

专 论

有机磁体——新世纪的新材料

刘 爽, 孙维林^{*}, 何冰晶, 林彩萍, 沈之荃
(浙江大学高分子科学研究所, 杭州 310027)

摘要:有机磁性材料是最近二十多年发展起来的新型的功能材料, 因为其结构的多样性, 可用化学方法合成, 可得到磁性能与机械、光、电等方面结合的综合性能等特点, 在超高频装置、高密度存贮材料、吸波材料、微电子工业和宇航等需要轻质磁性材料的领域有很大的应用前景。本文综述了有机磁性化合物的发展和研究近况。

关键词:有机磁性材料; 磁性高分子; 有机金属磁体; 电荷转移络合物

从几千年前我们的祖先发现磁石可以吸引铁的现象以来, 磁性材料就吸引了人们的注意。历史上记载的人类对磁性材料的最早应用是中国人利用磁石能够指示南北方向的特性, 将天然磁石制成的司南, 这一发明对航海业的发展有着重要的推动作用。随着社会的发展和科技的进步, 强铁磁性和亚铁磁性材料已经在国防(如雷达和卫星通信中的磁性器件、隐形材料等)、科研(如探测太空反物质的磁谱仪、核磁共振成像仪等)、高新技术(如无摩擦轴承发电机、磁悬浮列车等)、日常生活(如医疗器械、扩音器、麦克风、数据存储材料、微电子器件、发动机等)等各个领域得到了应用。

但是由于传统的磁性材料必须经过高温冶炼的过程, 而且因为密度大, 精密加工成型困难, 磁损耗大等原因, 使得传统的磁性材料在高新技术和尖端科技的一些方面的应用受到了很大的限制。而有机磁性材料因其结构种类的多样性, 可用化学方法合成, 可得到磁性能与机械、光、电等方面结合的综合性能, 具有磁损耗小等特点, 在超高频装置、高密度存贮材料、吸波材料、微电子工业和宇航等需要轻质磁性材料的领域有很大的应用前景。

1 有机磁性化合物概述

有机磁性化合物主要可以分为复合型和结构型两大类。

复合型有机磁性化合物主要是以有机化合物(主要是指高分子树脂)为基体, 加入各种磁粉经混合成形而制得的具有磁性的复合体系。基体树脂可根据实际需要选用不同的聚合物, 采用的磁性填料主要有两大类: 铁氧体型和稀土型。铁氧体类如钡铁氧体、锶铁氧体等。稀土类如 SmCo_5 , $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{M})_{17}$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Hf}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Nb}$) 等和钕铁硼等^[4]。钕铁硼是目前的最强的磁铁, 其最大磁能积已超过 50 MGOe。

这种复合型磁性高分子因其具有质轻、价廉、易加工、可制成尺寸精度高、形状复杂的元件、能和其它元件一体成型等特点大大拓宽了磁性材料的使用范围, 在电子仪器、电子产品、家用电器、办公设备、计量、通讯、控制装置等领域都有着广泛的应用^[1,2]。这种磁性高分子还可以制备成磁性高

作者简介:刘爽(1980—), 浙江大学高分子科学与工程学系硕士研究生, 主要从事磁性高分子的研究;

^{*} 通讯联系人。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

分子微球,在细胞分离、固定化酶、免疫测定、生物导弹、DNA 分离以及核酸杂交等领域有广泛的应用^[3,4]。

结构型的有机磁性化合物,目前大多数只在低温下才具有铁磁性,现在尚处于研究阶段,理论基础也还没有完善。但这一类有机磁性化合物与传统的磁铁相比,具有(1)结构多样性,易于用化学方法对分子进行修饰和剪裁而改变其磁性;(2)磁性能的多样性;(3)可以将磁性和其他如机械、光、电等特性相结合;(4)可以用常温或低温的方法进行合成;(5)易于加工成形,可以制成许多传统磁体难以实现的器件;(6)低密度等特点。正是这些特点使它在作为未来的光电子器件等一些新型的功能材料领域有重要的应用前景,引起了人们很大的兴趣。

从对传统磁体的研究中可以得知,在显示出顺磁性或铁磁性的物质中,原子或分子必须具有稳定的固有磁矩,即这些原子、离子和分子的电子壳层中必须具有未成对电子,以致体系的电子总自旋不为零。传统的磁体通常是由带有未成对的 d 或 f 电子的过渡金属及其氧化物或稀土元素组成。通常的有机物都是共价键结合,不具有未成对电子,因此通常的有机物都不具有顺磁性或铁磁性。1963 年 McConnell 提出某些芳香族自由基和烯族自由基具有大的正原子自旋密度或负的原子自旋密度^[5]。通过分子自旋离域化和自旋极化,这些自由基在晶体中形成正反自旋区域相间的分布,当正自旋密度远大于负自旋密度时,就可能出现铁磁耦合。从这一理论开始,人们开始探索具有铁磁性的有机磁体,而实验上的实现则在 1985 年。Miller 等报道了第一个分子磁体—由电子给体 FeCp_2^* 和受体 TCNE 形成的电子转移络合物^[6]。下面我们关注一下有机磁性化合物的发展和现状。

