#### **Hans**汉斯

Journal of Advances in Physical Chemistry 物理化学进展, 2024, 13(4), 782-794 Published Online November 2024 in Hans. <u>https://www.hanspub.org/journal/japc</u> <u>https://doi.org/10.12677/japc.2024.134078</u>

# 铁 - 稀土单分子磁体的研究进展

解梦婷<sup>1</sup>,徐嘉琦<sup>1</sup>,梁皓然<sup>1</sup>,胡翔宇<sup>1</sup>,王窦尊<sup>1</sup>,郑 祺<sup>1</sup>,崔会会<sup>1</sup>,朱金丽<sup>1</sup>,王 金<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>南通大学化学化工学院,江苏 南通 <sup>2</sup>南通市智能与新能源材料及器件重点实验室,江苏 南通

收稿日期: 2024年10月15日; 录用日期: 2024年11月21日; 发布日期: 2024年11月29日

# 摘要

在3d-4f单分子磁体(SMMs)中,铁通常以两种氧化态存在:Fe<sup>III</sup>和Fe<sup>III</sup>。在八面体场中,低自旋Fe<sup>II</sup>缺乏不成对电子,使其具有抗磁性,而高自旋Fe<sup>II</sup>具有四个不成对电子,表现出顺磁性。另一方面,Fe<sup>III</sup>在配位环境中普遍表现出高自旋行为,比Fe<sup>II</sup>更稳定,可以利用这些特性可以合成许多高性能的Fe-Ln SMMs。因此,本文通过对近年来典型的铁-稀土SMMs进行综述,以期为3d-4f SMMs的发展奠定一定的基础。

#### 关键词

铁-稀土单分子磁体,结构,磁性

# **Research Progress in Fe-Ln Single Molecule Magnets**

Mengting Xie<sup>1</sup>, Jiaqi Xu<sup>1</sup>, Haoran Liang<sup>1</sup>, Xiangyu Hu<sup>1</sup>, Douzun Wang<sup>1</sup>, Qi Zheng<sup>1</sup>, Huihui Cui<sup>1</sup>, Jinli Zhu<sup>1</sup>, Jin Wang<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu <sup>2</sup>Nantong Key Laboratory of Intelligent and New Energy Materials and Devices, Nantong Jiangsu

Received: Oct. 15th, 2024; accepted: Nov. 21st, 2024; published: Nov. 29th, 2024

#### Abstract

In 3d-4f single molecule magnets (SMMs), iron is usually present in two oxidation states: Fe<sup>II</sup> and Fe<sup>III</sup>. In the octahedral field, low spin Fe<sup>II</sup> lacks unpaired electrons, making it diamagnetic, while high spin Fe<sup>II</sup> has four unpaired electrons, showing paramagnetism. Moreover, Fe<sup>III</sup> generally exhibits high spin behavior in the coordination environment and is more stable than Fe<sup>II</sup>, which can be used

\*通讯作者。

**文章引用:** 解梦婷, 徐嘉琦, 梁皓然, 胡翔宇, 王窦尊, 郑祺, 崔会会, 朱金丽, 王金. 铁-稀土单分子磁体的研究进展 [J]. 物理化学进展, 2024, 13(4): 782-794. DOI: 10.12677/japc.2024.134078 to synthesize many high-performance iron-lanthanide (Fe-Ln) SMMs. Therefore, this paper reviews the typical Fe-Ln SMMs in recent years, in order to lay a certain foundation for the development of 3d-4f SMMs.

### **Keywords**

Fe-Ln Single Molecule Magnets, Structure, Magnetism

Copyright © 2024 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/

CC O Open Access

## 1. 引言

近年来,稀土 Ln<sup>3+</sup>离子因其具有强自旋轨道耦合效应和磁各向异性成为构建单分子磁体(SMMs)的理想金属中心[1],材料学家已经构筑了一系列较高性能的单核 Ln-SMMs [2] [3]。单分子磁体具有类似于传统块状磁体的磁性[4]。

由于稀土离子通常具有较多的末成对电子且离子本身具有很强的磁性各项异性,因此在构筑单分子 磁体时具有独特的优势[5]。但由于 4f 电子之间通常为反铁磁相互作用,而且 4f 轨道被外层电子轨道屏 蔽,金属中心之间的磁交换作用通常很弱,这又在一定程度上阻碍了其发展。结合过渡金属可以有效地 增强金属离子间的耦合能力,基本上能解决其 4f 轨道被外层电子轨道屏蔽导致耦合作用弱的缺点[6]。自 从第一个 3d-4f 单分子异四核的 Cu<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>簇报道以来[7],3d-4f 配合物的研究越来越受到人们的重视。

随着稀土离子构筑 3d-4f 单分子磁体得到极大的发展,构筑出了大量的 3d-4f 单分子磁体,其中数量 最多的为 Mn-Ln 和 Cu-Ln 的簇合物, Fe-Ln 配合物的单分子磁体则相对较少[8]。一般来说铁系 SMMs 都 是含有 Fe<sup>3+</sup>的配合物, Fe<sup>3+</sup>离子为 d<sup>5</sup> 电子,弱场高自旋八面体场时,t<sub>2g</sub>和 eg 轨道上分别占有一个电子, 无 Jahn-Teller 效应,单离子磁各向异性也比较低,但是八面体结构一定程度的扭曲会使得 t<sub>2g</sub> 和 eg 轨道的 能级发生分裂,从而使化合物整体上显示一定的磁各向异性。自从第一个铁单分子磁体 Fe<sub>8</sub> 报道以来,大 量的不同构型的含铁配合物相继被报道,如轮状或环状结构[9]-[11],以空间多面体或多面体衍生物的形 式通过顶点、边或者共面的方式连接起来构成平面盘状和棒状结构等,但是其中出现单分子磁体行为的 却并不多,这可能与 Fe<sup>3+</sup>本身的单离子各向异性较小,仅靠分子本身不对称来实现分子的磁各向异性比 较困难有关。线性铁配合物[Fe(C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> [12]具有零场慢磁弛豫和磁滞,是具有优异的磁性能的单核 过渡金属单分子磁体。

因此,对于含铁配合物的研究还需要进一步深入和拓展。含铁配合物的研究与含锰配合物的研究一样占有重要的地位。在 3d-4f SMMs 中,铁通常以两种氧化态存在: Fe<sup>II</sup>和 Fe<sup>III</sup>。在八面体场中,低自旋 Fe<sup>II</sup>缺乏不成对电子,使其具有抗磁性,而高自旋 Fe<sup>II</sup>具有四个不成对电子,表现出顺磁性。另一方面,Fe<sup>III</sup> 在配位环境中普遍表现出高自旋行为,比 Fe<sup>II</sup> 更稳定。因此,利用这些特性可以合成许多高性能的 Fe-Ln SMMs。

## 2. 铁 - 稀土单分子磁体的研究进展

目前,已报道的铁-稀土单分子磁体如表1所示,本论文仅选取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 Fe-Ln SMMs 表 1. 铁 - 稀土单分子磁体的磁性数据

