

钴(I/II)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
Email: *cuihuihui@ntu.edu.cn

收稿日期: 2021年7月3日; 录用日期: 2021年8月3日; 发布日期: 2021年8月10日

摘要

单分子磁体在高密度信息存储、量子计算和分子自旋电子学等方面具有潜在的应用价值。3d过渡金属单离子磁体(3d-SIMs)作为一种特殊的单分子磁体,磁构关系较为简单且易于分析,因此得到了众多研究者的关注。其中,由于钴(II)离子具有较大的磁各向异性,且为Kramers离子,所以基于钴(II)离子的单离子磁体报道居多。本文结合近年来的研究成果,对不同配位数的钴(I/II)单离子磁体的磁各向异性和慢磁弛豫行为进行了总结,分析了配位构型和配位原子等配位环境对钴(II)单离子磁体磁各向异性的影响,为单核钴离子磁体的设计与调控提供思路。

关键词

钴离子, 单离子磁体, 磁各向异性, 慢磁弛豫

Co(I/II)-Based Single Ion Magnets

Hongjuan Xu, Huihui Cui*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu
Email: *cuihuihui@ntu.edu.cn

Received: Jul. 3rd, 2021; accepted: Aug. 3rd, 2021; published: Aug. 10th, 2021

Abstract

Single-molecule magnets (SMMs) have potential applications in high-density information storage, quantum computation and molecular spintronics. As a special kind of SMMs, 3d transition-metal-based single-ion-magnets (3d-SIMs) have attracted intensive interest because of their simple structure and easily exploring the magneto-structural relationship. Among them, cobalt (II) ions are Kramer ions and have large magnetic anisotropy, so that most reports of single ion magnets are based on cobalt (II) ions. Based on the recent research, this paper summarizes magnetic anisotropy and

*通讯作者。

slow magnetic relaxation behavior of Co(I/II)-SIMs with different coordination number, and analyzes the influence of the coordination environment, including coordination geometry and coordinated atoms, on the magnetic anisotropy of Co(I/II)-SIMs. This work will provide new routes in designing new Co(I/II)-SIMs with excellent magnetic properties.

Keywords

Cobalt Ions, Single-Ion Magnet, Magnetic Anisotropy, Slow Magnetic Relaxation

Copyright © 2021 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

如果一个分子可以被用来编码二进制信息, 那么相对于传统磁体, 数据存储密度可以得到极大的提高。1993年, 首例单分子磁体(SMMs) Mn_{12}Ac [1]的报道, 开创了分子基磁体的研究领域。单分子磁体不仅在超高密度存储材料方面具有广阔的应用前景[2], 在自旋电子器件[3]以及量子计算方面[4]也有巨大的应用潜能, 因此成为化学和物理等多个领域的研究热点。

SMMs 可以用作数据存储的最小组成部分的决定因素之一是磁化反转能垒(U_{eff})的大小。这个物理量取决于这个化合物磁各向异性的大小和它的自旋基态的大小[5]。近年来, 通过调控适当的配体场将单个中心金属离子产生的各向异性最大化, 以此作为实现更高能垒的方法越来越受到关注。由于这些化合物的磁性来自配合物中的单个离子, 因此它们通常被称为单离子磁体(SIMs)。对于 SIMs 来说, 磁各向异性是最重要且最基本的磁学参数之一[5], 一般情况下, 磁各向异性来源于体系中的零场分裂。当分子的自旋基态 $S > 1/2$ 时, 对称性的降低会导致激发态的分裂, 然后通过自旋轨道耦合与基态混合, 由此产生零场分裂(ZFS)。与 ZFS 相关的哈密顿算符可以表示为: $\hat{H} = D[\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$, 其中 D 是轴向 ZFS 参数, E 是横向 ZFS 参数, \hat{S} 是一个给定轴的自旋投影[6]。当 D 为负值时, 体系具有易轴各向异性, 当 D 为正值时, 体系具有易面各向异性。在构筑 SIMs 时, 研究人员通常会选择具有较强磁各向异性的镧系离子和过渡金属离子。

首例 3d 过渡金属单离子磁体(3d-SIMs)是 Long 课题组报道的一例高自旋 Fe(II)配合物 $\text{K}[(\text{tpa}^{\text{Mes}})\text{Fe}]$ [7], 自此之后, 有关 3d-SIMs 的研究日益增多。大多数情况下, 钴配合物中一阶轨道角动量是猝灭的, 而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较大的磁各向异性, 因此目前报道的 3d-SIMs 主要集中于单核钴配合物。钴单离子磁体中的钴离子有两种价态, 包括 Co(I)和 Co(II)。其中, Co(II)作为 Kramers 离子, 横向零场分裂所导致的量子隧穿效应是禁阻的[8], 所以报道的钴单离子磁体中大都为 Co(II)配合物。由于配体的多样化, 使得配位环境各种各样, 因此得到了很多具有不同构型和不同磁性质的钴单离子磁体。本文系统总结了近年来报道的不同配位数(2~8)的钴配合物, 并针对其在不同配位环境中表现出的磁各向异性以及慢磁弛豫行为等进行了阐述。

2. Co(I)单离子磁体

Co(I)离子($S = 1$)并非 Kramers 离子, 关于 Co(I)单离子磁体的报道仅有一例。2015年, 高松等人利用 N -杂环卡宾合成了第一例 Co(I)基单离子磁体 $[\text{Co}(\text{IMes})_2][\text{BPh}_4]$ [9]。该配合物为二配位(图 1), 分子间

Co...Co 之间的距离较大, 所以基本上不存在分子间偶极偶极相互作用。通过拟合直流磁性数据无法得出零场分裂参数, 而理论计算表明该配合物具有易面各向异性, 轴向零场分裂参数 D 为 $+33.4 \text{ cm}^{-1}$ 。交流磁化率研究表明配合物在外加场下具有慢磁弛豫行为。利用奥巴赫过程和拉曼过程对弛豫时间同时进行拟合得出自旋翻转能垒值为 $U_{\text{eff}} = 21.3 \text{ cm}^{-1}$ 。