2 纯有机磁性化合物

根据结构中是否含有金属原子或离子,有机磁性化合物可以分为纯有机磁性化合物和含金属的有机磁性化合物两类。

所谓纯有机磁性化合物是指只含 C、N、O、S 和 H 而不含有过渡金属或稀土元素的有机磁性体。这种磁性来源于 s 和 p 轨道电子自旋的长程有序,是科学上的一个挑战,所以在理论和实践上都受到关注。这一类磁体的磁性主要来源于带单电子自旋的有机自由基,其自旋仅限于 p 轨道电子。同过渡金属或稀土元素等主要来源于 $3d$ 和 $4f$ 轨道单电子自旋的磁性体系相比,有机自由基有两个明显的特点:一是只含轻元素的分子中,弱自旋轨道耦合导致了电子自旋极高的各向同性;二是分子内各原子的自旋密度分布,自旋分布调整了不同磁单元间磁性相互作用,也成为衡量磁性相互作用的一个重要参数。

2.1 具有高自旋多重度的有机磁体

1968 年,Mataga 提出了高自旋多重度模型^[7],指出由间位取代的三线态二苯卡宾组成的大平面交替烃将出现铁磁耦合。从此人们开始设计和合成这类高自旋的分子。高自旋分子具有大量的能进行铁磁性耦合的单电子,设计和合成这类分子必须克服的问题是在分子中如何保留多重态间的键的相互作用。未成对电子的铁磁性耦合使得高自旋聚合物可以具有很高的自旋量子数 S 。

2001 年,Rajca 等制备了一种具有很大的磁矩在低温下具有磁有序状态的有机 π 共轭高分子^[8],结构如图 1 所示。这是一个具有交联的高密度自由基的模型,由带有不相等的自旋量子数的大环结构交联形成;大环的自旋量子数 $S=2$,交联键的自旋量子数 $S=1/2$ 。在模型之间的铁磁性或反铁磁性交换耦合都会使这种网络结构具有很大的 S 值。在这种高度交换的聚合物中,与有效磁矩相关的平均自旋量子数 S 约为 5000,并且这类聚合物在温度为 10K 以下时,在很小的外加磁场下就会进行缓慢的重新排列。

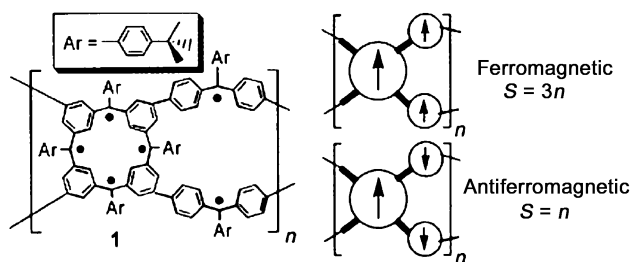


图1 由自旋量子数不相等的大环和交联键形成的具有铁磁或反铁磁耦合的高分子

Figure 1 Polymer with ferromagnetic or antiferromagnetic coupling between the macrocyclic $S=2$ and cross-linking $S=1/2$ modules

2.2 含自由基的磁性高分子

另一种形成有机自旋体系的方法是使有机自由基形成一定的有序结构,进而表现出铁磁性。可以设计分子结构,通过氢键使自由基相互连接,得到磁有序状态^[9],第一个通过氢键组合自由基形成的有机铁磁体是在1994年由Sugawara等合成的^[10],结构如图2所示,HQNN有 α -和 β -两种晶体机构,其中 α -HQNN在0.5K观察到有铁磁性相转变。之后,Veciana等也制备了几种类似结构的苯基硝基硝氧基自由基的衍生物,其中一种间位结构的RSNN在0.45K有铁磁性的相转变^[11]。

另一种方法是制备成高分子使有机自由基稳定并呈现铁磁性有序。从合成有机聚合物铁磁体来看,聚二乙炔衍生物要比聚乙炔衍生物更易使其中的自由基稳定和呈现铁磁性。将含有有机自由基的单体聚合,通过高分子链的传递作用使自由基中的电子自旋发生耦合,从而表现出宏观的磁性。如Ovchinnikov等在1987年制备的第一个有机磁性高分子BIPO^[12],单体分子中具有两个可进行聚合反应的三键,以及两个带有哌啶环的亚硝酰稳定的自由基。Ovchinnikov提出了超交换模型^[13,14],从理论上分析了这种含自由基的高分子的磁性来源。图3中是BIPO及类似结构的两种磁性高分子BIPENO和BIOPC^[15]。

