二维Ln-Cu配位聚合物的合成及磁弛豫行为研究

孙爱焕, 张素铭, 黄祯娜, 孙豪岭*

北京师范大学化学学院, 北京 100875

*通讯作者, E-mail: haolingsun@bnu.edu.cn

收稿日期: 2021-12-29; 接受日期: 2022-03-01; 网络版发表日期: 2022-03-09

国家自然科学基金(编号: 21671024)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2013CB933402)资助项目

摘要 本文中, 我们使用结构基元(CuL) ($H_2L=N,N'$ -双(3-甲氧基水杨醛)-乙二胺)与稀土离子和4,4'-联吡啶- N,N' -二氧化物(bpdo)桥联配体反应, 通过配位驱动自组装的方法, 合成了两例具有二维“鱼骨”结构的配合物 $\{[LnCuLCl_2(bpdo)_{1.5}]Cl \cdot CH_3OH \cdot 3H_2O\}$ ($Ln=Tb$ (1), Dy (2)). 单晶X射线衍射研究表明, 两个配合物同构. 其中, 席夫碱配体 L^{2-} 连接 Ln^{3+} 和 Cu^{2+} 离子形成 $\{LnCu\}$ 双核基元, bpdo配体与 Ln^{3+} 离子配位并进一步连接相邻的 $\{LnCu\}$ 双核基元形成二维“鱼骨”结构. 磁性研究表明, Ln^{3+} 和 Cu^{2+} 离子间存在铁磁相互作用, 且两个配合物分别在零场和2 kOe外磁场下表现出明显的动态磁弛豫行为, 有效能垒分别为20.8(2)和14.0(4) K.

关键词 稀土-过渡金属配合物, 晶体结构, 磁弛豫

1 引言

分子纳米磁体由于具有磁双稳态且在高密度信息存储、量子计算和自旋电子学领域具有潜在的应用价值, 受到研究学者们的广泛关注, 是分子磁性领域的一个热点研究方向^[1~7]. 在分子纳米磁体的合成中, 由于具有自旋-轨道耦合所引起的强磁各向异性, 并有利于获得高性能的分子纳米磁体, 稀土离子(Ln^{3+})被广泛使用. 已经报道的分子纳米磁体中, 稀土基分子纳米磁体具有超过2000 cm^{-1} 的有效能垒(U_{eff})^[8~11]. 令人遗憾的是, 尽管具有较高的有效能垒, 但大部分稀土基分子纳米磁体的阻塞温度(T_B , blocking temperature)较低, 这主要由于其在低温下具有快的量子隧穿行为(QTM, quantum tunnelling of magnetization)^[8]. 大量研究表明, 低温时的量子隧穿行为与 Ln^{3+} 周围配位场的对称性有

关, 通过理性的设计合成可以调节其配位环境, 并抑制QTM^[10~15]. 经过全世界科学家的努力, 稀土基分子纳米磁体的阻塞温度已经超过液氮温度(80 K), 这为其下一步的应用打下了良好的基础^[10]. 然而, 由于 Ln^{3+} 离子具有大的离子半径, 能够接受多个配位原子而具有多变的配位数和配位几何构型, 导致其配位场对称性低, 不利于量子隧穿行为的抑制和高阻塞温度的实现. 因此, 引入其它有效抑制QTM的手段, 如磁相互作用, 成为实现高阻塞温度行之有效的方法之一^[16,17].

