



多自由基 - 金属配合物分子基铁磁体的设计

赵琦华 廖代正 姜宗慧*

(南开大学化学系, 天津 300071)

双,多自由基 - 金属配合物是获得具有高 T_c 分子铁磁体的很有潜力的一类化合物,这一新领域的研究国际上刚刚开始,但进展很快。自1993年 Gatteschi D. 首次报道了用稳定氮氧双自由基与 Cu(II)形成的具有铁磁耦合作用的配合物以来,掀起了双,多自由基 - 金属铁磁体研究的热潮,由于双或多自由基不仅能提供多个自旋中心,而且能提供多种桥联途径,因此容易获得三维网状结构的化合物。1996年,日本的 Iwamura H. 教授用三氮氧自由基获得一个结构与磁性完全表征的自由基类分子铁磁体中相转变温度最高 ($T_c = 46\text{K}$) 的分子铁磁体。因此多自由基 - 金属配合物的研究已成为分子磁体研究领域的热点之一。本文介绍了这一课题的研究现状与最新研究成果。

关键词: 氮氧双,多自由基 金属配合物 分子基铁磁体

分类号: O614.12

众所周知,一种新材料的出现,有时可以触及一场工业革命,因此,具有特殊物理功能的有机,金属有机分子铁磁材料受到了科学界和产业界的高度重视。美、英、日、俄等国都将这类新材料列入各自的高科技发展规划,其中,有机导电材料,有机光学材料的发展最快,有些已进入实用阶段,而有机,金属有机分子磁性材料,由于其结构特殊,性能独特,已成为当前化学家和物理学家的研究热点。

所谓分子铁磁体是指在临界温度 T_c 下能自发磁化,以分子集合形式构成的新型铁磁性材料。与铁氧体,合金类无机铁磁体相比,有机,金属有机分子铁磁体具有质轻,结构多样化,溶解性好,透光性好和易复合,易加工等特点,可望用于航天,隐身材料及高储存密度的磁记录材料和生物兼容材料等。80年代末,国际上出现了以有机,高分子化学及物理学为主的交叉学科 - 有机分子铁磁学。从而打破了磁体只与有 $3d$ 和 $4f$ 电子的金属、化合物等无机材料有关,而与有机分子无缘的传统观念,这意味着否定了“从电性角度看有机分子是绝缘体,从磁学角度看有机分子是抗磁体”这一结论。因此,对有机,金属有机分子磁体进行理论研究和合成的各种尝试迅速的发展^[1]。迄今,设计和合成分子铁磁体主要有三种途径:(1)有机途径:由有机自由基分子组装成分子磁体的一种方法。如双氮氧自由基(N, N'-双氧-1,3,5-四甲基-2,6-二氮金刚烷), $T_c = 1.48\text{K}$ ^[2];(2)有机 - 无机途径:以顺磁中心为有机自由基和金属配合物的顺磁分子组装成分子铁磁体的方法。如给体 - 受体层状化合物 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)][\text{TCNE}]$ (C_5Me_5 为五甲基

收稿日期:1999-11-15。收修改稿日期:2000-01-20。

国家自然科学基金资助项目(No. 29871019)和博士点基金资助项目(No. 98005311)。

* 通讯联系人。

第一作者 赵琦华,女,35岁,博士,研究方向:功能配合物。

环戊二烯, TCNE 是四氰基乙烯自由基)具有铁磁性, $T_c = 4.8\text{K}^{[3]}$, 以及 Mn(II) - 氮氧自由基链状化合物 $\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{NITMe})$ (hfac 为六氟乙酰丙酮, NITMe 为 2-甲基-4,4,5,5-四甲基咪唑啉-1-氧基自由基) 其 $T_c = 7.8\text{K}^{[4]}$; (3)无机方法:用顺磁中心均为顺磁金属配合物的顺磁分子组装成分子铁磁体的方法。如由草酰胺桥联的铜(II) - 锰(II)交替链状配合物: $\text{MnCu}(\text{PbaOH})(\text{H}_2\text{O})_2$, $T_c = 30\text{K}^{[5]}$ 。近年由顺磁中心为有机自由基和金属配合物组装成为分子铁磁体引起人们广泛关注,已有多篇综述发表^[6-8]。本文旨在介绍多自由基 - 金属配合物型分子铁磁体的研究现状和最新研究成果。

