



自旋交叉-荧光双功能配合物的研究进展

文志伟, 苗林, 汪轩, 寇会忠*

清华大学化学系, 北京 100084

*通讯作者, E-mail: kouhz@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2025-10-08; 接受日期: 2025-11-12; 网络版发表日期: 2026-03-26

国家自然科学基金(编号: 22271171)资助项目

摘要 本文综述了自旋交叉-荧光双功能配合物研究的近期进展. 过渡金属的自旋交叉特性为智能功能材料设计提供了核心基础, 其在外界刺激下的高低自旋态转变能力, 为该类材料在磁存储、传感器等领域的应用探索奠定了基础; 而与荧光性能耦合形成的双功能材料, 可通过荧光信号直观地反映自旋态变化, 已成为当前研究热点. 目前, 双功能材料的构筑以单一组分策略(荧光基团修饰配体、荧光客体引入配位聚合物)为主, 该策略兼具性能调控性与结构可解析性. 本文按材料维度分类阐述: 零维配合物中, 吡啶-唑类配体和酰胺衍生物类配体等; 配位聚合物方面, Hofmann型、荧光配体-桥联配体型及钙钛矿型等展现出独特的结构-性能关联. 该领域在机理探索、配体设计及结构优化上成效显著, 但仍面临耦合机理需深化、实际应用瓶颈及多功能拓展不足等问题, 为后续研究明确了方向.

关键词 自旋交叉, 荧光, 双功能配合物, 磁光耦合

1 引言

自旋交叉配合物是指能够在光照、压力、温度等外界条件的轻微变化下中心金属离子进行高低自旋态之间转换的一类配合物, 一般常见于Fe(II)、Fe(III)、Co(II)等第四周期过渡金属离子的六配位八面体配合物^[1~3]. 以Fe(II)配合物为例, 如图1所示, Fe(II)的3d轨道在八面体场作用下分裂为 e_g 与 t_{2g} 两组轨道, 二者之间的能量差即为八面体场分裂能(Δ_o). 当电子成对能(P)小于 Δ_o 时, 根据能量最低原理, Fe(II)取低自旋态; 反之当 P 大于 Δ_o 时, Fe(II)则呈高自旋态. 由此可知, 当 P 与 Δ_o 相近时, 外界微扰即可影响二者的相对大小, 从而影响Fe(II)的自旋态, 进而导致自旋交叉现象

的发生^[4,5].

由于具有上述自旋双稳态的特征, 自旋交叉配合物在磁存储材料等方面具有潜在应用价值^[6]. 而且, 如果将自旋交叉与其他物化性质相耦合, 使其产生协同作用, 则能够得到自旋交叉双功能甚至多功能材料, 进一步扩大自旋交叉配合物的应用可能. 因此, 如何设计并合成自旋交叉双/多功能材料成为了自旋交叉领域一个重要的研究方向. 其中, 自旋交叉-荧光双功能材料由于其可以通过荧光发射强度的改变来反映配合物中心离子自旋态, 进而探测到环境条件的改变, 成为了自旋交叉双功能材料中较为热门的研究方向^[7~46].

自旋交叉与荧光之间的耦合主要源于自旋交叉中心与荧光中心之间的能量转移, 而这种能量转移又可

引用格式: Wen ZW, Miao L, Wang X, Kou HZ. Advances in spin crossover-fluorescence bifunctional complexes. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 1237–1252, doi: 10.1360/SSC-2025-0259

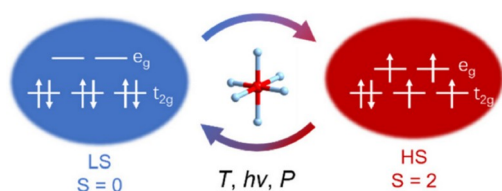


图1 (网络版彩图) Fe(II)自旋交叉(SCO)原理示意图^[5]

Figure 1 (Color online) Principle of spin-crossover (SCO) of Fe(II) [5].

分为辐射能量转移与非辐射能量转移两种。对于辐射能量转移而言,具体过程为:在特定波长光 $h\nu_1$ 的作用下,荧光基团的电子受到激发跃迁至激发态,随后经过振动弛豫、内转换等过程后再退激发发射出新的光子 $h\nu_2$ (荧光)。该光子又被自旋中心吸收(能量转移),自旋中心相应地被激发至激发态。当自旋中心部分或完全地通过非辐射跃迁的方式进行退激发时,整体将呈现出荧光淬灭的效应。而要想通过上述方式使荧光与自旋交叉中心发生能量转移,一个必要条件就是荧光基团的发射带与自旋中心的吸收带之间存在有效重叠。以低自旋Fe(II)为例,低自旋的Fe(II)配合物在可见区吸收较强,与常见的发光基团发射能量相近,发射带和吸收带之间有效重叠较多,因此荧光可以通过上述辐射能量转移的方式被淬灭。而高自旋态Fe(II)配合物在可见区的吸收带通常变弱且远离发射带,光谱重叠较少,荧光不再因能量转移而淬灭。因此,在自旋转变温度附近,荧光发射强度随温度(自旋态)的变化而发生不连续变化,从而实现自旋交叉与荧光性质的耦合(图2)^[7,10]。在满足存在有效重叠的条件后,荧光与自旋交叉相互作用的效率取决于荧光中心的发射强度与自旋中心的吸收强度,而它们分别取决于荧光中心的量子产率 ϕ (式(1))和自旋中心在重叠带中的振子强度 f (式(2))。根据式(2),定性来说,有效重叠越多,辐射能量转移越多,符合前述情况。

$$\phi = \frac{k_L}{k_L + k_{NL}} \quad (1)$$

$$f = \frac{4.32 \times 10^{-9}}{n} \int \epsilon(\nu) d\nu \quad (2)$$

其中 K_L 为荧光中心自发辐射跃迁的速率常数, K_{NL} 为荧光中心非辐射跃迁的速率常数, $\epsilon(\nu)$ 为自旋中心在波数 ν 处的摩尔吸光系数, n 为自旋中心的折射率^[47]。

辐射能量转移的机理由于只涉及光子的发射与吸收过程,因此对自旋中心与荧光中心之间的距离没有

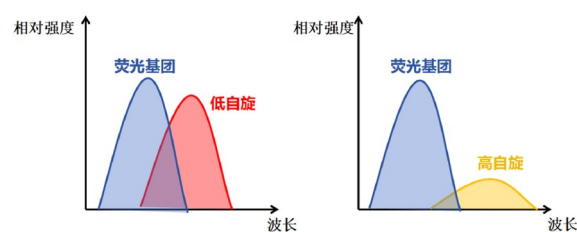


图2 (网络版彩图)自旋交叉-荧光协同效应原理示意图

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of the principle of SCO-fluorescence synergetic effect.

要求,如内滤光效应(inner filter effect, IFE)^[48]。而对于非辐射能量转移,则要求两个中心之间的距离较近,以至于可以形成可观的波函数重叠或发生电磁的偶极作用。例如,基于长程偶极-偶极相互作用的Förster共振能量转移(FRET),其能量转移速率常数 K_T 满足式(3)。

$$k_T = \left(\frac{1}{\tau_s} \right) \left(\frac{R_0}{r_{SA}} \right)^6 \quad (3)$$

其中, τ_s 为荧光中心的荧光寿命, R_0 为Förster距离, r_{SA} 为荧光中心与自旋交叉中心的距离^[47]。由此可见,FRET的强度受距离影响非常明显,因此自旋中心与荧光中心之间距离要求严格为1~10 nm^[49]。此外,FRET能量转移发生在荧光中心的激发态,导致荧光淬灭和荧光寿命的缩短。

迄今为止,自旋交叉对荧光发射强度的影响基本可以分为两类^[50]。如图3所示,一类是荧光在低自旋态下被完全淬灭,而在高自旋态下不被淬灭,仅呈现出随温度升高导致的非辐射退激发的升高导致的淬灭;另一类则是在高低自旋态下均有荧光发射,整体荧光强度随温度增加而下降,但在自旋交叉区间出现反常上升。呈现这两种趋势都可以证明配合物具有自旋交叉与荧光性质的耦合效应。

基于上述原理,我们不难发现,配合物自旋交叉前后的颜色变化、自旋交叉是突变还是渐变、发生自旋交叉的金属离子比例以及荧光基团的选择都会影响自旋交叉与荧光的耦合效果,这些涉及分子设计、化学合成和分子工程,需要实验数据的积累和对结果的深入分析和总结。

自旋交叉-荧光双功能材料的构筑主要有以下两种策略^[4,5,11]。(1)将具有自旋交叉性质的配合物与荧光物质作为两种物质来构筑一个具有自旋交叉-荧光双功能的复合材料;(2)通过将具有荧光性质的基团或分

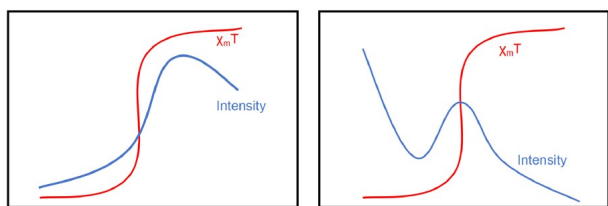


图 3 (网络版彩图)两种常见的自旋交叉-荧光耦合形式^[50]
Figure 3 (Color online) Two types of spin-crossover-fluorescence coupling [50].

