轴向卤离子配位调控金属冠醚铽(III)配合物的慢磁弛豫行为

万瑞辰[†] 伍思国[†] 刘俊良 贾建华*

黄国璋 李泉文 童明良*

(中山大学化学学院 生物无机与合成化学教育部重点实验室 广州 510275)

摘要 以金属冠醚[15-MC_{Ni(II)}-5]和卤素离子分别作为 Tb(III)在赤道平面和轴向上的配体,成功地组装了三例混合过渡金属-稀土配合物{TbNi₅X₂} (X=F, Cl, Br), 其中 TbNi₅F₂为首例双氟端基配位的稀土配合物. X射线单晶衍射分析结果表明,配合物中 Tb(III)离子采用具有高轴次对称性的五角双锥(*D*_{5h})配位方式,表明利用金属冠醚策略可以定向构筑含五角双锥稀土基元的混合过渡金属-稀土配合物. 交流磁化率的测试结果表明, Tb(III)轴向的电荷分布对配合物的慢磁弛豫行为有着重要的影响. 依次削弱轴向配体 X⁻的电负性,在 1 kOe 外场下{TbNi₅F₂}和{TbNi₅Cl₂}分别表现出场诱导的单分子磁体和弱的慢磁弛豫行为,而{TbNi₅Br₂}则由于快速的磁量子隧穿而不表现出慢的磁弛豫行为.

关键词 稀土; 铽离子; 金属冠醚; 慢磁弛豫; 单分子磁体

Modulation of Slow Magnetic Relaxation for Tb(III)-Metallacrown Complexes by Controlling Axial Halide Coordination

Wan, Rui-Chen[†] Wu, Si-Guo[†] Liu, Jun-Liang Jia, Jian-Hua*
Huang, Guo-Zhang Li, Quan-Wen Tong, Ming-Liang*

(Key Laboratory of Bioinorganic and Synthetic Chemistry of Ministry of Education, School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

Abstract Single-molecule magnets (SMMs), exhibiting magnetic bistability and slow magnetization relaxation, have fascinated scientific community for their promising applications in data storage and information processing. Great development has been achieved in lanthanide-based SMMs due to the unquenched orbital momentum and strong anisotropy of lanthanide ions. According to the crystal-field theory, the magnetic anisotropy of lanthanide ions arises from crystal-field splitting. Appropriate arrangement of coordination environment of lanthanide ion (including the local symmetry as well as the charge distribution) is key to design high-performance SMMs. However, it still remains a huge challenge to generate lanthanide-containing compounds with certain coordination environment. Taking advantage of metallacrown (MC) approach, herein a series of 3d-4f complexes {TbNi₅X₂} (X=F, Cl, Br) were successfully isolated via solvothermal reactions. To obtain these complexes, a mixture of stoichiometric metal salt and quinaldichydroxamic acid with excess of pyridine derivative was dissolved in methanol and then heated at 75 °C for 2 d. X-ray single-crystal diffraction analysis indicated that the Tb(III) site equatorially coordinates with [15-MC_{Ni(II)}-5], whilst is axially capped by halide ions. As a result, the lanthanide ion possesses high axiality with a pentagonal bipyramid geometry (*D*_{5h}). Alternative current magnetic susceptibility data revealed that the electrostatic interactions between f-electrons and ligand electrons play an important role in modulating the magnetic relaxation dynamics. Maximizing the axial charge density in {TbNi₅F₂} where the [F-Ln-F]⁺ moiety is firstly reported in lanthanide chemistry, the oblate Tb(III) is placed in a judicious crystal field. The out-of-phase signal of {TbNi₅F₂} shows obvious temperature and frequency dependence under 1 kOe applied dc field. Additionally, the slow magnetization relaxation of {TbNi₅F₂} can be fitted by the power law or Arrhenius plot with reversal barrier of 19.0 K. By lowering the electrostatic interactions of axial ligation, the out-of-phase signal significantly weakens in {TbNi₅Cl₂} and even vanishes in {TbNi₅Br₂}. The decline of magnetic anisotropy in {TbNi₅Cl₂} and {TbNi₅Br₂} accelerates the fast quantum tunneling of magnetization. The results demonstrate for the first time that the Off/Part/On slow magnetization relaxation can be modulated via the improvement of electronegativity of axial ligands.

Keywords lanthanide; Tb(III) ion; metallacrown; slow magnetic relaxation; single-molecule magnets

* E-mail: jiajh3@mail.sysu.edu.cn, tongml@mail.sysu.edu.cn

[†] These authors contributed equally to this work.

