

具有零场单分子磁体性质的钴单离子磁体

徐红娟, 崔会会*

南通大学化学与化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2022年7月21日; 录用日期: 2022年8月15日; 发布日期: 2022年8月24日

摘要

单分子磁体材料作为真正意义上的纳米级磁性材料, 具有非常广阔的应用前景, 研究者们致力于开发性能更优秀, 更稳定的单分子磁体。作为特殊的单分子磁体, 3d过渡金属单离子磁体磁构关系较为简单, 通过适当调控配体场即可将中心金属离子的各向异性最大化, 因此3d过渡金属单离子磁体自然而然的成为了前沿研究热点之一。在3d过渡金属单离子磁体中, 由于钴离子具有较大的磁各向异性, 因此关于钴基配合物的研究与报道居多。但目前报道的大都为场致单离子磁体, 很少有单核配合物在零场下表现出慢磁弛豫行为, 因此对于零场钴单离子磁体亟需更加深入地研究。本文结合现有研究成果, 以单核钴配合物为研究基础, 从配位数和配位构型出发, 对具有零场单分子磁体性质的钴单离子磁体进行综述, 为进一步研究高性能单分子磁体提供新思路。

关键词

单分子磁体, 3d过渡金属离子, 单离子磁体, 单核钴基配合物, 零场

Cobalt-Based SIMs with Zero Field Single-Molecule Magnetic Properties

Hongjuan Xu, Huihui Cui*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Jul. 21st, 2022; accepted: Aug. 15th, 2022; published: Aug. 24th, 2022

Abstract

As real nano-scale magnet materials, single-molecule magnets (SMMs) have very broad application prospects. Researchers are committed to developing single molecule magnets with better performance and more stability. The 3d transition metal single-ion magnets (3d-SIMs), as special sin-

*通讯作者。

gle-molecule magnets, have relatively simple magneto-structure correlation, and the anisotropy of the central metal ion can be maximized by properly adjusting the ligand field. Therefore, the 3d-SIMs naturally becomes one of the frontier research hotspots. In 3d-SIMs, there are many studies and reports on cobalt-based complexes due to the large magnetic anisotropy of cobalt ion. However, most of the current reports are field induced single ion magnets, and few cobalt-based SIMs show slow magnetic relaxation under zero field. Therefore, it is urgent to study more in-depthly on zero field cobalt-based SIMs. Combined with the existing research results, this paper takes mononuclear cobalt-based complexes as the research basis. Starting from the coordination number and configuration, the mononuclear cobalt-based complexes with zero field single-molecule magnetic properties are reviewed, which provides new ideas for the further study of high-performance single-molecule magnets.

Keywords

Single-Molecule Magnets, 3d Transition Metal Ion, Single-Ion Magnets, Mononuclear Cobalt-Based Complexes, Zero Field

Copyright © 2022 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

磁性材料的用途非常广泛, 在信息、能源和医疗等多个领域具有不可替代的优势。通常情况下, 磁性材料是指由过渡元素铁、钴、镍及其合金等能够直接或间接产生磁性的物质, 例如 SmCo_5 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [1]。但是由于需求电子器件的尺寸不断缩小, 导致传统磁性材料受到加工技术的限制已经越来越趋近于瓶颈。直至 20 世纪 90 年代, Sessoli 等人发现多核化合物 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{AcOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{Mn}_{12}\text{Ac})$ [2] 在低温下与传统的磁性材料一样可以表现出磁滞行为, 而且伴随着明显的量子隧穿效应, 这证明了一种新型磁性材料的出现。这类磁性材料的磁性来源于分子本身, 被称为单分子磁体[3]。单分子磁体通常为金属离子与有机配体配位的簇合物。与传统的金属、金属合金或金属氧化物组成的纳米级的磁性材料相比, 单分子磁体具有许多不可忽视的优点, 单分子磁体由相对独立的分子单元构成, 因而具有单一的尺寸和固定的结构。此外, 单分子磁体一般能溶于有机溶剂, 这使得以往特殊条件下才能获得的磁性材料有可能在普通条件下的化学溶液中获得。单分子磁体的磁性质可通过金属离子和有机配体的选择及合成方法的改进而得到完善, 在设计出优秀、高性能的单分子磁体后, 研究者们就通过对拥有纳米尺寸的单分子磁体进行设计和裁剪, 致力于开发出新型的超高密度存储材料。目前为止, 单分子磁体的独特性质使其在信息存储, 通信设备, 高密度数据存储等方面展现超高的潜在应用能力, 又由于单分子磁体具有量子隧穿效应和量子干涉效应等独特性质, 也使其在量子计算[4]和新一代分子自旋电子学等方面具有广阔的应用前景。单分子磁体在近二十年来取得了飞速发展, 并成为化学、物理、材料等多个领域的研究热点[5] [6] [7]。

单分子磁体一般具有两大明显的特性: 较大的基态自旋值(S)和单轴磁各向异性(D)。最初, 研究者们利用桥联配体调节各自旋载体间的磁相互作用来提高基态自旋值(S), 从而获得单分子磁体。这类单分子磁体多为含锰、钴、铁和镍等过渡金属的簇合物[8]。然而, 研究者们发现 S 的增大会使 D 值减小, 只通过增大 S 值并不能有效提高单分子磁体翻转能垒[9]。因此, 研究者利用具有较强磁各向异性的镧系离子和过渡金属离子构筑单核配合物, 通过提高 D 值而得到单分子磁体。由于这类单分子磁体的分子中仅具

有一个磁性中心, 因此被称为单离子磁体。稀土单离子磁体和过渡金属单离子磁体是两种特殊的单分子磁体。与稀土单离子磁体相比, 过渡金属离子配合物的一阶轨道角动量在大多数情况下是猝灭的, 产生的轴向各向异性大多是由二阶自旋轨道耦合导致。3d 金属单离子磁体结构及对称性清晰可控, 配体及晶体场多样可调, 对其磁各向异性的设计和调控也更具有可控性。目前报道的 3d 金属单离子磁体主要集中在铁和钴基单核配合物中[10]。北京大学的高松院士和上海有机化学研究所的邓亮课题组在 2017 年报道了一系列具有线性构型的二配位钴单离子磁体, 其中配合物[(sIPr)CoNDmp] (IPr = 1,3-bis(2,6-bis(diphenylmethyl)-4-methylphenyl)imidazol-2-ylidene, Dmp = 2,6-dimesitylphenyl)的能垒达到了 413 cm^{-1} [11], 远远高过很多稀土单离子磁体。Long 课题组在 2018 年报道了一例二配位线型钴单离子磁体 $\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_2\text{ONaph})_3)_2$ [12]。配位键之间的夹角($\angle\text{C-Co-C}$)接近于理想线性的 180° 。这种线性构型的配体场使其具有很强的轨道贡献和大的单轴磁各向异性。该配合物的能垒高达 450 cm^{-1} , 是目前已知的具有最高能垒的 3d 过渡金属单离子磁体。