1 有机自由基 - 金属配合物型分子铁磁体的设计

有机自由基与自旋载体金属离子形成的配合物中,自由基与金属离子间存在着自旋相互作用,其相互作用大小可用相互作用系数 J 值表示, $|J|$ 值越大,相互作用越大。 J 的符号表示相互作用的性质, $J > 0$ 表明是铁磁耦合, $J < 0$ 表明是反铁磁耦合。在铁磁体中,自旋载体所固有的磁矩间发生铁磁相互作用 ($J > 0$),使磁矩趋于相互平行排列 (图 1d),具有自发磁化作用的特性。在反铁磁体或亚铁磁体中,自旋载体所固有的磁矩间发生反铁磁相互作用 ($J < 0$),使磁矩趋于反平行排列,若相邻磁矩大小相等,则构成反铁磁体 (图 1b);若相邻磁矩大小不等,有非零总磁矩,为亚铁磁体 (图 1c)。实践证明,多数金属 - 有机自由基磁体在磁场中的有序排列较为困难,一旦除去磁场,自旋有序性也就完全消失。因此,正常的金属 - 自由基配合物在特定情况下一般呈顺磁性 (图 1a),而多数化合物无净自旋,表现为抗磁性。总之,要使自旋交换为零或负值的多数金属 - 有机自由基化合物变为铁磁体,首先需要合成出具有高自旋态的分子,然后将这种高自旋态的分子体系以铁磁相互作用的方式组装在晶体的晶格上构成三维铁磁体。通常是将金属离子的磁轨道与稳定自由基的磁轨道以正交方式键合形成一维链,同时,再使一维链在晶格中以铁磁耦合的方式集合形成宏观的三维铁磁体。

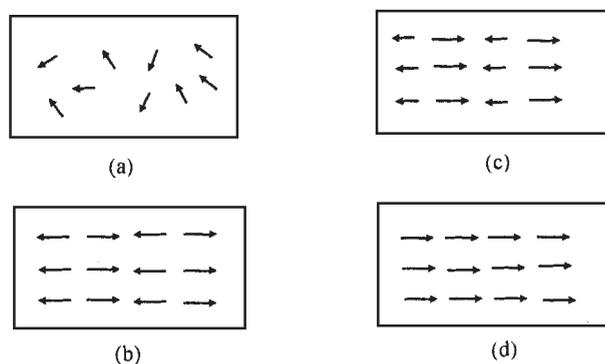


图 1 自旋的排列和磁性

Fig. 1 Spin alignment and magnetism (arrows represent magnetic moment)

(a) paramagnet; (b) antiferromagnet; (c) ferrimagnet; ferromagnet

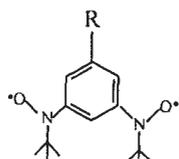
2 金属 - 有机多自由基配合物研究状况

近年来,为了寻求高 T_c 温度的分子磁体,已由单自由基 - 金属配合物扩展到多自由基 - 金属配合物的研究。由于多自由基较单自由基有更多的自旋中心和配位方式,并且与金属配位更

易形成多维结构的优点,多自由基-金属配合物的研究已成为分子磁体研究领域的热点之一。目前用来合成金属-多自由基分子基铁磁体的自由基主要是具有 π -共轭体系的氮氧双,三自由基。结构如 1~11 所示。由这些氮氧双,三自由基所形成的具有 T_c 温度的配合物归纳在表 1 中。

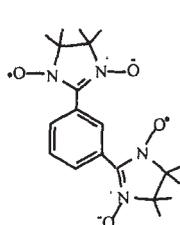
表 1 氮氧双,三自由基所形成的具有 T_c 温度的配合物Table 1 Complexes of $[\text{Mn}(\text{hfac})_2]$ with Bis- and Tris(aminoxyl) Radicals

ligands L	composition Mn: L	magnetism	magnetic phase transition T_c/K	ref.
1H	1:1	metamagnetic	5.5	[9]
1Cl	1:1	ferri/ferromagnetic	5.2	[10]
1Br	1:1	ferri/ferromagnetic	5.0	[10]
3	3:2	ferri/ferromagnetic	11	[11]
11	3:2			[12]
7	3:2	ferri/ferromagnetic	3.4	[13]
8	3:2	ferri/ferromagnetic	9.5	[14]
10	1:1	metamagnetic	11	[15]
10	4:3	ferri/ferromagnetic	32	[8]
10	3:2	ferri/ferromagnetic	46	[16]