Received March 19, 2020; published April 20, 2020.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21771198, 21620102002), the Natural Science Foundation of Guangdong Province (No. 2017A030313059), the Science and Technology Plan of Guangzhou (No. 201806010192) and the Fundamental Research Funds for Central Universities (No. 19lgys31)

项目受国家自然科学基金(Nos. 21771198, 21620102002)、广东省自然科学基金(No. 2017A030313059)、广州市科技计划项目珠江科技新星专题(No. 201806010192)和高校基本科研业务费(No. 19lgys31)资助。

1 引言

二十多年前, Sessoli 等^[1,2]发现, 单分子磁体在“阻塞温度”下表现出磁滞回线和慢磁弛豫行为, 分子被磁化后其磁矩处于“自旋向上”或“自旋向下”状态, 需要翻越一个势能壁垒(即翻转能垒 U_{eff})才能恢复到热平衡状态. 单分子磁体的磁双稳态类似于信息存储位元的 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$, 在超高密度信息存储方面有潜在的应用前景. 阻塞温度(T_B)一般认为是磁滞回线的最高开口温度, 或被定义为弛豫时间达到 100 s 时的温度, 其数值越高越有利于磁体所存储信息的稳定性以及在该工作温度下的可操作性^[3-6]. 与传统的块材磁体不同, 单分子磁体表现出超顺磁性, 其慢磁弛豫行为经由自旋-晶格弛豫机制和磁量子隧穿效应(QTM)实现, 阻塞温度和翻转能垒取决于分子的磁各向异性.

磁各向异性是设计高性能单分子磁体的关键要素, 增强磁各向异性、减小量子隧穿有助于提升磁双稳态的工作温区. 稀土离子具有较大的磁矩和磁各向异性, 使稀土单分子磁体成为近年来分子磁性领域的研究热点^[7-15]. 但一方面由于具有较大的离子半径, 稀土离子普遍青睐 8~9 配位, 其配体场的电荷分布大多近似球形, 为稀土离子磁各向异性的调控造成困难^[16]. 另一方面, 稀土离子的磁各向异性主要源于 4f 电子与配位原子的静电作用所引起的晶体场裂分. 因此, 为实现稀土离子磁各向异性的最大化, 需要尽可能地降低 4f 电子 m_J 基态与配体电荷的静电互斥作用. 2011 年 Long 等^[17]根据“点电荷静电模型”以及 Sievers 的 4f 电子电荷密度分布形状——扁圆或扁长形, 提出了针对稀土单离子磁体的电荷密度匹配策略. 对前者而言, 比如 Tb(III)、Dy(III)、Ho(III)离子, 当配体电荷集中分布在轴向位置时有利于获得较大的磁各向异性. 2013 年, 我们^[18]提出并实践了有效调控稀土单分子磁体的翻转能垒和阻塞温度等性能的对称性策略, 报道了首例具有五角双锥配位几何的 $\{\text{DyZn}_2\}$ 单分子磁体. 在该化合物中, 轴向配位的酚羟基氧为 Dy(III)提供了强的单轴磁各向异性. 另外, Dy(III)采用压扁的五角双锥配位构型, 减弱了晶体场中横向组分的贡献, 翻转能垒和阻塞温度分别达到 305 cm^{-1} 和 11 K. 当配位的甲醇分子脱去后形成了赝 O_h 对称性的 $\{\text{DyZn}_2\}_{O_h}$, 此时由于较大的横向晶体场导致严重的磁量子隧穿, 单分子磁体的性能大幅下降. 基于对称性策略, 我们陆续获得了多例单分子磁体性能优异、热稳定性高的稀土配合物^[19-22], 如 $[\text{Dy}(\text{bbpen})\text{X}]$ (X 为配位的卤素离子)和 $[\text{Dy}(\text{OP}^R)_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ (OP^R 为氧化膦配体)^[23,24]. 它们的翻转能垒和阻塞温度分别突破 712 cm^{-1} 和 20 K. 这种策略对较为少见的 Ho(III)单分子磁体也奏效, 比如 $[\text{Ho}(\text{OP}^R)_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ 的翻转能垒高达 237 cm^{-1} ^[25]. 由此可见, 不管是理论预测上还是在实例中, 电荷分布的对称性控制是设计和合成高性能稀土单分子磁体的有效手段.

众所周知, 以 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 为结构单元的常见冠醚分子具有规整的空穴结构, 可以选择性识别半径合适的阳离子并赋予其某种局部对称性. 但是, 此类配体缺乏刚性, 在与金属离子配位后容易发生不同程度的扭曲变形, 因此金属中心的配位几何通常难以保持理想的对称性^[26,27]. 为解决这一难题, 我们想到了刚性更强的金属冠醚化合物(MC), 巧妙地将金属冠醚特定的对称性“精准传递”给中心的稀土离子, 成功获得了多例高稳定性稀土单分子磁体, 比如 $\text{Yb}[12\text{-MC-4}]_{\text{D}_{4d}}$ ^[28]以及 $\text{Ln}[15\text{-MC-6}]_{\text{D}_{6h}}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Nd}$)^[29]. 由此看来, 金属冠醚不仅适用于受关注最多的 Dy(III)-单分子磁体, 还能被用来构筑部分轻稀土 Ce(III)或重稀土 Yb(III)单分子磁体.