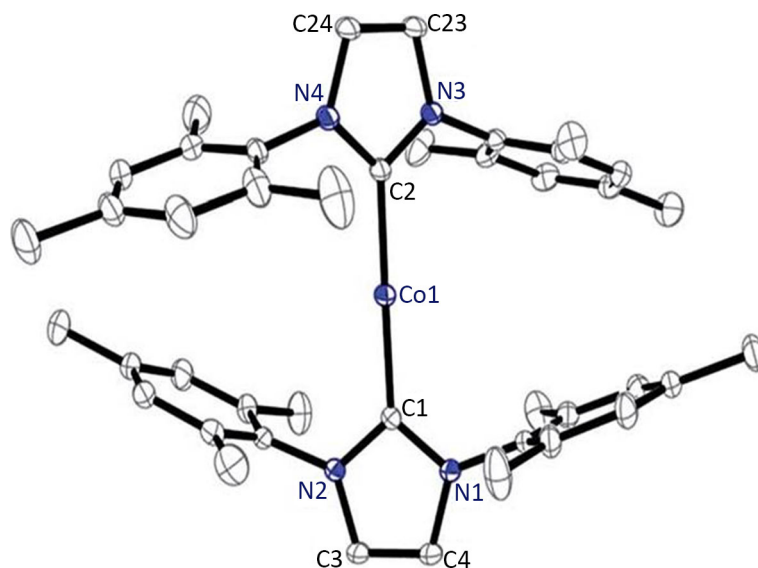


Figure 1. Molecular structure of $[\text{Co}(\text{IMes})_2][\text{BPh}_4]$
图 1. $[\text{Co}(\text{IMes})_2][\text{BPh}_4]$ 的分子结构图

3. Co(II)单离子磁体

目前报道的 Co(II)单离子磁体数量比较多, 配位数从二到八, 且配位构型各种各样。高自旋 Co(II)离子的基态自旋是半整数, $S = 3/2$ 。根据 Kramers 定理, 这种半整数系统可以抑制由横向零场分裂导致的量子隧穿, 即使在没有施加外加磁场的情况下, 也有可能表现出慢磁弛豫。Co(II)单离子磁体由顺磁性中心 Co(II)离子与外围配体组成。配体的配位数、配位构型以及配位原子等对单离子磁体的磁性质有着非常重要的影响。要构筑高性能 Co(II)单离子磁体, 应综合考虑各方面因素, 尽量构建有利的配位环境, 使单分子磁体具有较大的磁各向异性, 从而获得较高的自旋翻转能垒。

3.1. 二、三配位 Co(II)单离子磁体

配位数及配位构型对 Co(II)单离子磁体的磁性质具有很大的影响。降低配位数极有可能导致 d 轨道简并, 保留一阶轨道角动量, 从而产生较大的磁各向异性, 所以研究人员通常期望构筑低配位的 Co(II)单离子磁体。目前已报道的二、三配位 Co(II)单离子磁体均列在表 1 中。

Long 课题组在 2018 年报道了一例二配位线型 Co(II)单离子磁体 $\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_2\text{ONaph})_3)_2$ [10]。由于 Co...O 原子间相互作用, 使得 C-Co-C 键角并不是 180° 而是稍微弯曲(图 2)。该配合物的弱配位场使得电子间排斥力减弱而自旋-轨道耦合增强。直流磁性质测试、电子密度实验以及理论计算均表明该配合物的电子分布为 $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})^3(d_{xz}, d_{yz})^3(d_z^2)^1$ 。远红外测试和交流磁化率研究表明该配合物发生慢磁弛豫行为的自旋翻转能垒为 450.0 cm^{-1} 。这是过渡金属单离子磁体报道的最高能垒值。此外配合物在 5 K 以下还发现了磁滞回线。

目前报道的三配位 Co(II)单离子磁体比较少[11] [12] [13] [14] [15]。三配位 Co(II)单离子磁体的配位构型均为平面三角形, 且均为场致单离子磁体。

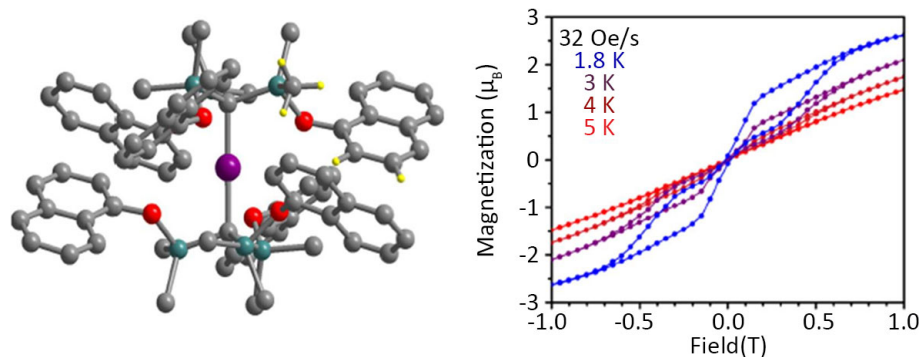


Figure 2. Molecular structure and magnetic hysteresis loop of $\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_2\text{ONaph})_3)_2$
图 2. $\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_2\text{ONaph})_3)_2$ 的分子结构图和磁滞回线

Table 1. Two- and three-coordinate Co(II)-SIMs

表 1. 二配位和三配位 Co(II) 单离子磁体

配合物名称	配位数	配位构型	D (cm^{-1})	U_{eff} (cm^{-1})	Ref.
$\text{Co}(\text{C}(\text{SiMe}_2\text{ONaph})_3)_2$	2	直线型	/	450.0*	[10]
$\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$	2	直线型	-173.3 [#]	/	[11]
$\text{Co}[\text{N}(\text{CMe}_3)_2]_2$	2	直线型	-239.7 [#]	/	[11]
$\text{Co}[\text{N}\{\text{Si}(i\text{Pr})_3\}_2]_2$	2	直线型	-218.0 [#]	/	[11]
$\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{Dipp})]_2$	2	直线型	-197.4 [#]	/	[11]
$\text{Co}[\text{N}(\text{H})(\text{Ar}i\text{Pr}_4)]_2$	2	直线型	-204.7 [#]	/	[11]
$\text{Co}[\text{O}(\text{Ar}i\text{Pr}_4)]_2$	2	直线型	-241.0 [#]	/	[11]
$[(i\text{Pr})\text{CoNDmp}]$	2	直线型	/	297.0*	[12]
$[(\text{cy}i\text{Pr})\text{CoNDmp}]$	2	直线型	/	288.0*	[12]
$[(s\text{IPr})\text{CoNDmp}]$	2	直线型	/	413.0*	[12]
$[\text{Li}(15\text{-crown-5})][\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$	3	平面三角形	-57.0	16.1	[13]
$[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})]$	3	平面三角形	-72.0	18.1	[13]
$[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{PCy}_3)]$	3	平面三角形	-82.0	19.1	[13]
$[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Co}(\text{NPh}_2)_3]$	3	平面三角形	+40.2	27.9	[14]
$[\text{Na}(\text{THF})_6][\text{Co}(\text{OAr})_3]$	3	平面三角形	-85.4	26.0	[15]

