

# 镝磁弛豫体系中溶剂分子的调控作用\*

张素铭 孙豪岭†

(北京师范大学化学学院, 能量转换与存储材料北京市重点实验室, 100875, 北京)

**摘要** 在介绍磁弛豫行为和磁滞效应等基本概念的基础上, 总结了近些年已发表的镝单/多核以及配位聚合物磁弛豫体系中溶剂分子调控磁弛豫行为的研究成果, 分析了溶剂分子的变化对配合物磁弛豫和磁滞行为的调控作用, 探讨了溶剂分子对磁弛豫以及磁滞行为的调控机制, 以期为未来分子纳米磁体领域的研究提供参考与支持。

**关键词** 分子纳米磁体; 镝磁弛豫体系; 磁弛豫; 溶剂调控

**中图分类号** O641.4

**DOI:** 10.12202/j.0476-0301.2022241

## 0 引言

20世纪90年代, Sessoli等<sup>[1-2]</sup>发现了 $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ 分子在低温度下具有磁弛豫行为与磁滞现象, 由此开辟了分子纳米磁体的研究先河。随着大数据时代的到来, 分子纳米磁体由于其高密度信息存储元件与量子计算机中的潜在应用而受到了广泛的关注<sup>[3]</sup>, 正在逐步成为未来信息存储与处理器件的“明星”材料。与传统意义的磁体不同, 分子纳米磁体的磁行为来源于单个分子, 能够在单分子尺度上实现磁双稳态, 可能突破尺寸对传统磁性材料的制约, 有望实现超高密度的磁存储<sup>[4]</sup>。

具有磁弛豫行为是分子纳米磁体的显著特点。磁弛豫行为可以看作分子纳米磁体被外界扰动后体系重新到达平衡态的过程, 达到平衡所需的时间为弛豫时间( $\tau$ )。对于稀土分子纳米磁体, 磁弛豫行为有4种主要途径, 分别为奥巴赫(Orbach)过程、拉曼(Raman)过程、直接(direct)过程和量子隧穿(QTM)过程。因此, 对于一个已知体系, 弛豫时间 $\tau$ 与温度 $T$ 的关系为

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-E_{\text{eff}}/k_{\text{B}}T) + CT^n + AT + \tau_{\text{QTM}}^{-1}, \quad (1)$$

式中: 前3项依次代表奥巴赫、拉曼和直接过程, 与温度相关; 最后1项是量子隧穿过程, 与温度无关;  $E_{\text{eff}}$ 为有效能垒;  $C$ 为拉曼过程系数;  $A$ 为直接过程系数;  $\tau_{\text{QTM}}$ 是量子隧穿时间。自2003年首例稀土单离子磁体 $[\text{LnPc}_2][\text{NBu}_4]$ 被报道以来<sup>[5-6]</sup>, 稀土分子纳米磁体引起了国内外科学家的广泛兴趣, 并逐渐成为分子纳米磁体的重要研究方向。对于稀土分子纳米磁体

来说, 稀土离子强的磁各向异性是实现其磁弛豫行为的前提条件。由于稀土离子对其周围的配体场高度敏感, 配位场的强弱、配位数与配位几何构型都会影响其磁各向异性。对于不同的稀土离子, 实现其强磁各向异性需要的配位场也有所差异。为了使配体与稀土离子电子云的排斥力最小, 对于 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ 这些电子云呈赤道方向拉长扁球形的离子, 强的轴向配体场有利于实现其强的磁各向异性; 而对于 $\text{Pm}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 这些电子云呈轴向拉长扁球形的离子, 赤道方向强的配体场有利于实现其强的磁各向异性<sup>[7]</sup>。另外, 量子隧穿行为也会缩短弛豫时间, 从而使弛豫过程不能达到高的激发态, 因此, 抑制量子隧穿过程也是实现高有效能垒和磁滞效应的重要途径。一方面, 稀土离子周围配位环境以及其偏离理想情况的大小是量子隧穿过程的主要来源; 另一方面, 稀土离子间的磁相互作用也会影响量子隧穿过程。因此, 如果在具有强各向异性的稀土离子间引入合适的磁相互作用, 会有效抑制量子隧穿过程, 延长磁弛豫时间<sup>[8]</sup>, 从而提高有效能垒, 实现磁滞效应。

在众多稀土离子中,  $\text{Dy}^{3+}$ 的f轨道被9个电子占据, 是Kramers离子, 具有最大的基态总量子数和强的磁各向异性, 且基态为双重简并态, 是构筑性能优越的分子纳米磁体的有力候选者<sup>[9]</sup>。国内外科学家使用 $\text{Dy}^{3+}$ 构筑了系列结构多样的镝磁弛豫体系。在这些体系中, 除了上述的影响磁弛豫性质的因素外, 也发现了光照<sup>[10-12]</sup>、电流<sup>[13-15]</sup>、温度变化<sup>[16]</sup>、不同的溶剂分子<sup>[17-20]</sup>等外界刺激对体系有效能垒和磁滞效应的调

\* 国家自然科学基金资助项目(21671024); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2013CB933402)

† 通信作者: 孙豪岭(1978—), 男, 教授, 博士生导师。研究方向: 功能分子材料。E-mail: haolingsun@bnu.edu.cn

收稿日期: 2022-07-29

节作用. 其中溶剂分子对磁弛豫性质的影响更为普遍: 在众多调节方式中, 溶剂调节有其不可忽视的优势. 一方面, 空气中存在的水分子或研究中十分常见的乙醇, 乙腈等物质都可以作为溶剂分子对配合物的磁学性质进行调控. 这大大拓宽了溶剂调节配合物的研究范围. 另一方面, 溶剂分子既可以作为配体, 直接影响自旋中心所处的配体场或连接方式, 调节磁学性质; 也可以作为晶格分子, 通过改变晶体的堆积方式或分子间相互作用, 间接对磁学性质产生影响. 首例受溶剂调控的镧磁弛豫体系报道于 2012 年<sup>[21]</sup>, 该报道中, 配合物  $[\text{Dy}_2(\text{phen})_2\text{L}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1-H<sub>2</sub>O**) 可以失去溶剂水分子得到  $[\text{Dy}_2(\text{phen})_2\text{L}_6]$  (**1**) (L=β-萘甲酸, phen=1, 10-邻菲罗啉). 如图 1 所示, 溶剂水分子的失去导致了配体桥连模式以及  $\text{Dy}^{3+}$  配位环境的变

化. 脱水前, 4 个桥联羧基具有  $\mu_2\eta^1:\eta^2$  与  $\mu_2\eta^1:\eta^1$  2 种桥连模式; 脱水后, 4 个桥联羧基的桥连模式均为  $\mu_2\eta^1:\eta^1$ , 且  $\text{Dy}^{3+}$  配位构型从单帽四方反棱柱 ( $C_{4h}$ ) 变为四方反棱柱 ( $D_{4d}$ ). 这一单晶-单晶转化过程是可逆的. 直流磁化率测试结果表明, 2 个配合物的双核间分别存在铁磁和反铁磁相互作用, 证明桥联模式的变化显著影响了磁相互作用的类型. 进一步测试表明, 二者均具有磁弛豫行为, 零场下的能垒分别为 28.8 与 5.9 K, 表明了溶剂水分子对磁弛豫的调节作用. 自此以来, 基于溶剂分子对镧磁弛豫体系磁学性质调控的研究越来越多, 成为分子磁性领域的热点研究方向. 本文主要总结已发表的镧磁弛豫体系中溶剂分子对磁弛豫性质的调控作用, 并对其未来发展方向做出了展望.

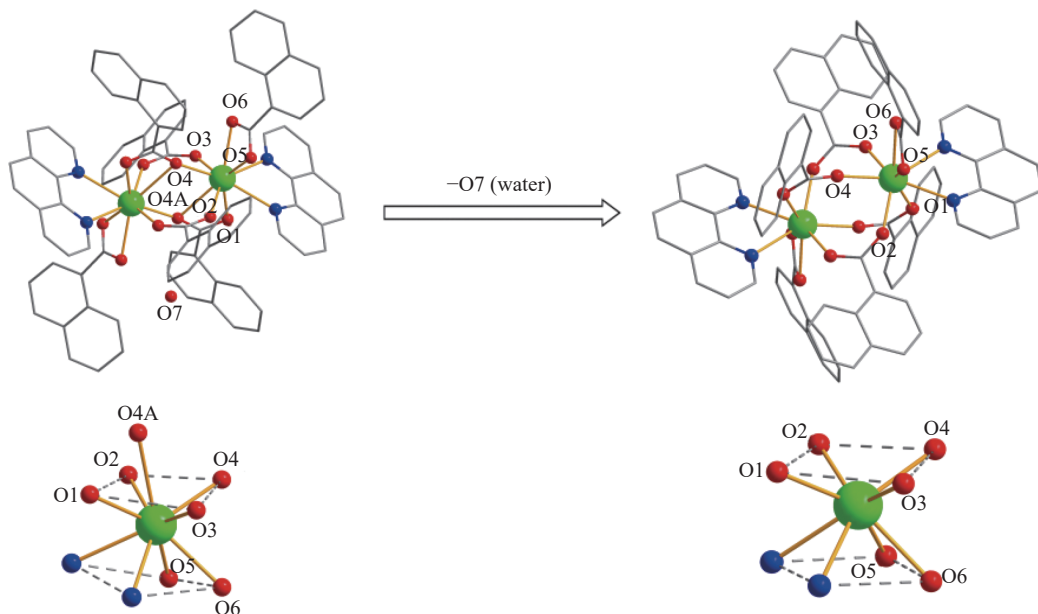


图 1 配合物 **1-H<sub>2</sub>O**(左)与 **1**(右)在脱水前后双核结构和  $\text{Dy}^{3+}$  配位环境的改变 (图中省略了氢原子)<sup>[21]</sup>

## 1 单/多核磁弛豫体系中溶剂分子对磁弛豫性质的调控

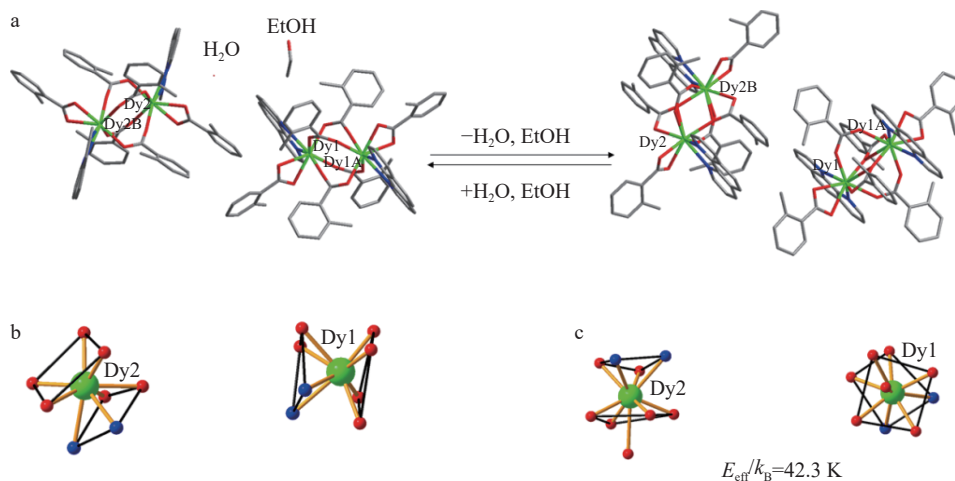
在具有单/多核结构的镧磁弛豫体系中, 分子间的磁相互作用几乎可以忽略不计, 表现出单个或多个离子的磁学性质, 这有利于探讨磁弛豫行为的来源.

