• 专题一：双清论坛“碳基量子磁体的表面精准合成及其多域物态调控” •
DOI: 10.3724/BNSFC-2026-0089

碳基量子磁体的溶液合成与量子相干调控*

张再伟[1] 蒋尚达[2] 冯新亮[3] 刘俊治[1,4**]

1. 香港大学 化学系 合成化学全国重点实验室/中国科学院—香港大学新材料合成和检测联合实验室/沪港化学合成联合实验室，香港 999077
2. 华南理工大学 自旋科技研究院/化学与化工学院 粤港澳光电磁功能材料联合实验室/发光材料与器件全国重点实验室，广州 511442
3. 马克思·普朗克研究所 微结构物理研究所，哈勒 D-06120
4. 香港大学 生命科学与能源材料创新研究院，深圳 518045

[**摘 要**] 过去几十年，碳基量子磁体的分子设计与溶液合成取得了重要突破，人们逐步建立了磁性与化学结构之间的内在联系。近年来，随着量子信息科学的快速发展，碳基量子磁体作为新兴的量子材料平台，在量子相干调控方面受到前所未有的关注。本文简要梳理了不同类型碳基量子磁体的溶液合成发展脉络，并遴选了在结构—磁性调控方面具有代表性的系统研究，以说明其对量子相干调控的潜在借鉴价值。此外，本文重点聚焦近年来报道的多类碳基量子磁体的合成策略，以及它们的量子相干性质（自旋弛豫时间T_1与自旋退相干时间T_m），为未来碳基量子磁体的设计提供参考。

[**关键词**] 碳基自由基；溶液合成；结构—磁性调控；量子相干调控

量子信息科学以量子叠加与纠缠原理为基础，构建了全新的信息处理范式。相较于经典信息系统，其在量子计算、量子通信与量子传感等领域展现出颠覆性的独特优势[1]。量子比特是量子信息处理的基本单元，根据迪文森佐准则（DiVincenzo’s Criteria）[2]，具有未配对电子的分子是构建量子比特的有效量子信息载体之一，包括金属有机配合物[3]、光生自由基[4]和有机自由基[5]等。有机自由基是一类含有一个或多个未成对电子的开壳分子，通常具有强反应性与短寿命。自20世纪90年代以来，该领域取得显著进展，通过空间位阻保护与自旋离域等稳定化策略，研究人员成功合成并表征了多种长寿命的稳定自由基[6]。这些分子不仅具备独特的光电特性，更因其电子自旋动力学所赋予的磁学效应而格外引人注目，尤其在量子相干调控中展现出非凡潜能。

过去十年，碳基自由基在量子相干调控方面展现出巨大潜力。在量子计算中，维持量子相干性是实现可靠信息处理的基本前提[7]。对于碳基自由基分子体系，这一要求具体体现为需要具备足够长的电子自旋弛豫时间（T_1）与自旋退相干时间（T_m）[8]。碳基自由基体系表现出缓慢的弛豫动力学特征，而且其内禀的电子结构特征——即较弱的自旋—轨道耦合与超精细相互作用，可以抑制自旋退相干，从而实现较长的量子相干时间[9]。另一方面，当碳基自由基嵌入共轭骨架时，其未成对电子可通过π体系实现有效的自旋离域，通过对分子结构的合理设计，可进一步调控自旋耦合的模式与强度。得益于已发展成熟的庞大碳化学合成工具箱，研究人员能够在分子层面实现对碳基自由基骨架、共轭模式、取代基及官能团的精准设计与多样化修饰。过去二十年对碳基自由基化学的探索已经证明，通过有机合成这种自下而上的调控方法，能够有效调控分子自由基基态、单重态—三重态能隙等磁学性质，也包含光学、电化学性质，芳香性，热力学稳定性等的可控调控[10]。近年来，

收稿日期：2026-02-08；修回日期：2026-04-18

* 本文根据国家自然科学基金委员会第417期“双清论坛”讨论的内容整理。

** 通信作者，Email：juliu@hku.hk

引用格式： 张再伟，蒋尚达，冯新亮，等. 碳基量子磁体的溶液合成与量子相干调控. 中国科学基金，2026，40(3)：437–462.
Zhang ZW，Jiang SD，Feng XL，et al. Solution-phase synthesis and quantum coherence tuning of carbon-based quantum magnets. Bulletin of National Natural Science Foundation of China，2026，40(3)：437–462.(in Chinese)

随着碳基自由基体系的快速发展,研究前沿已日益由上述传统合成与结构的维度转向量子相干性质的研究,包括自旋弛豫时间(T_1)与退相干时间(T_m)的机制与调控[11]。

1 碳基量子磁体的电子自旋动力学

根据未成对电子的个数,碳基量子磁体可以分为单自由基、双自由基、三自由基和多自由基体系。单自由基分子含有一个未成对电子,其轨道角动量通常被完全淬灭,是分子体系中研究自旋相关现象的最小单元。电子拥有自旋角动量与相应的磁矩,其自旋量子数S为1/2,磁量子数m_s可取+1/2或−1/2。在外部静磁场B作用下,由于塞曼效应(Zeeman Effect)的存在,电子能级会发生分裂。电子磁矩会相对于磁场取向形成两种不同的能级:m_s=+1/2(磁矩反平行于B,常标记为α自旋态)与m_s=−1/2(磁矩平行于B,常标记为β自旋态)。对于一个未成对电子体系(即单自由基),其总自旋S=1/2,自旋多重度为2($2S$+1),因此单自由基在光谱学与磁学中又被称为双重态。双自由基是指分子中含有两个未成对电子的开壳层体系。当两个未配对电子间的交换相互作用(J)微弱至可忽略时,其行为近似于两个独立的单自由基,进一步地,当两个电子间的偶极—偶极及交换耦合作用足够强时,体系将形成两种截然不同的自旋态:若为反铁磁耦合(J<0),则形成单重态(S=0,多重度为1);若为铁磁耦合(J>0),则形成三重态(S=1,多重度为3)。三自由基体系的自旋多重态更为复杂,根据未成对电子之间不同的相互作用,可以为四重态、闭壳型双重态或开壳型双重态[12]。准确判断自由基分子的自旋基态,可依赖于实验表征与理论计算的相互印证。实验上,核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance,NMR)、电子顺磁共振(Electron Paramagnetic Resonance,EPR;又称Electron Spin Resonance,ESR)和超导量子干涉(Superconducting Quantum Interference Device,SQUID)是表征自由基分子基态的直接手段,其通过探测信号随温度的规律性变化,反映低自旋基态与高自旋激发态遵循玻尔兹曼分布(Boltzmann Distribution)的热平衡过程。在理论端,现代量子计算化学方法能够精确计算低自旋基态与高自旋激发态能隙。实验与理论的结合,构成了完整而可靠的自旋基态分析框架。

电子自旋弛豫时间(T_1)描述了电子自旋从被激发后的非平衡态弛豫到热力学平衡态所需的时间。自旋弛豫源于自旋态与所处环境之间的能量交换,其主要机制可分为自旋—自旋相互作用与自旋—晶格耦合两类。前者通常称为交叉弛豫,涉及相邻电子自旋或核自旋之间的相互翻转;后者则与晶格振动(声子)的发射或吸收密切相关,具体过程包括直接弛豫、拉曼弛豫、奥尔巴赫弛豫、局域模弛豫、热激活弛豫及翻滚相关弛豫等。电子自旋退相干时间(T_m)描述了电子自旋失去相位相干性所需的时间,且$T_m \leqslant 2T_1$[13]。退相干主要由环境磁噪声引起,包括瞬时扩散和谱扩散。前者是附近具有相似的拉莫尔频率的电子自旋瞬时引起的,后者是受核自旋、电子自旋和旋转官能团(例如甲基和苯基等)引入的随机噪声影响引起的退相干[14,15]。实验方面,电子自旋弛豫时间T_1通常使用饱和恢复和反转恢复脉冲序列进行表征;退相干时间T_m可通过自由感应衰减(Free Induction Decay,FID)、哈恩回波衰减(Hahn Echo Decay)、卡尔—珀塞尔—梅布姆—吉尔脉冲序列(Carr-Purcell-Meiboom-Gill,CPMG)以及更先进的动态解耦脉冲序列进行测量[16]。值得注意的是,T_1与T_m的测量结果受多种实验条件的显著影响,包括温度、溶剂环境、拉莫尔频率、自由基浓度以及所采用的脉冲序列参数等。因此,即便对于同一自由基分子,在不同条件下获得的T_1与T_m数值也可能存在明显差异[11]。

2 分子设计与量子相干调控

本文将碳基量子磁体分为三大类:三苯甲基类、交替共轭多环芳烃类和非交替共轭多环芳烃类。总体而言,目前常用的合成方法主要有两类:其一是还原转化策略,即通过有机锂试剂对酮进行加成反应,再用氯化亚锡等还原剂还原羟基,生成自由基分子;其二是氧化脱氢策略,通常采用亲核加成—环化—氧化的串联路径,具体包括先由格氏试剂与醛反应生成醇,再在路易斯酸催化下发生分子内傅—克(Friedel-Crafts)烷基化环化得到含氢前体,随后利用叔丁醇钾等碱从sp^3碳上移除氢原子形成碳负离子,最后在对氯苯醌等氧化剂作用下将碳负离子转化为自由基。此外,也有报道直接使用2,3-二氯-5,6-二氰对苯醌(2,3-Dichloro-5,6-Dicyano-1,4-Benzoquinone,DDQ)等氧化剂对含氢前体进行氧化,从而获得自由基分子。

鉴于量子相干性质在早期碳基自由基研究中普遍缺失,本文旨在实现研究视角的转向,不再系统囊括各类型碳基分子磁体的全部衍生设计合成,而是通过精选代表性工作,扼要梳理出各类碳基量子磁体的发展脉络,特别是在对量子相干性质调控方面有重要参考意义的成果。因此,本文将重点聚焦并深入评述近期在各体系量子相干性质调控方面取得的关键进展,以此勾勒该领域在功能化量子材料发展的前沿。需要指出的是,近年来,尽管碳基量子磁体的表面合成也取得了令人瞩目

的成就[17]，但该领域不属于本文的讨论范畴。

2.1　三苯甲基类量子磁体

1900年，Gomberg等[18]首次报道了三苯甲基单自由基，这一里程碑工作开启了碳基自由基化学的大门。其稳定性得益于连接在活性碳位点上的三个庞大苯环的螺旋桨构象的空间位阻保护，但是仍会在短时间内与氧气二聚生成过氧化物。通过在苯环上引入取代基，可以显著调节其构象并延长自由基的寿命。其中，多氯代三苯甲基自由基表现出优异的分子的热力学与动力学稳定性，甚至可以保持自由基的形式参与化学反应。此外，三(2,4,6-三氯苯基)甲基自由基1(简称TTM，图1)及其咔唑衍生物2(图1)由于具备独特的光学性质，已经成为有机发光二极管领域的明星分子[19]。然而，目前对其量子信息应用至关重要的核心属性——量子相干性质(如退相干机制、相干时间等)的调控研究仍相对有限。本小节将重点关注对该类碳基量子磁体分子设计与量子相干性质的调控。

2018年，蒋尚达等[20]通过在不同位置引入氘核、氯核，设计合成了一系列多氯三苯甲基自由基衍生物3~7，系统研究了其分子设计和自旋弛豫机制(图2)。合成方面，首先通过不同取代的多氯苯与氯仿的傅—克烷基化反应得到相应的三苯甲基衍生物骨架。经四丁基氢氧化铵除去sp^3碳上的氢原子后，用DDQ氧化得到相应的自由基产物。研究表明，用旋磁比较低的氯原子或者氘原子取代在三苯甲基自由基的芳环对位氢原子可以显著提高自由基的相干时间T_m。其中化合物7弛豫时间最长，在60 K的氘代甲苯溶液中相干时间高达13.3 μs；在固态分散态下，室温相干时间也高达1.17 μs。有意思的是，用该自由基制备的柔性薄膜在空气环境下也表现出超长的T_1(35.6 μs)和T_m(1.08 μs)。

2024年，蒋尚达等[21]合成了6,6′-((2,4,6-三溴苯基)亚甲基)双(1,2,3,4,5-五氯苯)自由基8，并表征和对比了一系列已报道的不同溴、氯取代的三苯甲基自由基衍生物9~11的自旋弛豫性质(图3)。合成方面，其通

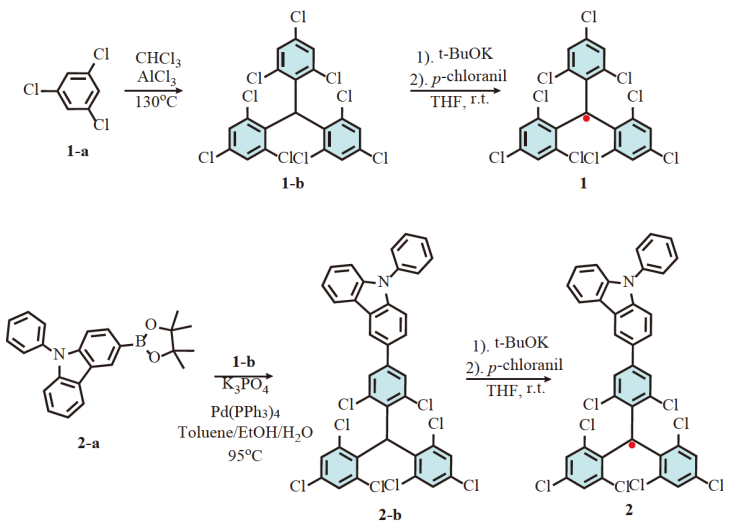


图1　化合物1和2的合成

Fig.1　Synthesis of Compounds 1 and 2

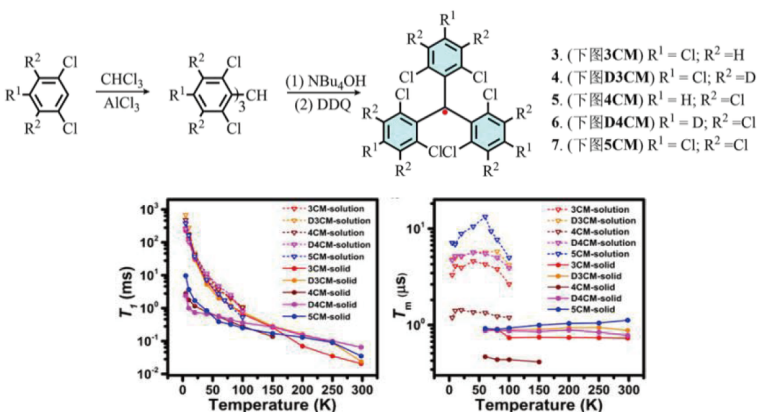


图2　化合物3~7的合成路线(上)；溶液和固体中的T_1、T_m[20](下)

Fig.2　Synthesis of Compounds 3~7 (Top); T_1, T_m in Solution and Solid State[20] (Bottom)

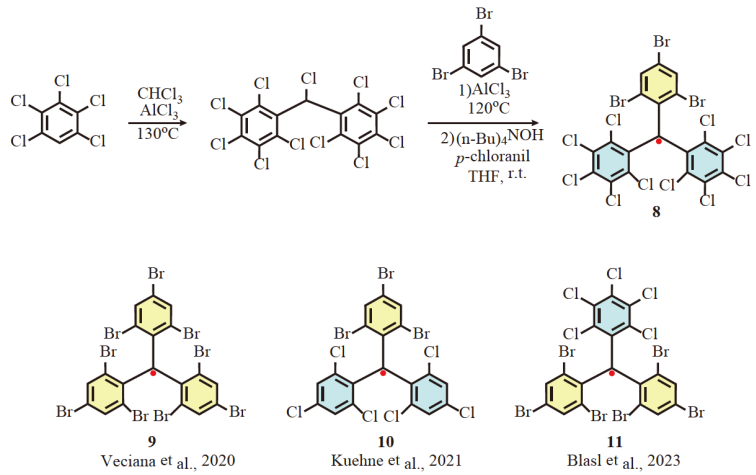


图3 化合物8的合成(上);化合物9~11的结构(下)

Fig.3 Synthesis of Compound 8 (Top); Structures of Compounds 9~11 (Bottom)

过两步可控的傅—克烷基化反应来合成三苯甲基衍生物骨架。然后通过四丁基氢氧化铵移除sp^3碳上的氢原子生成碳负离子,再经对氯苯醌氧化得到分子8。脉冲EPR结果表明,随着溴取代基数量的增加,相应自由基相干时间T_m延长,且明显长于氯代衍生物(氘代甲苯冻溶液中,九溴取代的分子9的T_m在40 K下可达21.1 μs,几乎两倍于全氯取代的分子7)。相反地,随着溴原子数量的增加,分子自旋轨道耦合增强,其自旋弛豫时间T_1明显缩短。这启示我们在分子设计时应审慎引入溴原子,以寻求增强量子相干时间(T_m)与延长自旋—晶格弛豫时间(T_1)之间的平衡。此外,该系列溴代三苯甲基自由基衍生物的薄膜样品在室温下也表现出量子相干性。

2023年,彭其明等[22]将两个TTM含氢前体(1-b)通过与对二苯硼酸酯的Suzuki偶联对位桥接,经氧化脱氢合成了分子12(图4),理论计算表明其双自由基指数y_0=0.9。2024年,该团队[23]报道了另一个同系物13,其