注释: #表示为理论计算所得轴向零场分裂参数, *表示零场下的能垒。

3.2. 四配位 Co(II) 单离子磁体

二、三配位 Co(II) 单离子磁体虽然具有优异的单分子磁体性质和较高自旋翻转能垒, 但是大都为空气水分敏感的有机金属配合物, 而配合物的空气稳定性对未来应用是非常必要的。而四配位 Co(II) 配合物不仅配位数相对较低, 而且空气稳定性较高, 有利于构筑高性能单离子磁体。

四配位的 Co(II) 单离子磁体构型均为畸变四面体, 且报道相对较多。首例四配位的 Co(II) 单离子磁体是 Long 等人在 2011 年报道的 $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{SPh})_4]$ [16]。该配合物中心 Co(II) 离子与四个 S 原子配位, 具有畸变四面体构型(图 3)。配合物中充满电子的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道与半满的 d_{xy} 轨道能级接近, 导致激发态与基态的混合, 产生旋轨耦合, 从而引发较大的磁各向异性。交流磁化率表明该配合物在零场下就能表现慢磁弛豫行为, 这是首例在零场下表现慢磁弛豫行为的过渡金属单离子磁体。但是由于分子间偶极偶极相互作用导致量子隧穿效

应使得配合物在 0.1 T 外加场下的能垒值 U_{eff} 值仅为 21.0 cm^{-1} 。接着该课题组利用含有不同配位原子 O、S 和 Se 的酚类配体合成了 $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{OPh})_4](\text{CH}_3\text{CN})$, $\text{K}(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Co}(\text{OPh})_4]$, $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{SPh})_4]$ 和 $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{SePh})_4]$ 四个类似四面体配合物[17]。交流磁化率测试表明这四个化合物均表现出单分子磁体行为。除了第一个化合物需要施加外场, 其他三个配合物在零场下均能表现出慢磁弛豫行为, 自旋翻转能垒在 $16.0\sim 54.2 \text{ cm}^{-1}$ 之间。

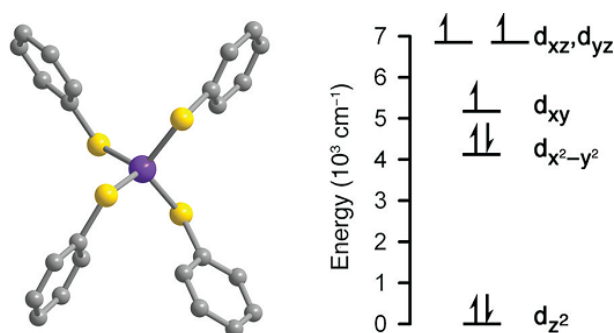


Figure 3. Molecular structure and d -orbital electronic distribution of $[\text{Co}(\text{SPh})_4]^{2-}$
图 3. $[\text{Co}(\text{SPh})_4]^{2-}$ 的分子结构图和 d 轨道电子分布图

2016 年, Rechkemmer 等人报道了一例四配位 $\text{Co}(\text{II})$ 单离子磁体 $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Co}(\text{L})_2]$ ($\text{H}_2\text{L} = 1,2$ -bis(methanesulfonamido) benzene) [18], 该配合物不仅在空气中稳定而且具有较高的自旋翻转能垒。该配合物具有畸变四面体构型, 中心 $\text{Co}(\text{II})$ 离子与配体的四个 N 原子配位, 其中两个 Co-NCCN 平面接近互相垂直, 二面角为 84.83° 。由于配合物中 N-Co-N 螯合角较小, 导致对称性由 T_d 向 D_{2d} 畸变, 使得第一激发态能级接近基态能级, 导致出现较大的二级旋轨耦合, 从而引发大的磁各向异性。直流磁性质测试、远红外测试以及理论计算均表明该配合物具有大的易轴各向异性, 轴向零场分裂参数 D 为 -115.0 cm^{-1} 。如此大易轴各向异性使得配合物在零场就能表现慢磁弛豫行为, 自旋翻转能垒为 230.0 cm^{-1} , 而且在 1.8 K 下还出现了磁滞回线, 矫顽力为 0.2 T。

3.3. 五配位 $\text{Co}(\text{II})$ 单离子磁体

五配位 $\text{Co}(\text{II})$ 单离子磁体有三种配位构型, 包括四方单锥、三角双锥以及空位八面体构型。其中具有四方单锥和三角双锥构型的 $\text{Co}(\text{II})$ 单离子磁体报道居多。对于配位构型是趋近于四方单锥还是三角双锥, 可以采用 Addison 参数 τ 来进行判断, 当 τ 值等于 0 时, 配位构型为理想四方单锥, 而当 τ 值等于 1 时, 配位构型为理想的三角双锥。2011 年, Jurca 等人首次报道了两个五配位 $\text{Co}(\text{II})$ 单离子磁体 $[\{\text{ArNdCMe}\}_2(\text{NPh})]\text{Co}(\text{NCS})_2$ 和 $[\{\text{ArNdCPh}\}_2(\text{NPh})]\text{Co}(\text{NCS})_2$ [19]。这两个配合物均具有畸变四方锥构型, 在赤道位置, 中心 $\text{Co}(\text{II})$ 离子分别与双(亚胺基)吡啶配体的三个 N 原子和一个硫氰根的 N 原子配位, 在轴向位置, 中心 $\text{Co}(\text{II})$ 离子与另一个硫氰根的 N 原子配位(图 4)。由于螯合配体的空间约束, 过渡金属位于四方锥构型的基面之上。在四方锥构型中, 当金属离子位于四方锥构型底面, 简并的 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道被完全占据, 而在畸变的环境中, 它们被不均匀占据, 从而产生了一个比较大的磁性各向异性。交流磁化率表明两个配合物均为场致单离子磁体, 在 0.2 T 外加场下的自旋翻转能垒分别为 16.7 和 11.1 cm^{-1} 。