子以配体、抗衡离子或客体分子的形式引入到具有自旋交叉性质的配合物(或配位聚合物)中,成为具有自旋交叉-荧光双功能的单一物质。前者的优势在于两种组分材料之间相互干扰的程度较小,容易保留相应性质,因而在自旋交叉-荧光双功能材料的早期文献中报道较多。后者由于其为单一组分的物质,容易培养出单

晶,从而可以通过单晶X射线衍射(XRD)等表征手段得到其晶体结构,这对研究自旋交叉-荧光耦合的机理大有帮助。故近年来在自旋交叉-荧光双功能配合物领域的研究上主要以第二种构筑策略为主。

在第二种构筑策略下,进一步又可分为两种构筑途径:(1)在具有合适配体场强度的配体上修饰上荧光基团;(2)先形成具有自旋交叉性质的配位聚合物,再通过引入具有荧光性质的小分子作为客体来形成两种性质的协同作用。在配体的选用上,需要选择合适的场强度配体来使中心离子产生自旋交叉。一般而言,吡啶、唑、亚胺、酰胺等官能团上N的配体场强度处于较为合适的区间,因此也多被相关研究所使用。而对于荧光基团/小分子而言,可以采用发光稀土离子或有机基团,其中以后者为主。图4列出了近年来本领域常用的有机荧光配体。

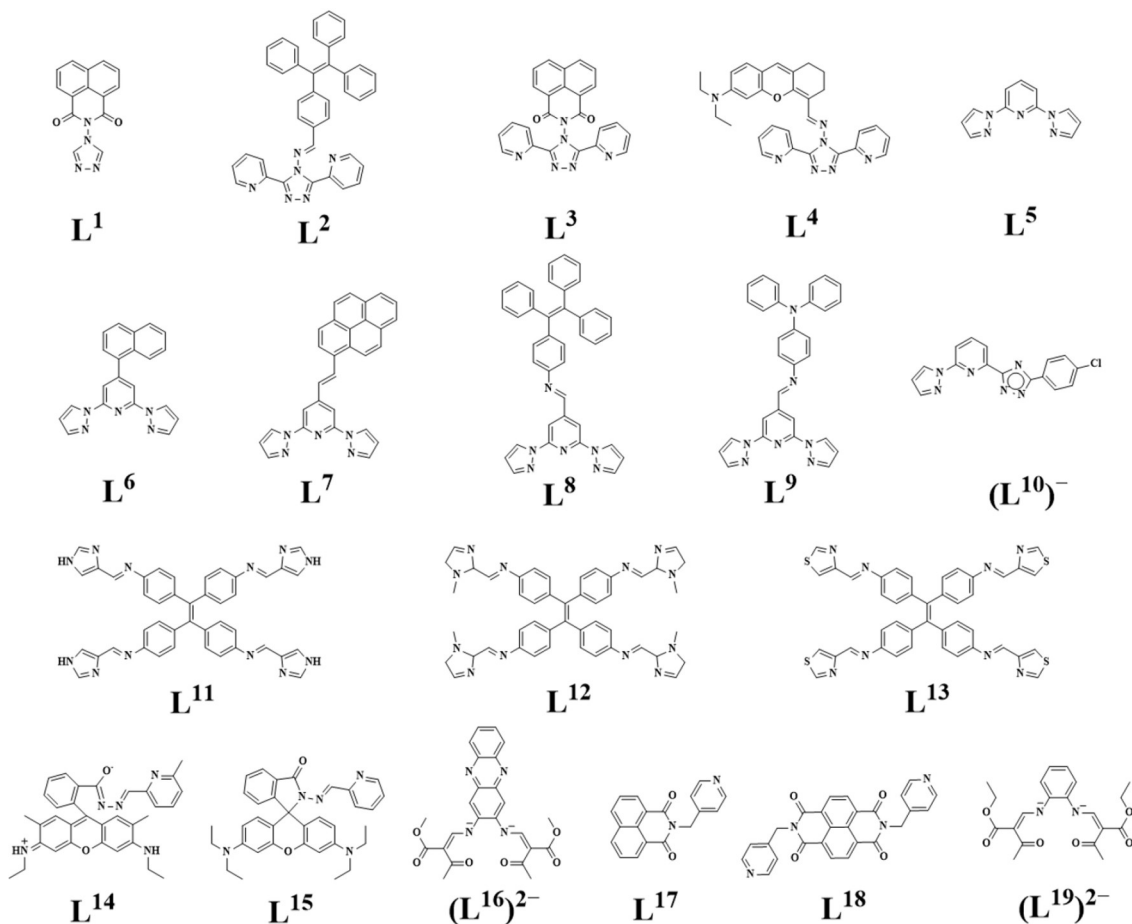


图 4 Fe(II)自旋交叉荧光配合物所用配体结构图
Figure 4 Structure of ligands for spin crossover-fluorescence Fe(II) complexes.

本文将从配合物维度与主要配体种类出发, 总结近年来自旋交叉-荧光双功能配合物领域研究的最新进展.

2 零维(单核/多核)自旋交叉-荧光配合物

2.1 吡啶-唑类配体

2.1.1 单齿配体与桥联配体

基于单齿吡啶-唑衍生物配体的自旋交叉-荧光单/多核双功能配合物在近年来鲜有报道, 这可能是由于单齿配体不具有螯合效应, 从而使相应配合物较难呈现较好的自旋交叉性质. 此外, 单齿配体的结构相对于多齿配体更为简单, 这虽然为其合成提供了便利性, 但是也同时降低了可控性. 2019年Benaicha等^[12]基于萘酰亚胺修饰的1,2,4-三唑配体(图5a, 记为 L^1)合成了单核Fe(II)配合物 $[\text{Fe}(L^1)_6](\text{tncsme})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (**1**), 通过对其单晶的XRD表征确定了其配阳离子的结构: Fe(II)离子被6个 L^1 配体所饱和, 形成 FeN_6 局部配位环境. 这也是第一例呈现这种特殊配位环境的自旋交叉-荧光双功能配合物. 然而美中不足的是, 该工作仅证实了最大发射波长本身与自旋态的相关性, 而未讨论最大发射波长处荧光强度与自旋态是否相关, 而后者在潜在的应用上更为人们所关注. 由此, 基于单齿吡啶-唑衍生物配体的自旋交叉-荧光双功能配合物的研究仍值得继续关注.

类似地, 关于吡啶-唑衍生物桥联配体的多核自旋交叉-荧光双功能配合物的相关研究也较少. 除了三唑桥联配合物之外, 多数桥联配体的各配位原子之间空间距离较大, 这使得它们更容易形成配位聚合物而不是有限核的配合物. 因此, 近年来运用到桥联吡啶-唑类配体的自旋交叉-荧光双功能配合物主要集中于配位聚合物方向, 这将会在本文后续部分予以介绍.

2.1.2 双齿螯合配体

三联吡啶-唑类配体是近年来用于构建自旋交叉-荧光双功能配合物的配体中最为重要的一类, 这类配体根据其具体结构可能呈现双齿或三齿配体的性质. 其中, 双吡啶基三唑(abpt)是最为典型的一类双齿配体, 近年来围绕该类配体也有报道. 如图6所示, 2023年李朝阳课题组^[13]通过四苯乙烯修饰的双吡啶基三唑(L^2)配体合成了一例具有自旋交叉-荧光协同效应的

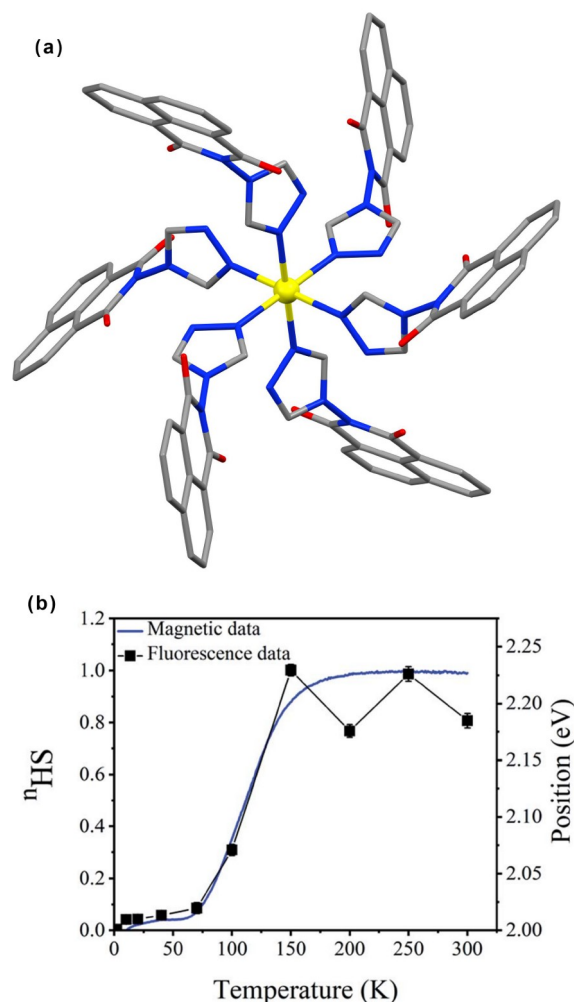


图5 (网络版彩图) (a) 配离子 $[\text{Fe}(L^1)_6]^{2+}$ 结构图; (b) 配合物**1**最大发射峰位置与高自旋Fe(II)占比随温度变化图^[12]

Figure 5 (Color online) (a) Structure of $[\text{Fe}(L^1)_6]^{2+}$; (b) the position of maximum emission peak and ratio of high-spin Fe(II) of complex **1** as a function of temperature ^[12].

单核Fe(II)配合物 $[\text{Fe}(L^2)_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{solvent}$. 当solvent部分分别为4MeCN (**2**)与2MeCN·2H₂O (**3**)时, 二者呈现出截然不同的自旋交叉性质. 二者的自旋转变温度($T_{1/2}$)相差74 K, 然而二者均能够实现自旋交叉与荧光的协同作用, 并随温度升高呈现出13和17 nm的最大发射峰位移动.

2023年刘涛课题组^[14]则采用相同的配体合成了单核Fe(II)配合物 $[\text{Fe}(L^2)_2(\text{NCSe})_2] \cdot 4\text{DMF}$ (**4**) (图7). 该工作侧重于研究聚集诱导发光(aggregation-induced emission, AIE)基团参与构建自旋交叉-荧光双功能配合物对二者耦合机理的影响. 该工作发现, 影响自旋

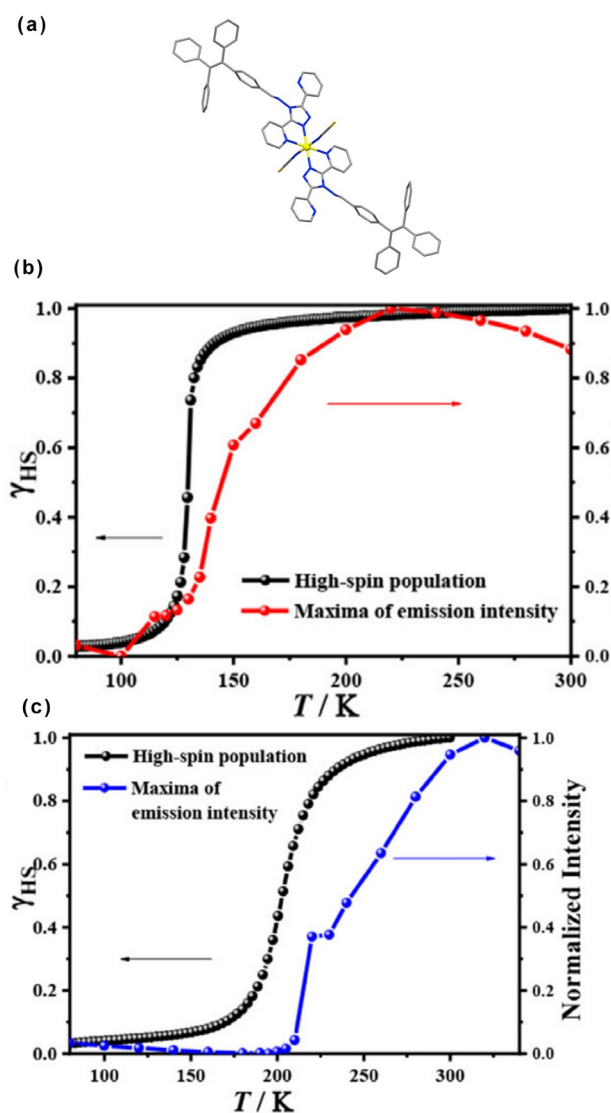


图 6 (网络版彩图) (a) $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2(\text{NCS})_2]$ 结构图; (b, c) 配合物 2 和 3 高自旋 Fe(II) 比例与最大发射波长 (465 和 457 nm) 发射强度随温度变化图 [13]

Figure 6 (Color online) (a) Structure of $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2(\text{NCS})_2]$; (b, c) proportion of high-spin Fe(II) and intensity at maximum emission wavelength of complexes 2 (465 nm) and 3 (457 nm) as a function of temperature [13].