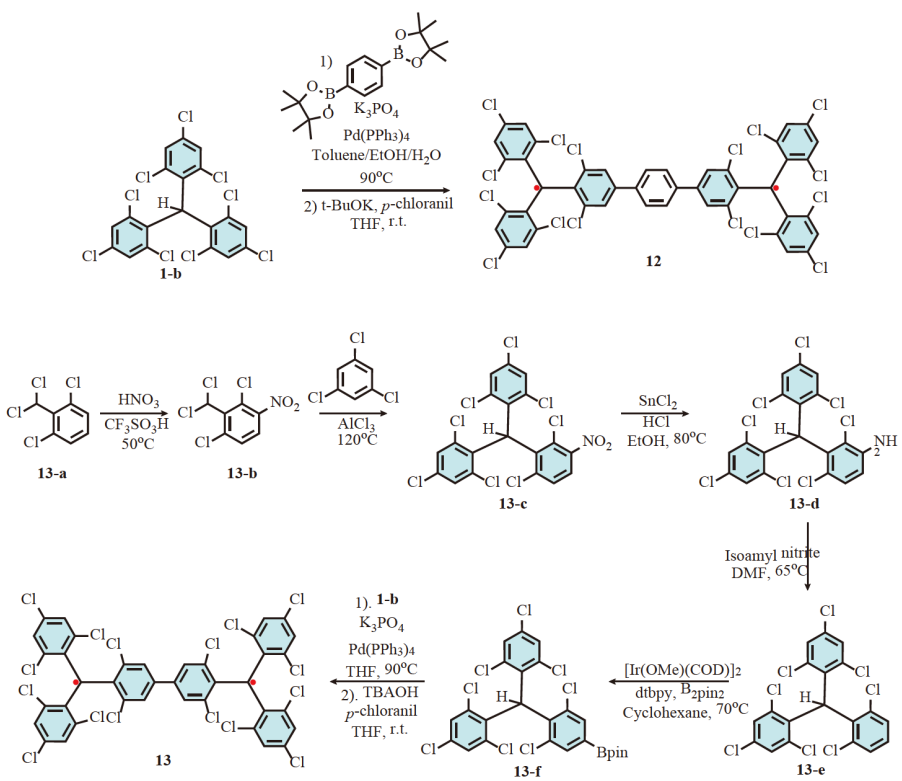


图4 化合物12和13的合成路线

Fig.4 Synthesis of Compounds 12 and 13

结构为两个TTM分子直接对位相连。以13-a为起始原料,经硝化、傅—克烷基化、硝基还原、脱氨基、铱催化的定位硼脂化,成功得到功能化片段13-f。再经Suzuki偶联构建双TTM骨架,最后氧化脱氢得到分子13(图4),理论计算表明其双自由基指数y_0=0.6。2025年,马东阁等[24]表征了上述两例自由基分子12与13的自旋动力学性质。脉冲EPR结果显示二者在室温下均表现出清晰的拉比振荡与较长的T_m,展现出量子应用前景。其中,分子内自旋—自旋偶极相互作用(Spin-Spin Dipolar Interaction,SSDI)更强的13具有更短的T_1和T_m,明确了强分子内SSDI是加速弛豫的关键因素。进一步地,稀释12以减弱分子间SSDI,可以使其T_1和T_m显著延长(至3 088 ns和361.9 ns),这表明分子间SSDI是另一个可调控的弛豫因素,也揭示了长相干时间与高自旋密度集成之间的内在冲突。

2024年,Wasielewski等[25]将两个TTM含氢前体(1-b)与间二苯硼酸酯进行Suzuki偶联反应,构建了通过中心苯基间位桥连两个TTM的二氢前体,后经叔丁醇钾、四氯苯醌脱氢氧化,合成了一个可光学寻址的TTM衍生物14(图5)。结合理论计算、瞬态连续波电子顺磁共振(transient continuous-wave Electron Paramagnetic Resonance,tr-cw EPR)与荧光检测磁共振(Fluorescence Detected Magnetic Resonance,FDMR)光谱等手段,其展示了光学手段初始化基态,通过系间窜跃(Intersystem Crossing, ISC)实现对三重态布居的操控,并在微波操控之后成功实现了基态自旋的光学读出。此外,该分子在80 K下,自旋弛豫时间T_1为497 μs,退相干时间T_m为5.9 μs;当温度降低到5 K时,T_m增加到26.8 μs。

2023年,Gorgon等[26]将TTM的咔唑衍生物与蒽分子共价耦合,合成了单自由基分子15、16和双自由基分子17(图6)。该系列分子能在光激发后快速形成高自旋态(单自由基为四重态,双自由基为五重态),并能在室温下通过微波实现相干操控。更重要的是,这些高自旋态可通过反向系间窜越(Reverse Intersystem Crossing, RISC)回到发光态,实现光学读出,从而同时满足初始化、操控与读出的关键条件。该工作首次在全有机发光自由基体系中实现了高效的自旋—光学调制,证明了有机分子在室温下作为量子比特乃至多能级量子比特的可行性。

2025年,卢革宇等[27]报道了一种稳定且具发光特性的有机三自由基18(图7),它在分子层面实现了高自旋态与光学功能的耦合,展示了有机开壳层体系在量子材料方向上的新突破。该研究表明,分子18具有双重态基态和可热激发的四重态,因而能够产生罕见的高自旋发射,并在低温和强磁场下表现出超过600%的巨型磁致发光效应,同时在2~120 K范围内实现超过3 300%的热激活发光增强。更重要的是,分子18在室温下仍保持较长的自旋弛豫时间(T_1约为4.7 μs)和相干时间(T_m约为0.40 μs),满足量子相干的基本要求。

2.2 交替共轭多环芳烃(Conjugated Polycyclic Hydrocarbons,CPHs)量子磁体

共轭多环芳烃(CPHs)是由碳和氢原子构成的扩展π-共轭体系,它们能够在分子骨架中容纳多个未成对电子,从而展现出丰富的磁性与量子特性。随着石墨烯等碳基材料的兴起,人们逐渐认识到CPHs可以被视为二维石墨烯的零维片段,其磁性主要来源于两类机制:一是通过形成额外芳香六重态获得芳香稳定能(即Clar规则),二是一些特殊拓扑结构会导致分子无法用闭壳层共振式表示,总会有电子未配对(非凯库勒)。近年来,随着量子信息科学的兴起,共轭多环芳烃因其结构的高度可调性及优异的量子驰豫相干性质,成为了量子信息处理与分子自旋电子学的重要候选平台。

2.2.1 长链并苯类(潜在碳基量子磁体)

长链[n]并苯(Acenes)是由n个苯环线性稠合而成的多环芳烃。由于这些分子的纵向结构仅含一个芳香六元环,因此与具有相同苯环数的非线性稠环相比,其稳定性显著降低。理论研究表明,随着链长n增加,其电子结构将演变为开壳层,表现出双自由基乃至多自由基特征。计算研究进一步揭示[28],对于含有n个线性稠合苯环(7<n<12)的未取代并苯,其基态表现出强烈的双自由基特性;而当n增大至13~21时,则表现出显著的四自由基特性。尽管合成长链并苯极具挑战,但目前已有多

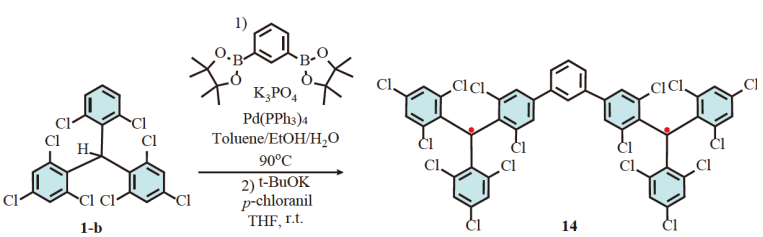


图5 化合物14的合成

Fig.5 Synthesis of Compound 14

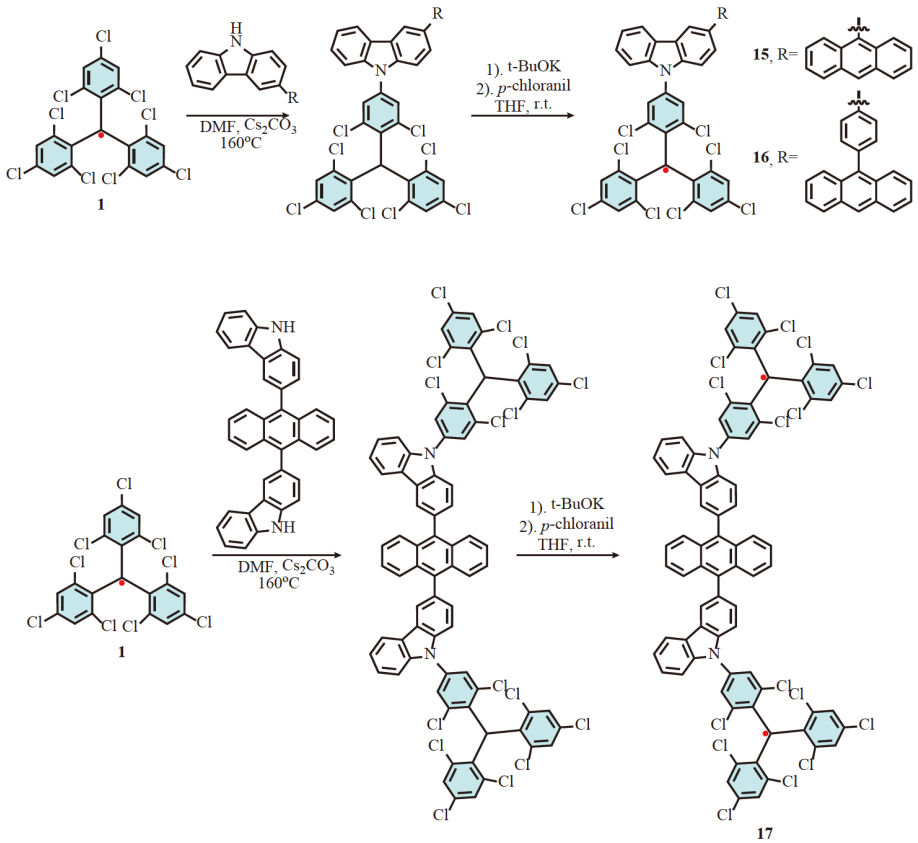


图6 化合物15~17的合成

Fig.6 Synthesis of Compounds 15~17

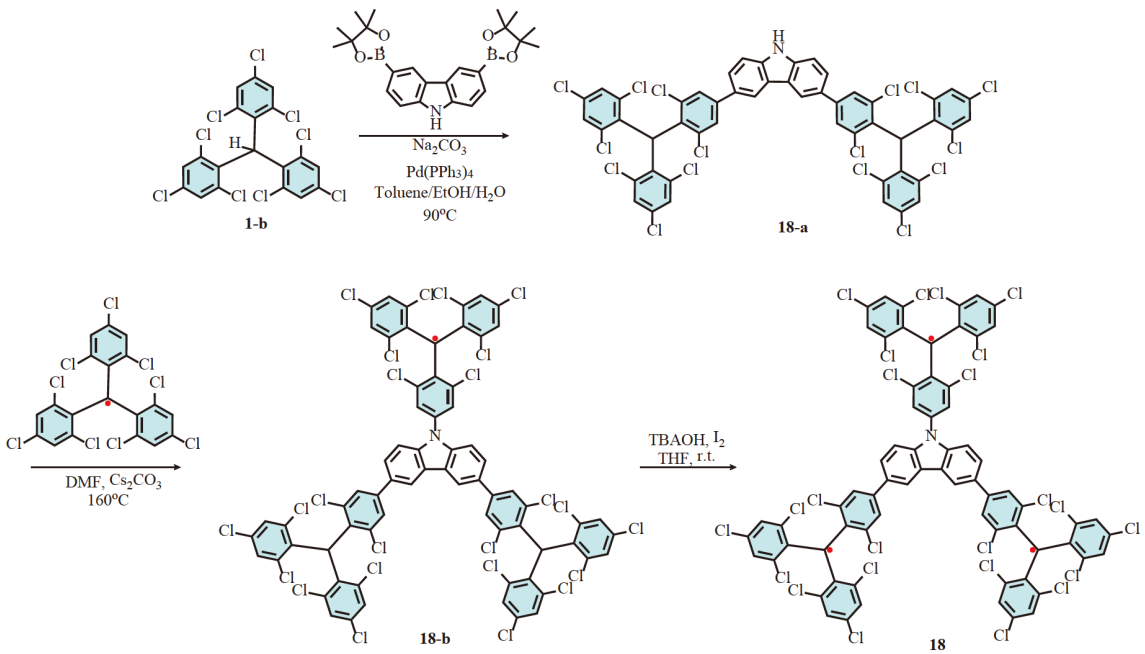


图7 化合物18的合成

Fig.7 Synthesis of Compound 18

种可溶且相对稳定的长链并苯衍生物被成功制备与表征。2005年，Anthony等[29]首次报道了[7]并苯衍生物19(图8)。随后Wudl[30]、Miller[31]、池春彦等[32]分别于2009年前后合成了不同取代基保护的[7]并苯衍生物20、21和22(图8)，显著提高了该类分子的稳定性。值得注意的是，化合物22的吸收光谱在最低能量边缘(λ_{max}=973 nm)出现了一个较弱的肩峰，暗示其开壳性质。2010年，Miller等[33]使用芳基硫代保护策略，首次合成

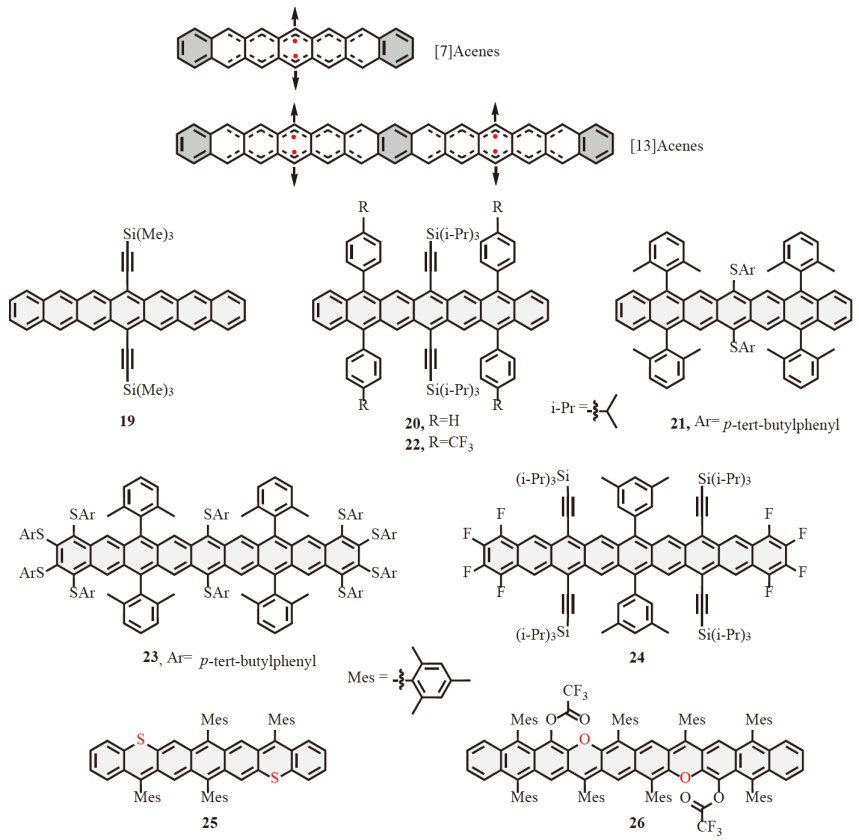


图8　代表性开壳长链并苯

Fig.8　Representative Open-shell Long-chain Acenes

了[9]并苯23(图8),但由于其高活性而未能获得单晶。2011年,Anthony等[34]通过单晶X射线衍射证明了另一类[9]并苯衍生物24的结构(图8),静默的核磁信号与检测到的EPR信号表明其具有开壳双自由基特性。上述研究表明,长链并苯(尤其自[7]并苯开始)表现出显著的开壳双自由基特性,使其成为极具潜力的碳基分子磁体平台。然而,目前通过常规溶液化学合成更长、更稳定的并苯仍是巨大挑战。池春彦等[35,36]尝试将杂原子(如硫、氧)掺杂长链并苯中作为替代方案,如分子25和26(图8)。实验与理论研究表明其二价阳离子的电子结构与并苯类似,为解决长链并苯合成难题提供了一种新思路。值得注意的是,该类分子的量子相干性质尚未得到任何实验表征。希望未来可以得到系统评估并优化这类分子磁体的量子相干性能。

2.2.2　矩形并苯类碳基量子磁体

矩形并苯是包含m行并环稠合的[n]并苯,因此可以定义为矩形[n,m]并苯,其结构特点是包含两条锯齿形边缘和两条扶手椅形边缘。当并苯长度超过临界值(n>3)时,随着π共轭体系的侧向延伸,开壳层共振结构能够获得更多的Clar芳香六重态,使其表现出强烈的双自由基或多自由基特征[37],同时也表现出极差的化学稳定性,因此其溶液合成一直面临巨大的挑战。