**1.1 单镧离子磁弛豫体系** 本节所介绍的磁弛豫体系中仅含有顺磁  $\text{Dy}^{3+}$ , 但具有单核或多核的结构. 在单核结构中, 体系的磁弛豫性质由  $\text{Dy}^{3+}$  的磁各向异性决定; 在多核结构中, 除了  $\text{Dy}^{3+}$  的磁各向异性外, 它们间的磁相互作用也不可忽视. 2012 年, 游效曾课题组报道了一系列手性  $\text{Dy}^{3+}$  配合物, 通过溶剂分子的可逆吸收与释放, 显著地改变了配合物的电学性质与磁学

性质<sup>[22]</sup>. 以(-)-4, 5-双蒎烯-2, 2'-联吡啶 ( $\text{L}^2$ ) 与乙酰丙酮 (acac) 为配体,  $[\text{DyL}^2(\text{acac})_2\text{NO}_3] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2a**) 中的  $\text{Dy}^{3+}$  离子具有扭曲的立方反棱柱配位构型, 晶格中还存在甲醇分子、水分子以及硝酸根阴离子. 将 **2a** 加热后可使全部的甲醇分子与部分水分子失去, 形成  $[\text{DyL}^2(\text{acac})_2\text{NO}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**2b**). **2b** 又可以通过浸泡于甲醇蒸汽中复原至 **2a**. 结晶于极性空间群  $P2_1$  的 **2a** 表现出明显的铁电性质, 剩余极化强度 ( $P_r$ ) 约为  $0.67 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 矫顽电场 ( $E_c$ ) 约为  $0.18 \text{kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 饱和自发极化强度 ( $P_s$ ) 约为  $1.28 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 而结晶于非极性空间群  $C222_1$  的 **2b** 则没有表现出这一性质. 磁学测量表明, **2a** 与 **2b** 均具有慢磁弛豫特性, 在  $160 \text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$  直流场下, **2a** 的有效能垒为 34.7 K, 而 **1b** 的

交流磁化率虚部在测量范围内没有观察到峰值. 2013年, 罗峰课题组基于第1例具有溶剂调控行为的双核镧分子纳米磁体, 又实现了晶格溶剂分子对磁弛豫快慢的调控<sup>[23]</sup>. 通过加热至 160 °C, 配合物  $\{[\text{Dy}_2(\text{phen})_2\text{L}_6^3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})\}$  (**3-solvent**) 失去晶格中的乙醇和水分子转变为  $[\text{Dy}_2(\text{phen})_2\text{L}_6^3]$  (**3**) ( $\text{L}^3=2$ -甲基苯甲酸). 如图 2 所示, 伴随着溶剂分子的失去, **3-solvent** 中的一个端基配体的羧基氧原子变为桥连氧原子, 导

致  $\text{Dy}^{3+}$  配位环境从四方反棱柱到单帽四方反棱柱的变化. 另外, 溶剂分子的变化也实现了双核体系磁弛豫行为“由快到慢”的变化, 失溶剂相在  $160 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$  外磁场下具有慢弛豫行为(有效能垒为 42.3 K), 而 **3-solvent** 不具有慢弛豫特性, 提供了另外一个溶剂分子的得失调节  $\text{Dy}^{3+}$  配位环境、它们间连接以及磁弛豫性质的例子.



a. 配合物 **3-solvent** 与 **3** 的结构转变(省略了氢原子); b. 配合物 **3-solvent** 中  $\text{Dy}^{3+}$  周围配位环境;  
c. 配合物 **3** 中  $\text{Dy}^{3+}$  周围配位环境.

图 2 配合物 **3-solvent** 与 **3** 间溶剂诱导的结构转变<sup>[23]</sup>

2013年, Ren 等<sup>[24]</sup> 报道了可通过溶剂分子的得失改变磁弛豫路径的单核配合物. 将  $\text{Dy}^{3+}$  引入具有大环结构的葫芦 [6] 脲 (CB[6]) 中, 形成了具有双弛豫过程的单离子磁体  $[\text{Dy}\{\text{CB}[6](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4\}](\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**4-initial**). 该配合物中  $\text{Dy}^{3+}$  离子位于 CB[6] 大环外, 接近 CB[6] 的  $\{\text{C}_4\text{N}_4\}$  八元环并向整个大环内倾斜, 与 2 个来自 CB[6] 的羰基氧、2 个来自硝酸根的氧以及 4 个水分子配位. **4-initial** 经过连续的甲醇处理、干燥与水处理后, 晶格溶剂的种类发生变化, 分别生成  $[\text{Dy}\{\text{CB}[6](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4\}](\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$  (**4-dry**) 和  $[\text{Dy}\{\text{CB}[6](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4\}](\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**4-water**). **4-initial** 存在 2 个独立的磁弛豫过程, 高于 3.8 K 的弛豫路径 A 有效能垒为 38.4 K, 低于 3.8 K 的弛豫路径 B 则不受温度影响. 在 **4-dry** 中路径 A 占主导, 而在 **4-water** 中路径 B 占主导. 同年, Mizuno 课题组利用杂多酸阴离子 ( $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ ) 合成了 2 例双核镧配合物, 并发现了丙酮分子对  $\text{Dy}^{3+}$  配位环境以及双核内连接的影响<sup>[25]</sup>. 如图 3 所示, 配合物 **5-ac** 阴离子的离子式为  $[\{\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COCH}_3)\}_2-(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ , 存在丙酮分子. 其中  $\text{Dy}^{3+}$  具有七配位单帽三棱柱的配位几何构型, 2 个  $\text{Dy}^{3+}$  未被其他桥联配体连接. 其交

流磁化率仅表现出很弱的频率依赖性, 不具有慢弛豫行为. 在通过四丁基氢氧化铵对 **5-ac** 进行处理后可以生成 **5**, 阴离子的离子式为  $[\text{Dy}_2(\mu_2\text{-OH})_2(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{12-}$ , 2 个丙酮分子全部离去, 配位水分子转变为  $\text{OH}^-$ , 后者桥联 2 个  $\text{Dy}^{3+}$ . 其  $\text{Dy}^{3+}$  的配位构型转变为六配位的三棱柱, 表现出慢弛豫行为(有效能垒为 65.7 K). 进一步的磁稀释研究表明, 磁弛豫性质的差异主要来源于  $\text{Dy}^{3+}$  配位环境改变引起的磁各向异性的变化.

除了能够直接影响  $\text{Dy}^{3+}$  的配位环境和它们间的连接外, 溶剂分子也通过分子间相互作用影响配合物

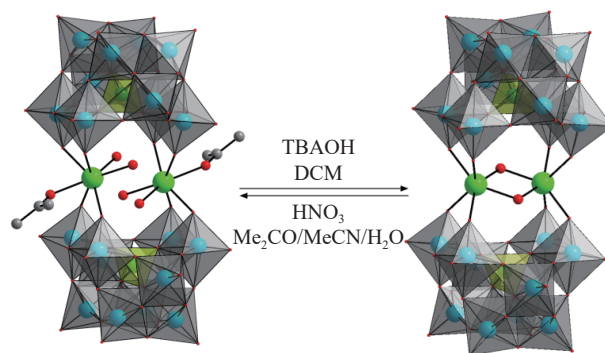
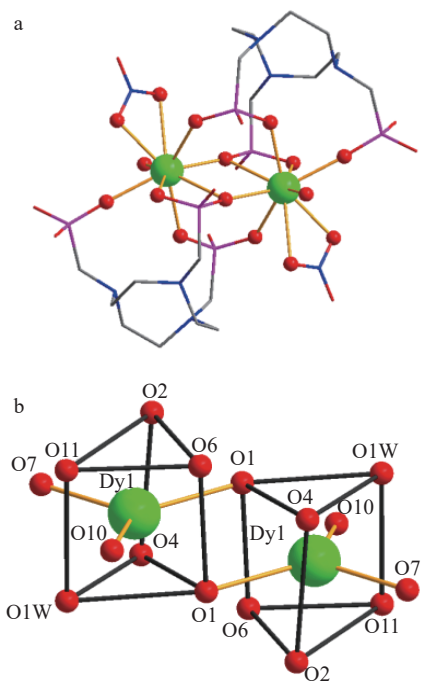


图 3 配合物 **5-ac**(左)与 **5**(右)间的结构转变(省略了氢原子)<sup>[25]</sup>

的磁弛豫性质. 2013 年, 郑丽敏课题组报道了一例溶剂水分子可逆调节磁弛豫性质的双核镝配合物(图 4)<sup>[26]</sup>. 在 1, 4, 7-三氮杂环壬烷-1, 4, 7-三(亚甲基膦酸)(notpH<sub>6</sub>)形成的配合物  $[\text{Dy}_2(\text{notpH}_4)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (**6-H<sub>2</sub>O**) 中, 晶格水分子在室温下放置 1 d 后全部失去, 形成  $\text{Dy}_2(\text{notpH}_4)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2$  (**6**). 晶格水分子的失去虽然没有改变 Dy<sup>3+</sup>周围配位原子的种类, 但显著改变了配位键长, **6-H<sub>2</sub>O** 在 160 kA · m<sup>-1</sup> 外场下的有效能垒为 49.0 K, 而 **6** 在零外场的条件下能垒就达到了 81.8 K. 此外, 由于溶剂水分子的存在, **6-H<sub>2</sub>O** 在一定的温度下可以诱发水分子偶极矩自发排列并具有介电性质<sup>[27]</sup>.



a. 配合物 **6-H<sub>2</sub>O** 的双核结构(省略氢原子与晶格水分子); b. 配合物 **6-H<sub>2</sub>O** 中 Dy<sup>3+</sup> 的配位环境.

