

盘状镝簇合物的合成及缓慢磁弛豫

卫晓琴^{*,1} 张凤英¹ 李万喜¹ 王新益^{*,2} 张爱华³ 刘毓芳³

(¹晋中学院材料科学与工程系,山西省轻质材料改性应用协同创新中心,晋中 030619)

(²南京大学化学化工学院,配位化学国家重点实验室,南京 210023)

(³晋中学院化学化工系,晋中 030619)

摘要: 利用稀土盐 $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、双齿配体 tmphen 和 $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]^{4-}$ 构筑块自组装得到镝的七核团簇化合物: $[\text{Dy}^{\text{III}}_7(\text{tmphen})_{12}\text{O}_6(\text{OH})_6\text{Cl}_2][\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{tmphen})\text{O}(\text{CN})_3]_6\text{Cl}_7 \cdot 66\text{H}_2\text{O}$ (**1**, $\text{tmphen}=3,4,7,8$ -四甲基-1,10-菲咯啉), 并对其进行了结构和磁性表征。晶体结构表明, 化合物 **1** 的主体为七核镝形成的圆盘状结构, 而 $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]^{4-}$ 构筑块发生了氧化分解, 形成了 $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{tmphen})\text{O}(\text{CN})_3]^+$ 阳离子游离在晶格中。直流磁化率表明化合物由于存在量子隧穿弛豫路径, 在低温下没有出现磁滞回线。交流磁化率表明, 该化合物在零场下表现出缓慢磁弛豫的现象, 具有单分子磁体的性质, 其有效能垒为 51.6 K (35.8 cm^{-1} , $\tau_0=17 \text{ }\mu\text{s}$)。

关键词: 镝; 多核团簇; 磁各向异性; 单分子磁体; 磁弛豫

中图分类号: O614.342

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2022)07-1382-09

DOI: 10.11862/CJIC.2022.141

Synthesis and Slow Magnetic Relaxation of a Disc-like Dysprosium Cluster

WEI Xiao-Qin^{*,1} ZHANG Feng-Ying¹ LI Wan-Xi¹ WANG Xin-Yi^{*,2} ZHANG Ai-Hua³ LIU Yu-Fang³

(¹*Shanxi Province Collaborative Innovation Center for Light Materials Modification and Application,
Department of Material Science and Engineering, Jinzhong University, Jinzhong, Shanxi 030619, China*)

(²*State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing University, Nanjing 210023, China*)

(³*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Jinzhong University, Jinzhong, Shanxi 030619, China*)

Abstract: By using rare earth salt of $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a bidentate ligand of tmphen and the block of $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]^{4-}$, a dysprosium heptanuclear cluster was self-assembled with the formula of $[\text{Dy}^{\text{III}}_7(\text{tmphen})_{12}\text{O}_6(\text{OH})_6\text{Cl}_2][\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{tmphen})\text{O}(\text{CN})_3]_6\text{Cl}_7 \cdot 66\text{H}_2\text{O}$ (**1**, $\text{tmphen}=3,4,7,8$ -tetramethyl-1,10-phenanthroline), which was characterized structurally and magnetically. The crystal structure shows that compound **1** is dominated by a disc-like structure of dysprosium heptanuclear. The $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]^{4-}$ block was oxidized and decomposed, forming $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{tmphen})\text{O}(\text{CN})_3]^+$ cations free in the lattice. Besides, weak π - π interactions are found between aromatic rings of tmphen . The direct-current (dc) magnetic susceptibility indicated this compound had no hysteresis loop at low temperatures due to the existence of the quantum tunneling relaxation path. The alternating current (ac) magnetic susceptibility, however, illustrated that the compound exhibited slow magnetic relaxation under zero field, showing the properties of a single-molecule magnet, with an effective barrier of 51.6 K (35.8 cm^{-1} , $\tau_0=17 \text{ }\mu\text{s}$). CCDC: 2161872.

Keywords: dysprosium; polynuclear clusters; magnetic anisotropy; single-molecule magnets; magnetic relaxation

收稿日期: 2022-03-29. 收修改稿日期: 2022-05-04.

国家自然科学基金(No. 21973039)、山西省基础研究计划(自由探索类)项目(No. 20210302123355)、山西省高等学校科技创新项目(No. 2020L0592)、晋中学院“1331工程”新型催化材料创新团队项目(No. jzycxtd2019005)和晋中学院博士基金项目(No. jzxybsjxm2019020)资助。

*通信联系人。E-mail: wangxy66@nju.edu.cn, weixiaoqin@jzxy.edu.cn

0 引言

单分子磁体(single-molecule magnets, SMMs)是一类纳米尺度的磁性材料,在阻塞温度(T_B)以下表现出缓慢的磁弛豫,不仅有类似磁体的磁滞行为,而且还具有丰富的量子磁学行为,如磁量子隧穿、磁量子相干和去相干等,在高密度信息存储^[1]、量子计算^[2]、分子开关以及分子自旋电子器件^[3-4]等领域具有潜在的应用价值,因而备受研究者的关注。自Sessoli等^[5]于1993年报道了首例超顺磁团簇化合物 $[\text{Mn}_{12}]$ 以来,SMMs登上了磁性研究的历史舞台,同时成为化学、物理乃至材料领域的研究焦点^[6]。

为了获得性能优异的SMMs,即令其具有高的磁各向异性能垒(U)和 T_B ,主要有2种方法:一种是增大化合物的基态自旋值 S ;另一种是增大化合物的单轴各向异性,使其具有较大的零场分裂参数(D)。早期研究者主要设计、合成具有强分子内相互作用的多核团簇金属化合物^[7],期望通过增大化合物的 S 来提高 U 和 T_B 。然而,大量的研究证实 S 的提高往往伴随着 D 的降低,从而达不到预期设计目标。直到2003年Ishikawa等报道了首例稀土基SMMs: $[\text{TbPc}_2]^+$ ^[8],突破了SMMs的发展瓶颈,且得出一类新型的具有单个自旋中心的化合物,即单离子磁体(SIMs)。由于稀土离子的引入,相比于过渡金属簇,该化合物的 T_B 显著提高。