实验和理论证明[3,2]并苯(图9)在基态是闭壳体系[38]。Kubo等[39,40]在2010年和2013年先后报道了[3,3]并苯衍生物27和[3,4]并苯衍生物28(图9),其均表现出单线态双自由基性质。2018年,刘俊治、冯新亮等[41]和吴继善等[42]分别独立实现了[4,2]并苯衍生物29和30(图9)的溶液合成。通过采用引入大位阻保护基团,在动力学上保护反应活性较高的锯齿形边缘的稳定策略,所得衍生物在空气中的半衰期可达数小时,并表现出显著的单线态双自由基特性。2020年,池春彦等[43]报道了一个[4,3]并苯单线态双自由基31(图9),其表现出较大的双自由基特性(y_0=94.8%)以及较小的单重态—三重态能隙($\Delta E_{S\text{-}T}$=−0.57 kcal/mol)。2021年,冯新亮等[44]成功合成并原位表征了一个[7,2]并苯衍生物32(图9),其双自由基指数y_0=1,四自由基指数y_1=0.22。这一范例为理解极端π扩展体系中的电子关联与磁性行为提供了重要的分子模型。值得一提的是,[5,2]并苯的溶液合成非常具有挑战。2010年吴继善等[45]和2013年Müllen等[46]的尝试均告失败:前者设计的分子骨架在有机锂试剂进攻下主要发生迈克尔加成(Michael Reaction)副反应;后者所设计的骨架因含有四个羰基,溶解性极差,难以进行后续反应。直到2024年,吴继善等[47]才成功合成了稳定的[5,2]并苯33(图9)与[6,2]

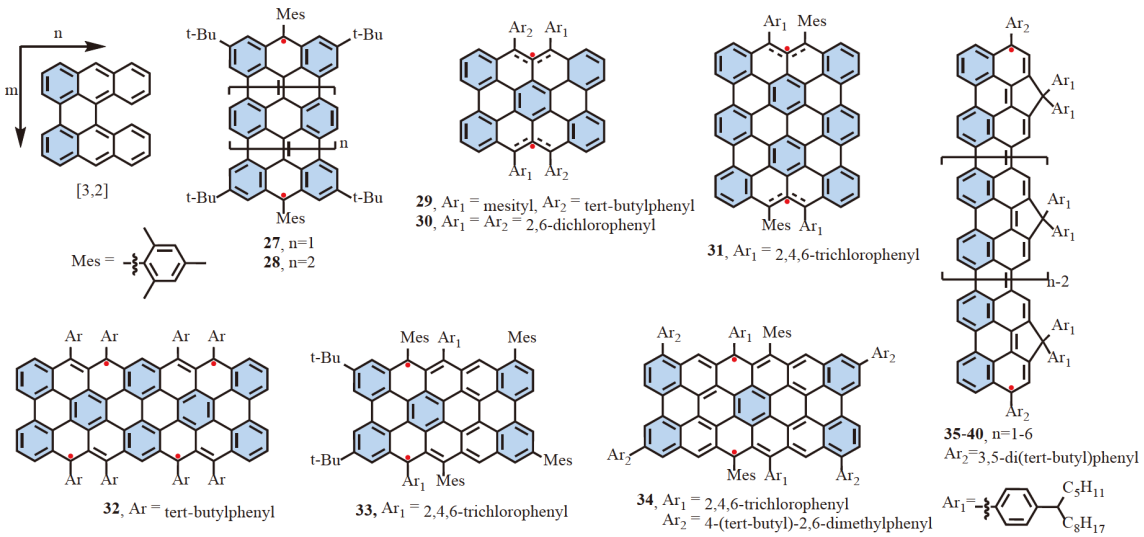


图9 代表性的开壳矩形并苯

Fig.9 Representative Open-shell Rectangular Acenes

并苯衍生物34(图9)。它们均表现出显著的双自由基特性(双自由基指数y_0分别为75.4%和90.7%)和较窄的单重态—三重态能隙($\Delta E_{S\text{-}T}$分别为−1.68 kcal/mol与−1.28 kcal/mol)。2017年,吴继善等[48]报道了一系列可溶且稳定的稠合苝衍生物35~40(图9)。研究表明,它们均为开壳层单重态基态,其性质呈现出明显的尺寸依赖规律:分子尺寸越大,双自由基特性越强,单重态—三重态能隙的绝对值越小。其中,化合物40表现出最强的双自由基特征(y_0=0.564)和最小的单重态—三重态能隙($\Delta E_{S\text{-}T}$=−1.80 kcal/mol)。需要指出的是,上述工作均未对这类分子的自旋动力学性质进行表征和讨论。

2025年,曾望东等[49]报道了一种开壳[6,2]并苯衍生物41(图10)。该分子具有开壳层单重态基态,沿用在活性锯齿形边缘引入庞大动力学保护基团的策略,其在空气环境下表现出良好稳定性($t_{1/2}$=24 h)。合成路线始于41-a的定位官能化(溴化、硼酯化),通过Suzuki偶联引入含有炔基的分子骨架得到41-c。随后,$CuBr_2$/碱介导的一锅法串联反应实现了苯并环化与氧化脱氢,生成了高度共轭的二溴稠环中间体41-d。通过锂—卤交换、亲核加成及分子内傅—克环化反应,将41-d转化为二氢前体,最后氧化脱氢获得目标产物41。实验和理论计算表明其具有极强的双自由基特性(双自由基特征指数y_0=94.5%),SQUID测得其有较小的单重态—三重态能隙$\Delta E_{S\text{-}T}$=−1.33 kcal/mol。最重要的是,在70 K下,该分子的自旋—晶格弛豫时间T_1为16.7 ms,自旋相干时间T_m为0.85 μs。

2.2.3 菱形并苯与Z型并苯(Zethrenes)类(潜在碳基量子磁体)

2018年,吴继善等[50]报道了三种不同尺寸的菱形并苯,其结构特征是具有两对平行排列的锯齿状边缘。类似地,该类并苯也会随着尺寸的增大显现出开壳性质。其中最大的分子42(图11)表现出开壳性质,双自由

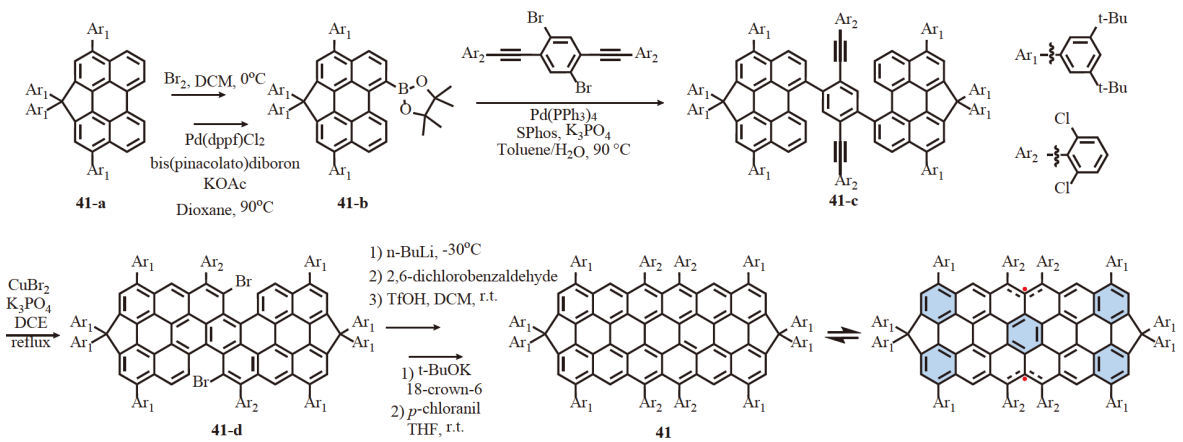


图10 化合物41的合成

Fig.10 Synthesis of Compound 41

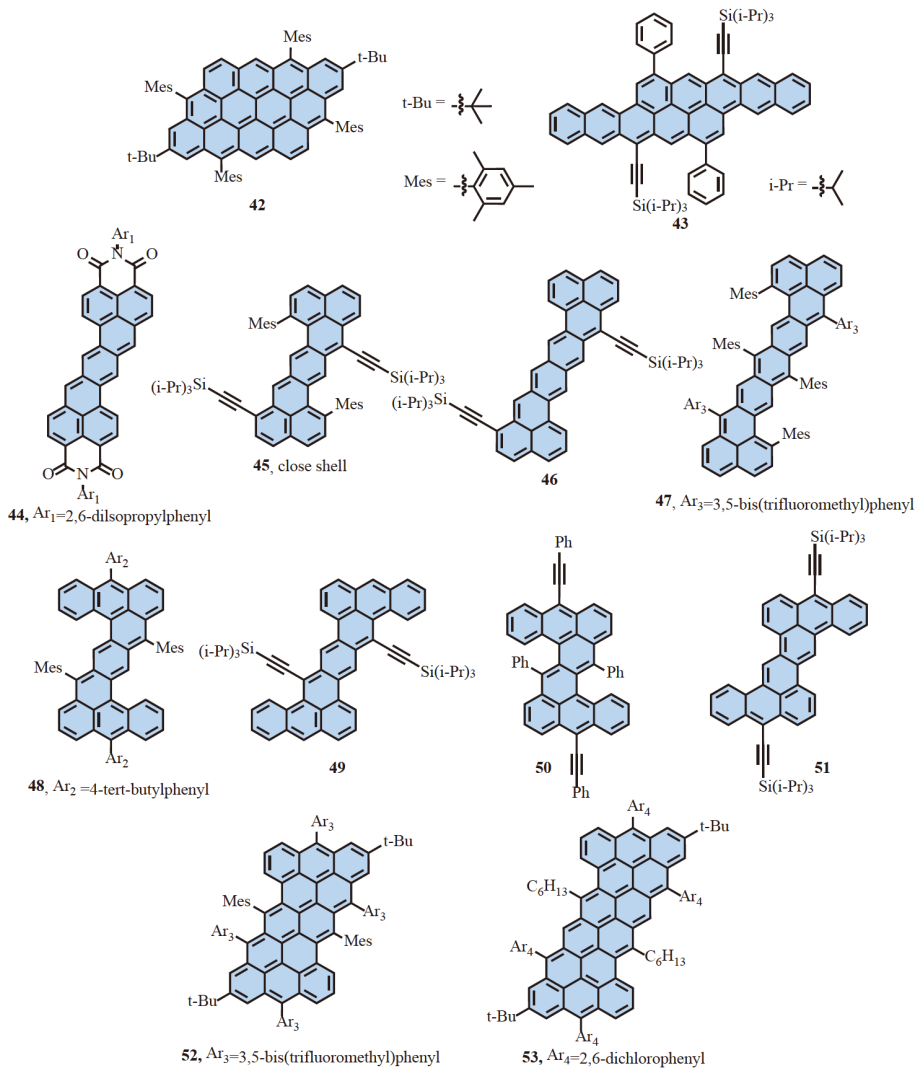


图11　代表性菱形并苯和Z型并苯

Fig.11　Representative Diamond-shaped Acenes and Zethrenes

基指数y_0=0.48。更小尺寸的该类型分子被证明在基态下更接近于闭壳性质[51]。2019年,Frigoli等[52]报道了一种开壳单线态基态双自由基分子43(图11),自由基指数y_0=0.64。2011年,吴继善等[53]报道了Z型并苯家族中首个开壳层双自由基化合物44(图11),室温下热激发的三重态物种使其核磁氢谱信号出现明显的展宽。2012年,同一团队[54]合成了与44母核相同的分子45(图11),其在基态下却表现出闭壳性质,而其π拓展同系物46(图11)为开壳单线态基态,并具有较大的双自由基特性(y_0=0.56)。进一步纵向拓展得到分子47[55](图11),它表现出中等的双自由基特性(y_0=0.48)和单线态—三线态能隙($\Delta E_{S\text{-}T}$=−5.2 kcal/mol)。2013年,吴继善等[56]合成了一对Z型并苯异构体48和49(图11),后者比前者在开壳共振式下多两个芳香六重态,因而表现出更强的双自由基性质(y_0=0.309 vs y_0=0.576)。类似地,通过调控分子尺寸和拓扑结构,已报道的该类型开壳分子还有50[57]、51[58](图11),横向π拓展的衍生物52[59]、53[60](图11)等。需要指出的是,以上报道均未研究其自旋动力学性质。

2.2.4　其他拓扑结构并苯类碳基量子磁体

2014年,吴继善等[61]合成了一种非凯库勒型三重态双自由基54(图12)。该分子表现出明显的高反应活性,在−78℃氮气保护下能稳定存在一天。后续另外两种拓扑异构体55[62]、56[63](图12)也被合成,其均表现出高反应活性,导致前者(55)发生分子内环化反应,后者(56)发生分子间环化反应。

2024年,吴继善等[64]报道了一类烯丙基自由基嵌入的并苯衍生物双自由基分子57(图13)。关键单溴骨架片段57-d通过Sonogashira偶联、Suzuki偶联及乙炔环化三步反应制得。其溴原子经Miyaura硼化转化为硼酸酯中间体57-f,继而与二溴二醛发生Suzuki偶联反应构建二醛骨架57-g,再经芳基溴化镁亲核进攻得到双醇中

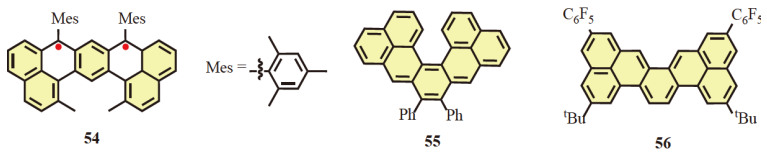


图12 其他拓扑结构的代表性并苯衍生物

Fig.12 Representative Acene Derivatives with Other Topological Structures

间体,随后在三氟化硼乙醚催化下发生傅—克环化生成二氢前体,最后在叔丁醇钾作用下生成碳负离子,对氯苯醌氧化碳负离子得到目标产物57。EPR和SQUID磁学测试证实化合物57为三线态基态。此外,其表现出良好的化学稳定性与量子相干性:在空气环境下,其半衰期高达17.2天;在70 K下,测得其自旋—晶格弛豫时间T_1=3.26 ms,相干时间T_m=0.93 μs。

三角烯分子代表了一类重要的理论模型:它是一个三角形的纳米片段,其三条边均由锯齿形边缘构成。这种拓扑结构导致了一个根本性的电子结构特征:根据价键理论,无法为其绘制一个完满的凯库勒共振式。这种"凯库勒结构缺失"从理论上预言了三角烯拥有开壳基态。由于其高反应活性,通过溶液法合成这些非凯库勒体系分子极具挑战性。2021年,Shintani等[65]首次报道了动力学稳定的三角烯衍生物58(图14)的合成和晶体结构。通过芳基锂试剂与$LaCl_3$·2LiCl联用,有效地抑制了芳基锂进攻58-b羰基α碳的副反应,得到化合物58-c。然后在三氟乙酸的作用下进行脱甲基和脱水反应,会发生羟基迁移生成化合物58-d。再用芳基锂试剂进攻羰基,引入保护基的同时生成二羟基化合物58-e。最后用$SnCl_2$还原,在氮气氛下纯化结晶得到三角稀58。EPR和SQUID表明其为三线态基态,且未成对电子之间存在显著的交换相互作用(J≫2.5 kJ/mol)。

2023年,赵达慧等[66]设计并合成了一种具有二氮杂茚骨架的非凯库勒类型双自由基分子59(图15)。合成方面,其通过Suzuki交叉偶联构建了二硝基联苯骨架

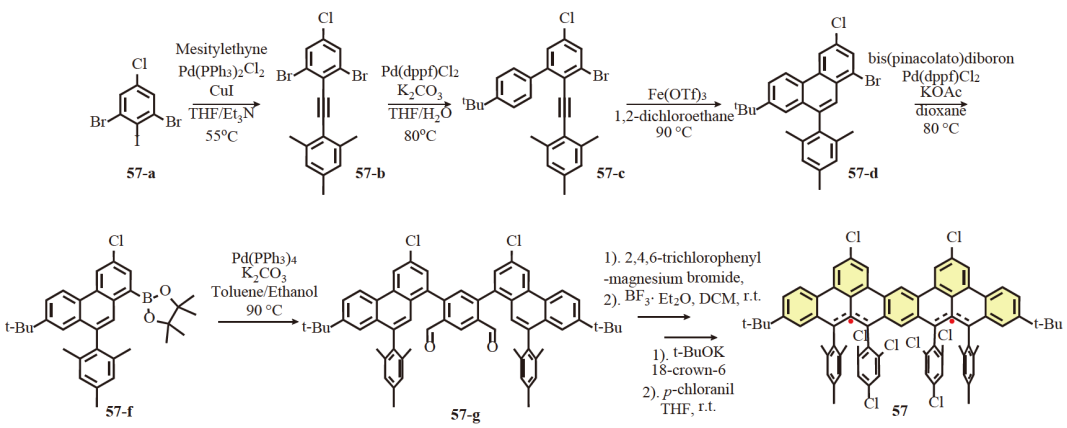


图13 化合物57的合成

Fig.13 Synthesis of Compound 57

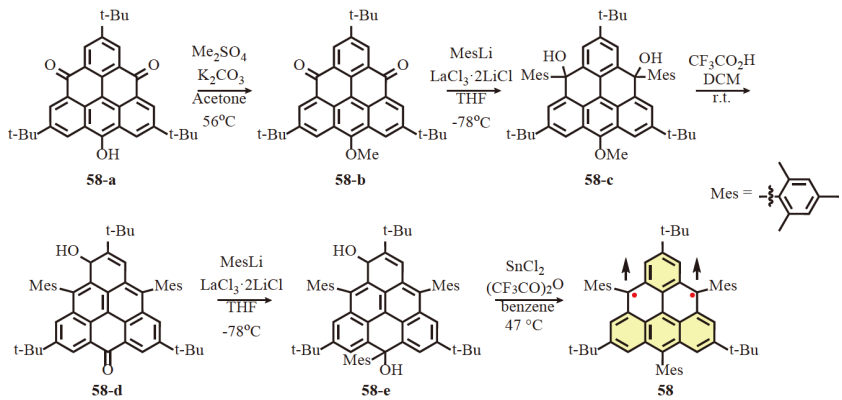


图14 三角烯衍生物58的合成

Fig.14 Synthesis of Triangulene Derivative 58

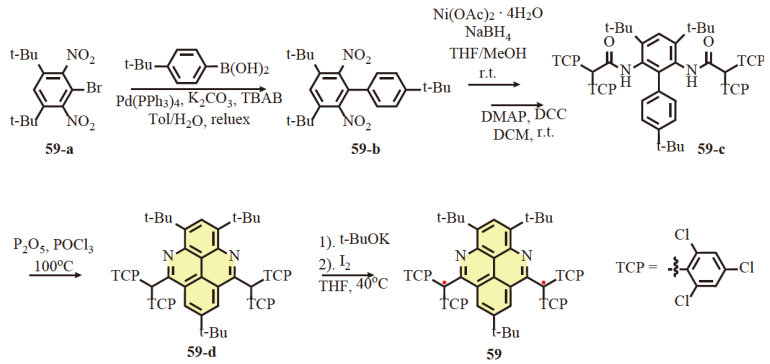


图15 化合物59的合成

Fig.15 Synthesis of Compound 59

59-b，后经还原与双酰化将二硝基转化为二酰胺59-c。通过关键Bischler-Napieralski环化反应构建二氮杂芘双氢前体59-d。最后用碘氧化59-d的去质子化碳负离子得到目标分子59。该分子在空气中表现出良好的稳定性（$t_{1/2}$≈31 h），SQUID与EPR测量共同揭示了其三重态基态，单重态—三重态能隙$\Delta E_{S\text{-}T}$=+1.1 kcal/mol，表明其强烈的铁磁耦合特性。此外，其在50 K下表现出良好的自旋—自旋动力学性质，自旋—晶格弛豫时间为T_1=1.43 ms，退相干时间为T_m=750 ns。

2025年，吴继善等[67]报道了一例非凯库勒类型Clar杯状分子60（图16），EPR和SQUID证明了其基态下分子内两个独立自旋呈现纠缠态。合成路线始于二羟基萘酮60-a，经氧化生成双自由基活性中间体60-b，该中间体的自旋密度主要分布于底部两个碳原子上，这驱动了后续的分子间自由基—自由基偶联反应，形成二聚体60-c。随后，羰基被还原生成60-d，再转化为正丁氧基60-e。为提升稳定性，通过铱催化硼化反应在四个特定位点引入硼酸酯基，再经Suzuki偶联转化为四个外围芳基保护基，得到二酮前体60-f。最后，用过量锂试剂进攻羰基生成二羟基中间体，再经H_2SnCl_4介导的还原脱羟基反应生成目标分子60。磁性研究表明，该分子的两个自旋中心在空间上分离（平均距离8.7 Å），且其基态为单重态，单重态—三重态能隙$\Delta E_{S\text{-}T}$=−0.29 kcal/mol。此外，在100 K下测得该分子的自旋—晶格弛豫时间（T_1）为96 μs，相干时间（T_m）为0.8 μs。其较短的弛豫时间可能受其分子骨架上众多磁性质子核产生的自旋噪声影响。

2.3 非交替共轭多环芳烃量子磁体

2.3.1 茚并型（Indeno-type）碳基量子磁体

茚并型有机自由基体系是一类经典的非交替开壳多环芳烃，它们通过在芳香π-体系中引入茚（indeno）结构单元而形成。2011年以来，Haley[68]和Tobe等[69]在这一体系各自开创性的工作显著推动了该领域的发展。目前，已有大量文献[70]系统总结了该体系分子的设计调控思路。通过合理的分子设计，这类分子展现出可调控的自由基性质、单重态—三重态能隙以及其他光学、电学和磁学性质。除了分子的设计和合成，近年来，该

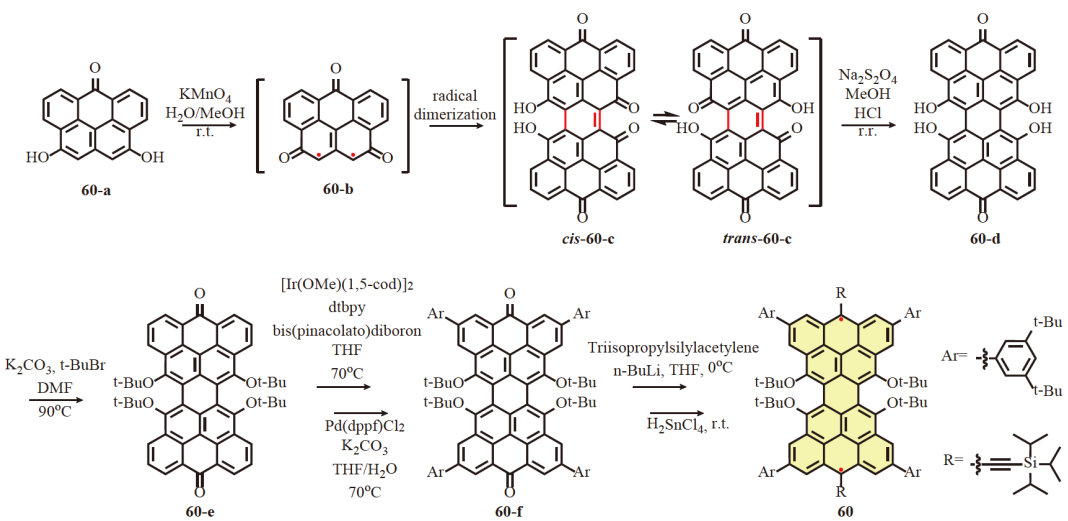


图16 化合物60的合成

Fig.16 Synthesis of Compound 60

类型分子在自旋电子学和量子材料领域也展现出应用潜力。本小节首先遴选了该类分子的代表性研究成果，旨在从结构设计角度出发，分析可能影响量子相干性质的潜在调控策略，并重点聚焦于那些已对其量子相干性质开展了系统表征与深入讨论的工作。

2020年，Haley等[71]报道了一系列基于二茚并蒽基序的双自由基分子61~65(图17)，五种衍生物的$\Delta E_{S\text{-}T}$皆在1.6 kcal/mol的范围内。同年，该团队[72]合成了另一个系列尺寸不同的衍生物66~70(图17)，探讨了边缘萘环的结构异构对双自由基性质的调控。两项研究结果揭示了一个主次分明的调控范式：核心稠环(如从萘到蒽的延伸)是主导电子结构与自由基性质的“主开关”，而外围官能团则扮演“微调旋钮”的角色。这为理性设计该类型分子磁体提供了指导作用。2025年，史学亮等[73]通过调整其拓扑结构，合成了一种间位醌式(*m*-QDM)二茚并蒽分子71(图17)。实验和理论结果表明其为开壳单重态基态并展现出极高的双自由基特征(y_0=0.87)。此外，其具有较小的单重态—三重态能隙(ΔE_{S-T}≈−1.9 kcal/mol)，室温下热激发的三重态物种表现出明显的顺磁性和中等磁化率。这种磁性行为源于*m*-QDM融合模式带来的强烈反芳香性与自旋离域效应。2021年，窦传冬等[74]在茚并芴骨架上引入二氧桥三苯基硼单元，成功合成了两种稳定的双自由基分子72和73(图17)。其展现出开壳层单重态基态以及窄能隙特征。更为重要的是，这些分子表现出前所未有的路易斯(Lewis)酸性，能够与Lewis碱形成可逆配位，从而动态调节反芳香性与双自由基性质，实现磁性与电子结构的可控切换。2022年，该团队[75]合成了其拓扑异构体74(图17)，进一步揭示了拓扑结构对分子磁性的影响。分子74双自由基特征减弱，但其Lewis酸性更强，配位后反而增强了双自由基特征。上述两项研究共同展示了通过硼掺杂调整拓扑结构与化学配位实现磁性调控的策略。在开壳多环芳烃体系中，杂原子的引入被证明是调控反芳香性与双自由基特征的一个重要策略，如含硫原子的分子75[76](图17)，含氧原子的分子76[77](图17)，都能够不同程度地调控磁性参数。除了杂原子，还可以通过拓展π共轭骨架来调控分子性质。2019年，曹晓宇等[78]通过在曲面碗烯(corannulene)骨架上引入二并茚

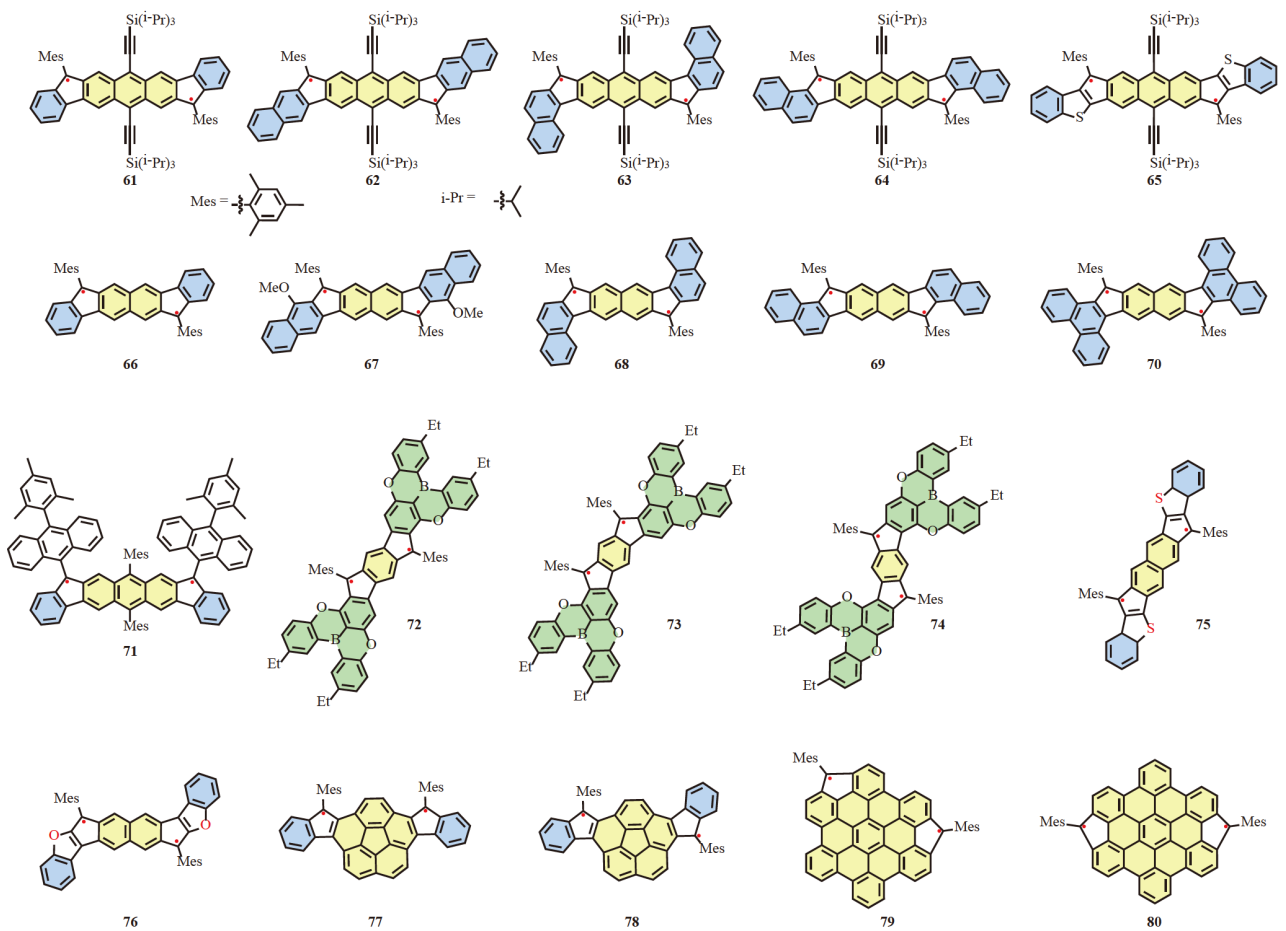


图17 代表性茚并型开壳分子

Fig.17 Representative Indeno type Open shell Molecules

单元,合成了两个区域异构体77与78(图17)。由于曲面非交替结构的重新芳香六重态驱动,这些分子展现出极高的双自由基特征(y_0值分别高达0.98与0.89),同时具有优异的环境稳定性。2021年,Müllen等[79]在平面六苯并蔻(Hexabenzocoronene,HBC)骨架上融合二并茚单元,合成了两个异构体79与80(图17)。其分别表现出中等(y_0≈0.72)与极高(y_0≈0.96)的双自由基特征。自旋密度分布计算表明,未成对电子主要离域在HBC的骨架边缘。上述研究揭示了拓展共轭骨架能有效调控自由基指数与自旋分布,从而实现分子磁性的精细调节。

2017年,刘俊治、冯新亮等[80]报道了一个稳定的具有开壳单线态基态的鞍形分子81(图18上)。合成方面,他们通过对化合物81-a进行氧化环化及后续的Suzuki偶联,构建了二醛中间体81-c,再经格氏加成、傅—克环化及DDQ氧化,最终得到目标产物81。该分子在空气环境下表现出良好的稳定性,半衰期长达39天。变温NMR、EPR和SQUID测试均表明其基态为单重态,DFT计算给出其双自由基特征指数y_0=0.69。2019年,Bogani等[81]系统研究了化合物81的自旋动力学性质。化合物81的脉冲EPR研究揭示了其优异的相干潜力(图18下)。粉末状态下,T_1从室温下的1 μs增加到5 K时的100 μs。在溶液中,由于减弱了分子间电子效应,T_1在5 K下可达1 s。在固态粉末中,化合物81的相干时间T_m在整个温度范围内均约为300 ns,说明固态下退相干机制除了偶极相互作用和超精细相互作用,也可能是沿π堆积的电子—电子散射驱动。溶剂化抑制堆积作用可使T_m提高30倍。用氘代甲苯或者二硫化碳减少溶剂核自旋环境的扰动,能进一步提高T_m。低温下退相干行为主要由分子

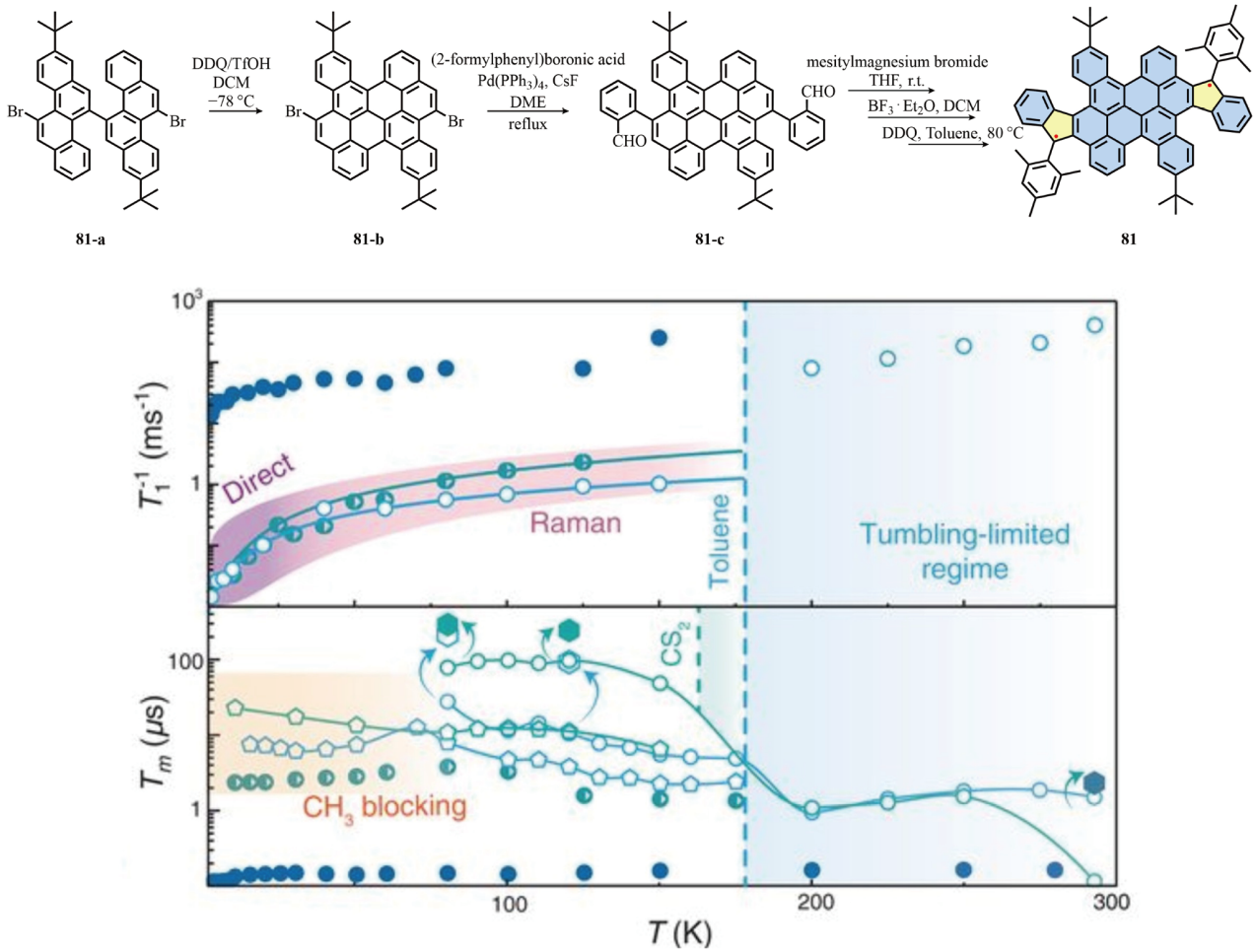


图18 化合物81的合成(上)。温度依赖的自旋—晶格弛豫时间倒数和自旋相干时间。蓝色实心圆代表粉末,绿色半实心圆代表甲苯,蓝色空心符号代表氘代甲苯,绿色空心符号代表CS_2,圆圈代表分子81,五边形代表单自由基杂质。箭头和实心六边形表示核解耦后的值。垂直虚线表示甲苯和CS_2的凝固温度[81](下)

Fig.18 Synthesis of Compound 81 (Top). B. Temperature Dependence of the Inverse Spin-lattice Relaxation Time and of the Spin Coherence Time in Powders (Blue Full Circles), Toluene (Green Half-filled Circles), *d*-toluene (Blue Open Symbols), and CS_2 (Green Open Symbols). Circles Represent 81, and Pentagons Represent Monoradical Impurity. Arrows and Full Hexagons Represent Values with Nuclear Decoupling. Vertical Dashed Lines Indicate the Freezing Temperatures of Toluene and CS_2[81] (Bottom)

内超精细耦合主导，T_m最高在CS_2溶液中达到0.1 ms (90 K)。进一步的脉冲EPR与Rabi振荡实验表明，分子81可被初始化到任意自旋叠加态，并且在微波脉冲解耦下，80 K时达到T_m=290 μs，室温退相干时间T_m约为2 μs，接近理论极限。研究不仅揭示了环境核自旋耦合、分子堆叠及溶剂动力学对退相干的影响，而且证明了碳基分子磁体能获得优异的量子相干寿命，为未来在室温下实现分子级量子比特和自旋电子学器件提供了坚实的物理基础。

2019年，刘俊治、冯新亮等[82]报道了两个波浪形多环芳烃82和83(图19)，其分别表现出闭壳性质和单线态基态四自由基特性。2021年，冯新亮、Bogani等[83]合成并表征了另外两个波浪形多环芳烃自由基84和85(图19)。通过对比上述三个开壳分子，系统揭示了π共轭骨架和侧基对自旋弛豫时间和量子相干时间的影响。合成方面，其主要通过多步的Suzuki偶联反应、铂催化的炔烃环化反应来构建二醛骨架。后经格氏试剂进攻生成二醇化合物，再经傅—克环化反应得到二氢前体，最后用DDQ氧化脱氢得到相应产物。对比三个分子在不同介质中、不同温度下的自旋动力学性质，结果表明自旋—晶格弛豫过程在不同温度下机制不同，低温下主要由直接过程主导，20 K以上拉曼过程占据主导地位；且三个分子自旋—晶格弛豫时间相近，表明该体系分子的大小和形状对T_1的影响很小。自旋退相干方面，粉末态的相干时间T_m始终比溶液态低至少一个数量级，主要受π–π堆积作用抑制；三个化合物中，化合物84的相干时间最长(200 K下，d_{14}-OTP测得38 μs)，因为83和85具有更大的骨架，自旋离域会导致与更多原子核(尤其是边缘氢原子)发生超精细耦合相互作用。此外，σ键二聚体85(90个H)的相干时间略微长于共轭二聚体83(86个H)，可能因为它们的外围原子核更远离中心自旋密度，在核自旋扩散势垒之外。这一研究对碳基量子磁体的分子设计具有重要的指导作用，不仅要考虑π骨架的延伸，还需考虑其核自旋扩散势垒效应以及自旋密度离域程度的影响。

2020年，裴坚等[84]报道了一个基于二茚并吡嗪骨架的稳定三重态基态双自由基86(图20)。他们通过引入缺电子的吡嗪单元，减弱了自旋密度在外围苯环的离域，并使其富集于中心间位连接的吡嗪单元上。这一“自旋密度调控”策略，成功将间二甲苯类似物骨架的基态从单重态调控为三重态。有趣的是，仅仅改变外围苯

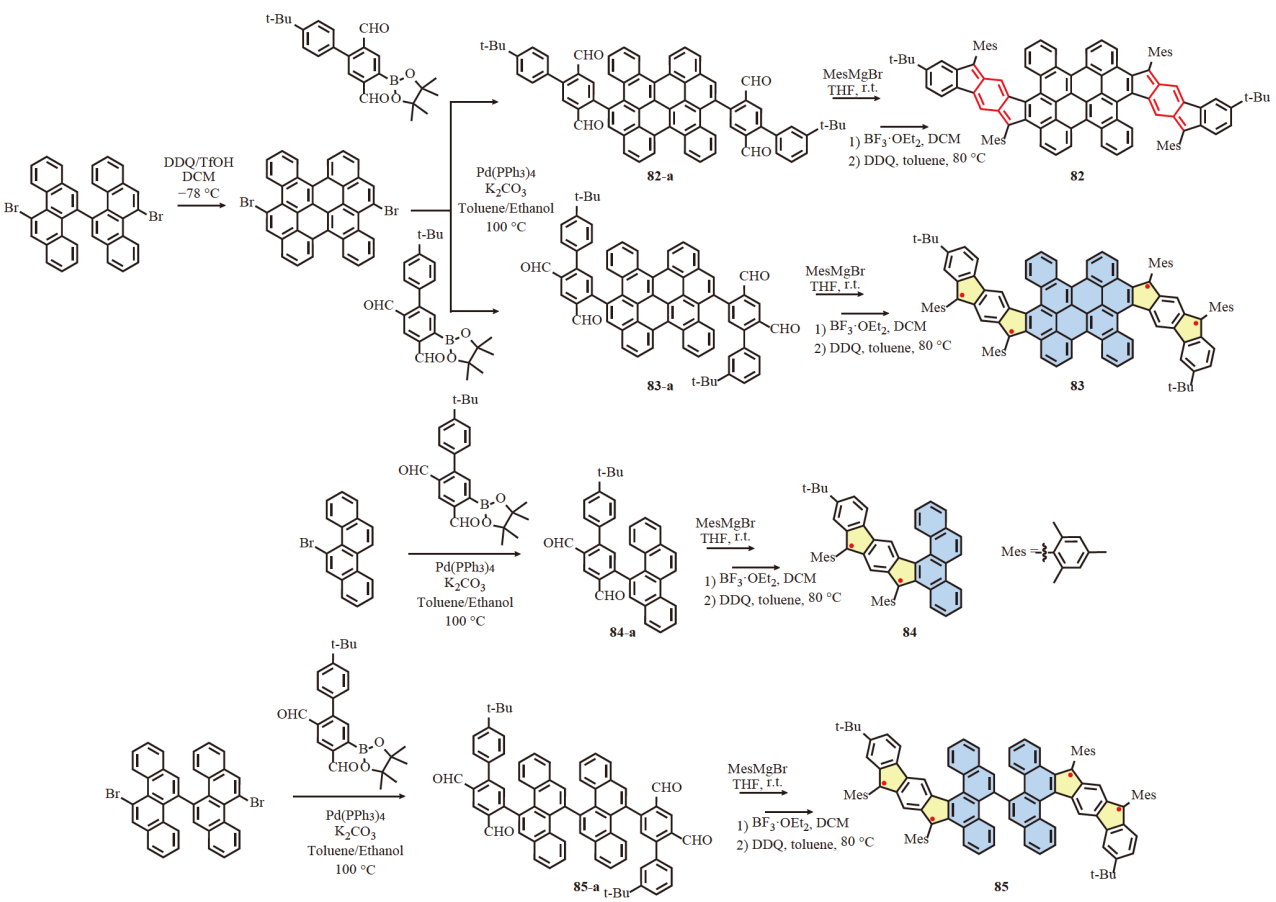


图19 化合物82~85的合成

Fig.19 Synthesis of Compounds 82~85

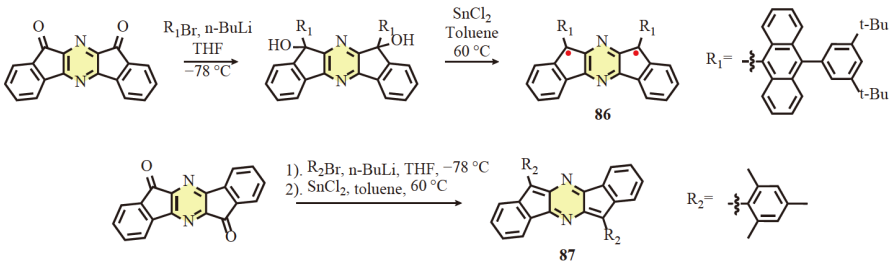


图20　化合物86和87的合成

Fig.20　Synthesis of Compounds 86 and 87

环的位置,化合物87(图20)就表现为闭壳性质,再次证明了拓扑结构对于分子自旋性质的重要影响。合成方面,二酮骨架与芳基锂试剂反应生成相应的二醇中间体,该二醇继而经氯化亚锡还原得到目标产物。分子86在空气中表现出良好的稳定性,半衰期约22天。变温EPR实验与理论计算证实其基态为三重态,具有较大的单线态—三线态能隙($\Delta E_{S\text{-}T}$ =1.01 kcal/mol),可以实现在液氮温度下三重态完全占据。此外,其展现出优异的长自旋相干特性,在100 K下测得自旋弛豫时间T_1为4.3 ms,自旋退相干时间T_m达3.0 μs。

2024年,李光武等[85]报道了一种三重态多环芳烃88(图21),其结构包含两个稠合于中心*s*-茚并二苯单元的蒽环。合成方面,以溴苯甲醛为起点,他们通过格氏加成、甲基化及溴原子的醛基化,实现了芳环的官能化与延伸。再利用三溴化硼介导的分子内傅—克环化反应,构建了关键片段88-e。继而将溴原子转化为硼酸酯,再通过Suzuki偶联反应构建了二醛骨架88-f。最后通过格氏试剂亲核进攻和分子内傅—克环化,氧化脱氢得到终产物88。EPR与SQUID证实该自由基具有三重态基态。其在空气环境下表现出良好的稳定性($t_{1/2}$=64 h)。此外,在70 K下,测得其自旋弛豫时间(T_1)为5.0 ms,自旋相干时间(T_m)为1.9 μs。

2024年,赵达慧等[86]报道了一例高度稳定的碳中心三自由基分子89(图22)。理论与实验结果表明其具有可

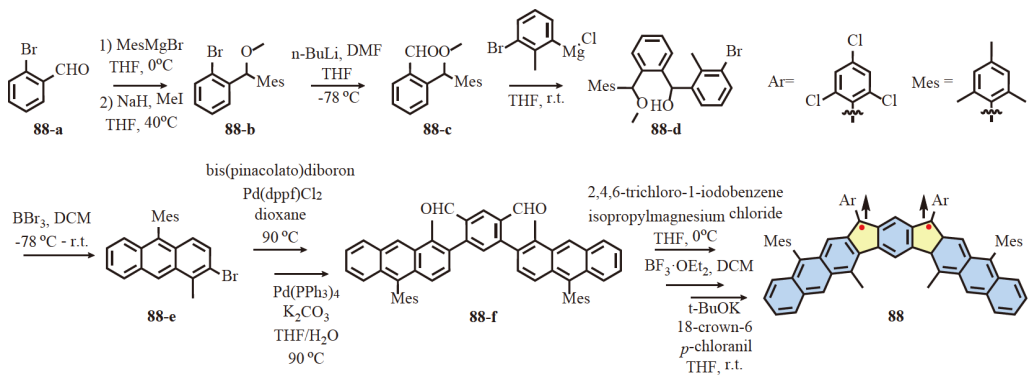


图21　化合物88的合成

Fig.21　Synthesis of Compound 88

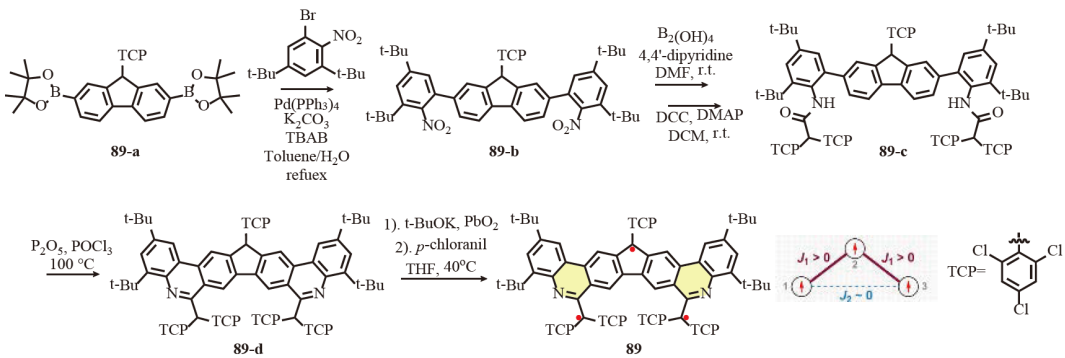


图22　化合物89的合成

Fig.22　Synthesis of Compound 89

清晰寻址的四重态基态，并展现出优异的量子相干性质。合成方面，利用Suzuki偶联拓展骨架得到二硝基分子89-b。再经硝基还原、酰胺缩合、双脱水环化得到二氢前体89-d。最后采用叔丁醇钾/二氧化铅和四氯苯醌两步氧化的方案得到目标分子。空气环境下，该分子在甲苯溶液中的半衰期长达90天。磁性测量表明其双重态基态与四重态之间的能隙约为0.78 kcal/mol。此外，尽管其几何构型呈等腰三角形，但三个自旋呈现出近乎线性的铁磁耦合模式(J_1=+413 K，J_2=−11 K)。此外，该分子展现出优异的自旋动力学特性：在50 K下，相干时间T_m达1.78 μs，自旋—晶格弛豫时间T_1长达1.76 ms。尤为重要的是，得益于其清晰分辨的塞曼分裂与固有的磁各向异性，其能够在冻甲苯溶液中实现不同塞曼能级之间的选择性激发与拉比振荡。该研究展示了碳基量子磁体可作为多能级量子信息载体的巨大潜力。

2024年，Stępień等[87]报道了一个三螺旋桨状三自由基分子90及部分环化的衍生物91(图23)。磁性测量揭示了这两种分子均为自旋挫折的双重态基态，其双重态—四重态能隙分别为−0.14 kcal/mol和−0.06 kcal/mol。

2025年，赵达慧等[88]报道了一种以苯并三噻吩为中心的高自旋四重态基态三自由基94(图24)。合成方面，通过Sonogashira偶联引入醛基和炔基来构建功能骨架。采用保护醛基、环化、去保护的策略合成了三醛基关键中间体94-c。最后经亲核取代、傅—克环化和氧化脱氢得到三蒽基保护的高活性三自由基分子92，其会发生快速的环二聚反应，生成稳定的σ-二聚体93。将蒽基取代基换成体积更大的2，4，6-三异丙基苯以增强空间位阻效应，成功抑制了二聚反应，获得空气中可稳定存在的三自由基94，其在溶液中的半衰期达到191小时。这一合成策略凸显了通过空间位阻调控实现碳基高自旋体系持久化的关键思路。磁性方面，分子94展现出典型的铁磁耦合特征。连续波与脉冲EPR均验证了其四重态(S=3/2)基态，零场分裂参数|D|高达115 MHz，显示出良好的自旋可寻址性。SQUID磁化率测量进一步揭示了三自旋之间的强铁磁耦合，拟合的双重态—四重态能隙约0.41 kcal/mol。此外，文中对其自旋弛豫机制与退相干动力学没有进一步讨论。

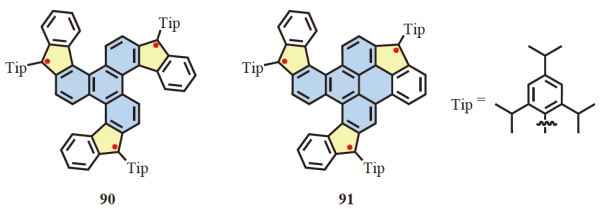


图23 化合物90和91的结构

Fig.23 Structures of Compounds 90 and 91

2.3.2 大环类碳基量子磁体

环状自由基类化合物因其潜在的整体芳香性而备受关注。吴继善等[89]合成了一系列大环多自由基化合物，并系统地研究了它们的整体芳香性和电子性质。一些具有偶数个成对电子的芳香性和反芳香性分子被发现表现出开壳双自由基特性，甚至多自由基性质。主要驱动力之一是它们在开壳双自由基/多自由基形式下获得了更多的芳香稳定能。未来值得关注的是这些大环状碳基磁性的量子相干性质(自旋弛豫时间和退相干时间)及分子结构的调控。

