

## УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 4

АПРЕЛЬ — 1990

ТОМ 59

МОСКВА  
«НАУКА»ЖУРНАЛ ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1932 ГОДА  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 543.422

© 1990 г.

ОРГАНИЧЕСКИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФЕРРОМАГНЕТИКИ:  
ДОСТИЖЕНИЯ И ПРОБЛЕМЫ

Букаченко А. Л.

Дан анализ возможных путей создания органических и молекулярных ферромагнетиков, рассмотрены принципы молекулярного дизайна этих магнитных веществ. Сравнение теоретических предсказаний с экспериментальными результатами позволяет сделать некоторые заключения и прогнозы реалистичности различных путей создания молекулярных ферромагнетиков.

Библиография — 68 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	529
II. Многоспиновые и высокоспиновые молекулы . . . . .	530
III. Идеи и теоретические основы «органического» ферромагнетизма . . . . .	535
IV. Молекулярные кристаллы . . . . .	539
V. Органические полимеры . . . . .	543
VI. Металлоорганические полимеры . . . . .	546
VII. Заключение . . . . .	548

## I. ВВЕДЕНИЕ

Все известные ферромагнетики построены из атомов металлов с незаполненными  $d$ - или  $f$ -электронными оболочками, т. е. на базе спинового магнетизма внутренних  $d$ - и  $f$ -электронов. Можно ли построить ферромагнетик на базе  $s$ - или  $p$ -электронов? Опыт показывает, что щелочные и щелочноземельные металлы, в атомах которых спин принадлежит внешним  $s$ - или  $p$ -электронам, немагнитны. Органические радикалы с внешними  $p$ -электронами при низких температурах также теряют paramagnetism и становятся немагнитными. Твердый кислород диамагнитен, хотя молекула кислорода парамагнитна. Причина этих явлений общая: для атомов с  $d$ - и  $f$ -электронами обменное взаимодействие (т. е. та часть кулоновского, электростатического взаимодействия электронов, которая зависит от их спина) положительно и выстраивает электронные спины на соседних атомах параллельно (ферромагнитным образом); для атомов с  $s$ - и  $p$ -электронами межатомное (или межмолекулярное) обменное взаимодействие отрицательно и выстраивает электронные спины соседних атомов или молекул антипараллельно (антиферромагнитным способом).

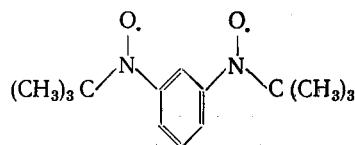
Обойти эту трудность и найти способы и пути ферромагнитного выстраивания электронов в органических парамагнитных молекулах (т. е. в молекулах с  $s$ - или  $p$ -неспаренными электронами) — таков смысл проблемы «органического» ферромагнетизма. Под органическим ферромагнетиком понимается магнитный материал, построенный из чисто органических парамагнитных молекул; это частный, хотя и важный случай мо-

мOLEКУЛЯРНОГО ФЕРРОМАГНЕТИКА, В КОТОРОМ ПАРАМАГНИТНЫЕ МОЛЕКУЛЫ МОГУТ СОДЕРЖАТЬ АТОМЫ МЕТАЛЛОВ (НАПРИМЕР, МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЫ).

Чтобы сделать органический или молекулярный ферромагнетик, необходимы два главных условия. Во-первых, нужен строительный материал — органические многоспиновые парамагнитные молекулы, лучше высокоспиновые, с высокой плотностью ориентированных спинов, чтобы обеспечить значительную намагниченность. Во-вторых, нужно найти способ (и это главная проблема) организовать эти молекулы в кристалле или в аморфном твердом теле так, чтобы обеспечить ферромагнитное выстраивание спинов.

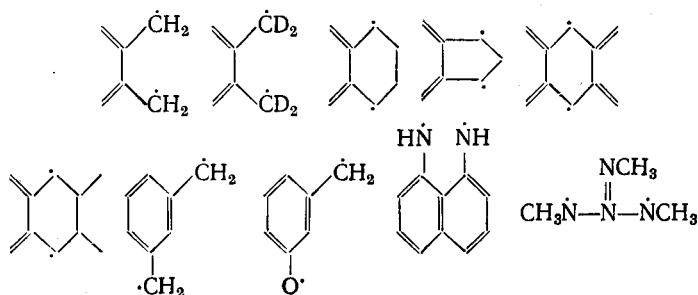
## II. МНОГОСПИНОВЫЕ И ВЫСОКОСПИНОВЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Конструирование высокоспиновых молекул — первая часть проблемы, и здесь имеется наибольший прогресс. Независимо от органических ферромагнетиков и задолго до них были достигнуты крупные успехи в химии и физике стабильных органических радикалов, синтезировано огромное количество таких радикалов разнообразного строения, принадлежащих к разным химическим классам [1]. На их основе было создано много стабильных бирадикалов, большинство из которых — низкоспиновые ( $S=0$ , основное состояние — синглет), но среди них есть много высокоспиновых ( $S=1$ , основное состояние — триплет): например



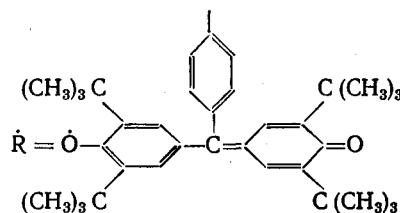
некоторые бисфеноксины, бисвердазилы и др. (см. подробнее в [1]).

В связи с органическими ферромагнетиками интерес к этим бирадикалам реанимировался с новых позиций: как взаимодействуют неспаренные электроны внутри молекулы, при каких условиях их обменное взаимодействие положительно и выстраивает спины ферромагнитным образом (основное состояние — триплет), а когда оно отрицательно (суммарный спин — нуль, основное состояние — синглет). