



分子基磁双稳态材料的研究进展

周颖倩, 姚婵莹, 倪兆平, 刘俊良*, 伍思国*, 童明良

中山大学化学学院; 广东省高等学校功能分子工程基础研究卓越中心; 绿色化学与分子工程研究院; 生物无机与合成化学教育部重点实验室, 广州 510006

*通讯作者, E-mail: wusg6@mail.sysu.edu.cn; liujliang5@mail.sysu.edu.cn

收稿日期: 2024-06-21; 接受日期: 2024-07-24; 网络版发表日期: 2024-08-27

国家自然科学基金(编号: 22073115, 22105230, 22131011, 21821003)和中山大学中央高校基本科研业务费专项资金(编号: 24xkjc003)资助项目

摘要 单分子磁体(single-molecule magnets, SMM)和自旋交叉(spin crossover, SCO)材料因其独特的磁学行为以及在器件应用上的巨大潜力, 在分子基磁双稳态材料的研究领域中占据了举足轻重的地位. 通过精准化学合成和外部刺激等手段, 可以在分子层面上对双稳态材料的磁能级进行精细调控. 本文回顾了单分子磁体和自旋交叉材料的发展历程, 并基于本课题组研究成果综述了其在设计合成、磁学行为和调制策略等方面的重要研究进展. 最后, 总结了该领域在分子尺度的精准结构设计、性能提升和多功能化等方面所面临的挑战, 展望了分子基磁双稳态材料的未来发展方向.

关键词 双稳态, 分子磁性, 单分子磁体, 自旋交叉

1 引言

分子磁体具有丰富多样的磁学行为, 在非易失性存储器、量子计算和传感器等领域具有潜在的应用价值^[1,2]. 单分子磁体和自旋交叉材料是分子尺度下实现磁双稳态的两种理想材料, 它们分别具有“自旋向上/下”和“高/低自旋”的量子状态, 在特定响应区内可表现出磁滞回线和热滞回线. 在分子水平上操纵磁双稳态是分子化学中的一大研究热点, 在高密度信息存储、分子开关和信息处理等新兴领域具有广阔前景^[3,4].

根据以往的研究工作, 已有许多调控磁双稳态的可行方法被提出, 主要包括化学修饰和物理调制两种手段^[5]. 化学修饰是指在合成反应中通过直接化学修

饰或合成后修饰对化学组分进行改性实现材料功能调控的合成策略; 而物理调制则主要借助磁双稳态对光、热、压力等外界刺激的响应特性实现材料性能变化的控制手段. 通过这些调制, 我们能够: (1) 提升分子基磁双稳态材料的磁学性能; (2) 在分子磁体中实现多重响应调控机制; (3) 基于构效关系提出新的合成、调控策略.

本文回顾了单分子磁体(图1)和自旋交叉材料(图2)的发展历程, 介绍了本课题组在单分子磁体(表1)和自旋交叉领域(表2)的最新研究成果, 并对双稳态分子磁体材料的发展前景进行展望.

1.1 单分子磁体

单分子磁体具有“自旋向上”和“自旋向下”的磁双

引用格式: Zhou YQ, Yao CY, Ni ZP, Liu JL, Wu SG, Tong ML. Recent advances on molecule-based magnetic bistable materials. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1413–1434, doi: 10.1360/SSC-2024-0137

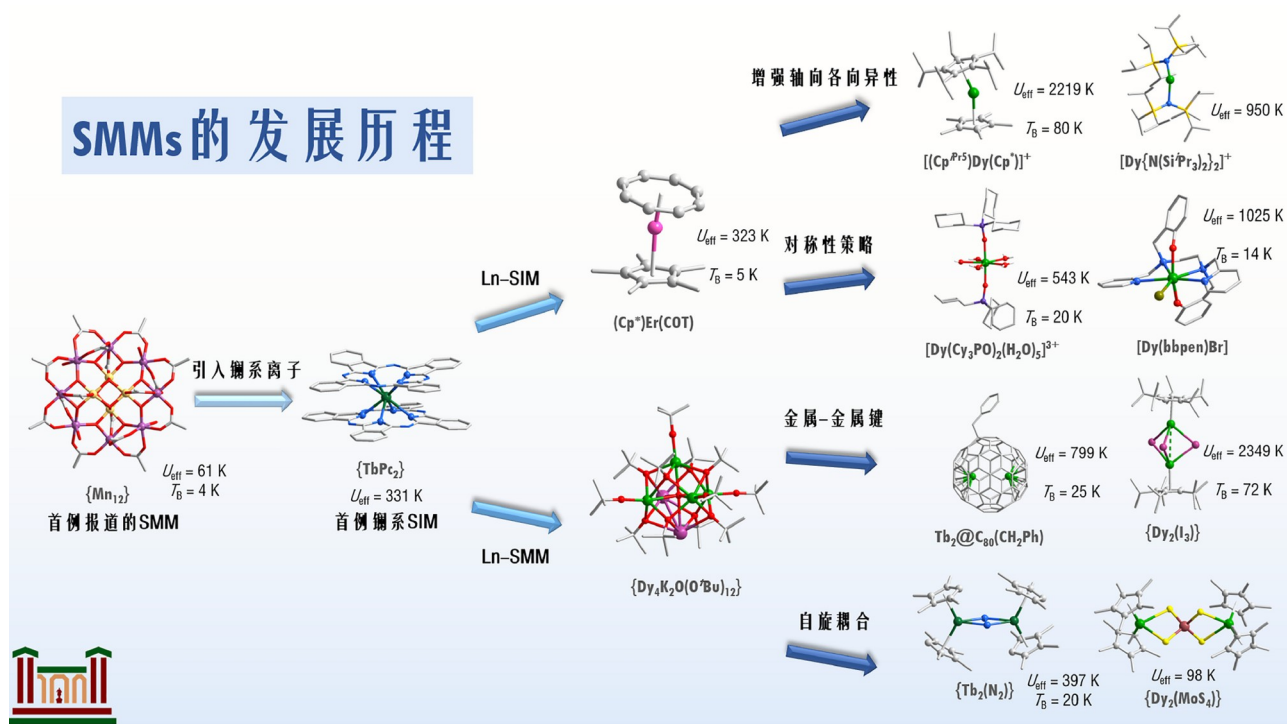


图 1 (网络版彩图)单分子磁体的发展历程

Figure 1 (Color online) The evolution of SMMs.

稳态, 磁矩翻转需要克服相应的能量势垒. 磁弛豫机制包括自旋晶格弛豫(奥巴赫、拉曼与直接过程等)和磁量子隧穿^[6]. 奥巴赫和拉曼过程均为双声子过程, 前者经历真实中间自旋态, 大致遵循弛豫时间与温度相关的阿伦尼乌斯定律, 具有一个能量势垒; 后者则经历虚拟中间态. 直接过程是经由非简并基态的单声子过程. 磁量子隧穿是指自旋无需克服能量势垒而直接发生翻转, 该过程不涉及能量变化且不随温度变化.

抑制磁量子隧穿过程能够提高有效能垒, 延长弛豫时间. Landau-Zener公式表明在双能级系统中的隧穿概率可以由隧穿劈裂和其他因素确定^[7]. 对于具有偶数费米子的非克喇末离子(non-Kramers)而言, 隧穿劈裂是相关能态之间的能量差; 对具有奇数费米子的克喇末离子(Kramers)而言, 在零磁场下基态本应保持双重简并, 但由于周边磁偶极环境等产生的内部横向磁场无法避免, 会产生轻微的隧穿劈裂. 因此, 最小化横向晶体场是抑制量子隧穿的有效方法. 根据晶体场理论, 稀土离子在某些特定对称性中(如 $C_n(n \geq 7)$ 、 S_8/D_{4d} 、 C_{5h}/D_{5h} 和 S_{12}/D_{6d}), 晶体场的横向分量(g_x 和 g_y)可

以被淬灭. 为了评估自旋载体的局部对称性, 可以通过连续形状测量(continuous shape measures, CShM)定量描述真实配位构型与理想多面体的偏离程度, 数值越低说明构型畸变越小, 越接近理想的参考多边形或多面体^[8].

上述磁弛豫动力学可以通过测量交流和直流磁化率进行表征. 前者能够用来确定相对较短的弛豫时间($10^{-5} \sim 10^0$ s), 后者不仅可以确定更长的弛豫时间, 还能够得到磁滞回线, 以及零场冷-场冷(ZFC-FC)曲线^[6]. 磁滞回线和零场冷-场冷磁化强度曲线可以确定阻塞温度(blocking temperature, T_B), 但易受到测试模式、扫场速率(磁滞回线的测量)或扫温速率(零场冷-场冷曲线)影响.

图1展示了单分子磁体的发展历程. 单分子磁体的性能提升可通过增加基态总自旋值和增强磁各向异性实现. $\{Mn_{12}\}$ 是由意大利科学家Sessoli等^[1]报道的首例单分子磁体. 研究初期认为增加基态总自旋有望获得更好的单分子磁体性能. 然而, 后续研究表明, 大自旋基态和强磁各向异性难以同时满足^[9,10]. 单离子磁

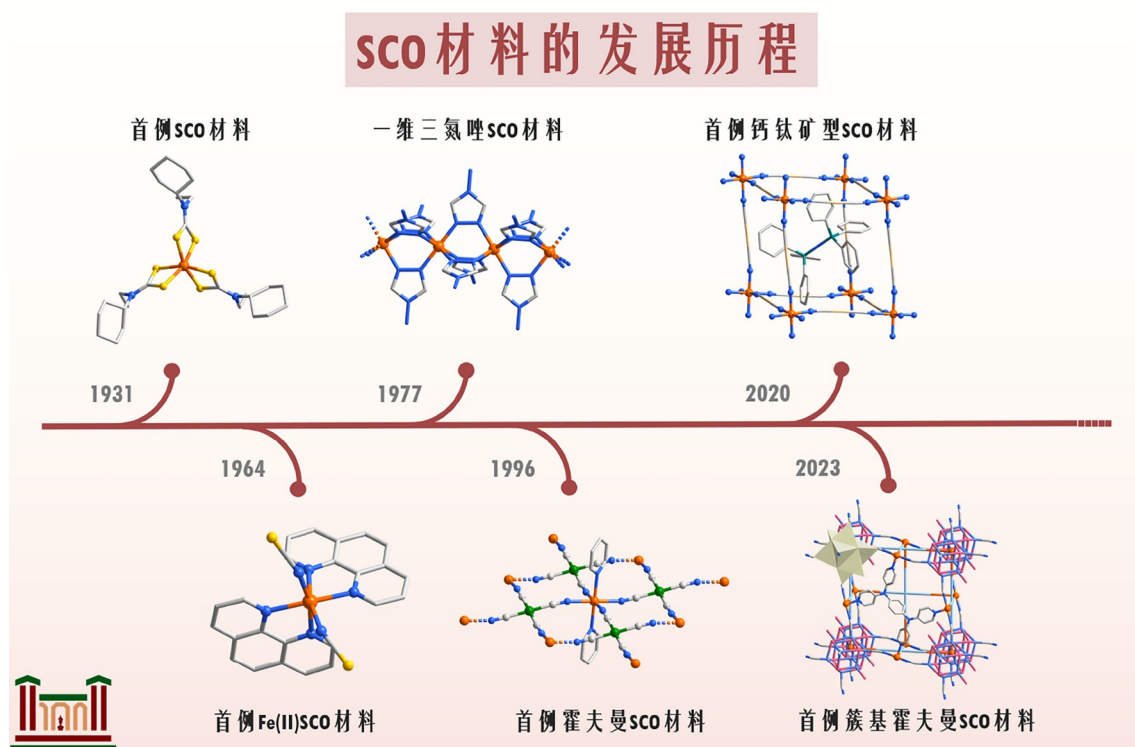


图 2 (网络版彩图)自旋交叉材料的发展历程

Figure 2 (Color online) The evolution of SCO materials.

体则是分子内含有一个顺磁离子的单分子磁体。其中，稀土单离子磁体因其卓越的性能脱颖而出。早在2001年，高松等^[11]在二维配位聚合物中发现，孤立稀土离子也可以表现出场诱导慢磁弛豫现象。紧接着，伴随首例单离子磁体 $\{\text{Pc}_2\text{Tb}\}$ ^[12]的问世，人们意识到具有高单离子磁各向异性的稀土离子也可以是理想的自旋载体，增强轴向磁各向异性也随之成为该领域的研究热点。近年来，金属有机体系打破了人们的固有思维，开启了该领域的新纪元^[13,14]，仅用几年时间便刷新了阻塞温度和有效能垒的相关记录^[15-18]。自由基的引入显著提升了单分子磁体的阻塞温度^[19,20]，而对称性策略的应用进一步造就了具有突破性高阻塞温度和高能量势垒的卓越单离子磁体^[21]。此外，单电子金属-金属键在构筑强分子内磁交换耦合方面表现出巨大的潜力^[22,23]，为设计新一代强大的永磁体铺平了道路。随着一系列创新成果的相继涌现，我们认识到分子的整体结构对其磁性能具有深远且复杂的影响。因此，精细调整结构，无论是化学上的还是通过外部刺激，都成为探索磁性质与结构之间关系的关键途径。在单分子

磁体的整个发展历程中，研究者基于实验证据不断归纳总结合成高性能单分子磁体的各类策略并将其付诸实践。

1.2 自旋交叉材料

自旋交叉材料具有刺激响应性，在外部扰动如温度、压力、光照等刺激作用下能够实现高自旋和低自旋状态的可逆转变^[24-26]。许多表现出突变型、滞后型和多步自旋交叉性质的体系已被相继报道。此外，不同外部刺激调控机制有望实现自旋交叉行为的多重响应和自旋交叉体系的功能拓展^[27]。

相较于单分子磁体，自旋交叉研究的历史更为悠久，在20世纪30年代，Cambri等^[28-30]率先发现系列二硫代氨基甲酸酯类配位的单核 Fe^{III} 配合物在不同温度下可以实现不同自旋态之间的可逆转换。随后，Pauling等^[31]在血红素衍生物中发现了类似的磁学行为并指出磁性能的变化与配体场密切相关。20世纪60年代，Busch等^[32]在钴配合物中发现了自旋交叉现象，拓宽了自旋交叉材料的研究对象。此外，Bobonich和Ba-

表 1 本课题组在单分子磁体方面的代表性工作^{a)}Table 1 Representative work in SMMs from our group^{a)}

序号	化合物名称	稀土离子配位构型	发表年份	参考文献
1	$[\text{Zn}_2\text{DyL1}_2(\text{MeOH})]\text{NO}_3 \cdot 3\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$		2013	[47]
2	$[\text{Zn}_2\text{DyL1}_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
3	$[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{TTTT}^{\text{Cl}})_2 \text{Me}_2\text{CO}]\text{NO}_3 \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$			
4	$[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{TTTT}^{\text{Cl}})_2 \text{MeOH}]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{MeOH}$			
5	$[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{TTTT}^{\text{Cl}})_2 \text{Me}_2\text{CO}]\text{BPh}_4 \cdot 3\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{EtOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		2020	[48]
6	$[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{TTTT}^{\text{Cl}})_2 \text{DMF}]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{THF} \cdot \text{EtOH} \cdot 0.5\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	D_{5h}		
7	$[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{TTTT}^{\text{Cl}})_2 (N\text{-methylpyrrolidone})]\text{BPh}_4 \cdot 3\text{THF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
8	$[\text{Dy}(\text{Cy}_3\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3 \cdot (\text{Cy}_3\text{PO}) \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$		2016	[49]
9	$[\text{Dy}(\text{Cy}_3\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot 2(\text{Cy}_3\text{PO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{EtOH}$			
10	$[\text{Dy}(\text{CyPh}_2\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot 2(\text{CyPh}_2\text{PO}) \cdot \text{EtOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		2017	[50]
11	$[\text{Dy}(\text{bbpen})\text{Cl}]$		2016	[51]
12	$[\text{Dy}(\text{bbpen})\text{Br}]$			
13	$[\text{Dy}(\text{bbpen})(\text{NO}_3)]$		2020	[52]
14	$[\text{Dy}(\text{bbpen})(\text{tpe-COO})] \cdot 2\text{MeOH}$	D_{2d}	2019	[53]
15	$[\text{Dy}(\text{bbpen})(\text{tpo})_2](\text{BPh}_4)$	D_{4d}	2019	[54]
16	$[\text{H}^i(\text{BuTMG})][\text{DyL}_{\text{O}_2\text{N}_3}(\text{L}_{\text{ADTP}})_2]$		2023	[55]
17	$[\text{H}^i(\text{BuTMG})][\text{DyL}_{\text{S}_2\text{N}_3}(\text{L}_{\text{ADTP}})_2]$			
18	$[\text{HNEt}_3][\text{Dy}(\text{DABT})(^i\text{Bu-DDTP})_2] \cdot 2\text{MeCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	D_{5h}	2023	[56]
19	$[\text{HTMG}][\text{Dy}(\text{DABT})(^i\text{Bu-DDTP})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			
20	$[(\text{Cp}^{\text{III}})_2\text{Dy}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	C_∞	2017	[17]
21	$[(\text{Cp}^{i\text{Pr}_5})\text{Dy}(\text{Cp}^*)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$		2018	[18]
22	$[\text{Dy}_3(\mu_3\text{-CO}_3)(^{\text{Cl}}\text{bbpen})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot 6\text{MeCN}$	D_{4d}	2020	[57]
23	$[\text{Dy}_2(\text{bbpen})_2(\text{tpb})(\text{MeOH})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2\text{MeOH}$			
24	$[\text{Dy}_2(\text{bbpen})_2(\text{tpcb})(\text{MeOH})_2](\text{BPh}_4)_2$		2021	[58]
25	$[\text{Dy}_2(\text{L}^{\text{N}_8\text{O}_2})(\text{OpyO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$	D_{2d}	2023	[59]
26	$[\text{Dy}_2(\text{B}(\text{OMe})_4)(\text{Hdapp})_2(^i\text{Bu-DDTP})_2](\text{BPh}_4) \cdot 3\text{MeOH}$		2023	[60]
27	$[\text{Dy}_2(\text{acac})_6(\text{MeOH})_2(\text{bpe})] \cdot \text{bpe} \cdot 2\text{MeOH}$	D_{4d}		
28	$[\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{bpe})]_n$		2017	[61]
29	$[\text{Dy}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{bpe}$	C_{4v}		
30	$[\text{Dy}_2(\text{tpcb})(\text{H}_2\text{O})_8(\text{NO}_3)_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{bpe} \cdot \text{tpcb}$		2015	[62]
31	$(\text{Hbpe})_2[\text{Dy}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})(4\text{-pyO})(\text{NO}_3)(\text{SCN})_3]\text{SCN}$	D_{2d}		
32	$(\text{Hbpe})_2(\text{H}_2\text{tpcb})[\text{Dy}_2(\text{tpcb})_2(\text{H}_2\text{O})_2(4\text{-pyO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{SCN})_6](\text{SCN})_2$		2017	[63]
33	$[\text{Dy}_2(\text{HTPEIP}^{\text{OMe}})_2(\text{OAc})_4(\text{NO}_3)_2]$	C_{4v}	2017	[64]
34	$[\text{Fe}_2\text{Dy}(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		2014	[65]
35	$[\text{Co}_2\text{Dy}(\text{TTTT}^{\text{Cl}})_2(\text{MeOH})]\text{NO}_3 \cdot 3\text{MeOH}$		2018	[66]
36	$[\text{Co}_2\text{Dy}(\text{TTTT}^{\text{Cl}})_2(\text{MeOH})][\text{Co}(\text{HTTTT}^{\text{Cl}})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{MeOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
37	$[\text{Ni}_2\text{Dy}(\text{TTTT}^{\text{Me}})_2(\text{DMF})]\text{BPh}_4$	D_{5h}	2023	[67]
38	$[\text{DyCu}_5(\text{quinha})_5(\text{sal})_2(\text{py})_5](\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot \text{py} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		2020	[69]
39	$[\text{Dy}_2\text{Cu}_{10}(\text{quinha})_{10}(\text{sal})_2(\text{OH})(\text{py})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{py} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
40	$[\text{DyNi}_5(\text{quinha})_5(^{\text{Cl}}\text{sal})_2(\text{py})_8](\text{ClO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		2024	[70]
41	$[\text{DyNi}_5(\text{quinha})_5(^{\text{Cl}}\text{saldt})_2(\text{py})_8](\text{ClO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			
42	$(\text{PPh}_4)[\text{Dy}_2(\text{bbpen})_2\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}] \cdot 3.5\text{MeCN}$	D_{5h}	2020	[52]

(续表1)

序号	化合物名称	稀土离子配位构型	发表年份	参考文献
43	(PPh ₄)[Dy ₂ (bbpen) ₂ {Co(CN) ₆ }]·3.5MeCN			
44	[CeCd ₃ (Hquinha) ₃ (<i>n</i> -Bu ₃ PO) ₂ I ₃]·3EtOH·2H ₂ O	<i>D</i> _{6h}	2016	[71]
45	[LnNi ₂ (L ₃) ₂ (saldt) ₂ (py) ₂](ClO ₄)·0.5MeOH		2024	[72]
46	[Ho(CyPh ₂ PO) ₂ (H ₂ O) ₅]I ₃ ·2(CyPh ₂ PO)·H ₂ O·EtOH		2017	[73]
47	[Ho(CyPh ₂ PO) ₂ (H ₂ O) ₅]I ₃ ·2(CyPh ₂ PO)·2EtOH	<i>D</i> _{5h}	2021	[74]
48	[Ho(CyPh ₂ PO) ₂ (D ₂ O) ₅]I ₃ ·2(CyPh ₂ PO)·2EtOD			
49	[HoNi ₅ (quinha) ₅ F ₂ (dfpy) ₁₀](ClO ₄)·2EtOH		2021	[75]

a) L1 = 2,2',2''-(((nitritoltris(ethane-2,1-diyl))tris(azanediy))tris(methylene))tris-(4-bromophenol); TTTT^{Cl} = 2,2',2''-(((nitritoltris(ethane-2,1-diyl))tris(azanediy))tris(methylene))tris-(4-chlorophenol); H₂bbpen = *N,N'*-bis(2-hydroxybenzyl)-*N,N'*-bis(2-methylpyridyl)ethylenediamine; ^tBuTMG = 2-*tert*-butyl-1,1,3,3-tetramethylguanidine; HL_{ADTP} = 4-(anthracen-9-yl)-2-(1,3-dithiolan-2-yl)phenol; H₂L_{O2N3} = 2,6-diformylpyridine bis(4-phenylse-micarbazone); H₂L_{S2N3} = 2,6-diformylpyridine bis(4-phenylthiosemicarbazone); H₂DABT = (2,6-diacetylpyridine)-bis(4-phenylthiosemicarbazone); H^tBu-DDTP = 4-(*tert*-butyl)-2,6-di(1,3-dithiolan-2-yl)phenol; Cp^{III} = 1,2,4-tri(*tert*-butyl)cyclopentadienide; Cp^{Pr5} = penta-iso-propylcyclopentadienyl; Cp^{*} = pentamethylcyclopentadienyl; ^{Cl}bbpen = *N,N'*-bis(5-chloro-2-hydroxybenzyl)-*N,N'*-bis(2-picolyl)ethylenediamine; tpb = 1,2,4,5-tetra(pyridin-4-yl)benzene; tpcb = 1,2,3,4-tetra(pyridine-4-yl)cyclobutene; L^{N8O2} = hexamethyl-tetraaza-dioxo-dipyrzolocycloicosaphane-2,9,12,19-tetraene; OpyOH = 2-pyridinol-1-oxide; H₂dapp = (2,6-diacetylpyridine)-bis(2-pyridyl-hydrazone); acac = acetylacetonate; bpe = 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene; HTPEIP^{OMe} = 2-methoxy-6-[[[4-(1,2,2-triphenylvinyl)phenyl]imino]methyl]phenol; L2 = 2,2',2''-(((nitritoltris(ethane-2,1-diyl))tris(azanediy))tris(methylene))tris(4-chlorophenol); H₃TTTT^{Me} = 2,2',2''-(((nitritoltris(ethane-2,1-diyl))tris(azanediy))tris(methylmethylene))tri-phenol]; H₂quinha = quinaldichydroxamic acid; Hsal = salicylaldehyde; H^{Cl}sal = 5-chlorosalicylaldehyde; H^{Cl}saldt = 4-chloro-2-(1,3-dithiolan-2-yl)phenol; dfpy = 3,5-difluoropyridine

ker^[33]发现单核[Fe(phen)₂X₂]体系在不同温度下出现异常的磁矩变化,这是第一例Fe^{II}自旋交叉配合物。1977年,Haasnoot等^[34]报道了一系列1,2,4-三氮唑的Fe^{II}配位聚合物,并描述了随着温度变化而发生的自旋转变现象。此外,Kahn等^[3]报道了具有突变型自旋交叉行为的[Fe(NH₂trz)₃](NO₃)_{1.7}(BF₄)_{0.3},热滞回宽度达60 K。迄今为止,三氮唑自旋交叉配位聚合物一直在自旋交叉研究领域占据重要地位^[35]。此外,2001年,Sato等^[36]报道了在室温条件下表现出自旋交叉行为的Fe^{III}配合物,尽管在测试中发生了脱溶剂现象,但仍表现出相当大的热滞回线。

霍夫曼型包合物是一种典型的多孔配位聚合物。1996年,Kitazawa等^[37]报道了首例具有自旋交叉性质的霍夫曼型配位聚合物Fe(C₅H₅N)₂Ni(CN)₄(简称pyNi)。在该体系中,八面体构型的二价铁中心在平面和轴向上分别与4个氰基金属基元和两个吡啶配体配位形成二维层状结构,其热滞回宽度为9 K。在此基础上,Real等^[38]在类似二维聚合物pyPd和pyPt中观测到优异的自旋交叉性能。随后,用吡嗪取代吡啶配体进一步促进了霍夫曼型自旋交叉材料的发展。得益于轴向的桥联配位模式,二维[Fe{M(CN)₄}]_∞层被连接形成三维霍夫曼型自旋交叉金属有机框架(MOF)材料,

使其表现出更高的自旋转变温度和更宽的热滞回线。自此,霍夫曼型自旋交叉框架材料便成为自旋交叉领域最受关注的方向之一^[27]。选用不同连接方式的有机配体或金属氰基金属基元不但可以丰富自旋交叉材料的拓扑结构,还能实现对自旋中心配体场的有效调控^[39,40]。2020年,我们报道了第一例具有有机-无机杂化钙钛矿结构的自旋交叉材料(PPN)[Fe{Au(CN)₂}₃],表现出三步自旋转换行为^[41]。2012年,本课题组^[42]基于四齿配体合成得到一例不同于传统霍夫曼结构的三维框架。其中,Fe^{II}与四连接的有机桥联配体配位形成二维层状结构,进一步通过二氰胺根离子连接形成三维框架。2017年,左景林课题组^[43]选用四吡啶四硫富瓦烯配体报道了类似的自旋交叉框架。2021年,陶军课题组^[44]利用氰基金属基元进一步拓展了该类自旋交叉材料,在化合物[Fe(bztpy)Pt(CN)₄]·0.5bztpy·CH₃OH·3H₂O中,八面体Fe^{II}在赤道与轴向位置分别与4个氮杂环配体和两个金属氰基金属基元配位,并根据该配位模式将其定义为反霍夫曼型自旋交叉配合物。另外,基于主客体化学研究自旋交叉行为也是该领域的研究热点之一,通过分子间相互作用(氢键、 π - π 堆积作用、范德华力等)调控主客体协同效应可有效揭示自旋交叉的调变规律,为高性能自旋交叉材料的设计合成提供指引。

表 2 本课题组在自旋交叉材料方面的代表性工作^{a)}Table 2 Representative work in SCO materials from our group^{a)}

序号	化合物名称	发表年份	参考文献
50	[Fe(dpoda){Au(CN) ₂ } ₂]·pyrene	2024	[76]
51	² ∞[Fe(2,3-bpt) ₂]	2012	[77]
52	² ∞[Fe(2,3-Mebpt) ₂]		
53	{Fe(pz)[Pt(CN) ₄]}·0.9(C ₄ H ₂ O ₃)(H ₂ O)	2013	[78]
54	[{Fe(salten)} ₂ (TPB)](BPh ₄) ₂	2020	[79]
55	[Fe(4-abpt){Ag(CN) ₂ } ₂]·2DMF·EtOH	2017	[40]
56	[Fe(4-abpt){Au(CN) ₂ } ₂]·2DMF·EtOH	2020	[80]
57	[Fe(4-abpt){Ag(CN) ₂ } _x {Au(CN) ₂ } _{2-x}]·2DMF·EtOH		
58	[Fe(dpt){Pt(CN) ₄ }]·dpt·2.5H ₂ O	2021	[81]
59	[Fe(dpo){Ag(CN) ₂] ₂]·3DMF	2022	[82]
60	[Fe(dpo){Ag(CN) ₂] ₂]·0.5MeCN·2DEF		
61	[Fe(dpoda){Ag(CN) ₂] ₂]·1.5benzene	2019	[83]
62	[Fe(dpoda){Ag(CN) ₂] ₂]·1.5naphthalene		
63	[Fe(dpoda){Ag(CN) ₂] ₂]·anthracene	2020	[84]
64	[Fe(dpoda){Ag(CN) ₂] ₂]·1.5Fnaph		
65	[Fe(TPPE){Au(CN) ₂ }]Br·4H ₂ O·8TCE	2024	[85]
66	[Fe(TPPE){Fe(CN) ₅ NO}]·7H ₂ O·6DEF·EtOH		
67	(Et ₂ NH ₂)[Fe(TPPE){Co(CN) ₆ }]·11H ₂ O·6DEF·2MeOH	2022	[86]
68	(PPN)[Fe{Ag(CN) ₂ }] ₃		
69	[Fe(TPB){Au ^I (CN) ₂ }]I·4H ₂ O·4DMF	2022	[87]
70	[Fe(TPB){Au ^{III} (CN) ₂ I ₂ }]I ₃ ·7DMF		
71	[Fe(TPB){Au(CN) ₂ }] (Br ₃ ·H ₂ O·MeOH·4DMF	2023	[88]
72	[Fe(TPB){Au(CN) ₂ Br ₂ }] (Br ₃ ·2H ₂ O·4DMF		
73	[Fe(TPB){Pt(CN) ₄ }]·3 ⁱ PrOH·4H ₂ O	2023	[89]
74	[Fe(TPB){PtBr ₂ (CN) ₄ }]·2 ⁱ PrOH·8H ₂ O		
75	[Fe(TPB){Pt(CN) ₄ }]·4DMF·4H ₂ O	2023	[90]
76	[Fe(TPB){Pt(CN) ₄ }]·6DMF·4H ₂ O		
77	[Fe(TPPE){Au(CN) ₂ }]I·2H ₂ O·7TCE	2023	[91]
78	[Fe(TPPE){Au(CN) ₂ I ₂ }]I ₃ ·7TCE		
79	[Fe(TPPE){Au(CN) ₂ Br ₂ }]Br ₃ ·H ₂ O·8TCE	2023	[92]
80	[Fe(TPPE){Au(CN) ₂ }]Br·3H ₂ O·8TCE		
81	[Fe ₃ {Ag ₈ Br ₈ (CN) ₆ }(TPBA) ₃]·9DMF	2023	[90]
82	[Fe ₃ {Ag ₈ I ₈ (CN) ₆ }(TPBA) ₃]·8DMF		
83	[Fe(CN) ₂ (TPBA)]·(KTCNQ)·2DMF·5.5H ₂ O	2019	[91]
84	[Fe(4-spy) ₂ {Ag(CN) ₂ }]		
85	[Fe(2,4-bpe) ₂ {Ag(CN) ₂ }]	2019	[91]
86	[Fe(<i>rctt</i> -4-ppcb){Ag(CN) ₂ }]		
87	[Fe(<i>rctt</i> -2,4-tpcb-ht){Ag(CN) ₂ }]	2022	[92]
88	[Fe(3-spy) ₂ {Pd(CN) ₄ }]		
89	[Fe(<i>rctt</i> -3-ppcb){Pd(CN) ₄ }]	2022	[92]
90	[Fe(3-spy) _{1.36} (<i>rctt</i> -3-ppcb) _{0.32} {Pd(CN) ₄ }]		

(续表2)

序号	化合物名称	发表年份	参考文献
91	[Fe(bpn){Ag(CN) ₂] ₂ ·azobenzene	2021	[93]
92	Fe(bpn){Ag(CN) ₂] ₂ ·1.5(Fnaph)	2022	[94]
93	[Fe(isoq) ₂ {Au(CN) ₂] ₂	2020	[95]
94	[Fe(bpy){Pt(CN) ₄] ₂ ·coumarin	2024	[96]

a) dpoda = 2,5-di-(pyridyl)-1,3,4-oxadiazole; 2,3-bpTH = 3-(2-pyridyl)-5-(3-pyridyl)-1,2,4-triazole; 2,3-MebpTH = 3-(3-methyl-2-pyridyl)-5-(3-pyridyl)-1,2,4-triazole; TPB = 1,2,4,5-tetra(4-pyridyl) benzene, H₂salten = *N,N'*-bis[2-hydroxyphenyl]methylene-4-azaheptane-1,7-diamine; 4-abpt = 4-amino-3,5-bis(4-pyridyl)-1,2,4-triazole; dpt = 2,5-di(pyridine-4-yl)thiophene; dpo = *N,N'*-4-dipyridyloxalamide; dpoda = 2,5-di-(pyridyl)-1,3,4-oxadiazole; Fnaph = 2-fluoronaphthalene; TPPE = 1,1,2,2-tetrakis(4-(pyridine-4-yl)phenyl)-ethene; DEF = *N,N*-diethylformamide; TCE = 1,1,2,2-tetrachloroethane; PPN⁺ = bis(trisphenylphosphine)iminium cation; TPB = 1,2,4,5-tetra(pyridin-4-yl)benzene; TPBA = TPBA = *N,N,N',N'*-tetra(pyridin-4-yl)benzene-1,4-diamine; TCNQ = tetracyanoquinodimethane; 4-spy = 4-styrylpyridine; 2,4-bpe = trans-1-(2-pyridyl)-2-(4-pyridyl)ethylene; *rcdt*-4-ppcb = *rcdt*-1,3-bis(4-pyridyl)-2,4-bis(phenyl)cyclobutene; *rcdt*-2,4-tpcb-ht = *rcdt*-1,3-bis(2-pyridyl)-2,4-bis(4-pyridyl)cyclobutene; 3-spy = 3-styrylpyridine; *rcdt*-3-ppcb = *rcdt*-1,3-bis(3-pyridyl)-2,4-bis(phenyl)cyclobutene; bpn = 1,4-bis(4-pyridyl)naphthalene; isoq = isoquinoline; bpy = 4,4'-bipyridine; H₂L3 = *N,N'*-bis(diethylcarbamothioyl)pyridine-2,6-dicarboxamide

2 单分子磁体的研究进展

2.1 稀土单离子磁体

单离子磁体是指分子内仅有一个自旋中心的单分子磁体。稀土离子具有强的自旋-轨道耦合和磁各向异性,是构筑单离子磁体的理想自旋载体^[45]。稀土离子的磁各向异性源于旋轨耦合与晶体场裂分,其研究主要集中在基态总量子数较大的重稀土离子(Tb^{III}、Dy^{III}、Ho^{III}、Er^{III}等)。有效能垒和阻塞温度是评估单分子磁体的关键性能指标。对于高性能的稀土单离子磁体而言,需要同时满足两个条件:(1)具有大的晶体场裂分和强磁各向异性;(2)减少能级混杂以抑制磁量子隧穿效应。

Long等^[46]根据4f电子云密度和配体场电荷分布的差异,提出了增加三价稀土离子晶体场裂分的化学策略,为设计强磁各向异性的稀土单离子磁体指引了方向。具体来说,为使稀土离子与配位原子的静电斥力最小,对于扁圆形(Tb^{III}、Dy^{III}和Ho^{III})和扁长形(Er^{III}和Yb^{III})的4f电子云,配体场电荷应分别尽可能分布在轴向方向和赤道平面,从而稳定强磁各向异性的基态。然而,强的磁各向异性只能保证稀土单离子磁体具有较大的有效能垒,横向磁各向异性的存在往往促进低温下的磁量子隧穿。

稀土单离子磁体的横向磁各向异性主要来源于横向晶体场的贡献。根据晶体场理论,横向晶体场参数与稀土离子的对称性密切相关。当稀土离子的配位几何满足某些特定对称性(如四方反棱柱、五角双锥、六

方反棱柱等)且分子主轴与磁主轴方向一致时,所有横向晶体场参数均为零,磁量子隧穿效应被禁阻^[6]。然而,受点阵中平移对称性的限制,晶体学不存在八重旋转反映轴(*S*₈)、五重旋转轴(*C*_{5h})、十二重旋转反映轴(*S*₁₂)等对称元素。因此,理论上无法通过晶体工程实现磁量子隧穿效应的完全消除。即便如此,借助分子组装技术,构筑具有上述局部对称性的稀土配合物仍然是设计高性能单分子磁体的有效手段。本课题组提出配位对称性导向组装高性能单分子磁体策略,开发了系列具有隅五角双锥配位几何的稀土单离子磁体并实现了对磁量子隧穿的强效抑制。

2.1.1 {Zn₂Dy}体系

基于晶体场理论的半定量静电模型,可以很好地描述中心离子的电子结构和磁学特性。在精心选择了三脚架配体后,我们于2013年报道了第一例具有五角双锥配位几何的单分子磁体{Zn₂Dy}(化合物1, 2)^[47],通过得失配位的甲醇分子,Dy^{III}的配位环境在五角双锥构型和八面体构型之间可逆转换(图3)。结构转化伴随着磁动力学行为的巨大变化,温度依赖的弛豫时间分别遵循阿伦尼乌斯定律和幂次定律。{Zn₂Dy}的构效关系研究验证了化学诱导结构转变调控磁学性能的可行性,并且为局部对称性的可逆调变提供新的启示。2020年,我们通过替换端基配体和抗衡阴离子,合成了系列{Zn₂Dy}类似物(化合物3~7)并精细地调整了Dy^{III}的配位几何构型,发现更强、更短、更线性的轴向配位模式有利于获得高性能的镧基单分子磁体^[48]。

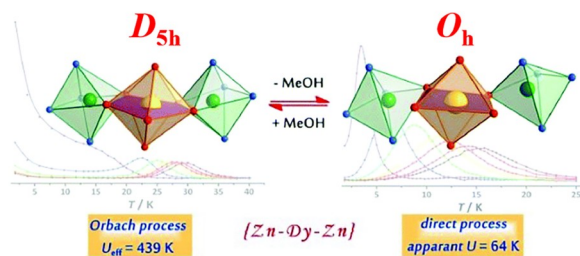


图3 (网络版彩图) $\{Zn_2Dy\}$ 配合物之间的可逆脱溶剂化, 及其相对应的温度依赖交流磁化率^[47]

Figure 3 (Color online) Reversible desolvation between $\{Zn_2Dy\}$ complexes, and their corresponding temperature-dependent ac susceptibilities. Figure reproduced with permission from ref. [47], copyright (2013) Royal Society of Chemistry.

2.1.2 $[Dy(R_3PO)_2(H_2O)_5]$ 体系

2016年, 本课题组^[49]设计合成了两例具有 $[Dy(Cy_3PO)_2(H_2O)_5]^{3+}$ 结构单元但阴离子不同的配合物(化合物8, 9) (图4). 其中, Dy^{III} 在轴向与两个三环己基氧磷配体配位, 在赤道面上与5个水分子配位, 从而构成压扁的五角双锥体. 配位水分子与外围卤素原子和氧磷分子形成氢键, 进而稳定结构单元的 D_{5h} 对称性. 选用离子半径更大的 Br^- 替换 Cl^- , 使得第二配位层形成的十一元氢键环收缩为五角星形十元氢键环. 超分子作用力的有效调控使得 Dy^{III} 具有更接近完美的 D_{5h} 对称性, 尽管有效能垒变化不显著, 但磁滞回线开口温度从11 K上升到20 K. 这两个具有相似核心结构的配合物证明了基于对称性策略设计高性能单离子磁体是切实可行的.

本课题组^[50]利用化学调节对该体系进行了一定的拓展研究, 利用环己双苯基氧磷配体引入芳香取代基, 合成了具接近完美的 D_{5h} 的类似物(化合物10). 超低温单晶磁滞回线、脉冲磁场下的精细荧光光谱数据均与从头计算结果相吻合, 解释了具体的弛豫过程和能级结构的联系, 为高性能单离子磁体的设计合成和构效关系研究提供了更为深入的见解.

2.1.3 $[Dy(bbpen)X]$ 体系

最大程度地增强轴向并减弱赤道平面的配体场电荷能够提高 Dy^{III} 的单轴磁各向异性. 多齿配体 H_2bbpen 基本满足上述要求, 它通过两个轴向方向上强电负性的酚氧原子和四个赤道平面上弱电负性的氮原子“包裹”单个稀土离子. 2016年, 本课题组^[51]报道了两例配

合物 $[Dy(bbpen)Cl]$ 和 $[Dy(bbpen)Br]$ (化合物11, 12), 卤素阴离子填补了 $bbpen$ 的空缺配位点, 使 Dy^{III} 所处配位环境呈现出略微扭曲的五角双锥构型(图5). 用 Br^- 取代 Cl^- 后, 赤道平面的 $Dy-X$ 键长从2.68 Å增加到2.85 Å, 有效能垒也相应地由708 K提升到1025 K. 由此, 单分子磁体的有效能垒首次突破1000 K大关. 对称性策略所取得的丰硕成果给该领域的研究者们带来了极大的信心.

后续, 通过进一步对辅助配体进行修饰或替换, 深入探究了 $[Dy(bbpen)X]$ 系列化合物的构效关系. 使用

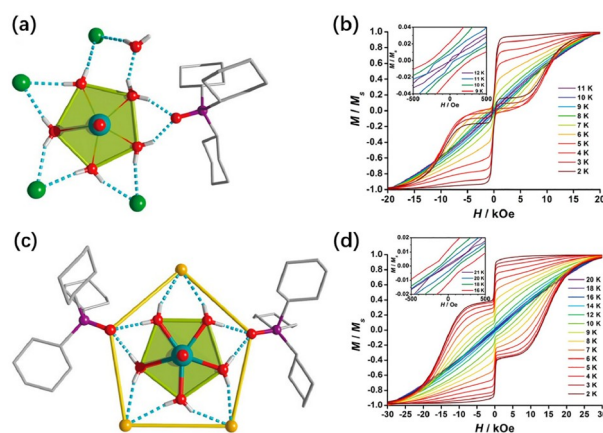


图4 (网络版彩图) $[Dy(Cy_3PO)_2(H_2O)_5]Cl_3 \cdot (Cy_3PO) \cdot H_2O \cdot EtOH$ (a) 和 $[Dy(Cy_3PO)_2(H_2O)_5]Br_3 \cdot 2(Cy_3PO) \cdot 2H_2O \cdot 2EtOH$ (c) 的外部配位层, 及其(b, d)对应的磁滞回线^[49]

Figure 4 (Color online) The outer coordination spheres of $[Dy(Cy_3PO)_2(H_2O)_5]Cl_3 \cdot (Cy_3PO) \cdot H_2O \cdot EtOH$ (a) and $[Dy(Cy_3PO)_2(H_2O)_5]Br_3 \cdot 2(Cy_3PO) \cdot 2H_2O \cdot 2EtOH$ (c), and (b, d) their corresponding magnetic hysteresis loops. Reproduced from ref. [49]; copyright (2016) American Chemical Society.

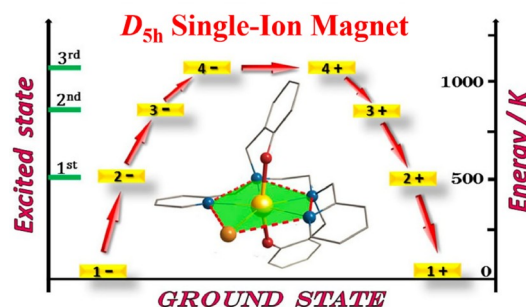


图5 (网络版彩图) $[Dy(bbpen)Br]$ 的分子结构及其磁有效能垒^[51]

Figure 5 (Color online) The molecular structure of $[Dy(bbpen)Br]$ and its magnetization blocking barrier. Reproduced from ref. [51]; copyright (2016) American Chemical Society.

硝酸根作为配位阴离子得到了八配位的 $[\text{Dy}(\text{bbpen})(\text{NO}_3)]$ (化合物**13**)^[52]. 该配合物的有效能垒为725 K, 但低温下的磁弛豫过程受拉曼过程和量子隧穿主导. 选用光致发光配体tpe-COOH与 $\text{Dy}(\text{bbpen})^+$ 进行组装, 获得一例发光单分子磁体 $[\text{Dy}(\text{bbpen})(\text{tpe-COO})] \cdot 2\text{-MeOH}$ (化合物**14**)^[53], 其磁动力学行为由拉曼过程主导. 引入中性的三苯基氧膦(tpo)配体合成了一例四方反棱柱构型的镱基单离子磁体 $[\text{Dy}(\text{bbpen})(\text{tpo})_2](\text{BPh}_4)$ (化合物**15**)^[54], 其有效能垒为944 K. 但从磁学角度分析, Dy^{III} 的磁各向异性轴接近 $\text{O}_{\text{bbpen}}-\text{Dy}-\text{O}_{\text{bbpen}}$ 方向, 其配位几何更符合三角十二面体.

2.1.4 五齿双脲类体系

基于静电模型和晶体场理论的对称性策略在理想情况下所要求的晶体场对称性, 在本质上属于电荷分布对称性. 若稀土离子上参与配位的原子具有相同的电荷密度, 分子内电荷分布对称性等效于几何对称性. 但在现实情况中, 原子所带电荷常受电负性和化学环境的影响而存在差异. 正如上文所提及, CShM值能确定几何对称性, 却不足以反映单分子磁体中的电荷分布对称性. 本课题组^[55]在2023年利用五齿双脲类配体设计合成了两例单分子磁体(化合物**16**, **17**), 探讨了第一配位层的几何构型和电荷分布对磁学性能的影响(图6). CShM和可视化的静电势(electrostatic potential, ESP)的结果表明, 用电荷密度更低、半径更大的硫原子取代平面氧原子调制横向晶体场后, Dy^{III} 的几何构型偏离理想五角双锥构型的程度更大, 但电荷密度分布变得更为匀称. 磁学测试表明, 在具有更高电荷分布对称性的分子中, 量子隧穿过程被有效抑制, 有效能垒提升至1000 K以上, 最优场下低温的弛豫时间从6 s延长至超过5000 s. 该工作表明, 从电荷分布对称性出发, ESP分析能够帮助有效地指导高性能单分子磁体的设计合成.

对单分子磁体而言, 横向磁各向异性不仅来自于横向晶体场, 还与分子间偶极-偶极相互作用密切相关. 因此, 可通过巧妙的分子排列调控分子间磁偶极相互作用, 从而实现磁量子隧穿的抑制与单分子磁体性能的提升. 同年, 选用具有氢键受体的 $[\text{DyL}_{\text{S2N3}}(\text{L}_{\text{ADTP}})_2]^-$ 基元和具有单/双氢键供体的抗衡阳离子进行超分子组装(化合物**18**, **19**), 实现了磁性分子聚集体中磁偶极子的可控排列, 在单离子磁体中实现

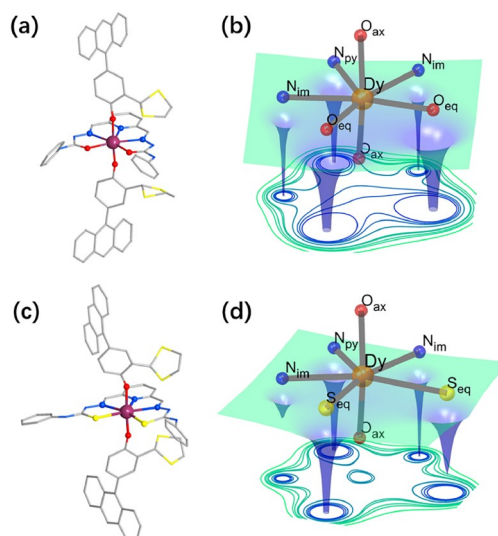


图6 (网络版彩图) $[\text{H}(\text{BuTMG})][\text{DyL}_{\text{O2N3}}(\text{L}_{\text{ADTP}})_2]$ (a)和 $[\text{H}(\text{BuTMG})][\text{DyL}_{\text{S2N3}}(\text{L}_{\text{ADTP}})_2]$ (c)的分子结构; (b, d)赤道面的静电势轮廓图^[55]

Figure 6 (Color online) The molecular structure of $[\text{H}(\text{BuTMG})][\text{DyL}_{\text{O2N3}}(\text{L}_{\text{ADTP}})_2]$ (a) and $[\text{H}(\text{BuTMG})][\text{DyL}_{\text{S2N3}}(\text{L}_{\text{ADTP}})_2]$ (c), and surface map with contours of ESP at the equatorial plane (b), (d). Reproduced from ref. [55]; copyright (2023) Springer Nature.

了聚集诱导的磁量子隧穿抑制^[56]. 从信息存储的角度来看, 上述工作可以在不牺牲存储密度的情况下, 大大提高非易失性数据存储能力. 相信把“超分子组装”策略应用到高各向异性磁性分子, 将会助力单分子磁体进一步发展.

2.1.5 金属有机体系

双环戊二烯基配合物 $[(\text{Cp})_2\text{DyXn}]$ 的慢磁弛豫行为早有研究, 2010年, Layfield等^[14]报道了第一例金属有机单分子磁体 $[\{(\text{Cp})_2\text{Dy}\}_2(\mu\text{-bta})_2]$, 其中, $\{(\text{Cp})_2\text{Dy}\}^+$ 基元由苯并三氮唑(bta)桥联. 2011年, 高松等^[13]利用环辛四烯(COT)配体构筑了首例金属有机单离子磁体 $(\text{Cp}^*)\text{Er}(\text{COT})$. 但在茂镱体系中, 如何削弱乃至去除其横向配体是一个巨大的合成挑战. 2017年, 借助三乙基硅鎓盐的强亲电特性成功地攻克了该难题, 合成了 $[(\text{Cp}^{\text{III}})_2\text{Dy}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (化合物**20**)^[17] (图7a). 该配合物展现出了卓越的磁学性能, 其有效能垒高达1837 K, 磁滞回线的开口温度达到60 K (图7b), 弛豫时间为100 s的阻塞温度达到53 K. 这些关键性能指标均刷新了单分子磁体的纪录, 为后续纳米磁体的实际应用研究迈出了突破性的一步.

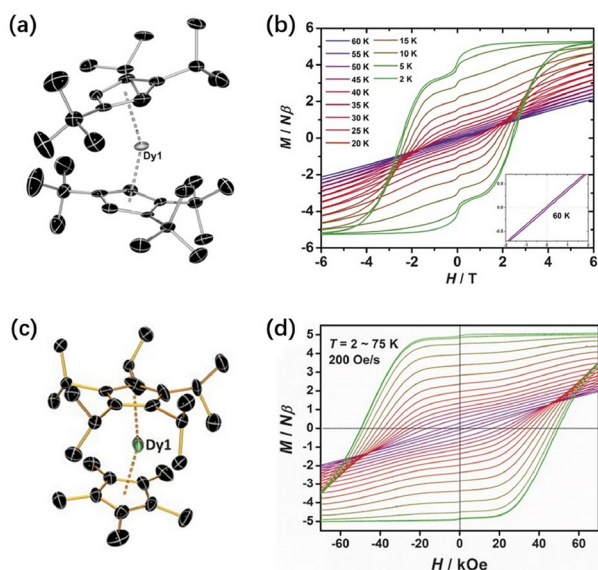


图 7 (网络版彩图) [(Cp^{III})₂Dy][B(C₆F₅)₄] (a) 和 [(Cp^{iPr5})Dy(Cp*)][B(C₆F₅)₄] (c) 的分子结构; (b, d) 对应的磁滞回线^[17,18]
Figure 7 (Color online) The crystal structures of [(Cp^{III})₂Dy][B(C₆F₅)₄] (a) and [(Cp^{iPr5})Dy(Cp*)][B(C₆F₅)₄] (c), and (b, d) their corresponding magnetic hysteresis loops. Reproduced with permission from ref. [17]; copyright (2017) Wiley-VCH (a, b); and from ref. [18]; copyright (2018) AAAS (c, d).

当然, 戊金属体系的研究并未止步于此. 为了进一步优化该体系的结构和性质, 研究者们投入了大量精力对Cp环上的取代基进行修饰. 取代基的调控会引起配位几何构型以及金属-配体振动模式的变化. 采用混合配体策略合成了具有更短的Dy-C距离和更大的Cp-Dy-Cp角的明星分子[(Cp^{iPr5})Dy(Cp*)][B(C₆F₅)₄] (化合物21)^[18] (图7c). 这些结构上的优化使得有效能垒进一步提升至2219 K. 最重要的是, 该配合物的磁滞回线开口温度首次达到了液氮温区(图7d). 这一突破性成果在分子磁体领域具有划时代的意义, 它不仅为将来合成室温单分子磁体提供了可能, 也证明了化学合成修饰对于调控单分子磁体性能具有至关重要的作用.

2.2 多核单分子磁体

2.2.1 多核4f单分子磁体

本课题组利用多种桥联配体和高性能单离子磁体基元{Dy^{III}(bbpen)}⁺进行结构组装, 得到了一系列结构丰富、功能多样的单分子磁体(图8). 2020年, 通过引入具有C₃对称性的碳酸根离子作为桥联配体, 我们成

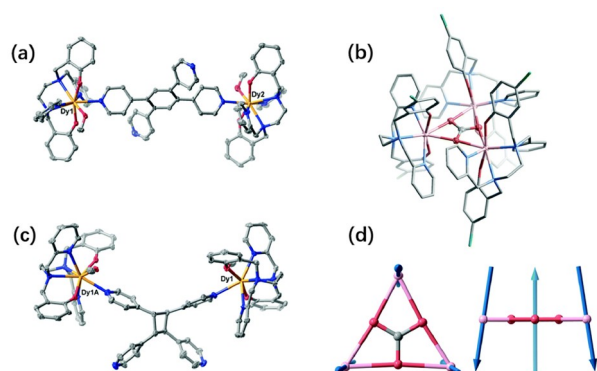


图 8 (网络版彩图) [Dy₂(bbpen)₂(tpb)(MeOH)₂](BPh₄)₂·2MeOH (a) 和 [Dy₂(bbpen)₂(tpcb)(MeOH)₂](BPh₄)₂ (c) 的分子结构; [Dy₃(μ₃-CO₃)(Cp^{bbpen})₃](CF₃SO₃)·6CH₃CN 的分子结构(b) 及其基态磁轴(d)^[57,58]

Figure 8 (Color online) The crystal structures of [Dy₂(bbpen)₂(tpb)(MeOH)₂](BPh₄)₂·2MeOH (a) and [Dy₂(bbpen)₂(tpcb)(MeOH)₂](BPh₄)₂ (c); molecular structure of [Dy₃(μ₃-CO₃)(Cp^{bbpen})₃](CF₃SO₃)·6CH₃CN, the magnetic axes of the Kramers ground doublet of Dy(III) sites related to C₃ symmetry in top view and side view (b, d). Reproduced with permission from ref. [58]; copyright (2021) Royal Society of Chemistry (a, c); and from ref. [57]; copyright (2020) Royal Society of Chemistry (b, d).

功构筑了一例完美等边三角形排列的{Dy₃}单分子磁体(化合物22)^[57], 在{Dy₃}中实现了几乎垂直于三角平面的反平行伊辛型磁各向异性. 2021年, 我们将[Dy^{III}(bbpen)]⁺与不同芳香特性的有机桥联配体进行组装^[58], 构筑了两例具有强磁各向异性和不同发光性能的二核镝单分子磁体[Dy₂(bbpen)₂(tpb)(MeOH)₂](BPh₄)₂·2MeOH (化合物23)和[Dy₂(bbpen)₂(tpcb)(MeOH)₂](BPh₄)₂ (化合物24). 由于tpb配体具有强的π-π共轭效应, 在化合物23中仅观测到微弱的配体发光. 在化合物24中, 选用tpcb配体有效降低了配体的共轭程度, 成功捕获到具有精细能级分布的稀土特征荧光光谱, 进一步探究了构效关系.

除经典的配体bbpen以外, 本课题组设计合成了多种平面席夫碱配体, 用于构筑多核稀土单分子磁体. 2023年, 我们利用新型大环配体L^{N802}成功合成了一例具有光学活性的双核镝基单分子磁体(化合物25)^[59]. 高分辨荧光发射光谱显示, 基态与第一激发态之间的能级差为36.8 cm⁻¹, 与磁性测量结果匹配. 同年, 我们利用五齿双脲配体和双(二硫戊环)基苯酚配体构筑了具有强磁轴各向异性的结构基元, 通过硼酸酯在轴向以“头碰尾”的方式进一步组装, 得到了一例具有分子内铁磁相互作用的双核单分子磁体(化合物26)^[60].

除了利用强磁各向异性结构基元设计合成多核高性能分子磁体之外, 我们同样致力于开发刺激响应的多功能单分子磁体. 溶剂/客体响应就是其中一种调节结构和磁性能的可行方法. 2017年, 本课题组^[61]报道了一例镧基二聚体 $[\text{Dy}_2(\text{acac})_6(\text{MeOH})_2(\text{bpe})] \cdot \text{bpe} \cdot 2\text{-MeOH}$ (化合物**27**, **28**). 在热刺激作用下可发生单晶到单晶转变, 配位和晶格甲醇在加热过程中离去, 共结晶的bpe配体与 Dy^{III} 配位形成 $[\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{bpe})]_n$ 一维链. 在这种固相配体取代反应中, Dy^{III} 的配位环境发生变化, 去溶剂化后慢磁弛豫速率加快, 磁滞回线由蝴蝶形变为闭合形(图9a).

光化学反应能在固相中实现光诱导结构转变, 进而调控晶态材料的物理化学性能. 2015年, 本课题组报道了首例由[2+2]环加成反应调制的单分子磁体 $[\text{Dy}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{bpe}$ (图9b). 在紫外光照下, 光活性的bpe配体发生[2+2]环加成反应, 进而引起 Dy^{III} 周围配位层的变化, 使单分子磁体行为转变为场诱导的慢磁弛豫行为(化合物**29**, **30**)^[62]. 后续, 我们将光化学发应拓展到 $(\text{Hbpe})_2[\text{Dy}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})(4\text{-HpyO})-(\text{NO}_3)(\text{SCN})_3](\text{SCN})$ 体系, 利用光二聚反应有效地调控了自旋晶格弛豫过程, 在更高磁弛豫速率下实现了有效能垒的提升(化合物**31**, **32**)^[63].

除溶剂响应和光刺激外, 机械压力也可以用于调控结构, 从而调节单分子磁体性能. 2017年, 我们利用具有聚集诱导发光活性的配体设计合成了一例具有可逆压致变色行为的单分子磁体 $[\text{Dy}_2(\text{HTPEIP}^{\text{OMe}})_2(\text{OAc})_4(\text{NO}_3)_2]$ (化合物**33**) (图10). 该配合物在压力作用下从橙色变为红色, 磁弛豫加快, 在乙腈蒸气作用下可恢复至初始状态^[64].

总而言之, 单分子磁体行为可以通过化学修饰和外部物理刺激进行有效的调节. 这种调制效应主要是通过改变其微观结构, 特别是金属离子周围的配位层来实现的. 由于磁动力学对稀土晶体场(包括轴向和横向)高度敏感, 结构上微小的变化就可能会导致磁性质的巨大差异. 因此, 利用磁-构相关性可以巧妙地设计和精确地合成越来越多的高性能单分子磁体.

2.2.2 3d-4f单分子磁体

过渡金属离子和稀土离子的择优组合, 是构筑高性能异金属单分子磁体的常用策略. 既能确保体系中高基态自旋和强磁各向异性, 还有望产生较强的磁耦

合相互作用以抑制磁量子隧穿过程. 本课题组对3d-4f异金属配合物的研究主要基于对称性策略构筑的

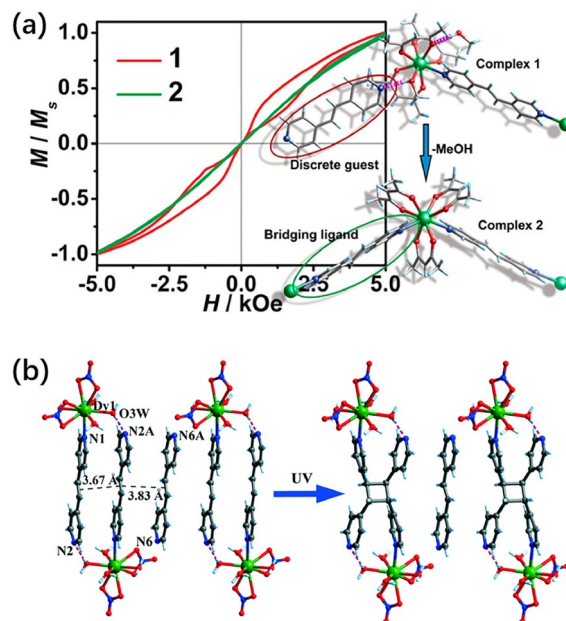


图9 (网络版彩图) $[\text{Dy}_2(\text{acac})_6(\text{MeOH})_2(\text{bpe})] \cdot \text{bpe} \cdot 2\text{MeOH}$ 和脱溶剂后 $[\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{bpe})]_n$ 的晶体结构, 及其各自的磁滞回线 (a); $[\text{Dy}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{bpe}$ 及其[2+2]反应产物的晶体结构 (b)^[61,62]

Figure 9 (Color online) The crystal structures of $[\text{Dy}_2(\text{acac})_6(\text{MeOH})_2(\text{bpe})] \cdot \text{bpe} \cdot 2\text{MeOH}$ and desolvated $[\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{bpe})]_n$, as well as their respective magnetic hysteresis loops (a); the crystal structures of $[\text{Dy}(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 2\text{bpe}$ and its [2+2] counterpart (b). Reproduced with permission from ref. [61]; copyright (2017) American Chemical Society (a); and from ref. [62]; copyright (2015) Royal Society of Chemistry (b).