Complexes	H <sub>dc</sub> /kOe	$U_{ m eff}/ m K$	$\tau_0/s$	v/mT/s	$T_{\rm B}/{ m K}$	Ref.
[Fe <sup>III</sup> (bpca)(µ-bpca)Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	1	12.84	$7.77  imes 10^{-8}$			[13]
[{Dy(hfac) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> {Fe(bpca) <sub>2</sub> }]·CHCl <sub>3</sub>	1	9.7	$8.7 imes10^{-8}$			[14]
[Nd(18-crown-6)(H2O)4][Fe(CN)6]·2H2O	0.8	30.6	$8.1 imes10^{-8}$			[15]
$[Dy(4-MMNO)(H_2O)_5][Fe(CN)_6]$	0	596 (4)	$1.096\times10^{-11}$	50	25	[16]
[Dy <sub>0.04</sub> Y <sub>0.96</sub> (4-MMNO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ][Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0	606 (4)	$7.08  imes 10^{-12}$			[16]
[YFe(CN) <sub>6</sub> (hep) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] (1)	2.5	23	$1.3  imes 10^{-7}$			[17]
$[DyFe(CN)_6(hep)_2(H_2O)_4]$ (2)	2.0	23	$9.7 imes10^{-8}$			[17]
(PPh <sub>4</sub> )[Dy <sub>2</sub> (bbpen) <sub>2</sub> {Fe(CN) <sub>6</sub> }]·3.5MeCN ( <b>3</b> )	2	982 (14)	$1.49\times10^{-12}$			[18]
[Fe <sup>III</sup> Dy(valpn)(hfac) <sub>2</sub> (OAc)Cl]	1	9.72	$3.69\times10^{-6}$			[19]
$[Fe^{II}Dy(H_2L^1)(NO_3)_3](CH_3OH)_2$	0	29.9	$7.6 imes10^{-10}$			[20]
$[Fe_2Dy(L^2)_2(H_2O)]ClO_4 \cdot 2H_2O$ (4)	0	459	$1.11  imes 10^{-10}$			[21]
$[Fe_{2}Dy(PhCO_{2})_{3}((py)_{2}CO_{2})((py)_{2}C(OMe)O)_{2}(NO_{3})Cl] \\$	0	6.7	$2.2  imes 10^{-7}$			[22]
$[Fe_2Dy_2(mepao)_6(mepaoH)_2(NCS)_4]$ (7)	0	40 (2)	$2.6 imes10^{-8}$			[23]
[Fe2Ho2(OH)2(teaH)2(O2CPh)4(NO3)2]				140	0.3	[24]
[Fe2Dy2(OH)2(teaH)2(O2CPh)6]				140	1.1	[24]
$[Fe^{III_{3}}Tb(\mu_{3}\text{-}O)_{2}(CCl_{3}COO)_{8}(H_{2}O)(THF)_{3}]$	0	8				[25]
[Fe <sup>III</sup> <sub>3</sub> Dy(µ <sub>3</sub> -O) <sub>2</sub> (CCl <sub>3</sub> COO) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O)(THF) <sub>3</sub> ]	0	9				[25]
[Fe <sup>III</sup> <sub>3</sub> Ho(µ <sub>3</sub> -O) <sub>2</sub> (CCl <sub>3</sub> COO) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O)(THF) <sub>3</sub> ]	0	11				[25]
[FeDy <sub>3</sub> (HBpz <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (dto) <sub>3</sub> ]	0.8	15	$1.5  imes 10^{-6}$			[26]
$[Fe^{III}_{2}Dy_{2}(\mu_{3}\text{-}OH)_{2}(teaH)_{2}(O_{2}CPh)_{6}]\cdot 3MeCN$	1.5	16.21	$1.9  imes 10^{-6}$			[27]
[DyFe <sup>III</sup> 2Dy(µ3-OH)2(pmide)2(p-Me-PhCO2)6]	1	16.2	$2.6\times10^{-6}$			[28]
[Fe <sub>2</sub> Er <sub>2</sub> (µ <sub>3</sub> -OH) <sub>2</sub> (pmide) <sub>2</sub> (p-MePhCO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]·2MeCN	1	16.5	$2.03  imes 10^{-7}$			[29]
$[Fe_2Dy_2(L^3)_2(teaH)_2(Cl)_2](NO_3)_2\cdot 4CH_3CN$	1	6.9	$2.6  imes 10^{-7}$			[30]
[Ni2(valpn)2Dy2(DMF)5(H2O)][Fe(1-CH3im)(CN)5]3	0	14.8 (3)	1.4 (9) × 10 <sup>-6</sup>			[31]
$[Fe_4Y_{1.83}Dy_{0.17}(\mu_3\text{-}OH)_2(mdea)_6(SCN)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$	0	27.0 (4)	$6.5(4) \times 10^{-5}$	20	5	[32]
$[Tb_2Fe^{III_3}(\mu_5-O)(L^4)_2(NO_3)_4Cl]$	0	20.88	$1.68  imes 10^{-6}$			[33]
[Fe <sup>III</sup> 4Dy <sub>2</sub> (µ4-O) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hedte) <sub>2</sub> ] (8)	1.2	30.85	$3.7  imes 10^{-8}$			[34]
$[Fe_{2}Dy_{4}(\mu_{4}-O)_{2}(\mu_{3}-OH)_{2.36}(\mu_{3}-OMe)_{1.64}(O_{2}CCH_{2}CN)_{10}$ $(MeOH)_{5}(H_{2}O)] (9)$	0	34.0	$2.0\times10^{-11}$			[35]
$[Fe^{III}_{4}Tb_{2}(Htea)_{4}(\mu-N_{3})_{4}(N_{3})_{3}(piv)_{3}]$ (11)	0	40.0	$2.5 imes10^{-9}$			[36]
[Fe <sup>III</sup> 4Dy <sub>2</sub> (Htea)4(µ-N <sub>3</sub> )4(N <sub>3</sub> )3(piv)3] ( <b>12</b> )	0	36.9	$6.8\times10^{-10}$			[36]
[Fe <sup>III</sup> 4Ho <sub>2</sub> (Htea)4(µ-N <sub>3</sub> )4(N <sub>3</sub> )3(piv)3] ( <b>13</b> )	0	24.0	$8.0 imes10^{-1}0$			[36]
[Fe <sup>III</sup> 4Dy2(µ3-OH)2(mdea)4 ( <i>m</i> -NO2C6H4COO)8]	0	7.1	$6.4  imes 10^{-6}$			[37]
$[Fe_4Er_2(\mu_3\text{-}OH)_2(nbdea)_4(C_6H_5COO)_8]\cdot MeCN$	0.5	12.8	$4.6  imes 10^{-7}$			[38]
[Fe <sub>4</sub> Dy <sub>2</sub> (µ <sub>3</sub> -OH) <sub>2</sub> (nbdea) <sub>4</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO) <sub>8</sub> ]·MeCN	0	21.4	$2.7 imes10^{-8}$			[39]

续表						
[Fe4Dy2(OH)2(O2CCHMe2)6(N3)2(bdea)4]	0	13.87	$1.1  imes 10^{-6}$			[40]
$ \begin{array}{l} [Fe_4Dy_2(\mu_4O)(HL^5)_3\{(py)_2CO_2\}\{(py)_2C(OH)O\} \\ \{(py)_2C(OCH_3)O\}(L^6)Cl_3] \end{array} \end{array} $	1.5	13.80	$8.54\times10^{-7}$			[41]
$[Fe_4Dy_2\{(py)_2CO_2\}_4(pdm)_2(NO_3)_2(H_2O)_2Cl_4]$	2	22.07	$8.44  imes 10^{-7}$			[42]
$[Fe_4Dy_2(\mu_3\text{-}OH)_2(mdea)_6(SCN)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$	0	26.2 (2)	$5.9(1) \times 10^{-5}$	20	4	[42]
(pipH)3[Fe6Dy(shiH)3(shi)6]	0.8	10.4	$2.08\times10^{-6}$			[43]
[Fe4Dy4(teaH)8(N3)8(H2O)]	0	30.5	$2.0  imes 10^{-9}$	460	6.8	[44]
$[Fe^{III}{}_{6}Dy_{3}(\mu_{7}-C_{2}H_{2}O_{4})(\mu_{4}-tea)_{2}(\mu_{3}-teaH)_{4}(\mu_{2}-N_{3})_{2}$ (N <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> )] ( <b>14</b> )	0	65.1	$1.64 \times 10^{-12}$			[45]
$[Fe^{III}_{6}Dy_{3}(\mu_{4}-O)_{3}(\mu_{3}-O)(mdea)_{5}(m-NO_{2}C_{6}H_{4}COO)_{9}]$	1	17.1	$7.4  imes 10^{-8}$			[45]
$[Dy_3Fe_7(\mu_4-O)_2(\mu_3-OH)_2(mdea)_7(\mu-benzoate)_4(N_3)_6]$	0	30.9	$1.3  imes 10^{-7}$	35	2.0	[46]
$[Fe_6Tb_4(O_2CCHMe_2)_8(N_3)_2(bdea)_{10}]$	0	18.16	$5.2  imes 10^{-8}$			[47]
$[Fe_8Dy_2(O)_4(OH)_4(EtO)_2(dhbp)_4(dhbpH)_2(piv)_6]$	0.6	4.1	$4.9\times10^{-5}$			[48]
$[Fe_6Dy_4(\mu_4-O)_2(\mu_3-OH)_2(mdea)_6(dnbz)_8(N_3)_4]$	0	19.5 (4)	$4.5(6) \times 10^{-8}$			[49]
$Na_8K_2[Fe_2Dy_2(H_2O)_4(\beta-\alpha-FeW_9O_{34})_2]$	0	43.68	$1.4  imes 10^{-6}$			[50]
[Fe <sup>III</sup> 7Tb4O4(OH)3(tea)2(Htea)3(Piv)7(H2O)2(NO3)3]	0	18.7	8.6×10 <sup>-8</sup>			[51]
$[Fe^{III}_{7}Dy_{4}O_{4}(OH)_{3}(tea)_{2}(Htea)_{3}(Piv)_{7}(H_{2}O)_{2}(NO_{3})_{3}]$	0	16.9	4.6×10 <sup>-7</sup>	70	1.1	[51]
$[Fe_{12}Sm_4(\mu_4-O)_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(PhCO_2)_{24}]$	0	16	$2  imes 10^{-8}$		0.5	[52]
$[Fe_4Dy_4(L^7)_8(H_2O)_4(NO_3)_4](NO_3)_4$	1.6	25.8	$1.6 imes10^{-8}$			[53]

hep = 1-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidinone; H<sub>2</sub>bbpen = N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(2-picolyl)ethylene diamine; H<sub>4</sub>edte = N,N,N',N'-tetrakis-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> = 1,1,2,2-tetrahydroxyethane; teaH<sub>3</sub> = triethanolamine; Hpiv = pivalate anion; L<sup>2</sup> = 2,2',2''-(((nitrilotris(ethane-2,1-diyl))tris(azanediyl))tris(methylene))tris(4-chlorophenol); mepaoH = methyl-2-pyridyl ketone oxime; O<sub>2</sub>CPh = benzoic acid; NCS<sup>-</sup> = isothiocyanato; Hbpca = bis(2-pyridylcarbonylamine); hfac<sup>-</sup> = 1,1,1,5,5.5-hexafluoroacetylacetonate; mdeaH<sub>2</sub> = N-methyldiethanolamine; THF = tetrahydrofuran; HBpz<sub>3</sub><sup>-</sup> = hydrotris(pyrazolyl)borate; dto<sub>2</sub><sup>-</sup> = dithiooxalato dianion; *m*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH = *m*-nitrobenzoic acid; pmideH<sub>2</sub> = N-(2-pyridylmethyl)-iminodiethanol; *p*-Me-PhCO<sub>2</sub> = *p*-toluic acid; n-bdeaH<sub>2</sub> = N-n-butyldiethanolamine; pipH = piperidine; H<sub>3</sub>shi = salicylhydroxamic acid; H4L<sup>4</sup> = N,N,N',N'-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylene diamine; (py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub> = the gem-diol form of di-2-pyridyl ketone; H<sub>3</sub>L<sup>5</sup> = 2-((2-hydroxybenzylidene)amino)propane-1,3-diol; H<sub>2</sub>L<sup>6</sup> = 2-amino-1,3-propanediol; pdmH<sub>2</sub> = 2,6-pyridinedimethanol; py = pyridine; H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> = N1,N3-bis(3-methoxysalicylidene)diethylenetriamine; dhbpH<sub>2</sub> = 6,6'-dihydroxyl-2,2'-bipyridine; Hdhz = 3,5-dinitrobenzoic acid; 4-MMNO = 4-methylmorpholine N-oxide; AcOH = acetic acid; H<sub>2</sub>valpn = 1,3-propanediylbis(2-iminomethylene-6-methoxy-phenol); H<sub>2</sub>L<sup>7</sup> = 2-(hydroxyimino)propionic acid (dipyridin-2-ylmethylene)hydrazide; H4L<sup>1</sup> = N,N',N'',N'''.tetra(2-hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane; (py)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>2</sup> = the gem-diol form of di-2-pyridyl ketone; (py)<sub>2</sub>C(OMe)O<sup>-</sup> = the hemiketal form of di-2-pyridyl ketone.

# 2.1. 线性 Fe<sup>III</sup>-Ln 单分子磁体

2015年Powell等人[17]合成了两个氰基桥接的异构3d-4f配合物[LnFe(CN)<sub>6</sub>(hep)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (Ln = Y (1), Dy (2), hep = 1-(2-羟乙基)-2-吡啶酮)。Ln<sup>III</sup>离子的配位环境由1个来自[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>的氮原子、2个来自肝 配体羰基的氧原子和4个来自水分子的氧原子组成,形成7个配位的微畸变的五边形-双锥体构型。此 外,结构中C和N原子与金属离子连接形成的键角接近180°,在Fe<sup>III</sup>的八面体配位环境中,畸变最小 (图 1(a))。在零直流磁场下进行了交流磁化率测量,研究了它们的磁弛豫行为。结果表明,两者均未表现 出磁弛豫行为。当施加2.5 kOe的外场时,在2至6K的温度范围内,1在实部和虚部均显示出明显的频 率相关信号。有效能垒为 23 K,指前因子  $\tau_0$ 为  $1.3 \times 10^{-7}$  s。这种磁弛豫行为可能归因于单个各向异性 [Fe<sup>III</sup>]<sub>LS</sub> 离子,因为 Y<sup>III</sup>离子是抗磁性的,并且中间二聚体 Fe-Fe 距离长。2 在 2 kOe 的外场下表现出缓慢 的磁弛豫行为,有效能垒为 23 K,指前因子  $\tau_0$ 为 9.7 × 10<sup>-8</sup> s, 1 和 2 的有效能垒相同。2 中 Dy<sup>III</sup>与 Fe<sup>III</sup> 离子之间存在反铁磁耦合,由于 2 中存在反铁磁相互作用,在外磁场作用下,2 表现出交流磁弛豫动力学 (图 1(b))。