交叉前后荧光强度出现显著变化的因素并非传统的 Fe(II) 吸收峰与荧光基团发射峰的重合程度改变, 而是 AIE 基团之间距离的改变导致其分子间相互作用数量的改变并影响了非辐射跃迁衰变的程度, 从而导致了荧光强度的改变。由此可见, 随着在自旋交叉-荧光双功能领域引入 AIE 基团作为荧光基团, 自旋交叉-荧光的耦合机理出现了一种新的可能, 这值得深入研究。

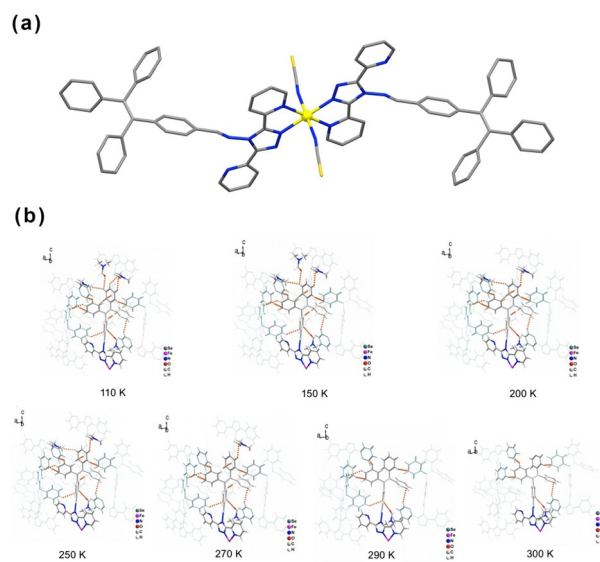


图 7 (网络版彩图) (a) 配合物 4 的结构图; (b) 不同温度下配合物 4 分子间作用图 [14]

Figure 7 (Color online) (a) Structure of complex 4; (b) intermolecular interactions of complex 4 under different temperatures [14].

当然, 这种策略并非万能。2023 年李朝阳课题组 [15] 的工作表明, 采用 L^2 配体的同时引入了一个新的配体 2,2-联嘧啶 (bpym), 并与硫氰酸根一同构筑了双核 Fe(II) 体系, 得到的产物根据溶剂合情况的不同分别表现出两步自旋交叉性质与反铁磁耦合高自旋配合物。然而, 前者的自旋交叉性质与荧光仅表现出共存而未表现出协同效应。而 2023 年陶军课题组 [16] 采用了四苯乙烯取代的邻菲罗啉 (tpe-phen) 作为配体得到了两种单核 Fe(II) 配合物 $[\text{Fe}(\text{tpe-phen})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{DMF}$ 和 $[\text{Fe}(\text{tpe-phen})_2(\text{NCSe})_2] \cdot \text{DMF}$, 二者均表现出了一步突变型的自旋交叉性质, 但并未表现出荧光性质。

这也体现出自旋交叉-荧光双功能配合物研究的一大特征: 自旋交叉与荧光的协同作用是非常微妙的, 以至于非常相似的两个配合物之间可能具有截然不同的协同作用情况, 研究自旋交叉与荧光的耦合机理以及相互淬灭是本领域的一个重要课题。

除了修饰四苯乙烯等 AIE 基团之外, abpt 与一般的荧光基团结合也能够构筑自旋交叉-荧光双功能材料, 如“2.1.1 单齿配体与桥联配体”中所述的萘酰亚胺基团等。2024 年郭云南课题组 [17] 以萘酰亚胺基二吡啶基三唑 (naph-abpt, L^3) 作为配体合成了一个 Fe(II) 的自旋交叉-荧光协同配合物 $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{DMF}$ (5), 如图 8 所示。如前所述, 自旋交叉-荧光双功能配合物的一大

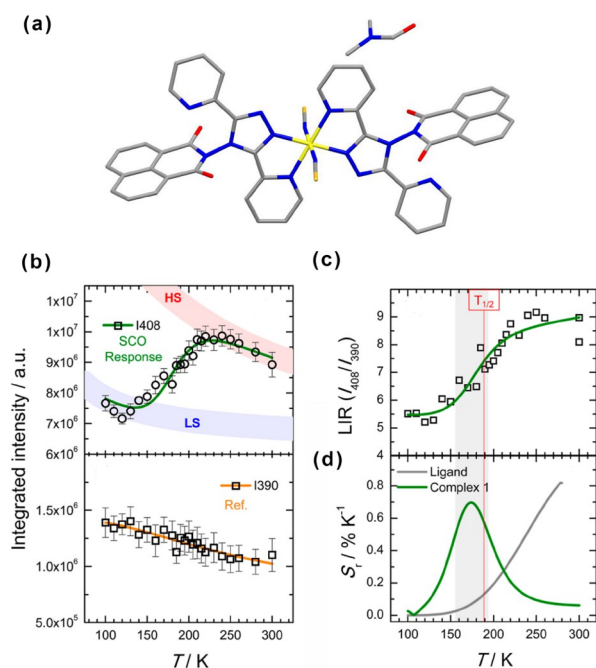


图 8 (网络版彩图) (a) 配合物**5**的分子结构示意图; (b) 配合物**5**在不同温度下于390及408 nm处荧光强度; (c) 配合物**5**荧光强度比对温度的响应曲线; (d) L^3 与配合物**5**相对灵敏度随温度变化曲线^[17]

Figure 8 (Color online) (a) Molecular structure of complex **5**; (b) fluorescence intensity of complex **5** at 390 and 408 nm under different temperatures; (c) response curves of the fluorescence intensity ratio of complex **5** to temperature; (d) curves of the relative sensitivities of L^3 and complex **5** as a function of temperature ^[17].

潜在应用便是通过荧光信号的变化来反映自旋态的转变, 从而监测可导致自旋态变化的物理量(如温度等), 而该工作恰恰着眼于这一点. 该工作注意到配合物**5**在390 nm处的发射强度与自旋交叉未出现协同关系, 而在408 nm处的发射强度则明显受到了自旋态转变的影响. 由此该工作通过内标法构建了相对荧光强度对温度的响应曲线, 并发现该响应曲线在自旋转变温度 $T_{1/2} = 189$ K附近有最高灵敏度(约0.7%/K). 尽管最终得到的灵敏度并不是很高, 且灵敏度相对较高的温域也较窄, 但该工作对自旋交叉与荧光之间协同作用的定量化研究还是少见且具有启示性的, 这为本领域后续的研究提供了一个新的观察角度.

与羧酰亚胺相比, 二苯并吡喃衍生物则在荧光领域更为常见, 许多常见的荧光物质如罗丹明、荧光黄均为二苯并吡喃衍生物, 因此二苯并吡喃-abpt衍生物也成为了一大研究方向. 2025年刘涛课题组^[18]便合成了这样一种配体 L^4 , 并基于该配体合成了电中性配合

物 $\{\text{Fe}(L^4)_2[\text{N}(\text{CN})_2]_2\}$ (**6**), 如图9所示. 荧光强度随自旋转换而发生变化的程度直接影响了相关材料潜在的实际应用价值的多少, 而该工作的主要亮点就在于, 随着自旋态的转变, 荧光强度的相对变化达到了7倍之多, 是目前已报道的工作中倍率最高的. 遗憾的是该工作并未对荧光强度对温度的灵敏度进行测算, 从而无法得知具体的灵敏度情况, 但较高的变化倍率与较宽的转换温度区间仍然能够间接表明该类配合物在温度测量领域存在可能的应用价值.

2.1.3 三齿螯合配体

如前所述, 三联吡啶-唑类衍生物可以呈现三齿配体的性质, 其中三联吡啶、二唑基吡啶最为常见. 二(三唑基)吡啶早在构筑自旋交叉-荧光双功能纳米材料就有着重要运用, 而作为三齿配体构筑单核自旋交叉-荧光双功能配合物也比较早. 2017年郭子建课题组^[19]利用2,6-二(吡唑-1-基)吡啶(L^5)作为配体合成了单核Fe(II)配合物 $[\text{Fe}(L^5)_2](\text{BF}_4)_2$ (**7**) (图10). 构筑自旋交叉-荧光双功能配合物多是通过合适配体场强度的配位基团连接合适发射带的荧光基团构成, 而配合物**7**似乎只有配位基团而没有荧光基团, 是第一例金属到配体电荷转移(MLCT)荧光与自旋交叉耦合的案例. 基于密度泛函理论(DFT)的理论计算以及后续的空穴/电子激发分析、轨道成分分析表明, 激发时发生的MLCT是该配合物荧光的根源, 而变温磁化率及变温荧光表征则证实了荧光与自旋交叉存在的耦合.

如前所述, 二(吡唑-1-基)吡啶本身也可以作为一个合适的配位基团, 在其上接枝其他荧光基团可以实现自旋交叉-荧光的耦合. 2023年刘涛课题组^[20]通过在二(吡唑-1-基)吡啶上分别连接萘(L^6)和乙烯基萘(L^7), 得到了单核Fe(II)配合物 $[\text{Fe}(L^6)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**8**)与 $[\text{Fe}(L^7)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2.63\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**9**). 如图11所示. 变温荧光与磁化率测试表明在配合物**8**中存在自旋交叉与荧光性质的协同效应, 而在配合物**9**中二者只是共存关系.