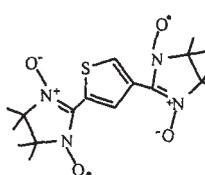


1

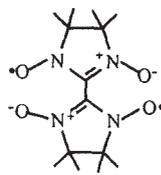
1H(R=H)
1Cl(R=Cl)
1Br(R=Br)



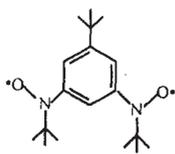
2



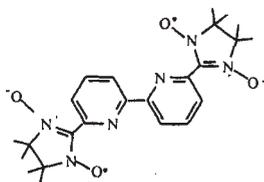
3



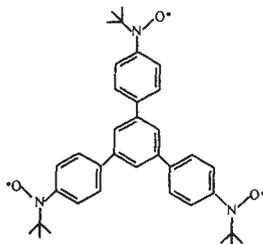
4



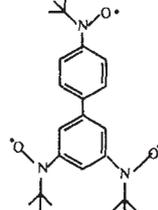
5



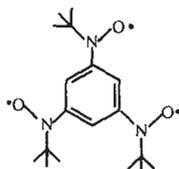
6



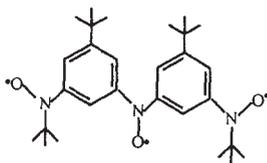
7



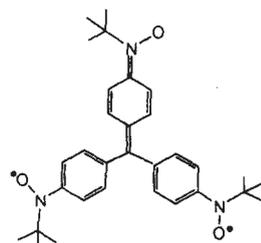
8



9



10

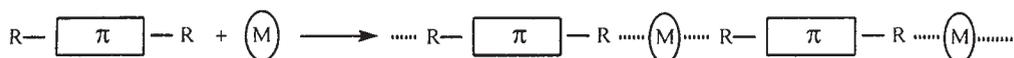


11

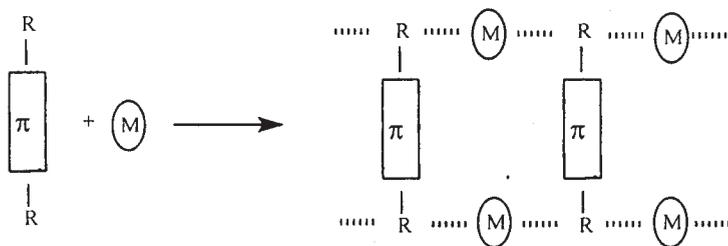
2.1 低维链状氮氧双自由基-金属配合物

作为合成分子铁磁体的一个重要途径,十多年来氮氧自由基-金属配合物的研究进展非

常迅速,已经合成了许多一维链配合物及具有一定 T_c 温度的一维链分子铁磁体。如具有三重基态 ($S = 1$) 的双自由基 **1**, 当它与过渡金属离子配位时,可按如下配位方式形成 1:1 型一维链状配合物。链中配体直接与金属离子的交换耦合是典型反铁磁的 ($J < 0$)。如果金属离子的自旋不是 1,那么在这种重复的单元中就会有净自旋。根据链间相互作用的性质,这样排列的一维链可产生反铁磁,变铁磁或铁磁体。但由于链间的相互作用与链内的相互作用相比是非常弱的。因而,不易形成铁磁体或所形成的铁磁体其临界温度 T_c 都非常低。如 1994 年由 Iwamura H. 报道的由双自由基 **1** 与 $Mn(hfac)_2$ ($hfac =$ 六氟乙酰丙酮) 反应得到一维链状配合物,其链内是铁磁耦合 ($J > 0$),链间是反铁磁耦合 ($J < 0$)。链内和链间有相反的磁相互作用,这种配合物在温度为 5.5K 表现出变磁行为^[9]。在 5.5K 时,在低外场强度下,体系由反铁磁体变为铁磁体。1993 年由 Caneschi D. 等人报道由双自由基 **2** 与 $Cu(hfac)_2$ 反应,也只得到一个一维链状具有铁磁耦合特性的配合物^[17]。