稀土-过渡金属(4f-3d)单分子磁体是分子纳米磁体家族的重要成员, 这主要因为3d离子具有单电子和未淬灭的d轨道, 能够与 Ln^{3+} 离子之间产生较强的磁相互作用, 可能有助于改善其磁弛豫行为. 目前基于稀土-过渡金属单分子磁体的研究在实验和理论方面已经得到较好的发展, 证实了它们之间的磁耦合对磁弛

引用格式: Sun AH, Zhang SM, Huang ZN, Sun HL. Synthesis and magnetic relaxation behaviors of two-dimensional Ln-Cu coordinative polymers. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 923-929, doi: 10.1360/SSC-2021-0263

豫行为产生较大影响^[18-20]。其中, 氰根类4f-3d配合物被广泛研究^[21-24]。这首先由于氰根类结构基元种类多, 可以形成多样的分子结构。另外, 通过运用不同抗磁或顺磁的氰根类结构基元, 可以在4f-3d间引入不同的磁相互作用, 并研究其对整个体系磁弛豫行为的影响。然而, 相对于氰根类阴离子配体形成的4f-3d配合物, 文献中报道的基于中性桥连配体的4f-3d配合物并不多见^[25]。

当多个金属共存时, 由于金属离子与配位原子的配位竞争关系, 我们很难得到异核体系和获得较高纯度的目标产物^[26]。因而, 使用结构基元的策略是构筑该类配合物的有效方法^[21-26]。本文中, 我们使用具有多个配位点的席夫碱配体*N,N'*-双(3-甲氧基水杨醛)-乙二胺(H_2L), 首先合成(CuL)结构基元, 然后采用自组装的方法与稀土离子和中性bpdo成功制备了两例基于席夫碱配体连接形成的双核基元 $\{LnCu\}$, 并通过bpdo桥连配体连接形成的二维“鱼骨”结构, 并研究了其磁学性质。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: *N,N'*-双(3-甲氧基水杨醛)-乙二胺(H_2L)配体是参照文献方法合成^[27]。所用试剂 $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 、4,4'-联吡啶-*N,N'*-二氧化物(bpdo)由萨恩化学技术(中国)有限公司生产, 甲醇购自天津市博迪化工有限公司。所有试剂均为分析纯, 使用时未经过进一步纯化。

仪器: 单晶结构分析仪, Rigaku SuperNova, Dual AtlasS2 衍射仪, 由日本理学公司生产; FT-IR型红外光谱仪(KBr压片), 购自日本岛津公司; Elementar Vario EL CUBE型元素分析仪, 购自德国Elementar公司; X射线粉末衍射仪(PXRD)和X'Pert Pro MPO MPO型X射线衍射仪, 购自荷兰帕纳科公司。

2.2 配合物的合成方法

配合物(CuL): 称取 H_2L 配体(0.16 g, 0.5 mmol)溶于20 mL甲醇溶液中, 逐滴加入1.5倍当量的 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (0.15 g, 0.75 mmol, 5 mL)水溶液, 80℃搅拌反应24 h后, 过滤冷却得到深绿色柱状晶体0.14 g, 产率72.3%(基于 H_2L 配体)。

配合物 $\{[TbCuLCl_2(bpdo)_{1.5}]Cl \cdot CH_3OH \cdot 3H_2O\}$ (1): 称取(CuL)(19.5 mg, 0.05 mmol)溶于8 mL 甲醇中, 溶解后加入 $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ 固体(18.7 mg, 0.05 mmol), 搅拌20 min后得到深棕色清液。最后, 向溶液中加入 bpdo 固体(9.4 mg, 0.05 mmol), 继续搅拌反应15 min。过滤, 滤液在室温下挥发3天后, 得到深紫色片状晶体17.8 mg, 产率38.0%(基于 $TbCl_3 \cdot 6H_2O$)。元素分析(基于 $C_{34}H_{30}O_{11}N_5TbCuCl_3$), 理论值: C, 40.26%; H, 2.96%; N, 6.91%。实验值: C, 39.85%; H, 2.95%; N, 6.86%。FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3271 (br), 2338(m), 1605(s), 1335(m), 879(m)。

配合物 $\{[DyCuLCl_2(bpdo)_{1.5}]Cl \cdot CH_3OH \cdot 3H_2O\}$ (2): 合成方法与配合物1Tb类似, 将 $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ 换成 $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ (18.8 mg, 0.05 mmol), 反应得到深紫色片状晶体16.9 mg, 产率36.1%(基于 $DyCl_3 \cdot 6H_2O$)。元素分析(基于 $C_{34}H_{30}O_{11}N_5DyCuCl_3$), 理论值: C, 40.12%; H, 2.95%; N, 6.88%。实验值: C, 39.82%; H, 2.94%; N, 6.81%。FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3271(br), 2338(m), 1605(s), 1335(m), 879(m)。