Ruamps 等人在 2014 年报道了两例五配位 $\text{Co}(\text{II})$ 单离子磁体 $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ 和 $[\text{Co}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Br}]\text{Br}$ [20]。两个配合物均具有三角双锥构型(C_{3v} 对称性)。由于配合物中赤道平面的配体提供了弱 σ 作用而轴向位置的配体提供了强 π 作用, 导致配合物容易产生较大的磁各向异性。直流磁性质、HFEP R 谱图和理论计算均表明两个化合物具有易轴各向异性。通过直流磁性质数据拟合得出两个配合物的轴向零场分裂

参数分别为 -6.2 cm^{-1} 和 -2.5 cm^{-1} 。

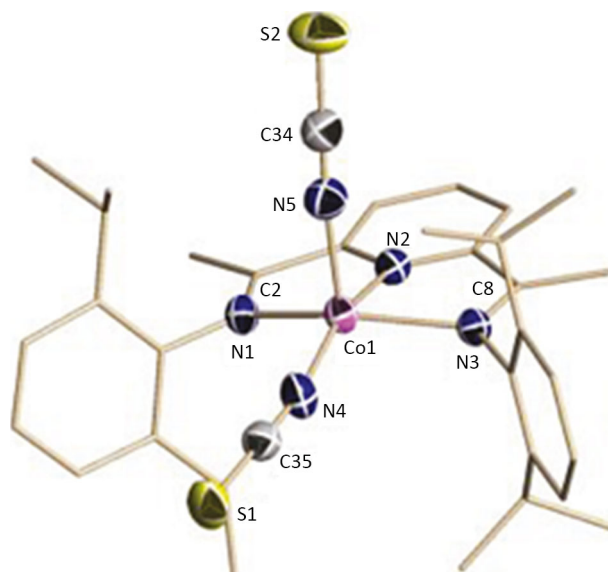


Figure 4. Molecular structure of $[\{\text{ArNdCMe}\}_2(\text{NPh})]\text{Co}(\text{NCS})_2$
图 4. $[\{\text{ArNdCMe}\}_2(\text{NPh})]\text{Co}(\text{NCS})_2$ 的分子结构图

目前报道的具有空位八面体构型的 Co(II)单离子磁体有且仅有一例[21]。Mondal 等人合成了第一例具有该构型的配合物 $[\text{Co}(\text{L})_2\text{Cl}]\cdot\text{ClO}_4$ ($\text{L} = 1,2\text{-bis}(\text{diphenylphosphino})\text{benzene}$), 其中在赤道平面位置, Co(II)离子分别与四个 P 原子配位, 而轴向位置则由一个 Cl 离子占据(图 5)。直流磁性测试和理论计算表明该配合物具有易面各向异性, 拟合实验数据可得轴向零场分裂参数 $D = +48.5\text{ cm}^{-1}$, 横向零场分裂参数 $E = +0.8\text{ cm}^{-1}$ 。

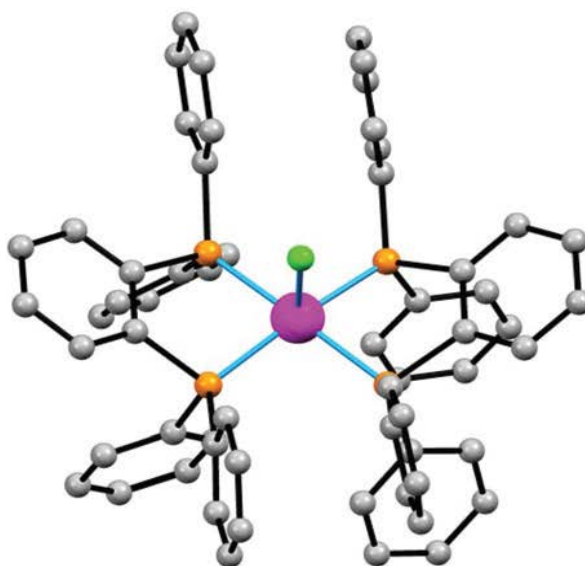


Figure 5. Molecular structure of $[\text{Co}(\text{L})_2\text{Cl}]\cdot\text{ClO}_4$
图 5. $[\text{Co}(\text{L})_2\text{Cl}]\cdot\text{ClO}_4$ 的分子结构图

3.4. 六配位 Co(II)单离子磁体

六配位 Co(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, 其中具有八面体构

型的 Co(II)单离子磁体报道较多且轴向零场分裂参数 D 大都为正值。

2012 年, Vallejo 等人报道了首例六配位钴(II)单离子磁体 $cis-[Co^{II}-(dmphen)_2(NCS)_2] \cdot 0.25EtOH$ ($dmphen = 2,9$ -dimethyl-1,10-phenanthroline) [22]。配合物具有畸变八面体构型, 中心 Co(II)离子分别与配体六个 N 原子配位(图 6)。EPR、直流磁性质测试以及理论计算均表明该化合物具有大且正的轴向各向异性以及横向各向异性, 轴向零场分裂参数 $D = +98.0 \text{ cm}^{-1}$, 横向零场分裂参数 $E = +8.4 \text{ cm}^{-1}$ 。交流磁化率表明该配合物在外加场下表现慢磁弛豫行为。该研究认为慢磁弛豫由横向各向异性(xy 平面)导致, 磁化强度会在 xy 平面上有一个优先的方向, 要么沿着 x 轴, 要么沿着 y 轴。通过 $U_{eff} \sim 2E$ 的关系, 根据低温磁化数据得到的 E 值, 确定了理论能垒值为 16.8 cm^{-1} 。

