

多核过渡-稀土混合金属单分子磁体簇合物的研究进展

王会生,潘志权

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:过渡-稀土混合金属单分子磁体簇合物近几年已引起越来越多国内外科研人员的重视,原因在于磁各向异性较大的稀土离子引入到过渡金属簇合物中可提高单分子磁体的能垒及其阻塞温度。锰、铁、钴、镍、锌等金属盐与磁各向异性较大的稀土离子在适当配体存在下反应可制得相应的混合金属簇合物。通过文献调研发现,锰-稀土簇合物中至少有一个磁各向异性较大的三价锰离子,合成出的主要有环状八核、线形三核、铃形十三核等化合物;铁-稀土簇合物仅有少数被合成出来,可能由于其结晶比较困难且有微量的顺磁性铁离子夹杂在晶体中;钴-稀土簇合物中钴和稀土离子都有较大的磁各向异性,两种离子混合可进一步提高磁各向异性;此外,镍或锌与稀土形成的簇合物也有一些文献报道。该综述可为人们设计更高能垒的单分子磁体簇合物提供更加广阔的研究思路。

关键词:单分子磁体;过渡-稀土混合金属簇合物;阻塞温度

中图分类号:O646.8

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.12.010

0 引 言

单分子磁体最初是由意大利科学家 Gatteschi D 等人于 1993 年在研究 $[\text{Mn}_{12}]$ 化合物时发现的^[1-2]。人们在该领域主要进行两类化合物的研究:**a.** 单核或多核稀土金属(尤其是 Dy)簇合物;**b.** 不同核数的顺磁性过渡金属及过渡-稀土混合金属簇合物,截至目前,已发现数百种上述两类化合物具有单分子磁体性质。这两类分子具有单分子磁体性质都源于分子内存在能垒。第一类分子来源于部分稀土离子基态与第一或更高激发态的能级之间的能量差(能垒);第二类分子产生单分子磁体性质的原因在于分子内存在的大的基态自旋值(S)和负的磁各向异性参数(一般用零场分裂参数 D 表示)形成一定量的能垒,其大小为 $S^2|D|$ (S 为整数)或 $(S^2-1/4)|D|$ (S 为半整数)。当这两类分子在磁场下磁化后,然后降低温度到其阻塞温度(T_B)以下,由于能垒(或能量差)的存在,磁化的自旋向上的电子不能自由翻转至自旋向下的状态,从而使得磁性得以保持^[3]。总之,这两类分子如同一个个磁体,因此,人们称之为“单分子磁体”。需要指出的是,磁化后的电子自旋转向除了可通过跨越能垒实现外,还可通过“隧穿”实现,这便是量子隧道效应,是经典磁体所不具有的。由于

单分子磁体在高密度信息存储设备、量子计算机、自旋电子学器件等方面存在潜在应用,目前已引起国内外物理学家、化学家及材料科学家极大的兴趣^[4-5]。然而,单分子磁体的阻塞温度(或能垒)还相当低,限制了它的工业应用,为了提高能垒,人们进行了不同的探索。

3d-4f 混金属单分子磁体簇合物合成便是人们为提高其能垒而进行的一项探索,目前已引起越来越多的化学工作者的重视。设计这类分子主要源于纯 3d 簇合物分子要么基态自旋值较高,要么磁各向异性较高,而能垒相比最初发现的 $[\text{Mn}_{12}]$ 单分子磁体(~ 70 K)没有太大的提高(最高的 $[\text{Mn}_6]$ 达到 84 K 左右)^[6-8]。人们分析认为 3d 过渡金属在配体场中轨道发生淬灭,旋轨耦合较小。因此,如果向高自旋化合物中加入磁各向异性较大的稀土离子,可能会使这类化合物的能垒得到提高。下面对多核 Mn-Ln、Fe-Ln、Co-Ln、Ni-Ln 及 Zn-Ln 等混合金属簇合物单分子磁体进行综述,以期为人们更加合理设计这类分子提供研究思路。