在通常情况下, 由于钴配合物中一阶轨道角动量是猝灭的, 二阶自旋轨道耦合通过将相关激发态与基态混合容易导致产生相对较大的磁各向异性, 且钴离子为 Kramers 离子($S = 3/2$), 所以目前报道的 3d 过渡金属单离子磁体主要集中于单核钴基配合物中。钴单离子磁体尺寸分布均匀, 结构可控, 并且钴离子存在高自旋和低自旋两种自旋态, 是构筑量子比特的理想材料。此外单离子磁体还可以与碳纳米管相结合, 制备自旋电子器件。钴单离子磁体的配位数由 2 到 8, 配位构型也各种各样。由于低配位数容易产生较弱配位场, 从而产生较强的旋轨耦合, 增大磁各向异性, 因此绝大多数的高性能钴单离子磁体为低配位(2~6), 仅有少数为高配位(7~8)。众所周知, 中心金属的配位环境对配合物磁性质有重要影响。由于 3d 过渡金属单离子磁体中, 量子隧穿通常较为明显, 使得这类单离子磁体通常需要外加磁场才能够具有缓慢的磁弛豫。而量子隧穿在某些特定配位环境下可能受到抑制, 从而使配合物表现出零场单分子磁体性质。具有量子磁效应的钴单离子磁体, 可以作为超高密度存储器件的物质基础, 但受到阻塞温度的影响, 目前在室温条件下无法实现实际的应用, 因此, 需要通过提高钴单离子磁体的磁各向异性能垒, 从而提高其磁阻塞温度。为了探究配位环境对单分子磁体性质的影响, 本论文结合相关文献和已有报道, 针对不同配位环境下的钴基配合物在零场条件下表现出的单分子磁体性质进行了系统化的阐述, 为构筑高性能零场单分子磁体提供思路。

2. 二配位钴单离子磁体

二配位过渡金属配合物的构型呈线型结构, 具有未猝灭的一阶轨道角动量, 能够显著提高配合物磁各向异性, 从而使配合物表现出优异的单分子磁体性质。构筑二配位过渡金属单离子磁体最常见的有机配体包括体积较大的酰胺基团、芳氧基、N-杂环卡宾和烷基配体。

2017 年, 邓亮和高松课题组利用 N-杂环卡宾合成了一例非常罕见的二配位钴单离子磁体配合物 [(sIPr)CoNDmp] (图 1) [11]。配合物呈线性构型, 且具有较短的 Co-N 键(1.691 \AA)。在 $S = 3/2$ 的基态下, Co-N 短键以共价键形式呈现, 独特的配位环境使得该配合物在零场条件下表现出慢磁弛豫行为, 且具有较高的翻转能垒 413 cm^{-1} 。此外, 该配合物在低温下还具有磁滞和显著的矫顽力。该课题组分别利用单离子和 Co-N 耦合两种理论模型对配合物磁各向异性进行了探究。前者表明线性配体场有助于—阶轨道角动量的保持, 而后者表明 Co 和 N 之间的强铁磁相互作用使 $[\text{CoN}]^+$ 核心呈现相当大的磁各向异性, 而这正是配合物优异单分子磁体性质的来源。

一般情况下, 过渡金属离子 *d* 轨道部分填充导致 Jahn-Teller 畸变, 消除轨道简并并导致—阶轨道角动量猝灭。而在线性配位环境下, 过渡金属离子不受 Jahn-Teller 畸变的影响, 从而容易获得较大的磁各向异性。2018 年, Long 课题组报道了一例二配位线型钴单离子磁体 $\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_2\text{ONaph})_3)_2$ [12] (图 2)。电

子密度实验表明该配合物的电子分布为 $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})^3(d_{xz}, d_{yz})^3(d_{z^2})^1$, 直接电子光谱测试、从头算理论建模和磁性测试均表明配合物具有 $M_J = \pm 9/2$ 基态。配合物 $M_J = \pm 9/2$ 和 $\pm 7/2$ 状态之间的能量差使得配合物在高达 70 K 的温度下仍然呈现缓慢的磁弛豫和低温磁滞。

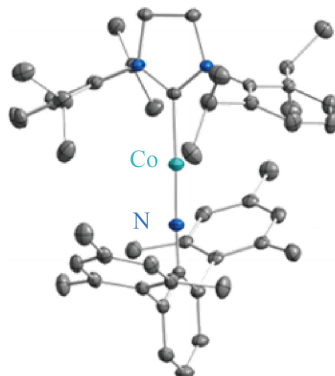


Figure 1. Molecular structure of [(sIPr)CoNDmp] [11]

图 1. [(sIPr)CoNDmp] [11] 的分子结构

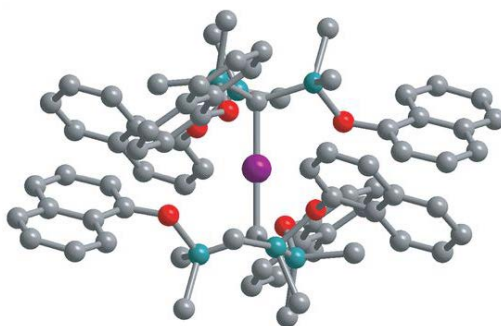


Figure 2. Molecular structure of $\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_2\text{ONaph})_3)_2$ [12]

图 2. $\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_2\text{ONaph})_3)_2$ [12] 分子结构

3. 四配位钴单离子磁体

二配位钴单离子磁体具有优异的单分子磁体性质和较高的自旋翻转能垒, 但大多数情况下为对空气水分特别敏感的有机金属配合物, 因此二配位的钴单离子磁体由于不够稳定从而导致在实际应用中的效果不佳, 而三配位钴单离子磁体[13][14][15]均为场致单离子磁体。所以研究者们越发趋向于追求更加高性能的性质优异且稳定的单离子磁体。于是研究者们对四配位的钴单离子磁体展开了一系列的研究, 并发现四配位中的四面体构型非常有利于构筑高性能的单离子磁体。目前报道的具有零场单分子磁体性质的四配位钴单离子磁体大都为同原子配位, 少数几例为杂原子配位。

