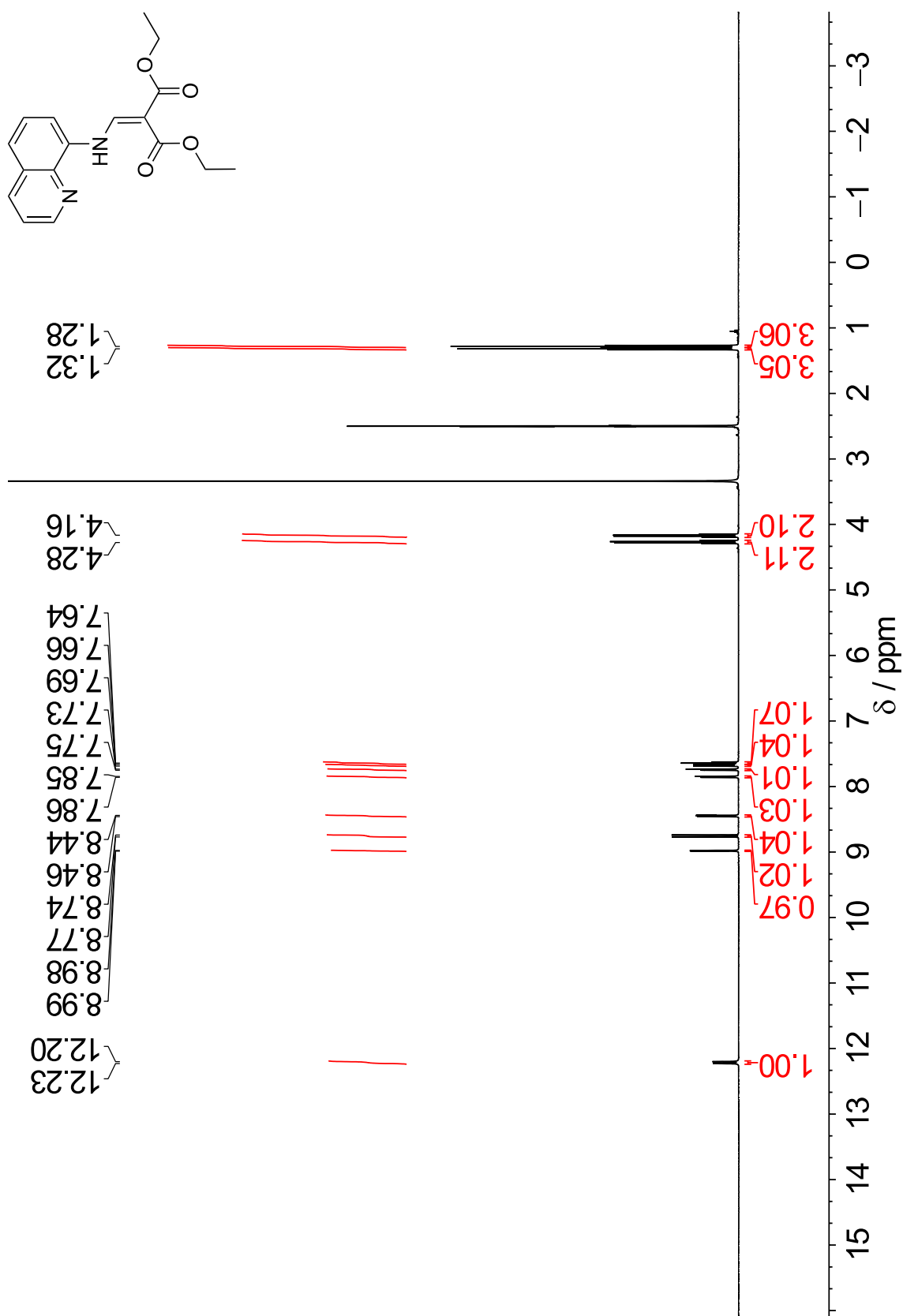


Figure S5.6 | ¹H NMR spectrum of **HL²** recorded in DMSO-*d*₆ at T = 293 K and 500 MHz. Signals without indices are from residual water and solvent (DMSO).

