

钕单分子磁体的研究进展

王窦尊¹, 丁欣宇^{1,2*}

¹南通大学化学化工学院, 江苏 南通

²南通智能与新能源材料重点实验室, 江苏 南通

收稿日期: 2023年7月27日; 录用日期: 2023年11月10日; 发布日期: 2023年11月20日

摘要

单分子磁体是由单个分子组成的磁性物质, 其独特的分子结构和量子效应使其在纳米尺度上展现出卓越的磁学性能。随着单分子磁体研究的逐渐深入, 钕单分子磁体作为一类重要的磁学材料逐渐引起了研究者的广泛关注。在过去的几十年里, 许多学者对钕单分子磁体进行了深入研究, 并取得了一系列重要进展。因此, 本文通过对近年来典型的钕单分子磁体进行综述, 以期为稀土单分子磁体的发展奠定一定的基础。

关键词

钕单分子磁体, 结构, 磁性

Research Progress in Neodymium Single Molecule Magnets

Douzun Wang¹, Xinyu Ding^{1,2*}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

²Nantong Key Laboratory of Intelligent and New Energy Materials and Devices, Nantong Jiangsu

Received: Jul. 27th, 2023; accepted: Nov. 10th, 2023; published: Nov. 20th, 2023

Abstract

Single-molecule magnets are magnetic materials composed of individual molecules, which exhibit exceptional magnetic properties at the nanoscale due to the unique molecular structures and quantum effects. With the development of single-molecule magnets, neodymium single-molecule magnets have gradually attracted widespread attention as an important class of magnetic materials. Over the past few decades, numerous scholars have conducted in-depth research on neodymium

*通讯作者。

single-molecule magnets, resulting in a series of significant advancements. Therefore, this paper aims to provide a review of recent studies on representative neodymium single-molecule magnets, with the aim of laying a foundation for the development of lanthanide single-molecule magnets.

Keywords

Neodymium Single Molecule Magnet, Structure, Magnetism

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

单分子磁体是一种具有特殊量子特性的纳米级磁性材料。是一类由单个分子组成的材料，其具有特殊的磁学性质[1] [2]。与常规磁性存储材料相比，单分子磁体有如下优点：1) 尺寸一般小于 3 nm，且每个分子高度相同，能够确保性质上的一致性；2) 化学上易于调控，且可以溶解在普通溶剂中，易于成膜，可降低成本。这些分子通常由过渡金属离子或稀土离子组成，周围配位与有机配体形成稳定的结构[3] [4] [5]。SMMs 的独特之处在于，它们可以在较低的温度下表现出类似于宏观磁体的行为，如磁滞回线和磁畴翻转[6]。SMMs 的磁学行为主要受到两种作用力的竞争：单分子磁各向异性和磁相互作用[7]。单分子磁各向异性来源于分子内的单电子自旋与配位场之间的相互作用，导致分子具有固定的磁性取向。而磁相互作用则是指多个 SMMs 之间的相互作用，可以影响其磁学行为。在适当的条件下，SMMs 可以表现出量子隧道效应，即通过量子隧道现象在不同取向之间翻转磁矩[8] [9] [10]。单分子磁体在信息存储，量子计算，自选电子学等领域有潜在的应用背景，同时，通过研究单分子磁体，可以深入了解磁性现象在分子级别上的基本原理[11]-[17]。

然而，SMMs 的设计、合成和表征仍然面临着一些挑战，例如如何提高其工作温度和磁性稳定性。因此，对于 SMMs 的深入研究和应用探索仍然是当前磁学研究的热点之一。而钕单分子磁体是其中一类重要的单分子磁体，由稀土钕离子构成，并通过配位配体形成稳定的结构，其结构具有丰富的磁学性质[18]。

目前，钕单分子磁体的研究主要集中在两个方面。首先，通过合成不同的稀土钕配合物，研究其分子结构和晶体结构对磁学性质的影响。其次，通过调控配合物之间的相互作用和晶格结构，实现磁性性能的调控和优化。这些研究为实现高性能的稀土钕单分子磁体奠定了基础。

当前的研究主要集中在钕单分子磁体的合成方法和性质表征上。关于合成方法，研究人员尝试采用不同的化学合成策略，如溶剂热法[19]、水热法[20]和截水蒸馏合成方法等，来制备钕单分子磁体。另一个研究方向是对钕单分子磁体的磁性行为和激发态机制进行研究。近年来，研究人员利用各种磁学技术，如交流磁化率测量、磁滞回线测量和核磁共振等[21] [22] [23] [24]，对钕单分子磁体的磁性性质进行了深入研究。因此，本文通过对近年来典型的钕单分子磁体进行综述，以期为稀土单分子磁体的发展奠定一定的理论研究基础[25]。

2. 稀土钕单分子磁体的研究进展

目前，已报道的钕单分子磁体如表 1 所示，本论文仅选其中一些例子进行描述，并根据其核数进行分类，以研究其结构与磁性行为之间的关系。

Table 1. The magnetic data of Nd SMMs
表 1. 钕单分子磁体的磁性数据

Complexes	H_{dc} kOe	U_{eff}/cm^{-1}	τ_0/s	Ref.
单核				
Li(DME) ₃ [Nd(L ¹) ₂]	1	14.6	5.5×10^{-5}	[18]
[(η_8 -C ₈ H ₈)Nd(η_9 -C ₉ H ₉)]	-	-	-	[26]
[Nd ^{III} (TTA) ₃ (MeOH) ₂]·0.5Azo-py	1	13.68	3.7×10^{-7}	[27]
[Nd ^{III} (TTA) ₃ (MeOH) ₂]·0.5Azo-py (heated)	1	18.96	8.5×10^{-8}	[27]
Cp [*] ₂ Nd(BPh ₄)	1	29	1.4×10^{-6}	[28]
[Nd ^{III} (NO ₃) ₃ (18-crown-6)]	1	23.2	1.6×10^{-9}	[29]
[Nd ^{III} (NO ₃) ₃ (1,10-diaza-18-crown-6)]	1	50.7	1.4×10^{-10}	[29]
(n-Bu ₄ N)[Nd(HL ²) ₄ (DMSO)]·nH ₂ O	1	24	1.0×10^{-4}	[30]
(n-Bu ₄ N)[Nd(HFppa) ₄ (DMSO)]·nH ₂ O	1	7	9.5×10^{-7}	[30]
[Nd(L ³) ₃] (1)	0.1	2.8	4.2×10^{-5}	[31]
{[Nd(L ⁴) ₃ (H ₂ O) ₂]·2CH ₃ CN} _n (2)	2	19	4.1×10^{-7}	[32]
{[Nd(L ⁵) ₂ (CH ₃ COO)(H ₂ O) ₂]} _n (3)	3.5	20	3.1×10^{-7}	[32]
[NdL ⁶ (NO ₃) ₂]PF ₆ ·MeCN (4)	1	23.6	1.1×10^{-8}	[33]
[L ⁶ Nd(H ₂ O) ₅] [I] ₃ ·L ⁷ ·(H ₂ O) (5)	2	27.23	8.98×10^{-7}	[34]
{[Nd(ant) _{1.5} (DMF) ₂]·(DMF)} _n (6)	1	22.9	1.57×10^{-7}	[35]
{[Nd ^{III} (pzdo)(H ₂ O) ₄] [Co ^{III} (CN) ₆]}·0.5(pzdo)·4H ₂ O (7)	1	35.56	4.5×10^{-8}	[36]
(NH ₂ Me ₂) ₃ {[Nd(Mo ₄ O ₁₃)(DMF) ₄] ₃ (BTC) ₂ }·8DMF (8)	0.5	23.65	4.69×10^{-8}	[37]
[Nd(ntfa) ₃ (EtOH) ₂] (9)	-	-	-	[38]
[Nd(ntfa) ₃ (phen)] (10)	1.5	18	2.2×10^{-7}	[38]
[Nd(ntfa) ₃ (bipy)] (11)	1.5	31	1.0×10^{-9}	[38]
[Nd(ntfa) ₃ (5,5'-Me ₂ bipy)] (12)	-	-	-	[38]
[Nd(ntfa) ₃ (4,4-Mt ₂ bipy)] (13)	1.5	19	8.7×10^{-8}	[38]
[Nd ^{III} (H ₂ O) ₃] [Ag(CN) ₂] ₃ (14)	2	13.06	3.6×10^{-6}	[39]
[Nd ^{III} (H ₂ O) ₃] [Au(CN) ₂] ₃ (15)	2	17.71	7.22×10^{-7}	[39]
二核				
{[Nd ₂ (2,5-pzdc) ₃ (H ₂ O) ₄]·6H ₂ O} _n	2	35.4	2.5×10^{-8}	[40]
{[Nd ₂ (CNCH ₂ COO) ₆ (H ₂ O) ₄]·2H ₂ O} _n (18)	-	-	-	[41]
[Nd ₂ (μ ₃ -9-AC) ₄ (9-AC) ₂ (bpy) ₂] (19)	2	8.0	7.5×10^{-6}	[42]

Continued

三核							
$[\text{Nd}_3\text{Cl}_6(\text{L}^8)_3(\text{O})_2]\text{Cl}$ (20)	-	-	-	-	-	-	[43]
$[\text{Nd}_3(\text{dbm})_6(\text{H}_2\text{L}^9)_3] \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$							[44]
$[\text{Nd}_3(\text{mpibc})_4]\text{Cl}\text{-solv}$							[45]
多核							
$[\text{Nd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]_9$	1	51.4	3.55×10^{-10}	[46]			
$[\text{Nd}_6^{\text{III}}(\mu_3\text{-OH})_2(\text{L}^{10})_4(\text{L}^{10}\text{H})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_5]$ (21)	-	-	-	-	-	-	[47]
$[\text{Nd}_6^{\text{III}}(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-}\eta_2\text{-Form})_6(\text{Form})_2(\text{NO}_3)_2(\text{BMPC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (22)	3	2.36	3.1×10^{-4}	[48]			