1 Mn-Ln 混合金属簇合物研究进展

Mn-Ln 化合物是 3d-4f 混金属簇合物中研究较早、数目较多的一类,由于文献较多,这里仅举

收稿日期:2013-08-19

基金项目:国家自然科学基金(21201136);武汉工程大学科学研究基金(10122012)

作者简介:王会生(1980-),男,安徽临泉人,讲师,博士,硕士研究生导师。研究方向:分子磁体的结构与性能之间关系。

一些典型例子. 如德国科学家 Powell A K 合成了一个 $[\text{Mn}_{12}^{\text{III}} \text{Mn}_7^{\text{II}} (\mu_4\text{-O})_8 (\mu_3\text{-N}_3)_8 (\text{HL})_{12} (\text{MeCN})_6]$ 化合物(其中 H_3L 为 2,6-二羟甲基-4-甲苯,簇合物简写为 $[\text{Mn}_{19}]^{[9]}$, 该化合物的中心有一个 Mn^{II} 离子, 化合物基态自旋值达到 $83/2$, 然而由于分子的对称性较高而使得它的磁各向异性非常低, 接近于 0 K, 因而不具有单分子磁体性质. 该化合物磁各向异性低的原因在于化合物中 Mn^{III} 离子的 Jahn-Teller 效应产生的磁各向异性几乎完全抵消, 如果把化合物中心的 Mn^{II} 离子换成磁各向异性比较大的 Dy^{III} 离子, 则可使该化合物具有较大的基态自旋值和较大的磁各向异性. 可喜的是, 他们在 2009 年成功的把中心 Mn^{II} 换成 Dy^{III} 而得到化合物 $[\text{Mn}_{12}^{\text{III}} \text{Mn}_6^{\text{II}} \text{Dy}^{\text{III}} (\mu_4\text{-O})_8 (\mu_3\text{-Cl})_{6.5} (\mu_3\text{-N}_3)_{1.5} (\text{HL})_{12} (\text{MeOH})_6] \text{Cl}_3^{[10]}$, 磁化曲线研究表明新合成的化合物具有较强的磁各向异性, 交流磁化率和低温磁滞回线研究表明该化合物是一个单分子磁体.

此外, 一系列四核化合物 $[\text{Mn}_2 \text{Ln}_2 (\mu_4\text{-O}) (\text{piv})_2 (\text{hep})_4 (\text{NO}_3)_4]$ (其中 hepH 为 2-(2-羟甲基)吡啶; piv 为特戊酸阴离子; $\text{Ln} = \text{Y}^{\text{III}}, \text{Pr}^{\text{III}}, \text{Nd}^{\text{III}}, \text{Gd}^{\text{III}}, \text{Tb}^{\text{III}}, \text{Dy}^{\text{III}}, \text{Ho}^{\text{III}}, \text{Yb}^{\text{III}})^{[11]}$, 这些化合物中只有 Tb 、 Dy 、 Ho 具有单分子磁体性质, 说明重稀土离子是设计 3d-4f 单分子磁体较好的离子, 可能与重稀土离子基态与第一激发态或更高激发态的能级差比较大, 磁各向异性较强有关. 文献报道的 Mn 与 Ln 交替环状化合物 $[\text{Mn}_4 \text{Ln}_4]$, 双立方烷形 $[\text{Mn}_4 \text{Ln}_2]$, 铃形 $[\text{Mn}_{11} \text{Ln}_2]$, 低对称的 $[\text{Mn}_{12} \text{Ln}_6]$ 及线状三核 $[\text{Mn}_2 \text{Dy}]$ 化合物等类型的化合物也具有单分子磁体性质^[12-18]. 需要指出的是, 尽管大多数分子都是 Mn - Dy 混金属簇合物表现出较好的单分子磁体性质, 但也有少数化合物如上述的双立方烷形 $[\text{Mn}_4 \text{Ln}_2]$ 就是 Tb 的能垒比 Dy 的要高^[13]. 笔者认为, 这可能与 Mn 金属的 3d 轨道与 Ln 的 4f 轨道发生一定的磁耦合作用而使分子轨道能级发生变化有关.

2 Fe-Ln 混金属簇合物研究进展

Fe-Ln 混金属簇合物数量相对较少, 可能与化合物结晶相对困难、一些细小的 Fe^{3+} 氧化物夹杂在晶体中难以处理但又对化合物磁性测量会造成较大影响有关. 九核 Fe-Dy 锥形混金属化合物 $[\text{Fe}_6^{\text{III}} \text{Dy}_3^{\text{III}} (\mu_7\text{-C}_2\text{H}_2\text{O}_4) (\mu_4\text{-tea})_2 (\mu_3\text{-teaH})_4 (\text{N}_3)_8 \text{NO}_3]$ 是这类化合物中一个典型例子^[19]. 该化合物可看成两个 $[\text{Fe}_3]$ 三核单元与两个 Dy 单元交替连接成一个八元环, 另一个 Dy 单元连接在这

个八元环的一个面上而成一个帽. 磁性研究表明该化合物中 Fe-Dy 及 Fe-Fe 之间是铁磁性耦合的, 交流磁化率虚部峰值在 4~5 K 之间, 能垒约 65 K, 是目前 Fe-Ln 单分子磁体中能垒最高的化合物.

另一个六核 $[\text{Fe}_4 \text{Ln}_2]$ (Ln 为 Er 、 Lu) 与上一个化合物类似^[20], 也是一个环状化合物, 它是两个 $[\text{Fe}_2]$ 单元与两个 Ln^{3+} 单元交替形成的六元环. 文献仅报道 Er 和 Lu 的化合物, 没有 Dy 的化合物, 磁性研究确实没有发现频率依赖现象和磁滞回线, 不是单分子磁体, 我们推测可能 Dy 的化合物没有合成出来, 这也进一步说明 Fe-Ln 混金属簇合物比较难以合成. 有意思的是, 磁性研究表明 $[\text{Fe}_4 \text{Er}_2]$ 中 Fe-Fe 之间全部都是铁磁性耦合的; 而 $[\text{Fe}_4 \text{Lu}_2]$ 环中距离较近的 Fe-Fe 之间是铁磁性耦合的, 距离较远的 Fe-Fe 是反铁磁性耦合的, 故该环是一个亚铁磁性环. 此外, 还有一些 Fe-Ln 簇合物如八核的 $[\text{Fe}_4 \text{Dy}_4]$ 、二十核的 $[\text{Fe}_{16} \text{Ln}_4]$ (Ln 为 Sm 、 Lu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho) 以及十一核 $[\text{Fe}_7 \text{Dy}_4]$ 等类型的化合物也有报道^[21-23].

3 Co-Ln 混金属簇合物研究进展

Co-Ln 混金属簇合物数目相对较多, 国内外许多课题组都涉及这一领域的研究, 可能源于 Co^{2+} 离子是 3d 过渡金属中唯一一个 3d 轨道在配体场中淬灭较少的离子, 旋轨耦合较大, 磁各向异性也较大(极个别单核 Co 配合物也具有单分子磁体性质), 加入另一类磁各向异性也很大的稀土离子或许能进一步单分子磁体能垒. 一个引起我们注意的例子是南开大学赵斌教授报道的四核 $[\text{Co}_2 \text{Ln}_2]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ 、 Ho) 单元通过刚性的 4'-(4-羧基苯)-2,2':6',2''-四吡啶配体桥连成二维结构化合物^[24]. 一般意义上单分子磁体都是 0 维化合物, 分子间作用要求较小, 但如果用文中所示的大刚性的配体把 0 维的单分子磁体连接起来, 降低或消除 0 维化合物间磁耦合作用, 这种化合物也应具单分子磁体性能, 磁性研究表明该化合物确实具有这种性能, 交流磁化率虚部在 5 K 左右有峰值, 能垒约为 7.6 K.