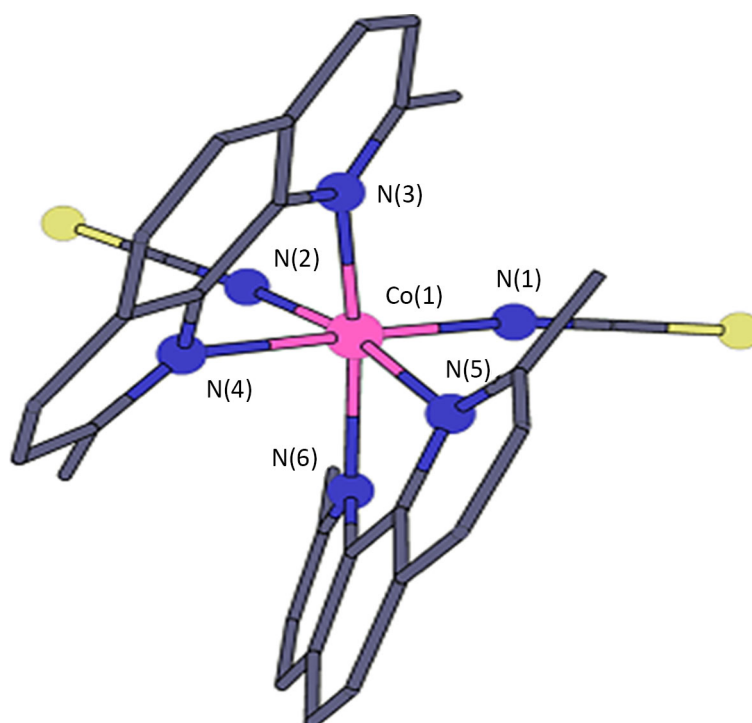


Figure 6. Molecular structure of $cis-[Co^{II}-(dmphen)_2(NCS)_2]$
图 6. $cis-[Co^{II}-(dmphen)_2(NCS)_2]$ 的分子结构图

为了探究易面各向异性配合物如何发生慢磁弛豫, Gómez-Coca 等人详细研究报道一例八面体构型 Co(II)单离子磁体 $[Co(acac)_2(H_2O)_2]$ ($acac = acetylacetonate$) [23]。该研究认为 Co(II)离子核自旋($I = 7/2$)引起的超精细相互作用以及核自旋和晶格中分子振动之间的相互作用导致配合物在低磁场下表现出了慢磁弛豫现象。

虽然对于具有易面各向异性 Co(II)单离子磁体的弛豫机理, 大家说法不一, 但是对于六配位 Co(II)单离子磁体的 D 值符号却在一定程度上可以进行调控。高松等人利用不同的 Pyridine-2,6-bis(oxazoline) 配体(图 7)合成了一系列六配位 Co(II)单离子磁体[24]。该研究表明配合物的 D 值符号可以通过调整八面体构型的畸变程度来调控。

相对于八面体构型, 具有三棱柱构型的六配位 Co(II)单离子磁体数量较少。2013 年, 高松课题组报道了一例具有三棱柱构型的 Co(II)单离子磁体 $(HNEt_3)^+(Co^{II}Co^{III}_3L_6)^-(H_2L = R-4-bromo-2-((2-hydroxy-1-phenylethyl)limino) methyl)phenol)$ (图 8) [25]。直流磁性质和理论计算均表明该配合物具有很大的易轴各向异性。交流磁化率研究表明该配合物在零场下就能表现出慢磁弛豫行为, 且自旋翻转能垒 U_{eff} 达到了 75.7 cm^{-1} 。接着该课

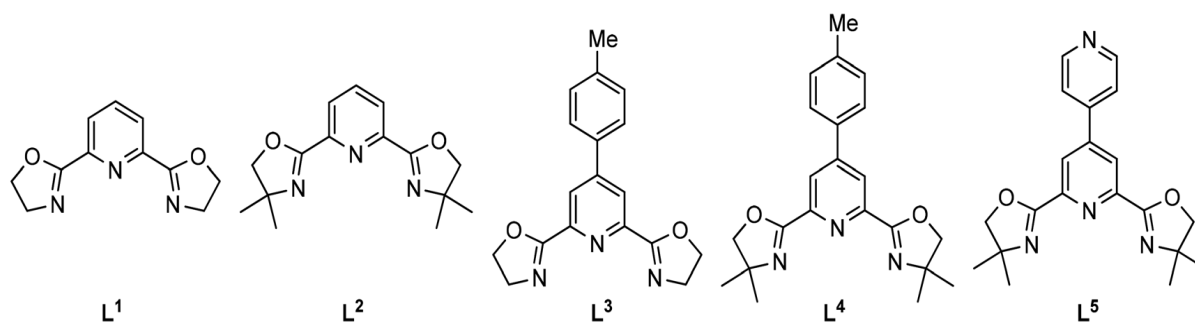


Figure 7. Five different pybox ligands
图 7. 五种不同 PyBox 配体

课题组又利用不同衍生配体合成了一系列类似的具有三棱柱构型的配合物[26], 交流磁化率测试表明这些配合物均在零场下表现单分子磁体行为, 且自旋弛豫能垒通过改变配体周围取代基由 26.4 cm^{-1} 增加到了 102.1 cm^{-1} 。

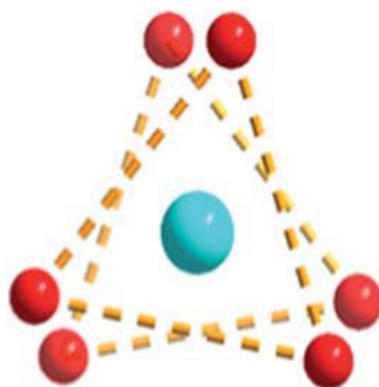


Figure 8. Diagram of triangular prism configuration
图 8. 三棱柱构型示意图

三角反棱柱构型实质上是三角拉长八面体构型。2016年, 张元竹报道了两例具有三角反棱柱构型的 Co(II)单离子磁体 $[\text{Co}(\text{Tpm})_2][\text{ClO}_4]_2$ 和 $[\text{Co}(\text{Tpm})_2][\text{BPh}_4]_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (Tpm = tris(pyrazol-1-yl) methane) [27]。直流磁性质和理论计算均表明该配合物具有较大的易轴各向异性。由于量子隧穿效应导致配合物在外加场下才表现出慢磁弛豫行为, 两个配合物的自旋翻转能垒值分别为 30.6 和 44.7 cm^{-1} 。此外, 宋友课题组报道了三例具有三角反棱柱构型的 Co(II)单离子磁体 $[\text{Co}(\text{Tp}^*)_2]$ [28]、 $[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 和 $[\text{CoL}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2]$ (HL = quinoline-2-carboxylic acid) [29], 交流磁化率研究表明三个配合物均为场致单离子磁体, 其中配合物 $[\text{Co}(\text{Tp}^*)_2]$ 和 $[\text{CoL}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2]$ 在外加场下表现出两种弛豫过程。该课题组通过研究一系列六配位 Co(II)配合物证明可以通过改变三角反棱柱与三棱柱构型中的夹角来调控配合物的单分子磁体行为[30]。