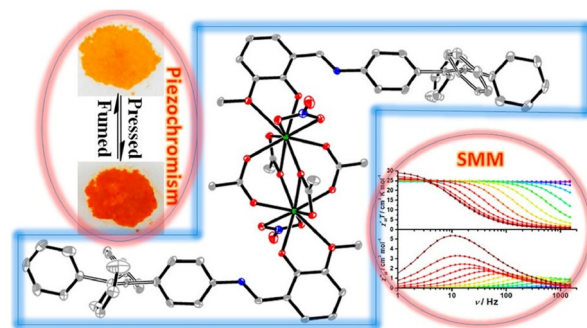


图10 (网络版彩图) $[\text{Dy}_2(\text{HTPEIP}^{\text{OMe}})_2(\text{OAc})_4(\text{NO}_3)_2]$ 的晶体结构, 其频率依赖的交流磁化率, 及其压致变色的照片^[64]

Figure 10 (Color online) The crystal structure of $[\text{Dy}_2(\text{HTPEIP}^{\text{OMe}})_2(\text{OAc})_4(\text{NO}_3)_2]$, its frequency-dependent ac susceptibilities, and photos showing its piezochromism. Reproduced with permission from ref. [64]; copyright (2017) American Chemical Society.

{M₂Dy}体系和金属冠醚体系. 2014年, 我们对{Zn₂Dy}单离子磁体进行了拓展研究, 使用顺磁性Fe^{II}取代抗磁性Zn^{II}, 得到了一例高性能的3d-4f单分子磁体{Fe₂Dy} (化合物34)^[65]. Fe^{II}的引入增强了Dy^{III}离子的轴向晶体场, 使有效能垒提升至459 K, 其次, 利用穆斯堡尔谱证明了Dy^{III}与Fe^{II}在低温下的铁磁耦合减缓了Fe^{II}的磁弛豫. 后续, 将{M₂Dy}的过渡金属离子扩展至Co^{II}和Ni^{II}. 在{Co₂Dy} (化合物35, 36)^[66]中, 晶格溶剂的失去改变了金属离子的配位环境, 使Dy^{III}的配位几何更接近完美的五角双锥体, 有效提高了体系的有效能垒和弛豫时间. 在{Ni₂Dy}中, 深入研究了温度依赖的弛豫竞争机制(化合物37)^[67].

金属冠醚因其特殊的孔穴结构, 能够有效封装大小合适的金属离子^[68]. 这种性质使其在构筑具有特定对称性的配合物时展现出很好的模板效应. 本课题组通过改变金属离子和有机配体的配位模式, 设计合成一系列结构新颖的3d-4f金属冠醚配合物, 探究了其单分子磁体性能和构效关系.

2020年, 我们研究了轴向磁交换对{Dy[15-MC_{Cu(II)}-5]₂}₂的磁学调控(化合物38, 39)^[69]. 利用轴向桥联配体OH⁻将单层金属冠醚以“头碰尾”的模式相连接得到双层金属冠醚配合物, 组装前后Dy^{III}均保持五角双锥配位构型(图11). 层内Cu^{II}-Cu^{II}之间为反铁磁相互作用, Cu^{II}-Dy^{III}之间则为铁磁相互作用. 双层配合物中的分子内轴向Dy^{III}-Dy^{III}铁磁耦合抑制了量子隧穿过程, 使其低温下的弛豫时间相较单层金属冠醚慢了5个数量级. 2024年, 我们通过巧妙的分子设计将配位诱导自旋态转变(CISSS)与磁相互作用耦合, 实现了多自旋体系磁相互作用的有效操纵(化合物40, 41)^[70] (图12). 借助缩醛反应和配体取代技术, 选择性地将冠醚平面上平面四边形的Ni^{II}转变畸变八面体构型, 其自旋组态实现了从抗磁 $S=0$ 到为顺磁 $S=1$ 的调制. 由此, 配合物的有效能垒由57 cm⁻¹提升至423 cm⁻¹, 在2 K下的矫顽场增加超过两百倍. 这项工作表明CISSS效应和磁相互作用的协同作用导致了不同的能级裂分和磁动力学行为, 为多自旋单分子磁体的性能调控和CISSS的功能开发打开了一个新的视角.

除了{M₂Dy}和金属冠醚体系外, 本课题组也开发了一些新的3d-4f单分子磁体体系. 2020年, 我们报道了两例由顺磁性[Fe^{III}(CN)₆]³⁻和抗磁性[Co^{III}(CN)₆]³⁻“肩并肩”桥联{Dy(bbpen)}⁺的线性双镧单分子磁体(化

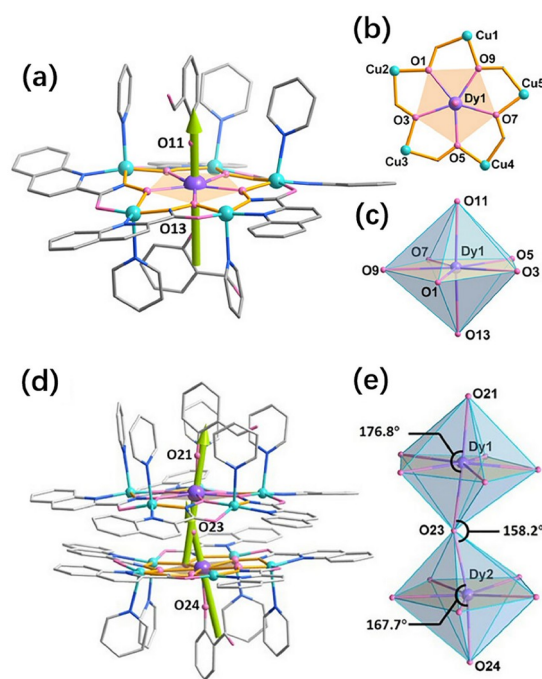


图 11 (网络版彩图) (a, b) 金属冠醚Dy[15-MC_{Cu(II)}-5]晶体结构的侧视图和俯视图; (d) 金属冠醚{Dy[15-MC_{Cu(II)}-5]}₂晶体结构的侧视图; (c), (e) Dy^{III}的配位环境^[69]

Figure 11 (Color online) (a, b) Side view and top view of the Dy[15-MC_{Cu(II)}-5] metallacrown. (d) Side view of {Dy[15-MC_{Cu(II)}-5]}₂ metallacrown. (c), (e) Coordination environment of the Dy^{III} ion. Reproduced with permission from ref. [69], copyright (2020) Wiley-VCH.

合物42, 43), 镧离子均保持D_{5h}配位构型^[52]. 研究证明, 选择性地将顺磁/抗磁性桥连配体引入到两个伊辛型Dy^{III}结构基元中可以有效地调控单分子磁体磁滞回线的开闭状态. 此外, 受本课题组^[71]前期报道的首例赝六角双锥(D_{6h})场致单离子磁体{LnCd₃} (Ln = Ce, Nd) 启发(化合物44), 近期我们合成了第一例具有赝六角双锥几何构型的d-f单分子磁体(化合物45)^[72] (图13). 平面双足配体结合“卡扣式”轴向酚氧配体封装一个Dy^{III}和两个不对称配位的顺磁性Ni^{II}. Dy^{III}-Ni^{II}间存在弱铁磁相互作用, 但体系内横向磁各向异性仍然无法被忽略. 因此, 尽管化合物45具有强轴各向异性且有效能垒超过1200 K, 低温下仅表现出“蝴蝶型”磁滞回线.

2.3 核自旋调制单分子磁体

核自旋与电子自旋耦合产生的超精细相互作用是凝聚态物理中众多奇异量子现象和磁学行为的重要源

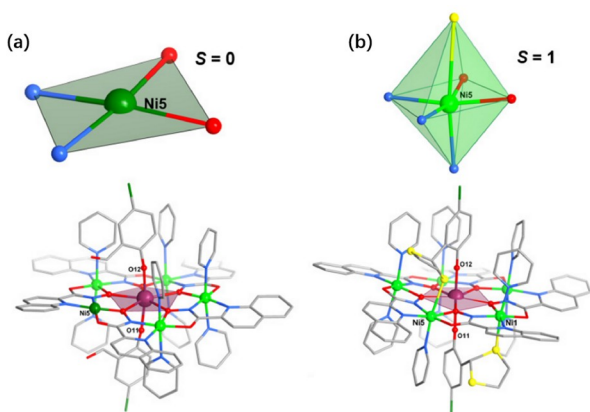


图 12 (网络版彩图) (a) Ni5原子的正方形平面配位环境和金属冠醚 $[\text{DyNi}_5(\text{quinha})_5(\text{Clsal})_2(\text{py})_8](\text{ClO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构; (b) Ni5原子的八面体配位环境和金属冠醚 $[\text{DyNi}_5(\text{quinha})_5(\text{Clsal})_2(\text{py})_8](\text{ClO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构^[70]

Figure 12 (Color online) (a) The square planar coordination environment of Ni5 atom and molecular structure of $[\text{DyNi}_5(\text{quinha})_5(\text{Clsal})_2(\text{py})_8](\text{ClO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. (b) The octahedral coordination environment of Ni5 atom and molecular structure of $[\text{DyNi}_5(\text{quinha})_5(\text{Clsal})_2(\text{py})_8](\text{ClO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Reproduced with permission from ref. [70], copyright (2024) Wiley-VCH.

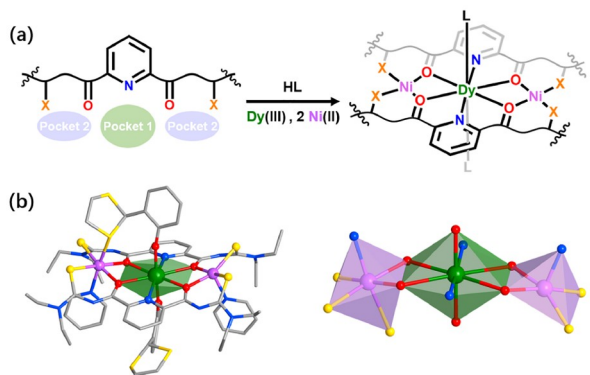


图 13 (网络版彩图) (a) D_{6h} 3d-4f单分子磁体的构筑策略; (b) $\{\text{DyNi}_2\}$ 的晶体结构, Dy^{III} 和 Ni^{II} 的配位多面体^[72]

Figure 13 (Color online) (a) Construction strategy of D_{6h} 3d-4f SMM. (b) Molecular structure of $\{\text{DyNi}_2\}$, the coordination polyhedrons of Dy and Ni sites.

泉. 同时, 核自旋在单分子磁体的精细能级调控和量子器件开发中扮演着重要的角色. 但是, 由于核素昂贵、超精细耦合强度较弱等限制因素, 单分子磁体的超精细相互作用研究相当具有挑战性. 在过去几年中, 本课题组基于 D_{5h} 的软基配合物, 对单分子磁体的超精细相互作用进行了深入研究.

我们基于上文提及的 $[\text{Dy}(\text{R}_3\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]$ 体系继续

拓展, 于2017年报道了一例核自旋抑制零场磁量子隧穿的非克喇末单离子磁体(化合物46)^[73]. 其中, Ho^{III} 具有轴向压扁的五角双锥配位构型, 减小了横向磁各向异性, 有效能垒达341 K. 此外, 金属中心 $^{165}\text{Ho}^{\text{III}}$ 具有100%自然丰度, 核自旋($I = 7/2$)与电子自旋($J = 8$)经超精细相互作用耦合产生精细能级裂分, 使弛豫时间发生场致振荡, 并且在单晶磁滞回线中观测到阶梯状的台阶跳变. 在超精细作用和特定晶体场的共同作用下, 交叉能级位于非零磁场区域, 零场下的量子隧穿过程被抑制.

2021年, 我们在研究了 Ho^{III} 核自旋调制单分子磁体行为的基础上, 首次利用同位素取代法探究了配体核自旋对稀土单分子磁体行为的影响(化合物47, 48)^[74]. 在 $[\text{Ho}(\text{CyPh}_2\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{I}_3 \cdot 2(\text{CyPh}_2\text{PO}) \cdot 2\text{EtOH}$ 体系中, 用重水(D_2O)取代平面配位的5个水分子后, 配合物的基本结构保持不变(图14a), 但由于H ($I = 1/2$)和D ($I = 1$)具有不同的核自旋量子数, 从而产生不同的超-超精细相互作用以及精细能级结构. 能级的隧穿劈裂与超-超精细能级的态密度存在竞争关系, 最终表现为单分子磁体在氧化前后的温度依赖弛豫速率显现出快慢交替现象(图14b). 该研究为配体核自旋调控了稀土单离子磁体的磁动力学行为提供了实验和理论借鉴.

2021年, 本课题组^[75]在前期建立的配位对称性导向组装高性能单分子磁体策略的基础上, 从15-MC_{Ni}-5出发, 精准构筑了具有同位素效应的软基金属冠醚磁体(化合物49), 并对核自旋驱动的磁弛豫机制进行研究(图15). 通过 Ho^{III} 的电子自旋与核自旋的超精细耦合, 并进一步与金属冠醚环产生的d-f磁相互作用, 产生了系列低布居的超精细磁能级. 在磁学测试中观测到单分子磁体的有效能垒随外磁场的变化出现周期性振荡现象. 借助第一性原理计算分析, 揭示了外部磁场、内部磁耦合以及超精细作用共同驱动下磁弛豫动力学, 发展了利用核自旋操纵单分子磁体磁弛豫的新方法.