3.1. 同原子配位: N 原子

2015 年 Dietmar Stalke 课题组利用亚胺磺酸盐合成了一例由 N 原子配位的四配位钴单离子磁体 $[\text{Co}\{(\text{N}t\text{Bu})_3\text{SMe}\}_2]$ (图 3) [16], 并通过单晶 X 射线结构分析确定了其结构为畸变四面体构型。该配合物中的 N-Co-N 夹角较小, 仅为 71.5° , 这使得配合物的四面体环境呈现 C_{2v} 畸变, 从而导致配合物具有较高的单轴磁各向异性, 轴向零场分裂参数 $D \approx -58 \text{ cm}^{-1}$ 。较大的单轴磁各向异性非常有利于构筑高性能

单分子磁体。交流磁性测试表明配合物在零场下会发生慢磁弛豫行为, 且具有较高的翻转能垒, $U_{\text{eff}} = 75 \text{ cm}^{-1}$ 。此外, 当温度为 2 K 时, 在配合物中还观测到磁滞回线。

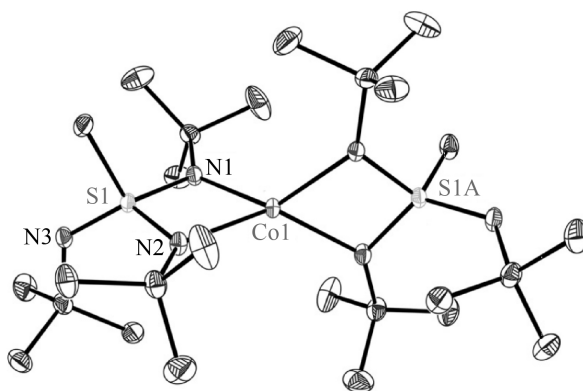


Figure 3. Molecular structure of $[\text{Co}\{(\text{NtBu})_3\text{SMe}\}_2]$ [16]
图 3. $[\text{Co}\{(\text{NtBu})_3\text{SMe}\}_2]$ 的分子结构图

2016 年 Joris van Slageren 课题组报道了一例由 N 原子配位的单核四面体钴单离子磁体 $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Co}(\text{L}_2)]$ ($\text{H}_2\text{L} = 1,2\text{-bis(methanesulfonamido)benzene}$) (图 4) [17]。该配合物在空气中较为稳定, 且具有优异的单分子磁体性质。与中心钴离子配位的两个磺酰胺配体几乎垂直, 由配体的配位原子和中心钴离子构筑的二面角角度为 84.83° 。双磺酰胺配体产生的强轴向配位场使得钴离子的 4B_1 基态和 4B_2 第一激发态能级接近, 从而引发较大的二级旋轨耦合, 并导致产生了大的单轴磁各向异性。直流磁性质测试、远红外测试以及理论计算表明该配合物的轴向零场分裂参数 D 为 -115 cm^{-1} 。该配合物具有零场单分子磁体性质, 自旋翻转能垒高达 230 cm^{-1} 。此外, 配合物还表现出磁滞现象, 当扫描速率为 0.5 T/min 时, 配合物在 1.5 K 处的矫顽场为 0.24 T 。

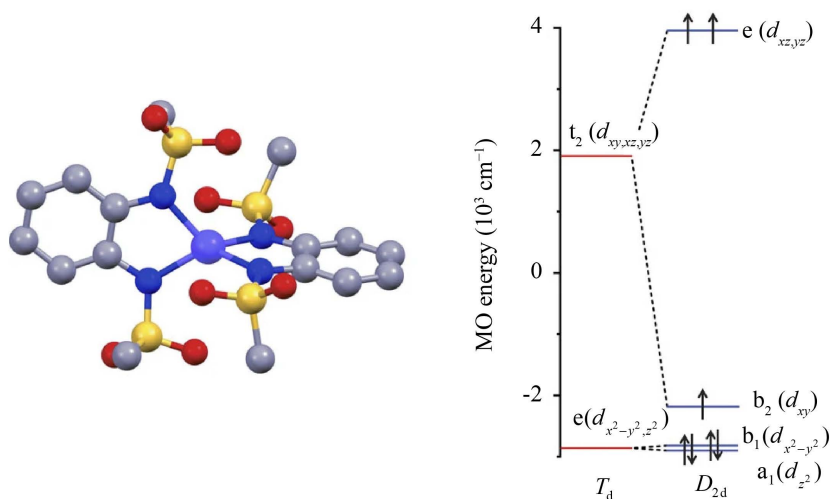


Figure 4. Molecular and electronic structure of complex $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Co}(\text{L}_2)]$ [17]
图 4. $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Co}(\text{L}_2)]$ 的分子结构和电子结构

2019 年陈学太课题组利用草酰胺衍生配体合成了两例单核四配位钴单离子磁体 $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Co}(\text{L}_1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Co}(\text{L}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{L}_1 = \text{N,N}'\text{-bis(p-toluenesulfonyl)oxamide}$, $\text{H}_2\text{L}_2 = \text{N,N}'\text{diphenyloxamide}$) [18], 并

对其进行了结构和磁性质表征与分析。两例钴单离子磁体构型均为拉伸四面体(图 5)。直流磁性质测试、高场高频电子顺磁共振以及理论计算, 揭示了它们的轴向磁各向异性。在零场下, 两个配合物都表现出慢磁弛豫行为, 且具有明显的量子隧穿效应, 但当施加 0.15 T 直流电场时, 量子隧穿效应被有效抑制。另外通过磁化强度测试, 在两个配合物中都观察到了磁滞回线。与 Slageren 报道的具有磁滞回线的四配位钴单离子磁体相比, 在相同温度下, 采用相对较低的扫描速率, 仍旧能在这两例配合物中观测到矫顽力。