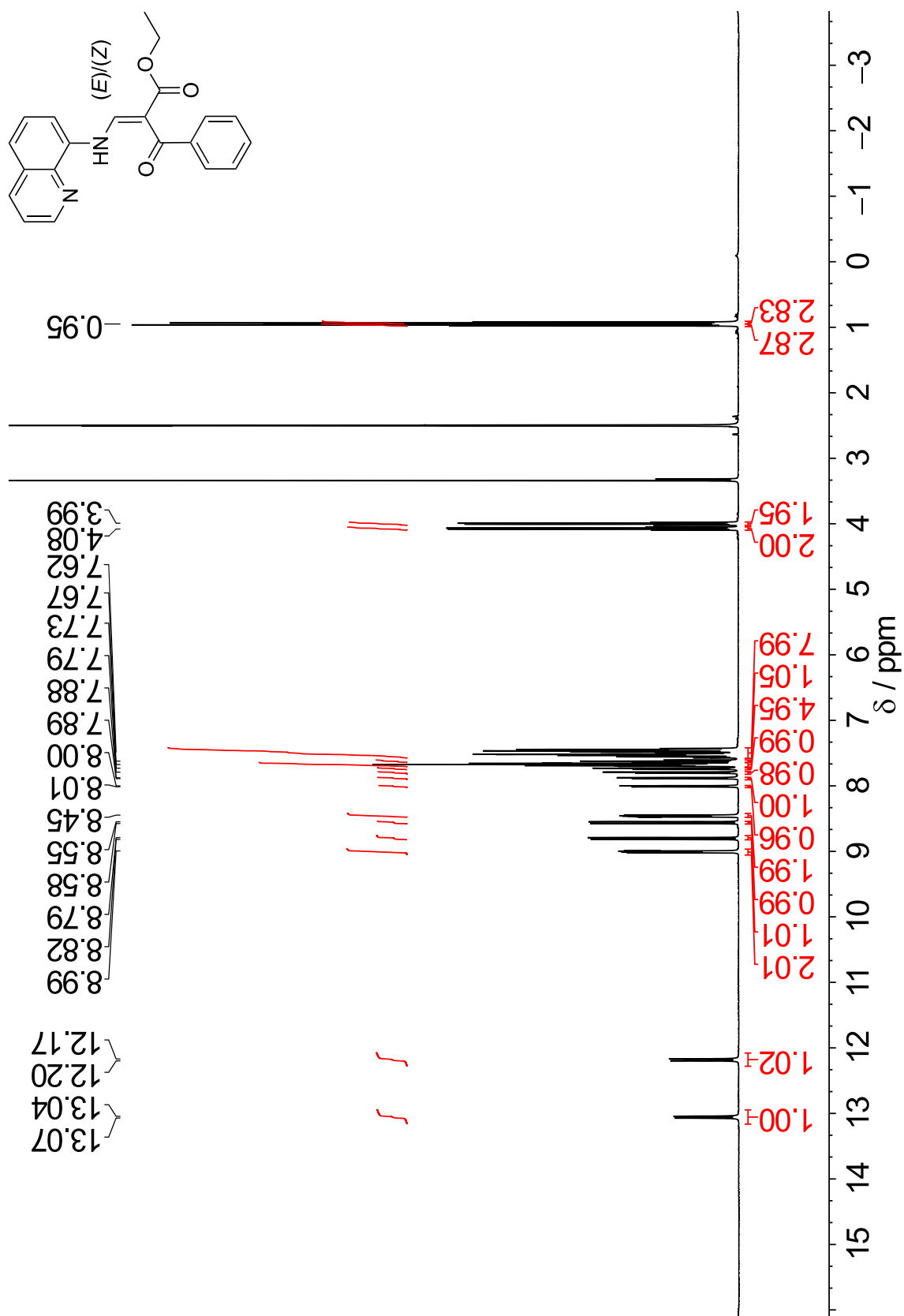


Figure S5.7 | ¹H NMR spectrum of **HL³** recorded in DMSO-*d*₆ at *T* = 293 K and 500 MHz. Signals without indices are from residual water and solvent (DMSO).