3 自旋交叉材料的研究进展

自旋交叉材料可在温度、压力和光照等微扰下实现高、低自旋态的可逆转变, 并伴随着结构、颜色、磁性和介电等性质的巨大改变^[76], 因此在高密度信息

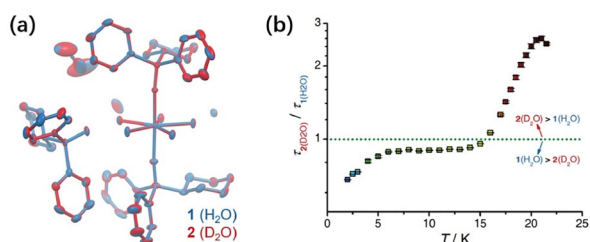


图 14 (网络版彩图) (a, b) $[\text{Ho}(\text{CyPh}_2\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{I}_3 \cdot 2\text{CyPh}_2\text{PO} \cdot 2\text{EtOH}$ 和 $[\text{Ho}(\text{CyPh}_2\text{PO})_2(\text{D}_2\text{O})_5]\text{I}_3 \cdot 2\text{CyPh}_2\text{PO} \cdot 2\text{EtOD}$ 的晶体结构堆叠图, 零场下温度依赖弛豫时间 $\tau_{\text{D}_2\text{O}}/\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ 的比值图^[74]

Figure 14 (Color online) (a, b) Overlapping diagram of structures of $[\text{Ho}(\text{CyPh}_2\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{I}_3 \cdot 2\text{CyPh}_2\text{PO} \cdot 2\text{EtOH}$ and $[\text{Ho}(\text{CyPh}_2\text{PO})_2(\text{D}_2\text{O})_5]\text{I}_3 \cdot 2\text{CyPh}_2\text{PO} \cdot 2\text{EtOD}$, temperature dependence of $\tau_{\text{D}_2\text{O}}/\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ with error bars under zero dc magnetic field. Reproduced with permission from ref. [74], copyright (2020) Wiley-VCH.

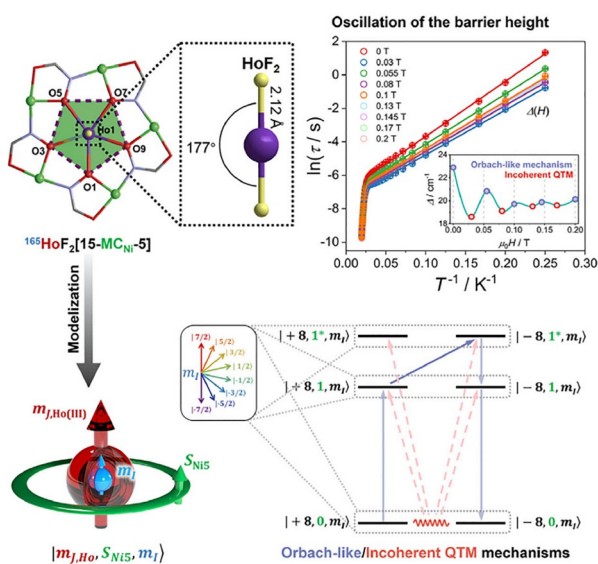


图 15 (网络版彩图) $\text{Ho}^{\text{III}}\text{F}_2[15\text{-MCNi-5}]$ 的晶体结构及其超精细相互作用^[75]

Figure 15 (Color online) Structure of $\text{Ho}^{\text{III}}\text{F}_2[15\text{-MCNi-5}]$ and its hyperfine interaction. Reproduced with permission from ref. [75], copyright (2021) Elsevier.

存储、显色器件、开关材料等方面具有潜在的应用。

通过改变有机配体和氰基金属盐, 可以直接影响自旋中心配体场, 进而调控自旋交叉材料的性能。此外, 对结构组分(如抗衡离子、晶格溶剂和客体分子等)进行修饰, 也是调节自旋交叉转变温度和协同效应的常用手段。本课题组^[77]于2012年构筑了两例在高温下具有两步自旋交叉的二维金属有机框架材料(化

物^{51, 52})。2013年, 我们提出了利用活性客体来调控主体自旋交叉性质的概念^[78]。往金属有机框架的孔道内引入具有化学反应活性的马来酸酐分子, 借助原位水解和脱水反应, 成功实现了自旋交叉行为从两步完全的自旋转变到一步不完全转变的可逆调控。其次, 物理刺激是调控自旋交叉行为的有效策略, 它们能够触发多样的自旋转换和多稳态特性, 为开发智能响应材料提供了新的方法。以热刺激为例, 本课题组^[79]提出了一种引入分子转动模块以设计多响应分子材料的策略, 成功构筑了一例以四苯基硼阴离子为“转动子”的自旋转换双核 Fe^{III} 配合物(化合物⁵⁴)。

本课题组长期致力于开发和优化刺激响应型自旋交叉体系, 近期的研究工作主要围绕三个热点科学主题展开: (1) 多步自旋交叉材料; (2) 自旋交叉材料的合成后修饰; (3) 光响应自旋交叉材料。以下我们对相关方向的研究进展进行概述。

3.1 多步自旋交叉材料

多步自旋交叉性质主要源于对称性破缺而形成多个亚稳的电子自旋态。调控体系内超分子相互作用(如氢键相互作用、 π - π 堆积作用等)诱导晶格发生对称性降低从而形成具有不同自旋转变温度且晶体学不等价的自旋中心, 是实现多步自旋交叉性质的重要手段。

2017年, 本课题组^[40]通过将氨基官能团引入到霍夫曼型金属有机框架材料 $[\text{Fe}(\text{4-abpt})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2] \cdot \text{Sol}$ 中, 合成了首例具有 $\text{HS}_{0.0}\text{LS}_{1.0} \leftrightarrow \text{HS}_{0.25}\text{LS}_{0.75} \leftrightarrow \text{HS}_{0.5}\text{LS}_{0.5} \leftrightarrow \text{HS}_{0.75}\text{LS}_{0.25} \leftrightarrow \text{HS}_{1.0}\text{LS}_{0.0}$ 五种自旋状态的四步自旋转变金属有机框架材料(化合物⁵⁵)。此外, 通过客体交换在同一框架中实现了四步、两步和一步自旋交叉性质的可逆转换(图16)。磁构关系解析表明主客体氢键作用在自旋交叉性能调控方面扮演了重要的角色。这一发现为开发具有多步自旋转变的磁多稳态材料提供了新思路。后续用 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 替换 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, 构筑了同系物 $[\text{Fe}(\text{4-abpt})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2] \cdot \text{Sol}$ (化合物^{56, 57})^[80]。该配合物表现出不对称的七/八步滞回型自旋交叉行为, 这是截至目前最高的多步记录。此外, 我们将 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 和 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 单元按不同比例混合, 探索了霍夫曼型“分子合金”作为构筑多步自旋交叉材料的新策略。

2021年, 我们在三维霍夫曼型金属有机框架 $[\text{Fe}(\text{dpt})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}] \cdot \text{dpt} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (化合物⁵⁸)的磁化率曲线

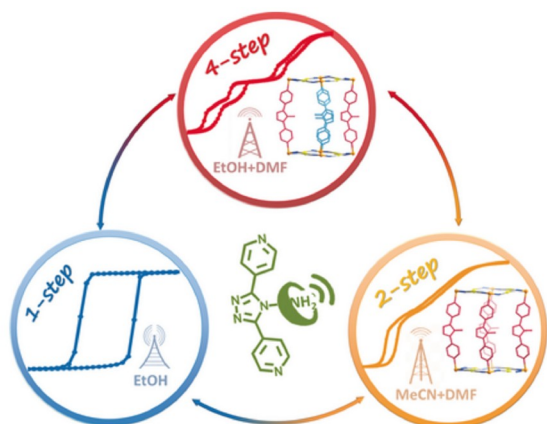


图 16 (网络版彩图) $[\text{Fe}(\text{4-abpt})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2] \cdot \text{Sol}$ 的晶体结构、自旋交叉行为和可逆的四/二/一步转变^[40]

Figure 16 (Color online) The crystal structures, SCO behavior, and reversible four-/two-/one-step transformations of $[\text{Fe}(\text{4-abpt})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2] \cdot \text{Sol}$. Reproduced with permission from ref. [40], copyright (2017) Wiley-VCH.

中观察到了五种不同的自旋转换行为(不完全型、渐变型、阶梯型、突变型和滞回型)。借鉴前期工作中客体吸附和脱附对自旋交叉行为具有重要影响, 进一步通过溶剂水分子的脱附和吸附实验实现了可逆的多步自旋转换调制^[81]。这一发现再次证实了弱的主-客体氢键作用可以调节自旋交叉行为, 为开发化学传感器提供了新的机遇。

2022年, 利用草酰胺功能化配体设计合成了两例三维霍夫曼型框架 $[\text{Fe}(\text{dpo})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 3\text{DMF}$ (化合物59)和 $[\text{Fe}(\text{dpo})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 0.5\text{MeCN} \cdot 2\text{DEF}$ (化合物60)^[82]。通过引入氢键给体和氢键受体调控主客体氢键作用, 成功地在霍夫曼型金属有机框架中诱导出四步自旋转换行为。

除了主客体氢键作用, 本课题组还探究了 π - π 堆积作用对自旋交叉行为的影响。

2019年, 我们通过自组装引入不同尺寸的芳香客体(苯、萘和蒽), 合成了系列金属有机框架 $[\text{Fe}(\text{dpoda})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2] \cdot \text{Guest}$ (化合物61~63)^[83]。结构解析表明, 芳香客体通过主体与客体或客体与客体的 $\pi \cdots \pi$ 堆积作用被稳定在晶格孔道中。我们注意到, 自旋转变温度以及自旋交叉性质与芳香客体的大小与排布密切相关。通过调控芳香客体, 在该体系中实现了四步、两步和一步的自旋交叉行为的调控。后续, 在该体系中探究了客体取代基效应对自旋转换行为的影响。当客体为

2-氟萘时, 霍夫曼骨架并未发生较大变化(化合物64), 且保持了四步自旋交叉行为^[84]。但由于客体尺寸效应和 $\text{Fe}-\text{N} \equiv \text{C}$ 角的减小, 自旋转变温度向低温移动。同时, $\pi \cdots \pi$ 和 $\text{F} \cdots \text{Ag}$ 相互作用的竞争导致热滞回消失。

以往通过氰基金属盐调控自旋交叉行为的方式大多为直接更换金属离子种类^[85], 而非调节氰根阴离子的配位模式。本课题组^[86]在自旋交叉配位聚合物中实现热诱导氰根键合异构引起的自旋态改变(CLIISC)。2022年, 我们合成了一种新型的钙钛矿型自旋交叉框架 $(\text{PPN})[\text{Fe}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_3]$ (化合物68), 在室温附近表现出滞回型多步自旋交叉行为。随着陈化时间的增加, 自旋态逐渐向低自旋转变。该配合物在高温下发生氰根键合异构化反应, 磁化率随温度升高而降低, 自旋态从高低自旋混合态变为完全低自旋态(图17)。

3.2 自旋交叉材料的后合成修饰

后合成修饰(PSM)是一种新兴的功能化策略, 通过配位作用和官能团的转化反应对金属有机框架材料进行功能基元的设计组装和复杂组分的精确合成。利用后合成修饰技术, 可以在自旋交叉材料中构建多刺激响应的分子开关, 实现在同一结构框架内对不同物理和化学状态的可逆多维度控制。

氧化还原反应作为一种有效的后合成修饰方法, 在自旋交叉材料的设计、合成与功能化中发挥着重要作用。通过氧化还原反应, 可以实现对自旋交叉行为的精确控制, 为开发新型智能材料提供了新的思路和方法。2022年, 本课题组^[87]利用四齿配体1,2,4,5-四(吡啶-4-基)苯和线性 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 与 Fe^{II} 自组装, 构筑了一例室温下具有热滞回线的反霍夫曼型自旋转换材料(化合物69~72)。该多孔材料具有裸露的活性金属位点 Au^{I} , 通过化学吸附卤素分子 I_2 和 Br_2 , 线性的 $[\text{Au}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$ 可被氧化为平面四边形的 $[\text{Au}^{\text{III}}(\text{CN})_2\text{X}_2]^-$, 而氧化加成的卤素原子可通过抗坏血酸还原消去。在氧化还原后合成修饰过程中, 反霍夫曼型框架的自旋转换行为实现了一步/两步/三步的可逆切换(图18)。本工作首次在自旋交叉领域建立起普适的可逆氧化还原后合成修饰方法, 为设计多刺激响应分子开关提供了新思路。

我们在后续工作中, 结合氧化还原反应与客体响应, 搭建了一例双切换的自旋转换框架材料(化合物73~76)^[88]。 $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ 和 $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Br}_2(\text{CN})_4]^{2-}$ 之间的结构

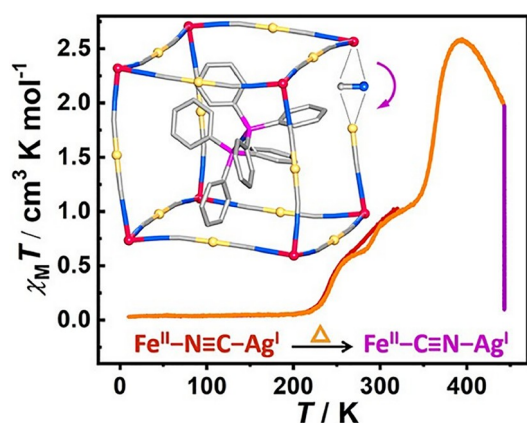


图 17 (网络版彩图) (PPN)[Fe{Ag(CN)₂}₃]的钙钛矿型结构, 自旋交叉行为和热诱导氰化物键异构现象^[86]

Figure 17 (Color online) The perovskite-type structure of (PPN)[Fe{Ag(CN)₂}₃], SCO behavior and thermal-induced cyanide linkage isomerism. Reproduced with permission from ref. [86], copyright (2022) American Chemical Society.

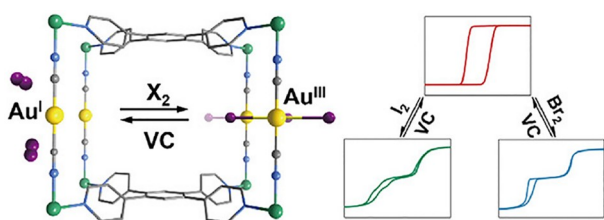


图 18 (网络版彩图)氧化还原调制过程中的结构变化和自旋交叉行为^[87]

Figure 18 (Color online) Structural changes and SCO behavior during redox modulation. Reproduced with permission from ref. [87], copyright (2022) American Chemical Society.