图 4 配合物 **6-H<sub>2</sub>O** 的结构<sup>[26]</sup>

2016 年, 陈三平课题组报道了以 4, 4, 4-三甲基-1-对甲苯基-1, 3-丁二酮(tfmb)与 1, 10-邻菲罗啉(phen)为配体合成了单核配合物  $[\text{Dy}(\text{phen})(\text{tfmb})_3]$  (**7**), 通过 1, 4-二氧六环作为晶格溶剂调节了晶体的堆积方式, 进而影响磁学性质<sup>[28]</sup>. 在 1, 4-二氧六环中, **7** 转化为  $[\text{Dy}(\text{phen})(\text{tfmb})_3] \cdot 0.5(1, 4\text{-dioxane})$  (**7-dioxane**). 溶剂的存在改变了晶体中的分子间作用力, 其中 **7** 中存在  $\pi$ - $\pi$  堆积, 而 **7-dioxane** 中存在 C-H...O 弱相互作用. 不同的堆积方式使 Dy<sup>3+</sup> 配位环境从  $D_{2d}$  转变为  $D_{4d}$ , 并导致不同的偶极-偶极相互作用, 最终影响磁性. **7** 与 **7-dioxane** 在零场下的能垒分别为 63.56 与 102.82 K. 在这一例子中, 溶剂作为客体分子通过改变晶体堆积方式调节了磁性. 2017 年, 该课题组合成了单核配合物  $[(\text{L}^4)\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

(**8**)<sup>[29]</sup>, 且其在乙醇中浸泡 2 周可以得到  $[(\text{L}^4)\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**8'**). 如图 5 所示, 二者的配位溶剂分子和晶格溶剂分子发生了互换, 伴随着 Dy<sup>3+</sup> 配位环境的明显变化, 改变了最短 Dy-O 键(Dy<sup>3+</sup>与配体羰基氧)与磁轴的夹角. **8** 的磁轴与 Dy-O7 配位键的夹角接近 90°, 而 **8'** 磁轴与 Dy-O1 夹角很小, 由此造成了二者磁弛豫性质的差异(**8** 在 40 kA · m<sup>-1</sup> 外场下的有效能垒为 59.0 K, 而 **8'** 在零场下能垒高达 203.1 K).

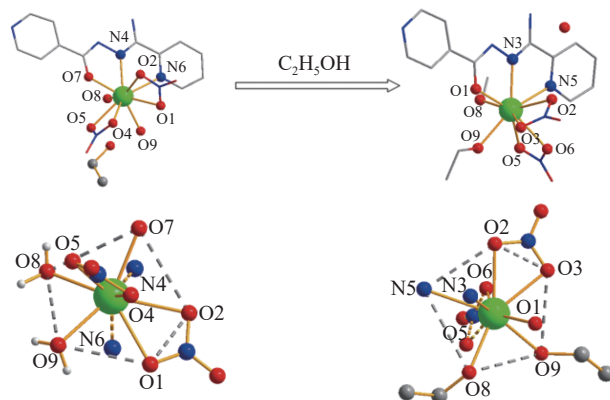


图 5 配合物 **8**(左)与 **8'**(右)间的结构转变及其 Dy<sup>3+</sup> 配位环境(省略了氢原子, 配位环境图视线方向均为磁轴的反方向)<sup>[29]</sup>

2018 年, 高松课题组报道了用二苯甲酰基甲烷(DBM)与 2, 6-二甲氧基苯酚(DMOP)在不同有机溶剂中制备的双核单分子磁体  $[\text{Dy}_2(\text{DMOP})_2(\text{DBM})_4(\text{CHCl}_3)_4]$  (**9-CHCl<sub>3</sub>**) 和  $[\text{Dy}_2(\text{DMOP})_2(\text{DBM})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2)_2]$  (**9-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>**)<sup>[30]</sup>. 它们间可以通过在对应的溶剂中重结晶而相互转化(图 6). 在晶格溶剂的替换过程中, Dy<sup>3+</sup> 配位环境没有明显的变化, 但第一配位圈以外的外围配位环境存在差异, 且不同晶格溶剂分子形成氢键和堆积方式不同, 导致了 2 种配合物的 O-Dy-O 键角的差别(相差 3.4°)以及磁轴与 Dy-Dy 连线夹角的不同(分别为 79.4°和 76.8°). 磁性测量和理论计算表明, **9-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>** 双核间具有更强的反铁磁相互作用、更显著的慢弛豫行为和更高的有效能垒(**9-CHCl<sub>3</sub>** 与 **9-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>** 分别为 97.8 与 147.2 K). 这一例子说明在 Dy<sup>3+</sup> 配位环境不发生显著变化的前提下, 溶剂可以影响它们间连接和磁相互作用, 进而调节磁弛豫性质.

**1.2 镧-过渡金属磁弛豫体系** 除了只含有一种 Dy<sup>3+</sup> 自旋载体的磁弛豫体系外, 镧-过渡金属磁弛豫体系也受到研究者的广泛关注, 一方面, 顺磁过渡金属离子可以引入磁相互作用; 另一方面, 抗磁过渡金属离子的引入也可以丰富配合物的结构类型. 2013 年, 童明良课题组报道了一例异金属分子纳米磁体  $[\text{Zn}_2\text{DyL}_2^5(\text{MeOH})]\text{NO}_3 \cdot 3\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**10-MeOH**)<sup>[31]</sup>,

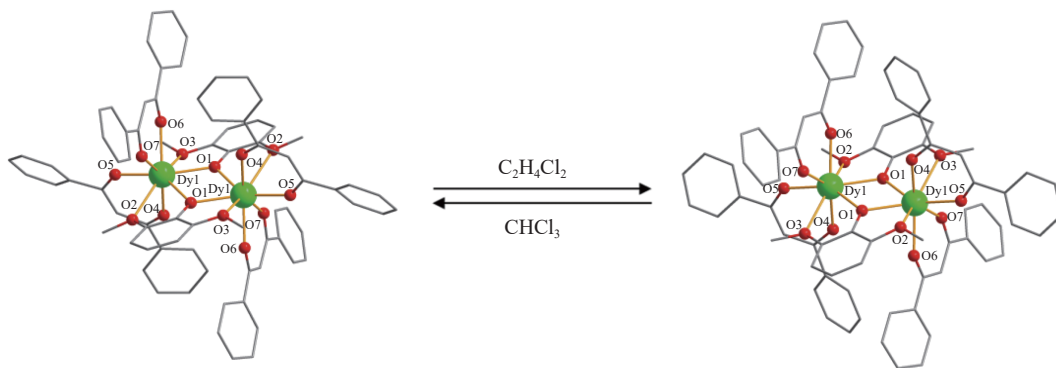
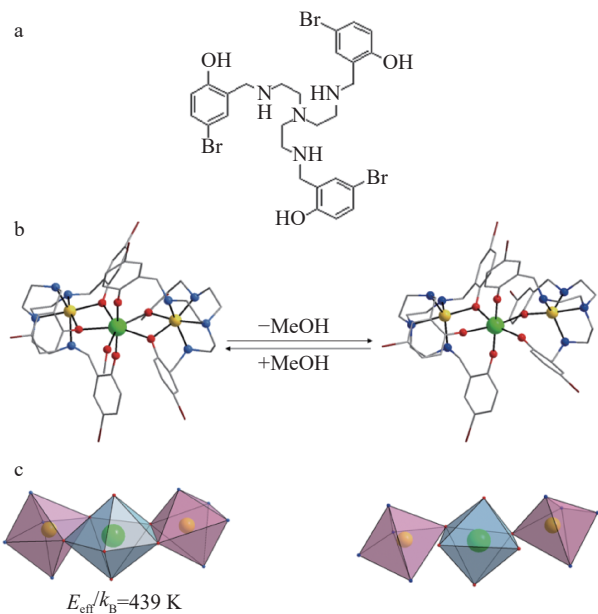


图6 配合物 **9-CHCl<sub>3</sub>**(左)与 **9-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>**(右)间的结构转变(省略氢原子与晶格溶剂分子)<sup>[30]</sup>

当该配合物暴露在干燥空气中 1 d 后,失去所有甲醇分子生成  $[\text{Zn}_2\text{DyL}_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**10**). 如图 7 所示,在这一过程中,  $\text{Dy}^{3+}$  由七配位 ( $D_{5d}$ ) 转化为六配位 ( $O_h$ ), 配位场轴向性减弱, 导致  $\text{Dy}^{3+}$  离子的磁各向异性减弱. 在零直流场下, **10-MeOH** 表现出慢弛豫行为, 能垒为 439.0 K, 而脱溶剂的 **10** 不具有慢弛豫特性. 配位环境的变化同时也改变磁滞效应, 前者在 11.0 K 以下具有明显的磁滞效应, 而后者则在测量温度区间未表现出磁滞效应.



a. 配体  $L^5$  结构式; b. **10-MeOH**(左)与 **10**(右)间的结构转变(省略了氢原子); c. 转化过程中  $\text{Dy}^{3+}$  与  $\text{Zn}^{2+}$  配位多面体的变化.