2.3 热解聚丙烯腈

在900~1100℃下热解聚丙烯腈(py20PAN),得到的产物为黑色粉末,含有结晶相和无定型相,具有中等磁饱和强度, $M_s=15 \text{ G} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中结晶相起磁化作用,其 M_s 可达150~200 $\text{G} \cdot \text{g}^{-1}$,剩磁 $M_r=15\sim20 \text{ G} \cdot \text{g}^{-1}$,矫顽力 $H_c=8\sim100 \text{ Oe}$,电子自旋浓度为 $10^{23} \text{ spin/cm}^3$ 。粗制品的电导率 $\sigma_{15}=10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($M_s=15 \text{ G} \cdot \text{g}^{-1}$),经磁选后的精制品的电导率 $\sigma_{200}=10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($M_s=200 \text{ G} \cdot \text{g}^{-1}$)^[16]。

2.4 含富勒烯的有机磁性化合物

在1991年,Allemand等发现了第一个软铁磁性聚合物 $[\text{C}_{60}\text{TDAE}_{0.86}]^{[17]}$ [TDAE是四(二甲氨基)乙烯],其 $T_c=16.1 \text{ K}$ 。这个铁磁性聚合物的矫顽力为零,即没有磁滞现象,是一个非常软的铁磁性聚合物。这一发现引起了人们很大的兴趣,陆续有人对TDAE- C_{60} 从晶体结构、导电性、电子自旋等

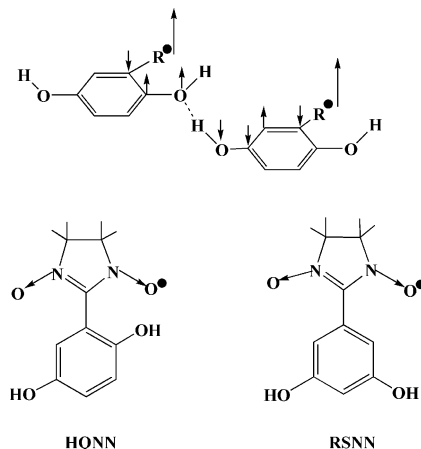


图2 通过分子间氢键形成的铁磁性耦合和两种自由基HQNN和RSNN的结构

Figure 2 Ferromagnetic coupling between molecules through a hydrogen bond, the structure of two radicals, HQNN and RSNN

方面进行了详尽的研究,并提出了很多种假说在理论上对这种磁性进行了解释,例如自旋玻璃态模型^[18,19]、超顺磁性^[20]、巡游铁磁性^[17]等等。也有人合成了含有 C₇₀ 的类似结构的物质^[21],但在 4K 以上没有明显的铁磁性。到目前为止,这类富含勒烯的有机磁体中还是以 C₆₀ 的有最好的性质,如 Mizel 等制备的二茂钴-3-氨基苯基-C₆₀ ($T_c = 19\text{K}$)^[22]。

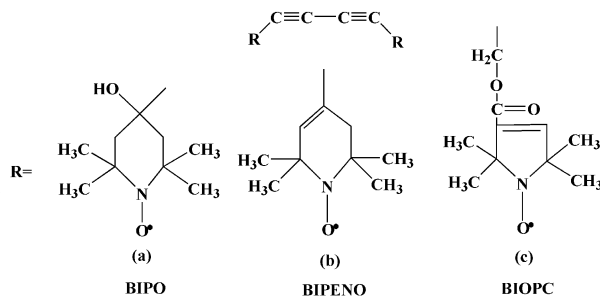


图 3 BIPO, BIPENO and BIOPC 的结构示意图

Figure 3 The structure of BIPO, BIPENO and BIOPC

3 含金属的有机磁性化合物

根据 1967 年 McConnell 提出的可能呈现铁磁性的链结构模型,由电子给体(D)和电子受体(A)组成的离子晶体 D^+A^- ,如果呈线形排列 $D^+A^-D^+A^-$,只要 D 或 A 中有一个基态为三线态,那么通过电荷转移所产生的双自由基 DA 也为三线态,电子自旋呈平行排列而获得宏观铁磁性。该模型中设计的有机磁体是在 1985 年由 Miller 第一次实现的 $[\text{FeCp}_2^+][\text{TCNE}]^{\bullet-}$ 。该有机磁体在 4.8K 以下是铁磁体。在此之后,人们又陆续合成了很多的具有相似结构的有机磁体,有的 T_c 已经超过了室温^[23]。

在设计和合成这一类含金属的有机磁体过程中,有机金属化学起了很大的作用。这些磁体是通过传统的有机化学的合成方法制备的,而不像无机磁体一样需要高温冶炼的过程。而且这些磁体通常可以溶解在一般的溶剂中,有的已经制备成薄膜磁体^[24]。

从结构上看,由不同基团构成的有机磁体具有一维或多维的结构,而各个基团之间的相互作用也有所不同。通过给体和受体之间的电荷相互作用可以制备电荷转移络合物,通过共轭键可以形成共轭高分子,而通过氢键、范德华力等可以组装成超分子结构。下面从不同的结构组成分类介绍一下有机金属磁体的研究进展。

