科 学 通 报
第 42 卷 第 21 期 Chinese Science Bulletin 1997 年 11 月

【专题评述】

氮氧自由基-金属配合物磁偶合体系的研究进展

孙柏旺 廖代正 姜宗慧 王耕霖*
(南开大学化学系，天津 300071. * 联系人)

关键词 氮氧自由基 金属配合物 磁偶合

1952 年确立的 Bleaney-Bowers 方程是自旋偶合研究史上的第一个里程碑，它标志着人们对物质磁性的认识已深入到亚分子水平，对电和磁的微观统一性的本质有了更明晰的了解[1]. 经过几十年的发展，自旋偶合体系作为化学、物理、生命科学和材料科学的交汇点，业已成为一门极富生命力的边缘学科. 其理论模型也由早期直观的 AGK 超交换理论，发展成为用近似分子轨道处理的从正交磁轨道出发的 Hoffman 模型和以非正交磁轨道重迭为特征的 Kahn 模型[2].

在生物体内，蛋白酶、血红蛋白、脱氧核糖核酸等组织中的活性部位均存在着自旋偶合体系，研究这类体系中电子传递而产生的磁相互作用机理，对揭示生命奥秘、阐述生理机能，意义十分重大.

材料科学中，继超导材料和分子光学材料之后，以自旋偶合为主要特征的分子铁磁体的研究日趋活跃. 所谓分子铁磁体就是指在临界温度 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. 目前，铁氧体、合金类无机铁磁体，作为磁存储和信息传输材料已得到了广泛的应用，但由于受到磁体粒度和结构的限制，存在磁容量难以提高，高频磁信号损耗大等缺陷. 而分子铁磁体由于其结构和种类上的多样性，具有与传统磁性材料迥然有异的磁性特点，有可能做成铁磁涂料，在亚分子水平上形成均质磁性膜，具有磁容量高，磁耗比小，易于复合成形等特点. 开发优异性能的分子铁磁体，必将在军工、电子、信息等领域引发一些重大的技术革新[2].

进入 80 年代以后，美、日和西欧诸国纷纷将分子铁磁体的研究列入各自的高科技计划. 力求抢占这一信息时代举足轻重的科技制高点.

106 Balbiani P, Farinas del Cerro L. Affine geometry of collinearity and conditional term rewriting. LNCS, 1995, (909): 196
107 MMRC(ed). Mathematics-Mechanization Research preprints. Nos. 1～15. 中国科学院系统科学研究所, 1987～1997
108 Gao X S. Transformation theorems among Cayley-Klein geometries. SSMS, 1992, 5: 263
109 Gao X S, Chou S C. Computations with parametric equations. In: Proc ISSAC'91. Bonn, 1991, 122～127
110 Gao X S, Wang D K. On the automatic derivation of a set of geometric formulae. J Geom, 1995, 53: 79
111 Wu W T. Central configurations in planet motions and vortex motions. In: MM-preprints. MMRC, 1995, (13): 1～14
112 吴文俊，王定康. 计算机辅助图形设计中的代数曲面拟合问题. 数学的实践与认识, 1994, (3): 26
113 吴尽昭，刘卓军. 一阶谓词演算定理机器证明的佘式方法. 计算机学报, 1996, 19(10): 728

(1997-03-27 收稿, 1997-07-09 收修改稿)

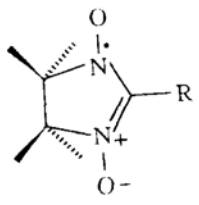

图1 NITR自由基结构示意图

目前设计分子铁磁体的方法很多，根据分子中顺磁中心的构成，大体上可以分为如下几种[2]：(1)无机方法：顺磁中心为顺磁金属离子．(2)有机方法：顺磁中心为有机自由基．(3)金属-自由基方法：顺磁中心为有机自由基和顺磁金属离子．其中金属-自由基方法是由意大利著名化学家 Gatteschi 教授于80年代中期首创的[3]．常用的合成分子铁磁体的氮氧自由基主要为具有共轭体系的一个五元环，即 Ullman 自由基[4]，其表达式 NITR 为 2-R 基-4,4,5,5-四甲基-3-氧化咪唑啉-1-氧基自由基，结构如图1所示．金属和自由基相互作用的形式很多，根据结构单元中金属离子的单电子数目可以分为如下两类[5]：