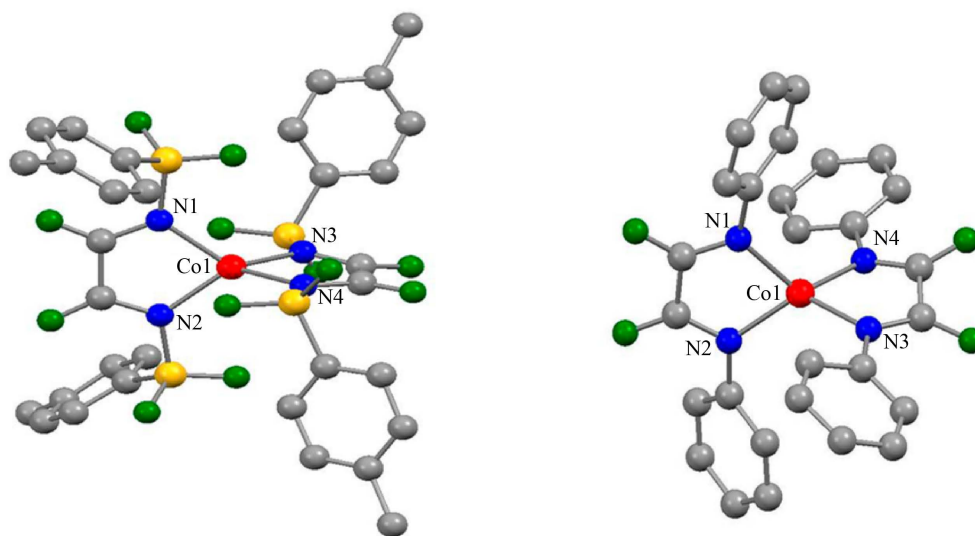


Figure 5. Molecular and electronic structure of complex $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Co}(\text{L}_1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Co}(\text{L}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [18]
图 5. $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Co}(\text{L}_1)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Co}(\text{L}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [18] 的分子结构和电子结构

2019 年 Naoto Ishikawa 课题组利用酞菁配体合成了一例单核四配位钴单离子磁体 $[\text{Co}(\text{half-Pc})_2]$ (Pc = doubly deprotonated phthalocyanine) [19], 经 X 射线单晶衍射对其结构进行表征分析得出其结构为畸变四面体(图 6)。直流磁化率测试表明配合物具有较大的单轴磁各向异性。交流磁化率测试表明配合物具有零场单分子磁体性质。通过对配合物进行磁稀释, 发现分子间和分子内相互作用对弛豫行为具有重要影响。配合物在高温区域内的主要弛豫过程为 Orbach 过程, 拟合得出的翻转能垒 $U_{\text{eff}} = 54.0 \text{ cm}^{-1}$ 。通过理论计算得出配合物的轴向零场分裂能为 57 cm^{-1} , 与翻转能垒值相当, 证实了配合物中的慢磁弛豫是由基态 $M_S = \pm 3/2$ 到 $M_S = \pm 1/2$ 的热激发导致的。

3.2. 同原子配位: O、S、Se、Te 原子

2011 年首例四配位钴单离子磁体是 Long 等人报道的 $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{SPh})_4]$ [20] (图 7), 该配合物中心钴离子与四个 S 原子配位, 构型为畸变四面体, 轴向零场分裂参数 $D = -70 \text{ cm}^{-1}$, 经研究发现该配合物在零场下能表现出单分子磁体行为。交流磁化率数据显示, 在非常低的温度下弛豫时间 τ 与温度无关。而当温度高于 2.5 K 时, 体系内出现了由热激发导致的 Orbach 弛豫行为, 经分析得出翻转能垒 $U_{\text{eff}} = 21 \text{ cm}^{-1}$, 指前因子 $\tau_0 = 1.0 \times 10^{-7} \text{ s}$ 。在该配合物中, 半满的 d_{xy} 轨道与满电子的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道能级相近, 致使激发态与基态混合, 从而产生较强的旋轨耦合并引发较大的单轴磁各向异性。2013 年, Long 课题组又利用分别含有 O、S 和 Se 的酚类配体合成了几例 $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{OPh})_4](\text{CH}_3\text{CN})$, $\text{K}(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Co}(\text{OPh})_4]$, $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{SPh})_4]$ 和 $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{SePh})_4]$ 四配位钴配合物[21]。单晶 X 射线结构研究表明, 这四例配合物构型均呈畸变四面体构型, 且具有 D_{2d} 对称性。直流磁化率测试表明, 四个配合物的轴向零场分裂参数 D 在 -11.3 cm^{-1} 至

-83.0 cm^{-1} 区间内。结合理论计算发现, 轴向零场分裂参数与配位原子的软硬度有很大关系, 配位原子越软, 产生的配体场越弱, 则轴向零场分裂参数越大。交流磁化率测试显示, 在零场下只有后三种配合物能表现出单分子磁体行为, 而第一种配合物需要在外加直流场下才能表现出慢磁弛豫行为。

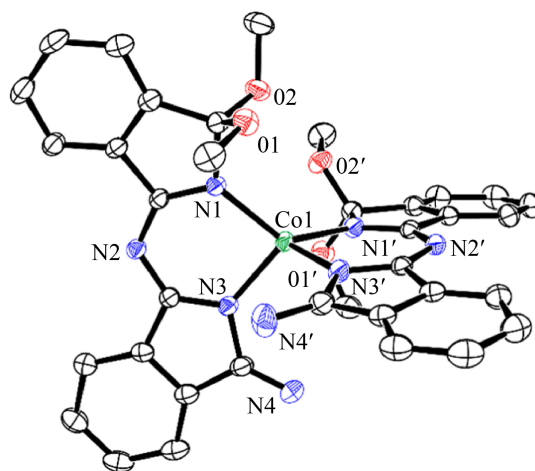


Figure 6. Molecular and electronic structure of complex $[\text{Co}(\text{half-Pc})_2]$ [19]

图 6. $[\text{Co}(\text{half-Pc})_2]$ [19] 的分子结构和电子结构

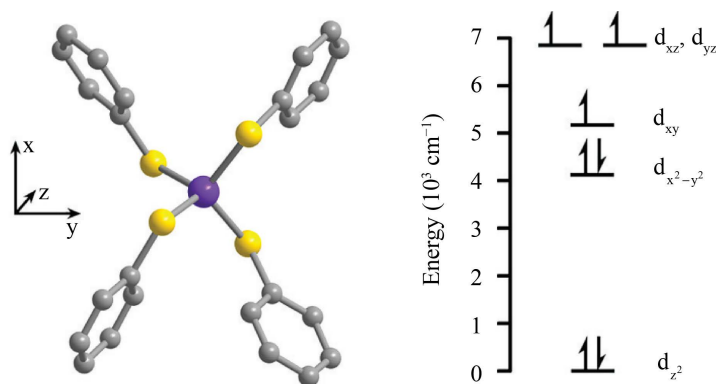


Figure 7. Molecular structure and electronic configuration of $[\text{Co}(\text{SPh})_4]^{2-}$ [21]