其他的 Co-Ln 单分子磁体还有蝴蝶型 $[\text{Ln}_2^{\text{III}} \text{Co}_2^{\text{II}}]$ (其中 Co^{II} 为抗磁性的)、立方烷型 $[\text{Co}_3 \text{Ln}]$ (Ln 为 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Y)、 $[\text{Co}_{16} \text{Ln}_{24}]$ 轮状化合物 (Ln 为 Dy 与 Gd)、十二核环状 $[\text{Dy}_{10} \text{Co}_2]$ 等也都具有单分子磁体性能^[25-28].

4 Ni-Ln 混金属簇合物研究进展

Ni-Ln 混金属簇合物是近年 3d-4f 混合金

属簇合物中结构类型变化多样且数量最多的一类,可能由于这类化合物合成相对比较容易、晶体比较容易从溶液中析出、磁性处理比前面所述的几类化合物简便、最重要的是这类化合物中有许多有单分子磁体性质. Christou G 等人使用简便方法获得一个 $[\text{Ni}_8\text{Dy}_8\text{O}(\text{OH})_4(\text{pao})_{28}](\text{ClO}_4)_5(\text{NO}_3)^{[29]}$, 该化合物八个 Dy^{3+} 中的四个 Dy^{3+} 形成一个近似完美的正四面体,另四个 Dy^{3+} 连接在四面体的四个边上,八个 Ni^{2+} 离子连接在八个 Dy 的外围. 有趣的是,磁性研究表明,该化合物仅有非常微弱的频率依赖,1.8 K 以上没有发现交流磁化率虚部的峰值,它的能垒较低可能与八个 Dy^{3+} 高度对称性的排布有关,所以 3d-4f 混金属簇合物也需要考虑簇合物分子的对称性,要使簇合物对称性尽量低,或者 Ln^{3+} 离子不要高度对称性排布.

这个推测可从另外一些对称性较低的双核化合物 $[\text{NiDy}]$ 得到验证,大多数化合物交流磁化率虚部都有峰值^[30]. 此外,唐金奎等报道的四核立方烷型 $[\text{Ni}_2\text{Ln}_2](\text{Ln}$ 为 Dy、Tb、Gd) 化合物中 Ni-Dy 化合物及洪茂春等报道的高核 $[\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Ln}_2](\text{Ln}$ 为 Dy 与 Tb) 化合物也具有单分子磁体性质^[31-32].

5 Zn-Ln 混金属簇合物研究进展

Zn^{2+} 离子的 3d 轨道上有 10 个电子,是抗磁性物质,本来与 Ln^{3+} 离子之间没有磁耦合作用,人们进行这方面的研究主要基于两个原因:1) 由于只有低对称性的 Ln^{3+} 才具有单分子磁体性质,为了避免 Ln^{3+} 形成高对称性的配合物,通过一定的配体与抗磁性 Zn^{2+} 来降低 Ln^{3+} 的对称性;2) 对于合成出的 3d-4f 混金属簇合物,为了比较这些 3d 金属在簇合物中与 Ln 金属的磁耦合作用及这些 3d 金属对单分子磁体性能的影响,合成一个抗磁性的 Zn^{2+} 与 Ln^{3+} 形成配合物以作比较. 例如风筝型四核 $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}]$ 化合物 (Ln 为 Gd、Tb、Dy、Ho) 中三个 Ln^{3+} 分别在风筝的两翼和头部^[33],而 Zn 离子在尾部,磁性研究表明对于 $[\text{ZnGd}_3]$ 化合物,它的头部与两翼之间的两个 Gd 之间是弱的反铁磁性耦合 ($J_1 = -0.026 \text{ cm}^{-1}$),两翼间 Gd 之间也为反铁磁性耦合 ($J_2 = -0.157 \text{ cm}^{-1}$),说明稀土离子之间磁性耦合作用较小. 四个化合物中只有 $[\text{ZnDy}_3]$ 有微弱的频率依赖现象,但在测量条件下,没有峰值. 另外一类 $[\text{ZnLn}]$ 化合物都没有发现交流磁化率信号^[34].