3.1 有机金属配合物与电子受体形成的电荷转移络合物

电荷转移络合物是研究得最多的一类有机磁体,是基于电子给体和电子受体之间的电荷相互作用达到长程有序的。根据他们的几何形状和电化学性质很容易确定他们的晶格结构,最常用的是四氰基乙烯(TCNE)(图 4A)和四氰代二甲基苯醌(TCNQ)(图 4B),图 4 中列出了几种常用的电子受体的结构。由电子受体与二茂金属结合形成电荷转移络合物为一类有机磁体^[25],如 $[\text{M}(\text{Cp}^*)_2][\text{TCNE}]$ 或 $[\text{M}(\text{Cp}^*)_2][\text{TCNQ}]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$ and Fe) 的居里温度 T_c 在 3.1K 到 8.8K 之间^[26]。

另一类电子受体的结构如图 5 所示,可以通过与 ReO_4^- 的作用形成铁磁性的电荷转移络合物^[27]。

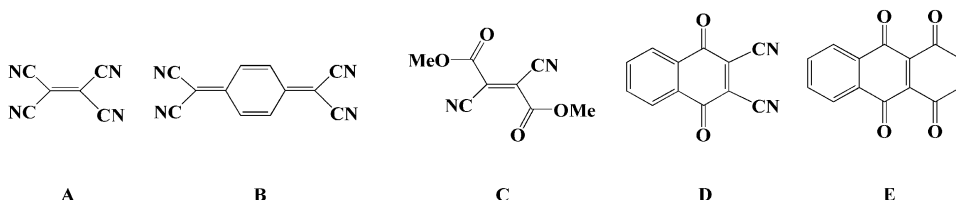


图 4 几种单电子受体的结构示意图(A)TCNE, (B)TCNQ, (C)DMeDCF, (D)DCNQ, (E)ATO

Figure 4 One-electron acceptors; (A)TCNE, (B)TCNQ, (C)DMeDCF, (D)DCNQ, (E)ATO

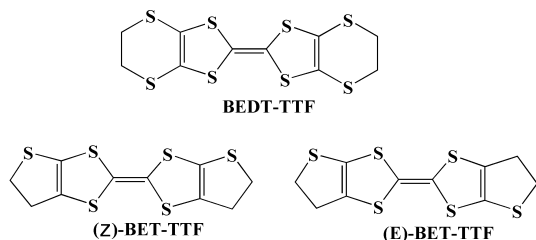


图5 电子受体 BEDT-TTF, (Z)-BEDT-TTF 和 (E)-BEDT-TTF 的结构示意图

Figure 5 The structure of acceptors: BEDT-TTF, (Z)-BEDT-TTF and (E)-BEDT-TTF

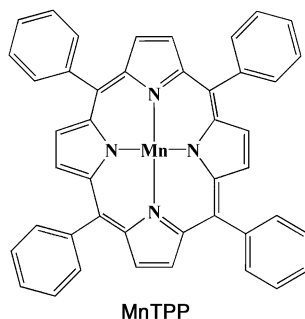


图6 MnTPP 的结构示意图

Figure 6 The structure of MnTPP

可与电子受体形成磁有序的电荷转移络合物的电子给体除了二茂金属之外,还有芳烃有机金属配合物和带有卟啉类配体的有机金属配合物等。如 $M[TCNE]_x \cdot yS$ 这一类磁体^[28],为亚铁磁有序状态, T_c 在 44 到 100K 之间。图 6 中的结构为带有卟啉类配体的有机金属配合物中的一个代表,与 TCNE 生成的 $[MnTPP]^+ [TCNE]^{•-}$ 是一个亚铁磁性的一维线性高分子, $T_c = 18K$ ^[29,30]。

3.2 含双噻唑环的高分子金属螯合物磁性材料

孙维林等近几年中合成了一系列的双噻唑类聚合物及其金属螯合物^[31,32],通过对它们的磁性能的研究,探索了这一类高分子金属配合物的结构与磁性能的关系。这一类高分子金属螯合物是通过噻唑环上的两个 N 原子与金属离子结合成五元环而形成的,主链结构中除了双噻唑环,还含有二茂铁、水杨酸^[33,34]、 C_{60} ^[35]、SDP-Prussian blue^[36,37]等结构,从而表现出各种磁性能。