为了进一步拓展金属冠醚在设计合成稀土单分子磁体中的应用, 本工作以 4f 电子电荷密度呈扁圆形的 Tb(III)与金属冠醚 $[15\text{-MC}_{\text{Ni(II)}}\text{-5}]$ 单元以及吡啶类辅助配体组装得到了三例混合过渡金属-稀土配合物 $[\text{TbNi}_5\text{F}_2(\text{quinha})_5(3\text{-chloropyridine})_{10}](\text{ClO}_4)_{0.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $[\text{TbNi}_5\text{Cl}_2(\text{quinha})_5(\text{pyridine})_{10}](\text{BPh}_4)\cdot 2\text{MeOH}\cdot \text{pyridine}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{TbNi}_5\text{Br}_2(\text{quinha})_5(3\text{-bromopyridine})_{10}]\text{Br}\cdot 2\text{MeOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ [$\text{H}_2\text{quinha}=\text{quinaldichydroxamic acid}$ (喹啉羟肟酸)]^[28]. 三个配合物的内界组成与结构类似, 统一以 $\{\text{TbNi}_5\text{X}_2\}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)表示. 在这些化合物中, Tb(III)离子被封装在金属冠醚环的中心而具有五次旋转轴. 本工作报道了首例双氟端基配位的稀土配合物, 并尝试通过改变轴向配位的卤素离子配体 X^- 以调节 Tb(III)的单轴磁各向异性, 进而调控配合物的慢磁弛豫行为.

2 结果与讨论

2.1 配体配位模式

配合物中主要采用的有机配体为喹啉羟肟酸, 它与金属的配位模式如图 1a 所示. 喹啉羟肟酸在碱性条件去质子化后与 Ni(II)离子形成金属冠醚 $[15\text{-MC}_{\text{Ni(II)}}\text{-5}]$ (图 1b), 吡啶类辅助配体位于 Ni(II)离子的上下方 (以 TbNi_5F_2 为例, 图 2b). Tb(III)离子位于金属冠醚赤道面中心并与赤道面的五个氧原子配位, 两个卤素离子从上下轴向的位置与 Tb(III)离子配位 (图 1c).

图 1 配体与金属离子的配位模式

Figure 1 Coordination mode of ligands with metal atoms

2.2 晶体结构

X 射线单晶衍射分析结果表明, 三个配合物 $\{\text{TbNi}_5\text{X}_2\}$ 均结晶于三斜晶系 $P-1$ 空间群 (表 S1). 晶胞中每个最小不对称单元包含一个 Tb(III)离子, 两个轴向配位的 X^- 离子, 以及由五个 Ni(II)离子、五个去质子化的

喹啉羧酸和十个吡啶类分子形成的金属冠醚 [15-MC_{Ni(II)}-5] (以 TbNi₅F₂ 为例, 图 2a~2c). 喹啉羧酸上的两个 N 原子和两个 O 原子分别螯合一个 Ni(II) 原子, 形成 Ni—N—O 结构单元. 五个 Ni—N—O 首尾相连形成近似平面的金属冠醚 [15-MC_{Ni(II)}-5]. Tb(III) 处于该金属冠醚中心, 分别与五个羧基 O 原子和两个卤素离子在赤道平面和轴向位置配位, 形成了五角双锥配位几何构型. 金属冠醚平面两侧各有五个吡啶类辅助配体通过 N 原子与 Ni(II) 离子配位, 所有 Ni(II) 采用 [N₄O₂]⁻ 的八面体配位模式, 有利于增强金属冠醚的稳定性. 此外, 由吡啶类配体构成的空腔还能限制 X⁻ 离子与 Tb(III) 离子的线性配位角度, 进而影响 Tb(III) 离子的配位环境.

图 2 TbNi₅F₂ 的晶体结构(a~c)和 Tb(III) 离子的配位多面体(d: TbNi₅F₂; e: TbNi₅Cl₂; f: TbNi₅Br₂)

Part of ligands and all H atoms are omitted for clarity

表 S2 列出了 {TbO₅X₂} 多面体的部分键长键角数据. 赤道面的 Tb—O 键长范围在 0.2452(3)~0.2472(3) nm (TbO₅F₂)、0.2420(3)~0.2443(3) nm (TbO₅Cl₂) 和 0.2429(6)~0.2461(6) nm (TbO₅Br₂), O—Tb—O 的键角范围分别为 71.76(10)°~72.59(11)° (TbO₅F₂)、71.69(8)°~72.30(9)° (TbO₅Cl₂) 和 71.5(2)°~72.7(2)° (TbO₅Br₂). 轴向 X⁻ 离子与 Tb(III) 离子近似线形配位, X—Tb—X 的键角为 178.91(12)° (TbO₅F₂)、176.66(3)° (TbO₅Cl₂) 和 172.20(6)° (TbO₅Br₂), 非常接近理想的线性配位键角 180°, 与具有类似结构的 Dy(III)-和 Ho(III)-单分子磁体的轴向 O—Ln—O 角度(175.79°, 179.04°, 177.9°)接近^[23-25]. 从上述数据可以看出, 七配位的 {TbO₅X₂} 多面体很接近五角双锥构型, 利用 Shape 软件对其构型进行模拟(表 S3, CShM (the continuous shape measures) 的数值越小表明 Tb(III) 离子的配位环境越接近该几何构型). 计算结果表明, 三个配合物中 Tb(III) 离子的配位几何构型均为赝 D_{5h} 对称性的五角双锥构型, 其中 TbNi₅Cl₂ 最接近 D_{5h} 对称性. 值得注意的是, 由于 F⁻ 离子的电负性高, TbNi₅F₂ 的 F⁻ 离子在与 Tb(III) 离子配位的同时, 还与晶格中的水分子作用, 形成相对稳定的氢键(F...O=0.2719 nm, 图 S4).

图 3 变温直流摩尔磁化率曲线和不同温度下变场磁化强度曲线

Figure 3 Temperature dependent direct-current (DC) molar magnetic susceptibilities ($\chi_M T$ vs. T)

(a) TbNi₅F₂, (b) TbNi₅Cl₂, (c) TbNi₅Br₂. Inset is the field dependent magnetization (M vs. H) at 2, 3 and 5 K

2.3 磁学性质

首先在 1 kOe 外加磁场下对配合物进行变温直流磁化率测试(图 3). 室温下的 $\chi_M T$ 值分别为 17.69 (TbNi₅F₂), 17.32 (TbNi₅Cl₂), 17.20 (TbNi₅Br₂) cm³·K·mol⁻¹, 接近一个自由 Tb(III) 离子(⁷F₆, $g=3/2$, $\chi_M T$ 高温极限值为 11.82 cm³·K·mol⁻¹)和五个纯自旋 Ni(II) 离子(对单个 Ni(II) 离子来说, $S=1$, {Ni₅} 的 $\chi_M T$ 高温极限值为 5 cm³·K·mol⁻¹)的理论值之和 16.82 cm³·K·mol⁻¹^[19,30]. 随着温度的降低, $\chi_M T$ 值缓慢降低, 当温度达到 2 K 时, 它们的 $\chi_M T$ 值分别为 9.86, 6.84, 6.96 cm³·K·mol⁻¹. 这与最近报道的类似化合物 {EuCu₅} 中五个 Cu(II) 之间存在反铁磁相互作用

相一致^[31], {TbNi₅X₂}的Ni₅环也存在强的Ni···Ni反铁磁相互作用. 从以上分析得出, 造成 $\chi_M T$ 值随温度降低而减少的主要因素包括{Ni₅}环存在较强的反铁磁相互作用和 Stark 亚能级激发态上分子的热布居减少. 图3内插图化合物在2, 3和5 K的等温磁化强度数据. 在0~7 T外加磁场下, 磁化强度随磁场强度的增大而上升. 当到达最大磁场7 T时, 磁化强度分别上升到6.12 (TbNi₅F₂), 6.28 (TbNi₅Cl₂), 6.13 (TbNi₅Br₂) N β , 从增长趋势可见均未达到磁饱和状态, 表明配合物分子内存在强的磁各向异性以及反铁磁相互作用.

在动态磁行为方面, 首先以 TbNi₅Cl₂ 为研究对象. 在无外加直流磁场下对其进行交流磁化率测试, 收集不同频率下温度范围从2~8 K的摩尔交流磁化率实部(χ'_M)和虚部(χ''_M)数据. χ'_M 值随着温度的降低而逐渐增大, 但即使频率提高近10倍时其数值也基本不变, 没有表现出频率依赖性(图S5). 而 χ''_M 值随着温度的降低并没有响应, 就算频率升高到999 Hz, 其数值也没有明显的变化. 究其原因, 主要是存在严重的磁量子隧穿效应. 据我们所知, 隧穿速率与磁场的平方呈负相关, 一定强度的直流磁场能有效地抑制磁量子隧穿行为. 因此, 将外加直流磁场升高到1 kOe再次收集交流磁化率数据如图4a所示. 可以看出, 在温度低于4 K时, χ'_M 曲线数值开始增大并伴随较为明显的频率依赖性, 表明在1 kOe直流场下 TbNi₅Cl₂ 具有慢磁弛豫行为.

从 TbNi₅Cl₂ 的晶体结构数据可以看出, 赤道面的 Tb—O 键长均比轴向的 Tb—Cl 键长短得多(差值>0.02 nm). 根据 Long 等^[17]的推论, 这样的晶体场环境与 Tb(III)离子扁圆形的电子电荷密度分布形状并不匹配. 本课题组近期在 D_{5h} 对称性控制方面的成果也表明, 轴向键长越短越有利于抑制量子隧穿效应. 对于扁圆形的 Tb(III)离子来说, 尽可能缩短轴向的 Tb—X 键长, 使轴向电荷分布向 Tb(III)离子靠近. 因此, 保持原有金属冠醚[15-MC_{Ni(II)}-5]不变, 将轴向配位的 Cl⁻离子换成半径更小的 F⁻离子, 得到了类似物 TbNi₅F₂. 它的轴向 Tb—F 平均键长为 0.2152(3) nm, 与 TbNi₅Cl₂ 的平均值 0.2676(1) nm 相比足足缩短了 0.05 nm(表S2).

TbNi₅F₂ 的交流磁化率测试结果表明, 在无外加直流磁场下交流磁化率虚部信号 χ''_M 曲线就已表现出频率依赖性(图4b). 但在所测温度范围内 TbNi₅F₂的 χ''_M 曲线没有出现峰值, 主要归因于此温度范围分子内存在较强的量子隧穿效应. 同样对其交流磁化率的测试施加 1 kOe 的外加直流场, 所得到的变温磁化率曲线在 5 K 左右出现峰值, 并随着频率的降低向低温区移动(图 5a). 等温磁化率的 χ''_M 曲线表明 TbNi₅F₂ 具有频率依赖性, 温度为 2 K 时 χ''_M 曲线在频率略低于 10 Hz 的位置出现峰值(图 5b). 随着温度的升高, 峰位逐渐向高频区移动, 当温度高于 7 K 时, χ''_M 峰值超出仪器的交流频率测试上限(1000 Hz). TbNi₅F₂ 的交流磁化率曲线具有明显的频

图4 在1 kOe 直流场下 TbNi₅Cl₂ (a)和零外加场下 TbNi₅F₂ (b)的变温交流摩尔磁化率曲线

Figure 4 Temperature-dependent alternating-current (AC) molar magnetic susceptibilities of TbNi₅Cl₂ (a) under 1 kOe DC field and TbNi₅F₂ (b) in zero DC field.