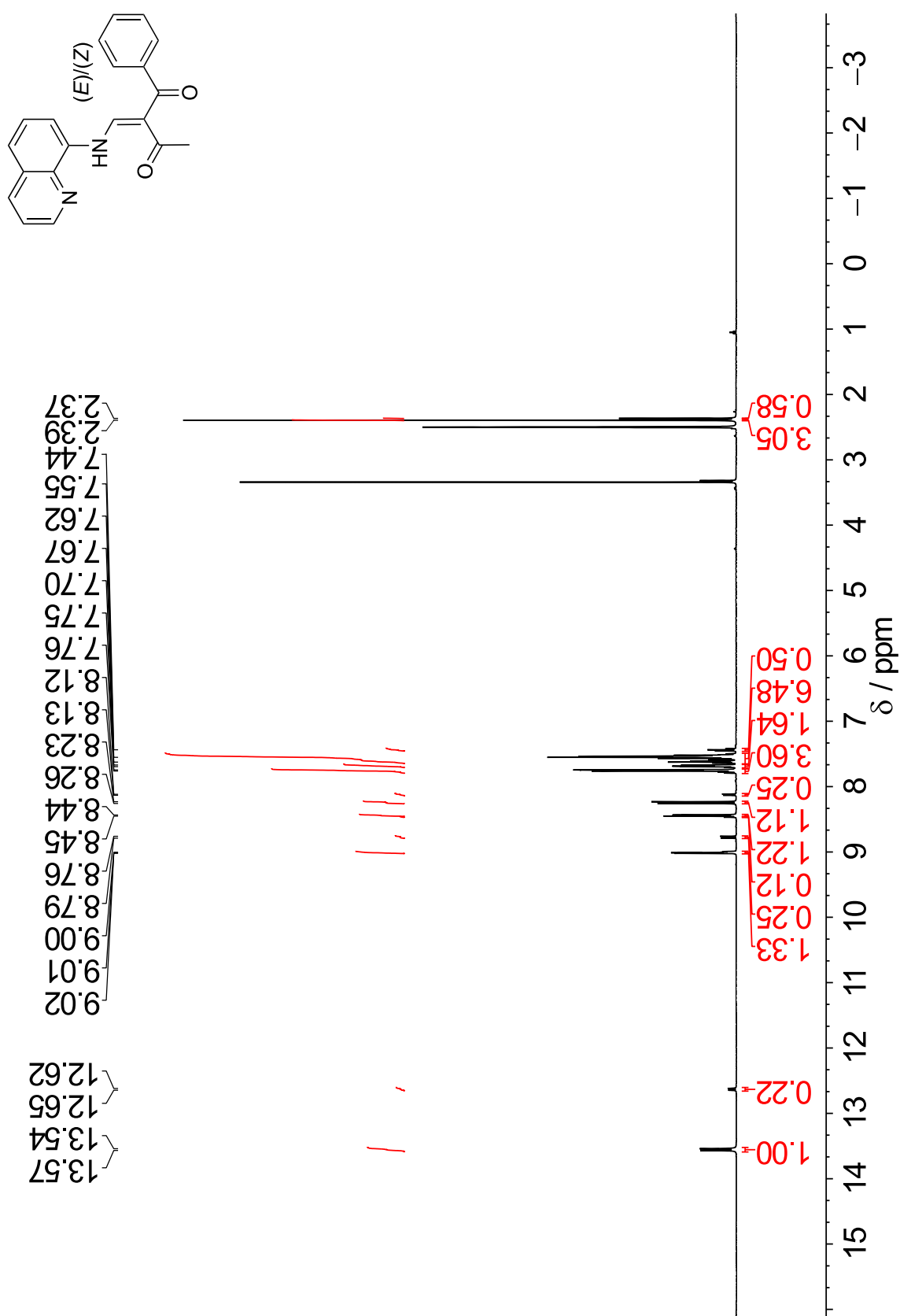


Figure S5.8 | ^1H NMR spectrum of HL^4 recorded in $\text{DMSO}-d_6$ at $T = 293\text{ K}$ and 500 MHz. Signals without indices are from residual water and solvent (DMSO).