如主链中含有双噻唑和 C_{60} 的聚合物(PCBT),经磁性测量表明其为一个纯有机的反铁磁体,其相对磁饱和强度 $M_s = 0.25 \text{emu/g}$ 。而螯合物 $PCBT-Fe^{2+}$ 是一个介于软磁与硬磁之间的有机聚合物铁磁体,其相对磁饱和强度 $M_s = 1.8 \text{emu/g}$,剩磁 $M_r = 0.15 \text{emu/g}$,矫顽力 $H_c = 700 \text{Oe}$ 。SDP-Prussian blue 结构的螯合物是由反铁磁性的,主链含双噻唑和水杨酸的螯合物 $SDP-Fe^{2+}$ 与 $[Fe(CN)_6]^{3+}$ 螯合得到的。分别在高场和低场时测得其磁性能,结果表明 SDP-Prussian blue 是一个铁磁体,其相对磁饱和强度 $M_s = 8 \text{emu/g}$,剩磁 $M_r = 0.035 \text{emu/g}$,矫顽力 $H_c = 40 \text{Oe}$,是一个非常软的有机铁磁体。

3.3 单金属或双金属离子组成的有机磁体

这类磁体依赖于顺磁性的金属离子的相互作用,配体的作用是固定自旋的位置而对磁性没有贡献^[38]。只由单金属离子组成的有机磁体,如 $Fe^{3+}(S_2CNEt_2)_2Cl$,在温度为 2.46K 时是铁磁体,但没有磁滞现象^[39]。另一类是通过分子化学方法制备的具有铁磁有序(如 $[Cu(en)_2]_3[Ru_2N(CN)_{10}] \cdot ClO_4\}_n$ ^[40]或亚铁磁有序的 $([Cr^{3+}(NH_3)_6])^{3+} [Cr^{3+}(CN)_6]^{3-}$ ($T_c = 2.85K$))的双金属磁体^[41]。

最初研究的双金属结构的有机分子铁磁体是含有 Mn 和 Cu 两种金属原子的,通过氢键作用形成的双金属链 $MnCu(pbaOH)(H_2O)_3$ ^[42]。通过对这些固体的电子自旋的网络状结构进行研究时发现,是处于晶体的相邻的位置的电子自旋的铁磁性耦合引起了铁磁有序状态。这些研究结果又使人们设计了二维结构的铁磁体,如 $Cs_2[Cr^{2+}Cl_4]$ ($T_c = 58K$)^[43],具有梯形结构的 $Co_3(dca)_2(nic)_4(H_2O)_8 \cdot 2H_2O$ ^[44],三维的具有普鲁士蓝结构的铁磁体,如 $CsNi^{2+}[Cr^{3+}(CN)_6] \cdot 2H_2O$ ($T_c = 90K$)^[45]等。

因为其每个位置上有不同的自旋数,通过不同位置上的相互作用,可以得到具有亚铁磁耦合的

磁性材料^[46]。如 $[N(n\text{-Bu})_4]_2\text{Co}_2^{2+}[\text{Cu}^{2+}(\text{obpo})]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[47]。也有具有三维结构的, T_c 超过了室温的磁性材料 $\text{V}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0.86} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ ($T_c = 315\text{K}$)^[23], 这是一类非化学计量的, 并具有混合化合价的络合物。与通常意义上的材料或分子磁体不同的是, 这类配合物的物理或化学性能很大程度上取决于它的制备过程。有报道具有更复杂的结构的 $\text{K}_{0.058}\text{V}^{2+/3+}[\text{Cr}^{3+}(\text{CN})_6]_{0.79} \cdot (\text{SO}_4)_{0.058} \cdot 0.93\text{H}_2\text{O}$, T_c 已经高达 372K ^[48]。

这一类由单金属或双金属离子组成的一维或多维的有机磁体可以通过化学方法合成, 通常通过各元素之间的比例和价态模拟分子结构, 也可以通过 X-ray 衍射等手段表征其晶体结构, 通过各种条件下磁化强度对温度或外加磁场的依赖性来测试材料的磁性能, 进而通过结构与性能的关系来分析磁有序产生的原因。由于这一类有机金属磁性材料中已经制备出 T_c 超过了室温的或矫顽力超过了 SmCo_5 的磁性材料^[38], 所以这种结构的磁性材料有很大的研究和开发前景。

3.4 通过热解含金属的高分子得到的磁体

Manners 等通过聚合含金属的有机硅单体制备了交联的磁性高分子, 通过这种含金属的高分子热解制备了含磁性的陶瓷^[49]。单体和聚合物的结构如图 7 所示。这种陶瓷的磁性质可以通过热解的条件来控制, 850°C 热解得到的是超顺磁性陶瓷, 1000°C 热解得到的是铁磁性陶瓷。