3.5. 七配位 Co(II)单离子磁体

七配位 Co(II)单离子磁体的配位构型主要表现为五角双锥构型。王新益课题组利用三种不同配体合成了一系列七配位 Co(II)单离子磁体[31] [32]。磁性质测试表明这些配合物均具有易面磁各向异性, 轴向零场分裂参数 D 在 $17.4 \sim 34.5 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 且在外加场下都表现出慢磁弛豫现象, 自旋翻转能垒值 U_{eff} 在 $20.7 \sim 62.3 \text{ cm}^{-1}$ 之间。

研究发现除了五角双锥构型, 七配位 Co(II)单离子磁体还表现出单帽三角棱柱构型。陈磊等人报道了第一例具有该类构型的配合物 $[\text{Co}(\text{BPA-TPA})](\text{BF}_4)_2$ [33] [34] (图 9)。该配合物具有易面磁各向异性以及场致单分子磁体行为, 并且通过改变阴离子可以对配合物的磁各向异性和动态磁性质进行调控[34]。

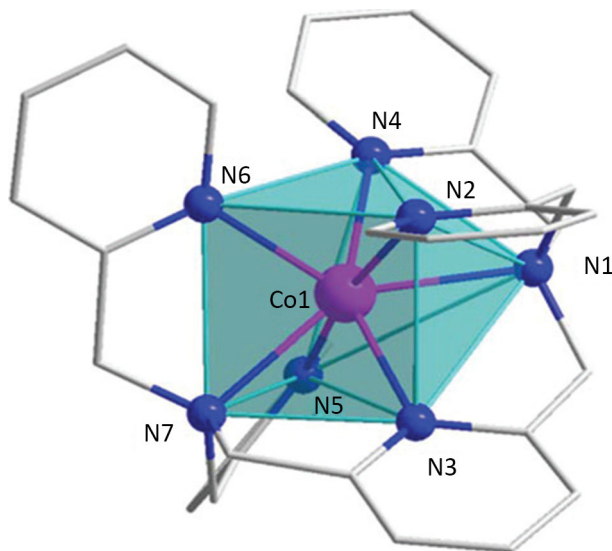


Figure 9. Molecular structure of $[\text{Co}(\text{BPA-TPA})]^{2+}$
图 9. $[\text{Co}(\text{BPA-TPA})]^{2+}$ 的分子结构图

3.6. 八配位 Co(II)单离子磁体

由于在高配位 SIMs 中, 量子隧穿比较明显, 通常在外加磁场下才表现慢磁弛豫行为, 甚至有可能观测不到磁弛豫信号。因此基于八配位的 Co(II)单离子磁体报道非常少(表 2)。陈学太课题组在 2014 年报道了首例八配位 Co(II)单离子磁体 $[\text{Co}(\text{12C4})_2](\text{I}_3)_2(\text{12C4})$ [35]。该配合物中心 Co(II)离子与两个冠醚分子的八个 O 原子配位, 形成畸变的四方反棱柱几何构型(图 10)。理论计算表明, 半满的 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道几乎是简并的导致产生较低的激发态, 进而与基态耦合产生较大的磁各向异性。直流磁性质和 HFEPFR 测试均表明该配合物具有易轴各向异性, 轴向零场分裂参数 $D = -37.6 \text{ cm}^{-1}$ 。由于量子隧穿效应导致该配合物在外加场下才表现出慢磁弛豫现象, 自旋翻转能垒值为 17.0 cm^{-1} 。

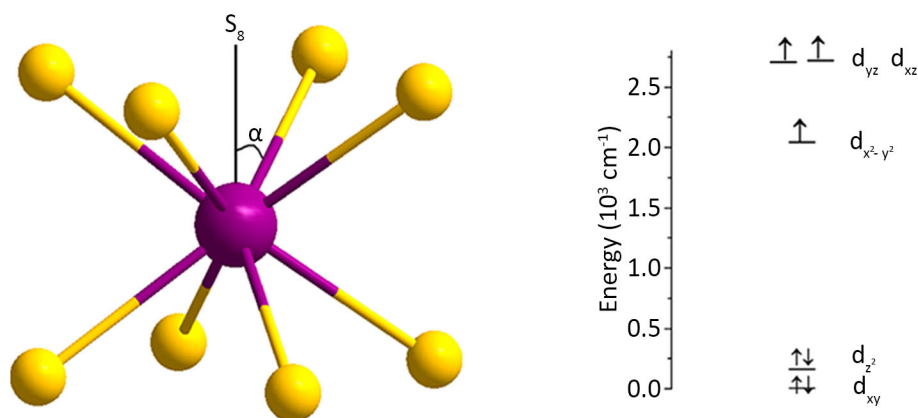


Figure 10. Molecular structure and d -orbital electronic distribution of $[\text{Co}(\text{12C4})_2](\text{I}_3)_2(\text{12C4})$
图 10. $[\text{Co}(\text{12C4})_2](\text{I}_3)_2(\text{12C4})$ 的分子结构图和 d 轨道电子分布图

Table 2. Eight-coordinate Co(II)-SIMs
表 2. 八配位 Co(II)单离子磁体

配合物名称	配位构型	D (cm ⁻¹)	U_{eff} (cm ⁻¹)	Ref.
[Co(12C4) ₂](I ₃) ₂ (12C4)	四方反棱柱	-37.6	17.0	[35]
[Co(L ¹) ₂](ClO ₄) ₂	十二面体	-29.4	44.0	[36]
[Co(L ²) ₂](ClO ₄) ₂	十二面体	-40.5	20.0	[36]
[Co(L ³) ₂](ClO ₄) ₂	十二面体	-22.0	18.0	[36]
[Co(L ⁴) ₂](ClO ₄) ₂	十二面体	-15.8	31.0	[36]

注释: L¹, L² = 2,9-dialkylcarboxylate-1,10-phenanthroline ligands; L³, L⁴ = 6,6'-dialkylcarboxylate-2,2'-bipyridine ligands.