除此之外, 二(吡唑-1-基)吡啶也可以接枝AIE基团, 如四苯乙烯、三苯胺等. 2023年刘涛课题组^[21]尝试过通过四苯乙烯取代的二(吡唑-1-基)吡啶衍生物构建了配体 L^8 , 但是合成的三种Fe(II)配合物尽管保留了AIE与自旋交叉的性质, 但荧光强度均呈现出随温度的升高而单调下降的趋势, 说明其未能实现自旋交叉与荧光的耦合. 而在2025年刘涛课题组与唐金魁课题

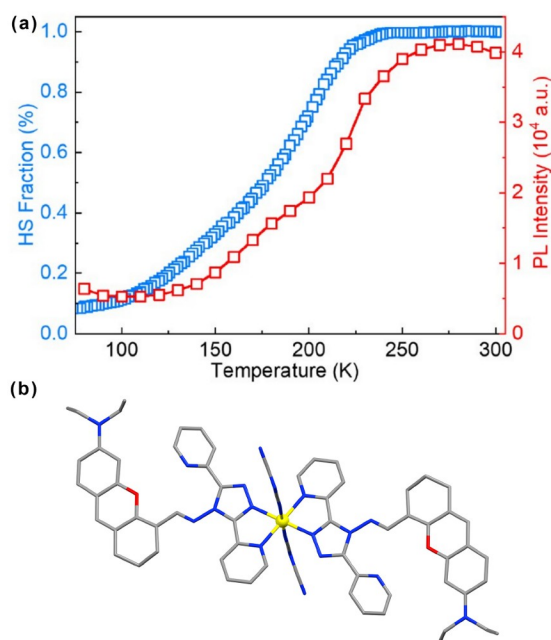


图 9 (网络版彩图) (a) 配合物6高自旋Fe(II)比例与波长 $\lambda=662$ nm处荧光强度随温度变化曲线; (b) 配合物6结构图^[18]

Figure 9 (Color online) (a) Curve of high-spin Fe(II) ratio and fluorescence intensity (at $\lambda = 662$ nm) as a function of temperature for complex 6; (b) structure of complex 6 [18].

组合作^[22]合成了单核Fe(II)配合物 $[\text{Fe}(\text{L}^8)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (10), 如图12所示. 该配合物呈现出了自旋交叉与荧光的协同性质, 并且保留了四苯乙烯基团所存在的AIE性质, 但AIE性质未与自旋交叉性质形成联动. 而如果把四苯乙烯更换为同样具有AIE性质但由于其具有的独特螺旋桨型构型而具有扭曲分子内电荷转移性能的三苯胺, 则得到配体L⁹, 合成了单核Fe(II)配合物 $[\text{Fe}(\text{L}^9)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ^[23]. 该配合物除了具有协同的自旋交叉与荧光性质外, 还具有溶剂致变色的特征.

除了直接将二(吡啶-1-基)吡啶作为配位基团连接荧光基团构成三齿配体之外, 还可以对该基团进行微调来进一步调整配位场强度. 例如, 将其中一个吡啶基换成三唑, 则可得到具有一活性氢的配体; 该配体形成配合物时可以脱去一个氢原子成为负离子, 则可以直接得到中性的配合物而没有抗衡离子. 2025年Seredyuk和Real等^[24]便构造了这样的配体HL¹⁰, 并合成了中性单核Fe(II)配合物 $[\text{Fe}(\text{L}^{10})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (11). 如图13所示, 该配合物在室温呈现出自旋交叉-荧光双功能的配合物, 其荧光在低温下呈现天蓝色, 高温下呈现

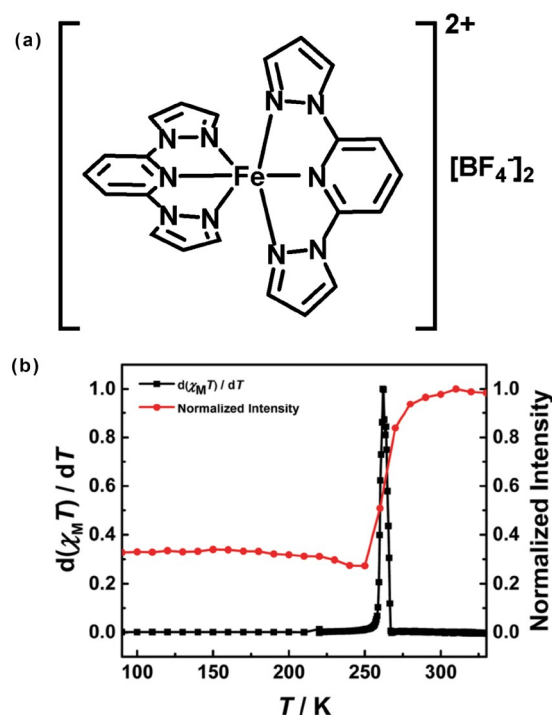


图 10 (网络版彩图) (a) 配合物7结构图; (b) 配合物7的差分 $\chi_M T$ (摩尔磁化率温度积)与 $\lambda = 493$ nm处荧光强度随温度变化图^[19]

Figure 10 (Color online) (a) Structure of complex 7; (b) differential $\chi_M T$ product and fluorescence intensity at $\lambda = 493$ nm of the complex 7 as a function of temperature [19].

紫色, 且荧光强度也在自旋交叉区间呈现出非单调的变化. 降温测试出现了荧光响应和自旋交叉的偏离较多的情况, 这归因于自旋转变的渐进热滞后、样品表面吸收的变化和光照引起的表面热效应(光诱导热滞扰动). 实现自旋交叉-荧光在室温下的协同标志着自旋交叉-荧光双功能配合物向实际应用迈出了重要一步. 除此之外, 也可以将吡啶-1-基变为噁唑-2-基衍生物^[25]、吡啶-2-基^[26]等, 相关工作表明这些与二(吡啶-1-基)高度相似的衍生基团也可用于构建自旋交叉-荧光双功能配合物, 这为本领域配体设计提供了多种选择.

2.1.4 其他吡啶-噁唑类配体

上述较为典型的配位原子完全由吡啶/噁唑上的N构成的配体构成了吡啶-噁唑类配体的主要部分, 而也有少数工作所构筑的配体部分配位N原子由吡啶或噁唑提供, 而其他配位原子则是来自亚胺、酰胺等官能团的N原子^[27]. 代表性工作是2024年陶军课题组^[28]基于四苯乙

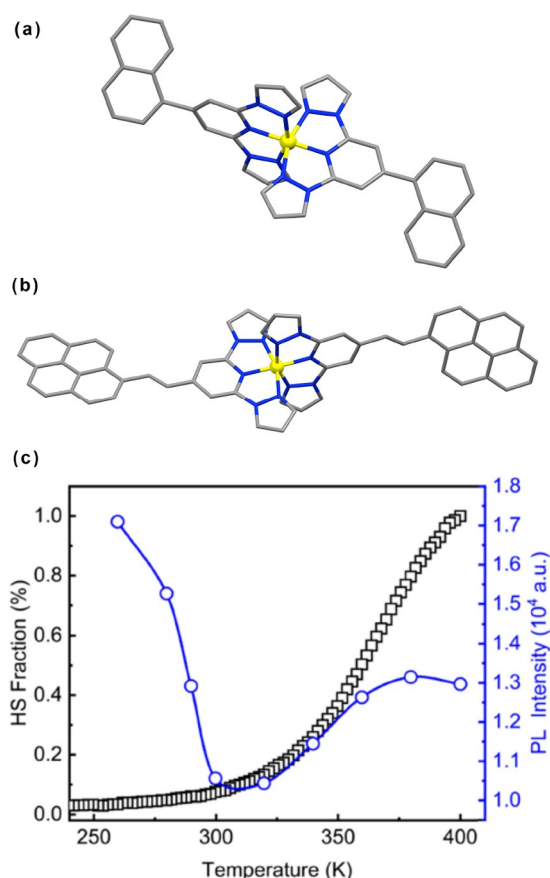


图 11 (网络版彩图) (a) 配合物8的结构图; (b) 配合物9的结构图; (c) 配合物8的高自旋Fe(II)比例与395 nm处最大发射荧光强度随温度变化示意图^[20]

Figure 11 (Color online) (a) Structure of complex 8; (b) structure of complex 9; (c) high-spin Fe(II) ratio and maximum emission intensity of complex 8 at 395 nm as a function of temperature [20].

烯构筑了一系列八齿桥联配体 $L^{11} \sim L^{13}$, 并得到了一系列八核团簇“金属有机笼”—— $[\text{Fe}_8(\text{L}^{11/12/13})_6](\text{BF}_4)_{16}$ (12~14). 如图14所示, 三者均具有自旋交叉-荧光的协同性质. 通过DFT计算阐述了Fe(II)的d-d跃迁与荧光团之间的协同机理.

2.2 酰脲衍生物类配体

酰脲衍生物作为构筑自旋交叉-荧光双功能配合物的配体时, 一般是作为三齿或四齿配体提供(N_2O_1)₂或(N_2O_2)的配位环境, 主要以三齿配体为主.

2.2.1 N_2O_1 型

近年来酰脲衍生物类配体研究较多的为 N_2O_1 型三齿配体, 两个配体螯合中心金属离子即可构成 N_4O_2

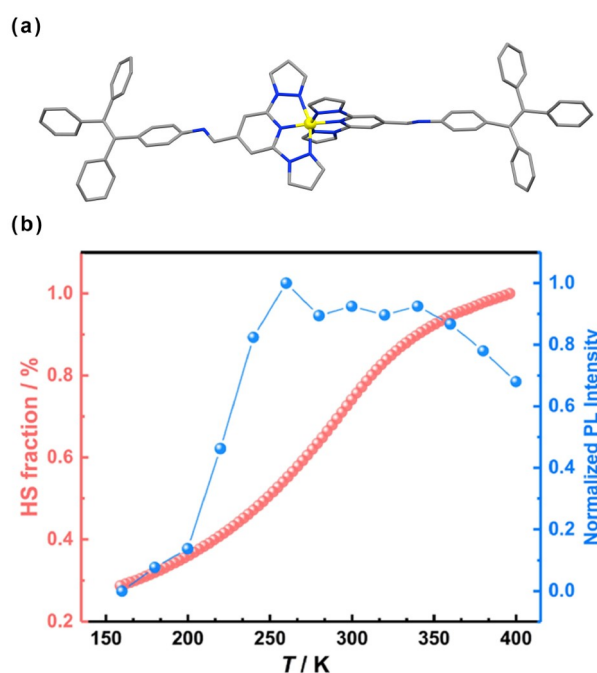


图 12 (网络版彩图) (a) 配合物10的结构图; (b) 配合物10的高自旋Fe(II)比例与荧光发射波长(λ_{em}) = 630 nm处荧光强度随温度变化图^[22]

Figure 12 (Color online) (a) Structure of complex 10; (b) high-spin Fe(II) ratio and fluorescence intensity at λ_{em} = 630 nm of complex 10 as a function of temperature [22].