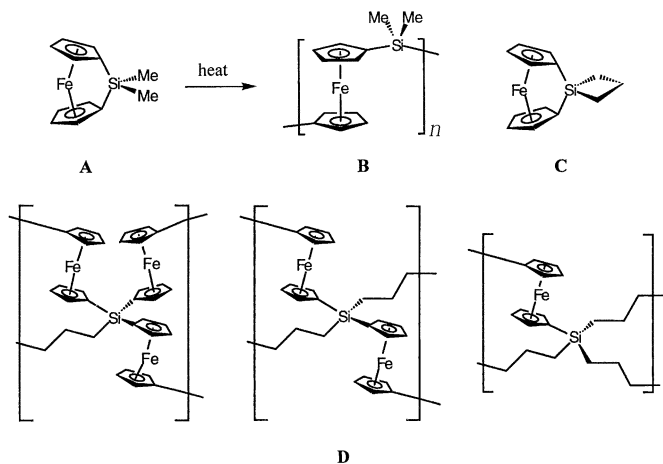


图 7 SFP(A)的开环聚合可以形成聚合物 PFS(B);螺环结构的 SSFP(C)聚合可得到具有交联结构的聚合物 CPPN, (D)为 CPPN 中可能的三种 Si 的微观环境
Figure 7 Structural diagrams. Ring-opening polymerization of SFP(A) yields polymer PFS(B).
When spirocyclic SSFP(C) is polymerized, it generates a cross-linked network, CPPN. (D) The three possible Si microenvironments for the CPPN.

3.5 由金属离子和自由基组成的有机磁体

由于硝基氧自由基具有双配体桥联特性, 这些弱碱性的配体能够与酸性的金属离子配合形成在低温时具有铁磁性或者亚铁磁性的金属-自由基交替链聚合物。这种所谓的用金属-自由基形成铁磁性聚合物的方法, 也已经延伸到把硝基氧自由基连接到配体(低分子或者聚合物)上, 在配位场的驱使下与非酸性的金属离子配合形成铁磁性聚合物^[50]。

图 8 为 $[\{\text{Mn}(\text{hfac})_2\}_3 \cdot \text{R}_2]$ 的结构, 是由金属和一种带有三个平行排列的单电子的 ($S = 3/2$) 自由基结合生成的高分子络合物。因为这种自由基在室温下和空气中都具有高度的稳定性, 所以有人想靠组装自由基的方法试图提高有序排列的自由基数目, 结果得到的都是反铁磁相互作用。为

了解决这个问题, Inoue 等用顺磁性的过渡金属离子与自由基螯合制备了 $[\{\text{Mn}(\text{hfac})_2\}_3 \cdot \text{R}_2]$, 这种磁性材料在室温下在 Mn 和硝基自由基之间存在着强的反铁磁性耦合, 而在三个硝基自由基之间存在着分子内的铁磁性耦合。在 50 Oe 的外磁场作用下, $[\{\text{Mn}(\text{hfac})_2\}_3 \cdot \text{R}_2]$ 的 T_c 达到了 46 K^[51]。

4 多功能化的有机磁性材料

由于磁性材料具有单电子和有序态等特征, 这些也往往与光学性能或电学性能相关, 这就使得制备同时具有磁性和光电性能的材料成为了可能。这种多方面性能的材料在应用上有很大的前景。

依靠氢键自组装将超分子阳离子 $(\text{NH}_4^+/\text{NH}_2\text{NH}_3^+)$ (冠醚) 与导电的盐 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 相结合, 得到了如图 9 中所示结构的体系^[52]。在氨基和冠醚的氧原子之间形成的氢键作用得到了确认, 并且对不同的冠醚组成的体系的结构也进行了表征。虽然 N 原子和 O 原子之间的氢键作用与 N—O 键相比很弱, 但也足够使冠醚在体系中有序地排列。离子的有序排列使得体系具有半导体的性质, 同时体系的磁性能被认为是海森堡反铁磁性链的模型。

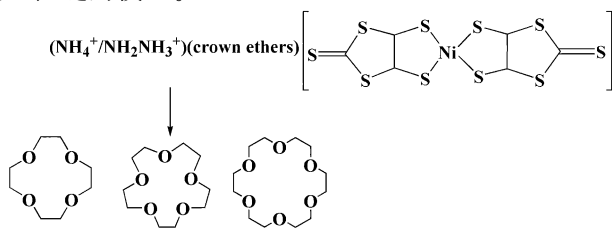


图 9 $(\text{NH}_4^+/\text{NH}_2\text{NH}_3^+)$ -(crown esters)- $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 体系结构示意图

Figure 9 The $(\text{NH}_4^+/\text{NH}_2\text{NH}_3^+)$ -(crown esters)- $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ system

因为许多合成有机磁性材料的基团具有光学活性, 所以很多材料在具有磁性的同时还具有与光学有关的性能。将能产生光响应的基团与能形成磁有序的基团相结合就可以制备出既有光学性质又有磁性能的物质。

例如 Dietz 和 Tyutyulkov 合成了一种具有一维 π 电子体系结构的光致转变磁性高分子。因为其开环和闭环的光异构体在开环结构时不具有磁性而闭环结构具有铁磁性分子间交换作用, 所以带有这种结构片断的高分子将具有光致转变磁性能^[53]。图 10 中表示的就是在光照前后的开环和闭环结构。