6 结 语

综上所述,几乎所有 3d 过渡金属离子都可与

稀土离子形成 3d-4f 混金属簇合物,并表现出迷人的单分子磁体性质. 在选择稀土离子时,一般重过渡金属离子如 Dy、Tb、Ho 等更易表现出这种性质. 此外,笔者认为,人们在设计这类单分子磁体时,要注意两个方面:一是所形成的 3d-4f 簇合物的对称性要尽可能的低,最好不要形成高对称如立方对称化合物,否则磁各向异性也可能仍然比较低,甚至不具有单分子磁体性质;二是配位的稀土离子的对称性也不宜过高. 要实现这两个目标,人们除了选择适当的金属离子外,还要选择合适的配体. 相信随着人们研究的不断深入,更多几何构型且更高能垒的 3d-4f 混金属单分子磁体簇合物将呈现在我们面前.

致 谢

感谢国家自然科学基金委和武汉工程大学科技处的资助.

参考文献:

- [1] Sessoli R, Gatteschi D, Caneschi A, et al. Magnetic bistability in a metalion cluster [J]. *Nature*, 1993, 365:141-143.
- [2] 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.
WANG Tian-wei, LIN Xiao-ju, WEI Ji-zong, et al. Single-molecule magnets [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2002, 18(11):1071-1080.
- [3] 向华, 黎曦. 过渡-稀土单分子磁体合成方法综述 [J]. *精细石油化工*, 2011, 28(6):74-77.
XIANG Hua, LI Yu. Review of synthesis of 3d-4f single-molecule magnets [J]. *Speciality Petrochemicals*, 2011, 28(6):74-77.
- [4] Wang H-S, Song X-J, Zhou H-B, et al. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of an enneanuclear manganese cluster containing mixed chelating ligands [J]. *Polyhedron*, 2011, 30:3206-3210.
- [5] 王会生, 潘志权. 含钴钠混金属的一维链配合物的合成及其结构 [J]. *武汉工程大学学报*, 2013, 35(10):11-16.
WANG Hui-sheng, PAN Zhi-quan. Synthesis and crystal structure of 1D mixed-metal chain complex containing cobalt and sodium ions [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2013, 35(10):11-16.
- [6] Oshio H, Nakano M. High-spin molecules with magnetic anisotropy toward single-molecule magnets [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2005 (11): 5178-5185.
- [7] Tomsa A-R, Lillo J M, Li Y, et al. A new family of oxime-based hexanuclear manganese(III) single mol-