磁各向异性是决定SMMs/SIMs缓慢磁弛豫的重要因素^[9]。稀土离子对SMMs或SIMs弛豫机制会产生明显的贡献,有利于提高所得材料的磁各向异性,因此稀土单分子磁体从此登上了SMMs的历史舞台^[10]。一方面,稀土离子的 f 电子由于其未猝灭的较大轨道角动量而具有相对较大的磁矩和磁各向异性,且同时存在旋轨耦合,因而相对于过渡金属离子而言,更有利于构筑高性能的SMMs。另一方面,由于稀土离子的 f 电子受外层 s 、 d 层电子的屏蔽,其顺磁离子之间磁相互作用较弱,从而易表现出SIMs的性质。此外,稀土离子中心的晶体场对SMMs的磁动力学行为至关重要^[11]。晶体场的微弱改变能引起稀土金属离子基态能级分布的较大变化,进而影响SMMs/SIMs的磁弛豫行为。Long等分析了不同稀土离子 $4f$ 电子的 m_J 态电子云密度的形状,主要有扁圆形和扁长形^[12]。其中 Tb^{III} 和 Dy^{III} 为典型的扁圆形基态电子云,在构建分子磁体时倾向于轴向配体场,从而确保其Stark亚能级基态具有大的轴各向异性,更容易获得高性能的SMMs。近年来,

利用调控稀土离子配体场的策略,以单核和双核稀土SMMs为代表的稀土SMMs的研究取得了突破性的进展^[13-16]。目前,SMMs的最大有效能垒(U_{eff})达到2 219 K,其最高阻塞温度为80 K^[17],已突破了液氮的沸点温度(77 K),这为开发和研究室温下的SMMs奠定了坚实的基础,推动了分子磁性材料在信息领域的实际应用进程。

稀土基SMMs的研究主要集中在 $4f$ 体系^[18]、 $4f$ - $4f$ 体系^[19]、 $3d$ - $4f$ 体系^[20]和 $2p$ - $3d$ - $4f$ 体系^[21],目前还未涉及 $4d$ - $4f$ 体系。在 $4d$ 金属中, Mo^{III} 离子具有低自旋的 d^3 电子组态, S 为 $1/2$,与氰根形成 $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]^+$ 构筑块。 Mo^{III} 的单离子各向异性及各向异性磁耦合使得 $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]^+$ 单元具有很强的磁各向异性,使其在构筑高阻塞温度的SMMs/SIMs方面非常有前途^[22]。在钼基分子磁性材料中,主要研究成果为 $3d$ - $4d$ 体系。利用 $3d$ 和 $4d$ 金属离子之间强的各向异性磁耦合及 $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]^+$ 构筑块提供的 D_{5h} 配体场,获得了一系列突出的研究成果^[23-27]。

我们用稀土离子、双齿配体(图1)和 $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]^+$ 构筑块进行自组装,获得了一例 Mo^{III} 被氧化成 $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{L})\text{O}(\text{CN})_3]^+$ 的分子团簇,其分子式为 $[\text{Dy}^{\text{III}}_7(\text{tmphen})_{12}\text{O}_6(\text{OH})_6\text{Cl}_2][\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{tmphen})\text{O}(\text{CN})_3]\text{Cl}_7 \cdot 66\text{H}_2\text{O}$ (**1**,tmphen=3,4,7,8-四甲基-1,10-菲咯啉)。对该化合物进行了晶体结构和磁性研究,结果表明化合物**1**形成了七核簇的团簇结构,类似圆盘状,且表现出SMMs的性质。

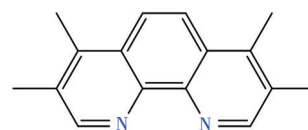


图1 配体tmphen结构示意图

Fig.1 Schematic view of ligand tmphen

1 实验部分

1.1 试剂及主要仪器

所用初始原料 $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 参考文献合成^[28],其他试剂如稀土盐和配体tmphen以及所用溶剂均为市售分析纯,未经进一步纯化。

由于 $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 容易被氧化,所有实验操作均在充满高纯氮气的手套箱中完成。元素分析使用Vario MICRO型元素分析仪进行。红外光谱使用德国Bruker Tensor 27 FT-IR傅里叶变换红外光谱仪(固体KBr压片法,400~4 000 cm^{-1} 范围)测试。单

晶衍射数据使用带有石墨单色器的德国 Bruker APEX Duo CCD 衍射仪测定。磁性数据使用美国 Quantum Design 公司 SQUID VSM 超导量子干涉磁性测量系统测定。粉末 X 射线衍射(PXRD)数据使用德国 Bruker D8 Advance X 射线粉末衍射仪($\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$, $40\ \text{kV}$, $40\ \text{mA}$, $2\theta=5^\circ\sim 50^\circ$)测定。热重分析(TGA)使用德国 Netzsch STA 449 C 热重-差热同步分析仪(升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度范围在 $40\sim 800\ ^\circ\text{C}$)进行。