率依赖性且在2~7 K温区出现峰值, 表明在1 kOe 外场下 TbNi₅F₂ 是一例典型的单分子磁体.

将2~7 K、1 kOe 直流场下 TbNi₅F₂ 的交流磁化率虚部信号(χ''_M)对实部信号(χ'_M)作图, 根据广义德拜公式拟合得到的 Cole-Cole 曲线如图 5c 所示^[32]. 当温度低于 4.0 K 后等温磁化率的 χ''_M 峰较宽且 Cole-Cole 曲线越发偏离半圆形, 弛豫时间的分布系数 α 值也随之增大, 表明 TbNi₅F₂ 可能具有较宽的弛豫时间分布以及多种共存的磁弛豫路径. 结合分子的晶体结构只有一个 Tb(III)离子和{Ni₅}环, 考虑到低温时反铁磁{Ni₅}环对磁化率的贡献很小, 推测弛豫过程主要来自中心的 Tb(III)的单离子各向异性以及分子内可能存在的 3d-4f 磁交换作用. 此外, 分子间最近的 Tb···Tb 距离大于 1.2560 nm (TbNi₅F₂: 1.4045 nm; TbNi₅Cl₂: 1.2560 nm; TbNi₅Br₂: 1.4110 nm), 因此分子间 Tb(III)离子之间的偶极-偶极相互作用不大.

为了深入探究 TbNi₅F₂ 的磁弛豫行为, 根据广义德拜模型从等温磁化率数据提取出与温度有关的自旋-晶格弛豫时间 τ , 进一步分析 τ 与 T 的变化关系. 它们的关系可以表示为:

$$\tau^{-1} = AH^4T + B_1/(1 + B_2H^2) + CT^n + \tau_0^{-1}\exp(-U_{\text{eff}}/k_B T)$$

图5 在 1 kOe 直流场下 TbNi_5F_2 的变温(a)和变频(b)交流摩尔磁化率以及 Cole-Cole 曲线图(c)

Figure 5 Temperature-dependent (a) and frequency-dependent (b) AC molar magnetic susceptibilities under 1 kOe DC field and Cole-Cole plots at 2~7 K (c) of TbNi_5F_2 . Solid lines were fitted using a generalized Debye model

等式右边表示四项不同的弛豫过程, 分别为直接(direct)过程、磁量子隧穿过程、拉曼(Raman)过程和奥巴赫(Orbach)过程, 其中 A 、 B_1 、 B_2 和 C 均为化合物的内禀系数, H 为磁场强度, k_B 为玻尔兹曼常数。

从 τ 对 T 的双对数坐标图(图 6 左)看出, 2~6 K 温区内 τ 与 T 的变化关系比较符合 $\tau \propto T^{-n}$, 即按拉曼过程拟合得到 $n=4.6(2)$ 。理想情况下, 对非克喇末离子来说, $n=7$; 对克喇末离子来说, $n=9$, 但考虑到实际例子的声子谱偏离德拜模型, 因此 n 值在 1~6 范围内都是合理

的^[33]。另外, 利用阿伦尼乌斯公式(Arrhenius law)对 2.8~6.0 K 的数据进行拟合(图 6 右), 得到单分子磁体 TbNi_5F_2 的“表观能垒”为 19.0(4) K, 指前因子 $\tau_0 = 8.8(9) \times 10^{-6}$ s。值得注意的是, 对包含不同弛豫过程的全程拟合可能导致过度参数化, 拟合结果难以让人信服, 常常需要结合第一性原理的计算结果。因此, 我们这里没有对该复杂体系的实际弛豫过程做进一步的归属和深入研究。

图6 TbNi_5F_2 的弛豫时间 τ 与温度 T (左图)和 $\ln(\tau/s) \cdot T^{-1}$ (右图)曲线图 (红线分别对应于幂次公式和阿伦尼乌斯公式拟合)

Figure 6 Plot of the relaxation time τ vs. T (left) and $\ln(\tau/s) \cdot T^{-1}$ (right) for TbNi_5F_2 (the red solid lines are the best fits using the power law and the Arrhenius law, respectively)

从 TbNi_5Cl_2 到 TbNi_5F_2 , 轴向配位的卤素离子从 Cl^- 到 F^- 的改变缩短了 $\text{Tb}-\text{X}$ 键长, 最终影响了整个分子的慢磁弛豫行为, 即在同样的外场下动态磁行为从较快的磁弛豫转变为较慢的单分子磁体。反向考虑, 如果将轴向配位的卤素离子换成半径更大的 Br^- 离子, 结果又会如何? 按照这个思路, 我们得到了轴向为 Br^- 离子配位的 TbNi_5Br_2 。它的赤道面 $\text{Tb}-\text{O}$ 平均键长为 0.2442(6) nm, 与 TbNi_5F_2 (0.2462(3) nm) 和 TbNi_5Cl_2 (0.2436(6) nm) 的相差不大。但轴向 $\text{Tb}-\text{Br}$ 平均键长增加到约 0.2825(2) nm, 比 $\text{Tb}-\text{Cl}$ 键长更长, 更是远超 $\text{Tb}-\text{F}$ 键长(图 7)。因此, 虽然 TbNi_5Br_2 同样具有五角双锥构型, 但配体的电荷更多地分布于 Tb(III) 的赤道平面, 进一步削弱了 Tb(III) 的磁各向异性, 由此推测 TbNi_5Br_2 的磁弛豫速率比 TbNi_5Cl_2 还要快。