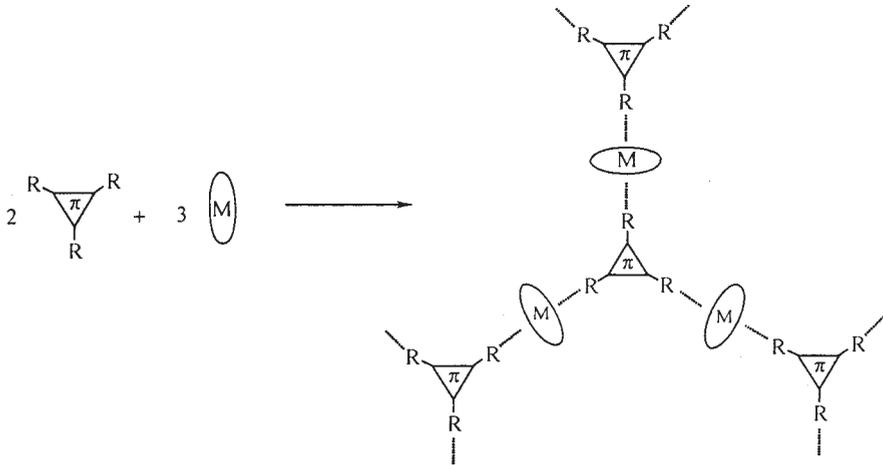
另一类具有三重基态的氮氧双自由基,如 **3**,在这类自由基中,每个自由基中心可作为一个双齿桥联配体。当它与金属配位时,可按下列配位方式而形成梯形聚合物。当分子间相互作用为铁磁性时,有可能得到分子铁磁体。1995 年由 Mitsumori T. 等人报道的由双自由基 **3** 与 $Mn(hfac)_2$ 反应,就得到一个以上述方式配位的分子铁磁体,其 $T_c = 11K$ ^[11]。



除以上介绍以这两类配位方式所形成的铁磁体外,1998 年 Iwamura H. 又报道了由双自由基 **4** 与 $Mn(hfac)_2$ 反应得到一个自旋失措体系^[18]。双自由基 **5** 与 $Mn(hfac)_2$ 反应得到一个环状具有铁磁耦合作用的二聚物,其 $J = 68.6cm^{-1}$ ^[19]。Franciso M. R. 报道的由具有四齿配位的双自由基 **6** 与 $[Ni(H_2O)_6][ClO_4]_2$ 反应,得到一个具有铁磁相互作用的配合物^[20]。最近,我们实验室也得到了一个一维链状的新型氮、氧双自由基与 $Cu(hfac)_2$ 的配合物,及二个零维新型氮、氧双自由基与 $Cu(hfac)_2$ 的配合物。这些配合物的结构已由 X-单晶衍射所确定。磁性正在研究中。