2016年，吴继善等[90]报道了两种全稠合咔唑大环化合物95和96(图25)。实验和理论计算表明其均为单线态基态且表现出不同程度的多自由基特性。2017年，同一团队[91]通过不同连接策略合成了两类不同尺寸的环状分子97和98(图25)。前者由二溴单体经Yamamoto

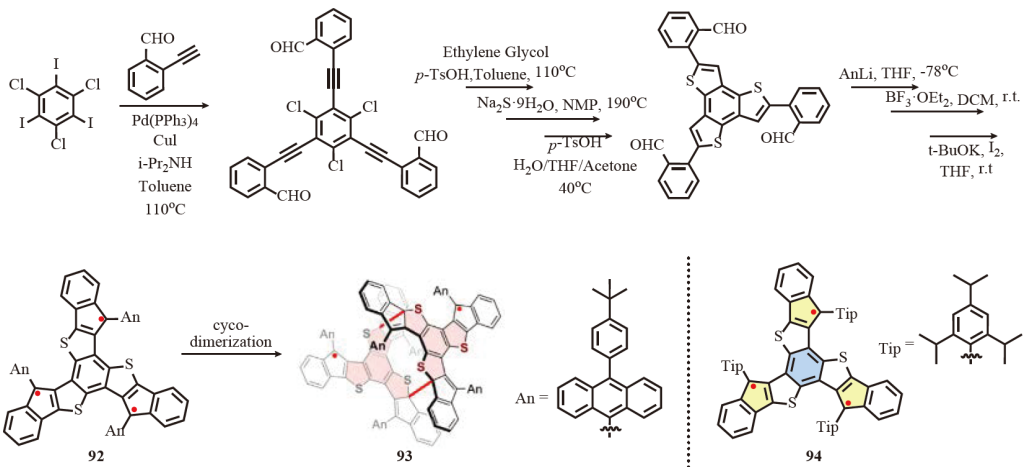


图24 化合物94的合成

Fig.24 Synthesis of Compound 94

偶联,再经还原脱除甲氧基团制得;后者则通过Stille偶联及后续还原反应合成。EPR与SQUID数据表明这些大环均表现出中等的多自由基特性。该工作系统探讨了环的几何结构与共轭模式如何影响其自由基特性,为未来设计性质可调的稳定多自由基化合物提供了指导。2018年,吴继善等[92]报道了两个具有环烯嵌套型(annulene-within-an-annulene)结构的π共轭分子99与100(图25),二者均表现出中等多自由基特性和整体芳香性。感应电流密度各向异性图(Anisotropy of the Induced Current Density, ACID)与约束密度泛函理论计算(Constrained Density Functional Theory, CDFT)表明,其内、外环分别在单重态下遵循休克尔规则,在三重态下遵循贝尔德规则。具体而言,99的内外环在基态均为三重态,耦合后表现为净单重态基态(S=0);而100则具有一个外层三重态环烯和一个内层单重态环烯,因而产生净三重态基态(S=1)。两者的基态性质均通过变温EPR和SQUID实验得到了验证。2018年,吴继善团队[93]报道了一个环戊并四菲烯大环化合物101(图25)。该化合物具有较强的自由基特性(未成对电子数N_U=3.52)和较小的单重态—三重态能隙(SQUID测得$\Delta E_{S\text{-}T}$=−2.8 kcal/mol)。需要指出的是,上述报道均未表征自旋动力学性质。

2025年,赵达慧团队[94]报道了一对三角形耦合的三自由基102与103(图26)。通过不同的连接方式调控分子的几何构象,从而改变π-共轭骨架来增强自旋耦合。102因环张力与姜—泰勒畸变(Jahn-Teller Distortion)而呈现等腰三角形的自旋耦合模式。103引入了丁二炔桥,缓解了环张力并提升了对称性,使三自旋之间的耦合更接近理想的等边三角形模型,从而展现出典型的分子自旋挫折效应。EPR与SQUID测量均证实两者的双重态基态,并揭示了温度依赖的自旋挫折行为。在50 K下,分子102的自旋—晶格弛豫时间T_1为1.15 s,相干时间T_m为5.75 μs。分子103在10 K下的自旋—晶格弛豫时间T_1为45.2 μs,相干时间T_m为3.69 μs。整体而言,该工作展示了通过π-共轭大环设计实现分子层面的自旋挫折,为探索多自旋能级碳基分子磁体中的量子自旋液体与多重简并态提供了重要范例。

2.3.3　含七元环碳基量子磁体

2018年,池春彦团队[95]报道了两种稳定的二蒽并-*s*-茚并环己烯异构衍生物104和105(图27)。两者均呈现开壳双自由基性质,且其双自由基特性的强度可通过稠合方式(拓扑异构)与取代基(电子效应)进行调控。此外,两种异构体均保留了蒽单元的芳香性与*s*-茚并环己烯单元的反芳香性。2019年,刘俊治、冯新亮等[96]报道了一种含两对嵌入五—七元环的纳米石墨烯分子106(图27)。该分子具有开壳单重态基态(自由基指数高达0.92,半衰期约2 h),其单重态—三重态能隙经SQUID测量为$\Delta E_{S\text{-}T}$=−2.15 kcal/mol。同年,Yasuda等[97]报道了一个具有平面双庚烯核心的单线态双自由基107(图27),空气中半衰期约3天,SQUID测得该体系的单重态—三重态能隙$\Delta E_{S\text{-}T}$为−2.15 kcal/mol。2022年,Yasuda等[98]合成并表征了一种茚的非交替异构体108(图27),其基

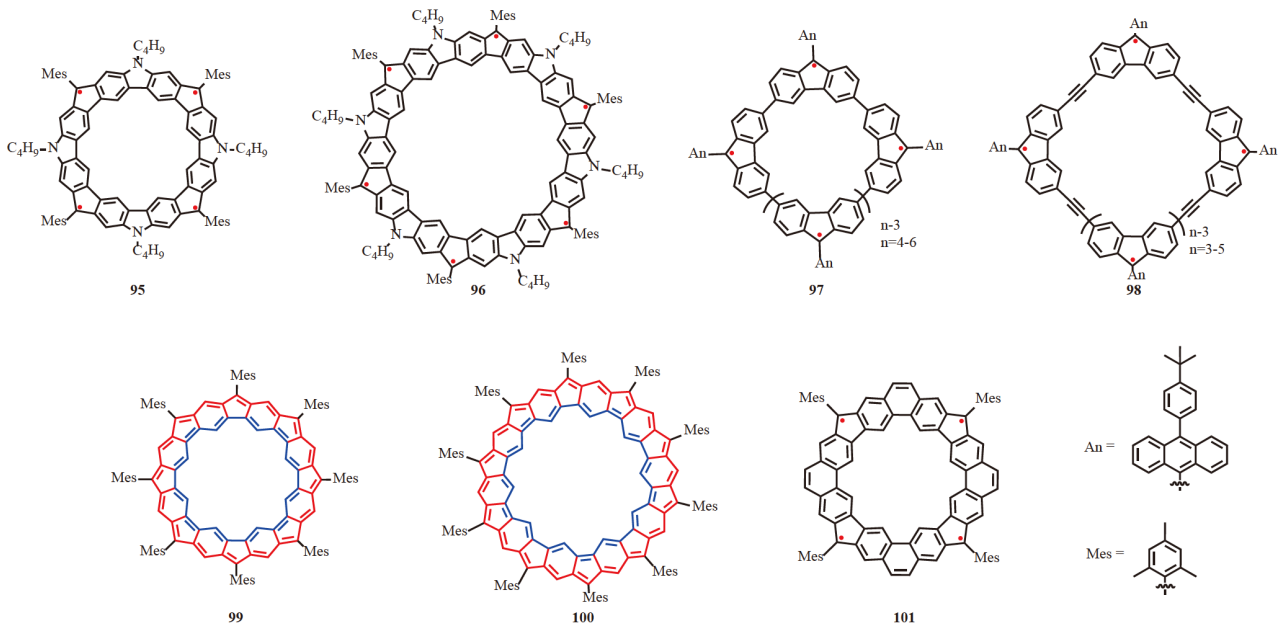


图25　代表性碳基大环类量子磁体

Fig.25　Representative Carbon-based Macrocyclic Quantum Magnets

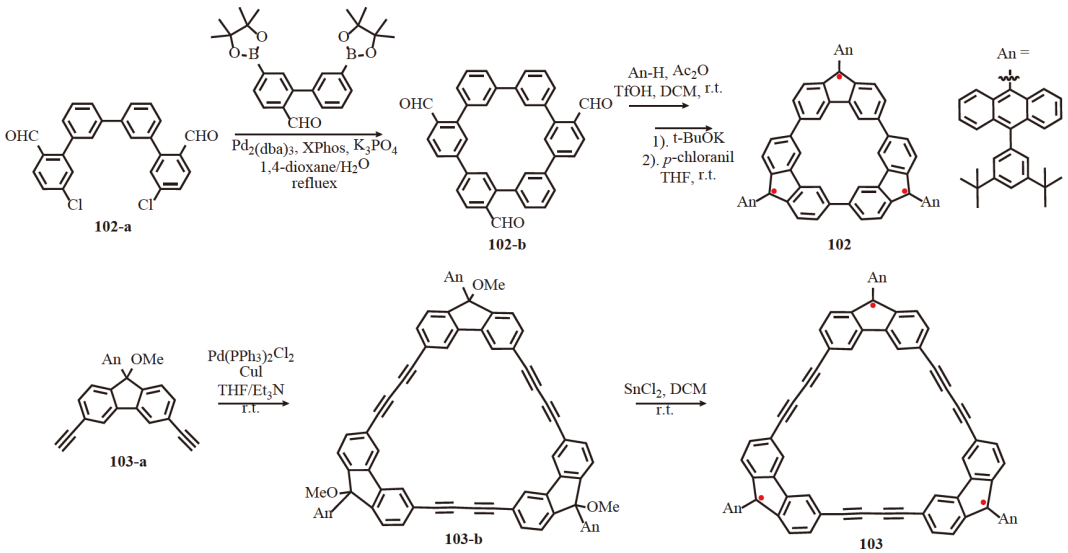


图26 化合物102和103的合成

Fig.26 Synthesis of Compounds 102 and 103

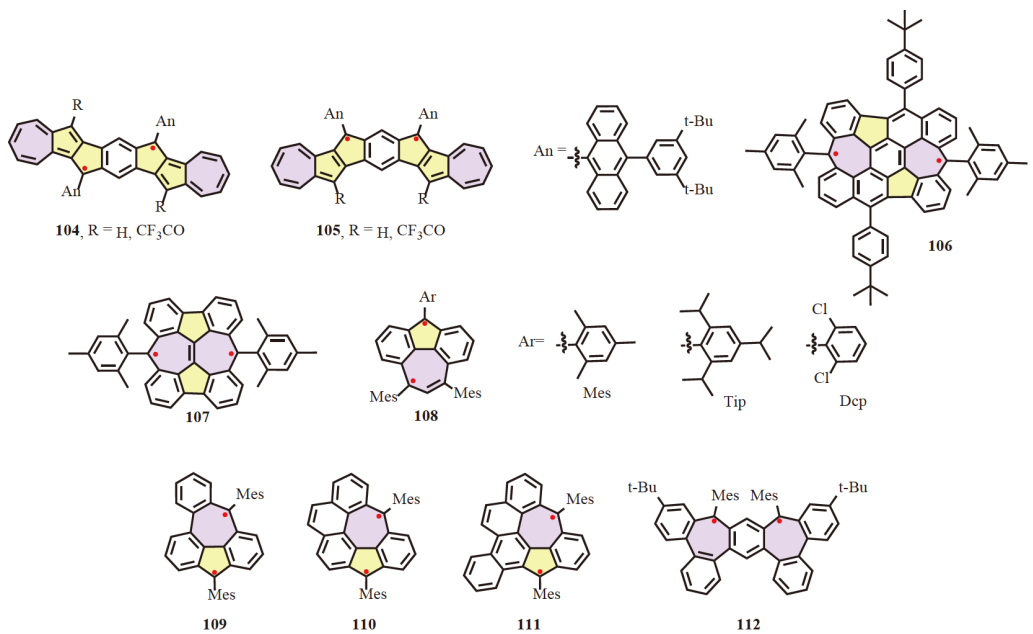


图27 含七元环的非交替量子磁体

Fig.27 Non-alternant Quantum Magnets Containing Seven-membered Rings

态为单重态,具有较弱开壳特征(y_0=0.23)和较小的单重态—三重态能隙($\Delta E_{S\text{-}T}$=−0.90 kcal/mol)。研究发现,通过改变外围芳基可有效调控该能隙。例如,将三异丙基苯基(Tip)替换为二氯苯基(Dcp)时,$\Delta E_{S\text{-}T}$显著增大至约−4.6 kcal/mol。这可能是由于Dcp基团的吸电子诱导效应稳定了单重态的极化电荷,促进了电子配对,但具体机制仍需进一步研究。2022年,冯新亮等[99]合成了三种基于环庚并芴骨架的非交替多环芳烃109~111(图27)。变温EPR结果表明,其均具有单重态基态,且其单重态—三重态能隙极小,并随骨架增大而递减(从109的−0.04 kcal/mol降至111的约−0.002 kcal/mol)。这一趋势可归因于分子尺寸扩大导致的自旋离域增强,从而减弱了未配对电子波函数的重叠,降低了反铁磁交换耦合强度。2022年,Shintani等[100]报道了一个双二苯并[3,4:5,6]环庚并[1,2-a:2,1-d]苯分子112(图27)。EPR实验和理论计算证实其基态为三重态,该分子的半衰期约为15分钟。

2021年,刘俊治等[101]合成了具有独特7-5-7环排布的分子113(图28上),通过实验和理论计算确认了其基态为闭壳性质。在此基础上,2025年,该团队[102]通过拓扑异构化设计(仅改变七元环上苯环的稠合模式),成功地将体系基态从闭壳态“切换”为三线态,得到分子114

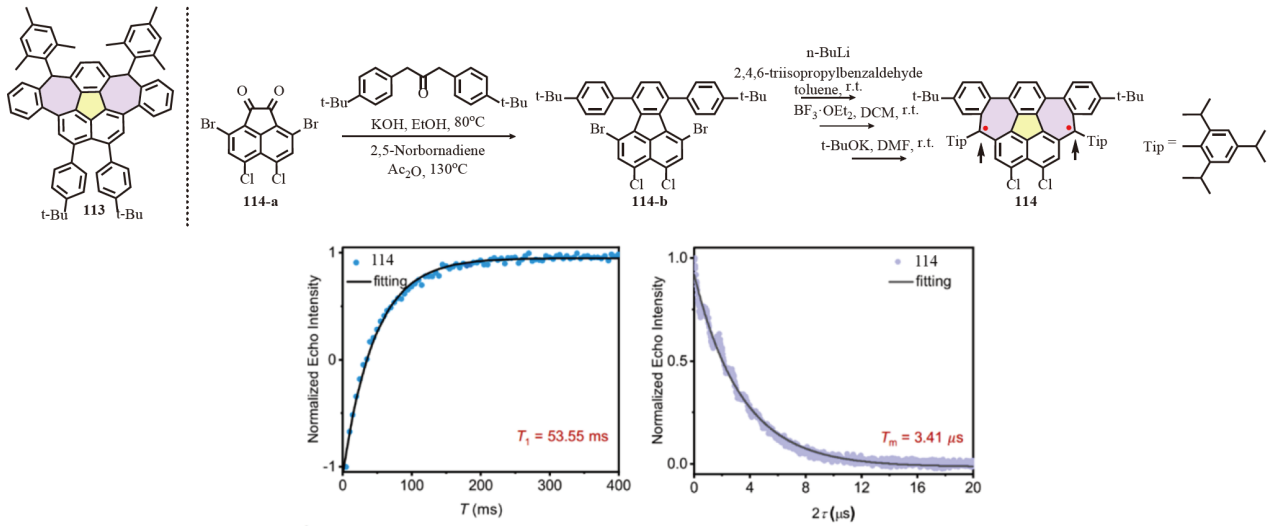


图28　化合物113的结构式与化合物114的合成（上）；化合物114的自旋弛豫时间（T_1）与相干时间（T_m）[102]（下）

Fig.28　Structure of Compound 113 and Synthesis of Compound 114 (Top); B. Spin-lattice Relaxation Time (T_1) and Spin Coherence Time (T_m) of Compound 114[102] (Bottom)

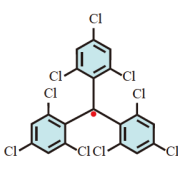
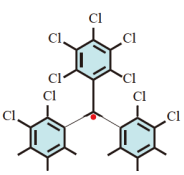
（图28上）。这一从“无磁”到“有磁”的精准调控，体现了分子拓扑作为强大“旋钮”调控碳基量子磁体本征磁性的能力，为分子设计层面的基态定制提供了宝贵案例。合成方面，起始原料依次经历羟醛缩合与狄尔斯—阿尔德反应（Diels-Alder Reaction），拓展为核心骨架。再通过锂—卤交换生成有机锂试剂，进而与醛进行亲核加成得到二醇。随后，二醇在三氟化硼乙醚催化下发生傅—克环化，形成二氢前体。最终，在叔丁醇钾的N，N-二甲基甲酰胺（Dimethylformamide，DMF）溶液中脱氢氧化得到目标分子114。理论计算与EPR实验证实其基态为三重态。其半衰期长达101天，显示出卓越的环境稳定性。在量子相干性方面，其在10 K下表现出优异的自旋动力学性质（图28下），自旋弛豫时间（T_1）与相干时间（T_m）分别高达53.55 ms和3.41 μs。