图7 中心 Tb(III) 离子的配位环境

Figure 7 Coordination environment of the Tb(III) ions (a) TbNi_5F_2 ; (b) TbNi_5Cl_2 ; (c) TbNi_5Br_2

正如我们所料, 就算外加 1 kOe 的直流磁场, TbNi_5Br_2 的交流磁化率曲线都没表现出频率依赖性(图 8). 而且在 2~8 K 温区内 χ''_{M} 值基本没有响应. 因此, 对 TbNi_5Br_2 而言无论是否外加磁场, 都可认为它没有表现出慢磁弛豫行为.

图 8 在 1 kOe 直流外场下 TbNi_5Br_2 的变温交流摩尔磁化率曲线
Figure 8 Temperature-dependent AC molar magnetic susceptibilities of TbNi_5Br_2 under 1 kOe DC field

其实, 对 D_{5h} 对称性来说, 轴向 X—Tb—X 键角的贡献也不能忽视. 与 Cl—Tb—Cl 键角 $176.66(3)^\circ$ 相比, F—Tb—F 键角 $178.91(12)^\circ$ 更接近线性 180° , 而 Br—Tb—Br 的键角 $172.22(6)^\circ$ 偏离线性最大(图 7). 换句话说, TbNi_5F_2 中稀土离子的配位几何更接近理想的双锥构型, 所以更适合扁圆形的 Tb(III) 离子.

3 结论

基于金属冠醚[15-MC Ni(III)-5], 报道了三例混合过渡金属—稀土配合物 $\{\text{TbNi}_5\text{X}_2\}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). 中心 Tb(III) 离子均采取赝 D_{5h} 对称性的五角双锥配位几何构型, 两个卤素离子 X^- 占据上下轴向位置, 形成罕见的线形 $\{\text{X—Tb—X}\}$ 基元. 动态磁学分析表明 TbNi_5Cl_2 具有慢磁弛豫行为. 以它为参考, 当轴向配位半径更小的 F^- 离子时, TbNi_5F_2 表现出单分子磁体行为; 反之, 轴向配位半径更大的 Br^- 离子时, 慢磁弛豫行为消失. 原因是 Tb(III) 离子的 4f 电子云呈扁圆形分布, 轴向电荷分布越靠近 Tb(III) , 越有利于提高稀土离子的磁各向异性. 因此, 对具有 D_{5h} 对称性的 $\{\text{TbNi}_5\text{X}_2\}$ 来说, 可以通过引入电负性不同的卤素离子调节稀土离子的轴向电荷分布, 从而实现调控分子动态磁行为的目的. 我们推测, 含其它稀土离子(如 Dy(III) 、 Ho(III) 等)的线形 $\{\text{F—Ln—F}\}$ 基元体系将会具有新奇的磁弛豫行为, 进一步的研究正在进行中.

4 实验部分

4.1 仪器和试剂

本实验所用药品和试剂均为市售分析纯级别, 如无特殊说明均未经预处理直接使用. 喹啉羧酸配体的合

成参考文献[29]报道的方法. 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)采用溴化钾压片的方法在 Bruker EQUINOX 55 型红外光谱仪测量, 测试范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$. 化合物 C, H, N 的元素分析(EA)数据采用 Elemental Vario-EL Cube 元素分析仪测量. 磁性测试样品取自实验合成的晶体样品, 采用 Quantum Design MPMS3 磁学测量系统测试. 直流磁化率的测试温度为 2~300 K, 磁场强度为 0~7 T; 交流磁化率测试的振荡磁场强度为 5 Oe, 直流磁场强度为 1 kOe. 测试过程中使用凡士林包裹预处理后的样品, 防止晶体在磁场下发生转动, 磁学数据均已进行抗磁校正.

4.2 配合物的合成

4.2.1 $[\text{TbNi}_5\text{F}_2(\text{quinha})_5(3\text{-chloropyridine})_{10}](\text{ClO}_4)_{0.5}\cdot\text{Cl}_{0.5}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (TbNi_5F_2) 的合成

将六水合氯化铽(0.02 mmol)、六水合高氯酸镍(0.10 mmol)及喹啉羧酸(0.10 mmol)加入到 25 mL 特氟龙内衬的不锈钢反应釜中, 再加入 8 mL 无水甲醇和 1 mL 3-氯吡啶. 待溶液搅拌溶解后, 加入氟化铵(0.10 mmol)和三乙胺(0.20 mmol), 黄绿色混合溶液马上变成深红色. 将反应釜置于 75°C 恒温烘箱中 48 h, 冷却至室温后得 12 mg 红色块状晶体(21.4%). IR (KBr) ν : 3358, 3066, 1673, 1602, 1583, 1541, 1510, 1464, 1417, 1367, 1338, 1304, 1213, 1182, 1093 (ClO_4^-), 1049, 974, 941, 847, 802, 764, 737, 694, 636, 617, 545, 519, 496 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{100}\text{H}_{90}\text{N}_{20}\text{F}_2\text{Cl}_{11}\text{Ni}_5\text{TbO}_{22}$: C 42.83, H 3.23, N 9.99; found: C 42.57, H 3.12, N 10.25.