的配位环境. 该类配体在自旋交叉-荧光双功能配合物中较早的应用可见于2018年寇会忠课题组^[29]的工作. 该工作使用了罗丹明6G作为荧光基团, 以水杨酸吡啶甲酰脲为配位基团, 构成了配体 L^{14} , 并合成了单核Fe(II)配合物 $[\text{Fe}(\text{L}^{14})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ (15)及其脱溶剂后的 $[\text{Fe}(\text{L}^{14})_2](\text{ClO}_4)_2$ (15-d), 如图15所示. 其中配合物15呈现出三步自旋交叉的性质, 而15-d则呈现出一步滞回型突变自旋交叉, 同时15-d呈现出自旋交叉-荧光的协同行为.

由此, 水杨酸吡啶甲酰脲衍生物作为 N_2O_1 型三齿配体构筑自旋交叉-荧光双功能配合物的方法进入人们视野, 关于配体取代基效应和阴离子效应等的研究被报道^[30~32]. 2020年暴欣和童明良课题组^[31]利用罗丹明B-水杨酸吡啶甲酰脲在酸性和碱性条件下羰基会发生烯醇互变的性质, 对配合物 $[\text{Fe}(\text{L}^{15})(\text{HL}^{15})](\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (16)的水溶液进行pH调节. 发现在酸性条件下Fe(II)呈现高自旋, 碱性条件下Fe(II)呈现低自旋, 而最大波长荧光强度也随pH发生变化, 从而实现了酸诱导的自旋交叉-荧光协同效应(图16).

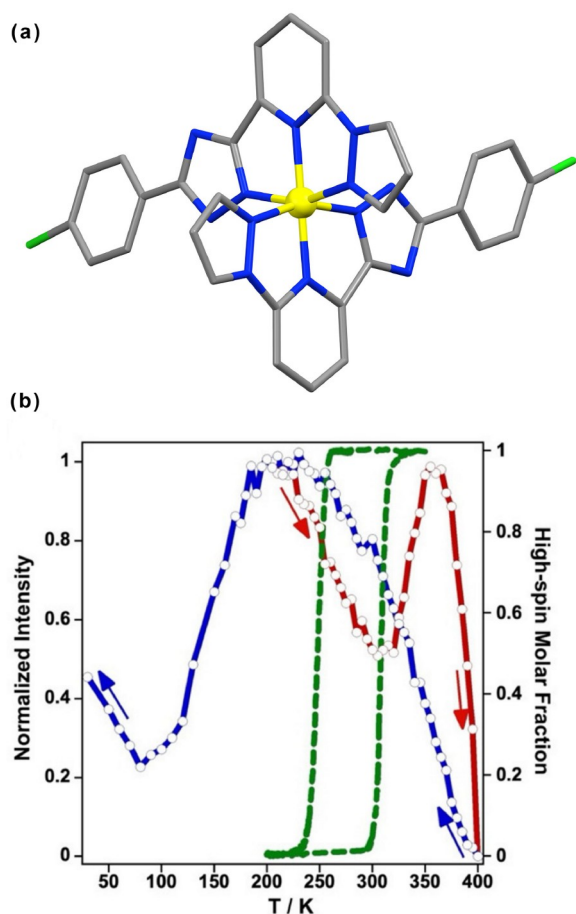


图 13 (网络版彩图) (a) 配合物 11 阳离子结构图; (b) 配合物 11 荧光强度(蓝色为降温过程, 红色为升温过程, 波长为 420 nm)与高自旋态 Fe(II) 比例随温度变化图^[24]

Figure 13 (Color online) (a) Structure of complex 11; (b) the fluorescence intensity of complex 11 (blue for the cooling process and red for the heating process, at 420 nm) and the proportion of high spin state Fe(II) as a function of temperature^[24].

2.2.2 N₂O₂型

与 N₂O₁ 型配体相比, N₂O₂ 型作为四齿配体, 将会配合两个以 N 为配位原子的副配体来形成 N₄O₂ 的配位环境。基于此类配体构筑的自旋交叉-荧光双功能 Fe(II) 配合物是 2018 年 Weber 等^[33]首次报道的。他们以 L¹⁶ 与 4,4'-联吡啶(bpy)为配体, 分别合成了一维配位聚合物 [Fe(L¹⁶)(bpy)]_n (17) 及双核 Fe(II) 配合物 {[μ-bpy]-[Fe(L¹⁶)(MeOH)]₂}·2CH₃OH (18), 前者呈现出了自旋交叉与荧光的协同效应(图 17), 而后者 Fe(II) 则一直保持高自旋态。类似配体在多核配合物中应用较少, 但有不少基于该类配体的配位聚合物被报道, 可能是与三齿螯合配体相比, 平面型的四齿螯合配体可以让

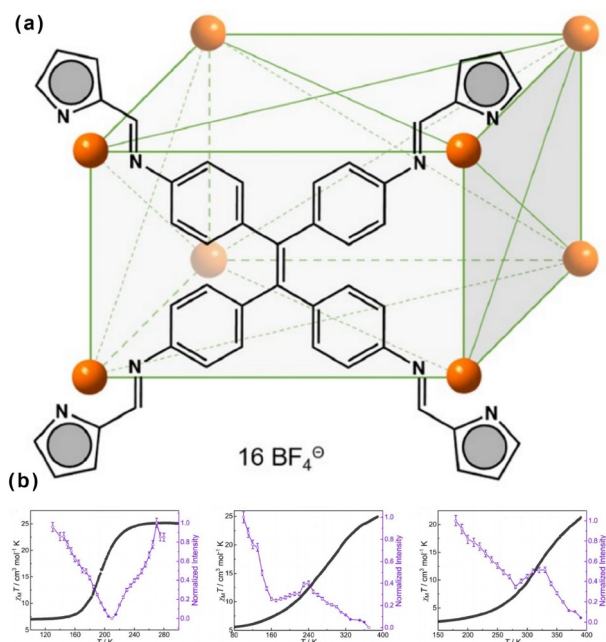


图 14 (网络版彩图) (a) 配合物 12~14 的结构图; (b) 配合物 12~14 的 $\chi_M T$ 与变温荧光(波长分别位于 401、428、421 nm)关系图^[28]

Figure 14 (Color online) (a) Structure of complexes 12-14; (b) $\chi_M T$ and emission intensity (at 401, 428, 421 nm, respectively) of complexes 12-14 as a function of temperature^[28].

Fe(II) 仅在轴向上保留两个配位点, 更适合进一步形成配位聚合物。

3 配位聚合物

除了自旋交叉-荧光双功能配合物领域零维(多核)配合物的相关进展, 该领域另一重要的方向便是双功能的配位聚合物, 其优势在于其作为聚合物有着相对稳定的骨架, 稳定性相对较好, 且通过非化学键的各类分子间相互作用来调控性能的手段更丰富。但是由于其聚合物的特性, 通常在有机溶剂中溶解度相对较低, 单晶培养比较困难。

3.1 Hofmann 型配位聚合物

Hofmann 型配位聚合物一般指的是主体框架形如 {Fe[M(CN)_m]_n(L)} 的配位聚合物, 其中 M 可为 Au⁺、Ag⁺ ($m = 2, n = 2$) 或 Pt²⁺、Ni²⁺、Pd²⁺ ($m = 4, n = 1$) 等, 是自旋交叉-荧光双功能配位聚合物中最为常见的框架结构, 其一般又可分为二维与三维两种 Hofmann

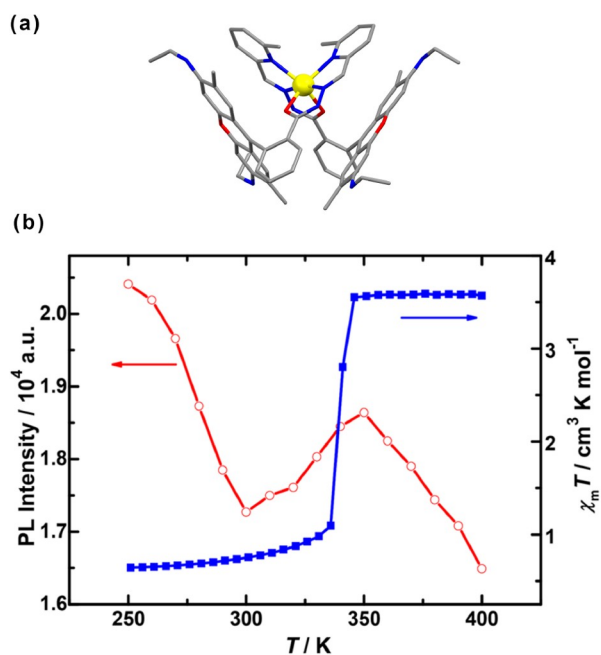


图 15 (网络版彩图) (a) 配合物**15**阳离子 $[\text{Fe}(\text{L}^{14})_2]^{2+}$ 结构图; (b) 配合物**15-d**的 $\chi_{\text{M}}T$ 与560 nm处荧光强度随温度变化图^[29]
 Figure 15 (Color online) (a) Structure of the $[\text{Fe}(\text{L}^{14})_2]^{2+}$ cation for complex **15**; (b) $\chi_{\text{M}}T$ product and fluorescence intensity at 560 nm of complex **15-d** as a function of temperature^[29].