3　总结与展望

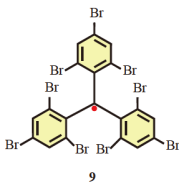
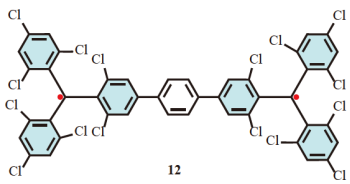
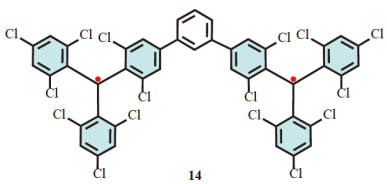
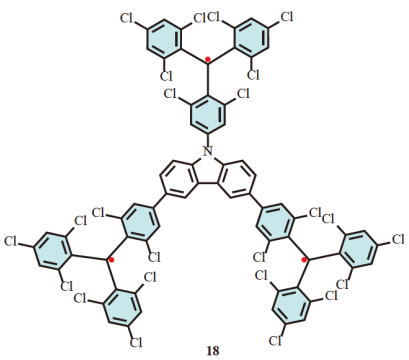
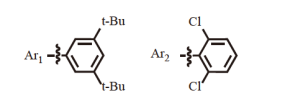
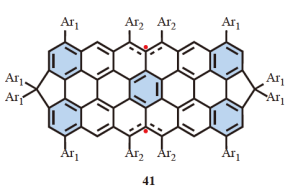
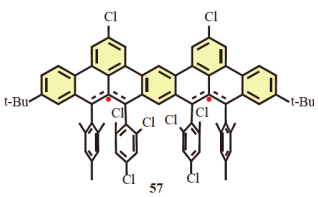
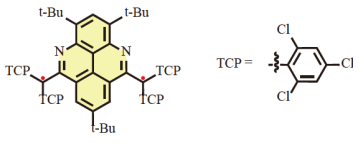
近年来，碳基量子磁体在溶液合成方面取得突破性进展，在量子相干调控方面展现出前所未有的潜力。研究表明，多种调控手段包括用氯原子或者氘原子修饰、改变拓扑融合模式、引入非交替结构、拓展π共轭骨架以及杂原子掺杂等，能够在分子设计层面调控碳基量子磁体的磁性行为和量子相干性质。一些分子能够在特定环境下保持较长的自旋寿命和相干时间（表1），为量子比特的稳定初始化与操控提供了可能。目前为止，自旋弛豫时间（T_1）最长为1.15 s，由分子102在50 K的氘代甲苯中测得；自旋退相干时间（T_m）最长为290 μs，是借助脉冲驱动解耦技术，分子81在80 K的二硫化碳中测得。需要指出的是，T_1与T_m的测量结果对实验条件高度敏感，受温度、溶剂环境、拉莫尔频率、自旋浓度以及脉冲

表1　碳基量子磁体自旋弛豫时间（T_1）与自旋退相干时间（T_m）汇总

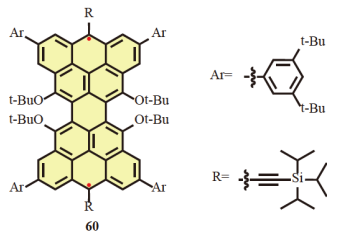
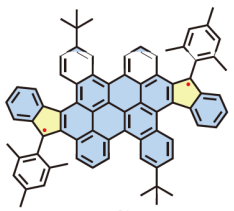
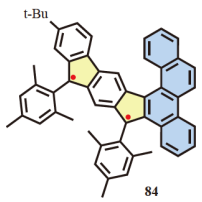
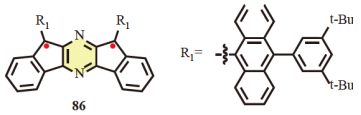
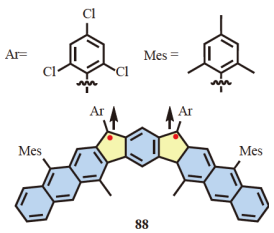
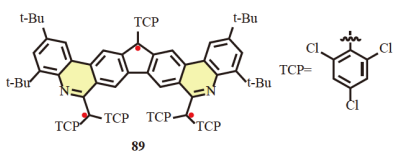
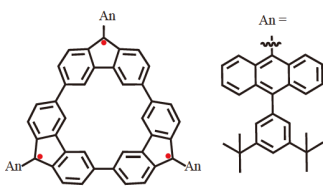
Table 1　Summary of Spin-lattice Relaxation Time (T_1) and Spin Coherence Time (T_m) for Carbon-based Radicals

分子式及编号	温度（K）	样品状态	T_1(μs)	T_m(μs)
 1	298	0.2 wt%掺杂于PMMA*中	3.74	0.23
	60	氘代甲苯	/	13.30
	298	粉末	/	1.17
	298	柔性薄膜	35.60	1.08

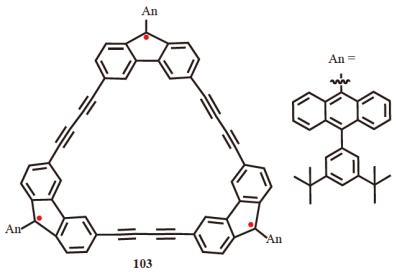
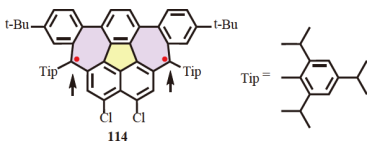
(续表)

分子式及编号	温度(K)	样品状态	$T_1(\mu s)$	$T_m(\mu s)$
 9	40	氘代甲苯	>100.00	21.10
 12	298	0.05 wt%掺杂于PMMA*中	3.09	0.36
 14	80	氘代甲苯	497.00	5.90
 18	298	0.2 wt%掺杂于PMMA*中	4.73	0.40
  41	70	氘代甲苯	16 700.00	0.85
 57	70	氘代甲苯	3 260.00	0.93
 59	50	氘代甲苯	1 430.00	0.75

(续表)

分子式及编号	温度(K)	样品状态	$T_1(\mu s)$	$T_m(\mu s)$
 **60**	100	氘代甲苯	96.00	0.80
 **81**	5	晶体粉末	100.00	0.300
	5	二硫化碳	1 000 000.00	/
	80	二硫化碳	/	290.00
	298	二硫化碳	/	2
 **84**	298	氘代邻三联苯	1 000.00	/
	200	氘代邻三联苯	/	38.00
 **86**	100	甲苯	4 300.00	3.00
 **88**	70	甲苯	5 000.00	1.90
 **89**	50	氘代甲苯	1 760.00	1.78
 **102**	50	氘代甲苯	1 150 000.00	5.75

(续表)

分子式及编号	温度(K)	样品状态	$T_1(\mu s)$	$T_m(\mu s)$
	10	氘代甲苯	45.20	3.69
	10	氘代甲苯	53 550.00	3.41

* PMMA为聚甲基丙烯酸甲酯(poly(methyl methacrylate))。

序列参数等多种因素的显著影响。然而,文献中所报道的各分子测试条件差异较大,使得不同体系之间的结果难以进行严格意义上的直接比较。尽管如此,在某种程度上,这些结果仍为理解碳基量子磁体自旋相干性质的调控规律提供了有价值的参考。

未来有以下几个方面需要重点关注:

(1)目前还未建立系统的构效关系网络去揭示分子结构对自旋弛豫、自旋退相干性质和机制的影响。在这些方面,以往对自由基性质的探索留下了一批宝贵的构效关系分子模板。未来可以重新从量子相关性质角度出发,用上述模板系统考量各种调控手段的影响,从而实现分子尺度上对碳基量子磁体量子相干性质的精准调控。

(2)人工合成多自由基拓展至多自旋体系,是通过化学途径实现量子拓展性,并保持原子级均一性的重要方法。但目前的多自旋体系往往是反铁磁耦合,如果可以在更多自由基铁磁耦合的条件下实现量子拓展性,则是化学合成与量子信息的交叉典范,从而可以构筑Bell态[103]、GHZ态或W态,甚至更高维度的希尔伯特空间(Hilbert Space)的量子体系[104],进而展示分子量子体系的多种量子算法。

(3)虽然目前的碳基自由基分子可以在室温下实现较好的量子相干性,但其自旋极化度在有限的磁场和室温下都远未达到量子信息的应用条件,从而无法实现量子初始化条件。因此发展超越玻耳兹曼分布的自旋极化方法是进一步发挥碳基自由基体系量子信息实用化的必然需求。值得注意的是,目前量子信息体系常用的多种自旋初始化方法,包括光初始化或手性诱导自旋极化等,都高度依赖强旋轨耦合,而碳基自由基在这方面具有天生劣势,如果可以通过自旋杂化,或在碳基自由基分子中引入重元素,也许可以兼顾长相干性和激发态的轨道角动量优势。

(4)还应清晰地认识到,目前碳基自由基的量子相干行为都是基于大量系综的平均统计结果,这种量子行为可以有两种解释,即每个自由基都具有相同的量子叠加态行为,或大量系综中的分子各自具有不同的经典行为,其平均后的统计行为表观为宏观量子相干特征。特别是量子信息要求对单一量子比特进行相干读写,因此无论从物理本质还是从量子信息实用化的角度,都要求人们能够对单一量子比特进行操控并读出。单光子技术在化学和生命科学中已经发展得较为成熟,以金刚石色心为代表的体系也可以很好地通过单光子技术读出单自旋态。这就为碳基自由基的发展提出了要求,我们应该发展发光自由基分子体系,以便开展光探测磁共振技术,从而对单一碳自由基的量子信息进行读写。目前已经有一些工作[105-109]在这方面开展了有益的探索。

展望未来,挑战与机遇并存,随着合成化学与量子材料科学的进一步融合[110],我们相信碳基量子磁体将为实现室温量子信息处理和新型量子技术开辟广阔前景。

参 考 文 献

[1] Heinrich AJ, Oliver WD, Vandersypen LMK, et al. Quantum-coherent nanoscience. Nature Nanotechnology, 2021, 16(12): 1318—1329.

[2] DiVincenzo DP. The physical implementation of quantum computation. Fortschritte der Physik, 2000, 48(9/10/11): 771—783.

[3] Graham MJ,Zadrozny JM,Fataftah MS,et al. Forging solid-state qubit design principles in a molecular furnace. Chemistry of Materials,2017,29(5):1885—1897.

[4] Harvey SM,Wasielewski MR. Photogenerated spin-correlated radical pairs:From photosynthetic energy transduction to quantum information science. Journal of the American Chemical Society,2021,143(38):15508—15529.

[5] Abe M. Diradicals. Chemical Reviews,2013,113(9):7011—7088.

[6] Chen ZX,Li Y,Huang F. Persistent and stable organic radicals:Design,synthesis,and applications. Chem,2021,7(2):288—332.

[7] 王烨欣,刘正,周珅,等. 磁性分子的量子相干操控. 科学通报,2023,68(17):2174—2183.
Wang YX,Liu Z,Zhou S,et al. Quantum coherent manipulation of magnetic molecules. Chinese Science Bulletin,2023,68(17):2174—2183. (in Chinese)

[8] Wasielewski MR,Forbes MDE,Frank NL,et al. Exploiting chemistry and molecular systems for quantum information science. Nature Reviews Chemistry,2020,4(9):490—504.

[9] Datta SN,Pal AK,Panda A. Design of magnetic organic molecules and organic magnets:Experiment,theory and computation with application and recent advances. Chemical Physics Impact,2023,7:100379.

[10] Pozo I,Bogani L. A perspective on radicaloid conjugated polycyclic hydrocarbons. Trends in Chemistry,2024,6(10):581—595.

[11] Zhou AM,Sun ZC,Sun L. Stable organic radical qubits and their applications in quantum information science. Innovation,2024,5(5):100662.

[12] Krylov AI. Triradicals. The Journal of Physical Chemistry A,2005,109(47):10638—10645.

[13] Amdur MJ,Mullin KR,Waters MJ,et al. Chemical control of spin-lattice relaxation to discover a room temperature molecular qubit. Chemical Science,2022,13(23):7034—7045.

[14] Goldfarb D,Stoll S. EPR spectroscopy:Fundamentals and methods. Hoboken:John Wiley & Sons,2018:175—192.

[15] Eaton SS,Eaton GR. Relaxation times of organic radicals and transition metal ions. Distance Measurements in Biological Systems by EPR. Boston,MA:Springer US,2002:29—154.

[16] Biller JR,McPeak JE,Eaton SS,et al. Measurement of T1e,T1N,T1HE,T2e,and T2HE by pulse EPR at X-band for nitroxides at concentrations relevant to solution DNP. Applied Magnetic Resonance,2018,49(11):1235—1251.

[17] Song ST,Su J,Telychko M,et al. On-surface synthesis of graphene nanostructures with π-magnetism. Chemical Society Reviews,2021,50(5):3238—3262.

[18] Gomberg M. An instance of trivalent carbon:Triphenylmethyl. Journal of the American Chemical Society,1900,22(11):757—771.

[19] Ai X,Evans EW,Dong SZ,et al. Efficient radical-based light-emitting diodes with doublet emission. Nature,2018,563(7732):536—540.

[20] Dai YZ,Dong BW,Kao Y,et al. Chemical modification toward long spin lifetimes in organic conjugated radicals. ChemPhysChem,2018,19(22):2972—2977.

[21] Zhang YS,Fan YF,Tao XQ,et al. Potential molecular qubits with long coherence time constructed using bromo-substituted trityl radicals. Journal of Materials Chemistry C,2024,12(14):5150—5156.

[22] Abdurahman A,Wang JM,Zhao YH,et al. A highly stable organic luminescent diradical. Angewandte Chemie International Edition,2023,62(15):e202300772.

[23] Zhu ZH,Kuang ZY,Shen L,et al. Dual channel emissions of kasha and anti-kasha from a single radical molecule. Angewandte Chemie International Edition,2024,63(42):e202410552.

[24] Chen SY,Zhu ZH,Zhou LP,et al. A room-temperature diradical-based high-spin qubit. The Journal of Physical Chemistry Letters,2025,16(36):9401—9407.

[25] Kopp SM,Nakamura S,Phelan BT,et al. Luminescent organic triplet diradicals as optically addressable molecular qubits. Journal of the American Chemical Society,2024,146(40):27935—27945.

[26] Gorgon S,Lv K,Grüne J,et al. Reversible spin-optical interface in luminescent organic radicals. Nature,2023,620(7974):538—544.

[27] Wang SJ,Wang X,Zhu ZH,et al. High-spin emission and giant magnetoluminescence from a luminescent organic triradical. CCS Chemistry,2026,8(5):2523—2532.

[28] Trinquier G,David G,Malrieu JP. Qualitative views on the polyradical character of long acenes. The Journal of Physical Chemistry A,2018,122(34):6926—6933.

[29] Payne MM,Parkin SR,Anthony JE. Functionalized higher acenes:Hexacene and heptacene. Journal of the American Chemical Society,2005,127(22):8028—8029.

[30] Chun D,Cheng Y,Wudl F. The most stable and fully characterized functionalized heptacene. Angewandte Chemie International Edition,2008,47(44):8380—8385.

[31] Kaur I,Stein NN,Kopreski RP,et al. Exploiting substituent effects for the synthesis of a photooxidatively resistant heptacene derivative. Journal of the American Chemical Society,2009,131(10):3424—3425.

[32] Qu HM,Chi CY. A stable heptacene derivative substituted with electron-deficient trifluoromethylphenyl and triisopropylsilylethynyl groups. Organic Letters,2010,12(15):3360—3363.

[33] Kaur I,Jazdzyk M,Stein NN,et al. Design,synthesis,and characterization of a persistent nonacene derivative. Journal of the American Chemical Society,2010,132(4):1261—1263.

[34] Purushothaman B,Bruzek M,Parkin SR,et al. Synthesis and structural characterization of crystalline nonacenes. Angewandte Chemie International Edition,2011,50(31):7013—7017.

[35] Dong SQ,Herng TS,Gopalakrishna TY,et al. Extended bis(benzothia)quinodimethanes and their dications:From singlet diradicaloids to isoelectronic structures of long acenes. Angewandte Chemie International Edition,2016,55(32):9316—9320.

[36] Dong SQ,Gopalakrishna TY,Han Y,et al. Extended bis(anthraoxa)quinodimethanes with nine and ten consecutively fused six-membered rings:Neutral diradicaloids and charged diradical dianions/dications. Journal of the American Chemical Society,2019,141(1):62—66.

[37] Doehnert D,Koutecky J. Occupation numbers of natural orbitals as a criterion for biradical character. Different kinds of biradicals. Journal of the American Chemical Society,1980,102(6):1789—1796.

[38] Li JL,Zhang K,Zhang XJ,et al. *Meso*-substituted bisanthenes as soluble and stable near-infrared dyes. The Journal of Organic Chemistry,2010,75(3):856—863.

[39] Konishi A,Hirao Y,Nakano M,et al. Synthesis and characterization

of teranthene:A singlet biradical polycyclic aromatic hydrocarbon having kekulé structures. Journal of the American Chemical Society, 2010,132(32):11021—11023.

[40] Konishi A,Hirao Y,Matsumoto K,et al. Synthesis and characterization of quarteranthene:Elucidating the characteristics of the edge state of graphene nanoribbons at the molecular level. Journal of the American Chemical Society,2013,135(4):1430—1437.