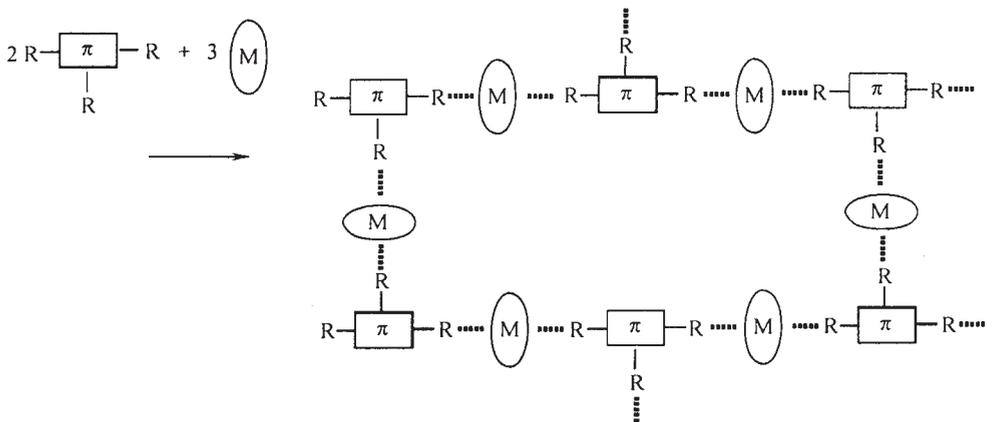
2.2 多维网状氮氧三自由基-金属配合物

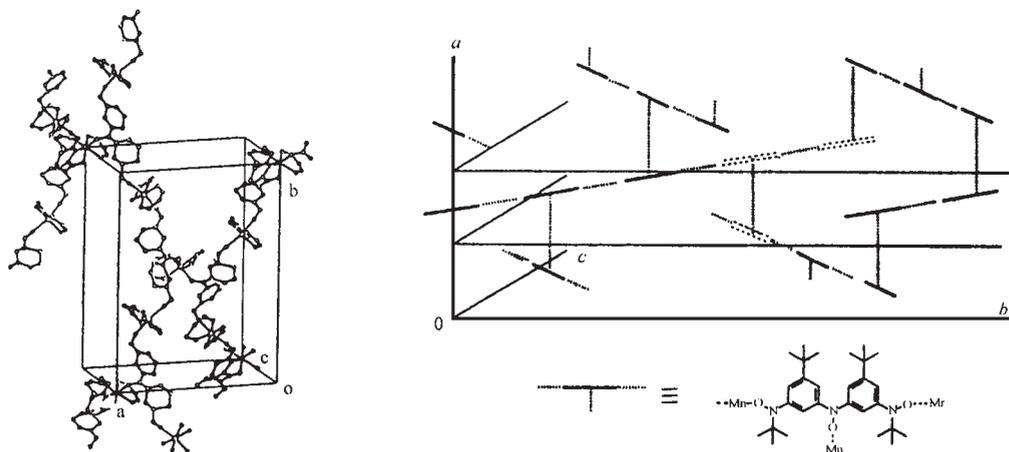
近年来,在低维链状配合物的分子设计、合成及磁性研究方面均取得了可观的成果,然而由一维链配合物组成的宏观磁体具有一定的局限性,一维体系中链与链之间的相互作用通常是很弱的,而 T_c 在很大程度上决定于链间相互作用。由于上述原因,人们在研究一维分子基磁体的基础上着手多维分子磁体的研究。由具有四重基态 ($S = 3/2$) 的三齿氮氧三自由基,其自由基中心是以三角形的位置分布的。如 **7**、**8** 和 **9**,它们与可配位二价未饱和的 $3d$ 金属离子有可能形成 2:3 的配合物,在理想状况下,可按下列方式配位形成六角形的二维网状结构。如 1994 年由 Iwamura H. 报道的用三自由基 **7** 与 $Mn(hfac)_2$ 反应,得到一个以上述方式配位的二



维蜂窝网状结构的铁磁体,其 $T_c = 3.4\text{K}^{[13]}$ 。在这个分子铁磁体中,自由基分子内的铁磁耦合 ($J > 0$)和金属与自由基间的反铁磁耦合 ($J < 0$)作用与双自由基 **1** 与 $\text{Mn}(\text{hfac})_2$ 反应得到的配合物是相似的。它的临界温度 T_c 并没有达到人们所认为的在较高维数的结构中应有较高的 T_c 温度。这种结果可能是因为在三自由基 **7** 的三个氮氧基团中,分子内的耦合作用比较弱^[21]。从理论上推测,任何三自由基只要它的三个氮氧基团处于三角形的位置,并且三自由基间具有大的 J 值时,都应有更高的临界温度 T_c 。在 1996 年由同一作者报道用三自由基 **8** 与 $\text{Mn}(\text{hfac})_2$ 反应,就得到一个具有更强铁磁相互作用的铁磁体,其 $T_c = 9.5\text{K}^{[14]}$ 。

由具有四重基态,带有二种不等性的氮氧基团的三自由基 **10**,可用两端等性的氮氧基团形成一维链,然后再用中间氮氧基团使链与链之间相连,形成二维或三维网状结构。这种自旋排列方式的体系非常稳定,有望得到更高的 T_c 值。1996 年, Iwamura H. 等人利用三齿氮氧三自由基 **10** 与 $\text{Mn}(\text{hfac})_2$ 反应,得到一个 T_c 温度高达 $46\text{K}^{[16]}$ 的分子铁磁体。这是迄今用各种方法得到的已知结构的,相转变温度仅次于最新文献报道的杂化型普鲁士蓝类配合物 $[\text{Mn}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($T_c = 69\text{K}$)^[22] 的分子铁磁体。X-射线晶体结构分析表明,该结构是以 $\text{Mn}(\text{hfac})_2 \cdot 10$ 为单元而形成的三维多核骨架,骨架呈相互平行的十字形,每个三自由基的末端的两个氮氧基团与两个不同的锰离子相联而形成一维链,三自由基的中间的氮氧基团



图 2 $[\{\text{Mn}(\text{hfac})_2\}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ 配合物的三维交联结构Fig. 2 3D crossed parallel structure of $[\{\text{Mn}(\text{hfac})_2\}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$