4. 结论与展望

3d-SIMs 作为新兴的研究领域,在近十年里取得了一系列令人瞩目的成果。越来越多具有新颖结构的 3d-SIMs 被报道,尤其以 Co(II)-SIMs 表现最为突出,其中很多具有相当高的弛豫能垒和阻塞温度,甚至可媲美一些稀土单离子磁体。此外,通过改变配位环境还可以实现对磁各向异性与单分子磁体行为的调控。但是,随着研究的广泛和深入,也出现了很多新的问题和挑战。首先,Co(II)-SIMs 的有效能垒还是较低,阻塞温度远远低于液氮温度,很难应用于实际。在化学合成层面上,可以从对称性出发,有效地利用具有强的磁各向异性的单个离子进行组装而构筑具有大的磁各向异性的单分子磁体。其次,对于 Co(II)-SIMs 磁各向异性和弛豫机理的分析缺乏足够的理解,不过随着远红外光谱、高场高频电子顺磁共振及单晶转角磁性测试等表征手段的完善,对其中结构、磁性及磁构关系都会有更加深入的研究,这对于获得具有更加优异的功能和性质的分子磁性材料至关重要。

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] Sessoli, R., Gatteschi, D., Caneschi, A. and Novak, M.A. (1993) Magnetic Bistability in a Metal-Ion Cluster. *Nature*, **365**, 141-143. <https://doi.org/10.1038/365141a0>
- [2] Leuenberger, M.N. and Loss, D. (2001) Quantum Computing in Molecular Magnets. *Nature*, **410**, 789-793. <https://doi.org/10.1038/35071024>
- [3] Bogani, L. and Wernsdorfer, W. (2008) Molecular Spintronics Using Single-Molecule Magnets. *Nature Materials*, **7**, 179-186. <https://doi.org/10.1038/nmat2133>
- [4] Wernsdorfer, W. and Sessoli, R. (1999) Quantum Phase Interference and Parity Effects in Magnetic Molecular Clusters. *Science*, **284**, 133-135. <https://doi.org/10.1126/science.284.5411.133>
- [5] Mannini, M., Pineider, F., Danieli, C., Totti, F., Sorace, L., Sainctavit, Ph., *et al.* (2010) Quantum Tunneling of the Magnetization in Amonolayer of Oriented Single-Molecule Magnets. *Nature*, **468**, 417-421. <https://doi.org/10.1038/nature09478>
- [6] Ribas, J. (2008) Coordination Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim.
- [7] Freedman, D.E., Harman, W.H., Harris, T.D., Long, G.J., Chang, C.J., Long, J.R. (2010) Slow Magnetic Relaxation in a High-Spin Iron(II) Complex. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 1224-1225. <https://doi.org/10.1021/ja909560d>
- [8] Frost, J.M., Harriman, K.L.M. and Murugesu, M. (2016) The Rise of 3-d Single-Ion Magnets in Molecular Magnetism: towards Materials from Molecules? *Chemical Science*, **7**, 2470-2491. <https://doi.org/10.1039/C5SC03224E>
- [9] Meng, Y.S., Mo, Z., Wang, B. W., Zhang, Y.-Q., Deng, L. and Gao, S. (2015) 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>