**Figure 1.** (a) The molecular structure of **1**; (b)  $\ln(\tau)$  versus  $T^{-1}$  plot for **1** (blue dots) and **2** (violet dots). The solid lines are fitting curve with the Arrhenius law **图 1.** (a) **1** 的结构图; (b) **1** (蓝点)和 2 (紫点)的  $\ln(\tau)$ 与  $T^{-1}$ 图。实线为符合 Arrhenius 定律的拟合曲线

2020 年, 童明良[18]研究小组采用构建块方法合成了线性三核配合物(PPh4)[Dy2(bbpen)2 {Fe(CN)<sub>6</sub>}]·3.5MeCN (3, H<sub>2</sub>bbpen = N,N'-双(2-羟基苄基)-N,N'-双(2-吡啶基)乙二胺),通过在含氰金属酸盐的Fe单元两端以反式异构方式桥接两个 *D*<sub>5h</sub>构型的构建单元[Dy(bbpen)NO<sub>3</sub>] (图 2)。在零场下的交流磁化率测量显示了3的温度相关数据,表明其有效能全为659K。外加2kOe的磁场,有效能全提高到982K。有趣的是,配合物3的磁滞回线在零场和2K时保持闭合,表现出蝴蝶状的磁滞行为。这一观察结果表明,3在接近零场时表现出更快的磁弛豫,而在高场时表现出更慢的磁弛豫。这种现象可能是由于顺磁性[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>的存在,产生了磁性各向同性的反铁磁性 Dy<sup>III</sup>-[Fe<sup>III</sup>]<sub>LS</sub>-Dy<sup>III</sup>交换基态,加速了配合物的弛豫过程,导致在零场附近的滞回线消失(图 3)。低自旋Fe(III)和Dy(III)之间的磁偶极相互作用,在场依赖性的弛豫时间中,3存在最小值,可能是由于施加磁场时铁磁/反铁磁交换态之间的相互作用。



Figure 2. The molecular structure of [Dy(bbpen)NO<sub>3</sub>] (a) and 3 (b) 图 2. [Dy(bbpen)NO<sub>3</sub>] (a)和 3 (b)的分子结构



**Figure 3.** Temperature dependence of the magnetic relaxation time  $\tau$  under 0 Oe (red) and 2 kOe (blue) shown as  $\tau$  versus  $T^{-1}$  for **3**. The solid lines correspond to the Arrhenius law fitting at high temperatures **图 3.** 磁弛豫时间  $\tau \neq 0$  Oe (红色)和 2 Oe (蓝色)下的温度依赖性显示为  $\tau = T^{-1}$ 的比值。实线对应于高温下的阿伦尼乌斯定律

在普通的 Fe-Ln SMMs 中, 铁离子通常主要是三价的, 但一些 Fe<sup>II</sup>-Ln SMMs 仍然表现出显著的磁性 能。2014 年,含有顺磁性 Fe<sup>II</sup>离子的配合物{Fe<sub>2</sub>Dy}(4)成功被合成[21]。每个 Fe<sup>II</sup>离子与一个有机配体配 位,并且存在连接 Fe<sup>II</sup>和 Dy<sup>III</sup>离子的苯氧化合物桥。两个苯氧基与 Dy<sup>III</sup>轴向配位,形成 Dy<sup>III</sup>的  $D_{sh}$ 对称 配位环境(图 4(a))。磁化率测量显示[Fe<sup>II</sup>-Dy<sup>III</sup>-Fe<sup>II</sup>]部分之间存在铁磁耦合。这种铁磁相互作用与 Dy<sup>III</sup>的  $D_{sh}$ 配位几何相结合,使配合物具有出色的 SMM 行为。在零磁场下,配合物 4 在交流磁化率测量中表现 出明显的高峰值温度和强频率依赖性。从广义 Debye 模型中提取的  $\alpha$  值在 0.07~0.19 范围内,表明弛豫 时间的分布相对较窄。利用 Arrhenius 定律拟合得到有效能垒为 459 K, $\tau_0$ 为 1.11 × 10<sup>-10</sup> s,是当时报道 的 3d-4f SMMs 中最高的能垒(图 4(b))。通过理论计算,当 Dy<sup>III</sup>离子处于压扁的五角双锥配位构型中,可 以有效地抑制 QTM。



**Figure 4.** The molecular structure (a) and  $\tau$  versus  $T^{-1}$  plot (black dots) (b) for **4**. The solid line is fitting curve with the Arrhenius law **图 4.4** 的分子结构(a)和  $\tau \subseteq T^{-1}$ 曲线(黑点) (b)。实线是符合 Arrhenius 定律的曲线

2018 年,一种能够进行单晶转化[22]的双核配合物被合成,分子式为 FeDy(mepao)<sub>3</sub>(mepaoH)(NCS) (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**5**, mepaoH = 甲基-2-吡啶基酮肟)。在配合物 **5** 中, Fe<sup>II</sup> 与来自三个双配体的六个氧原子配位,采用扭曲的八面体构型。这三种介配体也以 μ-NO 配位方式桥接 Dy<sup>III</sup> 和 Fe<sup>II</sup> 离子,形成双核结构。

Dy<sup>Ⅲ</sup>不仅与三个 O 原子结合,还与中性分子 Hmepao 的两个 N 原子、两个氧原子和一个 NCS 结合,形成扭曲的四方反棱柱构型。加热后,配合物 5 发生单晶转变,失去一个配位水分子生成 [FeDy(mepao)<sub>3</sub>(mepaoH)(NCS)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O (6),其中失去的水分子被一个与 Dy<sup>Ⅲ</sup>配位的 NCSanion 所取代。从 6 到 7 的转化是一个分子间的过程。随着温度的升高,所有配位水分子进一步丢失,形成 [Fe<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>(mepao)<sub>6</sub>(mepaoH)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub>] [23] (7)。在 7 中,两个[FeDy]单元是由两个双阴离子的两个氧原子桥联的。配合物 6 和 7 可以再水合形成配合物 5 (图 5)。在单晶转变过程中,配位键发生了重组。对配合物 5 ~7 进行了交流磁化率测量,5 在 2.5 K 以上没有出现任何虚部交流磁化率信号(图 6(a)),6 显示微弱的频率依赖的虚部磁化率信号,没有明显的峰值(图 6(b)),而 7 表现出 SMM 行为,低温"尾巴"表明存在相对较快的弛豫过程或QTM (图 6(c))。



**Figure 5.** Transformation of crystal structures of **5** (left), **6** (middle) and **7** (right) **图 5.5** (左)、**6** (中)和 **7** (右)的晶体结构转变



**Figure 6.** Temperature dependence of the in-phase ( $\chi'$ M) and out-of-phase ( $\chi''$ M) AC magnetic susceptibilities at a zero field for **5** (a), **6** (b) and **7** (c) **图 6.** 零场下, **5** (a)、**6** (b)和**7** (c)的实部( $\chi'$ M)和虚部( $\chi''$ M)交流磁化率的温度依赖性