图7 配合物 **10-MeOH** 与 **10** 间的结构转变<sup>[31]</sup>

除了  $\text{Zn}^{2+}$  外, 由  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等其他顺磁过渡金属离子与  $\text{Dy}^{3+}$  共同组成的异金属磁弛豫体系, 同样可能存在溶剂分子对磁弛豫性质的调节现象. 2015 年, 童明良课题组报道了晶格水分子数目调节磁弛豫性质的  $\text{Dy-Co}$  配合物  $[\text{Co}_2\text{DyL}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**11-3H<sub>2</sub>O**)<sup>[32]</sup>, 其中配体  $L^5$  与配合物 **7** 相同. 在  $\text{N}_2$  吹扫下 **11-3H<sub>2</sub>O**

可逐步失去晶格水分子, 生成  $[\text{Co}_2\text{DyL}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**11-H<sub>2</sub>O**) 及  $[\text{Co}_2\text{DyL}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$  (**11**). 随着晶格水分子的逐步失去, 配位水分子与  $\text{Dy}^{3+}$  形成的  $\text{Dy-O}$  键长从 0.2419 nm (**11-3H<sub>2</sub>O**) 增大到 0.2495 nm (**11-H<sub>2</sub>O**), 并进一步增大到 0.2508 nm (**11**); 而位于  $\text{Dy}^{3+}$  轴向的 2 个  $\text{Dy-O}$  键长随着晶格水分子的逐步失去逐渐变小, 其平均键长分别为 0.2187、0.2179 和 0.2174 nm. 同时,  $\text{Dy}^{3+}$  赤道面各配体的共面性逐渐变强, 其配位构型与  $D_{5h}$  构型的偏离程度逐渐减小. 以上这些因素显著增强了失水后  $\text{Dy}^{3+}$  的磁各向异性, 提高了配合物的有效能垒, 延长了量子隧穿时间. 未失水的与完全失水的配合物相比, 能垒由 422.0 K 提升至 600.0 K, 量子隧穿时间从  $8.5 \times 10^{-4}$  s 增长到  $7.4 \times 10^{-2}$  s, 延长超过了 100 倍.

2018 年, 童明良课题组又报道了一例具有溶剂调控磁弛豫性质的  $\text{Fe-Dy}$  配合物  $[\text{FeDy}(\text{mepao})_3(\text{Hmepao})(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SCN}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Hmepao}$ =2-甲基吡啶酮肟) (**12-2H<sub>2</sub>O**)<sup>[33]</sup>. 溶剂水分子的失去不但改变了  $\text{Dy}^{3+}$  的配位环境, 还改变了配合物的核数. 如图 8 所示, 通过调节环境温度与湿度, 水分子逐步失去, 先是配位水分子被硫氰根取代, 生成配合物  $[\text{FeDy}(\text{mepao})_3(\text{Hmepao})(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{SCN}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**12-H<sub>2</sub>O**). 继续失水, 2 个双核单元之间发生桥联, 生成具有  $\{\text{Fe}_2\text{Dy}_2\}$  结构的  $[\text{Fe}_2\text{Dy}_2(\text{mepao})_6(\text{Hmepao})_2(\text{NCS})_4]$  (**12**). 磁性研究表明, **12-2H<sub>2</sub>O** 的交流磁化率虚部不具有频率依赖性, **12-H<sub>2</sub>O** 有很弱的依赖性; 而 **12** 具有明显的热弛豫行为, 有效能垒为 40.3 K. 从结构上看, 溶剂水分子的变化主要改变了最短的  $\text{Dy-O}$  键长(分别为 0.2306、0.2313 和 0.2238 nm), 从而导致 **12** 具有更强的磁各向异性和更优秀的磁弛豫行为.

我们按照磁弛豫体系中金属离子的种类及核数目, 总结了单核或多核体系中溶剂分子对磁弛豫性质的调控作用及具体的调控机制. 通过晶格溶剂分子或配位溶剂分子发生得失或交换, 可以实现对磁性

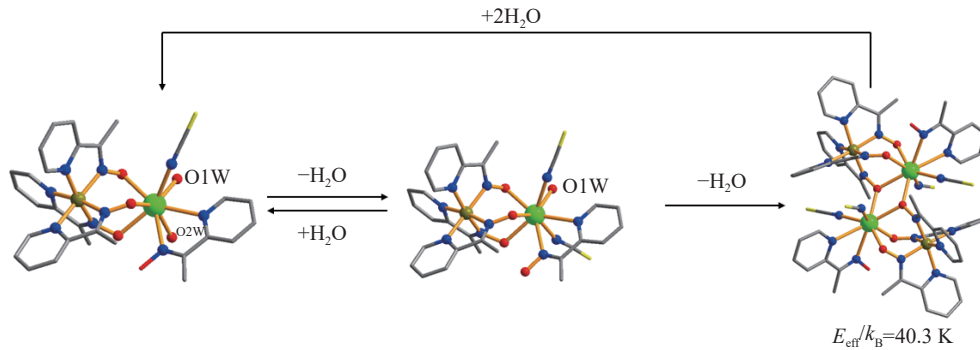


图 8 配合物  $12 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $12 \cdot \text{H}_2\text{O}$  与  $12$  晶体结构及结构间的转换(省略了氢原子)<sup>[33]</sup>

质的调控. 这种调控来源于溶剂分子改变了  $\text{Dy}^{3+}$  的配位环境, 也归因于  $\text{Dy}^{3+}$  间连接的改变导致磁相互作用的变化.

## 2 配位聚合物磁弛豫体系中溶剂分子对磁弛豫性质的调控

配位聚合物因其独特的拓扑结构以及良好的稳定性, 受到研究者的广泛关注. 将  $\text{Dy}^{3+}$  等自旋载体引入配位聚合物, 也成功使后者具备了慢磁弛豫性质. 相比单/多核体系, 溶剂分子种类或数目的改变不仅能够调节配位聚合物中  $\text{Dy}^{3+}$  的局部配位环境, 还有可能对结构单元的连接方式以及配位聚合物的维度产生影响. 本章将以配位聚合物的维度为分类依据, 讨论簇配位聚合物中溶剂分子对磁弛豫性质的调控行为.

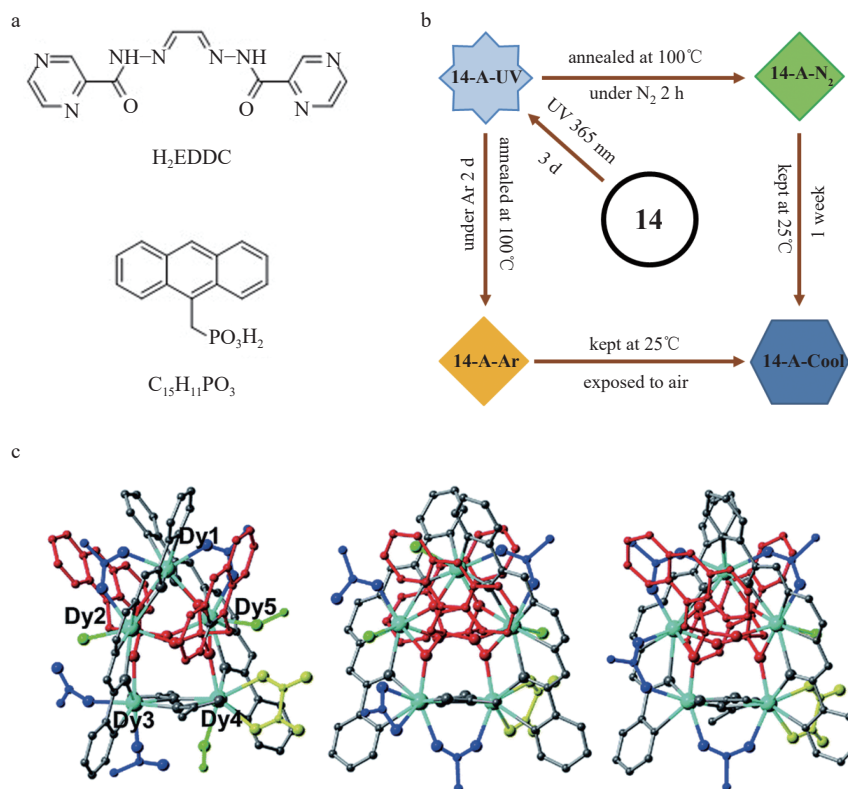
### 2.1 一维体系

目前的文献中报道了大量的簇配位聚合物, 但具有磁弛豫行为的体系较为少见, 这主要归因于在聚合物体系中很难控制  $\text{Dy}^{3+}$  周围的配位环境, 从而实现其强的磁各向异性和磁弛豫行为. 当然, 在聚合物体系同时实现磁弛豫和溶剂调控行为更是难上加难. 2017 年, 童明良课题组报道了一例通过热致配位取代反应生成的一维  $\text{Dy}^{3+}$  配合物<sup>[34]</sup>. 在配合物  $[\text{Dy}_2(\text{acac})_6(\text{MeOH})_2(\text{bpe})] \cdot \text{bpe} \cdot 2\text{MeOH}$  (**13-MeOH**) ( $\text{acac}$  = 乙酰丙酮,  $\text{bpe}$  = 1, 2-二吡啶乙烯) 中,  $\text{Dy}^{3+}$  与 6 个来自  $\text{acac}$  的氧原子、1 个甲醇氧原子和 1 个  $\text{bpe}$  氮原子配位, 具有  $D_{4d}$  的配位构型,  $\text{bpe}$  分子连接 2 个  $\text{Dy}^{3+}$  形成双核单元, 晶格内还存在 1 个  $\text{bpe}$  客体分子. 通过加热 **13-MeOH** 固体,  $\text{bpe}$  客体分子可以取代配位甲醇分子, 从而连接相邻的双核单元形成一维链状结构  $[\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{bpe})]_n$  (**13**). 配体的取代改变了  $\text{Dy}^{3+}$  离子的配位环境. 理论计算表明, **13-MeOH** 的磁轴与其中一个  $\text{Dy}-\text{O}$  键重合, 其  $\text{Dy}^{3+}$  各向异性较强, 热弛豫能垒较高 (103.3 K), 而 **13** 的磁轴与一个  $\text{acac}$  分子中心碳原子重合, 导致其  $\text{Dy}^{3+}$  各向异性较差, 能垒仅为 48.5 K.