转变可以通过氧化还原反应调控, 进而实现一步和多步自旋转变行为的可逆切换。此外, 该配合物还对 DMF 分子表现出特殊的响应行为, 通过调控主客体作用, 实现了室温附近的滞回型一步和滞回型四步的自旋转变。

2023年, 我们合成了一例反霍夫曼型金属有机框架材料[Fe^{II}(TPPE){Au^I(CN)₂}]₂·2H₂O·7TCE(化合物 77~80), 具有回滞型自旋交叉行为^[89]。其中的氧化还原活性单元[Au^I(CN)₂]⁻可以被 I₂ 和 Br₂ 依次氧化形成相应的[Au^{III}(CN)₂X₂]⁻单元, 并通过 L-抗坏血酸还原回到初始状态。在此过程中, 自旋转变温度受到氧化还原后合成修饰的显著调节。通过连续的氧化还原反应调节自旋交叉行为, 为开发多响应自旋交叉材料提供了新的

视角。

除了通过氧化还原后合成修饰调控自旋交叉行为之外, 我们还利用溶度积规则对自旋交叉材料性能进行调制。2023年, 本课题组^[90]利用 K[Ag(CN)₂]、N,N,N',N'-四(4-吡啶基)对苯二胺(TPBA)与 FeX₂ (X = Br/I) 进行自组装, 合成了首例以金属团簇[Ag₈X₈(CN)₆]⁶⁻ (X = Br, I) 为节点的金属有机框架型自旋交叉材料[Fe₃{Ag₈Br₈(CN)₆}(TPBA)₃]·9DMF (化合物 81) 和 [Fe₃{Ag₈I₈(CN)₆}(TPBA)₃]·8DMF (化合物 82), 它们均具有渐变型自旋交叉和自旋态依赖的荧光性质。化合物 82 进一步与 LiTCNQ 反应, 通过单晶到单晶转化的方式将 [Ag₈I₈] 团簇单元从框架中摘除, 使三维框架的拓扑网络从 *urk* 变为 *nbo* (化合物 83) (图 19), 实现了自旋交叉行为的开关调控。

3.3 光响应自旋交叉材料

光化学[2+2]环加成反应是指当双键距离小于 4.2 Å 时, 受紫外光照射后发生加成反应生成四元环的过程, 而且能通过加热或更高能量的光辐射等方式实现可逆开环。在固态环境下, 材料还需要具有适当的孔隙结构和柔性骨架以适应配体的形变。光化学环加成反应与自旋交叉耦合有望开发新一代磁光开关, 但在合成化学中这仍然是一个较为严峻的挑战。

2019年, 本课题组^[91]报道了利用光化学[2+2]环加成反应来调控自旋交叉行为(化合物 84~87)。选用 4-苯乙烯基吡啶(4-spy)和反式-1-(2-吡啶)-2-(4-吡啶)乙烯(2,4-bpe)与 Fe^{II} 以及 [Ag(CN)₂]⁻ 自组装, 成功构建了两种无溶剂的 Fe^{II}-Ag^I 双金属霍夫曼型框架 [Fe(4-spy)₂{Ag(CN)₂}₂] 和 [Fe(2,4-bpe)₂{Ag(CN)₂}₂]。通过 4-spy 基元的光化学[2+2]环加成反应, 以单晶到单晶转化的方式使得二维交错层转变为三维互穿结构。此外, 通过 2,4-bpe 的光化学环加成反应, 实现了伴随 Ag^I-N 键断裂的三维到三维的结构转变(图 20)。

后续对自旋交叉材料的光化学反应进行拓展, 实现了光化学[2+2]二聚/开环裂解反应对自旋转换的可逆调控。2022年, 本课题组^[92]构筑了一例二维 Fe^{II}-Pd^{II} 霍夫曼型自旋交叉框架 [Fe(3-spy)₂{Pd(CN)₄}] (化合物 88), 表现出滞回型两步自旋交叉行为。经紫外光照射后, 3-苯乙烯基吡啶发生[2+2]环加成反应并定量转变成环丁基产物 [Fe(*rctt*-3-ppcb){Pd(CN)₄}] (化合物 89), 这一变化导致配体场减弱, 进而形成的三维化合物(化

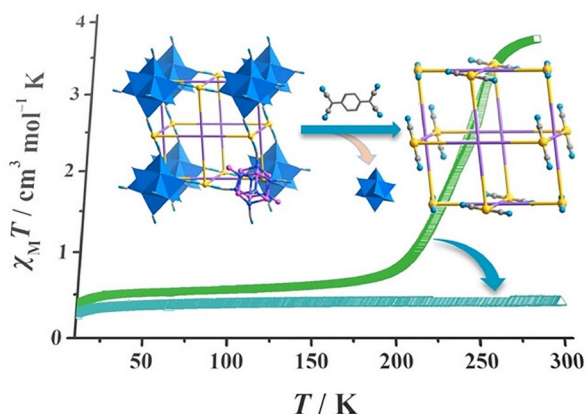


图 19 (网络版彩图) $[\text{Fe}_3\{\text{Ag}_8\text{I}_8(\text{CN})_6\}(\text{TPBA})_3]\cdot\text{Solv}$ 到 $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{TPBA})]\cdot(\text{KTCNQ})\cdot\text{Solv}$ 的簇解构过程及自旋交叉行为的变化^[90]

Figure 19 (Color online) The cluster deconstruction process and spin crossover behavior of $[\text{Fe}_3\{\text{Ag}_8\text{I}_8(\text{CN})_6\}(\text{TPBA})_3]\cdot\text{Solv}$ to $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{TPBA})]\cdot(\text{KTCNQ})\cdot\text{Solv}$. Reproduced with permission from ref. [90], copyright (2023) Wiley-VCH.

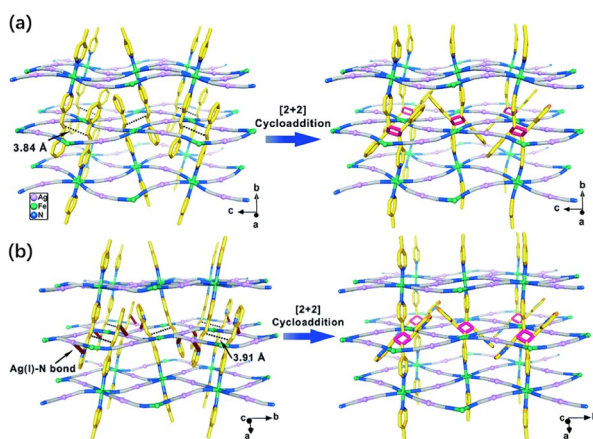


图 20 (a, b) $[\text{Fe}(\text{4-spy})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$ 和 $[\text{Fe}(\text{2,4-bpe})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$ 的晶体结构, 以及紫外照射下的光化学环加成反应^[91]

Figure 20 (a, b) The crystal structures of $[\text{Fe}(\text{4-spy})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$ and $[\text{Fe}(\text{2,4-bpe})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$, as well as the photochemical [2+2] cycloaddition reaction upon UV irradiation. Reproduced with permission from ref. [91], copyright (2019) Royal Society of Chemistry.

合物 $\mathbf{90}$ 失去自旋交叉的特性。当进行加热处理后, 通过单晶到单晶转化发生部分开环反应, 表现出不完全的滞回型一步自旋交叉行为。因此, 通过连续加热及紫外光照射能引起可逆的结构互变, 进而实现可逆的光控自旋交叉行为。

引入光异构化的客体分子同样是设计光响应自旋

交叉材料的重要合成策略。2021年, 本课题组^[93]设计合成了一例含有光致变色偶氮苯客体的三维霍夫曼型自旋交叉材料 $[\text{Fe}(\text{bpn})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]\cdot\text{azobenzene}$ (化合物 $\mathbf{91}$)。当偶氮苯为反式构型时, 该聚合物表现出热诱导的滞回型四步自旋交叉行为和双向的光诱导激发自旋态捕获效应(LIESST)。在紫外光照射下, 部分反式偶氮苯发生顺反异构化, 顺式构象的偶氮苯倾向于稳定高自旋态, 使得样品的低温摩尔磁化率有明显的提升(图21)。暗处静置或可见光辐射下, 框架中的偶氮苯分子可从顺式转变为反式, 实现了客体驱动的可逆光诱导自旋转变。

在低温下通过光激发可以使配合物的自旋中心由低自旋转变为亚稳高自旋态的现象被称为光诱导激发自旋态捕获(LIESST)。而配合物在光辐射下从亚稳高自旋态回到低自旋态, 则称为反向LIESST效应。2022年, 我们发现霍夫曼型三维框架 $[\text{Fe}(\text{bpn})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]\cdot 1.5\text{Fnaph}$ (化合物 $\mathbf{92}$) 在532和830 nm的光照射后显示出双向LIESST效应, 是一个光驱动的二稳态分子磁体^[94]。

光/热辅助自旋态退火(LASSA或TASSA)是指在光或热刺激后进行额外退火处理的分段式调控手段。2020年, 本课题组^[95]采用该策略在自旋交叉体系 $[\text{Fe}(\text{isoq})_2\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]$ (化合物 $\mathbf{93}$) 中实现了不同于双向LIESST和动力学捕获机制的二稳态调控。事实上, 这种分步的激发-弛豫和捕获-弛豫过程涉及动力学和热力学效应之间巧妙的相互作用, 在外部刺激后进行退火处理有助于揭示全新的隐藏自旋态, 从而实现磁多稳态调控。

LIESST现象、LASSA或TASSA方法的发现使得自旋交叉材料能够通过光诱导实现自旋态的可逆转换。2024年, 本课题组^[96]在另一例霍夫曼型金属有机框架 $[\text{Fe}(\text{bpy})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]\cdot\text{coumarin}$ (化合物 $\mathbf{94}$) 中实现了光诱导的阶梯型热弛豫。磁学测试表明, 其表现出不完全的且具有热滞回的自旋交叉行为。在低温下通过不同波长的光辐射, 可以实现双向的LIESST效应, 借助激发-弛豫机制在102 K以下实现三稳态的调控(图22)。另外, 光激发高自旋态通过阶梯式热弛豫或光辅助自旋态退火可到达隐藏的磁平台。该体系能够实现五种不同自旋态的捕获, 为开发光磁存储器件提供了一种新的光/热诱导调控策略。

综上所述, 自旋态跃迁在很大程度上取决于化学

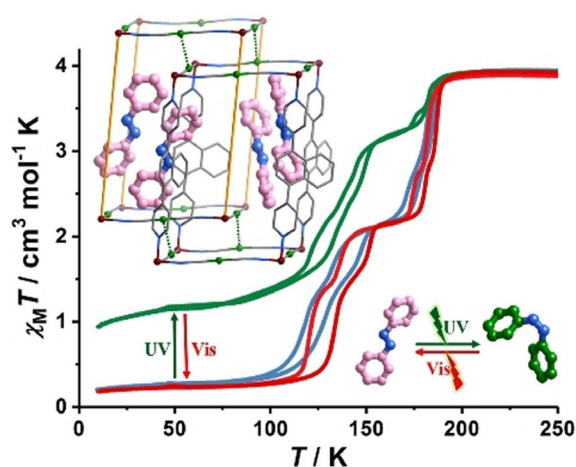


图 21 (网络版彩图)[Fe(bpn){Ag(CN)₂}₂]·azobenzene的结构, 自旋交叉行为和光照后客体异构化现象^[93]

Figure 21 (Color online) The crystal structures of [Fe(bpn){Ag(CN)₂}₂]·azobenzene, SCO behavior and guest isomerization after illumination. Reproduced with permission from ref. [93], copyright (2021) Wiley-VCH.

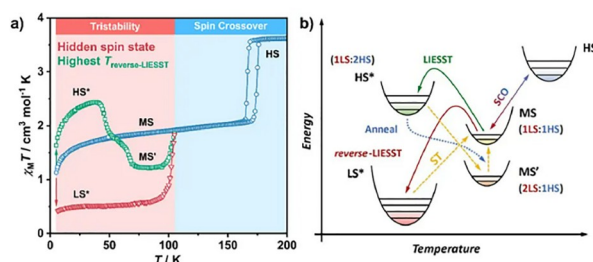


图 22 (网络版彩图) (a) [Fe(bpy){Pt(CN)₄}·coumarin的变温磁化率和LIESST效应, 532 nm处的LIESST(绿色)、830 nm处的反向LIESST(红色)和LASSA(532 nm)效应. (b) 诱导自旋转变路径^[96]

Figure 22 (Color online) (a) Temperature-dependent magnetic susceptibilities and dual-directional LIESST effects in [Fe(bpy){Pt(CN)₄}·coumarin, LIESST at 532 nm (green), reverse-LIESST at 830 nm (red) and LASSA (532 nm) effects. (b) Graphical representation of the spin transition pathways between multiple spin states. Reproduced with permission from ref. [96], copyright (2024) Springer Nature.

组成, 但它们可以被外部刺激进一步调节, 这种调制效应主要是通过改变配体场和协同性来实现的。随着新

的调控策略不断涌现, 预计未来将有更多具有宽滞回和多稳态特性的自旋交叉材料问世。这些材料将展现出更为复杂和多样化的自旋转换行为, 为自旋交叉材料的发展带来新的机遇和挑战。

4 总结与展望

总而言之, 通过对配体、抗衡离子、溶剂和客体分子进行化学修饰可以直接调整分子磁体的组成和结构, 从而精细地调控其磁学性能。此外, 光、热、压力等外部刺激的引入能够进一步诱发结构和热力学状态的转变, 为实现多重响应的分子磁体开辟了更多可能性。对于稀土单分子磁体, 主要通过影响晶体场和局部对称性来实现, 使有效能垒和量子隧穿过程可以分别进行调整优化。对于自旋交叉材料, 自旋转变温度和回滞型、渐变型等自旋态转变特征可以根据配体场和协同性进行调节。已有许多分子磁体通过上述方式进行了调控和研究, 为验证策略的可行性提供了现实案例。例如, 我们成功设计并合成了一种热辅助驱动的Co^{II}相变配合物^[97], 其磁电性质可以通过温度的变化实现可逆转换。我们还提出了一种基于氢键强度互补性的结构相变及磁双稳态调控策略^[98]。

通过化学和物理刺激调节分子磁性已取得了显著成果, 我们对于分子磁体未来的发展仍然充满期待。首先, 分子设计应从试错法转向基于深入理解构效关系的定向合成, 从而实现高性能分子磁体的精确构筑。基于轻稀土和铜系元素开发单分子磁体还有待进一步探究^[99]。其次, 应有意识地将功能响应引入传统的分子磁体系统中, 以发展具有多重响应和多功能特性的高性能分子磁体。此外, 提升原位调控的可逆性和响应速度也是我们追求的重要目标。综合考虑以上发展思路, 分子磁体将继续作为基础研究的重要组成部分, 并力争成为未来量子计算、高密度信息存储等智能应用场景的关键组件。这些策略的有效实施, 将为分子磁体的研究和应用带来更加广阔的发展前景。