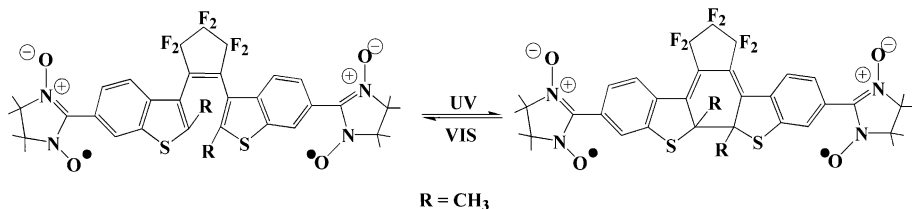


图 10 具有开环和闭环的光异构体的高分子链段的结构示意图

Figure 10 The structure of open-ring and closed-ring photoisomers polymeric fragments

Miller 和 Epstein 等也曾报道, 具有普鲁士蓝的结构分子磁体, 如 $\text{K}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.16$, $y \approx 0.72$, $z \approx 4.4$)^[54] 具有光诱导磁化性能。而且这种性能不止局限于这种普鲁士蓝结构, 有

机金属 $\text{Mn}(\text{TCNE})_x \cdot y(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ($x \approx 2$) 也具有光诱导磁化性能^[55]。研究发现 $\text{Mn}(\text{TCNE})_x \cdot y(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ($x \approx 2$) 在蓝光照射下磁化率出现了本质上的增加, 而且这种光诱导效应是完全可逆的, 加热至 250K 以上, 物质会回到基态(即光照之前的状态)。

如 Lacroix 等合成了含有有机非线性光学生色团的杂化分子磁体 $[(\text{dmaph})\text{PPh}_3][\text{MnCr}(\text{ox})_3]$ ($[(\text{dmaph})\text{PPh}_3]^+$ 是(4-二甲基氨基苯基)三苯基膦阴离子, ox^{2-} 为草酸根离子), 并研究了磁性和非线性光学性能之间的相互影响^[56]。Bénard 等报道了光致变色的分子磁体 $(\text{SP})\text{MnCr}(\text{ox})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (SP^+ 是 *N*-甲基取代的螺吡喃), 在 5.5K 时表现了铁磁性有序的同时也具有光致变色的性质^[57]。

5 结束语:

从上述有机磁体的发展和现状来看, 有机磁性化合物经过二、三十年的研究已经取得了很大的进展, 但是还不像传统磁体一样具有系统性。有机磁性化合物的磁性能除了传统磁体有的几种之外, 还有很多在无机磁性材料中没有观察到的, 而且与有机磁性化合物相关的理论解释也远没有成熟。

有机及高分子磁性材料进一步的理论研究和开发将对有机、高分子、材料科学、物理等方面的研究工作者带来极大的吸引力和机遇, 同时也是艰巨的挑战。

参考文献:

- [1] 郭军, 王新伟, 李青山, 等. 化工时刊, 2003, 17(1): 22.
- [2] 陶长元, 吴玲, 杜军, 等. 材料导报, 2003, 17(4): 50.
- [3] 张军华, 刘学涌, 丁小斌, 等. 高分子通报, 2001, (5): 39.
- [4] 丁小斌, 孙宗华, 万国祥. 化学通报, 1997, (1): 1.
- [5] McConnell H M. J Chem Phys, 1963, 39: 1910.
- [6] Miller J S, Epstein A J, Reiff W M. Science, 1988, 240: 40.
- [7] Mataga N. Theor Chim Acta, 1968, 10: 372.
- [8] Rajca A, Wongsriratanakul J, Rajca S. Science, 2001, 16: 1503.
- [9] Matsushita M M, Izuoka A, Sugawara T, et al. J Am Chem Soc, 1997, 119: 4369.
- [10] Sugawara T, Matsushita M M, Izuoka A, et al. J Chem Soc Chem Commun, 1994, (14): 1723.
- [11] Cirujeda J, Mas M, Molins E, et al. J Chem Soc Chem Commun, 1995, (7): 709.
- [12] Korshak Y V, Medvedeva T V, Ovchinnikov A A, et al. Nature, 1987, 326: 370.
- [13] Ovchinnikov A A, Spector V N. Synth Metals, 1988, 27: B615.
- [14] 万梅香. 高分子通报, 1993, (2): 65.
- [15] Cao Y, Wang P, Hu Z Y, et al. Synth Metals, 1988, 27: B625.
- [16] Ovchinnikov A A, Dokl A k. Nauk SSSR, 1988.
- [17] Allemand P M, Khemani K C, Koch A, et al. Science, 1991, 253: 301.
- [18] Mihailovic D, Arcon D, Venturini P, et al. Science, 1995, 268: 400.
- [19] Venturini P, Mihailovic D, Blinc R, et al. Int J Mod Phys, 1992, B 6: 3947.
- [20] Cevc P, Blinc R, Eržen V, et al. Solid State Commun, 1994, 90: 543.
- [21] Tanaka K, Zakhidov A A, Yoshizawa K, et al. Phys Rev B, 1993, 47: 7554.
- [22] Mrzel A, Omerzu A, Umek P, et al. Chem Phys Lett, 1998, 298: 329.
- [23] Manriquez J M, Yee G T, McLean R S, et al. Science, 1991, 252: 1415.
- [24] Pokhodnya K I, Epstein A J, Miller J S. Adv Mater, 2000, 12: 410.
- [25] Miller J S, Epstein A J. Coordination Chem Rev, 2000, 206—207: 651.
- [26] Kaul B B, Yee G T. Polyhedron, 2001, 20: 1757.
- [27] Khasanov S S, Benitez A P, Narymbetov B Z, et al. J Mater Chem, 2002, 12 (3): 432.
- [28] Epstein A J, Miller J S. Synth Metals, 1996, 80: 231.