4.2.2 $[\text{TbNi}_5\text{Cl}_2(\text{quinha})_5(\text{pyridine})_{10}](\text{BPh}_4)\cdot 2\text{MeOH}\cdot\text{pyridine}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (TbNi_5Cl_2) 的合成

将六水合氯化铽(0.02 mmol)、六水合高氯酸镍(0.10 mmol)及喹啉羧酸(0.10 mmol)加入到 25 mL 特氟龙内衬的不锈钢反应釜中, 再加入 8 mL 无水甲醇和 1 mL 吡啶. 待溶液混合均匀后, 依次加入四苯硼钠(0.02 mmol)和三乙胺(0.20 mmol). 将反应釜置于 75°C 恒温烘箱中 48 h, 冷却至室温后得 18 mg 红色块状晶体(32.2%). IR (KBr) ν : 3388, 3064, 1693, 1587, 1545, 1510, 1485, 1443, 1369, 1338, 1302, 1215, 1182, 1149, 1117, 1045, 974, 939, 847, 758, 700, 640, 617, 546, 521, 494 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{131}\text{H}_{123}\text{BN}_{21}\text{Cl}_2\text{Ni}_5\text{TbO}_{17}$: C 56.24, H 4.43, N 10.51; found: C 55.86, H 4.14, N 10.62.

4.2.3 $[\text{TbNi}_5\text{Br}_2(\text{quinha})_5(3\text{-bromopyridine})_{10}]\text{Br}\cdot 2\text{MeOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (TbNi_5Br_2) 的合成

将溴化铽(0.04 mmol)、溴化镍(0.20 mmol)及喹啉羧酸(0.20 mmol)加入到 25 mL 特氟龙内衬的不锈钢反应釜中, 再依次加入 2 mL 无水甲醇、1 mL 3-溴吡啶和三乙胺(0.40 mmol). 将反应釜置于 75°C 恒温烘箱中 48 h, 冷却至室温后得 20 mg 红色条状晶体(15.2%). IR (KBr) ν : 3373, 3062, 1603, 1585, 1543, 1510, 1464, 1416, 1367, 1340, 1313, 1260, 1213, 1182, 1117, 1092, 1045,

1024, 974, 939, 847, 795, 762, 694, 633, 615, 546, 519, 494 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{102}\text{H}_{80}\text{N}_{20}\text{Ni}_5\text{Br}_{13}\text{TbO}_{13}$: C 37.29, H 2.45, N 8.53; found: C 37.63, H 2.49, N 8.47.

4.3 单晶结构测定

配合物的单晶结构采用 Bruker D8 QUEST X 射线单晶衍射仪测试(Mo $\text{K}\alpha$ radiation, $\lambda=0.071073$ nm), 在 120 K 下收集衍射数据, 运用 SAINT 程序还原数据和 SADABS 程序进行经验吸收校正^[34,35]. 晶体结构解析和精修采用 SHELXT 和 Olex2 程序包处理^[36-38]. 三个化合物的 CCDC 号为 1945892~1945894.

由于晶格中部分辅助配体(3-氯吡啶和 3-溴吡啶)的卤素原子以及未配位水分子严重无序, 所以有些溶剂分子没有加氢. 剩余残余峰为无序的溶剂分子, 经过 SQUEEZE 程序处理^[39], 再参考 SHELX 晶体解析软件给出的非氢原子平均体积, 根据元素分析结果推测出残余峰对应的溶剂分子数目, 进一步确定化合物精确的分子式.