1.2 化合物 1 的合成

将 $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0.04\ \text{mmol}$, $18.8\ \text{mg}$) 溶解于 $9\ \text{mL}$ 乙腈和水的混合溶剂 ($V_{\text{MeCN}}: V_{\text{H}_2\text{O}}=1:1$) 中, $\text{DyCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0.1\ \text{mmol}$, 约 $38\ \text{mg}$) 和 tmphen ($0.2\ \text{mmol}$, $47\ \text{mg}$) 溶解于 $9\ \text{mL}$ 相同比例的混合溶剂中, 两者混合得到红棕色溶液。过滤掉不溶物, 滤液置于玻璃瓶中, 密封静置。一个月后, 玻璃瓶底部有红棕色块状晶体生成, 并有一些棕色粉末沉淀。过滤收集晶体, 用母液反复洗涤至干净, 干燥得 $15\ \text{mg}$ 左右, 产率约为 27% (根据 Mo^{3+} 计算)。样品 ($\text{Dy}_7\text{Mo}_6\text{C}_{306}\text{H}_{426}\text{Cl}_9\text{N}_{54}\text{O}_{84}$) 的元素分析测试实验值(理论值, %): C, $46.57(44.62)$; H, $4.88(5.21)$; N, 9.73

(9.18)。红外特征吸收峰(KBr , cm^{-1}): $3\ 421(\text{s})$, $2\ 922(\text{m})$, $2\ 865(\text{m})$, $2\ 482(\text{s})$, $2\ 095(\text{s})$, $1\ 619(\text{s})$, $1\ 591(\text{m})$, $1\ 527(\text{vs})$, $1\ 428(\text{vs})$, $1\ 386(\text{s})$, $1\ 307(\text{w})$, $1\ 272(\text{w})$, $1\ 244(\text{m})$, $1\ 177(\text{vw})$, $1\ 089(\text{vw})$, $1\ 016(\text{w})$, $965(\text{s})$, $863(\text{m})$, $818(\text{m})$, $726(\text{vs})$, $620(\text{w})$, $524(\text{w})$, $461(\text{w})$, $446(\text{vw})$ 。

1.3 X 射线单晶衍射分析

单晶衍射数据在带有石墨单色器的德国 Bruker APEX Duo CCD 衍射仪上测定, CCD 衍射仪采用 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)、 ω 扫描方式进行数据收集。使用惰性油 Paratone 包裹晶体进行测试, 并使用 APEX II 程序确定晶胞参数和收集数据。所得数据用 CrysAlisPro 软件进行数据还原和吸收校正处理^[29]。晶体数据使用 Olex2^[30] 软件、采用 SHELXT 程序进行直接法解析, 并在基于 F^2 全矩阵最小二乘法的基础上, 使用 SHELXL-2018 程序进行精修^[31]。所有非氢原子都进行了各向异性热参数精修。有机配体的氢原子是通过理论加氢获得。晶体结构空洞中存在氯离子和大量溶剂水分子, 使用 SQUEEZE 进行处理。晶体结构收集和精修参数见表 1, 部分键长、键角见表 2。

CCDC: 2161872。

表 1 化合物 1 的晶体结构数据和精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement for compound 1

Parameter	1	Parameter	1
Formula	$\text{Dy}_7\text{Mo}_6\text{C}_{306}\text{H}_{426}\text{Cl}_9\text{N}_{54}\text{O}_{84}$	$F(000)$	12 537
Formula weight	8 237.17	Index ranges	$-49 \leq h \leq 47$, $-49 \leq k \leq 48$, $-20 \leq l \leq 23$
Crystal system	Trigonal	Reflection collected	68 722
Space group	$R\bar{3}$	Independent reflection	11 291
a / nm	$4.171\ 03(1)$	R_{int}	0.064 9
b / nm	$4.171\ 03(1)$	Data, restraint, parameter	11 291, 692, 756
c / nm	$1.960\ 93(7)$	GOF (F^2)	1.017
V / nm^3	$29.544\ 7(2)$	$R1^a, wR2^b [I > 2\sigma(I)]$	0.049 6, 0.120 8
Z	3	$R1^a, wR2^b$ (all data)	0.081 6, 0.146 5
T / K	153	$(\Delta\rho)_{\text{max}}, (\Delta\rho)_{\text{min}} / (\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	2 430, -1 560
$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.389		

$$^a R_1 = \|F_o - |F_c|\| / \|F_o\|; wR_2 = \{[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}; w = [F_o^2 + (AP)^2 + BP]^{-1}, P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3.$$

表 2 化合物 1 的部分键长(nm)和键角($^\circ$)

Table 2 Selected bond distances (nm) and bond angles ($^\circ$) for compound 1

Dy1—O1#1	0.228 7(4)	Dy2—O3	0.213 5(5)	Mo1—O2	0.168 0(8)
Dy1—O1	0.227 2(4)	Dy2—O3#1	0.262 6(6)	Mo1—N5	0.236 4(2)
Dy1—O3	0.241 9(4)	Dy2—O3#2	0.262 7(6)	Mo1—C51	0.214 8(2)
Dy1—O3#1	0.236 4(4)	Dy2—O3#3	0.262 7(6)	Mo1—C37	0.199 7(2)