(1)以单电子金属离子-自由基为结构单元，如 Cu(Ⅱ)-Rad. → 反铁磁化合物；一维铁磁链 → 链间反铁磁相互作用；链间铁磁相互作用

(2)以多电子金属-自由基为结构单元，如 Mn(Ⅱ)(Ni(Ⅱ)等)-Rad. → 反铁磁化合物；亚铁磁链 → 链间反铁磁相互作用；链间铁磁相互作用

只有链间铁磁相互作用即链间自旋平行才有可能最终得到分子铁磁体．设计和合成磁性链是分子磁工程的主要任务，目前研究得比较多；由磁性链间铁磁相互作用进而构建分子铁磁体，则属于晶体磁工程的范畴．经过十几年的发展，氮氧自由基-金属配合物的研究，无论是在模型确立、理论处理，还是分子设计上都已取得了很大的进展[6,7]．

1 氮氧自由基-金属配合物的分子磁工程

为了了解影响金属(M)-自由基(R)相互作用的因素，根据 Kahn 的磁轨道预测模型，对于M和R均有一个磁轨道的双核体系(MR)，可把各向异性作用分为铁磁相互作用 J_F 和反铁磁相互作用 J_{AF}：

$$J = J_F + J_{AF}. \tag{1}$$

图2中 Φ_M 是金属磁轨道，Φ_R 是自由基磁轨道，其中 δ 为两磁轨道之间的能级差，Δ 为偶合后的分子轨道之间的能级差．(1)式中的各项可进一步表示为

$$J_{AF} = -2S(\Delta^2 - \delta^2)^{1/2},$$

$$J_F = 2(j - KS^2),$$

$$J = 2(j - KS^2) - 2S(\Delta^2 - \delta^2)^{1/2},$$

S 为重迭积分，$S = \langle \Phi_M | \Phi_R \rangle = \int \rho(i) d\tau(i)$，$j$ 为电子积分，

$$j = \langle \Phi_{M(1)} \Phi_{R(2)} | 1/r_{12} | \Phi_{M(2)} \Phi_{R(1)} \rangle,$$

其中 $\rho(i)$是磁轨道 Φ_R，Φ_M 间的重迭密度，r_{12}是两电子间的距离，由此我们不难推论：

(1) r 距离越短，J_F 越大，J 值越大，即存在如下关系：$1/r \propto j \propto J_F \propto J$.

(2) Φ_R，Φ_M 间的重迭越大，S 越大，J_{AF}越大，为反铁磁偶合.

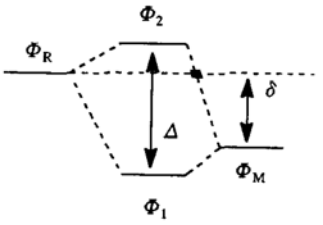

图 2　自由基与金属离子磁轨道偶合简图

X 射线晶体衍射和量化计算相结合，给探索磁偶合构效关系提供了丰富的素材.

铜离子是一个令人特别感兴趣的例子，因为它有不同的配位几何结构——四面体、平面正方形、角锥形和八面体形，因此可望获得不同的磁性质.

Gatteschi 在总结了大量的铜(Ⅱ)-自由基配合物晶体结构的基础上，对不同配位环境下铜(Ⅱ)的 $d_{x^2-y^2}$轨道和自由基的 π^* 轨道的重迭积分 S 与结构参数(配位键长、键角、二面角等)之间的关系，进行了量化计算，归纳出了一些相关规则，并得出 2 个与实验事实相吻合的结论：

(1)对于轴向配位，自由基的磁轨道沿 Z 轴方向与铜(Ⅱ)的 $d_{x^2-y^2}$偶合，重迭积分 S 值很小，J_{AF}相对较弱，铜(Ⅱ)-自由基之间表现为铁磁相互作用.

(2)对于赤道平面配位，情形正好相反，铜(Ⅱ)-自由基之间为较强的反铁磁作用[8].

当顺磁金属离子具有 2 个或者 2 个以上的单电子时，实验的 J 值可表示为：$J = (1/n_M n_R) \sum_i J_{MR}$[6]，其中 J_{MR}表示金属第 i 个磁轨道与自由基磁轨道间的偶合常数 n_M 和 n_R 分别为金属和自由基中的单电子数. 对于八面体场中的 Ni(Ⅱ)离子，其磁轨道为 $d_{x^2-y^2}$和 d_{z^2}，无论是轴向配位还是赤道配位，其中 Φ_M 和 Φ_R 均有非零重迭，其偶合必定是较强的反铁磁相互作用. 如轴向配位的配合物$[Ni(pfpr)_2]_2NITPhOCH_3$，$J = -174.6\ cm^{-1}$，(pfpr 为五氟丙酸根)[9].