References

- [1] Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Nature* **1993**, *365*, 141.
- [2] Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Villain, J. *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, **2006**.
- [3] Meng, Y.-S.; Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Gao, S. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2381.
- [4] Ungur, L.; Lin, S.-Y.; Tang, J.; Chibotaru, L. F. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6894.
- [5] McClain, K. R.; Gould, C. A.; Chakarawet, K.; Teat, S. J.; Groshens, T. J.; Long, J. R.; Harvey, B. G. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 8492.
- [6] Gould, C. A.; McClain, K. R.; Yu, J. M.; Groshens, T. J.; Furche, F.; Harvey, B. G.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12967.
- [7] Goodwin, C. A.; Ortu, F.; Reta, D.; Chilton, N. F.; Mills, D. P. *Nature* **2017**, *548*, 439.
- [8] Guo, F. S.; Day, B. M.; Chen, Y. C.; Tong, M. L.; Mansikkamaki, A.; Layfield, R. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 11445.
- [9] Guo, F.-S.; Day, B. M.; Chen, Y.-C.; Tong, M.-L.; Mansikkamaki, A.; Layfield, R. A. *Science* **2018**, *362*, 1400.
- [10] Guo, P.-H.; Liao, X.-F.; Leng, J.-D.; Tong, M.-L. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 173. (郭鹏虎, 廖小芬, 冷际东, 童明良, 化学学报, **2013**, *71*, 173.)
- [11] Tian, H.-Q.; Zheng, L.-M. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 34. (田海权, 郑丽敏, 化学学报, **2020**, *78*, 34.)
- [12] Velkos, G.; Krylov, D. S.; Kirkpatrick, K.; Spree, L.; Dubrovin, V.; Bgchner, B.; Avdoshenko, S. M.; Bezmelnitsyn, V.; Davis, S.; Faust, P.; Duchamp, J.; Dorn, H. C.; Popov, A. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 5891.
- [13] Li, H.; Meng, X.; Wang, M.; Wang, Y.-X.; Shi, W.; Cheng, P. *Chin. J. Chem.* **2019**, *37*, 373.
- [14] Gou, X.-S.; Wang, M.-M.; Meng, Q.-Q.; Cheng, P. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2019**, *35*, 2013. (苟晓霜, 王梦梦, 孟茜茜, 程鹏, 无机化学学报, **2019**, *35*, 2013.)
- [15] Yan, H.; Li, Q.-W.; Liu, J.-L.; Jia, J.-H.; Tong, M.-L. *J. Chin. Soc. Rare Earths* **2016**, *34*, 726. (严华, 陈龔龔, 李泉文, 刘俊良, 贾建华, 童明良, 中国稀土学报, **2016**, *34*, 726.)
- [16] Liu, K.; Zhang, X.; Meng, X.; Shi, W.; Cheng, P.; Powell, A. K. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2423.
- [17] (a) Sievers, J. Z. *Phys. B: Condens. Matter* **1982**, *45*, 289. (b) Rinehart, J. D.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078.
- [18] Liu, J.-L.; Chen, Y.-C.; Zheng, Y.-Z.; Lin, W.-Q.; Ungur, L.; Wernsdorfer, W.; Chibotaru, L. F.; Tong, M.-L. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3310.
- [19] Liu, J.-L.; Chen, Y.-C.; Tong, M.-L. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2431.
- [20] Liu, J.-L.; Wu, J.-Y.; Chen, Y.-C.; Mereacre, V.; Powell, A. K.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Chen, X.-M.; Tong, M.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 12966.
- [21] Huang, G.-Z.; Ruan, Z.-Y.; Zheng, J.-Y.; Chen, Y.-C.; Wu, S.-G.; Liu, J.-L.; Tong, M.-L. *Sci. China, Chem.* **2020**, *63*, DOI: 10.1007/s11426-020-9746-x.
- [22] Huang, G.-Z.; Ruan, Z. Y.; Zheng, J. Y.; Wu, J. Y.; Chen, Y. C.; Li, Q. W.; Akhtar, M. N.; Liu, J. L.; Tong, M. L. *Sci. China, Chem.* **2018**, *61*, 1399.
- [23] Liu, J.; Chen, Y. C.; Liu, J. L.; Vieru, V.; Ungur, L.; Jia, J. H.; Chibotaru, L. F.; Lan, Y. H.; Wernsdorfer, W.; Gao, S.; Chen, X. M.; Tong, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5441.
- [24] Chen, Y. C.; Liu, J. L.; Ungur, L.; Liu, J.; Li, Q. W.; Wang, L. F.; Ni, Z. P.; Chibotaru, L. F.; Chen, X. M.; Tong, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2829.
- [25] Chen, Y.-C.; Liu, J.-L.; Wernsdorfer, W.; Liu, D.; Chibotaru, L. F.; Chen, X. M.; Tong, M. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 4996.
- [26] Mezei, G.; Zaleski, C. M.; Pecoraro, V. L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4933.
- [27] Happ, P.; Plenck, C.; Rentschler, E. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289*, 238.
- [28] Li, Q.-W.; Liu, J.-L.; Jia, J.-H.; Chen, Y.-C.; Liu, J.; Wang, L.-F.; Tong, M.-L. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10291.
- [29] Li, Q.-W.; Wan, R.-C.; Chen, Y.-C.; Liu, J.-L.; Wang, L.-F.; Jia, J.-H.; Chilton, N. F.; Tong, M.-L. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13365.
- [30] Carlin, R. L. Translated by Wan, C. D. *Magnetochemistry*, Nanjing University Press, Nanjing, **1990**. (Carlin, R. L., 磁化学, 万纯娣译, 南京大学出版社, 南京, **1990**.)
- [31] Wang, J.; Ruan, Z.-Y.; Li, Q.-W.; Chen, Y.-C.; Huang, G.-Z.; Liu, J.-L.; Reta, D.; Chilton, N. F.; Wang, Z.-X.; Tong, M.-L. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 1686.
- [32] Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341.
- [33] Liu, J.-L.; Yuan, K.; Leng, J.-D.; Ungur, L.; Wernsdorfer, W.; Guo, F.-S.; Chibotaru, L. F.; Tong, M.-L. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8538.
- [34] Bruker, SAINT, Version V8. 37A, Madison, **2015**.
- [35] Bruker, SADABS, Version 2014/5, Madison, **2014**.
- [36] Bruker, SHELXTL, Software Version 6. 12, Madison, **2001**.
- [37] Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112.
- [38] Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.
- [39] Spek, A. L. *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 9.

(Zhao, C.)