- ecule magnets with high anisotropy energy barriers [J]. Chemical Communications, 2010, 46: 5106-5108.
- [8] 张旭红,王淑萍. 3d-4f 单分子磁体 [J]. 化学进展, 2010,22(9):1709-1719.
- ZHANG Xu-hong, WANG Shu-ping. 3d-4f single molecule magnets [J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(9):1709-1719.
- [9] Ako A M, Hewitt I J, Mereacre V, et al. A ferromagnetically coupled Mn₁₉ aggregate with a record S = 83/2 ground spin state [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45:4926-4929.
- [10] Ako A M, Mereacre V, Clérac R, et al. A [Mn₁₈Dy] SMM resulting from the targeted replacement of the central Mn^{II} in the S = 83/2 [Mn₁₉]-aggregate with Dy^{III} [J]. Chemical Communications, 2009, 544-546.
- [11] Mereacre V, Lan Y, Clérac R, et al. Family of Mn₂^{III}Ln₂(μ₄-O) compounds: syntheses, structures and magnetic properties [J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49:5293-5302.
- [12] Li M, Lan Y, Ako A M, et al. A family of 3d-4f octa-nuclear [Mn₄^{III}Ln₄^{III}] wheels (Ln = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, and Y): synthesis, structure and magnetism [J]. Inorganic Chemistry, 2010, 49: 11587-11594.
- [13] Saha A, Thompson M, Abboud K A, et al. Family of double-cubane Mn₄Ln₂ (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho) and Mn₄Y₂ complexes; a new Mn₄Tb₂ single-molecule magnet [J]. Inorganic Chemistry, 2011, 50: 10476-10485.
- [14] Mereacre V, Lan Y, Clérac R, et al. Contribution of spin and anisotropy to single molecule magnet behavior in a family of bell-shaped Mn₁₁Ln₂ coordination clusters [J]. Inorganic Chemistry, 2011, 50: 12001-12009.
- [15] Liu J L, Lin W Q, Chen Y-C, et al. Symmetry-related [Ln₆^{III}Mn₁₂^{III}] clusters toward single-molecule magnets and cryogenic magnetic refrigerants [J]. Inorganic Chemistry, 2013, 52:457-463.
- [16] Bhunia A, Gamer M T, Ungur L, et al. From a dy (III) single molecule magnet (SMM) to a ferromagnetic [Mn(II)Dy(III)Mn(II)] trinuclear complex [J]. Inorganic Chemistry, 2012, 51:9589-9597.
- [17] Mereacre V, Ako A M, Clérac R, et al. A bell-shaped Mn₁₁Gd₂ single-molecule magnet [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129: 9248-9249.
- [18] Akhtar M N, Mereacre V, Novitchi G, et al. Probing lanthanide anisotropy in Fe-Ln aggregates by using magnetic susceptibility measurements and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy [J]. Chemistry-A European Journal, 2009, 30:7278-7282.
- [19] Schmidt S, Prodius D, Mereacre V, et al. Unprecedented chemical transformation: crystallographic evidence for 1, 1, 2, 2-tetrahydroxyethane captured within an Fe₆Dy₃ single molecule magnet [J]. Chemical Communications, 2013, 49:1696-1698.
- [20] Schmidt S, Prodius D, Novitchi G, et al. Ferromagnetic heteronuclear {Fe₄(Er, Lu)₂} cyclic coordination clusters based on ferric wheels [J]. Chemical Communications, 2012, 48:9825-9827.
- [21] Schray D, Abbas G, Lan Y, et al. Combined magnetic susceptibility measurements and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy on a ferromagnetic {Fe₄^{III}Dy₄} ring [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49:5185-5188.
- [22] Baniodeh A, Hewitt I J, Mereacre V, et al. Heterometallic 20-membered {Fe₁₆Ln₄} (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) metallo-ring aggregates [J]. Dalton Transactions, 2011, 40:4080-4086.
- [23] Mereacre V, Prodius D, Lan Y, et al. Antiferromagnetically coupled iron ions in a polynuclear Fe^{III}-Dy complex: confirmation by variable-Field ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy [J]. Chemistry-A European Journal, 2011, 17:123-128.
- [24] Liu Y, Chen Z, Ren J, et al. Two-Dimensional 3d-4f networks containing planar Co₄Ln₂ clusters with single-molecule-magnet behaviors [J]. Inorganic Chemistry, 2012, 51:7433-7435.
- [25] Langley S K, Chilton N F, Ungur L, et al. Heterometallic tetranuclear [Ln₂^{III}Co₂^{III}] complexes including suppression of quantum tunneling of magnetization in the [Dy₂^{III}Co₂^{III}] single molecule magnet [J]. Inorganic Chemistry, 2012, 51:11873-11881.
- [26] Wang P, Shannigrahi S, Yakovlev N L, et al. General one-step self-assembly of isostructural intermetallic Co₃^{II}Ln^{III} cubane aggregates [J]. Inorganic Chemistry, 2012, 51:12059-12061.
- [27] Zhang Z M, Pan L Y, Lin W Q, et al. Wheel-shaped nanoscale 3d-4f {Co₁₆^{II}Ln₂₄^{III}} clusters (Ln = Dy and Gd) [J]. Chemical Communications, 2013, DOI:10.1039/c3cc45075a.
- [28] Zou L F, Zhao L, Guo Y N, et al. A dodecanuclear heterometallic dysprosium cobalt wheel exhibiting single-molecule magnet behaviour [J]. Chemical Communications, 2011, 47:8659-8661.
- [29] Papatriantafyllopoulou C, Stamatatos T C, Efthymiou C G, et al. A high-nuclearity 3d/4f metal oxime cluster: an unusual Ni₈Dy₈ "Core-Shell" complex from the use of 2-pyridinealdoxime [J]. Inorganic