2.3 配合物1Tb和2Dy的晶体结构测定

选取尺寸约0.28 mm×0.28 mm×0.10 mm的片状晶体, 使用Rigaku SuperNova, Dual AtlasS2 单晶衍射仪进行单晶X射线结构测定。原始数据利用CrysAlisPro软件包进行采集, 初始结构使用charge flipping method或直接法获得, 用最小二乘法精修, 并用olex2程序进行结构运算。配合物1Tb和2Dy的CCDC编号分别为2131257和2131258, 相应的晶体学数据参数如表1所示, 主要的键长和键角如表S1。

3 结果与讨论

3.1 配合物1Tb和2Dy的晶体结构分析

X射线单晶结构分析表明, 配合物1Tb为二维层状结构, 结晶于 $P2_1/c$ 空间群。其不对称单元包括一个 Tb^{3+} 离子、一个 Cu^{2+} 离子、一个 L^{2-} 配体、1.5个bpdo配体、两个配位和一个晶格 Cl^- 离子、一个溶剂甲醇分子和三个溶剂 H_2O 分子。如图1a所示, Tb^{3+} 位于 O_7Cl 的配位环境中, 与来自席夫碱配体的两个酚羟基氧原子($O5$ 和 $O6$)和两个甲氧基氧原子($O4$ 和 $O7$), 三个bpdo的氧原子($O1 \sim O3$)和一个氯原子($Cl1$)配位(图1b), 形成扭

表 1 配合物1Tb和2Dy的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data and structure refinement for complex 1Tb and 2Dy

Complex	1Tb	2Dy
Formula	C ₃₄ H ₃₀ O ₁₁ N ₅ TbCuCl ₃	C ₃₄ H ₃₀ O ₁₁ N ₅ DyCuCl ₃
<i>M_r</i>	1013.46	1017.03
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	12.1267(1)	12.0860(2)
<i>b</i> (Å)	14.5491(2)	14.4832(3)
<i>c</i> (Å)	21.994(3)	21.9848(3)
<i>a</i> (°)	90	90
<i>β</i> (°)	93.169(1)	93.284(2)
<i>γ</i> (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	3875.46(9)	3841.99(11)
<i>Z</i>	4	4
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	12.011	13.463
<i>F</i> (000)	2008	2012
GOF	1.074	1.068
Data collected	52250	28776
Unique	8193	7994
<i>R_{int}</i>	0.0731	0.0356
<i>R</i> ₁ ^a , <i>wR</i> ₂ ^b [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0529, 0.1481	0.0464, 0.1230
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [all data]	0.0573, 0.1517	0.0490, 0.1246

$$a) R_1 = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum \|F_o\|; b) wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum w(F_o^2)^2 \}^{1/2}.$$

曲的三角十二面体的配位几何构型(SHAPE软件计算的CShM值为 3.567, 表S2). Tb–O键长范围是2.306~2.708 Å, 与其它席夫碱配体形成的稀土配合物的键长相当(表S1)^[2,18–20,28–30]. Cu²⁺离子与两个亚胺氮原子(N1和N2), 两个酚氧原子(O5和O6)和一个Cl[–]离子配位形成了扭曲的四方锥结构(图1a). 席夫碱配体L^{2–}通过两个μ₂-羟基O原子桥连两个金属中心形成双核{TbCu}结构基元, Tb…Cu距离为3.376 Å. 相邻的{TbCu}双核沿着*b*轴通过顺式bpdo分子连接形成一维链状结构(图1c). 反式bpdo分子连接相邻的链状结构形成具有25.35×26.68 Å²超大空腔的二维结构(图S1). 晶格Cl[–]离子、甲醇分子和水分子填充在空腔和相邻层间. 为了更好的理解配合物1Tb的网络结构, 采用拓扑方法对其进行简化, 将{TbCu}双核视为一个3-连接节点, 被bpdo配体连接, 形成一个节点类型为{6³}的“鱼骨”结构(图1d).