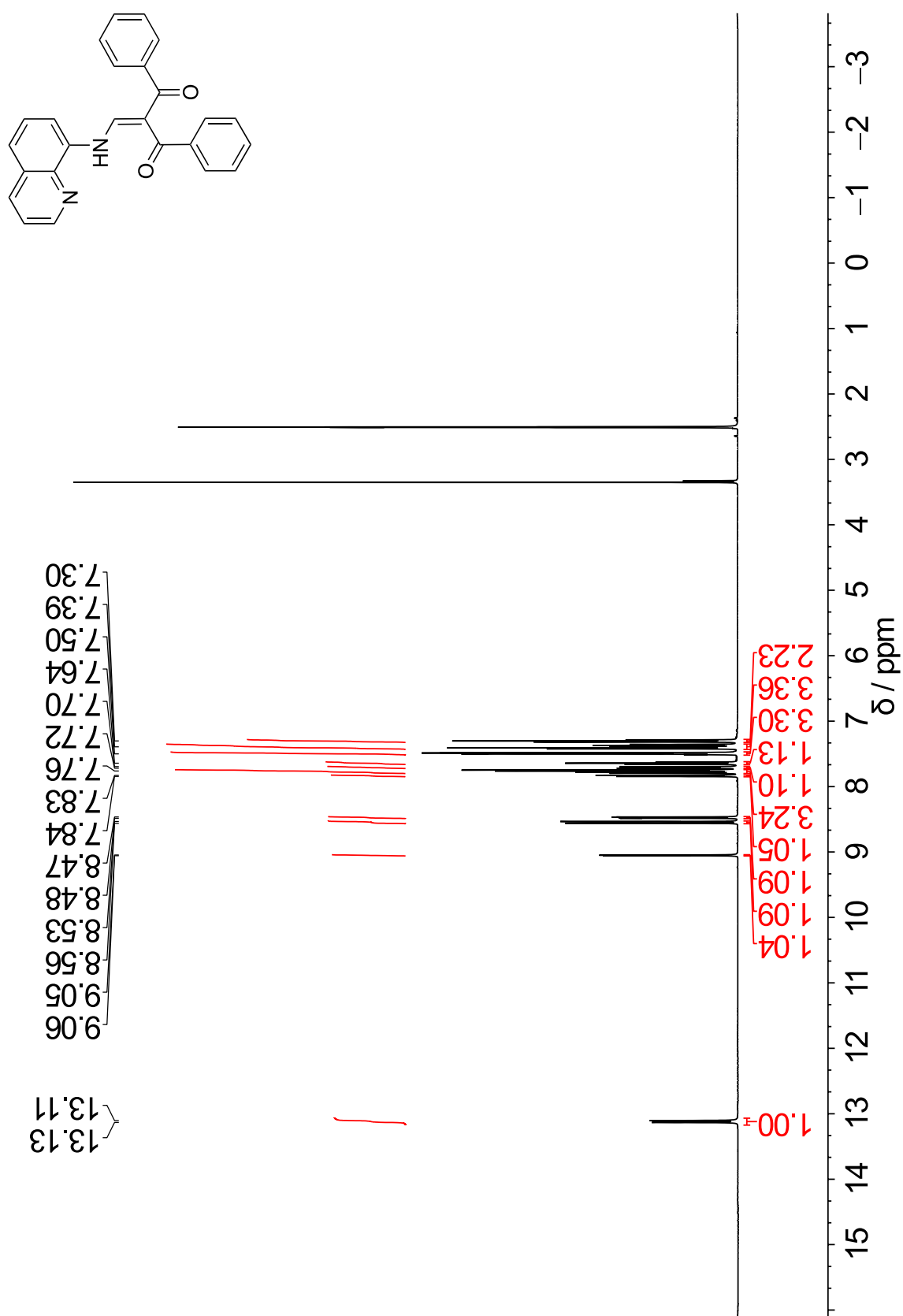


Figure S5.9 | ¹H NMR spectrum of **HL⁵** recorded in DMSO-*d*₆ at *T* = 293 K and 500 MHz. Signals without indices are from residual water and solvent (DMSO).

6 Publikationsliste

Im Folgenden sind chronologisch alle Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften aufgelistet, an denen ich während meiner Promotion mitgewirkt habe.

ANDREAS DÜRRMANN, GERALD HÖRNER, STEFAN WAGNER, MATTHIAS BREUNING & BIRGIT WEBER

Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, **2021**, 647, 22, 2088–2097.

Sterically Encumbered Coordination Sites. Iron(II) Complexes of JÄGER-type ligands with a Terphenyl Backbone

ANDREAS DÜRRMANN, GERALD HÖRNER & BIRGIT WEBER

Crystal Growth & Design, **2023**, 23, 3, 1743–1754.

Remote H/F Tuning of Cooperativity in (NN'O)₂-Coordinate Iron(II) Complexes: Dynamic, Hysteretic, and Continuous Spin Crossover

HENRIKA M. HÜPPE, LINDA IFFLAND-MÜHLHAUS, JOSHUA HECK, MAVERICK EILERS, HANS GILDENAST, SOPHIE SCHÖNFELD,

ANDREAS DÜRRMANN, ALEXANDER HOFFMANN, BIRGIT WEBER, ULF-PETER APFEL & SONJA HERRES-PAWLIS

Inorganic Chemistry, **2023**, 62, 11, 4435–4455.

Triflate vs Acetonitrile: Understanding the Iron(II)-Based Coordination Chemistry of Tri(quinolin-8-yl)amine

ANDREAS DÜRRMANN, GERALD HÖRNER, DIRK BAABE, FRANK W. HEINEMANN, MAURICIO A. C. DE MELO & BIRGIT WEBER

Nature Communications, **2024**, 15, 7321.

Cooperative spin crossover leading to bistable and multi-inert system states in an iron(III) complex

NIKO SILA, ANDREAS DÜRRMANN, BIRGIT WEBER, FRANK W. HEINEMANN, TORSTEN IRRGANG & RHETT KEMPE

Journal of the American Chemical Society, **2024**, 146, 39, 26877–26883.