则连接两个相邻的链而形成三维结构(图 2)。Iwamura H. 等人的工作开辟了金属与多自由基反应制备高 T_c 分子基铁磁体之先河,为金属-自由基的研究注入了新的活力;同时还提供了通过适当空间维度的不同自旋分子自组装,加大自旋耦合作用,从而设计合成出具有较高 T_c 温度的分子基铁磁体的发展战略。

3 结束语

通用具有未成对电子的高自旋氮氧多自由基与顺磁性的 $3d$ 过渡金属离子配位,组装成分子铁磁体的研究已取得了很大进展。这些不同自旋体系的配合物为制备高 T_c 的分子基铁磁材料提供了多种多样的设计源泉^[23]。很明显有二个主要因素对该类磁性材料的高 T_c 值贡献最: (1) 配合物的多维结构; (2) 氮氧多自由基配体分子内具有强的交换耦合作用。因此设计和建造具有形成三维结构配合物的能力,并具有强交换耦合的多自由基配体是今后需要系统探索的问题。另一方面,开发这类分子体系潜在的优点,赋予分子基材料磁性以外的分子性质,例如,光化学性质和非线性光学性质等,为发展有用的分子基磁性材料提供了一个可行的方向。预计多自由基类铁磁体的研究将成为化学界、物理学界和材料学界十分热门的研究领域。

参 考 文 献

- [1] 土田英俊, Translated by FAN Shi-Bi(方世璧) *Electronic Functions of Polymeric Complexes*(高分子化合物的电子功能), Beijing: Beijing University Press, 1992.
- [2] Chiarelli R., Novak M A., Rassat A. et al *Nature*, 1993, 363, 147.
- [3] Miller J. S., Calabrese J. C., Romoelmann H. et al *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 769.
- [4] Caneschi A., Gatteschi D., Renard J. P. et al *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 1756.
- [5] Nakatani K., Bergrat P., Codjovi E. et al *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 3977.
- [6] Iwamura H., Inoue K., Hayamizu T. *Pure & Appl. Chem.*, 1996, 68(2), 243.
- [7] Caneschi A., Gatteschi D., Rey P. *Prog. Inorg. Chem.*, 1991, 39, 331.
- [8] Iwamura H., Inoue K., Koga N. *New J. Chem.*, 1998, 201.

- [9] Inoue K., Iwamura H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2273.
- [10] Inoue K., Iwamura H. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1996**, **413**, 313.
- [11] Mitsumori T., Inoue K., Koga N., Iwamura H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 2467.
- [12] Oniciu D. C., Matsuda K., Iwamura H. *J. Chem. Soc., Perkin 2*, **1996**, 907.
- [13] Inoue K., Iwamura H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**, 3173.
- [14] Inoue K., Iwamura H. *Adv. Mater.*, **1996**, **8**, 73.
- [15] Inoue K., Hayamizu T., Iwamura H. *Chem. Lett.*, **1995**, 745.
- [16] Inoue K., Hayamizu T., Iwamura H., Hashizume D., Ohashi Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**, 1803.
- [17] Caneschi A., Chiesi P., David L. et al *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**, 1445.
- [18] Tanaka M., Matsuda K., Iwamura H. et al *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, **37**(6), 810.
- [19] Gortitz G., Hayamizu T., Iwamura H. et al *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 2083.
- [20] Francisco M. R., Dominique L., Raymond Z. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 551.
- [21] Kanno F., Inoue K., Iwamura H. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**, 13267.
- [22] Ohba M., Usuki N., Fukita N., Okawa H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, **38**(12), 1795.
- [23] Rajca A. *Chem. Rev.*, **1994**, **94**, 871.

Design of the Polyradical-Metal Complex Molecular-based Magnets

ZHAO Qi-Hua LIAO Dai-Zheng JIANG Zong-Hui

(*Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

Biradical and polyradical, as paramagnetic bridging ligands with strong ability of increasing dimension and high spin multiplicity, are good building blocks for constructing extended magnetic systems. Since the first complex of stable nitronyl nitroxide biradical was synthesized by Gatteschi in the 1993, the ferromagnetic couple interaction of biradical and polyradical-metal complex is one of the most interesting research fields. Here we wish to conclude recent achievements in this area and try to predict the direction of researches.

Keywords: nitronyl nitroxide biradical and polyradical metal complexes
molecule-based magnets