- Chemistry, 2010, 49: 9743-9745.
- [30] Pasatoiu T D, Sutter J P, Madalan A M, et al. Preparation, crystal structures, and magnetic features for a series of dinuclear $[\text{Ni}^{\text{II}} \text{Ln}^{\text{III}}]$ schiff-base complexes: evidence for slow relaxation of the magnetization for the Dy^{III} derivative [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50: 5890-5898.
- [31] Gao Y, Zhao L, Xu X, et al. Heterometallic cubanes: syntheses, structures, and magnetic properties of lanthanide (III)-nickel (II) architectures [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50: 1304-1308.
- [32] Xiong K, Wang X, Jiang F, et al. Heterometallic thiacalix [4] arene-supported $\text{Na}_2 \text{Ni}_{12} \text{Ln}_2^{\text{III}}$ clusters with vertex-fused tricubane cores ($\text{Ln} = \text{Dy}$ and Tb) [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48: 7456-7458.
- [33] Su K, Jiang F, Qian J, et al. Thiacalix[4]arene-supported kite-like heterometallic tetranuclear $\text{Zn}^{\text{II}} \text{Ln}_3^{\text{III}}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) complexes [J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52: 3780-3786.
- [34] Pasatoiu T D, Tiseanu C, Madalan A M, et al. Study of the luminescent and magnetic properties of a series of heterodinuclear $[\text{Zn}^{\text{II}} \text{Ln}^{\text{III}}]$ complexes [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50: 5879-5889.

Progress of polynuclear transition-rare earth mixed metal clusters with single molecule magnet properties

WANG Hui-Sheng, PAN Zhi-Quan

(1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

Abstract: Transition-rare earth mixed metal single molecule magnets clusters have been received a wide attention from numerous scientists at home and abroad, mainly because introducing rare earth metal with large magnetic anisotropy to the transition metal clusters can improve their energy barrier and blocking temperature. Manganese, iron, cobalt, nickel, zinc ions reacting with rare earth ions in the solution containing suitable ligands can obtain corresponding transition rare-earth mixed metal clusters. According to the literature reported by other people, manganese-rare earth clusters contain at least one trivalence manganese ion, and cyclic octanuclear, linear trinuclear, double-cubane hexanuclear clusters have been reported; iron-rare earth clusters have only very few examples mainly because their crystal can not easily grow and few paramagnetic iron ions are mixed with crystal; in the cobalt-rare earth clusters, both cobalt and rare earth possess large magnetic anisotropy, and mixing two kinds of ions can further improve the anisotropy of the clusters. Moreover, nickel- or zinc-rare earth clusters have been also reported. The research status quo of the mixed metal single molecule magnets was provided to offer a more rational research project to improve the blocking temperature of single molecule magnets for other research groups.

Key words: single molecule magnets; transition-rare earth mixed metal clusters; blocking temperature

本文编辑:张 瑞