$\text{L}^1 = \text{bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenyl dianion}$; $\text{L}^2 = \text{N-(4-chlorophenyl)oxamic acid}$; $\text{HFppa} = \text{N-(4-fluorophenyl)oxamic acid}$; $\text{L}^3 = \text{trispyrazolylborate}$; $\text{L}^4 = (\text{N}^1\text{E}, \text{N}^2\text{E})\text{-N}^1, \text{N}^2\text{-bis([2, 2'-bipyridin]-6-ylmethylene)}\text{ethane-1, 2-diamine}$; $\text{L}^5 = 2, 4\text{-dinitrobenzoic acids}$; $\text{L}^6 = 3,5\text{-dinitrobenzoic acids}$; $\text{H}_2\text{ant} = 9, 10\text{-anthracene-dicarboxylic acid}$; $\text{BMPC} = (9\text{E})\text{-N}'\text{-}(1\text{-(6-((E)-1-(5-(pyridine-2-yl)-1H-pyrazole-3-carboylimino)ethyl)pyridin-2-yl)-ethenamine)-3-(pyridine-2-yl)-1H-pyr azole-5-carbohydrazide}$; $\text{BTC} = 1,3,5\text{-benzenetricarboxylate}$; $\text{L}^7 = {^1\text{BuPO(NH}^{\text{i}}\text{Pr})_2}$; $\text{L}^8 = \text{N}'\text{-}(2\text{-carboxide-imidazole)-[(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)methylene]} \text{hydrazide}$; $\text{L}^9 = \text{bis(2-pyridinal)ethylenediamine}$; $\text{bpy} = 2,2'\text{-bipyridine}$; $2, 5\text{-pzdc} = 2, 5\text{-pyrazinedicarboxylate dianion}$; $\text{pzdo} = \text{pyrazine-N,N'-dioxide}$; $\text{Htta} = \text{thenoyl(trifluoro)acetone}$; $\text{Azo-py} = 4,40\text{-azopyridine}$; $\text{ntfa} = 4, 4, 4\text{-trifluoro-1-(naphthalen-2-yl)butane-1, 3-dionate}$; $\text{phen} = \text{phenanthroline}$; $\text{Cp}^* = \text{pentamethylcyclopentadienyl anion}$; $\text{bipy} = 2, 2'\text{-dipyridine}$; $5, 5'\text{-Mesbipy} = 5, 50\text{-dimethyl-2, 20-dipyridine}$; $\text{H}_3\text{L}^{10} = \text{N}'\text{-}(2\text{-hydroxybenzylidene)-3-(pyridin-2-yl)-1H-pyrazole-5-carbohydrazid}$.

2.1. 单核钕单分子磁体

2012年, Jeffrey D. Rinehart [31]等人探讨了两个 f 元素单分子磁体 NdTp_3 (**1**)和 UTp_3 的磁性质, 提供了第一个直接比较同构和价等电子镧系和锕系单分子磁体的例子(图1)。研究人员展示了这两个单核的钕配合物的动态磁性质, 并比较了它们的磁弛豫时间。他们发现铀配合物 UTp_3 的磁弛豫时间比镍配合物 NdTp_3 慢。这种差异可以归因于锕系元素的更强的晶体场相互作用, 这在构建在较高温度下工作的单分子磁体时具有优势。研究人员还通过进行磁稀释实验来研究配合物的磁弛豫受分子间相互作用的影响。他们发现增加顺磁中心之间的距离会减慢磁弛豫时间。然而, 稀释对弛豫行为的温度依赖性影响不大。总体而言, 这些结果提供了镧系元素和锕系元素磁弛豫差异的实验证据, 并强调了锕系元素在构建在较高温度下工作的单分子磁体方面的潜力。

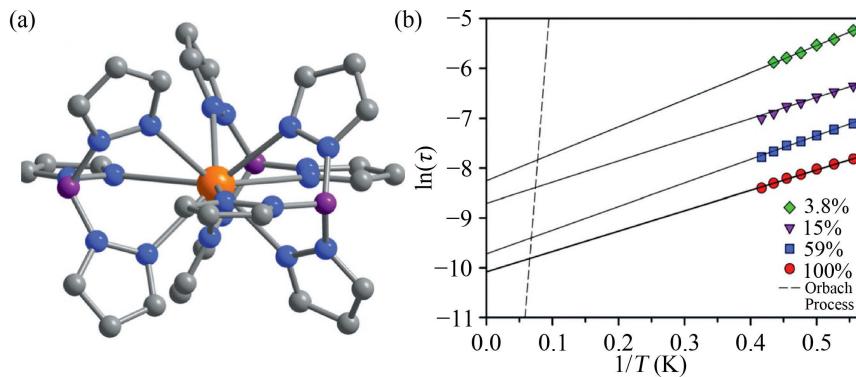


Figure 1. (a) Crystal structure of **1**; (b) Plot of inverse temperature *vs.* the natural log of the magnetic relaxation time

图1. (a) 配合物 **1** 的晶体结构; (b) 温度与磁弛豫时间的自然对数图

2015年Amanpreet Kaur Jassal [32]课题组将两种非同构的Nd^{III}链化合物合成了出{[Nd(μ_2 -L)₃(H₂O)₂]·C₂H₃N}_n (**2**)和[Nd(μ_2 -L²)(L²)(CH₃COO)(H₂O)₂]_n (**3**)。并测试了其磁性能。这两个化合物表现出缓慢的磁化弛豫，并被认为是一维单核钕单分子磁体。实验表明，Nd^{III}中心之间存在弱或可忽略的磁性交换作用。磁性响应归因于晶体场效应和磁性交换作用的组合。还进行了使用CASSCF+RASSI计算的计算研究，以研究局部晶体场和耦合效应之间的相互作用(图2)。计算得到的磁化和磁化率曲线与实验结果有合理的致性。

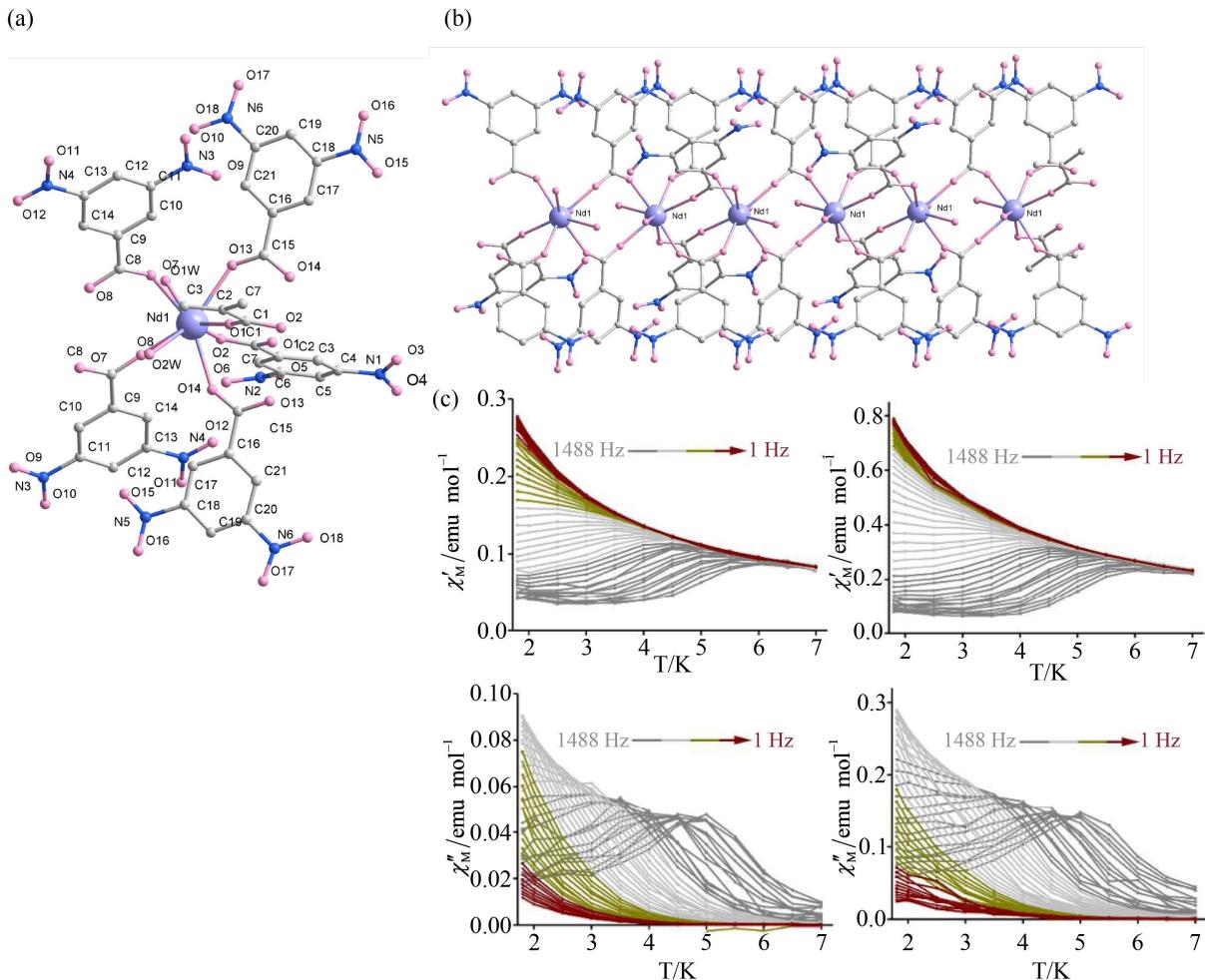


Figure 2. (a) The asymmetric unit of **2**; (b) One dimensional structural diagram formed by complex **2**; (c) In-phase (top) and out-of-phase susceptibilities (bottom) of **2** (left) and **3** (right) applying an external dc magnetic field and frequencies from 1 Hz to 1488 Hz

图2. (a) 配合物2的不对称单元；(b) 配合物2形成的一维结构图；(c) 2(左)和3(右)的实部(上)和虚部磁化率(下)施加外部直流磁场和频率从1 Hz到1488 Hz

2016年, Hisami Wada [33]等人研究含有螺旋配体的镧系(III)配合物, 观察到Nd(III)和Dy(III)配合物具有场诱导的单分子磁体行为(图3)。 $[\text{NdL}(\text{NO}_3)_2\text{PF}_6\text{-MeCN}]$ (**4**)表现出场致SMM行为, 有效势垒 $\Delta E/k_B = 36(1)$ K, 弛豫速率 $\tau_0 = 4.3(9) \times 10^{-9}$ s。与重镧系离子相比, 较小的J值导致Nd(III)很少观察到慢磁弛豫现象。SMMs的合成策略, 包括扁圆型Tb(III)和Dy(III), 是有效的Nd(III)为基础的SMMs的建设。在轴向配位硝酸根阴离子中, 负电荷在整个部分上离域。用羧酸根阴离子或其他单齿氧供体配体代替硝酸根阴离子将增强SMM特征, 因为负电荷在供体原子上比在硝酸根上更集中, 导致更强的电子排斥。

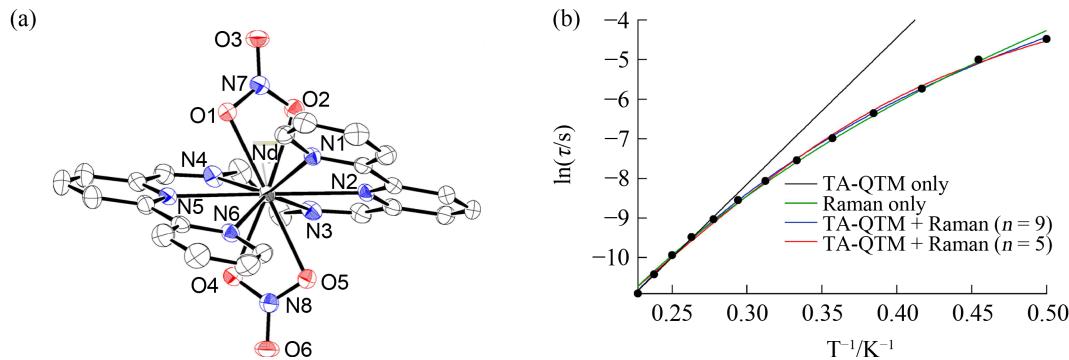


Figure 3. (a) Molecular structure of **4**; (b) Arrhenius plot of **4** measured under an applied DC field of 1000 Oe
图 3. (a) 配合物 **4** 的分子结构; (b) 在 1000 Oe 的直流场下测量 **4** 的阿伦尼乌斯图

2016 年, Sandeep K. Gupta [34] 等人报道了一例钕基配位复合物, 并对其合成和表征进行了研究(图 4)。该晶体是在室温下合成, 结构为单核七配位的 Nd^{III} 配合物-[L₂Nd(H₂O)₅]·[I]₃·L₂·(H₂O) (**5**), 并使用光谱技术表征了晶体结构。还使用了磁化率和交流磁化率等多种测量方法对复合物的磁性进行了研究。结果显示, 在零直流场下存在缓慢的自旋弛豫动力学, 表明存在量子隧穿通道。此外, 通过外加直流磁场对配合物的量子隧穿效应进行抑制。总之, 本研究突出了对称性和微调的 CF 通过适当的配体设计, 以获得第一个零场 SIM 之间的 Nd(III) 为基础的配合物的重要性。

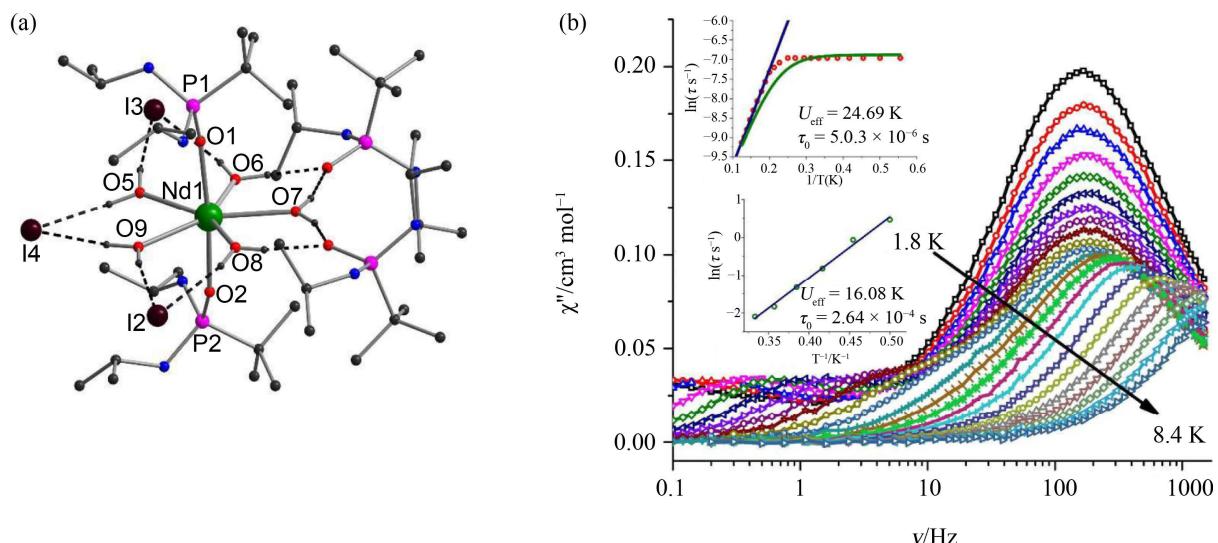


Figure 4. (a) Molecular structure of **5**; (b) Out-of-phase (χ''_M) component of the frequency dependent ac susceptibility measured in an oscillating ac field of 1 Oe and zero applied dc field for 1; inset: plot of the relaxation time τ (logarithmic scale) versus T^{-1} obtained, the solid blue line corresponds to the fitting of the Arrhenius law and the green line to the multiple relaxation pathway
图 4. (a) 配合物 **5** 的分子结构; (b) 在 1 Oe 的振荡交流场和零施加的直流场中测量的频率相关交流磁化率的虚部 χ''_M 分量; 插图: 获得的弛豫时间 τ (对数标度)相对于 T^{-1} 的图; 蓝实线对应于 Arrhenius 定律的拟合, 绿色线对应于多重弛豫途径

2016 年, Antonio J. Calahorro [35] 等人合成了基于镧系离子和连接体 9,10-蒽二甲酸酯的新的 3D-MOF 家族(在 Yb 化合物的情况下为 2D), $\{[\text{Ln}(\text{ant})_{1.5}(\text{DMF})_2]\cdot(\text{DMF})\}_n$ (**6**), 并进行了晶体学表征(图 5)。9,10-蒽二甲酸酯是在这些化合物中表现出不同配位模式的通用配体。有趣的是, Nd³⁺、Gd³⁺、Dy³⁺、Er³⁺ 和 Yb³⁺ 配合物表现出场致慢磁弛豫。Nd³⁺ 材料是首例具有 3D 结构的钕单分子磁体, 并显示出慢磁弛豫

性质。

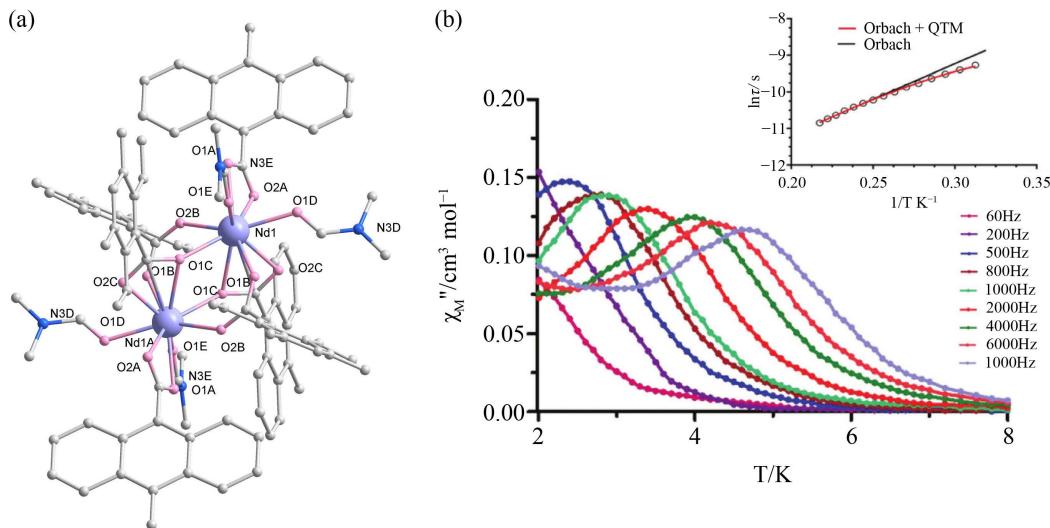


Figure 5. (a) Structure diagram of a group of symmetric units of complex 6; (b) The temperature dependent ac Magnetic susceptibility imaginary part diagram of 6 under 1 kOe dc field

图 5. (a) 配合物 6 的一组对称单元结构图; (b) 在 1 kOe 直流场下, 配合物 6 的温度依赖的交流磁化率虚部图

2018 年, Szymon Chorazy [36] 等人合成并表征了一例 Nd(III) 配合物 $\{[\text{Nd}^{\text{III}}(\text{pzdo})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\} \cdot 0.5(\text{pzdo}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (7), 其结构为有机 - 无机混合链状结构(图 6)。该 Nd(III) 配合物显示出近红外光和磁场诱导的缓慢磁弛豫。研究人员将 Nd(III) 离子与无机 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 离子和有机吡啶-N,N'-二氧化物结合形成协调链。链的结构由一个蓝桥联的 Nd-Co 梯子链与一个 pzdo 桥联的 Nd-Nd 线性链交叠而成。链中的 Nd 配合物显示出向氰基桥延伸的单帽四方反棱柱几何形状。这些链沿着晶体学轴平行排列, 并通过氢键结合的水和 pzdo 分子形成超分子网络。利用交流磁性研究探究了 Nd(III) 配合物的缓慢磁弛豫, 并观察到磁场诱导的缓慢磁弛豫现象。弛豫时间强烈依赖于温度, 并确定了弛豫过程的热能障碍。该研究展示了一种创建有潜在应用于近红外光发射体和磁性材料的多功能聚合物的新策略。

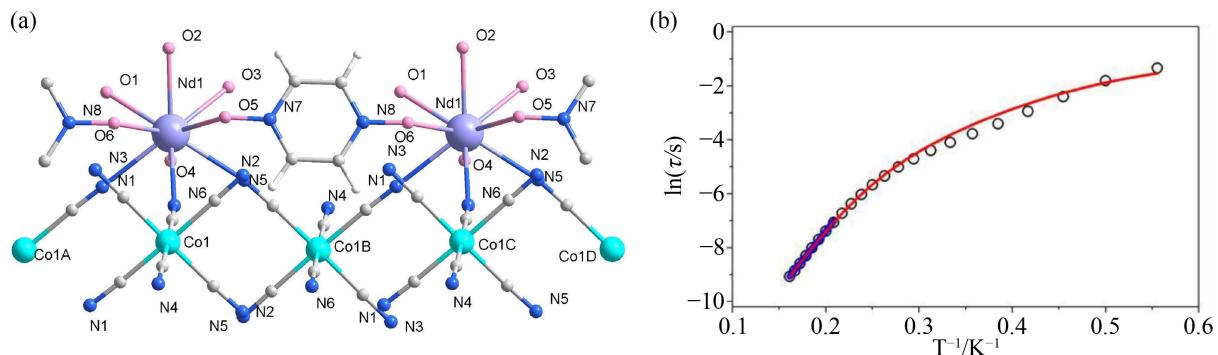


Figure 6. (a) The symmetric unit structure of compound 7; (b) Linear fitting in the temperature range of 4.8 K~6.2 K, according to Arrhenius' law, with the red line indicating the best fit to consider Aubach and Raman relaxation processes, and quantum tunneling magnetization effects in the wider range of 1.8 K~6.2 K