续表2

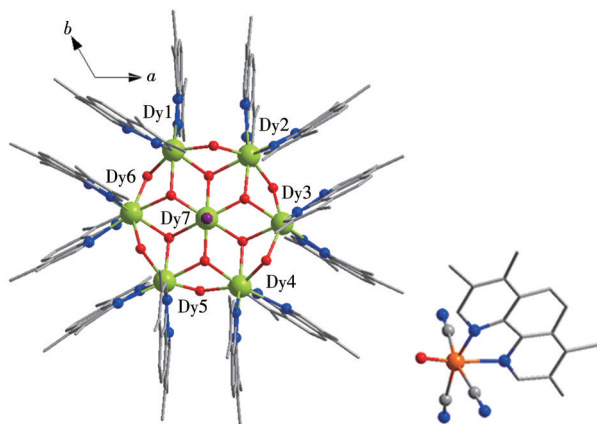
Dy1—N1	0.254 3(6)	Dy2—O3#4	0.212 0(5)	Mo1—C48	0.213 0(1)
Dy1—N2	0.255 3(5)	Dy2—O3#5	0.212 0(5)	Mo1—N7	0.217 9(7)
Dy1—N6	0.252 2(6)	Dy1—N8	0.258 1(5)	Dy2—Cl1	0.279 5(3)
O1#1—Dy1—O1	147.30(2)	O3#2—Dy2—O3	71.57(2)	O2—Mo1—N5	161.9(6)
O1#1—Dy1—O3	81.19(1)	O3#2—Dy2—O3#1	87.71(2)	O2—Mo1—N7	91.8(4)
O1#1—Dy1—O3#1	69.21(2)	O3#1—Dy2—O3	71.57(2)	O2—Mo1—C37	103.9(6)
O1—Dy1—O3#1	89.33(1)	O3#3—Dy2—O3	150.82(9)	O2—Mo1—C48	101.3(4)
O1—Dy1—O3	68.47(2)	O3#4—Dy2—O3#5	118.24(8)	O2—Mo1—C51	97.3(5)
O1—Dy1—N1	80.68(2)	O3#2—Dy2—O3#3	87.71(2)	N5—Mo1—N7	70.9(4)
O1#1—Dy1—N1	116.93(2)	O3#1—Dy2—O3#3	87.71(2)	N5—Mo1—C37	93.0(6)
O1—Dy1—N4	134.39(2)	O3#1—Dy2—O3#4	150.81(9)	N7—Mo1—C37	163.8(5)
O1#1—Dy1—N4	77.49(2)	O3#2—Dy2—O3#4	71.56(2)	C48—Mo1—C37	94.0(5)
O1—Dy1—N6	105.64(2)	O3#3—Dy2—O3#5	71.57(2)	C51—Mo1—C37	85.8(6)
O1#1—Dy1—N6	79.61(2)	O3—Dy2—O3#5	118.24(7)	N5—Mo1—C48	83.7(5)
O1—Dy1—N8	77.20(2)	O3#3—Dy2—O3#4	71.56(2)	N7—Mo1—C48	86.5(4)
O1#1—Dy1—N8	131.10(2)	O3—Dy2—O3#4	118.24(8)	C51—Mo1—C48	160.9(5)
O1—Dy1—Cl1	82.32(2)	O3#2—Dy2—O3#5	150.82(9)	N5—Mo1—C51	77.3(6)
O1#1—Dy2—Cl1	126.87(1)	O3#1—Dy2—O3#5	71.57(2)	N7—Mo1—C51	88.5(5)
O1#2—Dy2—Cl1	126.87(1)	O3#4—Dy2—Cl1	82.32(2)	O3#5—Dy2—Cl1	82.32(2)

Symmetry codes: #1: $1/3-y+x, -1/3+x, 2/3-z$; #2: $1/3+y, 2/3-x+y, 2/3-z$; #3: $4/3-x, 2/3-y, 2/3-z$; #4: $1+y-x, 1-x, z$; #5: $1-y, x-y, z$.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

化合物**1**的晶体结构属于三方 $R\bar{3}$ 空间群,其分子结构如图2所示。该化合物的主体部分是一个含中心的六边形团簇,类似于圆盘状结构,如图3所示。7个 Dy^{3+} 离子具有2种晶体学位置:其中6个 Dy^{3+} 离子(Dy1~Dy6)形成外围的六边形,它们几乎在同一个平面上;1个 Dy^{3+} 离子(Dy7)位于该六边形的



Hydrogen atoms and solvent molecules are omitted for clarity

图2 化合物**1**的晶体结构

Fig.2 Crystal structure of compound **1**

中心位置,但是它与 Dy_6 环不在同一个平面上,而是无序成2个位点分布在 Dy_6 环平面的两侧位置。6个外围的 Dy^{3+} 离子之间通过6个($\mu_2\text{-O}^{2-}$)基团彼此连接,形成了一个近似规则的六边形(所有的 Dy-Dy 键角接近 120° , Dy-Dy 距离近似为0.37 nm)。外围的 Dy^{3+} 离子和中心 Dy^{3+} 离子通过6个 $\mu_3\text{-OH}^-$ 基团连接,这些基团一上一下交替分布在 Dy7 平面外。6个外围的稀土离子Dy1~Dy6分别和2个tmphen配体配位,形成了 $[\text{N}_4\text{O}_4]$ 的八配位环境,配位构型为畸变的三角十二面体。 Dy-O 的键长范围为0.227 2(4)~0.241 9(4) nm, Dy-N 的键长范围为

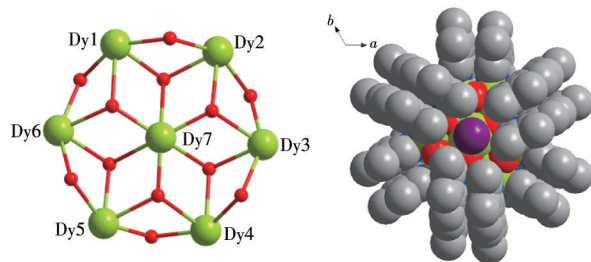


图3 化合物**1**在 ab 平面的圆盘状结构(左)和空间填充图(右)

Fig.3 Disc-like structure of **1** in the ab plane (left) and spatial packing diagram (right)

0.252 2(6)~0.258 1(5) nm。这6个 Dy^{3+} 离子是对称的, 它们的 CShMs(continuous shape measures) 偏离值^[32]均为 1.463。中心的 Dy7 离子处于 $[\text{O}_6\text{Cl}]$ 的七配位环境, 配位构型为畸变的三角四面体, 其 CShMs 偏离值为 5.691; Dy—O 的键长范围为 0.212 0(5)~0.262 7(6) nm, Dy—Cl 键长为 0.279 5(3) nm。