### 2.2. 其他类型 Fe<sup>III</sup>-Ln 单分子磁体

除了线性的 Fe-Ln SMMs 外,其他金属骨架的 Fe-Ln 配合物也表现出优异的磁性能。2009 年, Powell [34]研究组合成了具有代表性的多核[Fe<sup>III</sup><sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>( $\mu_4$ -O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(piv)<sub>6</sub>(Hedte)<sub>2</sub>] (8, H<sub>4</sub>edte = N,N,N',N'-四个(2-羟 乙基)乙二胺)。该配合物的核心结构由[Fe<sup>III</sup><sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>( $\mu_4$ -O)<sub>2</sub>]<sup>14+</sup>组成,其中四个 Fe<sup>III</sup> 离子呈共面"蝴蝶"状排 列,每个[Fe<sub>3</sub>]三角形通过 $\mu_4$ -O 桥接至 Dy<sup>III</sup>。此外,每个去质子配体 Hedte<sup>3</sup> 通过其两个氮原子与 Fe 螯合, 在 Fe-Fe 和 Fe-Dy 之间提供三个醇氧桥(图 7(a))。8 在低于 6 K 的温度下表现出强烈的频率依赖性交流磁 化率数据。随着频率的增加,虚部没有出现完整的峰值。当施加 1.2 kOe 的外场时,8 表现出明显的频率 依赖性,具有明显的峰,其有效能垒为 30.86 K,  $\tau_0$ 为 3.7 × 10<sup>-8</sup> s (图 7(b))。8 的单分子磁性行为可能归 因于具有大自旋态的强各向异性的 Dy<sup>III</sup>离子的存在,与配合物 1 的原因相似。



**Figure 7.** The molecular structure (a) and  $\ln(\tau^{-1})$  versus  $T^{-1}$  plot (b) for **8** (red dots). The solid line is fitting curve with the Arrhenius law **图 7.8** (红点)的分子结构图(a)与的  $\ln(\tau^{-1})-T^{-1}$ 图(b)。实线为符合 Arrhenius 定律的拟合曲线

2015年 Powe 等人[35] [36]利用氰乙酸酯配体首次合成了三个压缩八面体结构的六核配合物。这些配合物的分子式为[Fe2Dy4(µ4-O)2(µ3-OH)2.36(µ3-OMe)1.64(O2CCH2CN)10(MeOH)5(H2O)]·0.36H2O·3MeOH (Ln = Dy (9), Y (9a),Gd(9b))。该配合物具有晶体倒置对称性,可视为异双烷,其中两个[Fe2Ln2O2(OH/OMe)2]立方烷单元共享一个共同的[Fe2O2]面,从而形成[Fe2Dy4(µ4-O)2(µ3-OH)2.36(µ3-OMe)1.64]<sup>10+</sup>核。两种 Ln<sup>III</sup>离子在配合物内均四方反棱柱配位构型(图 8)。χ<sub>M</sub>T 值在高温下趋于饱和,尽管 9 和 9a 的室温值接近 6 个无相互作用离子的预期值(分别为 65.50 和 8.75 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup>)。当温度降低时,三种配合物的<sub>ズ</sub>MT 持续下降,可能是由于 9 中各向异性 Dy<sup>III</sup>离子的 Stark 亚能级的热布居减少,同时也证实了配合物 9a 和 9b 中存在反铁磁耦合,9 中存在强的磁各向异性。因此,在零场下对 9 的交流磁化率测试揭示了其慢磁弛豫行为,有效势垒为 34.0 K,指前因子为 2.0 × 10<sup>-11</sup> s。



Figure 8. The molecular structure of 9 图 8.9 的分子结构

2017 年, Powell 等人[36]合成了一类环状簇[Fe<sup>III</sup><sub>4</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>(Htea)<sub>4</sub>(μ-N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(piv)<sub>3</sub>] (Ln = Gd (10), Tb (11), Dy (12), Ho(13))。这些配位团簇具有中心对称的{Fe<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>}核,所有六个金属离子都以共面排列。核心是由两个不同的构建单元组成: {Fe<sub>2</sub>(μ-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-piv)}<sup>+</sup>和{Dy(teaH)<sub>2</sub>}<sup>-</sup>,由去质子配体 Htea<sup>2-</sup>的氧原子桥接(图 9(a))。 10 在室温下的磁化率值为 35.07 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K,接近理论值,在几乎整个温度范围内(300~4 K), χ<sub>M</sub>T 的逐渐增加和高值表明在 10 中存在主要的铁磁相互作用,11~13 也存在铁磁相互作用。11~13 在 5 K 以下表现出明显的频率相关的同相和非相分量,有效能垒分别为 40.0 K、36.9 K 和 24.0 K (图 9(b)),11 弛豫时间的最大,13 的最小。值得注意的是,配合物 13 是 Ho<sup>III</sup> 中第一个表现出 SMM 行为的 Fe-Ln 化合物。 通过 HF-EPR 测试,评估了 3d 金属离子的各向异性以及 3d 和 4f 离子之间的相互作用,发现随着 Ln 离子原子序数的增加,*J*<sub>Fe-Ln</sub>的铁磁性相互作用减弱(图 10)。因此,3d 和 4f 离子之间的相互作用成为合成3d-4f SMMs 时需要考虑的关键因素。



**Figure 9.** The molecular structure of **10** (a) and  $In(\tau^{-1})$  versus  $T^{-1}$  plot for **11** (red), **12** (blue) and **13** (green) (b). The solid lines are fitting curve with the Arrhenius law **图 9. 10** 的分子结构图(a)和 **11** (红)、**12** (蓝)和 **13** (绿)  $In(\tau^{-1})$ - $T^{-1}$ 图(b)。实线为符合 Arrhenius 定律的拟合曲线



**Figure 10.** Exchange interaction between Fe and Ln ions (black) and effective anisotropy barrier (red) 图 10. Fe 和 Ln 之间的交换相互作用(黑色)和有效各向异性势垒(红色)

2013 年,一种异金属铁-镝配合物{Fe<sub>6</sub>Dy<sub>3</sub>}(14)被合成[45]。该配合物的核心可以可视化为阳离子 [Dy(NO<sub>3</sub>)]<sup>2+</sup>部分覆盖在扭曲的八核轮状结构上,形成锥形排列。这种八核轮状结构由两个阳离子 [Fe<sup>III</sup>3(tea)(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>三聚体桥接两个阴离子单位[Dy(teaH<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>]组成。在这个配合物中,一部分三乙醇胺配体 (teaH<sub>3</sub>)转化为新的配体 1,1,2,2-四羟乙烷,位于锥形结构的中心,连接 Dy<sup>III</sup>和 Fe<sup>III</sup>(图 11(a))。磁化率测量 揭示了铁磁交换相互作用的存在。因此,进行了交流磁化率测量,并在零场下观察到明显的温度依赖和 频率依赖信号。利用阿伦尼乌斯定律拟合得到该配合物的有效能垒为65.1 K, τ<sub>0</sub>为1.64×10<sup>-12</sup> s (图 11(b))。



**Figure 11.** The molecular structure (a) and  $\tau$  versus  $T^{-1}$  plot (b) for **14**. The solid line is fitting curve with the Arrhenius law 图 **11. 14** 的分子结构(a)和  $\tau \subseteq T^{-1}$ 曲线(b)。实线为符合 Arrhenius 定律的拟合曲线