图 6. (a) 化合物 7 的对称单元结构; (b) 在 4.8 K~6.2 K 温度范围内的线性拟合, 根据阿伦尼乌斯定律, 而红线表示最佳适合考虑奥巴赫和拉曼弛豫过程, 和量子隧道磁化效应在更广泛的 1.8 K~6.2 K 范围

2018 年, Hai-Long Zhang [37] 等人研究了一种新型三角螺旋杂多金属氧酸盐(POM)的合成和磁性质,

该 POM 具有分子磁体(SMM)行为(图 7)。POM 使用羧酸配体连接稀土金属离子构建, 并且对稀土金属离子具有很强的亲和力。结构包括二甲胺阳离子和无机 - 有机混合簇型阴离子 $\{[\text{Nd}(\text{Mo}_4\text{O}_{13})(\text{DMF})_4]_3(\text{BTC})_2\}^{3-}$, 其中两个几乎平行的 BTC^{3-} 配体通过取代 $\{\text{Mo}_4\}$ 结构的末端氧原子连接三个单掺杂的铕 III 代四钼酸根单元。平面的 $\{\text{Mo}_4\}$ 片段由母体 Lindqvist 型多羟酸根 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 修饰而来。合成了配合物 **8**: $(\text{NH}_2\text{Me}_2)_3\{[\text{Nd}(\text{Mo}_4\text{O}_{13})(\text{DMF})_4]_3(\text{BTC})_2\} \cdot 8\text{DMF}$ 。慢磁弛豫所需的磁各向异性主要来自配位场中的镧系离子 J 基态的零场分裂, SMM 主要是多核过渡金属配合物。然而, 已经证明可以使用稀土金属离子设计和合成 SMM, 并且 POM 显示出作为构建各种多核稀土 - 杂多金属氧酸盐及其无机 - 有机混合结构的多领域无机配体的巨大潜力。

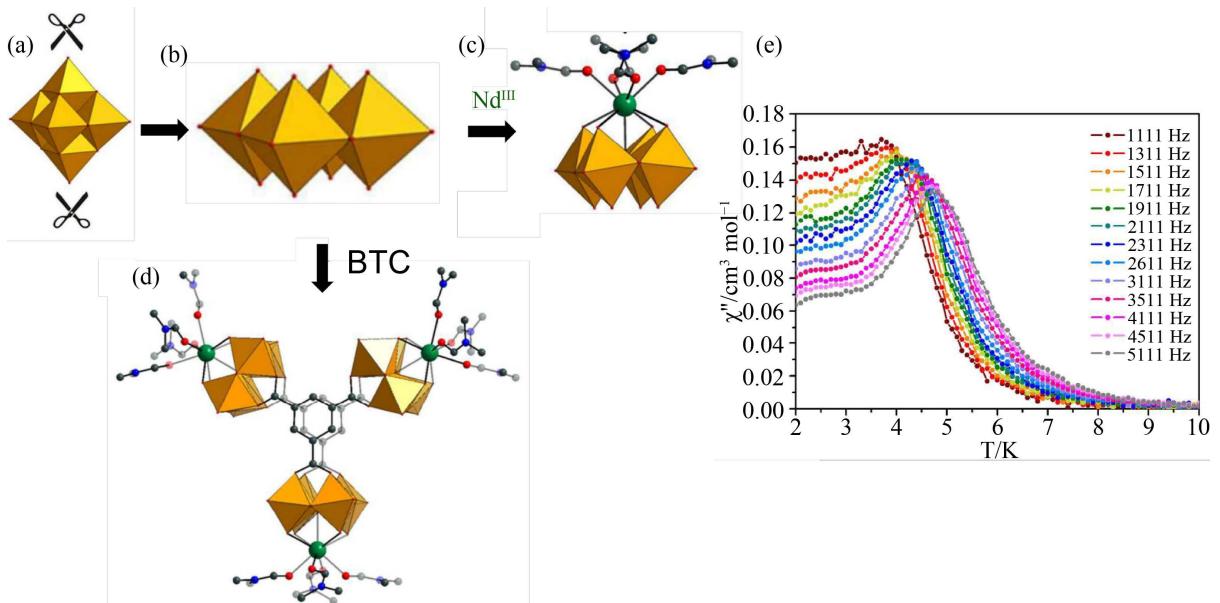


Figure 7. The schematic tailoring-reassembly of trigonal propeller-shaped: (a) Polyhedral representation of the parent Lindqvist-type $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$; (b) The planar $\{\text{Mo}_4\}$ fragment obtained by tailoring the bilateral $\text{Mo}=\text{O}$ groups of $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$; (c) A cationic $[\text{Nd}(\text{DMF})_4]^{3+}$ segment is capped on one side of the planar $\{\text{Mo}_4\}$ fragment to form a $\{\text{NdMo}_4\}$ unit, which is further bridged by BTC-3 ligands; (d), (e) Temperature dependence of out-of-phase ac susceptibility at 40 different ac frequency under a 500 Oe dc field

图 7. 三角形螺旋桨形状的示意性剪裁 - 重新组装: (a) 母体 Lindqvist 型 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的多面体表示; (b) 通过调整 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的双侧 $\text{Mo}=\text{O}$ 基团获得的平面 $\{\text{Mo}_4\}$ 碎片; (c) $[\text{Nd}(\text{DMF})_4]^{3+}$ 阳离子片段与平面 $\{\text{Mo}_4\}$ 片段相连形成 $\{\text{NdMo}_4\}$ 单元, 其进一步被 BTC-3 配体桥接; (d), (e) 在 500 Oe 直流场下, 40 个不同交流频率下的虚部交流磁化率的温度依赖性

2021 年, Ramon Vicente [38] 等人研究了五个新的三价钕配合物 $[\text{Nd}(\text{ntfa})_3(\text{EtOH})_2]$ (**9**)、 $[\text{Nd}(\text{ntfa})_3(\text{phen})]$ (**10**)、 $[\text{Nd}(\text{ntfa})_3(\text{bipy})]$ (**11**)、 $[\text{Nd}(\text{ntfa})_3(\text{Me}_2\text{bipy})]$ (**12**) 和 $[\text{Nd}(\text{ntfa})_3(\text{Mt}_2\text{bipy})]$ (**13**) 的合成和表征, 这些配合物表现出缓慢的磁性松弛和发光性能(图 8)。通过使用 4,4,4-三氟-1-(2-萘基)丁酮酸配体和不同的双吡啶配体进行合成。研究了这些配合物的磁性能, 发现其中三个配合物表现出单分子磁体行为, 并具有各向异性能障。辅助的双吡啶配体通过从配体到中心钕离子的有效能量转移, 极大地增强了配合物在可见光和近红外区域的固态发光。镧系离子, 包括钕离子, 由于其 $4f-4f$ 电子跃迁而具有固有的光致发光性质, 导致长寿命的发射和窄的带宽。本研究合成的钕配合物由于其特征的窄发射带和长发射寿命在紫外光/可见光/近红外范围内显示出在通信和生物成像等领域的潜在应用。该研究突出了钕复合物的两性功能, 即表现出慢磁弛豫和光物理行为。配合物的结构特征使用了单晶 X 射线衍射、元素显微分析和红外光谱进行了表征。总的来说, 这项研究有助于理解具有多功能性质的基于镧系离子的材料, 如慢磁弛豫和光物理行为。

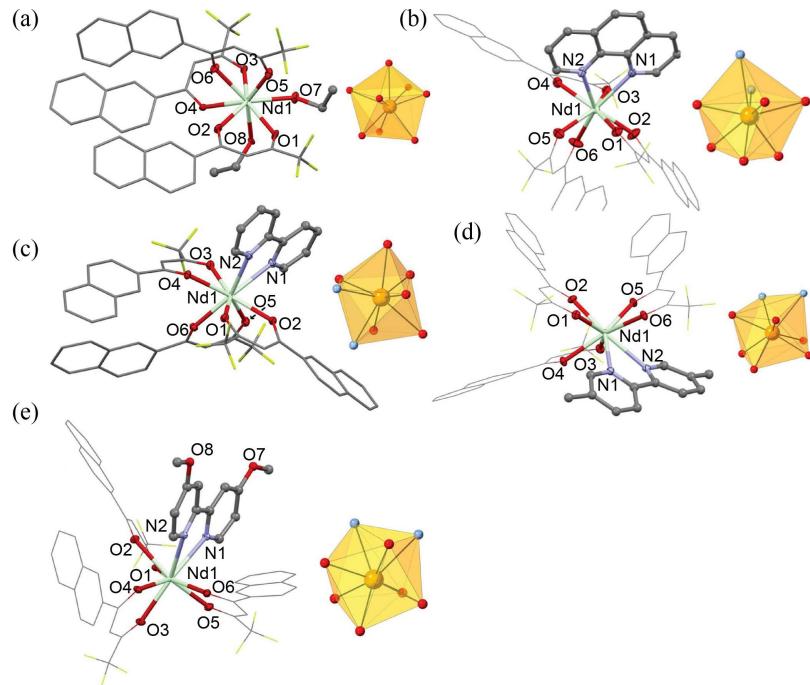


Figure 8. (a)~(e) Perspective view (left) and coordinate view (right) of complexes **9~13**
图 8. (a)~(e)配合物 **9~13** 的透视图(左)和坐标图(右)

2023 年, Kunal Kumar [39] 等人研究了由罕见的 Kramers 离子(具体来说是 Nd(III) 和 Sm(III))组成的氰桥配位网络的表征和性质(图 9)。化合物的化学式为 $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{M}(\text{CN})_2]_3$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Nd}$; $\text{M} = \text{Ag, Au}$) (**14**, **15**)。这些网络展示了磁性和发光性能, 并且具有各种磁光应用的潜力。网络中的 Nd(III) 和 Sm(III) 离子具有不同的磁各向异性特性, Nd(III) 表现出弱各向异性磁性, 而 Sm(III) 表现出易平面磁性特性(图 10)。这些化合物还显示可见发射, 其中含有 Nd(III) 的框架显示蓝色发射。对这些具有稀土离子的三维配位聚合物的研究有助于开发具有慢磁弛豫行为和发光性能的新型功能材料, 这些材料在通信、光存储、自旋电子学和光学温度计等领域具有潜在应用。

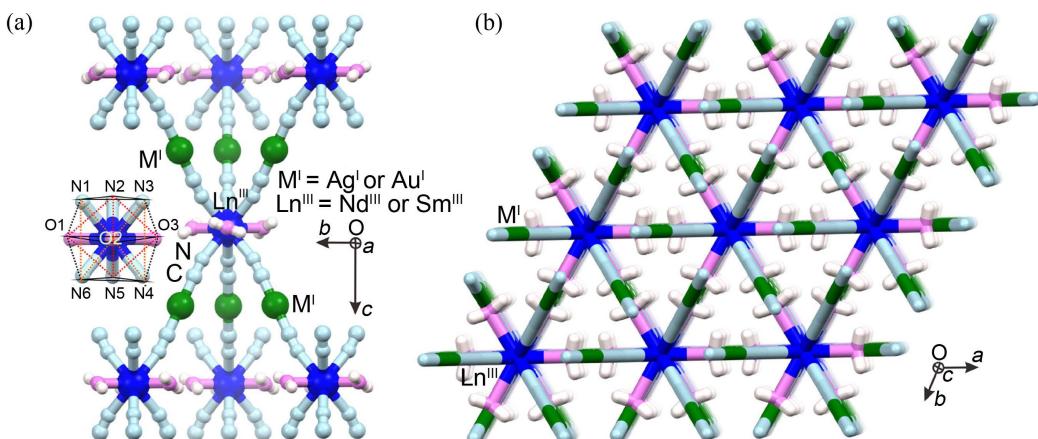


Figure 9. (a) Representative curtailed crystal structure along the crystallographic a-axis reveals the coordination environment around the central Nd(III)/Sm(III)ions; (b) The view of the cyanido-bridged 3D crystallographically packed structure along the ab-plane

图 9. (a) 沿着晶体学 a 轴的代表性缩减晶体结构揭示了中心 Nd(III)/Sm(III) 离子周围的配位环境; (b) 沿着 ab 平面的氰基桥接的 3D 晶体学堆积结构的视图

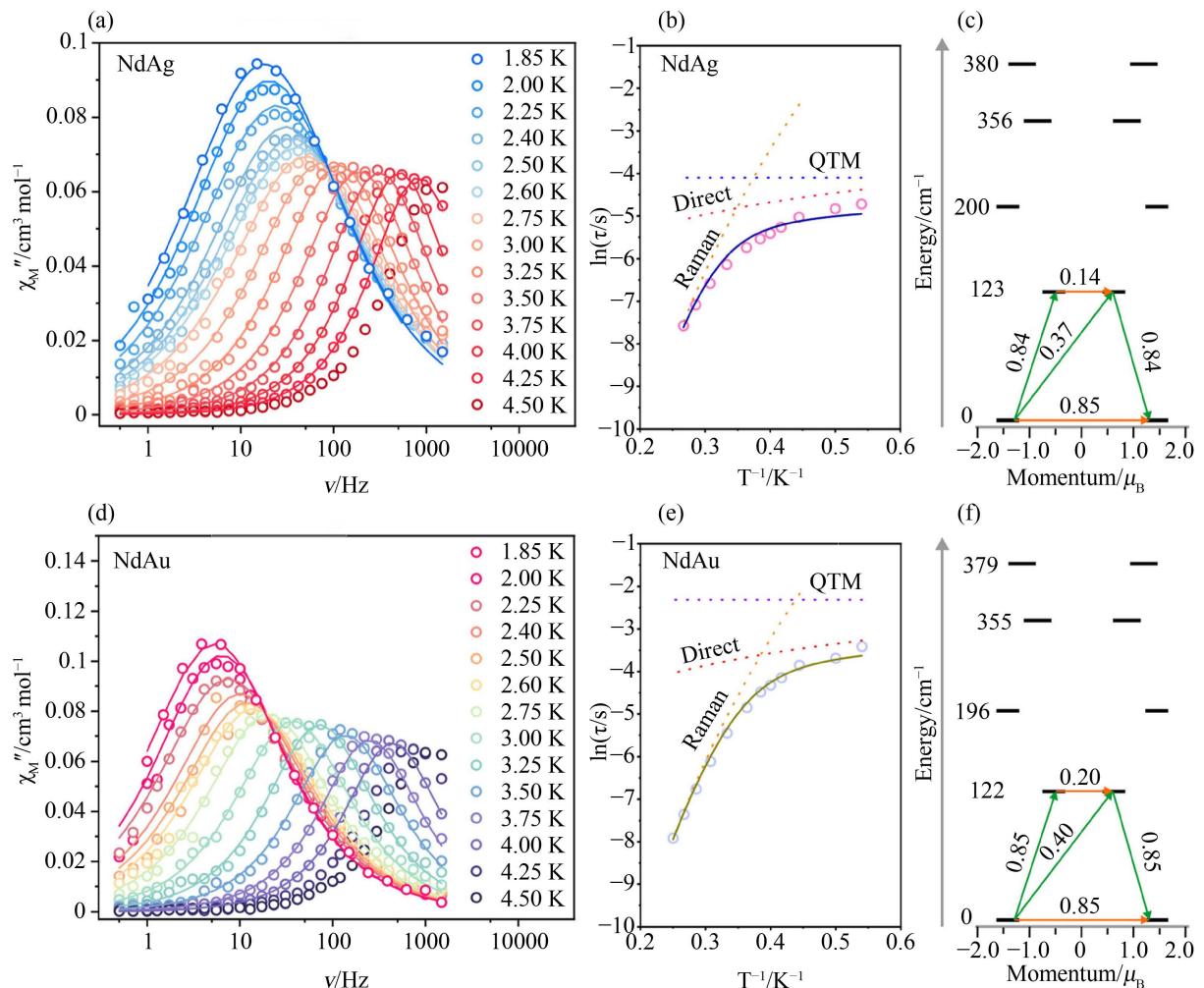


Figure 10. AC magnetic properties of the NdAg and NdAu under $H_{dc} = 2000$ Oe and $H_{ac} = 3$ Oe: frequency dependences of the out-of-plane, (a) and (d) components of the compounds magnetic susceptibility for the measured temperatures shown in the inset, the temperature dependence of relaxation times presented as $\ln\tau$ versus T^{-1} plots (b) and (e) and the calculated Kramer doublets (KDs) of Nd(III) ions shown as a function of the magnetic moments (c) and (f)

图 10. (a)和(d) NdAg 和 NdAu 在 $H_{dc} = 2000$ Oe 和 $H_{ac} = 3$ Oe 下的交流磁性：图中所示化合物磁化率的虚部频率依赖图，对于测量温度，弛豫时间的温度依赖性弛豫时间为 $\ln\tau$ 与 T^{-1} 图(b)和(e)，以及作为磁矩(c)和(f)的函数计算出的 Nd(III) 离子的克莱默双重态(KDs)

2.2. 双核钕单分子磁体

A. Arauzo [41]等人对镧系元素氰乙酸桥联配合物的结构进行研究，以研究镧系元素离子在聚合物结构的构建及其磁行为中的配位能力，合成了 $\{[Ln_2(CNCH_2COO)_6(H_2O)_4]\cdot 2H_2O\}_n$ (Ln = Eu (**16**)、Gd (**17**)、Nd (**18**))的镧系氰乙酸盐聚合物，并用单晶 X 射线衍射对其进行了表征(图 11)。**16** 和 **17** 是同构的，并且不同于先前在结构上描述的钕化合物 **18**。Nd 配合物中，慢弛豫是由 Nd 离子引起的，表现出单离子磁体的行为。

2018 年，Berta Casanovas [42]等人研究了六种新型多功能二核镧系配合物的合成和表征(图 12)，这些配合物具有光致发光和单分子磁体性质，源于镧系离子的未平衡轨道角动量和显著的自旋 - 轨道耦合。本文研究的配合物包含镧系离子(Nd、Eu、Gd、Tb、Er 和 Yb)，被配体 9-蒽酸(9-AC)和 2,2'-联吡啶(bpy)配位。研究发现配合物 **19** $[Nd_2(\mu_2\text{-9-AC})_4(9\text{-AC})_2(\text{bpy})_2]$ 表现出磁场诱导的单分子磁体性质，而且在近红

外(NIR)范围内显示 ff 发射带的增强。所研究配合物的晶体结构已经确定, 由中心对称的二核分子构成, 其中含有九配位的 Nd^{III} 离子。该合成方法采用双齿桥接阴离子基团(羧酸配体)和络合中性有机配体(bpy)。化合物通过邻近分子间 $\pi-\pi$ 堆积相互作用形成了超分子的二维排列。最后, 进行了磁化率测量, 表明在 2 K~300 K 的温度范围内表现出弱的反铁磁性行为。是表现出这些物理性质的同双核 Nd^{III} 络合物的第一个实例。