配合物2Dy具有与1Tb相似的二维“鱼骨”结构,

Dy³⁺和Cu²⁺离子周围的配位环境与1Tb类似. Dy–O键长范围是2.285~2.711 Å, Dy…Cu距离为3.368 Å, 比1Tb略短一些.

3.2 配合物的纯度分析

为了确保配合物1Tb和2Dy的纯度, 在进行磁性测试之前我们对它们进行室温下的X射线粉末衍射(PXRD)测试, 从图S2中可以看出测试得到的图谱与单晶模拟图谱吻合, 证明配合物1Tb和2Dy均为纯相.

3.3 配合物的磁学性质

3.3.1 配合物1Tb和2Dy的直流磁化率

在1 kOe直流场, 2~300 K温度范围内, 我们测定了配合物1Tb和2Dy的变温直流(DC, direct current)磁化率. 如图2所示, 室温下, 配合物1Tb的χ_M*T*值为12.66 cm³ mol⁻¹ K, 略高于单个基态为⁷F₆的Tb³⁺离子和Cu²⁺离子的理论值之和(12.20 cm³ mol⁻¹ K)^[31]. 在300~30 K的温度范围内, χ_M*T*值逐渐下降, 这可能是由于Tb³⁺离子激发态Stark亚能级热布居的减少和晶体场效应造成的. 随温度的进一步降低, χ_M*T*曲线迅速上升, 在2 K时达到最大值14.27 cm³ mol⁻¹ K, 表明配合物1Tb内存在铁磁相互作用. 考虑到双核之间较远的金属间距离(11.80 Å), 配合物的铁磁耦合主要来源于双核内Tb³⁺–Cu²⁺间的磁相互作用, 这与文献中报道的结果一致^[2,25,28–29].

配合物2Dy的χ_M*T*–*T*曲线表现出与1Tb相似的变化趋势, 随温度下降先降低至最低值(13.16 cm³ mol⁻¹ K), 后升高至最大值(14.71 cm³ mol⁻¹ K), 表明Dy³⁺–Cu²⁺间同样存在铁磁相互作用. 其室温的χ_M*T*值是14.61 cm³ mol⁻¹ K, 略高于单个基态⁶H_{15/2}的Dy³⁺离子和Cu²⁺离子的理论值之和(14.55 cm³ mol⁻¹ K)^[27]. 此外, 在0~50 kOe的磁场范围内, 在2、5、10和15 K温度下, 配合物1Tb和2Dy的*M*–*H*/*T*曲线没有重合, 表明其具有较强的磁各向异性(图S3).

3.3.2 配合物1Tb和2Dy的交流磁化率

为了进一步了解异金属配合物1Tb和2Dy的动态磁行为, 我们在1~1000 Hz的频率范围内对它们进行了交流(AC, alternating current)磁化率的测试. 如图3所示, 在零外场下, 配合物1Tb交流磁化率的实部(χ_M')和虚部(χ_M'')表现出明显的温度和频率依赖性, 说明其具

图1 配合物**1Tb**中{TbCu}双核结构(a); Tb^{3+} 离子的配位多面体(b); 沿b轴的1D链(c)和二维“鱼骨”结构(d). 为了简化结构, 氢原子、晶格离子、晶格分子被略去; 绿色键代表顺式bpdo, 紫色键代表反式bpdo (网络版彩图)

Figure 1 The {TbCu} dimer structure (a); coordination polyhedron around Tb^{3+} ions (b); one-dimensional chain (c) and two-dimensional herringbone-like structure of **1Tb** (d). Hydrogen atoms, solvent molecules are omitted for clarity. The green bond represents *cis*-bpdo and the purple bond represents *trans*-bpdo (color online).