- [29] Miller J S, Calabrese J C, McLean R S, et al. *Adv Mater*, 1992, 4; 498.
- [30] Huang Z J, Cheng E, Ren Y, et al. *J Appl Phys*, 1993, 73; 6563.
- [31] Weng J, Sun W L, Jiang L M, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21; 1099.
- [32] Sun W L, Weng J, Jiang L M, et al. *Synth Metals*, 2003, 137; 1341.
- [33] Weng J, Jiang L M, Sun W L, et al. *Polymer*, 2001, 42; 5491.
- [34] Weng J, Sun W L, Jiang L M, et al. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81; 1353.
- [35] Jiang L M, Sun W L, Weng J, et al. *Polymer*, 2002, 43 (4); 1563.
- [36] Sun W L, Jiang L M, Weng J, et al. *Reactive and Functional Polymers*, 2003, 55; 249.
- [37] Sun W L, Jiang L M, Weng J, et al. *Mater Chem Phys*, 2003, 78; 676.
- [38] Miller J S. *Inorg Chem*, 2000, 39; 4392.
- [39] Defotis G C, Palacio F, O'Connor C J, et al. *J Am Chem Soc*, 1977, 99; 8314.
- [40] Sun X R, Liang J L, Che C M, et al. *Chem Commun*, 2002, 18; 2090.
- [41] Burriel R, Casabo J, Pons J, et al. *Physica*, 1985, 132B; 185.
- [42] Kahn O, Pei Y, Verdaguer M, et al. *J Am Chem Soc*, 1988, 110; 782.
- [43] Bellito C, Day P. *J Mater Chem*, 1992, 2; 265.
- [44] Kutasi A M, Batten S R, Harris A R, et al. *Cryst Eng Comm*, 2002, 4(36); 202.
- [45] Gadet V, Mallah T, Castro I, et al. *J Am Chem Soc*, 1992, 114; 9213.
- [46] Kahn O. *Adv Inorg Chem*, 1995, 43; 179
- [47] Stumpf H O, Pei Y, Michaut C, et al. *Chem Mater*, 1994, 6; 257.
- [48] Hatlevik Ó, Buschmann W E, Zhang J, et al. *Adv Mater*, 1999, 11; 914.
- [49] MacLachlan M J, Ginzburg M, Coombs N, et al. *Science*, 2000, 287; 1460.
- [50] Romero F M, Ziessel R, Bonnet M, et al. *J Am Chem Soc*, 2000, 122; 1298.
- [51] Inoue K, Hayanizu T, Iwamura H, et al. *J Am Chem Soc*, 1996, 118; 1803.
- [52] Akutagawa T, Hasegawa T, Nakamura T, et al. *J Am Chem Soc*, 2002, 124; 8903.
- [53] Dietz F, Tyutyulkov N. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, 3; 4600.
- [54] Pejaković D A, Manson J L, Miller J S, et al. *J Appl Phys*, 2000, 87; 6028.
- [55] Pejaković D A, Manson J L, Kitamura C, et al. *Polyhedron*, 2001, 20; 1435.
- [56] Lacroix P G, Malfant I, Bénéard S, et al. *Chem Mater*, 2001, 13; 441.
- [57] Bénéard S, Yu P, Nakatani K, et al. *Chem Mater*, 2001, 13; 159.

Organic Magnets——New Materials for the New Century

LIU Shuang, SUN Wei-lin^{*}, HE Bing-jing, LIN Cai-ping, SHEN Zhi-quan
(*Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

Abstract: Organic magnetic materials are new kinds of functional materials developed for more than two decades. Organic magnetic materials have great applied potential in some fields which require magnetic materials with low density, such as ultrahigh frequency equipments, high density memory materials, microwave-absorbing materials, micromation of electron products, space navigation, etc, because of their advantages of structural variety, easy preparation using chemical methods, composite properties of magnetism with mechanism, optical and electronical properties, low magnetic loss, etc. The development and the recent research of the organic magnets are introduced in this paper.

Key words: Organic magnetic materials; Magnetic polymer; Organometallic magnet; Charge-transfer complexes