图 7. $[\text{Co}(\text{SPh})_4]^{2-}$ [21] 的分子结构图和 d 轨道电子分布图

2014 年 Danna E. Freedman 等人报道了一例高自旋的畸变四面体单核钴单离子磁体 $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{C}_3\text{S}_5)_2]$ (图 8) [22], 并发现了该配合物在零场下能表现出慢磁弛豫行为。在该配合物中, 半满的 d_{xy} 轨道与满电子 $d_{x^2-y^2}$ 轨道能级相近, 从而产生低能级的 $d-d$ 电子激发态, 引发自旋轨道耦合, 导致配合物呈现大且负的轴向零场分裂参数。低温磁化数据测试表明, 配合物的 D 值高达 200 cm^{-1} 。交流磁化率测试表明该配合物具有零场单分子磁体性质, 其翻转能垒 $U_{\text{eff}} = 33.9\text{ cm}^{-1}$, 指前因子 $\tau_0 = 4.5 \times 10^{-6}\text{ s}$ 。为了探究该类配合物在量子比特中的应用, 同时研究结构畸变对自旋弛豫动力学的影响, 2016 年该课题组报道了一系列具有类似 D_{2d} 对称性的四面体钴单离子磁体 $\text{A}_2[\text{Co}(\text{C}_3\text{S}_5)_2]$ ($\text{A} = \text{Bu}_4\text{N}^+$ (1), Ph_4P^+ (2), PPN^+ (3), $[\text{K}(\text{18c6})]^+$ (4); $\text{PPN} = \text{Bis}(\text{triphenylphosphine})\text{iminium chloride}$; $\text{18c6} = \text{18-crown-6}$) [23]。该系列配合物均具有单轴磁各向异性, 且轴向零场分裂参数 D 在 -161 cm^{-1} 至 -187 cm^{-1} 区间内。该研究表明配合物中 D_{2d} 对称性越高,

横向零场分裂参数 E 越小, 越有利于诱导配合物产生单分子磁体性质; 相反 D_{2d} 对称性越低, 横向零场分裂参数 E 越大, 则越有利于构筑量子比特。

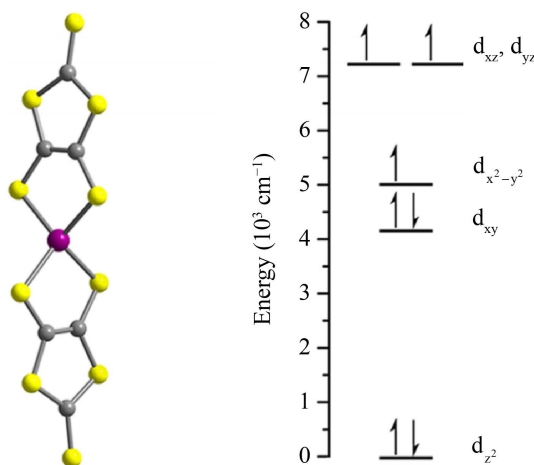


Figure 8. Structure and electronic configuration of $[\text{Co}(\text{C}_3\text{S}_3)_2]^{2-}$ [22]
图 8. $[\text{Co}(\text{C}_3\text{S}_3)_2]^{2-}$ [22] 的结构和电子分布图

2016 年, 燕红课题组利用碳硼烷配体合成了一例由 S 原子配位的四配位钴单离子磁体(图 9) [24]。该配合物在空气中能够稳定存在, 是第一例由碳硼烷构筑成的单分子磁体。直流磁数据测试表明该配合物具有单轴磁各向异性, 轴向零场分裂参数 $D = -71.6 \text{ cm}^{-1}$ 。通过利用 Arrhenius 拟合交流磁化率数据, 得出翻转能垒 $U_{\text{eff}} = 26.8 \text{ cm}^{-1}$, 指前因子 $\tau_0 = 3.3 \times 10^{-6} \text{ s}$ 。值得一提的是, 该配合物在 1.8 K 时呈现出典型的蝴蝶型磁滞回线, 这在 3d 过渡金属单离子磁体中比较少见。

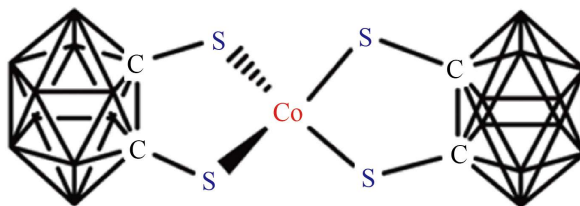


Figure 9. Structures of σ -carborane-embedded SIM [24]
图 9. 碳硼烷单离子磁体的结构图[24]

2017 年, 高松课题组报道了一系列分别以 S、Se 和 Te 原子配位的四面体钴单离子磁体 $\text{Co}[(\text{EPR}_2)_2\text{N}]_2$ (其中 R = phenyl 或 isopropyl, E = S(1)、Se(2)和 Te(3)) (图 10) [25]。三个配合物均具有单轴磁各向异性和零场单分子磁体性质。通过将配位原子 S 替换成 Te, 该课题组在保留配位构型几乎不变的情况下, 实现了对配体场的微调, 合成出了第一个以 Te 原子配位的四配位钴单离子磁体。随着三个配合物的结构由 T_d 对称性逐渐畸变为 D_{2d} 对称性, 轴向零场分裂逐渐增大。与前两个配合物相比, 第三个配合物的 D 值最大为 -45.1 cm^{-1} 。而这导致三个配合物呈现出不同的慢磁弛豫。在零场下, 虽然前两个配合物表现出了慢磁弛豫行为, 但是并未出现交流磁化率峰值, 这表明配合物中存在严重的量子隧穿效应。与之不同的是, 在第三个配合物可以观测到交流磁化率峰值, 其有效翻转能垒 $U_{\text{eff}} = 16.0 \text{ cm}^{-1}$ 。

3.3. 杂原子配位

2019 年 Ryoji Mitsuhashi 等人合成并报道了三例杂原子配位的四配位钴单离子磁体

[Co(Himl)₂]-CH₃OH (1), [Co(Himn)₂] (2)和[Co(Hthp)₂] (3) (Himl⁻ = 2-(2-imidazolyl)phenolate; Himn⁻ = 2-(2-imidazolynyl)phenolate; Hthp⁻ = 2-(1,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-yl)phenolate) (图 11) [26], 并对其进行了晶体结构表征分析。三个配合物均具有畸变四面体构型和单轴磁各向异性, 零场分裂参数 D 值依次为 -42 cm^{-1} , -38 cm^{-1} , -35 cm^{-1} 。尽管三个配合物的直流磁性数据类似, 但它们的动态磁性却因分子间氢键作用的不同而呈现出明显的区别。交流磁化率测试表明, 第一个配合物在零场条件下并无慢磁弛豫行为, 相比之下后两个配合物分别在 1.9~8 K 和 1.9~3.5 K 之间表现出慢磁弛豫行为。