2018 年, 郑丽敏课题组报道了一系列结构新颖的五核簇单分子磁体, 光、热刺激所导致的溶剂改变能够调控其结构和磁性<sup>[35]</sup>. 如图 9 所示, 该工作共涉及 5 个配合物, 这 5 个配合物分为 3 种不同的结构, 不同结构之间可以发生单晶-单晶转化. 这 3 种结构分别为  $\{\text{Dy}_5(\text{EDDC})_2(\mu_3\text{-AcO})_2(\mu_5\text{-C}_{15}\text{H}_{14}\text{PO}_3)(\mu_4\text{-C}_{15}\text{H}_{14}\text{PO}_3)(\mu_2\text{-AcO})_2(\text{AcO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_2\}_2(\mu_4\text{-C}_2\text{O}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (**14**)、 $\{\text{Dy}_5(\text{EDDC})_2(\mu_3\text{-AcO})_2(\mu_5\text{-C}_{15}\text{H}_{14}\text{PO}_3)_2(\mu_2\text{-AcO})_2(\text{AcO})_2(\text{H}_2\text{O})_3\}_2(\mu_4\text{-C}_2\text{O}_4) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (**14-UV/14-A-Cool**) 和  $\{\text{Dy}_5(\text{EDDC})_2(\mu_3\text{-AcO})_2(\mu_5\text{-C}_{15}\text{H}_{14}\text{PO}_3)_2(\mu_2\text{-AcO})_4(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu_4\text{-C}_2\text{O}_4)$  (**14-A-Ar/14-A-N<sub>2</sub>**). **14** 经 365 nm 紫外线照射 3 d 后, 可导致 9-蒽甲基磷酸的配位形式发生变化, 同时 2 个配位甲醇分子替换成水分子, 形成 **14-UV**. **14-UV** 在 100 °C Ar 或  $\text{N}_2$  气氛中可以进一步失去 2 个配位水分子和全部晶格水分子, 生成 **14-A-Ar** 或 **14-A-N<sub>2</sub>**. 后 2 种配合物结构相同, 在室温下暴露在空气中可以转变为 **14-A-Cool**, 结构与 **14-UV** 相同, 表明了这一单晶-单晶转化的部分可逆性. 以上配合物的不对称单元都包含近似星形的  $\{\text{Dy}_5\}$  单元, 相邻五核单元之间由草酸桥联, 形成一维链结构. 每个五核单元均含有 2 个  $\text{EDDC}^{2-}$ 、2 个 9-蒽甲基磷酸, 不同之处在于乙酸根的配位形式以及水分子、甲醇分子的数量. 溶剂分子的替换改变了  $\text{Dy}^{3+}$  的配位构型, 同时也影响了相邻  $\text{Dy}^{3+}$  之间的偶极-偶极相互作用, 从而实现了磁弛豫性质的“开-关转变”, **14** 与 **14-A-Ar** 均没有表现出慢弛豫性质, 而 **14-UV** 的有效能垒为 47.3 K.

### 2.2 二维体系

在具有二维结构的簇磁弛豫体系领域, 我们课题组围绕着氮氧吡啶/吡嗪酰胺席夫碱配体开展了深入的研究. 这类配体具有的 O-N-O 三齿螯合配位“口袋”可以提供合适的配位场, 有利于  $\text{Dy}^{3+}$  实现强的磁各向异性, 被证明是构筑高性能簇磁弛豫体系的有效途径<sup>[36-38]</sup>. 2016 年, 我们课题组使用 3-氮氧化吡啶基-2-羟基-3-甲氧基苯胺席夫碱 ( $\text{H}_2\text{L}^6$ ) 合



a. 配体 H<sub>2</sub>EDDC 与 9-苄基磷酸结构式; b. 5 种配合物之间相互转化关系; c. (从左至右) 配合物 14、14-A-Ar、14-A-Cool 的五核结构示意图.

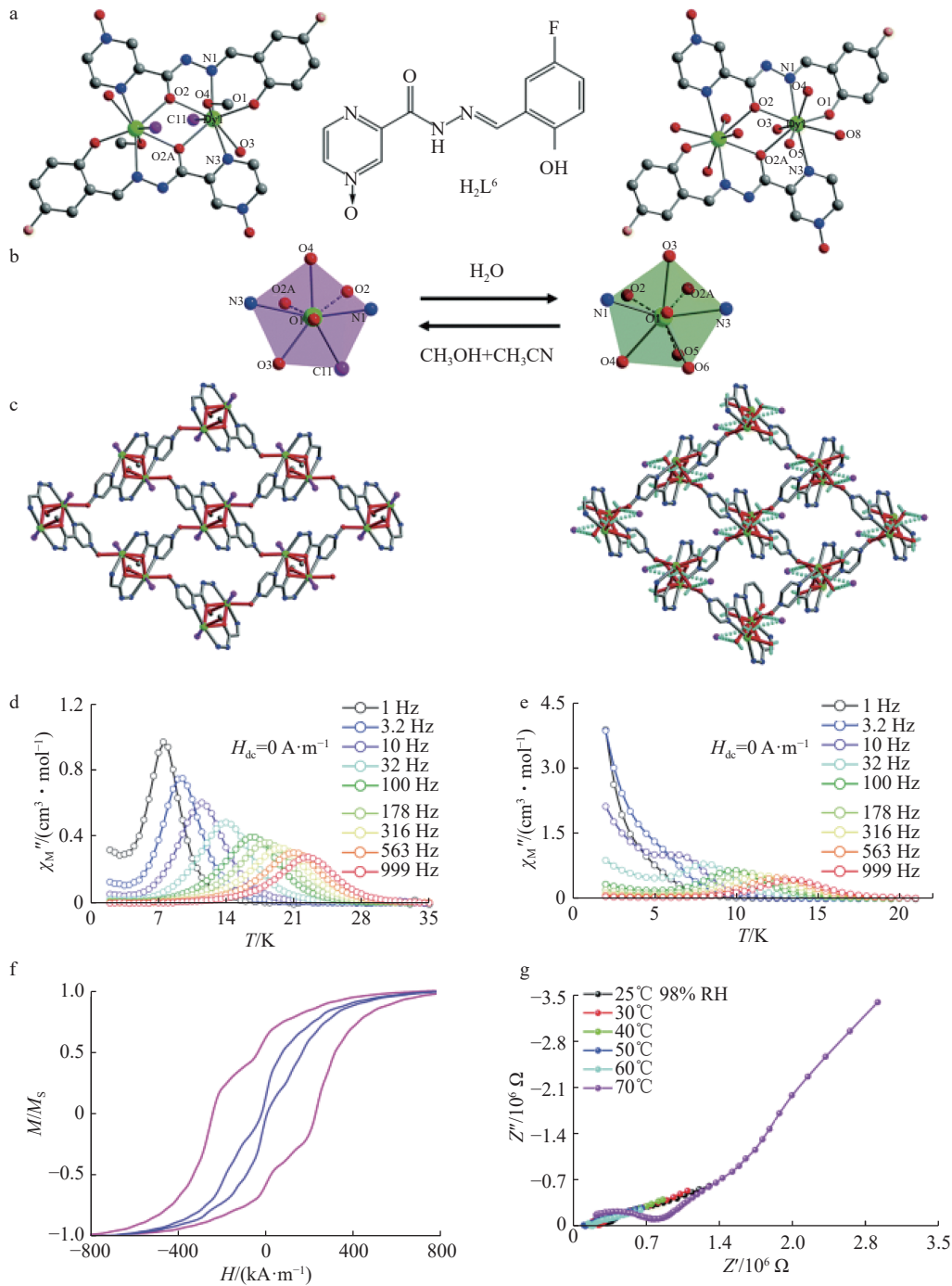
图 9 配合物 14 及其衍生物间的结构转变<sup>[35]</sup>

成了二维配合物  $[\text{Dy}(\text{L}^6)(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot 0.5\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (**15-solvent**), 在不改变 Dy<sup>3+</sup>周围配位原子的前提下, 首次在二维体系实现了溶剂分子对磁弛豫性质的调节<sup>[39]</sup>. 将 **15-solvent** 在 35°C 下真空加热 6 h 或在室温下暴露 1 个月, 其晶格水分子与甲醇分子全部失去, 形成  $[\text{Dy}(\text{L}^6)(\text{CH}_3\text{COO})] \cdot 0.5\text{DMF}$  (**15**). 而将 **15** 在水、甲醇和 DMF 的混合溶剂中浸泡 48 h 后, 配合物会重新吸收溶剂分子并重新转化为 **15-solvent**, 体现了这一转化过程的可逆性. 失溶剂前后, Dy<sup>3+</sup>周围的配位原子数目和种类没有发生变化, 但配位键键长和键角发生了明显的变化. 与 **15-solvent** 相比, **15** 中 Dy<sup>3+</sup>与酚氧和羧基氧形成的配位键键长变长, 与吡啶氮氧和甲氧基氧形成的配位键键长变短; 且由酚羟基氧原子桥联形成双核内的 Dy<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 平面与配体中苯环的二面角则发生了较大的变化 (从 **15-solvent** 的 13.29° 增大到 **15** 的 42.57°), 导致 **15** 具有更高的能垒和更强的量子隧穿效应.

在二维配位聚合物中, 溶剂分子的变化同样也可以改变 Dy<sup>3+</sup>周围的配位键从而调节磁弛豫性质. 我们课题组于 2021 年实现了在二维配位聚合物中溶剂分子同时可逆地调节磁弛豫性质与质子导电行为<sup>[38]</sup>. 如图 10 所示, 在配合物  $[\{\text{DyL}^7(\text{Cl})(\text{CH}_3\text{OH})\}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (**16**)

中, 氮氧吡啶酮席夫碱 (L<sup>7</sup>) 连接 Dy<sup>3+</sup> 形成双核单元, 双核单元间通过氮氧吡啶连接形成二维结构. 将 **16** 置于空气中 1 h 后, 其晶体吸水且颜色由橙色变为暗红色, 生成了配合物  $\{[\text{DyL}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}\}_n$  (**16'**). 将 **16'** 在 80°C 下浸泡在甲醇和乙腈的混合溶剂中 2 h, **16'** 会重新吸附溶剂分子并转化回 **16**, 同时晶体颜色变回橙色. 吸水后, 3 个水分子取代了 Dy<sup>3+</sup> 周围原有的配位 Cl<sup>-</sup> 和甲醇分子, 改变了 Dy<sup>3+</sup> 的配位数和配位几何构型, 减弱了其磁各向异性, 从而降低了其有效能垒 (**16** 和 **16'** 的有效能垒分别为 316.0 和 197.0 K), 增强了低温的量子隧穿行为, 降低了阻塞温度和低温的矫顽力. 2.0 K 时 **16** 的矫顽力 (235 kA · m<sup>-1</sup>) 是 **16'** (20 kA · m<sup>-1</sup>) 的 10 倍以上. 此外, 配位水分子的引入也导致二维层由电中性层变为阳离子层, Cl<sup>-</sup> 被释放回晶格中, 与配位水分子形成了质子传导的通路, 赋予其质子导电行为, 在 70°C 时电导率为 1.01 × 10<sup>5</sup> S · cm<sup>-1</sup>. 这一研究成果不仅丰富了溶剂调控磁弛豫性质的例子, 更实现了溶剂分子对配合物多重功能的同时调节.