Mn(Ⅱ)离子为 d^5 电子组态，自由基无论从何方向与 Mn(Ⅱ)配位，均有非零重迭，为反铁磁偶合，但由 Mn(Ⅱ)的高自旋组态，Mn-R 结构单元的仅自旋值 S 仍等于 2，可以形成亚铁磁链，最终有可能形成分子铁磁体. 如亚铁磁链 $Mn(hfac)_2NIT(n\text{-}Pr)$ (hfac＝六氟乙酰丙酮，n-Pr＝正丙基)，其反铁磁偶合常数 $J = -250\ cm^{-1}$，但亚铁磁链间存在铁磁相互作用，T_c＝8.6 K[10].

稀土 Gd(Ⅲ)具有 f^7 电子壳层结构，按理说，至少有一个轨道与自由基 π^* 有非零重迭，应为反铁磁偶合，但实验事实正好相反，Gd(Ⅲ)与自由基有较弱的铁磁偶合，细细考证一下其结构，不难明白其中的奥妙，因为 f 轨道相对来说，受屏蔽较大，难以与配体的磁轨道有显著的作用，Gd(Ⅲ)另有一个空的 6s 轨道，它可以与自由基的磁轨道有重迭，如果 π^* 上的一部分电子云密度迁移至 6s 轨道，根据洪特规则，它应该与 f 轨道电子自旋平行，这样导致弱的铁磁相互作用. 如$[Gd(pfpr)_3]_2(NITPhMe)\cdot 4H_2O$，$S_{Gd} = 7/2$，$S_R = 1/2$，$J_{Ga-R} = 0.263\ cm^{-1}$[11].

人们为了探索自由基-金属配合物的磁偶合的构效关系，做了大量的工作，取得了很大的进展. 但由于各配合物的个体结构的差异性，加上微扰磁偶合的因素很多，所以目前尚很难在

J 值和结构参数之间建立通用的定量的关系.

2 氮氧自由基-金属配合物晶体磁工程

虽然目前合成技术尚不能控制晶体磁工程,但人们已从大量的实验中总结了许多影响 T_c 温度的经验规则[12,13].

对于以各向同性为特征的一维 Heisenberg 磁性链:

$$T_c = K(|E_d||J|)^{1/2}.$$

对于以各向异性为特征的 Ising 磁性链:

$$KT_c = E_d[2\exp(J/2KT)],$$

这里 K 是接近于 1 的常数,J 是链内偶合常数,E_d 是链间偶极能.

由此可得出如下结论:

(1)磁性链之间的作用越大,T_c 越高.

(2)链内各自旋态之间的作用越大,T_c 越高.

(3)磁晶各向异性对 E_d 也有影响.

Gatteschi 利用上述公式来处理具有 T_c 温度的自由基配合物,其计算所得理论 T_c 值与实验值均有良好的近似[12, 13].

3 氮氧自由基-金属配合物研究现状和展望

作为合成分子铁磁体的一个重要途径,10 年来氮氧自由基-金属配合物的研究进展非常迅速. 已经合成了许多具有一定 T_c 温度的分子铁磁体. 例如:

$Mn(hfac)_2NIT(i\text{-}Pr)$ (i-Pr = 异丙基), $T_c = 7.6$ K[6]

$Mn(hfac)_2NIT(n\text{-}Pr)$ (n-Pr = 正丙基), $T_c = 8.6$ K[10]

$[Mn(pfpr)_2]_2NITMe$ (Me = 甲基), $T_c = 24$ K[14]

另外,还合成了许多结构新颖的高自旋基态分子,如$[Mn(hfac)_2NITPh]_6$, $S = 12$[6].

但囿于自由基配位能力弱的缺陷,吸电子共配体在有利于成键的同时,由于共配体体积较大,限制了磁性链之间的相互作用,难以提高 E_d 值. 而使得大多数链状自由基配合物的 T_c 温度一直在 0～25 K 之间徘徊. 为了克服这些障碍,人们在寻找较小位阻共配体的同时,也在力求合成出更有效的自由基配体,其主要方法如下:

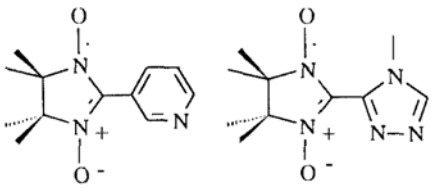

图 3 多齿自由基结构示意图

(1)利用 R 基团的可变性,提供增维配齿,提高结构维数. 通过选择带有配位基团的自由基,如图 3 所示. 期望利用 R 基团上的配位原子合成多维配合物[15].