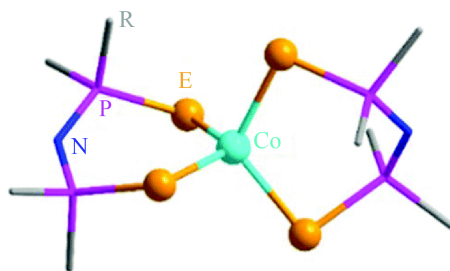


Figure 10. Molecular structure diagram of Co[(EPR₂)₂N]₂ [25]

图 10. Co[(EPR₂)₂N]₂ 的分子结构图[25]

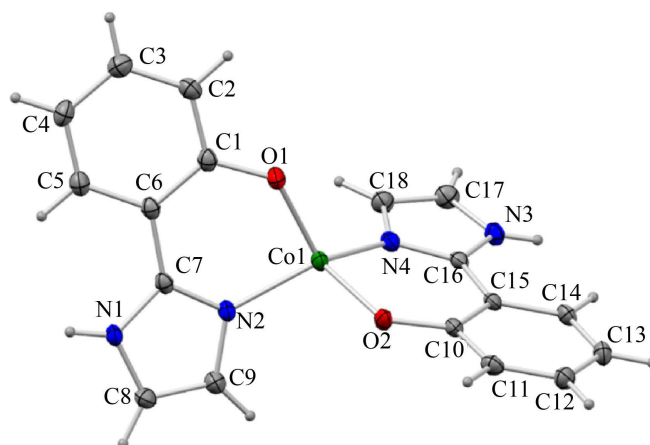


Figure 11. Crystal structure of [Co(Himn)₂] [26]

图 11. [Co(Himn)₂] [26]的晶体结构

2020 年任小明课题组利用席夫碱配体也合成了两例由杂原子配位的四面体钴单离子磁体 [Co(L)₂]-C₂H₅OH (L = 2-(adamantan-1-ylimino)methyl-4-methylphenol 和 2-(adamantan-1-ylimino)methyl-4-bromophenol) (图 12) [27]。两个配合物中都存在显著的单轴磁各向异性, 轴向零场分裂参数 D 分别为 -19.3 cm^{-1} 和 -19.2 cm^{-1} 。交流磁化率测试表明, 三个配合物均具有零场单分子磁体性质, 翻转能垒 U_{eff} 分别为 33.36 cm^{-1} 和 29.19 cm^{-1} 。在零场下, 虽然两个配合物的交流信号都显示出温度和频率依赖性, 且具有明确的峰值但是第一个配合物的磁弛豫明显比第二个配合物的慢, 这表明该体系的磁弛豫行为可以通过改变配体取代基的办法进行调控。

4. 五配位钴单离子磁体

五配位钴单离子磁体的配位构型包括三角双锥、四方单锥以及空位八面体构型。但目前仅有一例三角双锥钴配合物表现出了单分子磁体性质。

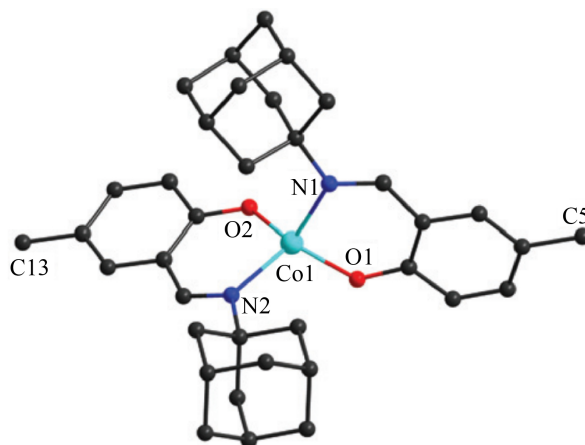


Figure 12. Crystal structure of $[\text{Co}(\text{L})_2]$ [27]

图 12. $[\text{Co}(\text{L})_2]$ [27]的晶体结构

2016年 Kim R. Dunbar 课题组报道了一系列五配位同构单核钴配合物 $[\text{Co}(\text{TPMA})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (1)、 $[\text{Co}(\text{TPMA})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$ (2t)、 $[\text{Co}(\text{TPMA})\text{Cl}]\text{Cl}$ (2c) (图 13)、 $[\text{Co}(\text{TPMA})\text{Br}]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3t)、 $[\text{Co}(\text{TPMA})\text{Br}]\text{Br}$ (3c)和 $[\text{Co}(\text{TPMA})\text{I}]\text{I}$ (4) (TPMA = tris(2-pyridylmethyl)amine) [28]。其中钴离子位于三角双锥中心, 配体 TPMA 作为封端配体为钴中心提供刚性骨架, 同时留有一个配位位点分别由 CH_3CN 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 占据。当 CH_3CN 配位时, 配合物具有易面磁各向异性, 而当 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 配位时, 配合物呈现单轴磁各向异性。交流磁化率表明, 只有配合物 $[\text{Co}(\text{TPMA})\text{Cl}]\text{Cl}$ 为零场单离子磁体, 其余配合物均为场致单离子磁体。理论计算结果表明, 该系列配合物单分子磁体行为的决定因素不是结构的畸变程度, 而是配合物中相邻分子之间的相互作用。

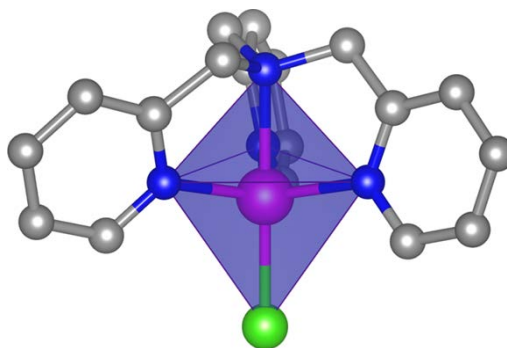


Figure 13. Molecular structure of compound $[\text{Co}(\text{TPMA})\text{Cl}]\text{Cl}$ [28]

图 13. 配合物 $[\text{Co}(\text{TPMA})\text{Cl}]\text{Cl}$ [28]的分子结构[28]

5. 六配位钴单离子磁体

六配位 $\text{Co}(\text{II})$ 单离子磁体构型有三种构型, 包括八面体、三棱柱和三角反棱柱, 研究表明, 三棱柱配位构型有利于诱导产生大且负的单轴磁各向异性, 从而有利于构筑具有优异性质的单分子磁体[29]。