尽管实验操作是在氮气氛围的手套箱中进行, 但是极微量的氧气仍然可以使 Mo^{III} 发生氧化。根据 Mo 的配位键进行的价键计算(BVS)^[33-35]表明 Mo 的氧化数为 +6, 形成了 $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{tmphen})\text{O}(\text{CN})_3]^+$ 阳离子游离在晶格中。该化合物的结构中包含 6 个 $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{tmphen})\text{O}(\text{CN})_3]^+$ 阳离子, SQUEEZE 处理的部分包含 7 个 Cl^- 离子和 66 个 H_2O 分子。此外, 由于化合物 **1** 使用的 tmphen 是芳香环配体, 形成的盘状团簇中具有弱的 π - π 相互作用, 芳香环中心的距离在 0.356 5~0.371 9 nm 之间, 如图 4 所示。

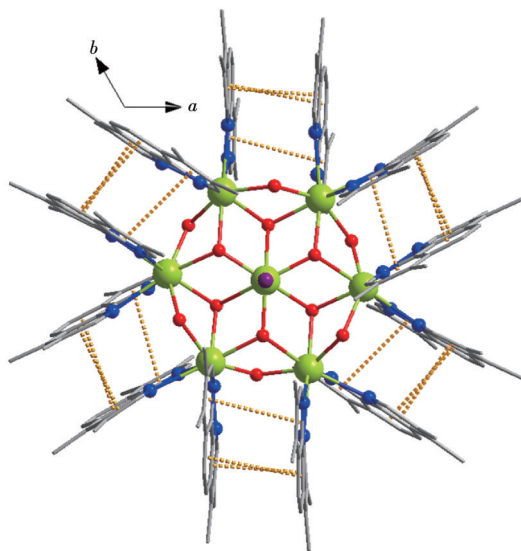


图4 化合物**1**中的 π - π 相互作用

Fig.4 π - π interaction in compound **1**

2.2 热稳定性和纯度

为了确定化合物 **1** 的稳定性, 我们采用热重分析仪研究了其在氮气气氛下的热分解行为。如图 5 所示, 化合物 **1** 的 TGA 曲线显示该化合物在 0~200 $^{\circ}\text{C}$ 损失约 11.77% 的重量, 对应着晶胞中 66 个水分子的失去(理论值为 14.42%)。300 $^{\circ}\text{C}$ 以后, 随着温度的升高, 晶体开始分解。TGA 结果进一步证实了晶体结构中水分子的个数。

为了验证化合物 **1** 的纯度, 我们在室温下对该化合物进行了 PXRD 表征, 结果如图 6 所示。实验测试结果与单晶模拟结果的出峰位置基本吻合, 说

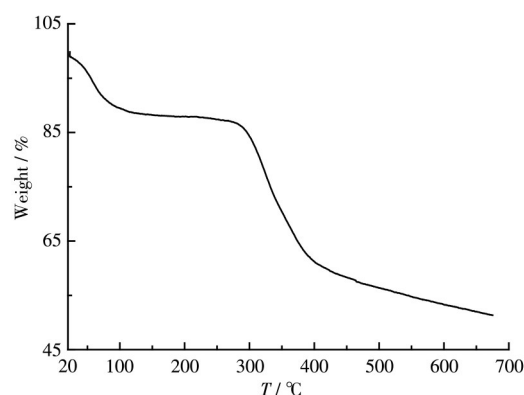


图5 化合物**1**的 TGA 曲线

Fig.5 TGA curve of compound **1**

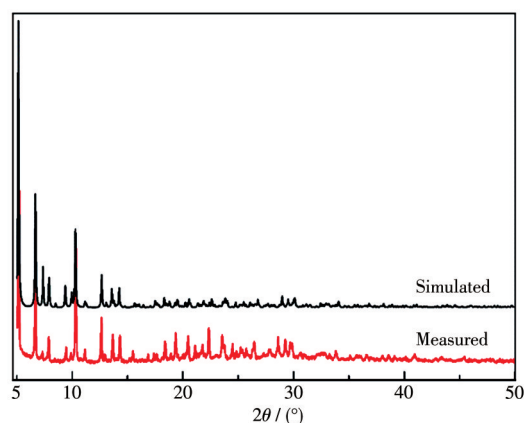


图6 化合物**1**的 PXRD 图

Fig.6 PXRD patterns of compound **1**

明得到的化合物为纯相。

2.3 磁学性质

在 1 kOe 直流场下、2~300 K 温度范围测试了化合物 **1** 的变温直流磁化率曲线, 结果如图 7 所示。室温 $\chi_{\text{M}}T$ 值为 $91.63 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, 接近于 Dy_7 单元的净自旋值 $99.19 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ ($\chi_{\text{M}}T = 7[g_J^2 J(J+1)]/8$, $g_J = 15/2$, $J = 4/3$, $g = 2.0$)。随着温度的降低, $\chi_{\text{M}}T$ 曲线先缓慢减小, 至 20 K 后突然减小。该现象表明 Dy^{3+} 离子之间可能存在弱的反铁磁相互作用, 或者是由 Dy^{3+} 离子的热致激发态 Stark 子能级去布居导致^[36]。化合物 **1** 在不同温度下的磁化强度曲线见图 7 和图 8a。低温下 M - H 曲线在 70 kOe 时近似达到饱和值 $37\mu_{\text{B}}$, 随着温度的升高, 70 kOe 时的磁化强度值逐渐减小, 这种现象表明该化合物具有强的磁各向异性或者存在低能量的激发态。然而, 该化合物在低温下没有明显的磁滞回线(图 8b)。