图2 配合物**1Tb**和**2Dy**的 $\chi_M T$ - T 图 (网络版彩图)

Figure 2 Temperature-dependent $\chi_M T$ for the complex **1Tb** and **2Dy** (color online).

有典型的慢磁弛豫行为. 随着温度的降低, χ_M'' 值逐渐增加, 当测试频率大于1 Hz时, 出现峰值, 1000 Hz的峰值温度为6 K. 在不同温度下, **1Tb**的交流磁化率随频

率变化的曲线可以用Debye模型拟合(表S2), 得到不同温度下的弛豫时间(τ). 在整个温度区间, $\ln(\tau)$ vs. T^{-1} 的曲线呈线性关系, 符合Arrhenius定律, 拟合得到 $U_{\text{eff}}=20.8(2)$ K, $\tau_0=7.8\times 10^{-6}$ s(图4, 图S4~S5).

配合物**2Dy**在零场下没有明显的交流磁化率虚部信号(图S6), 说明其在零直流场下没有磁弛豫行为, 这可能由于其强的量子隧穿行为. 在2 kOe外场下, χ_M'' 和 χ_M' 均表现出明显的温度和频率依赖性(图5, 图S7~S8), 体现了外磁场对量子隧穿行为的抑制. 同**1Tb**一样, 可以用Debye弛豫模型对**2Dy**在不同温度下交流磁化率随频率变化的曲线进行拟合(表S3), 得到弛豫时间 τ . 在高温区, $\ln(\tau)$ vs. T^{-1} 曲线趋近于直线, 只考虑奥巴赫过程拟合, 得到其 $U_{\text{eff}}=14.0(4)$ K, $\tau_0=3.0\times 10^{-5}$ s (图S9).

值得注意的是, 配合物**1Tb**和**2Dy**在零场下表现出明显不同的磁弛豫行为, 这体现出同一配位环境对不同稀土离子磁各向异性强弱的影响. 对于 Tb^{3+} 离子, 具

图3 配合物**1Tb**在零直流场下温度依赖的交流磁化率曲线 (网络版彩图)

Figure 3 Temperature dependence of the in-phase χ'_M (top) and out-of-phase χ''_M (bottom) AC signals under zero DC field for **1Tb** (color online).

图4 配合物**1Tb**的 $\ln(\tau)$ vs. T^{-1} 图 (网络版彩图)

Figure 4 The $\ln(\tau)$ vs. T^{-1} plots of **1Tb** under zero DC field (color online).

有扭曲的三角十二面体的 O_7Cl 配位环境有利于其各向异性的实现, 再加上 $Tb^{3+}-Cu^{2+}$ 间的铁磁相互作用, 导致了其单分子磁体行为, 这与文献报道一致^[30-34]. 对于 Dy^{3+} 离子, 由于其配位环境对称性低, 且没有强的轴向配位场, 不利于其强各向异性的实现, 使得**2Dy**在零场下具有强的量子隧穿, 只在非零外磁场下具有磁弛豫行为.

3.3.3 配合物**1Tb**的磁滞行为

在2 K时, 我们测试了**1Tb**的磁滞回线. 如图6所示,

图5 配合物**2Dy**在2 kOe直流场下温度依赖的交流磁化率曲线 (网络版彩图)

Figure 5 Temperature dependence of the in-phase χ'_M (top) and out-of-phase χ''_M (bottom) AC signals under 2 kOe DC field for **2Dy** (color online).

图6 配合物**1Tb**在不同扫速下测量的2 K时的磁滞回线 (网络版彩图)

Figure 6 Hysteresis loop measured with different sweep rates at 2 K for **1Tb** (color online).

在 500 Oe s^{-1} 的扫场速度下, **1Tb**表现出明显的磁滞行为, 矫顽力为66 Oe, 剩磁为 $385 \mu_B$. 随着扫场速度的降低, 其磁滞开口逐渐变窄, 直至闭合, 这进一步表明配合物**1Tb**具有明显的动态磁弛豫行为.