**2.3 三维体系** 部分三维配位聚合物具有孔道, 可以可逆地吸附和释放多种溶剂分子, 这为在这些体系实现溶剂分子对磁弛豫性质的调控提供了可能. 2013 年,



a. 配体  $L^6$  结构式(中)、配合物 **16**(左)、**16'**(右)的双核基元(省略了氢原子); b. **16**(左)与**16'**(右) $Dy^{3+}$ 配位多面体及其结构转变; c. **16**(左)与**16'**(右)的二维结构; d, e. **16**与**16'**温度依赖的交流磁化率虚部曲线; f. **16**(粉)与**16'**(蓝)的磁滞回线 ( $T=2\text{ K}$ , 扫速 =  $40\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ); g. RH=98%时**16'**的交流阻抗测试。

图 10 配合物 **16** 与 **16'** 间的结构转变与性质变化<sup>[38]</sup>

Mohapatra 等<sup>[40]</sup>报道了  $Dy$ - $K$ -草酸盐三维配位聚合物中的配位水分子得失可导致聚合物光学与磁学性质的改变. 在  $\{KDy(C_2O_4)_2(H_2O)_4\}_n$  (**17**) 中,  $Dy^{3+}$  与 8 个来自草酸根的氧配位, 形成扭曲的立方反棱柱结构;  $K^+$  则与 4 个来自草酸根的氧和 4 个来自水分子的氧配位. **17** 加热失水后可形成  $\{KDy(C_2O_4)_2\}_n$  (**17'**), 其配位水分子全部失去, 而聚合物骨架结构基本不变.

水分子的失去显著增强了配合物的光致发光强度; 磁学测量表明, **17** 与 **17'** 结构中存在的磁相互作用分别为铁磁相互作用与反铁磁相互作用, 但由于  $Dy^{3+}$  离子的配位构型改变不明显, 失水对磁弛豫的改变并不显著, **17** 与 **17'** 的有效能垒分别为 417.0 与 418.0 K. 同年, Zhou 等<sup>[41]</sup>报道了三维配位聚合物中溶剂分子对磁弛豫行为的可逆调控. 如图 11 所示, 由均苯三甲酸

(BTC)形成的三维多孔配位聚合物  $\text{Dy}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{DMF}$  (**18**)<sup>[42]</sup>, 经高温处理失去配位水分子和孔道内的 DMF 分子后生成  $\text{Dy}(\text{BTC})$  (**18'**)。随着溶剂的失去,  $\text{Dy}^{3+}$  的配位构型从七配位的五角双锥转变为六配位的八面体, 引起其磁各向异性和磁弛豫性质的明显变化。在  $80 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$  外磁场下, **18** 不具有慢弛豫特性, 而脱溶剂的 **18'** 具有慢弛豫特性, 有效能垒为  $45.9 \text{ K}$ 。

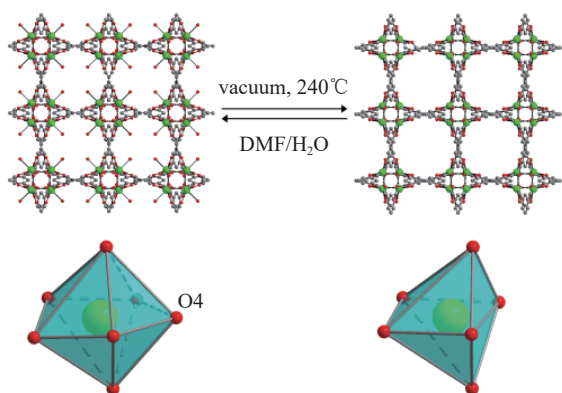


图 11 配合物 **18**(左)与 **18'** 的晶体结构、 $\text{Dy}^{3+}$  配位环境以及二者间的转变<sup>[41]</sup>

2015 年, 程鹏课题组在异烟酸氮氧化物 (INO) 构筑的三维多孔配位聚合物  $\text{Dy}_2(\text{INO})_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{solvent}$  (**19-solvent**, solvent=DMF、 $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 中发现了客体分子对慢磁弛豫行为从无到有的调控<sup>[43]</sup>。图 12 展示了客体分子变化导致的配合物转变过程。磁性研究表明, **19-DMF** 的慢磁弛豫过程由直接过程主导; 当溶剂分子换成  $\text{CH}_3\text{CN}$  后, 其表现出明显的热弛豫过程, 整个弛豫过程包含 Orbach、Raman 和量子隧穿过程, 零外场下的有效能垒为  $110.0 \text{ K}$ ; 无溶剂的 **19** 的磁弛豫行为与 **19-CH<sub>3</sub>CN** 类似, 有效能垒为  $97.0 \text{ K}$ 。理论计算表明, 孔道内客体分子的变化对配位环境和磁各向异性几乎没有影响, 但对  $\text{Dy}^{3+}$  间的偶极-偶极相互作用有较大影响, 导致 **19-CH<sub>3</sub>CN** 的量子隧穿速率比 **19-DMF** 慢了  $10^2$  个数量级, 从而使 **19-CH<sub>3</sub>CN** 具有慢磁弛豫过程。以上例子表明, 在三维磁弛豫体系中, 通过改变  $\text{Dy}^{3+}$  的配位环境或它们间的磁相互作用, 同

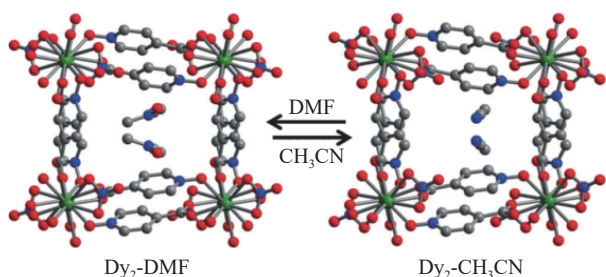


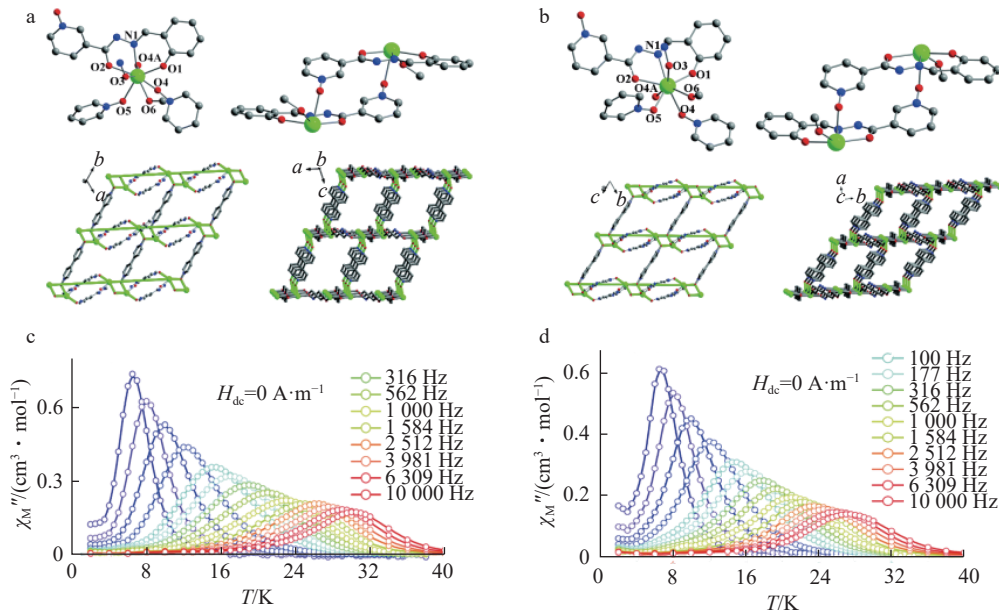
图 12 配合物 **19-DMF**(左)与 **19-CH<sub>3</sub>CN**(右)结构与相互转化关系示意<sup>[42]</sup>

样可以调节配合物的磁弛豫性质。

2018 年, 我们课题组在 3-氨基吡啶基-2-羟基苯胺席夫碱配体 ( $\text{HL}^8$ ) 与氮氧联吡啶 (bpdo) 配体构筑的三维配位聚合物  $\{[\text{Dy}(\text{L}^8)(\mu_2\text{-bpdo})_{0.5}(\mu_4\text{-bpdo})_{0.5}(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{ClO}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}\}_n$  (**20-CH<sub>3</sub>OH**) 中发现了溶剂分子对热弛豫路径的可逆调节作用<sup>[36]</sup>。该配合物在空气中暴露 6 h 即可失去全部晶格甲醇分子, 生成脱溶剂产物  $\{[\text{Dy}(\text{L}^8)(\mu_2\text{-bpdo})_{0.5}(\mu_4\text{-bpdo})_{0.5}(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{ClO}_4\}_n$  (**20**)。将脱溶剂的 **20** 暴露在甲醇蒸气中 48 h 可使其重新吸收甲醇分子生成 **20-CH<sub>3</sub>OH**。脱溶剂过程并未影响  $\text{Dy}^{3+}$  周围配位原子的数目和种类 (2 个配合物中  $\text{Dy}^{3+}$  均为八配位“呼啦圈”构型), 但造成了配位键长和键角的变化。脱溶剂后, 最短的  $\text{Dy}-\text{O}$  键长从  $0.2189 \text{ nm}$  变为  $0.2150 \text{ nm}$ , 且配位几何构型偏离理想的三角十二面体更多, 造成了二者零外场下有效能垒的差别 (分别为  $393.0$  和  $348.0 \text{ K}$ )。图 13 展示了二者结构与性质上的差异。此外, 理论计算表明, 对于 **20-CH<sub>3</sub>OH**, 其热弛豫路径经过第二激发态, 而 **20** 的热弛豫路径只能经过第一激发态, 体现了溶剂分子对热弛豫路径的调节作用。