致谢 诚挚感谢贾建华副教授、陈龔懿特聘副研究员、杜杉楠博士以及课题组全体同学对课题组的帮助与贡献。

参考文献

- 1 Sessoli R, Gatteschi D, Caneschi A, Novak MA. *Nature*, 1993, 365: 141–143

- 2 Halder GJ, Kepert CJ, Moubaraki B, Murray KS, Cashion JD. *Science*, 2002, 298: 1762–1765
- 3 Kröber J, Audiére JP, Claude R, Codjovi E, Kahn O, Haasnoot JG, Groliere F, Jay C, Bousseksou A, Linares J, Varret F. *Chem Mater*, 1994, 6: 1404–1412
- 4 Leuenberger MN, Loss D. *Nature*, 2001, 410: 789–793
- 5 Feng M, Ruan ZY, Chen YC, Tong ML. *Chem Commun*, 2020, 56: 13702–13718
- 6 Liu JL, Chen YC, Tong ML. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2431–2453
- 7 Chen YC, Tong ML. *Chem Sci*, 2022, 13: 8716–8726
- 8 Ruiz-Martínez A, Casanova D, Alvarez S. *Chem Eur J*, 2008, 14: 1291–1303
- 9 Waldmann O. *Inorg Chem*, 2007, 46: 10035–10037
- 10 Ruiz E, Cirera J, Cano J, Alvarez S, Loose C, Kortus J. *Chem Commun*, 2008, 1: 52–54
- 11 Ma BQ, Gao S, Su G, Xu GX. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 434–437
- 12 Ishikawa N, Sugita M, Ishikawa T, Koshihara S, Kaizu Y. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 8694–8695
- 13 Jiang SD, Wang BW, Sun HL, Wang ZM, Gao S. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 4730–4733
- 14 Layfield R, McDouall JJ, Sulway S, Tuna F, Collison D, Winpenny RE. *Chem Eur J*, 2010, 16: 4442–4446
- 15 Meihäus KR, Long JR. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17952–17957
- 16 Goodwin CAP, Ortu F, Reta D, Chilton NF, Mills DP. *Nature*, 2017, 548: 439–442
- 17 Guo FS, Day BM, Chen YC, Tong ML, Mansikkamäki A, Layfield RA. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 11445–11449
- 18 Guo FS, Day BM, Chen YC, Tong ML, Mansikkamäki A, Layfield RA. *Science*, 2018, 362: 1400–1403
- 19 Demir S, Gonzalez MI, Darago LE, Evans WJ, Long JR. *Nat Commun*, 2017, 8: 2144
- 20 Mavragani N, Errulat D, Gállico DA, Kitos AA, Mansikkamäki A, Murugesu M. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 24206–24213
- 21 Qu YX, Liao PY, Chen YC, Tong ML. *Coord Chem Rev*, 2023, 475: 214880
- 22 Gould CA, McClain KR, Reta D, Kragoskow JGC, Marchiori DA, Lachman E, Choi ES, Analytis JG, Britt RD, Chilton NF, Harvey BG, Long JR. *Science*, 2022, 375: 198–202
- 23 Zhu ZH, Tang JK. *Chem Soc Rev*, 2022, 51: 9469–9481
- 24 Bousseksou A, Molnár G, Salmon L, Nicolazzi W. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3313–3335
- 25 Gütllich P, Garcia Y, Goodwin HA. *Chem Soc Rev*, 2000, 29: 419–427
- 26 Hogue RW, Singh S, Brooker S. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 7303–7338
- 27 Ni ZP, Liu JL, Hoque MN, Liu W, Li JY, Chen YC, Tong ML. *Coord Chem Rev*, 2017, 335: 28–43
- 28 Cambi L, Malatesta L. *Ber dtsch Chem Ges A B*, 1937, 70: 2067–2078
- 29 Cambi L, Szegő L. *Ber dtsch Chem Ges A B*, 1931, 64: 2591–2598
- 30 Cambi L, Szegő L. *Ber dtsch Chem Ges A B*, 1933, 66: 656–661
- 31 Coryell CD, Stitt F, Pauling L. *J Am Chem Soc*, 1937, 59: 633–642
- 32 Stouffer RC, Busch DH, Hadley WB. *J Am Chem Soc*, 1961, 83: 3732–3734
- 33 Baker WA Jr., Bobonich HM. *Inorg Chem*, 1964, 3: 1184–1188
- 34 Haasnoot JG, Vos G, Groeneveld WL. *Z für Naturforschung B*, 1977, 32: 1421–1430
- 35 Feltham HLC, Barltrop AS, Brooker S. *Coord Chem Rev*, 2017, 344: 26–53
- 36 Hayami S, Gu ZZ, Yoshiki H, Fujishima A, Sato O. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 11644–11650
- 37 Kitazawa T, Gomi Y, Takahashi M, Takeda M, Enomoto M, Miyazaki A, Enoki T. *J Mater Chem*, 1996, 6: 119–121
- 38 Niel V, Martínez-Agudo JM, Muñoz MC, Gaspar AB, Real JA. *Inorg Chem*, 2001, 40: 3838–3839
- 39 Trzop E, Zhang D, Piñeiro-Lopez L, Valverde-Muñoz FJ, Carmen-Muñoz M, Palatinus L, Guerin L, Cailleau H, Real JA, Collet E. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 8675–8679
- 40 Liu W, Peng YY, Wu SG, Chen YC, Hoque MN, Ni ZP, Chen XM, Tong ML. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 14982–14986
- 41 Wu WW, Wu SG, Chen YC, Huang GZ, Lyu BH, Ni ZP, Tong ML. *Chem Commun*, 2020, 56: 4551–4554

- 42 Ou YC. Synthesis, structure, and properties of metal organic coordination polymers with flexible polycarboxylic acid and pyridine ligands. *Doctoral Dissertation*. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2012 (in Chinese) [区泳聪. 柔性多羧酸及吡啶类配体金属-有机配位聚合物的合成、结构和性质研究. 博士学位论文. 广州: 中山大学, 2012]
- 43 Wang HY, Ge JY, Hua C, Jiao CQ, Wu Y, Leong CF, D'Alessandro DM, Liu T, Zuo JL. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 5465–5470
- 44 Yang JH, Zhao YX, Xue JP, Yao ZS, Tao J. *Inorg Chem*, 2021, 60: 7337–7344
- 45 Yan CH, Huang XW. *J Rare Earths*, 2024, 42: 381–418 (in Chinese) [严纯华, 黄小卫. 中国稀土学报, 2024, 42: 381–418]
- 46 Rinehart JD, Long JR. *Chem Sci*, 2011, 2: 2078–2085
- 47 Liu JL, Chen YC, Zheng YZ, Lin WQ, Ungur L, Wernsdorfer W, Chibotaru LF, Tong ML. *Chem Sci*, 2013, 4: 3310–3316
- 48 Huang GZ, Ruan ZY, Zheng JY, Chen YC, Wu SG, Liu JL, Tong ML. *Sci China Chem*, 2020, 63: 1066–1074
- 49 Chen YC, Liu JL, Ungur L, Liu J, Li QW, Wang LF, Ni ZP, Chibotaru LF, Chen XM, Tong ML. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2829–2837
- 50 Chen YC, Liu JL, Lan Y, Zhong ZQ, Mansikkamäki A, Ungur L, Li QW, Jia JH, Chibotaru LF, Han JB, Wernsdorfer W, Chen XM, Tong ML. *Chem Eur J*, 2017, 23: 5708–5715
- 51 Liu J, Chen YC, Liu JL, Vieru V, Ungur L, Jia JH, Chibotaru LF, Lan Y, Wernsdorfer W, Gao S, Chen XM, Tong ML. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 5441–5450
- 52 Liu Y, Chen YC, Liu J, Chen WB, Huang GZ, Wu SG, Wang J, Liu JL, Tong ML. *Inorg Chem*, 2020, 59: 687–694
- 53 Lu G, Wang J, Zhang CJ, Bala S, Chen YC, Huang GZ, Ni ZP, Tong ML. *Inorg Chem Commun*, 2019, 102: 16–19
- 54 Bala S, Huang GZ, Ruan ZY, Wu SG, Liu Y, Wang LF, Liu JL, Tong ML. *Chem Commun*, 2019, 55: 9939–9942
- 55 Deng W, Zhou YQ, Du SN, Ruan ZY, Wu SG, Liu JL, Tong ML. *Sci China Chem*, 2023, 66: 1989–1996
- 56 Deng W, Du SN, Ruan ZY, Zhao XJ, Chen YC, Liu JL, Tong ML. *Aggregate*, 2024, 5: e441
- 57 Lu G, Liu Y, Deng W, Huang GZ, Chen YC, Liu JL, Ni ZP, Giansiracusa M, Chilton NF, Tong ML. *Inorg Chem Front*, 2020, 7: 2941–2948
- 58 Liu Y, Lyu BH, Du SN, Huang GZ, Ruan ZY, Wu SG, Liu JL, Tong ML. *Dalton Trans*, 2021, 50: 6778–6783
- 59 Liao PY, Qi YQ, Li Z, Jia JH, Tong ML. *J Rare Earths*, 2024, 42: 1298–1303
- 60 Zhou YQ, Deng W, Du SN, Chen YC, Ruan ZY, Wu SG, Liu JL, Tong ML. *Inorg Chem Front*, 2024, 11: 1061–1069
- 61 Wang LF, Qiu JZ, Hong JY, Chen YC, Li QW, Jia JH, Jover J, Ruiz E, Liu JL, Tong ML. *Inorg Chem*, 2017, 56: 8829–8836
- 62 Wang LF, Qiu JZ, Liu JL, Chen YC, Jia JH, Jover J, Ruiz E, Tong ML. *Chem Commun*, 2015, 51: 15358–15361
- 63 Wang LF, Qiu JZ, Chen YC, Liu JL, Li QW, Jia JH, Tong ML. *Inorg Chem Front*, 2017, 4: 1311–1318
- 64 Chen WB, Chen YC, Liu JL, Jia JH, Wang LF, Li QW, Tong ML. *Inorg Chem*, 2017, 56: 8730–8734
- 65 Liu JL, Wu JY, Chen YC, Mereacre V, Powell AK, Ungur L, Chibotaru LF, Chen XM, Tong ML. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 12966–12970
- 66 Huang GZ, Ruan ZY, Zheng JY, Wu JY, Chen YC, Li QW, Akhtar MN, Liu JL, Tong ML. *Sci China Chem*, 2018, 61: 1399–1404
- 67 Ruan ZY, Lai JJ, Li JX, Zhao XJ, Huang GZ, Wu SG, Liu JL, Tong ML. *J Phys Chem C*, 2023, 127: 14450–14457
- 68 Wang J, Feng M, Akhtar MN, Tong ML. *Coord Chem Rev*, 2019, 387: 129–153
- 69 Wang J, Li QW, Wu SG, Chen YC, Wan RC, Huang GZ, Liu Y, Liu JL, Reta D, Giansiracusa MJ, Wang ZX, Chilton NF, Tong ML. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 5299–5306
- 70 Deng W, Wu SG, Ruan ZY, Gong YP, Du SN, Wang HL, Chen YC, Zhang W, Liu JL, Tong ML. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202404271
- 71 Li QW, Wan RC, Chen YC, Liu JL, Wang LF, Jia JH, Chilton NF, Tong ML. *Chem Commun*, 2016, 52: 13365–13368
- 72 Deng W, Yao CY, Chen YC, Zhou YQ, Du SN, Liu JL, Tong ML. *Sci China Chem*, 2024, <https://doi.org/10.1007/s11426-024-2053-6>
- 73 Chen YC, Liu JL, Wernsdorfer W, Liu D, Chibotaru LF, Chen XM, Tong ML. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 4996–5000
- 74 Liu Y, Ho LTA, Huang GZ, Chen YC, Ungur L, Liu JL, Tong ML. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 27282–27287
- 75 Wu SG, Ruan ZY, Huang GZ, Zheng JY, Vieru V, Taran G, Wang J, Chen YC, Liu JL, Ho LTA, Chibotaru LF, Wernsdorfer W, Chen XM, Tong ML. *Chem*, 2021, 7: 982–992
- 76 Chen YR, Ying TT, Chen YC, Liao PY, Ni ZP, Tong ML. *Chem Sci*, 2024, 15: 9240–9248
- 77 Bao X, Guo PH, Liu W, Tucek J, Zhang WX, Leng JD, Chen XM, Gural'skiy I, Salmon L, Bousseksou A, Tong ML. *Chem Sci*, 2012, 3: 1629–

- 78 Bao X, Shepherd HJ, Salmon L, Molnár G, Tong ML, Bousseksou A. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 1198–1202
- 79 Wu SG, Hoque MN, Zheng JY, Huang GZ, Ha Anh NV, Ungur L, Zhang WX, Ni ZP, Tong ML. *CCS Chem*, 2021, 3: 453–459
- 80 Peng YY, Wu SG, Chen YC, Liu W, Huang GZ, Ni ZP, Tong ML. *Inorg Chem Front*, 2020, 7: 1685–1690
- 81 Lian KT, Wu WW, Huang GZ, Liu Y, Wu SG, Ni ZP, Tong ML. *Inorg Chem Front*, 2021, 8: 4334–4340
- 82 Wu S, Bala S, Ruan Z, Huang GZ, Ni ZP, Tong ML. *Chin Chem Lett*, 2022, 33: 1381–1384
- 83 Zhang CJ, Lian KT, Huang GZ, Bala S, Ni ZP, Tong ML. *Chem Commun*, 2019, 55: 11033–11036
- 84 Zhang CJ, Lian KT, Wu SG, Liu Y, Huang GZ, Ni ZP, Tong ML. *Inorg Chem Front*, 2020, 7: 911–917
- 85 Lyu BH, Xie KP, Cui W, Chen YC, Chen GX, Wu SG, Tong ML. *Chem Commun*, 2024, 60: 4318–4321
- 86 Wu WW, Xie KP, Huang GZ, Ruan ZY, Chen YC, Wu SG, Ni ZP, Tong ML. *Inorg Chem*, 2022, 61: 9047–9054
- 87 Wu SG, Wang LF, Ruan ZY, Du SN, Gómez-Coca S, Ni ZP, Ruiz E, Chen XM, Tong ML. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 14888–14896
- 88 Wang LF, Wu SG, Ruan ZY, Jian AQ, Cui W, Ni ZP, Tong ML. *Sci China Chem*, 2023, 66: 1744–1749
- 89 Lyu BH, Ruan ZY, Cui W, Wu SG, Ni ZP, Tong ML. *Inorg Chem Front*, 2023, 10: 3577–3583
- 90 Yang G, Wu SG, Ruan ZY, Chen YC, Xie KP, Ni ZP, Tong ML. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202312685
- 91 Wang LF, Zhuang WM, Huang GZ, Chen YC, Qiu JZ, Ni ZP, Tong ML. *Chem Sci*, 2019, 10: 7496–7502
- 92 Wang LF, Lv BH, Wu FT, Huang GZ, Ruan ZY, Chen YC, Liu M, Ni ZP, Tong ML. *Sci China Chem*, 2022, 65: 120–127
- 93 Xie KP, Ruan ZY, Lyu BH, Chen XX, Zhang XW, Huang GZ, Chen YC, Ni ZP, Tong ML. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 27144–27150
- 94 Xie KP, Ruan ZY, Chen XX, Yang J, Wu SG, Ni ZP, Tong ML. *Inorg Chem Front*, 2022, 9: 1770–1776
- 95 Chen YC, Meng Y, Dong YJ, Song XW, Huang GZ, Zhang CL, Ni ZP, Navařík J, Malina O, Zbořil R, Tong ML. *Chem Sci*, 2020, 11: 3281–3289
- 96 Cui W, Wu WW, Ruan ZY, Chen YC, Zeng GJ, Chen GX, Wu SG, Ni ZP, Tong ML. *Sci China Chem*, 2024, 67: 1983–1989
- 97 Du SN, Su D, Ruan ZY, Zhou YQ, Deng W, Zhang WX, Sun Y, Liu JL, Tong ML. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202204700
- 98 Du SN, Deng W, Liu JC, Chen YC, Yao CY, Zhou YQ, Wu SG, Liu JL, Tong ML. *Chem Eur J*, 2024, 30: e202401395
- 99 Liu M, Peng XH, Guo FS, Tong ML. *Inorg Chem Front*, 2023, 10: 3742–3755

Recent advances on molecule-based magnetic bistable materials

Ying-Qian Zhou, Chan-Ying Yao, Zhao-Ping Ni, Jun-Liang Liu^{*}, Si-Guo Wu^{*}, Ming-Liang Tong

Key Laboratory of Bioinorganic and Synthetic Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry, IGCME, GBRCE for Functional Molecular Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China

**Corresponding authors (email: wusg6@mail.sysu.edu.cn; liujliang5@mail.sysu.edu.cn)*

Abstract: Single-molecule magnets (SMM) and spin crossover (SCO) materials play important roles in the realm of molecule-based magnetic bistable materials due to their unique magnetic behavior, and have enormous potential for device applications. The bistability of these materials can be precisely regulated at the molecular level through accurate chemical synthesis and external stimuli. This review provides a comprehensive overview of the historical development of single-molecule magnets and spin-crossover materials, and summarizes their key research advancements in design synthesis, magnetic behavior, and modulation strategies based on the work conducted by our research group. In the conclusion part, the challenges and prospects are summarized in the field of molecular magnetism, particularly in precise structural construction, performance improvement and multifunctionality.

Keywords: bistability, molecular magnetism, single-molecule magnets, spin crossover

doi: [10.1360/SSC-2024-0137](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0137)