## 3. 结论

自从第一个 Fe<sup>III</sup> 单分子磁体{Fe<sub>8</sub>}报道以来,对其的研究日益深入。受此影响,大量的 Fe<sup>III</sup> 配合物相 继被合成,其中包括各式各样的 Fe<sup>III</sup> 棒、Fe<sup>III</sup> 滚。在这些化合物中{Fe<sub>4</sub>}和{Fe<sub>16</sub>}属于单分子磁体, 但目前来说,呈现出单分子磁体行为的铁配合物却并不多。这可能与 Fe<sup>III</sup> 离子本身的性质特点有关:尽 管离子含有 5 个未成对电子(有利于得到高基态自旋值),但本身的单离子各向异性却极小(不利于产生分 子的磁各向异性),仅仅依靠分子本身不对称的磁交换来实现分子的磁各向异性的途径往往难以控制。氰 化物配体对过渡金属具有很强的亲和力,是一种常用的桥联配体,可以根据配体的类型来构建多种分子 磁性材料。无论是在提高配合物中 Fe 中心的数目,或是构筑新型的 Fe<sup>III</sup> 单分子磁体,还是加深对 Fe<sup>III</sup> 配 合物中磁交换机理的理解上,都迫切需要进一步研究。

目前 3d-4f 配合物大多数都为 Mn-Ln 和 Cu-Ln 类化合物,对 Fe-Ln 簇合物的研究非常少。即便报道 过的为数不多的 Fe-Ln 体系中,呈现慢磁弛豫现象的例子很少,且仍存在核数不高和磁各向异性的根源 不明等缺点。

# 基金项目

江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX24\_3546、SJCX24\_1995、SJCX24\_1992)资助,南通大 学大学生创新创业训练计划项目(2024116),南通大学大型仪器开放基金资助(KFJN2471、KFJN2437),感 谢南通大学分析测试中心。

# 参考文献

- Shao, D. and Wang, X. (2020) Development of Single-Molecule Magnets. *Chinese Journal of Chemistry*, 38, 1005-1018. <u>https://doi.org/10.1002/cjoc.202000090</u>
- [2] Liu, S., Liu, B., Ding, M., Meng, Y., Jing, J., Zhang, Y., *et al.* (2020) Substituent Effects of Auxiliary Ligands in Mononuclear Dibenzoylmethane Dy<sup>III</sup>/Er<sup>III</sup> Complexes: Single-Molecule Magnetic Behavior and Luminescence Properties. *CrystEngComm*, 22, 7929-7934. <u>https://doi.org/10.1039/d0ce01147a</u>
- [3] Liu, W.J., Chen, Y.M. and Du, Y.J. (2021) Construction, Structure and Magnetic Properties of an Acylhydrazone Schiff Base Mononuclear Erbium Complex. *Chemical Research*, 32, 401-405. <u>http://dx.doi.org/10.14002/j.hxya.2021.05.003</u>

- [4] Zhu, Z. and Tang, J. (2018) Geometry and Magnetism of Lanthanide Compounds. In: Chandrasekhar, V. and Pointillart, F., Eds., *Topics in Organometallic Chemistry*, Springer International Publishing, 191-226. <u>https://doi.org/10.1007/3418\_2018\_3</u>
- [5] Boudalis, A.K., Sanakis, Y., Clemente-Juan, J.M., Donnadieu, B., Nastopoulos, V., Mari, A., et al. (2008) A Family of Enneanuclear Iron(II) Single-Molecule Magnets. Chemistry—A European Journal, 14, 2514-2526. <u>https://doi.org/10.1002/chem.200701487</u>
- [6] Moragues-Cánovas, M., Rivière, É., Ricard, L., Paulsen, C., Wernsdorfer, W., Rajaraman, G., et al. (2004) Resonant Quantum Tunneling in a New Tetranuclear Iron(III)-Based Single-Molecule Magnet. Advanced Materials, 16, 1101-1105. <u>https://doi.org/10.1002/adma.200306479</u>
- [7] Cornia, A., Fabretti, A.C., Garrisi, P., Mortalò, C., Bonacchi, D., Sessoli, R., et al. (2004) Tuneable Energy Barriers in Tetrairon(III) Single-Molecule Magnets. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272, E749-E751. <u>https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.1150</u>
- [8] Mishra, A., Wernsdorfer, W., Abboud, K.A. and Christou, G. (2004) Initial Observation of Magnetization Hysteresis and Quantum Tunneling in Mixed Manganese-Lanthanide Single-Molecule Magnets. *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 15648-15649. <u>https://doi.org/10.1021/ja0452727</u>
- Zhang, P., Zhang, L. and Tang, J. (2015) Lanthanide Single Molecule Magnets: Progress and Perspective. *Dalton Trans*actions, 44, 3923-3929. <u>https://doi.org/10.1039/c4dt03329a</u>
- [10] Rigamonti, L., Piccioli, M., Nava, A., Malavolti, L., Cortigiani, B., Sessoli, R., *et al.* (2017) Structure, Magnetic Properties and Thermal Sublimation of Fluorinated Fe<sub>4</sub> Single-Molecule Magnets. *Polyhedron*, **128**, 9-17. <u>https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.02.036</u>
- [11] Xiao, H.M. and Shi, L.C. (2012) The Application Research of Single-Molecule Magnets and Molecular Spin Electronics Materials. Advanced Materials Research, 485, 522-525. <u>https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.485.522</u>
- [12] Thomsen, M.K., Nyvang, A., Walsh, J.P.S., Bunting, P.C., Long, J.R., Neese, F., et al. (2019) Insights into Single-Molecule-Magnet Behavior from the Experimental Electron Density of Linear Two-Coordinate Iron Complexes. *Inorganic Chemistry*, 58, 3211-3218. <u>https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03301</u>
- [13] Ferbinteanu, M., Kajiwara, T., Choi, K., Nojiri, H., Nakamoto, A., Kojima, N., et al. (2006) A Binuclear Fe(III)Dy(III) Single Molecule Magnet. Quantum Effects and Models. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 9008-9009. <u>https://doi.org/10.1021/ja062399i</u>
- [14] Pointillart, F., Bernot, K., Sessoli, R. and Gatteschi, D. (2007) Effects of 3d-4f Magnetic Exchange Interactions on the Dynamics of the Magnetization of Dy<sup>III</sup>-M<sup>II</sup>-Dy<sup>III</sup> Trinuclear Clusters. *Chemistry—A European Journal*, 13, 1602-1609. https://doi.org/10.1002/chem.200601194
- [15] Wei, R., Liu, T., Li, J., Zhang, X., Chen, Y. and Zhang, Y. (2019) Tuning the Magnetization Dynamic Properties of Nd…Fe and Nd…Co Single-Molecular Magnets by Introducing 3d-4f Magnetic Interactions. *Chemistry—An Asian Journal*, 14, 2029-2035. <u>https://doi.org/10.1002/asia.201900139</u>
- [16] Li, S., Xiong, J., Yuan, Q., Zhu, W., Gong, H., Wang, F., et al. (2021) Effect of the Transition Metal Ions on the Single-Molecule Magnet Properties in a Family of Air-Stable 3d-4f Ion-Pair Compounds with Pentagonal Bipyramidal Ln(III) Ions. Inorganic Chemistry, 60, 18990-19000. <u>https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02828</u>
- [17] Zhang, Y., Guo, Z., Xie, S., Li, H., Zhu, W., Liu, L., *et al.* (2015) Tuning the Origin of Magnetic Relaxation by Substituting the 3D or Rare-Earth Ions into Three Isostructural Cyano-Bridged 3d-4f Heterodinuclear Compounds. *Inorganic Chemistry*, 54, 10316-10322. <u>https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01763</u>
- [18] Liu, Y., Chen, Y., Liu, J., Chen, W., Huang, G., Wu, S., et al. (2019) Cyanometallate-Bridged Didysprosium Single-Molecule Magnets Constructed with Single-Ion Magnet Building Block. *Inorganic Chemistry*, 59, 687-694. <u>https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02948</u>
- [19] Topor, A., Liu, D., Maxim, C., Novitchi, G., Train, C., AlOthman, Z.A., et al. (2021) Design of Fe<sup>III</sup>-Ln<sup>III</sup> Binuclear Complexes Using Compartmental Ligands: Synthesis, Crystal Structures, Magnetic Properties, and ab Initio Analysis. Journal of Materials Chemistry C, 9, 10912-10926. <u>https://doi.org/10.1039/d1tc00894c</u>
- [20] Jing, Y., Wang, J., Kong, M., Wang, G., Zhang, Y. and Song, Y. (2023) Detailed Magnetic Properties and Theoretical Calculation in Ferromagnetic Coupling Dy<sup>III</sup>-M<sup>II</sup> 3d-4f Complexes Based on a 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane Derivative. *Inorganica Chimica Acta*, 546, Article ID: 121301. <u>https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121301</u>
- [21] Liu, J., Wu, J., Chen, Y., Mereacre, V., Powell, A.K., Ungur, L., *et al.* (2014) A Heterometallic Fe<sup>II</sup>-Dy<sup>III</sup> Single-Molecule Magnet with a Record Anisotropy Barrier. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 12966-12970. <u>https://doi.org/10.1002/anie.201407799</u>
- [22] Savva, M., Alexandropoulos, D.I., Pissas, M., Perlepes, S.P., Papatriantafyllopoulou, C., Sanakis, Y., *et al.* (2023) Heterometallic Clusters Based on an Uncommon Asymmetric "v-Shaped" [Fe<sup>3+</sup>(μ-Or)Ln<sup>3+</sup>(μ-Or)2Fe<sup>3+</sup>]<sup>6+</sup> (ln = Gd, Tb, Dy, Ho) Structural Core and the Investigation of the Slow Relaxation of the Magnetization Behaviour of the [Fe<sub>2</sub>Dy] Analogue. *Dalton Transactions*, **52**, 6997-7008. <u>https://doi.org/10.1039/d2dt03938a</u>