2019 年, Ohkoshi 课题组报道了一组受环境湿度调控的磁性配位聚合物, 其分子式为  $\{[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3(2\text{-pyrrolidone})_4][\text{Co}(\text{CN})_6]\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ <sup>[44]</sup>。  $\text{Dy}^{3+}$  周围配体为  $\text{H}_2\text{O}$  和 2-吡咯烷酮。外界湿度改变会影响  $n$  的值, 使配合物发生可逆的单晶-单晶转化, 从而产生了不同的晶相 RH(相对湿度) < 42% 的 **21<sup>LM</sup>** 相 ( $n=1$ ) 与 RH > 47% 的 **21<sup>HM</sup>** 相 ( $n=2$ )。水分子的得失导致晶体结构的重排, 易磁化轴发生偏移, 显著改变了配合物的磁弛豫。 **21<sup>HM</sup>** 相与 **21<sup>LM</sup>** 相的有效能垒分别为  $15.6$  与  $46.0 \text{ K}$ 。同年, 该课题组在三维配位聚合物  $\{[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}(\text{CN})_6]\} \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$  (**22-H<sub>2</sub>O**) 中发现了水分子对热弛豫行为“从无到有”的调节<sup>[45]</sup>。 **22-H<sub>2</sub>O** 中  $\text{Dy}^{3+}$  与 2 个水分子和 6 个氰根氮原子配位, 不具有热弛豫行为; 而在失去水分子后形成  $\{[\text{DyCo}(\text{CN})_6]\}$  (**22**) 中  $\text{Dy}^{3+}$  与 6 个氮原子配位。失溶剂水分子导致配合物中  $\text{Dy}^{3+}$  配位构型由八配位四方反棱柱转变为六配位三棱柱, 同时还实现了热弛豫行为从无到有的变化, 后者零外场下有效能垒为  $51.8 \text{ K}$ 。值得一提的是, 配位构型的变化还导致了配合物整体发光性质的变化, 水分子的失去导致配合物  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  的跃迁效率降低, 蓝绿色发射减弱, **22** 的总发射光谱为深黄色, 而 **22-H<sub>2</sub>O** 的发射接近白色。

2020 年, 我们课题组同时实现了溶剂分子对结构维数和磁弛豫性质的双重可逆调控<sup>[37]</sup>。如图 14, 在真空下  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  加热时, 三维配合物  $\{[\text{Dy}_2\text{L}_2^9(\text{bpdo})_2(\text{H}_2\text{O})]$



a、b. 配合物 **20-CH<sub>3</sub>OH** 与 **20** 的局部配位构型(左上)、双核单元(右上)、二维结构(左下)、三维结构(右下);  
c、d. **20-CH<sub>3</sub>OH** 与 **20** 温度依赖的交流磁化率虚部曲线.

图 13 配合物 **20-MeOH** 与 **20** 间的结构转变与性质变化<sup>[36]</sup>

(CH<sub>3</sub>OH)] · 2ClO<sub>4</sub> · 2CH<sub>3</sub>CN)<sub>n</sub> (**23**) (L<sup>9</sup> 为 3-吡啶基-2-羟基苯胺席夫碱) 会失去晶格乙腈分子和配位甲醇分子, 转化为具有二维结构的配合物 {DyL<sup>9</sup>(bpdo)(H<sub>2</sub>O)] · ClO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (**23'**). 将 **23'** 在甲醇-乙腈混合溶剂中浸泡 48 h, 可使其重新吸收溶剂分子并转化为 **23**. 单晶结构分析表明, 失溶剂分子未影响 Dy<sup>3+</sup> 离子八配位“呼啦圈”的配位构型, 但轴向配体发生变化. 在 **23** 中, 轴向配体为 bpdo/水分子/甲醇分子或 3 个 bpdo 分子; 而在 **23'** 中轴向配位为 2 个 bpdo 与水分子. 轴向配体的不同, 导致 Dy<sup>3+</sup> 配位几何构型偏离双帽三棱柱 (C<sub>2v</sub>) 配位几何构型的程度减弱, 从而导致 **23'** 具有较高的有效能垒 (分别为 133.0 和 264.0 K)、较弱的量子隧穿行为和更大的矫顽力 (分别为 36 和 105 kA · m<sup>-1</sup>). 另外, 失溶剂过程同时也导致 bpdo 所形成配位键的断裂, 其桥连模式转变为顺式, 形成层状结构. 值得一提的是, 这是少有的具有溶剂分子同时诱导结构维数和磁弛豫性质变化的例子.

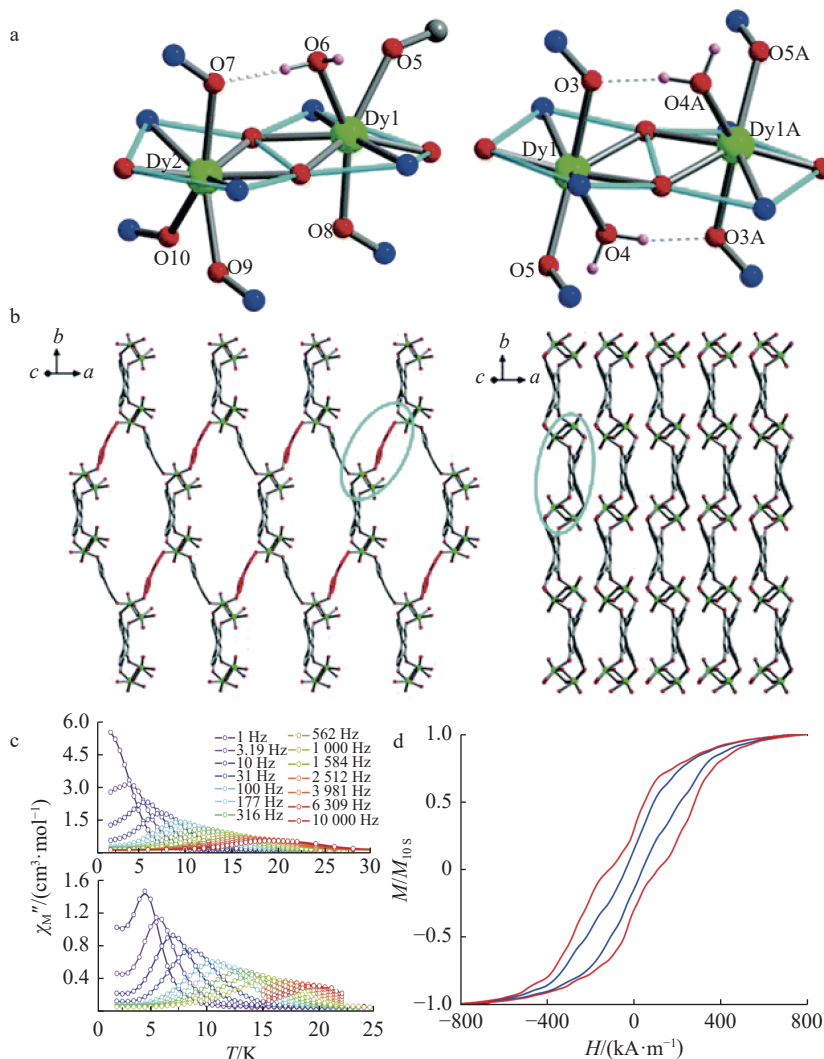
### 3 总结与展望

溶剂分子调控的磁弛豫体系由于结构变化多样、调节方式多样以及调节效果显著而受到研究人员的青睐. 磁弛豫体系中溶剂分子的种类/数目的变化导致的镧离子配位环境、连接方式或堆积方式的变化, 往往会对 Dy<sup>3+</sup> 的磁各向异性及其间的磁相互作用造成显著的影响, 进而实现对有效能垒、量子隧穿行为以及磁滞行为的调节. 本文以磁弛豫体系的结构为顺序, 介绍了在单核/多核体系以及配位聚合物

体系中存在的溶剂分子对磁弛豫行为及磁滞行为的调节作用, 并对其结构-性质关系和调节过程进行了详细对比分析.

然而, 就目前而言, 有关溶剂调节的磁弛豫体系研究仍然存在诸多不足, 有许多有待突破的瓶颈. 例如构建出的磁弛豫体系有效能垒与已报道的最高能垒相差较大、能够实现溶剂调控的结构种类不够普遍、配合物结构稳定性较差等. 此外, 溶剂调节这种方式本身也存在一定的局限性. 不同于光电刺激或化学调节<sup>[46-48]</sup> 这种人为的调节方式, 空气中存在的溶剂分子可能会自发地对配合物产生干扰, 这可能导致非人为、不可控的溶剂替换, 甚至是整个晶体的结构转变乃至结晶度丧失. 这也造成很多情况下溶剂对配合物的调节难以被精确控制. 此外, 许多对特定溶剂高度敏感的配体难以被应用于溶剂调节的分子纳米磁体中, 极大地限制了高性能溶剂调节分子纳米磁体的发展. 如何解决这些问题对于这一领域的研究意义非凡. 因此, 未来该领域的研究趋势将朝着 3 个方向发展:

1) 通过构筑合适的配位环境, 进一步提高溶剂调节的 Dy<sup>3+</sup> 磁弛豫体系的有效能垒. 鉴于目前具有溶剂分子调节效应的磁弛豫体系有效能垒普遍不高, 通过提高能垒来构筑高性能溶剂调节磁弛豫体系具有大的发展潜力. 可以通过设计更加合适的配位环境, 进一步增强配体场的轴向性, 从而实现 Dy<sup>3+</sup> 强的磁各向异性, 提高有效能垒. 将高能垒与溶剂调节在同一体系中实现, 将十分有助于高性能磁弛豫体系的研究与发展.



a. 配合物 **23**(左)与 **23'**(右)的双核结构及配位环境; b. 左: **23**的三维结构; 右: **23'**的二维结构; c. **23**(上)与 **23'**(下)温度依赖的交流磁化率虚部曲线; d. **23**(蓝)与 **23'**(红)的磁滞回线( $T=2\text{ K}$ , 扫速= $40\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

图 14 配合物 **23** 与 **23'** 间的结构转变与性质变化<sup>[37]</sup>

2)通过合适的桥联基团引入磁相互作用,抑制量子隧穿过程.合适的磁相互作用对量子隧穿过程具有抑制效果,因而可以提升磁学性质,同样有助于构建高性能磁弛豫体系.

3)通过引入功能基团,将变色性质、铁电性质等其他性质引入体系中,构建多功能磁弛豫体系,或使体系具备除溶剂外其他外界刺激(如光照、压力、温度变化等)的响应能力,以期望实现溶剂分子对多种功能的同时调节和/或多种外界条件对磁性的调节,进而拓宽这类材料的潜在应用场景.

我们相信,未来开发出具有高能垒和/或多重响应的磁弛豫体系将在很长一段时间内受到持续的关注.在广大科研工作者的不懈努力下,这些问题终将被一一攻克,具备更完善功能的镧磁弛豫体系也将真正进入工业化生产与日常应用中,为高密度信息存储与量子计算等领域提供强有力的支持.

