

·成果简介·

## 配合物的磁性分子设计和合成

陈 荣 梁文平

(国家自然科学基金委员会化学科学部,北京 100085)

[关键词] 磁性分子,合成

南开大学廖代正及其合作者是我国最早开展配合物的磁性分子设计和合成的研究集体。他们在这一领域取得了突出的研究成果,获得2003年度国家自然科学基金二等奖1项。他们的主要贡献在于:

合成了2000多个新的含不同端基、桥基、核种和核数的具有预期磁性的桥联多核配合物,解析了350多个单晶结构。其中多种是具有罕见结构的新型磁性多核配合物。如“大环四核锰(II)配合物的结构和磁性的研究”<sup>[1,2]</sup>已被美国加州大学、麻省理工大学以及法、日、意等学者引用16次。美国加州大学的单分子磁体专家Hendrickson在引文中<sup>[3]</sup>指出:“当本课题组以双羧酸根为桥基的锰的聚合物工作接近完成时,中国学者已报道了第一个以双羧酸根为桥基的锰的聚合物。”美国麻省理工大学(MIT)Lippard院士在引文<sup>[4]</sup>中指出:“ $0.2\text{ cm}^{-1}$ 的小的铁磁相互作用早先仅仅在被两个酚氧基桥联的双核锰(II)体系和带有四个对称-反对称羧酸桥的环状四核配合物中观察到。”

建立了一种合成异多核配合物的新途径,首次使用含水杨酰胺的铜配合物等为单核断片(配合物配体)与另一金属嫁接合成了一系列同多核和异多核配合物。在此基础上发展了一系列可调核种、核数的有效配合物配体和桥基。获得几百个同核和异核的双、三、四核偶合体系。主要研究论文发表在*Inorg. Chem.*, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans*等杂志上。其中早期发表在*Inorg. Chim. Acta*, *Polyhedron*和*SRIMOC*(合成、反应、无机金属有机化学)等上的文章被国外多次引用和仿照使用。分子磁性奠基人之一,已故法国院士Kahn<sup>[5]</sup>在引用他们文章时称廖及合作者为“Chinese Group”。著名的磁化学家日本九州大学的Okawa教授在引文中<sup>[6]</sup>将这种方法归为

制备异多核配合物的两种主要方法之一。

最近他们又在国内外率先以含桥基的大环配合物为配体,嫁接出一系列具有预期磁性的含大环配体的多核配合物,从而为设计分子基材料提供了一类有价值的新型构件。主要研究成果发表在*Inorg. Chem.*, 2002, 41, 2188, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 84, 908; 2002, 85, 175等刊物上,并应邀在1998年首届国际大环和超分子化学学术会议上做大会报告。

开展了稀土间及稀土和过渡金属配合物系统研究,合成出以扩展基桥联的双、三、四、五、六、七、九核的配合物;其中某些为这类配合物的首例(如,九核的 $\text{NaLn}_2\text{Cu}_6$ <sup>[7]</sup>)证实了在长距离相隔下,甚至稀土离子间和过渡金属离子间也有不同类型的磁相互作用,如早先实验及理论预测均认为稀土金属 $\text{Gd}^{\text{III}}$ 与过渡金属离子之间的相互作用总是铁磁偶合,通过实验证明稀土金属钆离子和铜离子之间也存在反铁磁相互作用<sup>[8]</sup>,Monash大学的Murray教授在其综述中<sup>[9]</sup>和法国科研中心的Lloret教授<sup>[10]</sup>均认为这是该类配合物具有反铁磁偶合的首例。法国磁化学家Floret指出:据我们所知仅有一篇论文“ $\text{GdCu}(\text{oxae})(\text{phen})_2(\text{ClO}_4)_3$ ”报道了 $\text{Gd}^{\text{III}}-\text{Cu}^{\text{II}}$ 间相互作用为反铁磁的。他们的这一结果被多名不同国外学者的进一步实验所证实<sup>[11]</sup>。最近他们又研制出第一个磁性纳米管的稀土-过渡配合物<sup>[12]</sup>。

廖代正及其合作者在国内率先开展了以 $\text{CN}^-$ 为桥基的多核配合物的研究,获得了多个多维高自旋基态分子,如发表在*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997)的一文(高自旋态分子 $[\text{Cu}(\text{dien})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )已被国外学者引用52次,日本磁化学家Okawa教授在2002年的一篇综述中<sup>[13]</sup>对他们