- [23] Chen, W., Chen, Y., Huang, G., Liu, J., Jia, J. and Tong, M. (2018) Cyclic off/Part/on Switching of Single-Molecule Magnet Behaviours via Multistep Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation between Discrete Fe(II)-Dy(III) Complexes. *Chemical Communications*, 54, 10886-10889. <u>https://doi.org/10.1039/c8cc04989k</u>
- [24] Murugesu, M., Mishra, A., Wernsdorfer, W., Abboud, K.A. and Christou, G. (2006) Mixed 3d/4d and 3d/4f Metal Clusters: Tetranuclear and Complexes, and the First Fe/4f Single-Molecule Magnets. *Polyhedron*, 25, 613-625. https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.08.029
- [25] Bartolomé, J., Filoti, G., Kuncser, V., Schinteie, G., Mereacre, V., Anson, C.E., *et al.* (2009) Magnetostructural Correlations in the Tetranuclear Series of {Fe<sub>3</sub>LnO<sub>2</sub>} Butterfly Core Clusters: Magnetic and Mössbauer Spectroscopic Study. *Physical Review B*, **80**, Article ID: 014430. https://doi.org/10.1103/physrevb.80.014430
- [26] Xu, G., Gamez, P., Tang, J., Clérac, R., Guo, Y. and Guo, Y. (2012) M<sup>III</sup>Dy<sup>III</sup><sub>3</sub> (M = Fe<sup>III</sup>, Co<sup>III</sup>) Complexes: Three-Blade Propellers Exhibiting Slow Relaxation of Magnetization. *Inorganic Chemistry*, **51**, 5693-5698. <u>https://doi.org/10.1021/ic300126q</u>
- [27] Baniodeh, A., Lan, Y., Novitchi, G., Mereacre, V., Sukhanov, A., Ferbinteanu, M., et al. (2013) Magnetic Anisotropy and Exchange Coupling in a Family of Isostructural Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>ln<sup>III</sup><sub>2</sub> Complexes. Dalton Transactions, 42, 8926-8938. <u>https://doi.org/10.1039/c3dt00105a</u>
- [28] Peng, Y., Mereacre, V., Anson, C.E. and Powell, A.K. (2016) Multiple Superhyperfine Fields in a {DyFe<sub>2</sub>Dy} Coordination Cluster Revealed Using Bulk Susceptibility and <sup>57</sup>Fe Mössbauer Studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 21469-21480. <u>https://doi.org/10.1039/c6cp02942f</u>
- [29] Peng, Y., Mereacre, V., Anson, C.E. and Powell, A.K. (2018) Butterfly M<sup>III</sup><sub>2</sub>Er<sub>2</sub> (M<sup>III</sup> = Fe and Al) Smms: Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties. *ACS Omega*, **3**, 6360-6368. <u>https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00550</u>
- [30] Wang, H., Yin, C., Hu, Z., Chen, Y., Pan, Z., Song, Y., et al. (2019) Regulation of Magnetic Relaxation Behavior by Replacing 3d Transition Metal Ions in [M<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>] Complexes Containing Two Different Organic Chelating Ligands. Dalton Transactions, 48, 10011-10022. <u>https://doi.org/10.1039/c9dt00774a</u>
- [31] Zeng, M., Hu, K., Liu, C. and Kou, H. (2021) Heterotrimetallic Ni<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub> Chain Complexes Based on [Fe(1-CH<sub>3</sub>im)(CN)<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>. Dalton Transactions, 50, 6427-6431. <u>https://doi.org/10.1039/d1dt00693b</u>
- [32] Akhtar, M.N., AlDamen, M.A., McMillen, C.D., Escuer, A. and Mayans, J. (2021) Exploring the Role of Intramolecular Interactions in the Suppression of Quantum Tunneling of the Magnetization in a 3d-4f Single-Molecule Magnet. *Inor*ganic Chemistry, 60, 9302-9308. <u>https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03682</u>
- [33] Li, H., Meng, X., Wang, M., Wang, Y., Shi, W. and Cheng, P. (2019) A {Tb<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>} Pyramid Single-Molecule Magnet with Ferromagnetic Tb-Fe Interaction. *Chinese Journal of Chemistry*, **37**, 373-377. https://doi.org/10.1002/cjoc.201800589
- [34] Akhtar, M.N., Mereacre, V., Novitchi, G., Tuchagues, J., Anson, C.E. and Powell, A.K. (2009) Probing Lanthanide Anisotropy in Fe-Ln Aggregates by Using Magnetic Susceptibility Measurements and <sup>57</sup>Fe Mössbauer Spectroscopy. *Chemistry–A European Journal*, 15, 7278-7282. <u>https://doi.org/10.1002/chem.200900758</u>
- [35] Polyzou, C.D., Baniodeh, A., Magnani, N., Mereacre, V., Zill, N., Anson, C.E., *et al.* (2015) Squashed {Fe<sup>2III</sup>M4<sup>III</sup>} Octahedra (M = Y, Gd, Dy) from the First Use of the Cyanoacetate Ligand in 3d/4f Coordination Chemistry. *RSC Advances*, 5, 10763-10767. <u>https://doi.org/10.1039/c4ra15458d</u>
- [36] Schmidt, S.F.M., Koo, C., Mereacre, V., Park, J., Heermann, D.W., Kataev, V., et al. (2017) A Three-Pronged Attack to Investigate the Electronic Structure of a Family of Ferromagnetic Fe<sub>4</sub>Ln<sub>2</sub> Cyclic Coordination Clusters: A Combined Magnetic Susceptibility, High-Field/High-Frequency Electron Paramagnetic Resonance, and <sup>57</sup>Fe Mössbauer Study. *In*organic Chemistry, **56**, 4796-4806. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02682
- [37] Chen, S., Mereacre, V., Anson, C.E. and Powell, A.K. (2016) A Single Molecule Magnet to Single Molecule Magnet Transformation via a Solvothermal Process: Fe₄Dy<sub>2</sub>→Fe<sub>6</sub>Dy<sub>3</sub>. *Dalton Transactions*, **45**, 98-106. https://doi.org/10.1039/c5dt03909f
- [38] Chen, S., Mereacre, V., Kostakis, G.E., Anson, C.E. and Powell, A.K. (2017) Systematic Studies of Hexanuclear {M<sup>III</sup><sub>4</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>} Complexes (M = Fe, Ga; Ln = Er, Ho): Structures, Magnetic Properties and SMM Behavior. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 4, 927-934. <u>https://doi.org/10.1039/c7qi00091j</u>
- [39] Chen, S., Mereacre, V., Prodius, D., Kostakis, G.E. and Powell, A.K. (2015) Developing a "Highway Code" to Steer the Structural and Electronic Properties of Fe<sup>III</sup>/Dy<sup>III</sup> Coordination Clusters. *Inorganic Chemistry*, 54, 3218-3227. <u>https://doi.org/10.1021/ic502809y</u>
- [40] Botezat, O., van Leusen, J., Hauser, J., Decurtins, S., Liu, S., Kögerler, P., et al. (2019) A Spontaneous Condensation Sequence from a {Fe<sub>6</sub>Dy<sub>3</sub>} Wheel to a {Fe<sub>7</sub>Dy<sub>4</sub>} Globe. Crystal Growth & Design, 19, 2097-2103. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01668
- [41] Wang, H., Chen, Y., Hu, Z., Yin, C., Zhang, Z. and Pan, Z. (2019) Modulation of the Directions of the Anisotropic Axes of Dy<sup>III</sup> Ions through Utilizing Two Kinds of Organic Ligands or Replacing Dy<sup>III</sup> Ions by Fe<sup>III</sup> Ions. *CrystEngComm*, 21, 5429-5439. <u>https://doi.org/10.1039/c9ce00894b</u>