(2)通过修饰自由基基团,改变自由基配位能力弱的缺陷. 氮氧自由基是一个弱的路易斯碱,只有与强的吸电子共配体盐才有可能形成配合物,且稳定性差. Kahn 合成了阳离子型自由基,并把无机方法和金属-自由基方法相结合,合成了一系列具有铁磁相互作用的开壳式三维网状超分子结构. 如化合物$(Rad)_6Cr(CN)_6I_3\cdot 2H_2O$(图 4).

在 ab 平面上形成的蜂窝状晶格,构成三种六边形,A、B、C. $M(CN)_6^{3-}$ 单元在六边形 A 的

中央，二个 I^- 和一个 H_2O 在 B 环内，另一个 I^- 在 C 环内．Rad^+ 为自由基阳离子，即 2-(4′-N-甲基吡啶鎓)-4,4,5,5-四甲基-3-氧化咪唑啉-1-氧基自由基，磁性研究表明，$J_{Cr\text{-}R}=5\ cm^{-1}$．这个蜂窝状平面沿 C 轴方向堆积，层间距为 1.076 nm[16]．

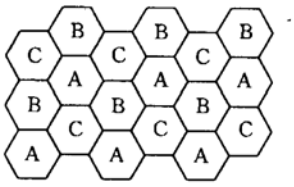

图 4　$(Rad)_6Cr(CN)_6I_3\cdot 2H_2O$ 的平面视图

1993 年，法国科学家 Kahn 在 Science 杂志上报道了一个具有三维网状结构的自由基阳离子-金属配合物：$(Rad)_2Mn_2[Cu(opba)]_3(DMSO)_2\cdot 2H_2O$（obpa：邻苯二草酰胺盐，DMSO：二甲基亚砜），T_c 已达 22.5 K[17]．

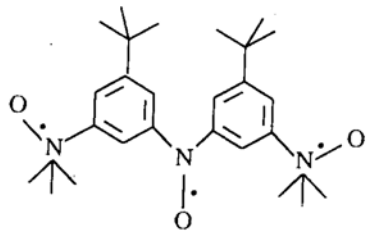

图 5　三自由基结构示意图

(3) 巧妙的嫁接双自由基和多自由基配体．Iwamura 等人为了合成多维自由基配合物，采用了双自由基、三自由基和多自由基作为结构元件，合成了许多多维金属配合物．如用图 5 所示自由基与 $Mn(hfac)_2$ 作用得到一个三维网状结构配合物 $[Mn(hfac)_2]_3R_2$，其 T_c 温度已高达 46 K[18]．很显然，有二个因素对该化合物的高 T_c 值贡献最大：(1)多维结构．(2)R-M 间的强的相互作用．由此可见，发展多自由基配合物，进而合成三维化合物是今后自由基配合物的主要方向．

在合成分子铁磁体的同时，人们还发现了许多自由基配合物具有一些新奇的磁性质．如 Ray 等人报道的 $Cu(hfac)_2$IM-3Py（IM-3Py = 2-(3-吡啶基)-4,4,5,5-四甲基咪唑啉-1-氧基自由基）[19]．其磁化率在随温度变化过程中，出现二个自旋过渡的区间．具有良好自旋过渡性能的配合物有着极大的应用价值，有可能作为信息存储和分子开关材料．Ray 的这一发现，为自由基-金属配合物的研究开辟了更广阔的空间．

同时，对氮氧自由基金属配合物的研究还有望在发展金属离子探针技术、开发新型核磁共振图像增强剂和寻求高效抗癌药等方面发挥重要作用[20]．

作为合成分子铁磁体的一个有效途径，自由基-金属配合物的研究在国外才刚刚兴起，国内尚处于起步阶段，我们项目组在国内率先从事该领域的研究工作，已取得了一定的成果，合成了许多具有铁磁相互作用的自由基-金属配合物[7,9,11]．我们深信，随着信息时代对磁性材料的不断需求，经过各国科学家的共同努力，具有优异性能的自由基-金属磁性材料必将得到广泛应用．