2015年 Richard E.P. Wimpenny 课题组报道了一例具有三棱柱构型的笼状钴配合物[30]。配合物中的共轭螯合配体具有较大的刚性, 从而防止配合物产生明显的构型畸变并确保结构的稳定性。此外, 笼状配体提供弱配体场, 使得配合物产生较大的单轴磁各向异性, 进而导致该配合物表现出零场单分子磁体

行为, 其翻转能垒非常高, U_{eff} 为 152 cm^{-1} 。2017 年 Valentin V. Novikov 等人综合利用磁性测试和核磁共振波谱分析了一系列具有类似笼状结构的过渡金属配合物的磁性性质[31]。结果表明, 当中心金属为钴离子时, 配合物具有单轴磁各向异性以及零场单分子磁体性质, 且具有最高的翻转能垒。

2017 年 Matthew P. Shores 课题组也报道了一例具有三棱柱构型的钴配合物 $\{\text{Na}[\text{LCo}]\}(\text{BPh}_4)_3$ [32]。磁性测试表明该配合物具有单轴磁各向异性以及零场单分子磁体性质, 翻转能垒 U_{eff} 为 52.26 cm^{-1} 。该研究表明配合物构型越趋近于三棱柱, 越容易产生大且负的 D 值, 当构型越趋近于八面体, 越容易产生小且正的 D 值(图 14)。

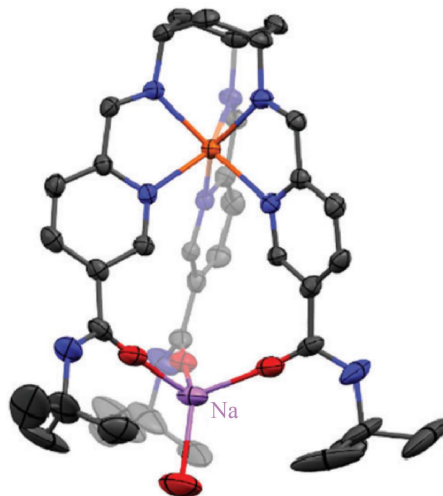


Figure 14. Molecular structure of $\{\text{Na}[\text{LCo}]\}(\text{BPh}_4)_3$ [32]

图 14. $\{\text{Na}[\text{LCo}]\}(\text{BPh}_4)_3$ [32] 的分子结构图

6. 结论与展望

3d 过渡金属单离子磁体近几年来取得了显著的研究进展, 越来越多的 3d 过渡金属单离子磁体相关报道与研究相继涌现, 不同配位数与不同构型的磁体性质的研究也取得了令人瞩目的突破。在此研究领域, 钴单离子磁体的研究在众多 3d 过渡金属单离子磁体之中一骑绝尘, 研究者们成功构筑出从二配位到八配位的钴单离子磁体, 其构型包括: 二配位的直线型、三配位的平面三角形、四配位的畸变四面体和五配位的三角双锥、四方单锥以及空位八面体、六配位的八面体、三棱柱以及三角反棱柱, 七配位的五角双锥以及八配位的四方反棱柱构型。不管是实验层面, 亦或是理论层面, 钴单离子磁体的磁体性质研究都取得了质的飞跃。但随着研究的深入, 一系列难题也浮现出来, 例如许多钴单离子磁体的磁各向异性和慢弛豫机理仍然得不到合理的解释, 大部分还是停留在理论计算层面, 实验的表征数据仍然比较匮乏。所以在 3d 过渡金属单离子磁体研究领域, 尤其是钴单离子磁体, 仍然需要大量的实验工作, 仍然需要改进实验方案达到更加细致的研究, 这对研发出高质量、高性能的新型磁体材料至关重要。

基金项目

感谢国家自然科学基金(21776140)和南通科技项目基金(JC2020134, JC2020133)的支持。

参考文献

- [1] Gutfleisch, O., Willard, M.A., Brück, E., *et al.* (2011) Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient. *Advanced Materials*, **23**, 821-842. <https://doi.org/10.1002/adma.201002180>