- [42] Wang, H., Long, Q., Hu, Z., Yue, L., Yang, F., Yin, C., et al. (2019) Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Properties of a Series of Chair-Like Heterometallic [Fe<sub>4</sub>Ln<sub>2</sub>] (Ln = Gd<sup>III</sup>, Dy<sup>III</sup>, Ho<sup>III</sup>, and Er<sup>III</sup>) Complexes with Mixed Organic Ligands. *Dalton Transactions*, 48, 13472-13482. <u>https://doi.org/10.1039/c9dt02638j</u>
- [43] Athanasopoulou, A.A., Carrella, L.M. and Rentschler, E. (2019) Slow Relaxation of Magnetization in a {Fe<sub>6</sub>Dy} Complex Deriving from a Family of Highly Symmetric Metallacryptands. *Dalton Transactions*, 48, 4779-4783. https://doi.org/10.1039/c9dt00552h
- [44] Schray, D., Abbas, G., Lan, Y., Mereacre, V., Sundt, A., Dreiser, J., et al. (2010) Combined Magnetic Susceptibility Measurements and <sup>57</sup>Fe Mössbauer Spectroscopy on a Ferromagnetic {Fe<sup>III</sup><sub>4</sub>Dy<sub>4</sub>} Ring. Angewandte Chemie International Edition, 49, 5185-5188. https://doi.org/10.1002/anie.201001110
- [45] Schmidt, S., Prodius, D., Mereacre, V., Kostakis, G.E. and Powell, A.K. (2013) Unprecedented Chemical Transformation: Crystallographic Evidence for 1,1,2,2-Tetrahydroxyethane Captured within an Fe<sub>6</sub>Dy<sub>3</sub> Single Molecule Magnet. *Chemical Communications*, **49**, Article No. 1696. <u>https://doi.org/10.1039/c2cc38006d</u>
- [46] Abbas, G., Lan, Y., Mereacre, V., Wernsdorfer, W., Clérac, R., Buth, G., et al. (2009) Magnetic and <sup>57</sup>Fe Mössbauer Study of the Single Molecule Magnet Behavior of a Dy<sub>3</sub>Fe<sub>7</sub> Coordination Cluster. *Inorganic Chemistry*, 48, 9345-9355. <u>https://doi.org/10.1021/ic901248r</u>
- [47] Botezat, O., van Leusen, J., Kögerler, P. and Baca, S.G. (2019) Ultrasound-Assisted Formation of {Fe<sub>6</sub>Ln/Y<sub>4</sub>} Wheelshaped Clusters and Condensed {Fe<sub>4</sub>Ln/Y<sub>2</sub>} Aggregates. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2019**, 2236-2244. <u>https://doi.org/10.1002/ejic.201900175</u>
- [48] Zhao, X.-Q., Wang, Y.-Y., Bao, D.-X., et al. (2019) A Series of High-Nuclear 3d-4f (Fe<sup>III</sup><sub>8</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>) Complexes: Syntheses, Structures, and Magnetic Properties. Applied Organometallic Chemistry, 33, Article No. 5222. http://doi.oig/10.1002/aoc.5222
- [49] Akhtar, M.N., AlDamen, M.A., Khan, J., Shahid, M. and Kirillov, A.M. (2020) Heterometallic (3d-4f) Coordination Clusters with Unique Topology: Self-Assembly Synthesis, Structural Features, and Magnetic Properties. *Crystal Growth* & Design, 20, 6545-6554. <u>https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00737</u>
- [50] Li, S., Weng, Z., Jiang, L., Wei, R., Su, H., Long, L., et al. (2023) A Series of Heterometallic 3d-4f Polyoxometalates as Single-Molecule Magnets. Chinese Chemical Letters, 34, Article ID: 107251. <u>https://doi.org/10.1016/j.cclet.2022.02.056</u>
- [51] Prodius, D., Mereacre, V., Singh, P., Lan, Y., Mameri, S., Johnson, D.D., et al. (2018) Influence of Lanthanides on Spin-Relaxation and Spin-Structure in a Family of Fe7Ln4 Single Molecule Magnets. *Journal of Materials Chemistry C*, 6, 2862-2872. <u>https://doi.org/10.1039/c8tc00322j</u>
- [52] Zeng, Y., Xu, G., Hu, X., Chen, Z., Bu, X., Gao, S., et al. (2010) Single-Molecule-Magnet Behavior in a Fe<sub>12</sub>Sm<sub>4</sub> Cluster. Inorganic Chemistry, 49, 9734-9736. <u>https://doi.org/10.1021/ic1009708</u>
- [53] Jin, Y., Wang, X., Zhang, N., Liu, C. and Kou, H. (2022) Assembly of Hydrazine-Bridged Cyclic Fe<sup>III</sup><sub>4</sub>Ln<sup>III</sup><sub>4</sub> Octanuclear Complexes. *Crystal Growth & Design*, **22**, 1263-1269. <u>https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01222</u>