致谢　本工作为国家自然科学基金(批准号：29471016)资助项目．

参　考　文　献

1　Bleaney B, Bowers K D. Anomalous paramagnetism of copper acetate. Proc Roy Soc London, 1952, A214: 451

2　程　鹏，廖代正，王耕霖．多金属偶合体系的分子磁工程．化学通报，1994,2:9

3　刘爱俭，姜宗慧，廖代正．氮氧自由基-金属配合物．化学通报，1994,5:27

4　Ullman E F, Osieckly J H, Boocock D C B, et al. Studies of stable free radicals X. Nitronyl nitroxide monoradicals and biradicals as possible small molecule spin labels. J Am Chem Soc, 1972, 94: 7049

6　Caneschi A, Gatteschi D, Rey P. The chemistry and magnetic properties of metal nitronyl nitroxide complexes. Prog in Inorg Chem, 1991, 39

科 学 通 报
第42卷 第21期 Chinese Science Bulletin 1997年11月

【特邀论文】

南海南部海区的环流观测研究

方文东 郭忠信 黄羽庭
(中国科学院南海海洋研究所,广州 510301)

摘要 以分别代表两个不同季风期考察航次的CTD资料为基础,通过综合分析海水的重力势、温度和盐度等分布,系统地描述了南海南部海区的水平环流结构,提出能概述该海区中、大尺度环流水平结构的上、下二层模式,综合归纳出上层主要流系的分布格局及各自的特征,指出南海南部海区的上层环流主要受季风驱动. 此外,还发现并阐述了该海区的两个重要的局部现象——局地涡旋和海洋锋.

关键词 南海南部 环流结构 涡旋 海洋锋

南海南部海区(以下简称"研究海区")是连结热带西太平洋和印度洋的热带边缘海(图1),地理环境较为复杂. 其东北区点缀着南沙群岛多数岛屿与暗礁;西南区为陡峭的大陆坡区和深海盆;东南区则为深海海槽区. 研究海区北面(12°N)与南海中部海盆区相连;东南和西北分别以加里曼丹岛、巴拉望岛和中南半岛为陆界;南面则以纳土纳群岛为屏障. 研究海区的气候特征主要为季风型. 夏季西南季风占主导地位,冬季则受东北季风控制. 不论是西南季风期还是东北季风期,海面最大风力均位于研究海区的西北部,最大平均风速达7~8m/s.

关于南海南部环流观测研究的文献,由于现场观测资料等的限制,迄今仍不多见. 早期的研究[1,2]以船舶漂移资料和风力资料为基础,从大尺度上粗略地描绘包括研究海区在内的南海表层环流图. 80年代初,徐锡祯等人[3]提出了建立在实测历史资料基础上的首份南海地转流分布图. 通过分析1984~1990年间中国科学院"实验3号"科学考察船采集的6个航次CTD温、盐度等资料,黄企洲[4]比较全面地总结了研究海区各考察区域的海流状况,指出南海

7 姜宗慧,易 颀,廖代正,等. 氮氧自由基桥联的三核配合物的合成、晶体结构和磁性. 中国科学,B辑,1995,25:119
8 Caneschi A, Gatteschi D, Graud A, et al. Moderate ferromagnetic exchange between copper(Ⅱ) and a nitronyl nitroxide in a square-pyramidal adduct. MO interpretation of the mechanism of exchange in copper(Ⅱ)-nitroxide complexes. Inorg Chem, 1988, 27: 1031
9 孙柏旺,姜宗慧,廖代正,等. 具有非正轨自旋态的氮氧自由基桥联双镍配合物的合成、表征和磁性研究. 高等学校化学学报,1995,16: 1672
10 Caneschi A, Gatteschi D, Sessoli R. Structure and magnetic properties of ferrimagnetic chains formed by manganese(Ⅱ) and nitronyl nitroxides. Inorg Chem, 1988, 27: 1756
11 Jiang Z H, Zhang W, Liao D Zh, et al. Synthesis and magnetism of rare earth binuclear complexes with bridging nitronyl nitroxides. Synth React Inorg Met-Org Chem, 1996, 26(8): 1387
12 Caneschi A, Catteschi D, Renard J P, et al. Magnetic phase transition and low-temperature EPR spectra of a one-dimensional ferrimagnet formed by manganese(Ⅱ) and a nitronyl nitroxide. Inorg Chem, 1989, 28: 1976
13 Benelli C, Caneschi A, Gatteschi D, et al. Magnetic interactions and magnetic ordering in rare earth metal nitronyl nitroxide chains. Inorg Chem, 1993, 22: 4797

(1997-06-11收稿,1997-09-09收修改稿)