- [2] Sessoli, R., Gatteschi, D., Caneschi, A., *et al.* (1993) Magnetic Bistability in a Metal-Ion Cluster. *Nature*, **365**, 141-143. <https://doi.org/10.1038/365141a0>
- [3] 崔会会, 孙同明, 王淼, 等. 高配位 3d 过渡金属单离子磁体磁各向异性研究[J]. 无机化学学报, 2021, 37(2): 193-205.
- [4] Leuenberger, M.N. and Loss, D. (2001) Quantum Computing in Molecular Magnets. *Nature*, **410**, 789-793. <https://doi.org/10.1038/35071024>
- [5] Miller, J.S. and Drillon, M. (2004) Magnetism: Molecules to Materials. Wiley-VCH, Weinheim. <https://doi.org/10.1002/3527604383>
- [6] Coronado, E. and Dunbar, K.R. (2009) Preface for the Forum on Molecular Magnetism: The Role of Inorganic Chemistry. *Inorganic Chemistry*, **48**, 3293-3295. <https://doi.org/10.1021/ic900218f>
- [7] Miller, J.S. and Gatteschi, D. (2010) Molecule-Based Magnets Themed Issue. *Chemical Society Reviews*, **40**, 3065-3066. <https://doi.org/10.1039/c1cs90019f>
- [8] Winpenny, R. (2012) Molecular Cluster Magnets. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 7079-7080. <https://doi.org/10.1002/anie.201202869>
- [9] Neese, F. and Pantazis, D.A. (2011) What Is Not Required to Make a Single Molecule Magnet. *Faraday Discuss*, **148**, 229-238. <https://doi.org/10.1039/C005256F>
- [10] Ishikawa, N., Sugita, M., Ishikawa, T., *et al.* (2004) Mononuclear Lanthanide Complexes with a Long Magnetization Relaxation Time at High Temperatures: A New Category of Magnets at the Single-Molecular Level. *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 11265-11271. <https://doi.org/10.1021/jp0376065>
- [11] Meng, Y.S., Mo, Z.B., Wang, B.W., *et al.* (2017) Observation of the Single-Ion Magnet Behavior of d8 Ions on Two-Coordinate Co(I)-NHC Complexes Magnets. *Chemical Science*, **6**, 7156-7162. <https://doi.org/10.1039/C5SC02611C>
- [12] Bunting, P.C., Atanasov, M., Damgaard, M.E., *et al.* (2018) A Linear Cobalt(II) Complex with Maximal Orbital Angular Momentum from a Non-Aufbau Ground State. *Science*, **362**, Article No. eaat7319. <https://doi.org/10.1126/science.aat7319>
- [13] Eichhöfer, A., Lan, Y., Mereacre, V., *et al.* (2014) Slow Magnetic Relaxation in Trigonal-Planar Mononuclear Fe(II) and Co(II) Bis(Trimethylsilyl)Amido Complexes—A Comparative Study. *Inorganic Chemistry*, **53**, 1962-1974. <https://doi.org/10.1021/ic401677j>
- [14] Deng, Y.F., Wang, Z.X., Ouyang, Z.W., *et al.* (2016) Large Easy-Plane Magnetic Anisotropy in a Three-Coordinate Cobalt(II) Complex [Li(THF)₄][Co(NPh₂)₃]. *Chemistry*, **22**, 14821-14825. <https://doi.org/10.1002/chem.201603238>
- [15] Deng, Y.F., Han, T., Yin, B., *et al.* (2017) On Balancing the QTM and the Direct Relaxation Processes in Single-Ion Magnets—The Importance of Symmetry Control. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **4**, 1141-1148. <https://doi.org/10.1039/C7QI00135E>
- [16] Carl, E., Demeshko, S., Meyer, F., *et al.* (2015) Triimidosulfonates as Acute Bite-Angle Chelates: Slow Relaxation of the Magnetization in Zero Field and Hysteresis Loop of a Co^{II} Complex. *Chemistry*, **21**, 10109-10115. <https://doi.org/10.1002/chem.201406083>
- [17] Rechkemmer, Y., Breitgoff, F.D., van der Meer, M., *et al.* (2016) A Four-Coordinate Cobalt(II) Single-Ion Magnet with Oercivity and a Very High Energy Barrier. *Nature Communications*, **7**, Article No. 10466. <https://doi.org/10.1038/ncomms10467>
- [18] Cui, H.H., Lu, F., Chen, X.T., *et al.* (2019) Zero-Field Slow Magnetic Relaxation and Hysteresis Loop in Four-Coordinate Co^{II} Single-Ion Magnets with Strong Easy-Axis Anisotropy. *Inorganic Chemistry*, **58**, 12555-12564. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01175>
- [19] Ishizaki, T., Fukuda, T., Akaki, M., *et al.* (2019) Synthesis of a Neutral Mononuclear Four-Coordinate Co(II) Complex Having Two Halved Phthalocyanine Ligands That Shows Slow Magnetic Relaxations under Zero Static Magnetic Field. *Inorganic Chemistry*, **58**, 5211-5220. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00286>
- [20] Zdrozny, J.M. and Long, J.R. (2011) Slow Magnetic Relaxation at Zero Field in the Tetrahedral Complex [Co(SPh)₄]²⁻. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 20732-20734. <https://doi.org/10.1021/ja2100142>
- [21] Zdrozny, J.M., Telser, J. and Long, J.R. (2013) Slow Magnetic Relaxation in the Tetrahedral Cobalt(II) Complexes [Co(EPh)₄]²⁻ (E = O, S, Se). *Polyhedron*, **64**, 209-217. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.04.008>
- [22] Fataftah, M.S., Zdrozny, J.M., Rogers, D.M., *et al.* (2014) A Mononuclear Transition Metal Single-Molecule Magnet in a Nuclear Spin-Free Ligand Environment. *Inorganic Chemistry*, **53**, 10716-10721. <https://doi.org/10.1021/ic501906z>
- [23] Majed, S.F., Scott, C.C., Bess, V., *et al.* (2016) Transformation of the Coordination Complex [Co(C₃S₅)₂]²⁻ from a Molecular Magnet to a Potential Qubit. *Chemical Science*, **7**, 6160-6166. <https://doi.org/10.1039/C6SC02170K>

- [24] Tu, D.S., Shao, D., Yan, H., *et al.* (2016) A Carborane-Incorporated Mononuclear Co(II) Complex Showing Zero-Field Slow Magnetic Relaxation. *Chemical Communications*, **52**, 14326-14329. <https://doi.org/10.1039/C6CC07728E>
- [25] Yao, X.N., Yang, M.W., Xiong, J., *et al.* (2017) Enhanced Magnetic Anisotropy in a Tellurium-Coordinated Cobalt Single-Ion Magnet. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **4**, 701-705. <https://doi.org/10.1039/C6QI00543H>
- [26] Mitsuhashi, R., Hosoya, S., Suzuki, T., *et al.* (2019) Hydrogen-Bonding Interactions and Magnetic Relaxation Dynamics in Tetracoordinated Cobalt(II) Single-Ion Magnets. *Dalton Transactions*, **48**, 395-399. <https://doi.org/10.1039/C8DT04537B>
- [27] Peng, G., Chen, Y., Li, B., *et al.* (2020) Bulky Schiff-Base Ligand Supported Co(II) Single-Ion Magnets with Zero-Field Slow Magnetic Relaxation. *Dalton Transactions*, **49**, 5789-5802. <https://doi.org/10.1039/D0DT00790K>
- [28] Woods, T.J., Ballesteros-Rivas, M.F., Gómez-Coca, S., *et al.* (2016) Relaxation Dynamics of Identical Trigonal Bipyramidal Cobalt Molecules with Different Local Symmetries and Packing Arrangements: Magnetostructural Correlations and *ab Initio* Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 16407-16416. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10154>
- [29] Gómez-Coca, S., Cremades, E., Aliaga-Alcalde, N., *et al.* (2013) Mononuclear Single-Molecule Magnets: Tailoring the Magnetic Anisotropy of First-Row Transition-Metal Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 7010-7018. <https://doi.org/10.1021/ja4015138>
- [30] Novikov, V.V., Pavlov, A.A., Nelyubina, Y.V., *et al.* (2015) A Trigonal Prismatic Mononuclear Cobalt(II) Complex Showing Single-Molecule Magnet Behavior. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 9792-9795. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b05739>
- [31] Ozumerzifon, T.J., Bhowmick, I., Spaller, W.C., *et al.* (2017) Toward Steric Control of Guest Binding Modality: A Cationic Co(II) Complex Exhibiting Cation Binding and Zero-Field Relaxation. *Chemical Communications*, **53**, 4211-4214. <https://doi.org/10.1039/C7CC01172E>
- [32] Pavlov, A.A., Savkina, S.A., Belov, A.S., *et al.* (2017) Trigonal Prismatic Tris-Pyridineoximate Transition Metal Complexes: A Cobalt(II) Compound with High Magnetic Anisotropy. *Inorganic Chemistry*, **56**, 6943-6951. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00447>