为了探索化合物 **1** 的磁动力学, 我们在零场下测试了它的变温交流磁化率和变频交流磁化率, 结

果如图9所示。交流磁化率的实部 χ_M' 和虚部 χ_M'' 信号均表现出明显的频率依赖和温度依赖,说明该化合物具有缓慢的磁弛豫行为,是典型的SMMs。根据变频交流磁化率数据,获得了该化合物从4.0~20.0 K的Cole-Cole曲线,如图10a所示。此外,通过广义的Debye模型对Cole-Cole曲线进行拟合,可获得不同温度下的弛豫时间 τ 和弛豫的分布参数 α (表3)。从表3可以看出, α 值在0.16~0.42之间,说明弛豫时间具有一定的分布。根据Arrhenius公式: $\tau = \tau_0 \exp[U_{\text{eff}}/(kT)]$,可以得到 $\ln \tau$ 对 T^{-1} 的Arrhenius曲线(图10b)。对表3中高于6.0 K的数据进行线性拟合,获得了该化合物的 U_{eff} 为51.6 K(35.8 cm⁻¹), τ_0 为17 μs 。从图10b可以看出,当温度低于6.0 K时, $\ln \tau$ 偏离线性分布并趋于饱和,表明该体系中可能存在量子隧穿弛豫路径,也正好解释了化合物1在低温

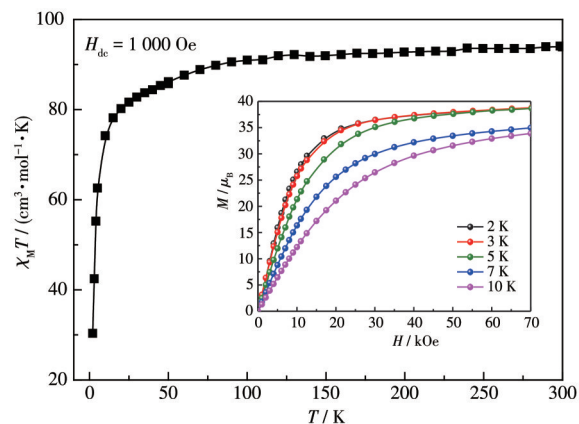


图7 化合物1的变温直流磁化率曲线和不同温度下的磁化强度曲线(插图)

Fig.7 Temperature-dependent direct-current susceptibility curve and magnetization curves at different temperatures (Inset) of compound 1

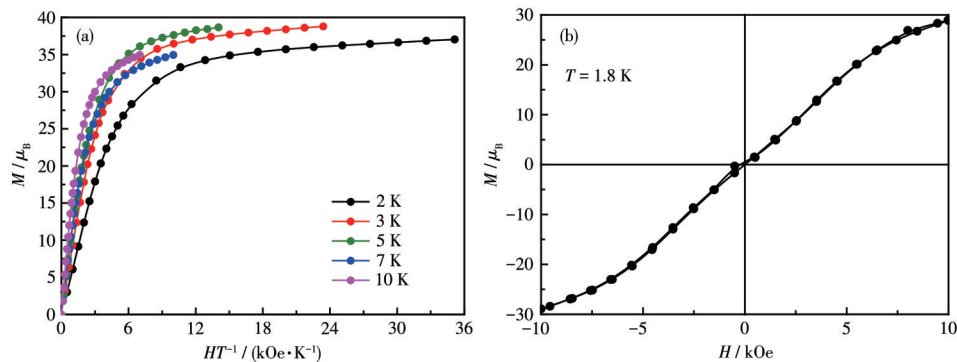


图8 化合物1的 $M-HT^{-1}$ 曲线(a)和磁滞回线(b)

Fig.8 $M-HT^{-1}$ curves (a) and magnetic hysteresis loop (b) of compound 1

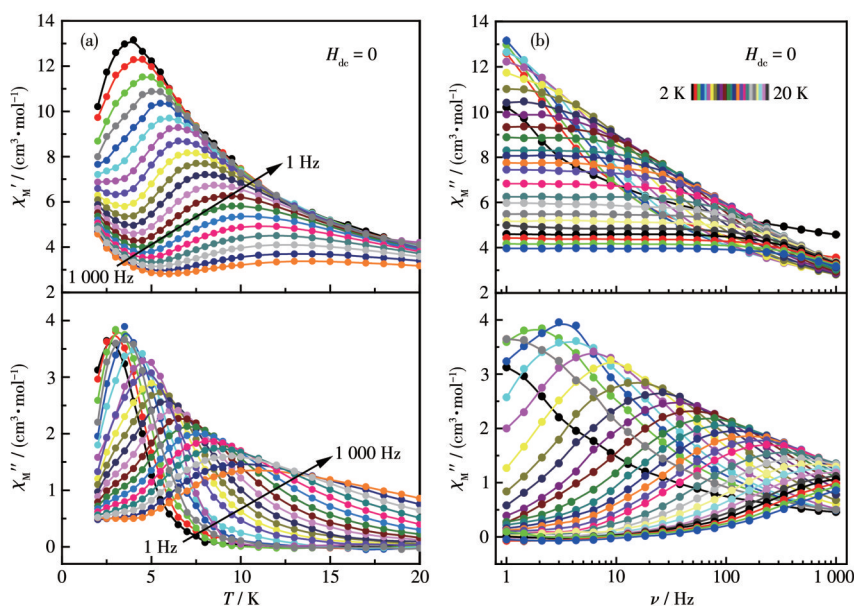


图9 化合物1的变温交流磁化率曲线(a)和变频交流磁化率曲线(b)

Fig.9 Temperature-dependent (a) and frequency-dependent (b) alternating current susceptibility curves of compound 1