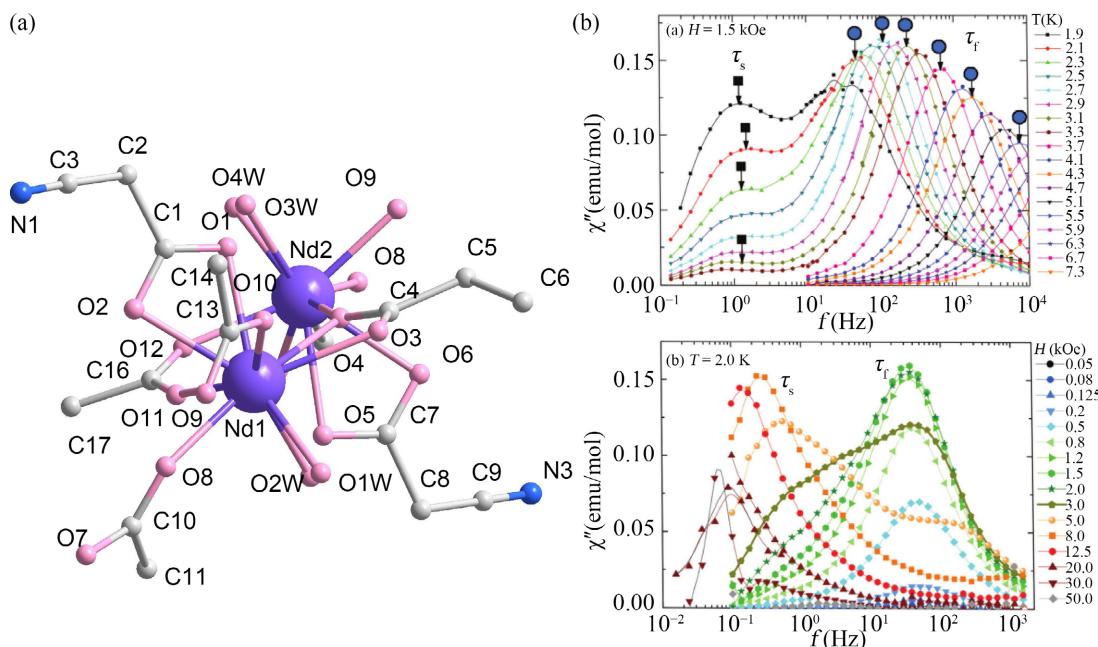


Figure 11. (a) Nd coordination environment; (b) $\chi''(T)$ at constant field $H = 1.5$ kOe at different temperatures; (c) at constant temperature $T = 2.0$ K, at different applied fields

图 11. (a) 配合物 18 中金属 Nd 的配位环境; (b) $\chi''(T)$ 在恒定场 $H = 1.5$ kOe 下, 不同温度; (c) 恒温 $T = 2.0$ K, 不同的外加场

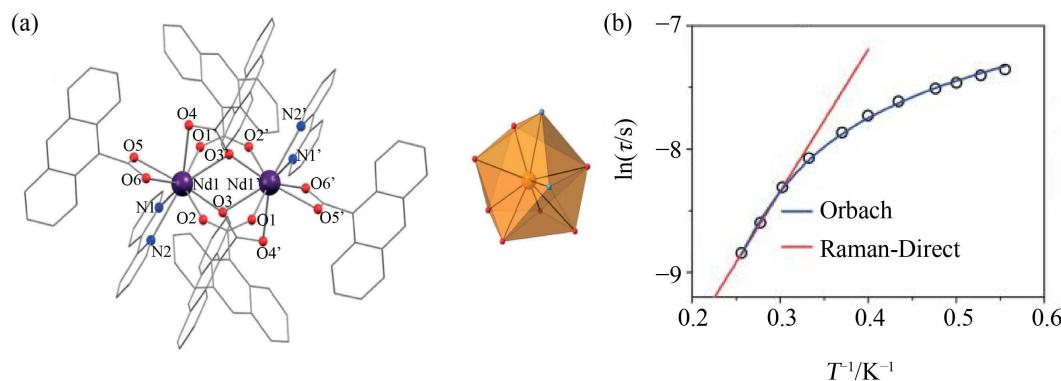


Figure 12. (a) Structure diagram of the compound 19 and (b) Magnetization relaxation time of Nd compounds

图 12. (a) 化合物 19 的结构示意图以及(b) 磁化弛豫时间

2.3. 三核钕单分子磁体

2.3.1. 三核线性单分子磁体

三核钕单分子磁体除了直线型构型外, 还有一种三角形构型。2020 年, Justin T. Miller [43]等人提出了一种以过氧化物为模板, 组装一种三角三金属钕配合物的方法(图 13)。该配合物 $[Nd_3Cl_6(L)_3(O_2)]Cl$ (20) 在大块形态下可表现为超顺磁体, 表明单个配合物属于分子磁体。由于钕具有高亲电性, 并且使用了一

种截水蒸馏合成方法, 该方法不带水但允许氧气进入, 所以过氧化物的组装是可能的。该配合物由三个钕原子配位一个过氧阴离子, 每个钕原子的配位数为八。通过超导量子干涉装置(SQUID)磁测得到的磁化率高和缺乏剩余磁矩的测量结果表明存在超顺磁性, 具有作为单分子磁体的独特性质。

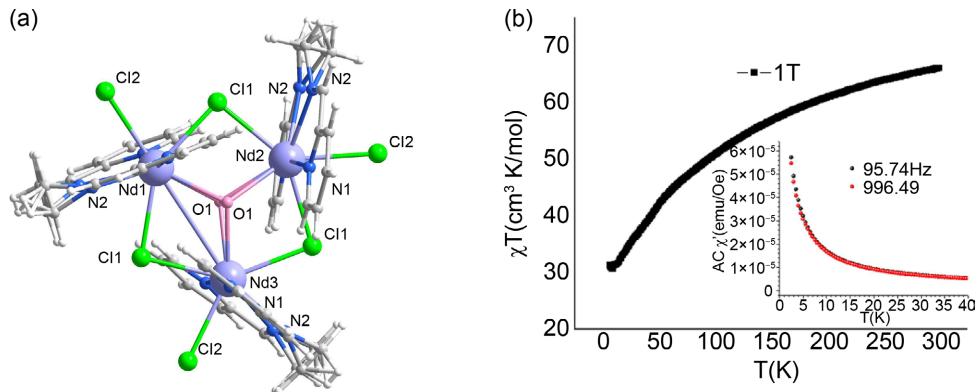


Figure 13. (a) ORTEP diagram for compound **20**; (b) Variable temperature magnetic susceptibility data at 1 T

图 13. (a) 化合物 **20** 的单晶衍射结构图; (b) 1 T 下的变温磁化率数据

2.3.2. 三核三角构型单分子磁体

Waggoner 等人使用三(对羧基化)甲基三苯基磷酸配体合成了一种异结构膦配位材料[Nd₃(mptbc)₄]Cl·solv 配合物 **21** [45], 该分子含有不寻常的含有不寻常的线性氧桥[Ln₃]⁹⁺簇(图 14)。配合物 **21** 的直流磁化率研究表明 Nd³⁺材料的 Weiss 常数为 -42(1) K。该项工作还表明 Nd³⁺离子的各向异性明显是菱形的需要更复杂的模型进行比较, 因此将 Nd 类似物的磁化率数据与基于三种对比方法: 1) 假设超交换是唯一的重要因素; 2) 仅考虑 ZFS 的影响; 3) 通过附加的平均场理论(MFT)项在 ZFS 模型上添加一个小的磁耦合扰动的模型进行了比较。

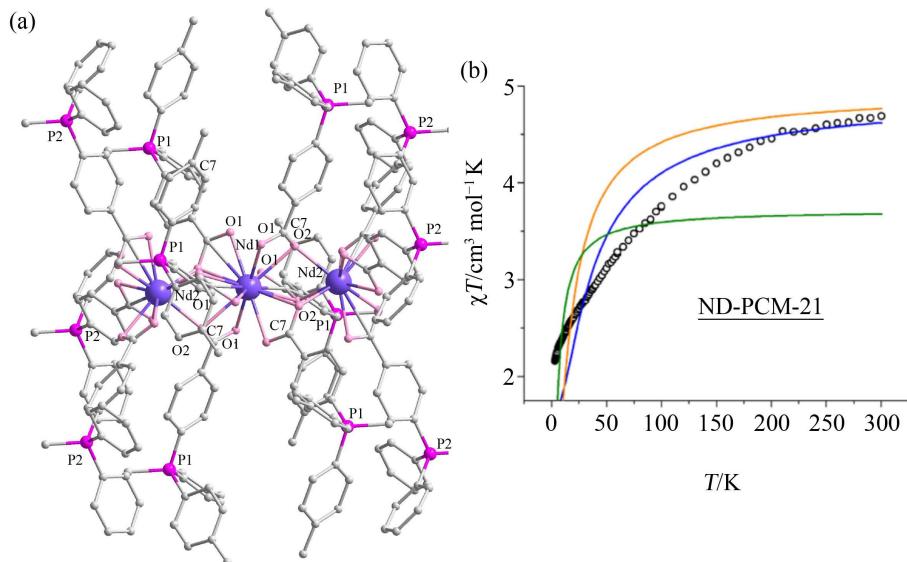


Figure 14. (a) Molecular structure for compound **21**; (b) DC Susceptibility of Complex **21** and Three Models for Testing (Blue: Superexchange, Orange: ZFS Model, Green: ZFS + MFT)

图 14. (a) 配合物 **21** 的分子结构图;(b) 配合物 **21** 的直流磁化率和三种检验的模型(蓝色: 超交换, 橙色: ZFS 模型, 绿色: ZFS + MFT)

2.4. 多核钕单分子磁体

2015年, Sukhen Bala [47]等人使用吡啶-吡唑基配体构建多核稀土配位笼配合物(图15)。讨论了这些配合物所表现出的多样性的分子拓扑结构和单分子磁体行为。其中的一种六核钕配合物, $[Nd_6^{III}(\mu_3-OH)_2(L_2)_4(L_2H)_2(DMF)_2(H_2O)_5]$ (22), 是由两个羟基离子以及四个吡唑氮原子和一个氧原子的配位共四个吡啶-吡唑基配体来连接。磁学性质方面, 随着温度的降低, 配合物的磁化率也逐渐降低, 并且显示出很弱的反铁磁性相互作用。

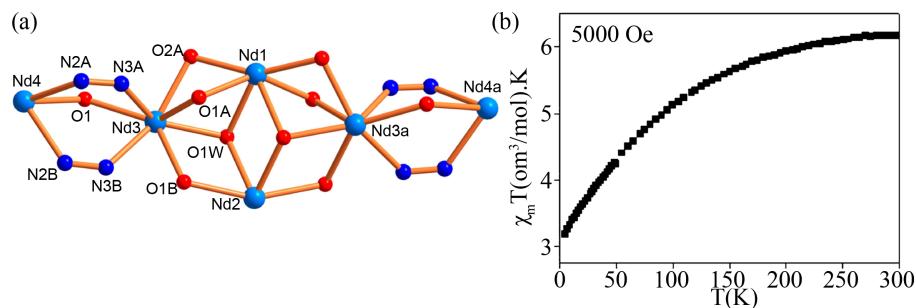


Figure 15. (a) Molecular structure of 22; (b) $\chi_m T$ vs T plot for the complex 22 (Nd_6) from 5 K~300 K measured under an applied dc field of 0.5 T

图 15. (a) 配合物 22 的分子结构; (b) 在 0.5 T 的外加直流电场下测量的 5 K~300 K 的配合物 22 (Nd_6) $\chi_m T$ vs T 图