- [10] Bunting, P.C., Atanasov, M., Damgaard-Møller, E., Perfetti, M., Crassee, I., Orlita, M., *et al.* (2018) A Linear Cobalt(II) Complex With maximal Orbital Angular Momentum from a Non-Aufbau Ground State. *Science*, **362**, 7319. <https://doi.org/10.1126/science.aaf7319>
- [11] Chowdhury, S.R. and Mishra, S. (2017) Large Magnetic Anisotropy in Linear Co^{II} Complexes—*Ab Initio* Investigation of the Roles of Ligand Field, Structural Distortion, and Conformational Dynamics. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2017**, 659-668. <https://doi.org/10.1002/ejic.201601192>
- [12] Yao, X.N., Du, J.Z., Zhang, Y.Q., Leng, X.-B., Yang, M.-W., Jiang, S.-D., *et al.* (2017) Two-Coordinate Co(II) Imido Complexes as Outstanding Single-Molecule Magnets. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 373-380. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11043>
- [13] Eichhöfer, A., Lan, Y., Mereacre, V., Bodenstern, T. and Weigend, F. (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., Yin, B., Zheng, Z. and Zheng, Y.-Z. (2016) Large Easy-Plane Magnetic Anisotropy in a Three-Coordinate cobalt(II) Complex [Li(THF)₄][Co(NPh₂)₃]. *Chemistry: A European Journal*, **22**, 14821-14825. <https://doi.org/10.1002/chem.201603238>
- [15] Deng, Y.F., Han, T., Yin, B. and Zheng, Y.-Z. (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] 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/ja210014z>
- [17] 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>
- [18] Rechkemmer, Y., Breitgoff, F.D., van der Meer, M., Atanasov, M., Hakl, M., Orlita, M., *et al.* (2016) A Four-Coordinate Cobalt(II) Single-Ion Magnet with Coercivity and a Very High Energy Barrier. *Nature Communications*, **7**, Article ID: 10467. <https://doi.org/10.1038/ncomms10467>
- [19] Jurca, T., Farghal, A., Lin, P.H., Murugesu, M. and Richeson, D.S., *et al.* (2011) Single-Molecule Magnet Behavior with a Single Metal Center Enhanced through Peripheral Ligand Modifications. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 15814-15817. <https://doi.org/10.1021/ja204562m>
- [20] Ruamps, R., Batchelor, L.J., Guillot, R., Zakhia, G., Barra, A.-L., Wernsdorfer, W., *et al.* (2014) Ising-Type Magnetic Anisotropy and Single Molecule Magnet Behaviour in Mononuclear Trigonal Bipyramidal Co(II) Complexes. *Chemical Science*, **5**, 3418-3424. <https://doi.org/10.1039/C4SC00984C>
- [21] Mondal, A.K., Jover, J., Ruiz, E. and Konar, S. (2019) Single-Ion Magnetic Anisotropy in a Vacant octahedral Co(II) Complex. *Dalton Transactions*, **48**, 25-29. <https://doi.org/10.1039/C8DT03862G>
- [22] Vallejo, J., Castro, I., Ruiz-García, R., Cano, J., Julve, M., Lloret, F., *et al.* (2012) Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in a Six-Coordinate Mononuclear Cobalt(II) Complex with a Positive Anisotropy. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 15704-15707. <https://doi.org/10.1021/ja3075314>
- [23] Gómez-Coca, S., Urtizberea, A., Cremades, E., Alonso, P.J., Camón, A., Ruiz, E., *et al.* (2014) Origin of Slow Magnetic Relaxation in Kramers Ions with Non-Uniaxial Anisotropy. *Nature Communications*, **5**, Article No. 4300. <https://doi.org/10.1038/ncomms5300>
- [24] Ding, Z.Y., Meng, Y.S., Xiao, Y., Zhang, Y.-Q., Zhu, Y.-Y. and Gao, S., *et al.* (2017) Probing the Influence of Molecular Symmetry on the magnetic Anisotropy of Octahedral Cobalt(II) Complexes. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **4**, 1909-1916. <https://doi.org/10.1039/C7QI00547D>
- [25] Zhu, Y.Y., Cui, C., Zhang, Y.Q., Jia, J.-H., Guo, X., Gao, C., *et al.* (2013) Zero-Field Slow Magnetic Relaxation from Single Co(II) Ion: A Transition Metal Single-Molecule Magnet with High Anisotropy Barrier. *Chemical Science*, **4**, 1802-1806. <https://doi.org/10.1039/c3sc21893g>
- [26] Zhu, Y.Y., Zhang, Y.Q., Yin, T.T., Gao, C., Wang, B.-W. and Gao, S. (2015) A family of Co^{II}Co^{III}₃ Single-Ion Magnets with Zero-Field Slow Magnetic Relaxation: Fine Tuning of Energy Barrier by Remote Substituent and Counter Cation. *Inorganic Chemistry*, **54**, 5475-5486. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00526>
- [27] Zhang, Y.Z., Gómez-Coca, S., Brown, A.J., Saber, M.R., Zhang, X. and Dunbar, K.R. (2016) Trigonal Antiprismatic Co(II) Single Molecule magnets with Large Uniaxial Anisotropies: Importance of Raman and Tunneling Mechanisms. *Chemical Science*, **7**, 6519-6527. <https://doi.org/10.1039/C6SC02035F>
- [28] Li, J., Han, Y., Wei, R.M., Wei, R.-M., Zhang, Y.-Q. and Song, Y. (2016) Two Field-Induced Slow Magnetic Relaxation Processes in a Mononuclear Co(II) Complex with A Distorted Octahedral Geometry. *Dalton Transactions*, **45**, 9279-9284. <https://doi.org/10.1039/C6DT00979D>
- [29] Hu, Z.B., Jing, Z.Y., Li, M.M., Yin, L., Gao, Y.-D., Yu, F., *et al.* (2018) Important Role of Intermolecular Interaction

- in Cobalt(II) Single-Ion Magnet from Single Slow Relaxation to Double Slow Relaxation. *Inorganic Chemistry*, **57**, 10761-10767. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01389>
- [30] Zhang, J., Li, J., Yang, L., Yuan, C., Zhang, Y.-Q. and Song, Y. (2018) Magnetic Anisotropy from Trigonal Prismatic to Trigonal Antiprismatic Co(II) Complexes: Experimental Observation and Theoretical Prediction. *Inorganic Chemistry*, **57**, 3903-3912. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00055>
- [31] Huang, X.C., Zhou, C., Shao, D. and Wang, X.-Y. (2014) Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in Cobalt(II) Compounds with Pentagonal Bipyramid Geometry. *Inorganic Chemistry*, **53**, 12671-12673. <https://doi.org/10.1021/ic502006s>
- [32] Shao, D., Zhang, S.L., Shi, L., Zhang, Y.-Q. and Wang, X.-Y. (2016) Probing the Effect of Axial Ligands on Easy-Plane Anisotropy of Pentagonal-Bipyramidal Cobalt(II) Single-Ion Magnets. *Inorganic Chemistry*, **55**, 10859-10869. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00854>
- [33] Yi, G.J., Cui, H.H., Zhang, C.Y., Zhao, W., Chen, L., Zhang, Y.-Q., *et al.* (2020) Accapped Trigonal Prismatic Cobalt(II) Complex As a Structural Archetype for Single-Ion Magnets. *Dalton Transactions*, **49**, 2063-2067. <https://doi.org/10.1039/C9DT04881B>
- [34] Yi, G.J., Zhang, C.Y., Zhao, W., Cui, H., Chen, L., Wang, Z., *et al.* (2020) Structure, Magnetic Anisotropy and Relaxation Behavior of Seven-Coordinate Co(II) Single-Ion Magnets Perturbed by Counter-Anions. *Dalton Transactions*, **49**, 7620-7627. <https://doi.org/10.1039/D0DT01232G>
- [35] Chen, L., Wang, J., Wei, J.M., Wernsdorfer, W., Chen, X.-T., Zhang, Y.-Q., *et al.* (2014) Slow Magnetic Relaxation in a Mononuclear Eight-Coordinate Cobalt(II) Complex. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 12213-12216. <https://doi.org/10.1021/ja5051605>
- [36] Jin, X.X., Chen, X.X., Xiang, J., Chen, Y.-Z., Jia, L.-H., Wang, B.-W., *et al.* (2018) Slow Magnetic Relaxation in a Series of Mononuclear 8-Coordinate Fe(II) and Co(II) Complexes. *Inorganic Chemistry*, **57**, 3761-3774. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03071>