A Selective Iron(I) Hydrogenation Catalyst

7 Beiträge an Fachkonferenzen

Im Folgenden sind chronologisch alle Beiträge an (inter)nationalen Fachkonferenzen aufgelistet, die ich während meiner Promotion vorgestellt habe.

ANDREAS DÜRRMANN, GERALD HÖRNER, STEFAN WAGNER, MATTHIAS BREUNING & BIRGIT WEBER

Flash Presentation (Posterpräsentation)

2BSwitch Symposium—Bordeaux—Bayreuth (Online)

Sterically Encumbered Coordination Sites. Iron(II) Complexes of JÄGER-type ligands with a Terphenyl Backbone (30.08.2021–03.09.2021)

ANDREAS DÜRRMANN, GERALD HÖRNER & BIRGIT WEBER

Oral Presentation (Vortrag)

Mitteldeutsches Anorganiker-Nachwuchssymposium (MANS), Dresden, Deutschland

Homoleptic and Heteroleptic Iron(II) Spin Crossover Complexes (12.07.2022)

ANDREAS DÜRRMANN, GERALD HÖRNER, DIRK BAABE, FRANK W. HEINEMANN, MAURICIO A. C. DE MELO & BIRGIT WEBER

Oral Presentation (Vortrag)

17. Koordinationschemie-Treffen (KCT), Jena, Deutschland

Cooperative spin crossover: analog to digital – and back (07.09.2022–09.09.2022)

ANDREAS DÜRRMANN & BIRGIT WEBER

Invited Talk (Vortrag in Vertretung für Prof. BIRGIT WEBER)

36th Workshop on Novel Materials and Superconductors, Schladming, Österreich

Multifunctional molecular switches: luminescence, redox, and spin crossover (05.02.2023–10.02.2023)

ANDREAS DÜRRMANN, GERALD HÖRNER & BIRGIT WEBER

Posterpräsentation

Mitteldeutsches Anorganiker-Nachwuchssymposium (MANS), Freiberg, Deutschland

Remote H/F Tuning of Cooperativity in (NN'O)₂-Coordinate Iron(II) Complexes: Dynamic, Hysteretic and Continuous Spin Crossover (01.09.2023)

ANDREAS DÜRRMANN, GERALD HÖRNER & BIRGIT WEBER

Posterpräsentation (mit Posterpreis ausgezeichnet)

18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM), Nanjing, China

Remote H/F Tuning of Cooperativity in $(NN'O)_2$ -Coordinate Iron(II) Complexes: Dynamic, Hysteretic and Continuous Spin Crossover (10.09.2023–14.09.2023)

ANDREAS DÜRRMANN & BIRGIT WEBER

Vortrag

NOA meets LiMatI (SFB-Netzwerktreffen), Rostock, Deutschland

Molecular Switches (Research at the WEBER Group) (26.02.2024–28.02.2024)

ANDREAS DÜRRMANN, GERALD HÖRNER, DIRK BAABE, FRANK W. HEINEMANN, MAURICIO A. C. DE MELO & BIRGIT WEBER

Posterpräsentation

Symposium Spin States & Light, Jena, Deutschland

Cooperative spin crossover: analog to digital – and back (12.07.2024–13.07.2024)

ANDREAS DÜRRMANN, GERALD HÖRNER, DIRK BAABE, FRANK W. HEINEMANN, MAURICIO A. C. DE MELO & BIRGIT WEBER

Posterpräsentation

19. Koordinationschemie-Treffen (KCT), Münster, Deutschland

Bistable and multi-inert system states in an iron(III) complex (24.02.2025–26.02.2025)

8 Eidesstattliche Versicherungen und Erklärungen

(§ 9 Satz 2 Nr. 3 PromO BayNAT)

Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe (vgl. Art. 97 Abs. 1 Satz 8 BayHIG).

(§ 9 Satz 2 Nr. 3 PromO BayNAT)

Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht habe und dass ich nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden habe.

(§ 9 Satz 2 Nr. 4 PromO BayNAT)

Hiermit erkläre ich, dass ich Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe noch künftig in Anspruch nehmen werde.

(§ 9 Satz 2 Nr. 7 PromO BayNAT)

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung unterzogen werden kann.

(§ 9 Satz 2 Nr. 8 PromO BayNAT)

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass bei Verdacht wissenschaftlichen Fehlverhaltens Ermittlungen durch universitätsinterne Organe der wissenschaftlichen Selbstkontrolle stattfinden können.

ANDREAS DÜRRMANN
Bayreuth, im November 2025