4 结论

本文采用结构基元结合配位驱动自组装的方法, 合成了两例基于 $\{LnCu\}$ 双核基元的二维“鱼骨”结构,

其中稀土离子具有变形的三角十二面体配位几何构型, 且被顺式/反式的bpdo桥联配体连接. 磁性测试表明, 分子内 Ln^{3+} - Cu^{2+} 间存在铁磁相互作用, 配合物**1Tb**在零场下表现出明显的动态磁弛豫行为且在低温下具

有明显的磁滞现象, 有效能垒为 20.8(2) K; 而**2Dy**在2 kOe外场下具有场诱导磁弛豫行为, 体现了同一配位场对不同稀土离子磁各向异性以及配合物磁弛豫行为的影响.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Sessoli R, Gatteschi D, Caneschi A, Novak MA. *Nature*, 1993, 365: 141–143
- 2 Woodruff DN, Winpenny REP, Layfield RA. *Chem Rev*, 2013, 113: 5110–5148
- 3 Thiele S, Balestro F, Ballou R, Klyatskaya S, Ruben M, Wernsdorfer W. *Science*, 2014, 344: 1135–1138
- 4 Wang WM, Wang SY, Zhang HX, Shen HY, Zou JY, Gao HL, Cui JZ, Zhao B. *Inorg Chem Front*, 2016, 3: 133–141
- 5 Liu JL, Chen YC, Tong ML. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2431–2453
- 6 Ma F, Sun R, Sun AH, Xiong J, Sun HL, Gao S. *Inorg Chem Front*, 2020, 7: 930–938
- 7 Ma YJ, Hu JX, Han SD, Pan J, Li JH, Wang GM. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 2682–2689
- 8 Chen YC, Liu JL, Ungur L, Liu J, Li QW, Wang LF, Ni ZP, Chibotaru LF, Chen XM, Tong ML. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2829–2837
- 9 Guo FS, Day BM, Chen YC, Tong ML, Mansikkamäki A, Layfield RA. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 11445–11449
- 10 Guo FS, Day BM, Chen YC, Tong ML, Mansikkamäki A, Layfield RA. *Science*, 2018, 362: 1400–1403
- 11 Liu Y, Ho LTA, Huang GZ, Chen YC, Ungur L, Liu JL, Tong ML. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 27282–27287
- 12 Ding YS, Chilton NF, Winpenny REP, Zheng YZ. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 16071–16074
- 13 Goodwin CAP, Ortu F, Reta D, Chilton NF, Mills DP. *Nature*, 2017, 548: 439–442
- 14 Sørensen MA, Hansen UB, Perfetti M, Pedersen KS, Bartolomé E, Simeoni GG, Mutka H, Rols S, Jeong M, Zivkovic I, Retuerto M, Arauzo A, Bartolomé J, Piligkos S, Weihe H, Doerr LH, van Slageren J, Rønnow HM, Lefmann K, Bendix J. *Nat Commun*, 2018, 9: 1292–1300
- 15 Gould CA, McClain KR, Yu JM, Groshens TJ, Furche F, Harvey BG, Long JR. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 12967–12973
- 16 Rinehart JD, Fang M, Evans WJ, Long JR. *Nat Chem*, 2011, 3: 538–542
- 17 Ji XQ, Ma F, Xiong J, Yang J, Sun HL, Zhang YQ, Gao S. *Inorg Chem Front*, 2019, 6: 786–790
- 18 Wu SG, Ruan ZY, Huang GZ, Zheng JY, Vieru V, Taran G, Wang J, Chen YC, Liu JL, Ho LTA, Chibotaru LF, Wernsdorfer W, Chen XM, Tong ML. *Chem*, 2021, 7: 982–992
- 19 Langley SK, Wielechowski DP, Vieru V, Chilton NF, Moubaraki B, Abrahams BF, Chibotaru LF, Murray KS. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 12014–12019
- 20 Liu JL, Wu JY, Chen YC, Mereacre V, Powell AK, Ungur L, Chibotaru LF, Chen XM, Tong ML. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 12966–12970
- 21 Bridonneau N, Chamoreau LM, Lainé PP, Wernsdorfer W, Marvaud V. *Chem Commun*, 2013, 49: 9476–9478
- 22 Dhers S, Costes JP, Guionneau P, Paulsen C, Vendier L, Sutter JP. *Chem Commun*, 2015, 51: 7875–7878
- 23 Andruh M. *Chem Commun*, 2018, 54: 3559–3577
- 24 Zhou H, Dong R, Wang Z, Wu L, Liu Y, Shen X. *Eur J Inorg Chem*, 2019, 2019: 2361–2367
- 25 Ghosh S, Ida Y, Ishida T, Ghosh A. *Cryst Growth Des*, 2014, 14: 2588–2598
- 26 Akine S, Matsumoto T, Nabeshima T. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 960–964
- 27 Elmali A, Elerman Y. *J Mol Structure*, 2005, 737: 29–33
- 28 Ida Y, Ghosh S, Ghosh A, Nojiri H, Ishida T. *Inorg Chem*, 2015, 54: 9543–9555
- 29 Maity S, Mondal A, Konar S, Ghosh A. *Dalton Trans*, 2019, 48: 15170–15183
- 30 Mahapatra P, Koizumi N, Kanetomo T, Ishida T, Ghosh A. *New J Chem*, 2019, 43: 634–643
- 31 Osa S, Kido T, Matsumoto N, Re N, Pochaba A, Mrozinski J. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 420–421