## 4 参考文献

- [1] SESSOLI R, GATTESCHI D, CANESCHI A, et al. Magnetic bistability in a metal-ion cluster[J]. *Nature*, 1993, 365(6442): 141
- [2] SESSOLI R, TSAI H L, SCHAKE A R, et al. High-spin molecules:  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(5): 1804
- [3] LIU J L, CHEN Y C, TONG M L. Symmetry strategies for high performance lanthanide-based single-molecule magnets[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(7): 2431
- [4] REN M, ZHENG L M. Lanthanide-based single molecule magnets[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2015, 73(11): 1091
- [5] ISHIKAWA N, SUGITA M, ISHIKAWA T, et al. Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(29): 8694
- [6] ISHIKAWA N, SUGITA M, TANAKA N, et al. Upward temperature shift of the intrinsic phase lag of the magnetization of Bis(phthalocyaninato)terbium by ligand

- oxidation creating an  $S = 1/2$  spin[J]. *Inorganic Chemistry*, 2004, 43(18): 5498
- [7] RINEHART J D, LONG J R. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets[J]. *Chemical Science*, 2011, 2(11): 2078
- [8] KONG M, FENG X, LI J, et al. Switchable slow relaxation of magnetization in photochromic dysprosium(III) complexes manipulated by a dithienylethene ligand[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(46): 20129
- [9] WOODRUFF D N, WINPENNY R E P, LAYFIELD R A. Lanthanide single-molecule magnets[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(7): 5110
- [10] PINKOWICZ D, REN M, ZHENG L M, et al. Control of the single-molecule magnet behavior of lanthanide-diarylethene photochromic assemblies by irradiation with light[J]. *Chemistry: a European Journal*, 2014, 20(39): 12502
- [11] MA Y J, HU J X, HAN S D, et al. Manipulating on/off single-molecule magnet behavior in a Dy(III)-based photochromic complex[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(5): 2682
- [12] WEI W J, ZHANG Q, LI Q, et al. Triple responsive room temperature luminescence, photochromism and photomagnetism in a Dy(III)-based linear chain complex[J]. *Crys Eng Comm*, 2020, 22(44): 7538
- [13] NOREL L, FENG M, BERNOT K, et al. Redox modulation of magnetic slow relaxation in a 4f-based single-molecule magnet with a 4d carbon-rich ligand[J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(5): 2361
- [14] DOLINAR B S, GÓMEZ-COCA S, ALEXANDROPOULOS D I, et al. An air stable radical-bridged dysprosium single molecule magnet and its neutral counterpart: redox switching of magnetic relaxation dynamics[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(14): 2283
- [15] ZHANG P, PERFETTI M, KERN M, et al. Exchange coupling and single molecule magnetism in redox-active tetraoxolene-bridged dilanthanide complexes[J]. *Chemical Science*, 2018, 9(5): 1221
- [16] HUANG X D, WEN G H, BAO S S, et al. Thermo- and light-triggered reversible interconversion of dysprosium-anthracene complexes and their responsive optical, magnetic and dielectric properties[J]. *Chemical Science*, 2021, 12(3): 929
- [17] JIANG Z J, SUN L, YANG Q, et al. Solvent orientation in the crystal lattice producing distinct magnetic dynamics in two binuclear Dy(III) polymorphs with a polydentate Schiff base ligand[J]. *Crys Eng Comm*, 2017, 19(38): 5735
- [18] GE Y, QIN Y R, CUI Y F, et al. Dinuclear lanthanide complexes based on a schiff-base ligand; free lattice solvent inducing the single molecule magnet behavior of Dy<sub>2</sub> compound[J]. *Chemistry: an Asian Journal*, 2018, 13(23): 3753
- [19] JIANG Z J, SUN L, LI M, et al. Solvent-tuned magnetic exchange interactions in Dy<sub>2</sub> systems ligated by a  $\mu$ -phenolato heptadentate Schiff base[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(68): 39640
- [20] WANG W M, HU X Y, YANG Y, et al. Modulation of magnetic relaxation behaviors *via* replacing coordinated solvents in a series of linear tetranuclear Dy<sub>4</sub> complexes[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(20): 8494
- [21] SONG Y M, LUO F, LUO M B, et al. The application of single-crystal-to-single-crystal transformation towards adjustable SMM properties[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(7): 1006
- [22] LIU J, ZHANG X P, WU T, et al. Solvent-induced single-crystal-to-single-crystal transformation in multifunctional chiral dysprosium(III) compounds[J]. *Inorganic Chemistry*, 2012, 51(16): 8649
- [23] ZHU Y, LUO F, LUO M B, et al. Solvent-induced reversible single-crystal-to-single-crystal transformations observed in lanthanide complexes[J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(24): 8545
- [24] REN M, PINKOWICZ D, YOON M, et al. Dy(III) single-ion magnet showing extreme sensitivity to (de) hydration[J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(15): 8342
- [25] SUZUKI K, SATO R, MIZUNO N. Reversible switching of single-molecule magnet behaviors by transformation of dinuclear dysprosium cores in polyoxometalates[J]. *Chemical Science*, 2013, 4(2): 596
- [26] REN M, BAO S S, HOSHINO N, et al. Solvent responsive magnetic dynamics of a dinuclear dysprosium single-molecule magnet[J]. *Chemistry: a European Journal*, 2013, 19(29): 9619
- [27] ZHANG W, XIONG R G. Ferroelectric metal-organic frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 1163
- [28] ZHANG S, KE H, SUN L, et al. Magnetization dynamics changes of dysprosium(III) single-ion magnets associated with guest molecules[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(8): 3865
- [29] SUN L, ZHANG S, JIANG Z J, et al. Interchange between coordinated and lattice solvents generates the highest energy barrier within nine-coordinated Dy<sup>III</sup> single molecule magnets[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(34): 11159
- [30] ZHANG W Y, ZHANG Y Q, JIANG S D, et al. Dramatic impact of the lattice solvent on the dynamic magnetic relaxation of dinuclear dysprosium single-molecule magnets[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5(7): 1575
- [31] LIU J L, CHEN Y C, ZHENG Y Z, et al. Switching the anisotropy barrier of a single-ion magnet by symmetry change from quasi- $D_{5h}$  to quasi- $O_h$ [J]. *Chemical Science*, 2013, 4(8): 3310
- [32] LIU J L, WU J Y, HUANG G Z, et al. Desolvation-driven 100-fold slow-down of tunneling relaxation rate in Co(II)-Dy(III) single-molecule magnets through a single-crystal-

- to-single-crystal process[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 16621
- [33] CHEN W B, CHEN Y C, HUANG G Z, et al. Cyclic off/part/on switching of single-molecule magnet behaviours via multistep single-crystal-to-single-crystal transformation between discrete Fe(II)-Dy(III) complexes[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(77): 10886
- [34] WANG L F, QIU J Z, HONG J Y, et al. Tunable magnetization dynamics through solid-state ligand substitution reaction[J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(15): 8829
- [35] TIAN H Q, SU J B, BAO S S, et al. Reversible on-off switching of single-molecule-magnetism associated with single-crystal-to-single-crystal structural transformation of a decanuclear dysprosium phosphonate[J]. *Chemical Science*, 2018, 9(30): 6424
- [36] MA F, XIONG J, MENG Y S, et al. Rational construction of a porous lanthanide coordination polymer featuring reversible guest-dependent magnetic relaxation behavior[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5(11): 2875
- [37] MA F, SUN R, SUN A H, et al. Regulating the structural dimensionality and dynamic properties of a porous dysprosium coordination polymer through solvent molecules[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, 7(4): 930
- [38] JI X Q, SUN R, XIONG J, et al. Tuning the dynamic magnetic behaviour and proton conductivity via water-induced reversible single-crystal to single-crystal structural transformation[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(44): 15858
- [39] CHEN Q, LI J, MENG Y S, et al. Tuning slow magnetic relaxation in a two-dimensional dysprosium layer compound through guest molecules[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(16): 7980
- [40] MOHAPATRA S, RAJESWARAN B, CHAKRABORTY A, et al. Bimodal magneto-luminescent dysprosium (Dy<sup>III</sup>)-potassium (K<sup>I</sup>)-oxalate framework: magnetic switchability with high anisotropic barrier and solvent sensing[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(9): 1673
- [41] ZHOU Q, YANG F, XIN B, et al. Reversible switching of slow magnetic relaxation in a classic lanthanide metal-organic framework system[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(74): 8244
- [42] GUO X, ZHU G, LI Z, et al. A lanthanide metal-organic framework with high thermal stability and available Lewis-acid metal sites[J]. *Chemical Communications*, 2006(30): 3172
- [43] ZHANG X J, VIERU V, FENG X W, et al. Influence of guest exchange on the magnetization dynamics of dilanthanide single-molecule-magnet nodes within a metal-organic framework[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(34): 9861
- [44] CHORAZY S, ZAKRZEWSKI J J, RECZYŃSKI M, et al. Humidity driven molecular switch based on photoluminescent Dy<sup>III</sup>Co<sup>III</sup> single-molecule magnets[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(14): 4164
- [45] XIN Y, WANG J H, ZYCHOWICZ M, et al. Dehydration-hydration switching of single-molecule magnet behavior and visible photoluminescence in a cyanido-bridged Dy<sup>III</sup>Co<sup>III</sup> framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(45): 18211
- [46] CADOR O, LE GUENNIC B, POINTILLART F. Electroactivity and magnetic switching in lanthanide-based single-molecule magnets[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, 6(12): 3398
- [47] FENG M, RUAN Z Y, CHEN Y C, et al. Physical stimulus and chemical modulations of bistable molecular magnetic materials[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(89): 13702
- [48] ZHU Z, LI X L, LIU S, et al. External stimuli modulate the magnetic relaxation of lanthanide single-molecule magnets[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, 7(18): 3315

## The role of solvent molecules in Dy<sup>3+</sup> magnetic relaxation system

ZHANG Suming SUN Haoling

(Beijing Key Laboratory of Energy Conversion and Storage Materials, College of Chemistry, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China)

**Abstract** In this paper, after the introduction of the basic concepts of magnetic relaxation and magnetic hysteresis effect, we summarize the recent progresses in dysprosium magnetic relaxation system showing solvent tuning effect with mono/multi-nuclear or polymeric structure. Then, the solvent molecule influence on magnetic properties and regulation mechanisms are analyzed. This review provides some perspectives for future research.

**Keywords** molecular nanomagnets; dysprosium magnetic relaxation system; magnetic relaxation; solvent regulation

【责任编辑: 武佳】