[41] Ajayakumar MR,Fu YB,Ma J,et al. Toward full zigzag-edged nanographenes:Peri-tetracene and its corresponding circumanthracene. Journal of the American Chemical Society,2018,140(20):6240—6244.

[42] Ni Y,Gopalakrishna TY,Phan H,et al. A peri-tetracene diradicaloid: Synthesis and properties. Angewandte Chemie International Edition, 2018,57(31):9697—9701.

[43] Shen JJ,Han Y,Dong SQ,et al. A stable [4,3] peri-acene diradicaloid:Synthesis,structure,and electronic properties. Angewandte Chemie International Edition,2021,60(9):4464—4469.

[44] Ajayakumar MR,Ma J,Lucotti A,et al. Persistent peri-heptacene: Synthesis and *in situ* characterization. Angewandte Chemie International Edition,2021,60(25):13853—13858.

[45] Zhang XJ,Li JL,Qu HM,et al. Fused bispentacenequinone and its unexpected Michael addition. Organic Letters,2010,12(17):3946—3949.

[46] Zöphel L,Berger R,Gao P,et al. Toward the peri-pentacene framework. Chemistry–A European Journal,2013,19(52):17821—17826.

[47] Zou Y,Jiao LY,Han Y,et al. *Peri*-pentacene and *Peri*-hexacene diradicaloids. Journal of the American Chemical Society,2024,146(40):27293—27298.

[48] Zeng WD,Phan H,Herng TS,et al. Rylene ribbons with unusual diradical character. Chem,2017,2(1):81—92.

[49] Zhang JJ,Fang XJ,Niu WW,et al. A stable open-shell peri-hexacene with remarkable diradical character. Nature Communications,2025,16:186.

[50] Gu YW,Wu XJ,Gopalakrishna TY,et al. Graphene-like molecules with four zigzag edges. Angewandte Chemie International Edition, 2018,57(22):6541—6545.

[51] Gu YW,Tullimilli YG,Feng JQ,et al. *Peri*-acenoacenes. Chemical Communications,2019,55(39):5567—5570.

[52] Jousselin-Oba T,Mamada M,Marrot J,et al. Excellent semiconductors based on tetracenotetracene and pentacenopentacene:From stable closed-shell to singlet open-shell. Journal of the American Chemical Society,2019,141(23):9373—9381.

[53] Sun Z,Huang KW,Wu JS. Soluble and stable heptazethrenebis(dicarboximide) with a singlet open-shell ground state. Journal of the American Chemical Society,2011,133(31):11896—11899.

[54] Li Y,Heng WK,Lee BS,et al. Kinetically blocked stable heptazethrene and octazethrene:Closed-shell or open-shell in the ground state? Journal of the American Chemical Society,2012,134(36):14913—14922.

[55] Huang R,Phan H,Herng TS,et al. Higher order π-conjugated polycyclic hydrocarbons with open-shell singlet ground state:Nonazethrene versus nonacene. Journal of the American Chemical Society,2016,138(32):10323—10330.

[56] Sun Z,Lee S,Park KH,et al. Dibenzoheptazethrene isomers with different biradical characters:An exercise of clar's aromatic sextet rule in singlet biradicaloids. Journal of the American Chemical Society,2013,135(48):18229—18236.

[57] Sun Z,Zheng B,Hu P,et al. Highly twisted 1,2:8,9-dibenzozethrenes:Synthesis,ground state,and physical properties. ChemPlusChem,2014,79(11):1549—1553.

[58] Yadav P,Das S,Phan H,et al. Kinetically blocked stable 5,6:12,13-dibenzozethrene:A laterally π-extended zethrene with enhanced diradical character. Organic Letters,2016,18(12):2886—2889.

[59] Zeng WD,Sun Z,Herng TS,et al. Super-heptazethrene. Angewandte Chemie International Edition,2016,55(30):8615—8619.

[60] Zeng WD,Gopalakrishna TY,Phan H,et al. Superoctazethrene:An open-shell graphene-like molecule possessing large diradical character but still with reasonable stability. Journal of the American Chemical Society,2018,140(43):14054—14058.

[61] Li Y,Huang KW,Sun Z,et al. A kinetically blocked 1,14:11,12-dibenzopentacene:A persistent triplet diradical of a non-Kekulé polycyclic benzenoid hydrocarbon. Chemical Science,2014,5(5):1908—1914.

[62] Ravat P,Šolomek T,Rickhaus M,et al. Cethrene:A helically chiral biradicaloid isomer of heptazethrene. Angewandte Chemie International Edition,2016,55(3):1183—1186.

[63] Sahara K,Abe M,Zipse H,et al. Duality of reactivity of a biradicaloid compound with an *o*-quinodimethane scaffold. Journal of the American Chemical Society,2020,142(11):5408—5418.

[64] Wang L,Niu WW,Tian D,et al. Stable mono-radical and triplet diradicals based on allylic radical-embedded all-benzenoid polycyclic hydrocarbons. Angewandte Chemie International Edition,2025,64(3):e202415746.

[65] Arikawa S,Shimizu A,Shiomi D,et al. Synthesis and isolation of a kinetically stabilized crystalline triangulene. Journal of the American Chemical Society,2021,143(46):19599—19605.

[66] Zhu ZQ,Zhang D,Xiao TT,et al. Rational design of an air-stable, high-spin diradical with diazapyrene. Angewandte Chemie International Edition,2023,62(49):e202314900.

[67] Jiao TY,Wu CH,Zhang YS,et al. Solution-phase synthesis of Clar's goblet and elucidation of its spin properties. Nature Chemistry,2025, 17(6):924—932.

[68] Chase DT,Rose BD,McClintock SP,et al. Indeno [1,2-b] fluorenes: Fully conjugated antiaromatic analogues of acenes. Angewandte Chemie International Edition,2011,50(5):1127—1130.

[69] Shimizu A,Tobe Y. Indeno [2,1-a] fluorene:An air-stable orthoquinodimethane derivative. Angewandte Chemie International Edition,2011,50(30):6906—6910.

[70] Guo JX,Tian XY,Wang Y,et al. Progress of indeno-type organic diradicaloids. Chemical Research in Chinese Universities,2023,39(2):161—169.

[71] Dressler JJ,Cárdenas Valdivia A,Kishi R,et al. Diindenoanthracene diradicaloids enable rational,incremental tuning of their singlet-triplet energy gaps. Chem,2020,6(6):1353—1368.

[72] Hayashi H,Barker JE,Cárdenas Valdivia A,et al. Monoradicals and diradicals of dibenzofluoreno [3,2-b] fluorene isomers:Mechanisms of electronic delocalization. Journal of the American Chemical Society,2020,142(48):20444—20455.

[73] Huang B,Wang GL,Hong QY,et al. A persistent open-shell*m*-QDM-

type diindenoanthracene diradicaloid with a large diradical character. Journal of the American Chemical Society,2025,147(45):42133—42142.

[74] Guo JX,Yang Y,Dou CD,et al. Boron-containing organic diradicaloids:Dynamically modulating singlet diradical character by lewis acid–base coordination. Journal of the American Chemical Society,2021,143(43):18272—18279.

[75] Tian XY,Guo JX,Sun WT,et al. Tuning diradical properties of boron-containing π-systems by structural isomerism. Chemistry–A European Journal,2022,28(17):e202200045.

[76] Dressler JJ,Teraoka M,Espejo GL,et al. Thiophene and its sulfur inhibit indenoindenodibenzothiophene diradicals from low-energy lying thermal triplets. Nature Chemistry,2018,10(11):1134—1140.

[77] Barker JE,Price TW,Karas LJ,et al. A Tale of Two Isomers:Enhanced Antiaromaticity/Diradical Character versus Deleterious Ring-Opening of Benzofuran-fused s-Indacenes and Dicyclopenta[b,g]naphthalenes. Angewandte Chemie International Edition,2021,60(41):22385—22392.

[78] Lu RQ,Wu S,Yang LL,et al. Stable diindeno-fused corannulene regioisomers with open-shell singlet ground states and large diradical characters. Angewandte Chemie International Edition,2019,58(23):7600—7605.

[79] Chen Q,Baumgarten M,Wagner M,et al. Dicyclopentaannelated hexaperi-hexabenzocoronenes with a singlet biradical ground state. Angewandte Chemie International Edition,2021,60(20):11300—11304.

[80] Ma J,Liu JZ,Baumgarten M,et al. A stable saddle-shaped polycyclic hydrocarbon with an open-shell singlet ground state. Angewandte Chemie International Edition,2017,56(12):3280—3284.

[81] Lombardi F,Lodi A,Ma J,et al. Quantum units from the topological engineering of molecular graphenoids. Science,2019,366(6469):1107—1110.

[82] Ma J,Zhang K,Schellhammer KS,et al. Wave-shaped polycyclic hydrocarbons with controlled aromaticity. Chemical Science,2019,10(14):4025—4031.

[83] Lombardi F,Ma J,Alexandropoulos DI,et al. Synthetic tuning of the quantum properties of open-shell radicaloids. Chem,2021,7(5):1363—1378.

[84] Wang ZY,Dai YZ,Ding L,et al. A stable triplet-ground-state conjugated diradical based on a diindenopyrazine skeleton. Angewandte Chemie International Edition,2021,60(9):4594—4598.

[85] Jiang Q,Wang L,Wei HP,et al. A kinetically stabilized dianthraceno[2,3-a:3′,2′-h]-s-indacene:Stable kekulé diradical polycyclic hydrocarbon with triplet ground state. Angewandte Chemie International Edition,2025,64(12):e202422994.

[86] Zhang D,Zhu ZQ,Xiao X,et al. An air-stable carbon-centered triradical with a well-addressable quartet ground state. Journal of the American Chemical Society,2024,146(31):21752—21761.

[87] Borissov A,Chmielewski PJ,Valdivia AC,et al. Triindenotriphenylenes:Spin-frustrated triskelion triradicals with excellent ambient stability. Angewandte Chemie,2024,136(36):e202408510.

[88] Zhang D,Bai XD,Yang X,et al. A stable triindenobenzotrithiophene triradical with equilateral ferromagnetic spin coupling. Angewandte Chemie International Edition,2026,65(6):e23047.

[89] Liu CC,Ni Y,Lu XF,et al. Global aromaticity in macrocyclic polyradicaloids:Hückel's rule or Baird's rule? Accounts of Chemical Research,2019,52(8):2309—2321.

[90] Das S,Herng TS,Zafra JL,et al. Fully fused quinoidal/aromatic carbazole macrocycles with poly-radical characters. Journal of the American Chemical Society,2016,138(24):7782—7790.

[91] Lu XF,Lee S,Hong Y,et al. Fluorenyl based macrocyclic polyradicaloids. Journal of the American Chemical Society,2017,139(37):13173—13183.

[92] Liu CC,Sandoval-Salinas ME,Hong Y,et al. Macrocyclic polyradicaloids with unusual super-ring structure and global aromaticity. Chem,2018,4(7):1586—1595.

[93] Lu XF,Gopalakrishna TY,Phan H,et al. Global aromaticity in macrocyclic cyclopenta-fused tetraphenanthrenylene tetraradicaloid and its charged species. Angewandte Chemie International Edition,2018,57(40):13052—13056.

[94] Zhang D,Zhu ZQ,Xiao X,et al. Frustrated spins in π-conjugated triangular triradicals. CCS Chemistry,2025,7(6):1834—1843.

[95] Jiang Q,Tao T,Phan H,et al. Diazuleno-s-indacene diradicaloids:Syntheses,properties,and local (anti)aromaticity shift from neutral to dicationic state. Angewandte Chemie International Edition,2018,57(51):16737—16741.

[96] Liu JZ,Mishra S,Pignedoli CA,et al. Open-shell nonbenzenoid nanographenes containing two pairs of pentagonal and heptagonal rings. Journal of the American Chemical Society,2019,141(30):12011—12020.

[97] Konishi A,Horii K,Shiomi D,et al. Open-shell and antiaromatic character induced by the highly symmetric geometry of the planar heptalene structure:Synthesis and characterization of a nonalternant isomer of bisanthene. Journal of the American Chemical Society,2019,141(26):10165—10170.

[98] Horii K,Kishi R,Nakano M,et al. Bis-periazulene (cyclohepta[def]fluorene) as a nonalternant isomer of pyrene:Synthesis and characterization of its triaryl derivatives. Journal of the American Chemical Society,2022,144(8):3370—3375.

[99] Wu FP,Ma J,Lombardi F,et al. Benzo-extended cyclohepta[def]fluorene derivatives with very low-lying triplet states. Angewandte Chemie International Edition,2022,61(23):e202202170.

[100] Shimizu A,Morikoshi T,Sugisaki K,et al. Synthesis and isolation of a kekulé hydrocarbon with a triplet ground state. Angewandte Chemie International Edition,2022,61(29):e202205729.

[101] Fei YY,Fu YB,Bai XQ,et al. Defective nanographenes containing seven-five-seven (7–5–7)-membered rings. Journal of the American Chemical Society,2021,143(5):2353—2360.

[102] Zhou WX,Fei YY,Zhang YS,et al. Triplet-ground-state nonalternant nanographene with high stability and long spin lifetimes. Nature Communications,2025,16:1006.

[103] Nakazawa S,Nishida S,Ise T,et al. A synthetic two-spin quantum bit:G-engineered exchange-coupled biradical designed for controlled-NOT gate operations. Angewandte Chemie International Edition,2012,51(39):9860—9864.

[104] Sato K,Nakazawa S,Rahimi R,et al. Molecular electron-spin quantum computers and quantum information processing:Pulse-based electron magnetic resonance spin technology applied to matter spin-qubits. Journal of Materials Chemistry,2009,19(22):3739—3754.

[105] Chowdhury R,Murto P,Panjwani NA,et al. Bright triplet and bright charge-separated singlet excitons in organic diradicals enable optical read-out and writing of spin states. Nature Chemistry,2025,17(9):1410—1417.

[106] Kopp SM,Nakamura S,Poh YR,et al. Optically detected coherent spin control of organic molecular color center qubits. Journal of the American Chemical Society,2025,147(26):22951—22960.

[107] Roggors S,Striegler N,Unden T,et al. Optically detected magnetic resonance on carbene molecular qubits. Journal of the American Chemical Society,2025,147(40):36383—36392.

[108] Feder JS,Soloway BS,Verma S,et al. A fluorescent-protein spin qubit. Nature,2025,645(8079):73—79.

[109] Abrahams G,Štuhec A,Spreng V,et al. Quantum spin resonance in engineered proteins for multimodal sensing. Nature,2026,649(8099):1172—1179.

[110] 蒋尚达,高松,付雪峰. 分子视角下的电子自旋——自旋化学开拓合成化学科学前沿. 中国科学(化学),2024,54(3):277—286.
Jiang SD,Gao S,Fu XF. Electron spin in molecular perspective——Spin chemistry pioneers scientific frontiers in synthetic chemistry. Scientia Sinica(Chimica),2024,54(3):277—286. (in Chinese)

Solution-phase Synthesis and Quantum Coherence Tuning of Carbon-based Quantum Magnets

Zaiwei Zhang[1] Shangda Jiang[2] Xinliang Feng[3] Junzhi Liu[1, 4*]

1. *Department of Chemistry, State Key Laboratory of Synthetic Chemistry, HKU-CAS Joint Laboratory on New Materials and Shanghai-Hong Kong Joint Laboratory on Chemical Synthesis, The University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China*
2. *Institute of Spin Science and Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology; Guangdong-Hong Kong-Macao Joint Laboratory of Optoelectronic and Magnetic Functional Materials; State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, Guangzhou 511442, China*
3. *Max Planck Institute of Microstructure Physics, Halle D-06120, Germany*
4. *Materials Innovation Institute for Life Sciences and Energy (MILES), HKU-SIRI, Shenzhen 518045, China*

Abstract Over the past few decades,significant advances have been achieved in the molecular design and solution phase synthesis of carbon based quantum magnets,leading to a clearer understanding of the intrinsic relationship between magnetic properties and chemical structures. In recent years,driven by the rapid development of quantum information science,carbon based quantum magnets have attracted unprecedented attention as an emerging quantum materials platform because of quantum coherence tuning. In this article,we briefly review the development of solution synthesis of several types of carbon based quantum magnets and highlight representative systematic studies focused on structure–magnetism correlations,aiming to demonstrate their potential relevance for quantum coherence tuning. Particular emphasis is placed on recently reported synthetic strategies for carbon based quantum magnets,as well as their quantum coherence properties,including spin–lattice relaxation time (T_1) and spin coherence time (T_m),providing insights and guidance for the future design of carbon-based quantum magnets.

Keywords carbon-based radicals;solution-phase synthesis;structure-magnetism tuning;quantum coherence tuning

刘俊治 香港大学化学系合成化学全国重点实验室副教授。主要从事拓扑分子碳的精准合成及其在有机电子学中的应用。近年来在*Journal of the American Chemical Society*、*Angewandte Chemie International Edition*、*Nature Communications*等国际期刊发表论文100余篇。曾获香港研究资助局Early Career Award、RSC ChemComm Emerging Investigator、Wiley-VCH Small Rising Star等学术奖项。主持国家自然科学基金青年科学基金项目(B类)。

张再伟 香港大学化学系刘俊治课题组博士研究生。主要研究方向为非交替碳基磁性分子的结构设计与磁性调控。

(责任编辑 贾祖冰 张 强)

* Corresponding Author,Email:juliu@hku.hk