本文于2005年1月25日收到。

合成的这类高自旋态分子作了详细介绍。非正规自旋态理论是一种使用反铁磁耦合设计高自旋基态分子的巧妙方法,他们基于该理论设计并合成出  $S = 9/2$  等的高自旋基态的异三核配合物  $[\text{MnCuMn}]$ , 磁转化温度  $T_m = 198\text{K}$ , 是目前国际上该类材料的最高值。近期他们又获得了结构和磁性同时完全表征的此类配合物的第二个实例<sup>[14]</sup>, 西班牙巴塞罗那大学 C. Diaz 等。在引文中<sup>[15]</sup>指出:“据我们所知,仅有三个  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{II}}$  配合物被 X-ray 结构分析表征,我们报道了其中一个,其他两个近年被 Gao 等报道”。

提出了多种定量评估复杂多核体系中磁交换作用大小的理论处理方法,为诠释复杂多核体系的磁交换作用本质提供了几种可行方法,例如:用于双金属二维链体系  $[\text{Ni}(\text{diamine})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  的处理已发表在 *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1998)上。用于铁磁-反铁磁交替链体系的处理已发表在 *Inorg. Chem.*, 2000, 39, 2239—2242。用于  $\text{Fe}_3\text{Ni}_2$  和金属自由基配合物  $(\text{Cu}_2\text{MnR})$  等复杂体系的处理已发表在 *Inorg. Chem.* (2002) 和 *New. J. Chem.* (2003)上。由于引入能位布居的新设想,无需解高阶矩阵(1024'1024)即可方便地评估出磁交换的品质和大小。

获得了我国第一个分子铁磁体和分子变磁体。他们于 1996 年研制成配合物型分子基铁磁体  $[\text{Cu}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 经中科院物理所测试表明,低于 30K 时该配合物显示出铁磁性质,经法国国家科研中心进行零场冷却磁化强度、场冷却磁化强度和磁滞回线测定进一步证明该体系为分子铁磁体。随后又陆续合成了多个具有  $T_c$  温度的铁磁和变磁体:

$[\text{NiL}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad T_c = 5.0\text{K}$  (J. C. S. Dalton, 1997, 2477)

$[\text{NiL}']_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad T_c = 6.0\text{K}$  (J. C. S. Dalton, 2000, 1996)

$[\text{Ni}(\text{tn})_2]_2[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{NO})]\text{OH} \quad T_c = 3.3\text{K}$  (*Inorg. Chem.*, 2002, 41, 4756)

金属-自由基分子铁磁体:  $\{[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{IMHPhCl})]_2(\text{NITPhCl})\}_n \quad T_c = 5.7\text{K}$

可溶性分子磁体:

$\{[\text{Gd}(\text{urea})_4(\text{H}_2\text{O})_2]4[\text{Cr}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]\text{OH} \quad T_c = 2.1\text{K}$

$\text{Na}[\text{MnCr}(\text{CN})_6] \quad 3\text{D 结构} \quad T_c = 60\text{K}$

$\text{H}[\text{FeCr}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O} \quad 3\text{D 结构} \quad T_c = 15\text{K}$

$\text{H}[\text{MnCr}(\text{CN})_6] \quad 3\text{D 结构} \quad T_c = 72\text{K}$

合成了能够调控自旋转换性质的三唑类配体,得到几个系列转换温度接近室温并伴有滞后和热致变色现象的自旋转换体系。使用新的“分子合金”合成技术,得到分子水平上混合配体的自旋转换体系,其转变温度在室温( $T_c \uparrow = 280\text{K}$ ,  $T_c \downarrow = 270\text{K}$ )、滞后宽度大于 10K,是有希望作为实用信息存储材料的体系之一。

廖代正及其合作者先后主持 19 项国家自然科学基金项目(包括 3 项重点基金),最近又获国家自然科学基金重点项目资助 2 项(2003 年)及 3 项国际合作基金(含首届中法合作项目)。在 *Angew. Chem., Int. Ed., J. Am. Chem. Soc., Inorg. Chem., Chem. Commun., J. Chem. Phys.*, 等国内外专业学术刊物发表论文 515 篇。其中 395 篇被 SCI 收录。论文被他引 603 次(不含自引)。

## 参 考 文 献

- [1] *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 743.
- [2] 中国科学(B), 1994, 37, 923.
- [3] *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996, 35, 3069.
- [4] *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 3069.
- [5] *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 4057.
- [6] *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, 65, 1988, *ibid.*, 2283.
- [7] *Inorg. Chem.*, 2002, 41, 2188; 2003, 42, 1462.
- [8] *Polyhedron*, 1994, 13, 475.
- [9] *Adv. Inorg. Chem.*, 1995, 43, 261.
- [10] *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 7384.
- [11] *Inorg. Chem.*, 2000, 39(169): 5499.
- [12] *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 934.
- [13] *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2002, 75, 1191.
- [14] *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 3134.
- [15] *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 7384.

## DESIGN AND SYNTHESIS OF MAGNETIC MOLECULE

Chen Rong      Liang Wenping

(Department of Chemistry, NSFC, Beijing 100085)

**Key words**    magnetic molecule, synthesis