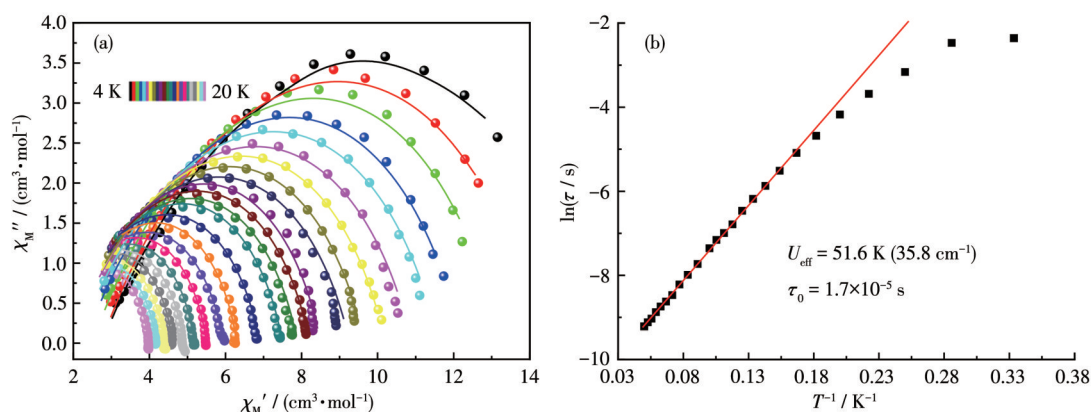


图10 (a)化合物1的Cole-Cole曲线,实线表示根据Debye模型拟合的结果;(b) $\ln \tau$ vs T^{-1} 图,红色实线代表Arrhenius线性拟合

Fig.10 (a) Cole-Cole curves of **1**, where solid lines represent the fitting results according to the Debye model;

(b) $\ln \tau$ vs T^{-1} plot, where solid red line represents the Arrhenius linear fitting

表3 根据广义德拜模型拟合 Cole-Cole 曲线的参数

Table 3 Fitting parameters for Cole-Cole curves according to the generalized Debye model*

Temperature / K	$\chi_s / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K})$	$\chi_T / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K})$	τ / s	α
3.0	3.199 97	17.700 00	0.094 57	0.418 98
3.5	2.799 63	18.199 36	0.084 77	0.433 16
4.0	2.749 94	15.699 25	0.042 42	0.373 11
4.5	2.731 17	14.197 62	0.025 19	0.336 90
5.0	2.500 00	13.199 77	0.015 42	0.335 31
5.5	2.299 37	12.199 53	0.009 30	0.337 25
6.0	2.099 57	11.593 62	0.006 18	0.350 21
6.5	1.899 94	10.900 00	0.004 05	0.360 94
7.0	1.899 67	10.199 58	0.002 82	0.343 83
7.5	1.888 24	9.641 81	0.002 07	0.337 93
8.0	1.713 01	9.268 54	0.001 56	0.357 23
8.5	1.800 00	8.500 77	0.001 13	0.314 05
9.0	1.750 00	8.214 62	0.000 92	0.319 97
9.5	1.748 81	7.900 00	0.000 78	0.319 59
10.0	1.749 64	7.504 37	0.000 64	0.302 70
11.0	1.600 00	6.900 00	0.000 44	0.302 00
12.0	1.698 86	6.300 61	0.000 34	0.258 19
13.0	1.619 13	5.942 90	0.000 27	0.270 01
14.0	1.547 86	5.505 26	0.000 21	0.246 61
15.0	1.564 92	5.181 84	0.000 18	0.231 96
16.0	1.600 00	4.889 18	0.000 16	0.217 89
17.0	1.514 53	4.601 35	0.000 14	0.199 72
18.0	1.452 56	4.389 83	0.000 12	0.210 60
19.0	1.508 09	4.165 05	0.000 11	0.188 72
20.0	1.518 72	3.972 81	0.000 10	0.162 20

* χ_s and χ_T are the adiabatic and the isothermal susceptibility respectively, representing the extreme values on both sides of the Cole-Cole curve.

下没有磁滞回线的现象。

3 结 论

采用原位合成法将 $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、配体 tmphen 以及 $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]^{4-}$ 构筑块组装获得一例盘状七核镝团簇化合物。由于 Mo^{III} 对空气敏感,自组装过程中 $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]^{4-}$ 构筑块发生氧化分解形成了 $[\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{tmphen})\text{O}(\text{CN})_3]^+$ 模块,充当抗衡阳离子游离在晶格中。芳香环配体的使用使得形成的盘状团簇化合物中具有弱的 π - π 相互作用。磁性测量表明该化合物中存在量子隧穿弛豫路径,使其低温下没有出现磁滞回线的现象。零场下的交流磁化率数据表明该化合物具有单分子磁体的性质,有效能垒达到 51.6 K (35.8 cm^{-1} , $\tau_0 = 17 \text{ } \mu\text{s}$)。在后续实验中,期望将 $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]^{4-}$ 构筑块成功组装到多核团簇化合物中,获得 $4d$ - $4f$ 型单分子磁体。

参考文献:

- [1] Miller J S, Gatteschi D. Molecule-Based Magnets. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*:3065-3066
- [2] Leuenberger M N, Loss D. Quantum Computing in Molecular Magnets. *Nature*, **2001**, *410*:789-793
- [3] Bogani L, Wernsdorfer W. Molecular Spintronics Using Single-Molecule Magnets. *Nat. Mater.*, **2008**, *7*(3):179-186
- [4] Candini A, Klyatskaya S, Ruben M, Wernsdorfer W, Affronte M. Graphene Spintronic Devices with Molecular Nanomagnets. *Nano Lett.*, **2011**, *11*(7):2634-2639
- [5] Sessoli R, Gatteschi D, Caneschi A, Novak M A. High-Spin Molecules: $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$. *Nature*, **1993**, *365*(6442):141-143
- [6] Shao D, Wang X Y. Development of Single-Molecule Magnets. *Chinese J. Chem.*, **2020**, *38*(9):1005-1018
- [7] Sessoli R, Powell A K. Strategies towards Single Molecule Magnets Based on Lanthanide Ions. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, *253*(19):2328-2341
- [8] Ishikawa N, Sugita M, Ishikawa T, Koshihara S, Kaizu Y. Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*(29):8694-8695
- [9] Gómez-Coca S, Aravena D, Morales R, Ruiz E. Large Magnetic Anisotropy in Mononuclear Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, *289*:379-392
- [10] Woodruff D N, Winpenny R E P, Layfield R A. Lanthanide Single-Molecule Magnets. *Chem. Rev.*, **2013**, *113*(7):5110-5148
- [11] Liu J L, Chen Y C, Tong M L. Symmetry Strategies for High Performance Lanthanide-Based Single-Molecule Magnets. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*(7):2431-2453
- [12] Rinehart J D, Long J R. Exploiting Single-Ion Anisotropy in the Design of f -Element Single-Molecule Magnets. *Chem. Sci.*, **2011**, *2*(11):2078-2085
- [13] Dey A, Kalita P, Chandrasekhar V. Lanthanide(III)-Based Single-Ion Magnets. *ACS Omega*, **2018**, *3*(8):9462-9475
- [14] 任旻, 郑丽敏. 稀土单分子磁体. *化学学报*, **2015**, *73*(11):1091-1113
- REN M, ZHENG L M. Lanthanide-Based Single Molecule Magnets. *Acta Chim. Sinica*, **2015**, *73*(11):1091-1113
- [15] Li H Q, Sun Y C, Shi L, Chen F L, Shen F X, Zhao Y, Wang X Y. Modulating the Structures and Magnetic Properties of Dy(III) Single-Molecule Magnets through Acid-Base Regulation. *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*(4):2272-2283
- [16] Goodwin C A P, Ortu F, Reta D, Chilton N F, Mills D P. Molecular Magnetic Hysteresis at 60 Kelvin in Dysprosocenium. *Nature*, **2017**, *548*(7668):439-442
- [17] Guo F S, Day B M, Chen Y C, Tong M L, Mansikkamäki A, Layfield R A. Magnetic Hysteresis up to 80 Kelvin in a Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet. *Science*, **2018**, *362*(6421):1400-1403
- [18] Pointillart F, Cador O, Le Guennic B, Ouahab L. Uncommon Lanthanide Ions in Purely $4f$ Single Molecule Magnets. *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, *346*:150-175
- [19] Ashebr T G, Li H, Ying X, Li X L, Zhao C, Liu S, Tang J K. Emerging Trends on Designing High-Performance Dysprosium(III) Single-Molecule Magnets. *ACS Mater. Lett.*, **2022**, *4*(2):307-319
- [20] Liu K, Shi W, Cheng P. Toward Heterometallic Single-Molecule Magnets: Synthetic Strategy, Structures and Properties of $3d$ - $4f$ Discrete Complexes. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, *289*:74-122
- [21] Demir S, Jeon I R, Long J R, Harris T D. Radical Ligand-Containing Single-Molecule Magnets. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, *289*:149-176
- [22] Mironov V S, Chibotaru L F, Ceulemans A. Mechanism of a Strongly Anisotropic Mo^{III} -CN-Mn^{II} Spin-Spin Coupling in Molecular Magnets Based on the $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{4-}$ Heptacyanometalate: A New Strategy for Single-Molecule Magnets with High Blocking Temperatures. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*(32):9750-9760
- [23] Qian K, Huang X C, Zhou C, You X Z, Wang X Y, Dunbar K R. A Single-Molecule Magnet Based on Heptacyanomolybdate with the Highest Energy Barrier for a Cyanide Compound. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*(36):13302-13305
- [24] Shi L, Shao D, Wei X Q, Dunbar K R, Wang X Y. Enhanced Single-Chain Magnet Behavior via Anisotropic Exchange in a Cyano-Bridged Mo^{III} -Mn^{II} Chain. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(26):10379-10384
- [25] Wu D Q, Shao D, Wei X Q, Shen F X, Shi L, Kempe D, Zhang Y Z, Dunbar K R, Wang X Y. Enhanced Single-Chain Magnet Behavior via Anisotropic Exchange in a Cyano-Bridged Mo^{III} -Mn^{II} Chain. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*(34):11714-11717
- [26] Wei X Q, Qian K, Wei H Y, Wang X Y. A One-Dimensional Magnet Based on $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]^{4-}$. *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*(11):5107-5109
- [27] Wei X Q, Wang K J, Wu D Q, Shao D, Shi L, Shen F X, Wei H Y, Wang X Y. Two Three-Dimensional $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]^{4-}$ -Based Magnets Showing New Topologies and Ferrimagnetic Ordering below 80 K. *Dalton Trans.*, **2019**, *48*(24):8843-8853
- [28] Young R C. A Complex Cyanide of Trivalent Molybdenum. *J. Am.*

- Chem. Soc.*, **1932**, **54**(4):1402-1405
- [29] *CrysAlis Pro*, Rigaku Oxford Diffraction Ltd., Yarnton, England, **2021**.
- [30] Dolomanov O V, Bourhis L J, Gildea R J, Howard J A K, Puschmann H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, **42**(2):339-341
- [31] Sheldrick G M. SHELXT - Integrated Space - Group and Crystal - Structure Determination. *Acta Crystallogr. Sect. A*, **2015**, **A71**(1):3-8
- [32] Llunell M, Casanova D, Cirera J, Alemany P, Alvarez S. *SHAPE Version 2.1*, University of Barcelona, Spain, **2013**.
- [33] Altermatt D, Brown I D. The Automatic Searching for Chemical Bonds in Inorganic Crystal Structures. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1985**, **B41**:240-244
- [34] Brese N E, O'Keeffe M. Bond-Valence Parameters for Solids. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1991**, **47**:192-197
- [35] Brown I D. Recent Developments in the Methods and Applications of the Bond Valence Model. *Chem. Rev.*, **2009**, **109**(12):6858-6919
- [36] Sharples J W, Zheng Y Z, Tuna F, McInnes E J L, Collison D. Lanthanide Discs Chill Well and Relax Slowly. *Chem. Commun.*, **2011**, **47**(27):7650-7652