2022年, Krishna Sundar Das [48]等人发现一例六核钕配合物 $[Nd_6^{III}(\mu_3-OH)(\mu_3-\eta^2-Form)_6(Form)_2(NO_3)_2(BMPC)_3(H_2O)_2]$ (23)可以用作磁性材料, 并在电子器件制造中展示出较高的使用价值(图16)。该配合物使用非常规的基于富N吡啶基-吡唑基的配体, 得到了具有蝴蝶拓扑结构的 $\{Nd_6^{III}\}$ 笼状配合物, 并显示出单分子磁体的性质, 其有效能垒 U_{eff} 值为 3.4 K, 弛豫时间 τ_0 为 3.1×10^{-4} s。此外, 磁性研究揭示了显著的低温磁冷却, 在 5 T 和 3 K 下的磁熵变为 $8.28 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (图17)。据我们所知, 配合物是表现出伴随磁热效应(MCE)和SMM性质的Nd配合物的唯一实例。使用Nd配合物制造的新电子器件显示出有趣的电子和光学特征。

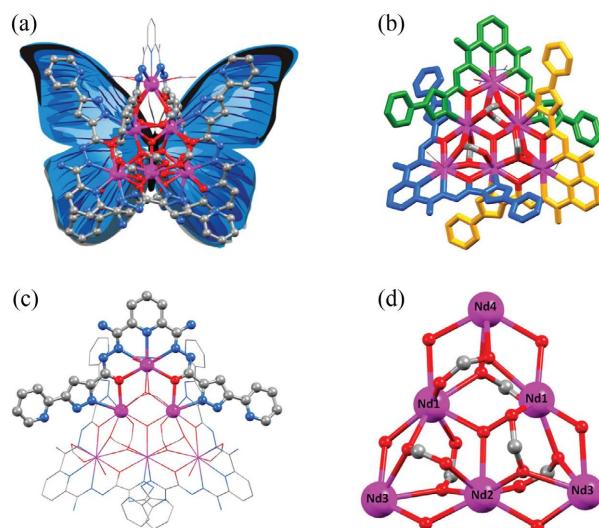


Figure 16. Crystal structure of 23 showing: (a) The butterfly-like orientation of the molecule; (b) The molecular unit as a three blade propeller (green, yellow and blue coloured ligands) structure; (c) Metallation to a single ligand molecule and (d) A basic Nd₆ core unit

图 16. 配合物 23 的晶体结构显示: (a) 分子的蝴蝶状结构; (b) 分子的三叶螺旋桨单元(绿色、黄色和蓝色配体)结构; (c) 金属桥联的单个配体分子; (d) Nd₆基本核心单元

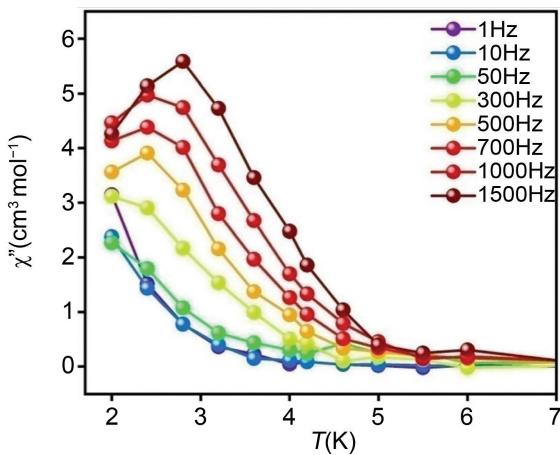


Figure 17. Temperature dependence of out-of-phase (χ'') AC magnetic susceptibility of complex **23**

图 17. 配合物 **23** 的温度依赖的交流磁化率虚部图

3. 结论

综合以上研究进展，钕单分子磁体作为一类具有独特磁学性质的材料，吸引了广泛的研究兴趣。当前的研究主要集中在理解磁体的磁学行为和性质，并改进合成和制备技术。国内外的研究人员通过合成新的磁体并研究其性质，为钕单分子磁体的应用和发展做出了重要贡献。虽然已取得了一些重要的进展，但仍面临着合成方法不成熟、磁性行为理解不够全面等问题。

为了进一步推进钕单分子磁体的研究，未来的研究方向应着重于以下几点：

- 1) 新型配体设计与合成：为了实现更好的磁学性能和稳定性，可以进一步设计和合成新型的配体，与钕离子形成更紧密的配位键。通过调控配体的结构和性质，可以精确调整单分子磁体的磁性行为，实现更高的工作温度和长期稳定性。
- 2) 磁性行为理解与调控：深入理解钕单分子磁体的磁性行为是关键。通过结合实验和理论方法，研究人员可以揭示钕离子自旋与配位场之间的相互作用机制，探索其在不同温度和外界条件下的磁学行为。进一步，可以通过有针对性地调控配位环境和晶格结构，实现磁性性能的调控与优化。
- 3) 多功能性材料的研究：除了纯粹的磁性性能，可以探索钕单分子磁体的多功能性应用。例如，将它们与其他功能性配位体或材料结合，形成多功能性材料，拓展其在传感、光电、催化等领域的应用潜力。
- 4) 理论模拟与计算：利用先进的计算方法和模拟技术，可以在分子层面上预测和理解钕单分子磁体的磁学性能。这样的理论研究可以为实验设计和数据解释提供有价值的指导，并加速新型钕单分子磁体的发现与设计。
- 5) 应用拓展：将钕单分子磁体的磁学性质与其他器件或系统相结合，例如量子计算、信息存储等，探索其在实际应用中的潜在价值。这需要深入了解钕单分子磁体在不同应用环境下的工作性能和稳定性，并针对性地解决相关问题。

通过以上探索道路，我们有望进一步推进钕单分子磁体的研究，拓展其应用领域，并为单分子磁体研究领域带来新的突破。同时，多学科交叉合作和合理利用先进实验和计算手段，也将对未来的钕单分子磁体研究起到重要推动作用。

基金项目

江苏省高校自然科学研究基金(NO. 19KJB430030)和南通市科技项目(NO. JC2020130, JC2020133,

JC2020134)资助。

参考文献

- [1] 张旭红, 王淑萍. 3d-4f 单分子磁体[J]. 化学进展, 2010, 22(9): 1709-1719.
- [2] 辛晓艳, 张雪瑾, 陈凤姣, 等. 一例具有显著单分子磁体行为的双核镝配合物[J]. 无机化学学报, 2022, 38(6): 1103-1111.
- [3] 中国科学院物理研究所首次在含稀土离子的单分子磁体中观察到磁介电效应[J]. 稀土, 2018, 39(6): 85.
- [4] 李东平, 王倩, 谢一步, 等. 具有缓慢磁弛豫行为的单核 Dy(III) 和 Ho(III) 配合物[J]. 无机化学学报, 2018, 34(8): 1547-1554.
- [5] 高恩庆, 廖代正. 分子磁学——一个新兴的前沿研究领域[J]. 物理, 2000, 29(4): 202-205.
- [6] 王庆伦, 廖代正. 单分子磁体及其磁学表征[J]. 化学进展, 2003, 15(3): 161-169.
- [7] 王天维, 林小驹, 韦吉宗, 等. 单分子磁体[J]. 无机化学学报, 2002, 18(11): 1071-1080.
- [8] 孟笑天, 李永利, 李保卫. 单分子磁体的研究进展[J]. 生物磁学, 2006(1): 61-65.
<https://doi.org/10.13241/j.cnki.pmb.2006.01.027>
- [9] 林双燕, 郭云南, 许公峰, 等. 稀土单分子磁体的研究进展[J]. 应用化学, 2010, 27(12): 1365-1371.
- [10] Ren, M. and Zheng, L.M. (2015) Lanthanide-Based Single Molecule Magnets. *Acta Chimica Sinica*, **73**, 1091-1113.
<https://doi.org/10.6023/A15060376>
- [11] 郝召民, 杜利利, 王中英, 等. 功能 MOFs 材料的研究进展[J]. 化学研究, 2016, 27(2): 144-151.
<https://doi.org/10.14002/j.hxya.2016.02.002>
- [12] 吴树旗, 寇会忠. 单分子磁体: 基本概念与磁性表征[J]. 辽宁大学学报(自然科学版), 2013, 40(2): 135-144.
<https://doi.org/10.16197/j.cnki.lnunse.2013.02.008>
- [13] 姜国民, 陈婷婷, 史传国, 等. 单分子磁体与分子自旋电子材料[J]. 南通大学学报(自然科学版), 2009, 8(1): 46-51.
- [14] 嵇文杰, 夏成才, 张新宇, 等. 基于席夫碱分隔配体的 Cu-Tb 单分子磁体的阴离子调控[J]. 无机化学学报, 2022, 38(6): 1199-1208.
- [15] 王炳武, 蒋尚达, 王秀腾, 等. 基于顺磁稀土离子的磁性分子材料[J]. 中国科学(B 辑: 化学), 2009, 39(11): 1563.
- [16] 艾浩, 漆婷婷, 包俊, 等. 稀土 Dy 单分子磁体的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(6): 82-91.
<https://doi.org/10.13264/j.cnki.yjskx.2013.06.001>
- [17] 李子涵, 罗前程, 郑彦臻. 稀土单分子磁体研究进展[J]. 中国稀土学报, 2021, 39(3): 391-424.
- [18] Le Roy, J.J., Gorelsky, S.I., Korobkov, I. and Murugesu, M. (2015) Slow Magnetic Relaxation in Uranium(III) and Neodymium(III) Cyclooctatetraenyl Complexes. *Organometallics*, **34**, 1415-1418. <https://doi.org/10.1021/om501214c>
- [19] 董飘平, 梁福永, 邹征刚, 等. 稀土配合物单分子磁体研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(9): 2802-2817.
<https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2016.09.024>
- [20] 张柯, 王会生, 于灵燕, 等. 第一过渡系金属-镝单分子磁体研究进展与展望[J]. 无机化学学报, 2020, 36(12): 2205-2226.
- [21] 胡鹏, 陈涛, 朱晓明, 等. 高性能稀土单分子磁体[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(12): 2359-2363.
<https://doi.org/10.16553/j.cnki.issn1000-985x.2019.12.030>
- [22] Dong, B.W. and Jiang, S.D. (2016) Progress of Researches and Applications on Molecular Nanomagnets. *University Chemistry*, **31**, 1-7. <https://doi.org/10.3866/PKU.DXHX201603006>
- [23] Zhu, Z.H., Guo, M., Li, X.L. and Tang, J.K. (2018) Recent Advance on Single Molecule Magnets. *Scientia Sinica Chimica*, **48**, 790-803. <https://doi.org/10.1360/N032018-00059>
- [24] Tian, H.Q. and Zheng, L.M. (2020) Cyclic Lanthanide-Based Molecular Clusters: Assembly and Single Molecule Magnet Behavior. *Acta Chimica Sinica*, **78**, 34-55. <https://doi.org/10.6023/A19090330>
- [25] Shi, W.Q., Yu, J.P., Guo, Y. and Liu, K. (2023) Research Progress of Actinide Single Molecule Magnets. *Acta Chimica Sinica*, **81**, 264-274. <https://doi.org/10.6023/A22110471>
- [26] Munzfeld, L., Schoo, C., Bestgen, S., Moreno-Pineda, E., Koppe, R., Ruben, M. and Roesky, P.W. (2019) Synthesis, Structures and Magnetic Properties of $[(\eta^9\text{-C}_9\text{H}_9)\text{Ln}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)]$ Super Sandwich Complexes. *Nature Communications*, **10**, Article No. 3135. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10976-6>

- [27] Kumar, K., Abe, D., Komori-Orisaku, K., Stefanczyk, O., Nakabayashi, K., Shakirova, J.R., Tunik, S.P. and Ohkoshi, S.I. (2019) Neodymium β -Diketonate Showing Slow Magnetic Relaxation and Acting as a Ratiometric Thermometer Based on Near-Infrared Emission. *RSC Advances*, **9**, 23444-23449. <https://doi.org/10.1039/C9RA03276B>
- [28] Demir, S., Meihaus, K.R. and Long, J.R. (2018) Slow Magnetic Relaxation in a Neodymium Metallocene Tetraphenylborate Complex. *Journal of Organometallic Chemistry*, **857**, 164-169. <https://doi.org/10.1016/j.jorgchem.2017.10.035>
- [29] Wada, H., Ooka, S., Yamamura, T. and Kajiwara, T. (2017) Light Lanthanide Complexes with Crown Ether and Its Aza Derivative Which Show Slow Magnetic Relaxation Behaviors. *Inorganic Chemistry*, **56**, 147-155. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01764>
- [30] Vaz, R.C.A., Esteves, I.O., Oliveira, W.X.C., Honorato, J., Martins, F.T., da Silva Júnior, E.N., Valente, D., Cardozo, T.M., Horta, B.A.C., Mariano, D.L., Nunes, W.C., Pedroso, E.F. and Pereira, C.L.M. (2022) Lanthanide(III)-Oxamato Complexes Containing Nd³⁺ and Ho³⁺: Crystal Structures, Magnetic Properties, and *ab initio* Calculations. *CrystEngComm*, **24**, 6628-6641. <https://doi.org/10.1039/D2CE00867J>
- [31] Rinehart, J.D. and Long, J.R. (2012) Slow Magnetic Relaxation in Homoleptic Trispyrazolylborate Complexes of Neodymium(III) and Uranium(III). *Dalton Transactions*, **41**, 13572-13574. <https://doi.org/10.1039/c2dt31352a>
- [32] Jassal, A.K., Aliaga-Alcalde, N., Corbella, M., Aravena, D., Ruiz, E. and Hundal, G. (2015) Neodymium 1D Systems: Targeting New Sources for Field-Induced Slow Magnetization Relaxation. *Dalton Transactions*, **44**, 15774-15778. <https://doi.org/10.1039/C5DT02533H>
- [33] Wada, H., Ooka, S., Iwasawa, D., Hasegawa, M. and Kajiwara, T. (2016) Slow Magnetic Relaxation of Lanthanide(III) Complexes with a Helical Ligand. *Magnetochemistry*, **2**, Article 43. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry2040043>
- [34] Gupta, S.K., Rajeshkumar, T., Rajaraman, G. and Murugavel, R. (2016) An Unprecedented Zero Field Neodymium(III) Single-Ion Magnet Based on a Phosphonic Diamide. *Chemical Communications*, **52**, 7168-7171. <https://doi.org/10.1039/C6CC03066A>
- [35] Calahorro, A.J., Oyarzabal, I., Fernandez, B., Seco, J.M., Tian, T., Fairen-Jimenez, D., Colacio, E. and Rodriguez-Dieguez, A. (2016) Rare Earth Anthracenedicarboxylate Metal-Organic Frameworks: Slow Relaxation of Magnetization of Nd³⁺, Gd³⁺, Dy³⁺, Er³⁺ and Yb³⁺ Based Materials. *Chemical Communications*, **45**, 591-598. <https://doi.org/10.1039/C5DT03946K>
- [36] Chorazy, S., Charytanowicz, T., Wang, J., Ohkoshi, S.I. and Sieklucka, B. (2018) Hybrid Organic-Inorganic Connectivity of Nd^{III}(Pyrazine-*N*, *N'*-Dioxide)[Co^{III}(CN)₆]³⁻ Coordination Chains for Creating Near-Infrared Emissive Nd(III) Showing Field-Induced Slow Magnetic Relaxation. *Dalton Transactions*, **47**, 7870-7874. <https://doi.org/10.1039/C8DT01464G>
- [37] Zhang, H.L., Wu, X.Y., Liao, J.Z., Kuang, X.F., Yang, W. and Lu, C.Z. (2018) A Novel Trigonal Propeller-Shaped Hybrid Tri-Neodymium-Polyoxometalate Exhibiting Single-Molecule Magnet Behavior. *Chemical Communications*, **47**, 1796-1800. <https://doi.org/10.1039/C7DT04908K>
- [38] Vicente, R., Tubau, Á., Speed, S., Mautner, F.A., Bierbaumer, F., Fischer, R.C. and Massoud, S.S. (2021) Slow Magnetic Relaxation and Luminescence Properties in Neodymium(III)-4, 4, 4-Trifluoro-1-(2-Naphthyl)Butane-1, 3-Dionato Complexes Incorporating Bipyridyl Ligands. *New Journal of Chemistry*, **45**, 14713-14723. <https://doi.org/10.1039/D1NJ02583J>
- [39] Kumar, K., Li, G.P., Stefanczyk, O., Chorazy, S., Nakabayashi, K. and Ohkoshi, S. (2023) Slow Magnetic Relaxation in Nd(III) and Sm(III) Complexes Formed in Three-Dimensional Lanthanide-Dicyanidometallate(I) Frameworks Exhibiting Luminescent Properties. *Journal of Materials Chemistry C*, **11**, 1008-1020. <https://doi.org/10.1039/D2TC04198G>
- [40] Marinho, M.V., Reis, D.O., Oliveira, W.X., Marques, L.F., Stumpf, H.O., Deniz, M., Pasan, J., Ruiz-Perez, C., Cano, J., Lloret, F. and Julve, M. (2017) Photoluminescent and Slow Magnetic Relaxation Studies on Lanthanide(III)-2, 5-Pyrazinedicarboxylate Frameworks. *Inorganic Chemistry*, **56**, 2108-2123. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02774>
- [41] Arauzo, A., Lazarescu, A., Shova, S., Bartolome, E., Cases, R., Luzon, J., Bartolome, J. and Turta, C. (2014) Structural and Magnetic Properties of Some Lanthanide ($\text{Ln} = \text{Eu}(\text{iii}), \text{Gd}(\text{iii}) \text{ and } \text{Nd}(\text{iii})$) Cyanoacetate Polymers: Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in the Gd and Nd Substitutions. *Dalton Transactions*, **43**, 12342-12356. <https://doi.org/10.1039/C4DT01104J>
- [42] Casanova, B., Speed, S., Maury, O., El Fallah, M.S., Font-Bardía, M. and Vicente, R. (2018) Dinuclear Ln^{III}Complexes with 9-Anthracencarboxylate Showing Field-Induced SMM and Visible/NIR Luminescence. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2018**, 3859-3867. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800624>
- [43] Miller, J.T., Ren, Y., Li, S., Tan, K., McCandless, G., Jacob, C., Wu, Z., Chu, C.W., Lv, B., Biewer, M.C. and Stefan, M.C. (2020) Peroxide-Templated Assembly of a Trimetal Neodymium Complex Single-Molecule Magnet. *Inorganic Chemistry*, **59**, 10379-10383. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00234>

- [44] Waggoner, N.W., Saccoccia, B., Ibarra, I.A., Lynch, V.M., Wood, P.T. and Humphrey, S.M., (2014) Magnetism of Linear $[\text{Ln}_3]^{9+}$ Oxo-Bridged Clusters ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) Supported inside a $[\text{R}_3\text{PR}']^+$ Phosphonium Coordination Material. *Inorganic Chemistry*, **53**, 12674-12676. <https://doi.org/10.1021/ic5023642>
- [45] Zhang, X.M., Yin, J., Gao, H.L. and Cui, J.Z. (2021) Five New Multinuclear Rare Earth Complexes: Magnetism and Near-Infrared Luminescence. *Inorganic Chemistry Communications*, **134**, Article ID: 109062. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.109062>
- [46] Baldovi, J.J., Clemente-Juan, J.M., Coronado, E., Duan, Y., Gaita-Arino, A. and Gimenez-Saiz, C. (2014) Construction of a General Library for the Rational Design of Nanomagnets and Spin Qubits Based on Mononuclear f-Block Complexes. The Polyoxometalate Case. *Inorganic Chemistry*, **53**, 9976-9980. <https://doi.org/10.1021/ic501867d>
- [47] Bala, S., Sen Bishwas, M., Pramanik, B., Khanra, S., Fromm, K.M., Poddar, P. and Mondal, R. (2015) Construction of Polynuclear Lanthanide ($\text{Ln} = \text{Dy(III)}, \text{Tb(III)}, \text{and Nd(III)}$) Cage Complexes Using Pyridine-Pyrazole-Based Ligands: Versatile Molecular Topologies and SMM Behavior. *Inorganic Chemistry*, **54**, 8197-8206. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00334>
- [48] Das, K.S., Saha, S., Pal, B., Adhikary, A., Moorthy, S., Bala, S., Akhtar, S., Ghose, P.K., Singh, S.K., Ray, P.P. and Mondal, R. (2022) A Nd_6 Molecular Butterfly: A Unique All-In-One Material for SMM, MCE and Maiden Photosensitized Opto-Electronic Device Fabrication. *Dalton Transactions*, **51**, 1617-1633. <https://doi.org/10.1039/D1DT02364K>