- 32 Ishida T, Watanabe R, Fujiwara K, Okazawa A, Kojima N, Tanaka G, Yoshii S, Nojiri H. *Dalton Trans*, 2012, 41: 13609–13619
- 33 Dolai M, Ali M, Titiš J, Boča R. *Dalton Trans*, 2015, 44: 13242–13249
- 34 Ueno T, Fujinami T, Matsumoto N, Furusawa M, Irie R, Re N, Kanetomo T, Ishida T, Sunatsuki Y. *Inorg Chem*, 2017, 56: 1679–1695

Synthesis and magnetic relaxation behaviors of two-dimensional Ln–Cu coordinative polymers

Ai-Huan Sun, Su-Ming Zhang, Zhen-Na Huang, Hao-Ling Sun*

College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

*Corresponding author (email: haolingsun@bnu.edu.cn)

Abstract: In this paper, two heteronuclear complexes, $\{[\text{LnCuLCl}_2(\text{bpdo})_{1.5}]\text{Cl}\cdot\text{CH}_3\text{OH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (**1**), Dy (**2**); $\text{L} = N,N'$ -bis(2-hydroxy-3-methoxy-benzylidene)ethylenediamine; $\text{bpdo} = 4,4'$ -bipyridine- N,N' -dioxide), with a two-dimensional herringbone-like structure were synthesized by the coordination-driven self-assembly of the (CuL) building-block with rare earth ions and the bridging ligand of bpdo. The single-crystal X-ray diffraction indicates that both complexes are isomorphic, the Ln^{3+} and Cu^{2+} ions are bridged by the L^{2-} Schiff-base ligand to form a $\{\text{LnCu}\}$ -dimeric subunit, and the bpdo ligands connect the adjacent $\{\text{LnCu}\}$ units to form a two-dimensional herringbone-like structure. Magnetic measurements indicate that the ferromagnetic coupling between Ln^{3+} and Cu^{2+} ions and the significant slow magnetic relaxation under zero or 2 kOe DC field with effective energy barriers of 20.8(2) and 14.0(4) K for the complex **1Tb** and **2Dy**, respectively.

Keywords: 4f–3d complexes, crystal structure, slow magnetic relaxation

doi: [10.1360/SSC-2021-0263](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0263)