型结构。最早在该类结构中实现自旋交叉-荧光协同的是2018年Real等^[34]合成的 $\{\text{Fe}(\text{bpben})[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}@\text{pyr}$, 此后Hofmann型结构便进入了人们视野, 大量工作围绕该类型配位聚合物展开。最初主要是通过具有自旋交叉性质的Hofmann型框架与具有荧光性质的客体分子来构筑双功能配位聚合物^[35]。而随着研究的逐渐推进, 荧光配体作为Hofmann框架的一部分而不是客体分子的案例也逐渐增加^[36-40]。2024年寇会忠课题组^[36]基于萘酰亚胺吡啶(L^{17})荧光配体合成了二维Hofmann型配位聚合物 $[\text{Fe}(\text{L}^{17})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]\cdot\text{CHCl}_3$ (**18**)及 $[\text{Fe}(\text{L}^{17})_2\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]\cdot\text{CHCl}_3$ (**19**)。如图18所示, 这两例配位聚合物的磁学性质较为相近: 均为在脱溶剂前呈现三步自旋交叉行为, 而在脱溶剂后**18-d**呈现一步突变型自旋交叉行为, 形成了溶剂客体响应的自旋交叉行为。同时变温磁化率与变温荧光表征证实了**18**与**18-d**具有自旋交叉与荧光的协同性质, L^{16} 的层间 π - π 相互作用促进了自旋中心之间的协同效应, 也形成了萘酰亚胺-萘酰亚胺激基缔合物(excimer)进而发光。

同年, 寇会忠课题组^[37]基于萘酰双亚胺双吡啶(L^{18})荧光配体合成了结构新颖的三维Hofmann型配位

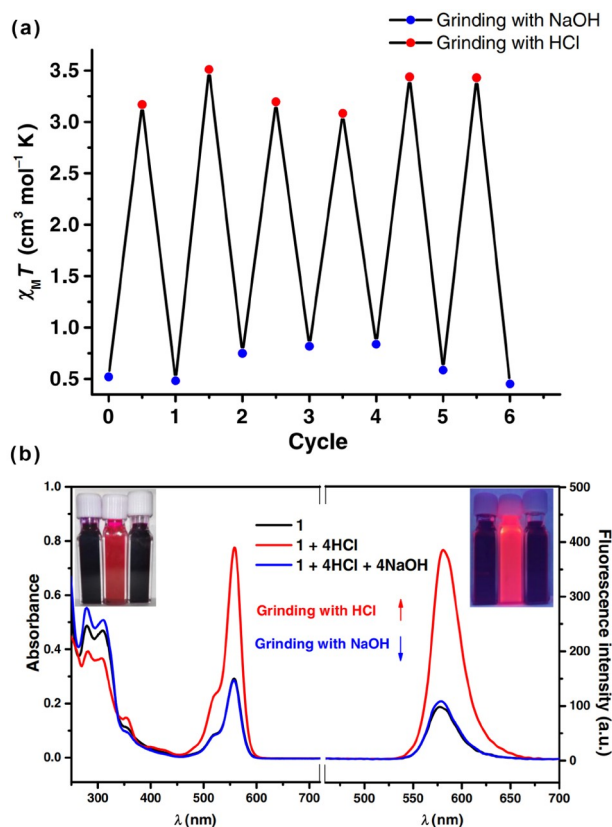


图 16 (网络版彩图) (a) 配合物**16**在酸性/碱性条件下的 $\chi_{\text{M}}T$ 变化; (b) 配合物**16**在不同酸碱条件下的荧光光谱^[31]
 Figure 16 (Color online) (a) $\chi_{\text{M}}T$ product of complex **16** under acidic/basic conditions; (b) fluorescence spectra of complex **16** under different acidic/basic conditions^[31].

聚合物 $[\text{Fe}(\text{L}^{18})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]\cdot 3\text{CHCl}_3$ (**20**)及 $[\text{Fe}(\text{L}^{18})_2\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_2]\cdot 2\text{CHCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**21**), 如图19所示。该工作的亮点在于: 结构上, 各相邻二维层之间由 L^{18} 单元形成了互锁结构, 从而在整体上形成了三维的框架结构; 性质上, 二者除了实现自旋交叉与荧光的协同外, 还实现了与介电常数这一电学性质的协同, 亦即实现了自旋交叉-荧光-介电三功能协同, 这也体现了近年来自旋交叉-荧光协同领域从双功能向多功能探索的一大趋势。

3.2 荧光配体-桥联配体配位聚合物

除了Hofmann型结构的配位聚合物外, 也有Fe(II)结合荧光配体后通过桥联有机配体形成链状、网状或框架结构, 得到自旋交叉-荧光双功能配位聚合物的情形^[41-44]。前述的配合物**17**便是这样一种一维链状聚合

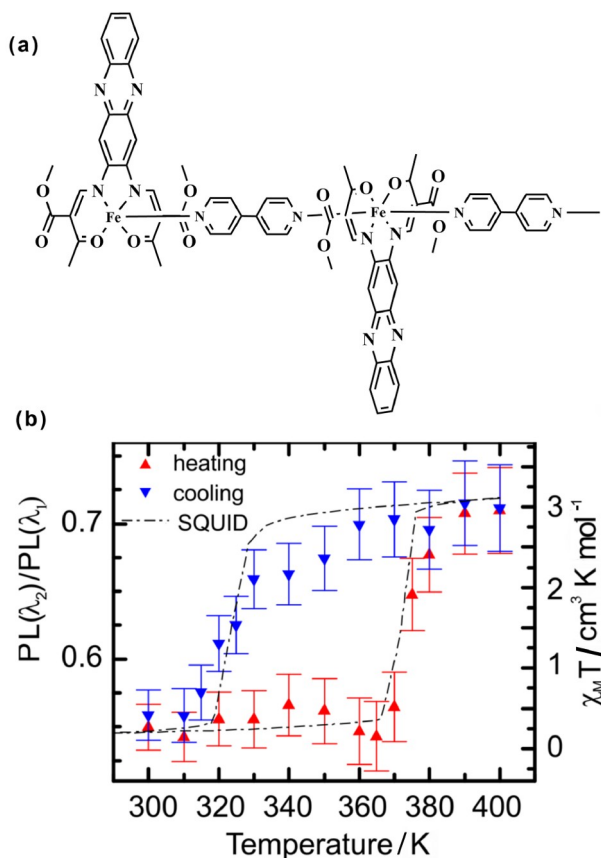


图 17 (网络版彩图) (a) 配合物17的预测结构图; (b) 配合物17的 $\chi_M T$ 和在686与550 nm处的光致发光强度比随温度变化图^[33]

Figure 17 (Color online) (a) Possible structure of complex 17; (b) the $\chi_M T$ product and photoluminescence intensity ratio (686/550 nm) of complex 17 as a function of temperature ^[33].

物. 2019年左景林课题组^[41]基于配体L¹⁹与桥联配体四吡啶基四苯乙烯(tppe), 合成了二维网状配位聚合物{[Fe(L¹⁹)(tppe)_{0.5}]-3CH₃OH} (22), 如图20所示. 配位聚合物呈现出滞回型自旋交叉行为, 而其脱溶剂后(22-d)晶体结构发生改变, 呈现出非滞回型自旋交叉, 后者的荧光强度在自旋交叉区间取得最大值, 计算证实了22-d中自旋交叉与荧光存在协同作用, 这也是首例基于荧光配体的二维自旋交叉-荧光双功能配位聚合物.

3.3 其他配位聚合物

上述两种情况为近年来构筑自旋交叉-荧光双功能配位聚合物的主要策略, 而也有少量工作“另辟蹊径”, 为本领域的配位聚合物设计提供了其他思路^[45,46]. 2020年童明良课题组^[45]合成了基于有机-无机

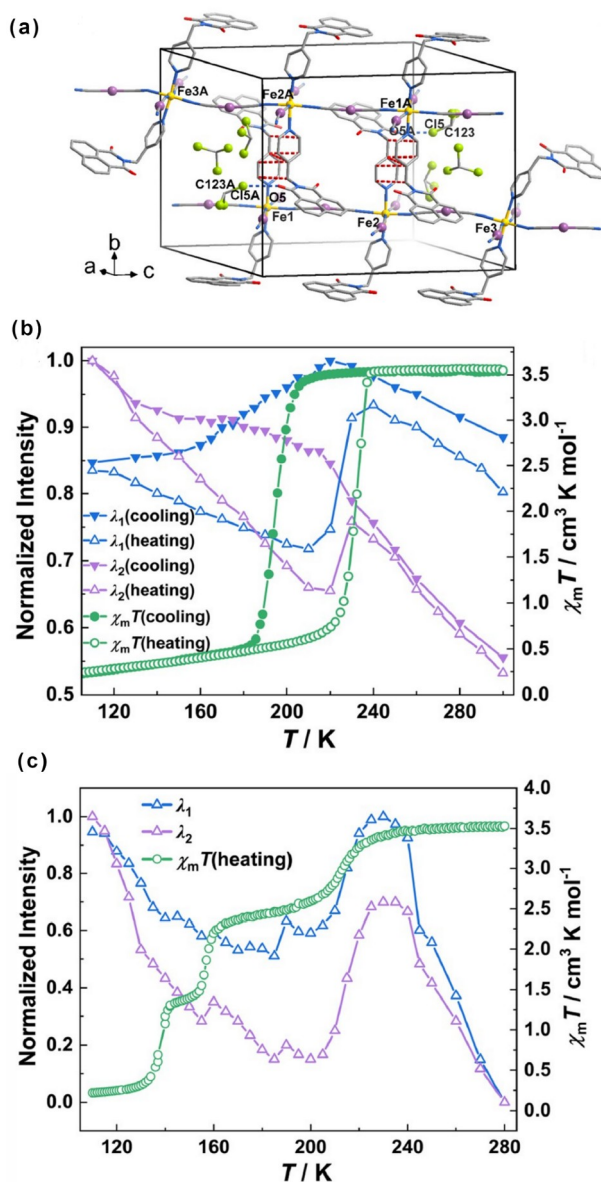


图 18 (网络版彩图) (a) 配合物18结构图; (b) 配合物18-d的 $\chi_M T$ 与荧光强度随温度变化图; (c) 配合物18的 $\chi_M T$ 与荧光强度随温度变化图^[36]

Figure 18 (Color online) (a) Structure of complex 18; (b) complex 18-d $\chi_M T$ product and fluorescence intensity as a function of temperature; (c) complex 18 $\chi_M T$ product and fluorescence intensity as a function of temperature ^[36].

杂化的钙钛矿型结构的自旋交叉Fe(II)配合物(ppn){Fe-[Au(CN)₂]₃} (23), 如图21所示, 其中ppn⁺为三苯基((三苯基膦亚苯基)氨基)磷阳离子(Triphenyl[(triphenylphosphoranylidene)amino]phosphonium). 该配位聚合物由含具有自旋交叉性质的Fe(II)的框架与具有荧光性质

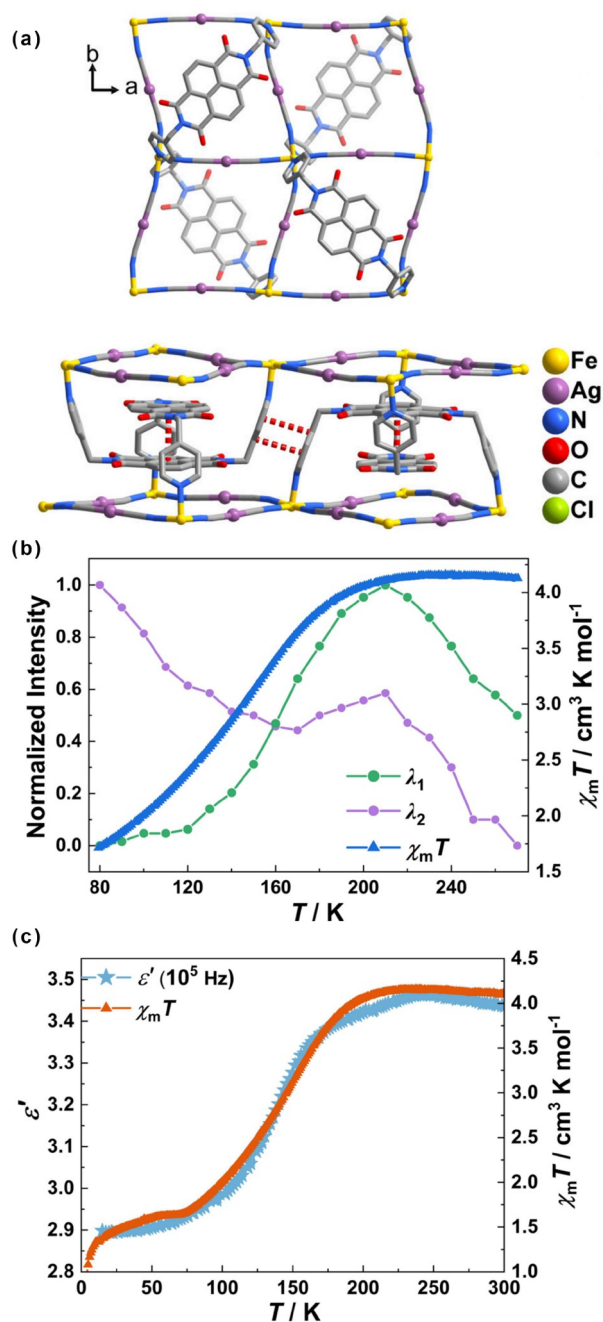


图 19 (网络版彩图) (a) 配合物20层状晶体结构及层间互锁结构图; (b) 配合物20的 $\chi_m T$ 与荧光随温度变化图; (c) 配合物20的介电常数与 $\chi_m T$ 随温度变化图^[37]

Figure 19 (Color online) (a) Layered crystal structure and interlayer interlocking structure of complex 20; (b) $\chi_m T$ product and fluorescence as a function of temperature for complex 20; (c) dielectric constant and $\chi_m T$ product as a function of temperature for complex 20 ^[37].

的抗衡阳离子 ppn^+ 构成, 二者之间实现了自旋交叉与荧光的协同效应。

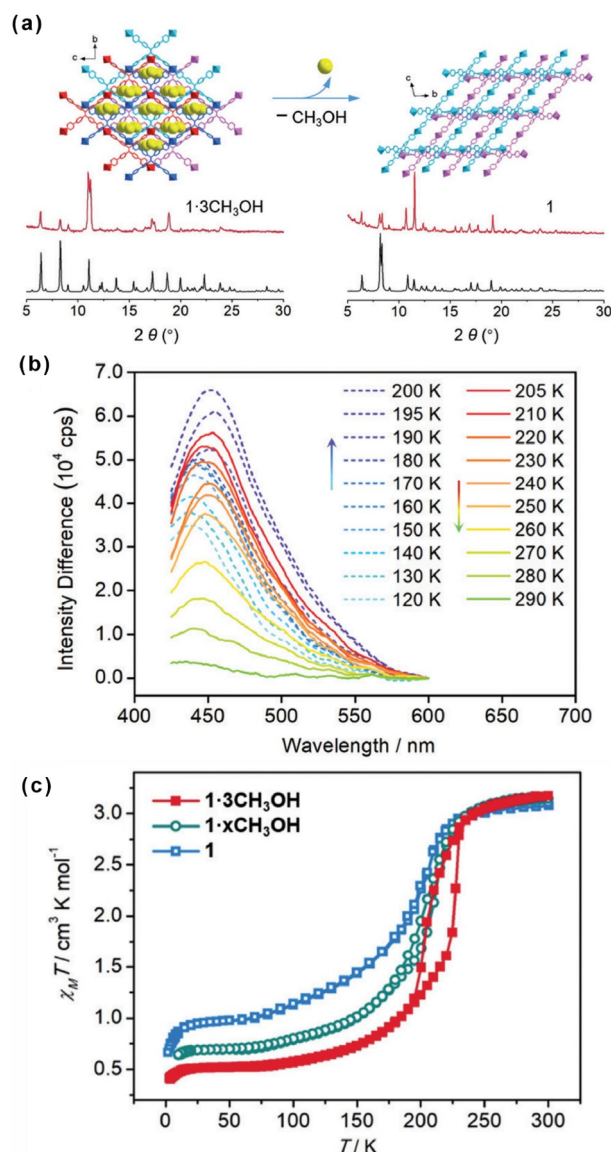


图 20 (网络版彩图) (a) 配合物22与22-d结构及粉末X射线衍射图; (b) 配合物22-d变温荧光光谱图; (c) 配合物22与22-d的 $\chi_m T$ 随温度变化图^[41]

Figure 20 (Color online) (a) The structure and powder X-ray diffraction of complexes 22 and 22-d; (b) variable-temperature fluorescence spectra of the complex 22-d; (c) variation of the $\chi_m T$ of the complexes 22 and 22-d with temperature ^[41].

4 总结与展望

综上所述, 近年来大量涌现的含荧光配体自旋交叉-荧光耦合双功能配合物对于在自旋交叉-荧光耦合机理、配位基团与荧光基团的选取以及结构和性能的优化等方面提供了宝贵的经验。SCO配合物的荧光发射可以基于通过光谱重叠和包括极性、刚性和振动频

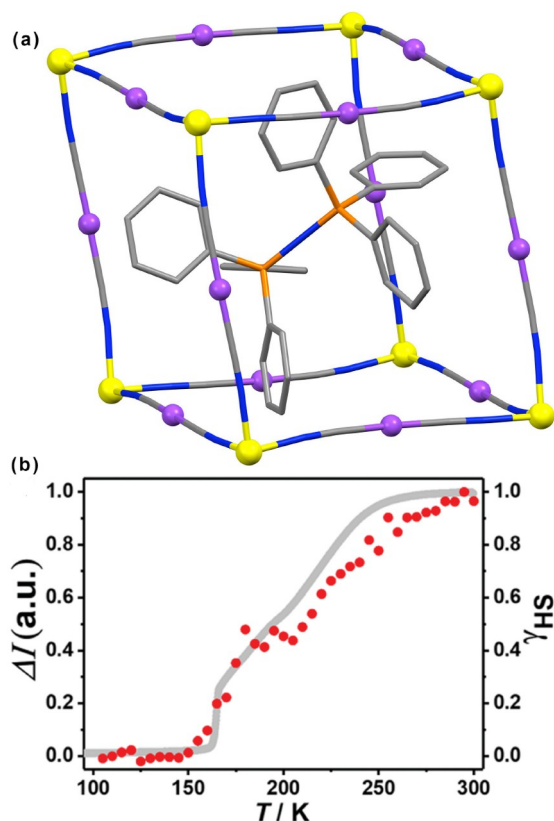


图 21 (网络版彩图) (a) 配合物 **23** 结构图; (b) 配合物 **23** 在 438 nm 处荧光强度变化与高自旋态 Fe(II) 比例随温度变化图^[45]

Figure 21 (Color online) (a) Structure of complex **23**; (b) fluorescence intensity variation at 438 nm and the proportion of high spin Fe(II) as a function of temperature for complex **23** [45].

率变化在内的环境效应来调节^[5]。目前, SCO-荧光耦合材料仍普遍存在荧光强度弱、荧光寿命数据缺乏和自旋交叉前后荧光强度变化不强等问题, 其中荧光强度弱是亟待解决的关键问题。由于 Fe(II) 对荧光的淬灭作用无法避免, 应该探索新的 SCO-强荧光配合物体系,

如含磷光基团或稀土发光离子的分子材料。此外, 本领域在以下 3 个方面仍然有长足的发展空间。

(1) 自旋交叉-荧光耦合的机理仍有待完善。自旋交叉与荧光耦合主要是取决于中心金属离子(如 Fe(II) 离子) d-d 跃迁的吸收带与荧光基团的发射带之间重叠程度是否受中心离子自旋态影响。然而, 影响这两个带的外界因素很多, 对自旋交叉-荧光双功能配合物的设计产生了阻碍。许多工作表明, 自旋中心与荧光基团距离过远或过近均可能使自旋交叉与荧光性质无法耦合^[51]。因此, 如何通过对荧光-SCO 配合物的系统研究, 从机理上更加确切地了解各类因素对自旋交叉-荧光协同作用的影响, 或是开创出新的自旋交叉-荧光协同的机理使其更加稳定易得是一个可能的研究方向。

(2) 距离实际应用仍然较远。目前自旋交叉-荧光双功能配合物更多的是作为学术研究的一个项目, 自旋交叉温度过低、荧光强度过低、荧光强度变化不明显、成本较高等均是该领域走向实际应用的阻碍。而克服这些缺点是学术与应用双方面的要求, 也是本领域未来优化的方向。

(3) 与其他性质的耦合。如何推动自旋交叉-荧光双功能配合物进一步与其他物性的耦合, 从而走向三功能甚至更多功能的材料, 也是本领域未来有趣的研究方向。目前领域内已经有自旋交叉与光、力、热、电、信息等性质耦合的相关研究, 揭示了自旋交叉多功能化合物在分子识别、磁光开关、固态制冷、新型随机数生成器(计算机硬件)等多领域的广阔应用场景^[52-54]。如果能够更进一步地将上述性质中的三种甚至更多结合起来, 有望进一步提高自旋交叉多功能化合物的现实利用价值。例如, 将能够识别特定分子(如 CO、NO_x 等)的光致自旋交叉材料制成火灾报警器, 即可同时实现温感、气体分子浓度感与光感三种感应, 在高效监测火灾方面有巨大潜力。

参考文献

- 1 Sato O. *Nat Chem*, 2016, 8: 644–656
- 2 Halder GJ, Kepert CJ, Moubaraki B, Murray KS, Cashion JD. *Science*, 2002, 298: 1762–1765
- 3 Fiaz F, Siddique A, Rabbee MF, Hanif MB, Al-Baqami SM, Jillani SMS, Almuqati NS, Rahman MR, Chowdhury MA, Akhtar MN, Khan MMR, Rahman MM, Sheikh TA. *Rev InOrg Chem*, 2025, doi: 10.1515/revic-2024-0108
- 4 Javed MK, Sulaiman A, Yamashita M, Li ZY. *Coord Chem Rev*, 2022, 467: 214625
- 5 Sun K, Xue JP, Yao ZS, Tao J. *Dalton Trans*, 2022, 51: 16044–16054

- 6 Kahn O, Martinez CJ. *Science*, 1998, 279: 44–48
- 7 Senthil Kumar K, Ruben M. *Coord Chem Rev*, 2017, 346: 176–205
- 8 Zakrzewski JJ, Liberka M, Wang J, Chorazy S, Ohkoshi S. *Chem Rev*, 2024, 124: 5930–6050
- 9 Gong ZL, Zhang HJ, Cheng Y, Liu J, Ai Y, Li Y, Feng Z, Zhang Q, Gong S, Chen Y, Yao CJ, Zhu YY, Xu LJ, Zhong YW. *Sci China Chem*, 2025, 68: 46–95
- 10 Qamar OA, Jamil F, Hussain M, Mustafa M, Rehman RU, Inayat A, Habib MS, Sajid M. *Chem Pap*, 2023, 77: 7331–7359
- 11 Fan ZX, Lian KT, Liao PY, Ruan ZY, Ni ZP, Tong ML. *Chem Commun*, 2024, 60: 13227–13230
- 12 Benaicha B, Van Do K, Yangui A, Pittala N, Lusson A, Sy M, Bouchez G, Fourati H, Gómez-García CJ, Triki S, Boukheddaden K. *Chem Sci*, 2019, 10: 6791–6798
- 13 Li Y, Javed MK, Wu SQ, Sulaiman A, Wu YY, Li ZY, Sato O, Bu XH. *Chin Chem Lett*, 2023, 34: 107492
- 14 Yi C, Meng YS, Zhao L, Yao NT, Liu Q, Wen W, Li RX, Zhu YY, Oshio H, Liu T. *CCS Chem*, 2023, 5: 915–924
- 15 Gao Y, Li YQ, Li Y, Dai JW, Wang JH, Wu YY, Yamashita M, Li ZY. *Magnetochemistry*, 2023, 9: 69
- 16 Shi SH, Hu JS, Tao J. *Eur J Inorg Chem*, 2023, 26: e202300103
- 17 Feng J, Wang X, Wang L, Kfoury J, Oláh J, Zhang S, Zou L, Guo Y, Xue S. *Inorg Chem*, 2024, 63: 108–116
- 18 Yi C, Chen D, Zhang SH, Cai R, Duan C, Meng YS, Liu T. *Sci China Chem*, 2025, 68: 2987–2994
- 19 Jiao Y, Zhu J, Guo Y, He W, Guo Z. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 5214–5222
- 20 Zhao GH, Zhang SH, Yi C, Liu T, Meng YS. *New J Chem*, 2023, 47: 10967–10972
- 21 Yi C, Zhang SH, Zhao L, Yao NT, Zhao GH, Meng YS, Liu T. *Dalton Trans*, 2023, 52: 5169–5175
- 22 Wu JJ, Yang QQ, Li XL, Zhu ZH, Zhao C, Liu T, Tang JK. *Cryst Growth Des*, 2025, 25: 1276–1281
- 23 Wu J, Yang Q, Lu J, Li XL, Zhu Z, Zhao C, Liu T, Tang J. *Precision Chem*, 2025, 3: 689–694
- 24 Seredyuk M, Znovjyak K, Valverde-Muñoz FJ, Muñoz MC, Delgado T, da Silva I, Real JA. *Inorg Chem Front*, 2025, 12: 4583–4596
- 25 Luo BX, Pan Y, Meng YS, Liu Q, Yin J, Liu T, Zhu YY. *Eur J Inorg Chem*, 2021, 2021(38): 3992–3999
- 26 Chen DY, Yi C, Li XF, Zhou RH, Zhang LY, Cai R, Meng YS, Liu T. *Dalton Trans*, 2025, 54: 2908–2915
- 27 Sundaresan S, Becker JG, Eppelsheimer J, Sedykh AE, Carrella LM, Müller-Buschbaum K, Rentschler E. *Dalton Trans*, 2023, 52: 13181–13189
- 28 Liu ZK, Starikova AA, Li YX, Sun K, Yu M, Yao ZS, Tao J. *Sci China Chem*, 2024, 67: 1208–1215
- 29 Yuan J, Wu SQ, Liu MJ, Sato O, Kou HZ. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 9426–9433
- 30 Yuan J, Liu MJ, Wu SQ, Zhu X, Zhang N, Sato O, Kou HZ. *Inorg Chem Front*, 2019, 6: 1170–1176
- 31 Ye YS, Chen XQ, Shen KY, Tong ML, Bao X. *CCS Chem*, 2021, 3: 2350–2358
- 32 Qu Y, Sun R, Wang BW, Gao S. *CCS Chem*, 2025, 7: 2075–2085
- 33 Lochenie C, Schötz K, Panzer F, Kurz H, Maier B, Puchtler F, Agarwal S, Köhler A, Weber B. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 700–709
- 34 Delgado T, Meneses-Sánchez M, Piñeiro-López L, Bartual-Murgui C, Muñoz MC, Real JA. *Chem Sci*, 2018, 9: 8446–8452
- 35 Meneses-Sánchez M, Piñeiro-López L, Delgado T, Bartual-Murgui C, Muñoz MC, Chakraborty P, Real JA. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 1623–1633
- 36 Wu XR, Wu SQ, Liu ZK, Chen MX, Tao J, Sato O, Kou HZ. *Sci China Chem*, 2024, 67: 3339–3346
- 37 Wu XR, Wu SQ, Liu ZK, Chen MX, Tao J, Sato O, Kou HZ. *Nat Commun*, 2024, 15: 3961
- 38 Wu XR, Liu ZK, Zeng M, Chen MX, Tao J, Wu SQ, Kou HZ. *Sci China Chem*, 2022, 65: 1569–1576

- 39 Li XF, Yao NT, Shao Z, Chen DY, Zhang LY, Zhao L, Meng YS, Liu T. *Inorg Chem*, 2025, 64: 2897–2904
- 40 García-López V, Marques-Moros F, Troya J, Canet-Ferrer J, Clemente-León M, Coronado E. *J Mater Chem C*, 2024, 12: 161–169
- 41 Ge JY, Chen Z, Zhang L, Liang X, Su J, Kurmoo M, Zuo JL. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 8789–8793
- 42 Zhou JH, Chen YX, Liu ZK, Hu JS, Wang LY, Zhao YM, Yue LT, Yu M, Tao J. *Eur J Inorg Chem*, 2024, 27: e202400132
- 43 Qiu YR, Cui L, Ge JY, Kurmoo M, Ma G, Su J. *Front Chem*, 2021, 9: 692939
- 44 Ghosh S, Kamilya S, Pramanik T, Rouzières M, Herchel R, Mehta S, Mondal A. *Inorg Chem*, 2020, 59: 13009–13013
- 45 Wu WW, Wu SG, Chen YC, Huang GZ, Lyu BH, Ni ZP, Tong ML. *Chem Commun*, 2020, 56: 4551–4554
- 46 Yang G, Wu SG, Ruan ZY, Chen YC, Xie KP, Ni ZP, Tong ML. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202312685
- 47 Shepherd HJ, Quintero CM, Molnár G, Salmon L, Bousseksou A. *Spin-Crossover Materials*. Oxford: John Wiley & Sons Ltd, 2013
- 48 Zhang J, Zhou R, Tang D, Hou X, Wu P. *TrAC Trends Anal Chem*, 2019, 110: 183–190
- 49 Sapsford KE, Berti L, Medintz IL. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 4562–4589
- 50 Wang CF, Yang GY, Yao ZS, Tao J. *Chem Eur J*, 2018, 24: 3218–3224
- 51 Wang X, Zhang N, Kou HZ. *Dalton Trans*, 2024, 53: 16592–16597
- 52 Lünser K, Kavak E, Gürpınar K, Emre B, Atakol O, Stern-Taulats E, Porta M, Planes A, Lloveras P, Tamarit JL, Mañosa L. *Nat Commun*, 2024, 15: 6171
- 53 Villalva J, Develioglu A, Montenegro-Pohlhammer N, Sánchez-de-Armas R, Gamonal A, Rial E, García-Hernández M, Ruiz-Gonzalez L, Costa JS, Calzado CJ, Pérez EM, Burzurí E. *Nat Commun*, 2021, 12: 1578
- 54 Woo KS, Zhang A, Arabelo A, Brown TD, Park M, Talin AA, Fuller EJ, Bisht RS, Qian X, Arroyave R, Ramanathan S, Thomas L, Williams RS, Kumar S. *Nat Commun*, 2024, 15: 4656

Advances in spin crossover-fluorescence bifunctional complexes

Zhi-Wei Wen, Lin Miao, Xuan Wang, Hui-Zhong Kou^{*}

Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

**Corresponding author (email: kouhz@mail.tsinghua.edu.cn)*

Abstract: This paper reviews the recent progress in the research of spin crossover-fluorescence bifunctional complexes. The spin crossover property of transition metals provides a core foundation for the design of intelligent functional materials, and their ability to undergo high-spin/low-spin state transitions under external stimuli lays the groundwork for the exploration of their applications in magnetic storage, sensors, and other fields. The bifunctional materials formed by coupling with fluorescence properties can intuitively reflect spin state changes through fluorescent signals, which have become a current research hotspot. At present, the construction of bifunctional materials mainly adopts the single-component strategy, which has both performance tunability and structural resolvability. This paper elaborates on the classification according to structural dimensions: in zero-dimensional complexes, pyridine-azole ligands and amide derivative ligands are the research cores; as for coordination polymers, Hofmann-type, fluorescent ligand-bridged ligand type, and perovskite-type structures show unique structure-property correlations. The field has made remarkable achievements in mechanism exploration, ligand design, and structural optimization, but still faces problems such as the need to deepen the coupling mechanism, practical application bottlenecks, and insufficient multifunctional expansion. These provide a direction for future research.

Keywords: spin crossover, fluorescence, bifunctional complexes, magneto-fluorescence coupling

doi: [10.1360/SSC-2025-0259](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0259)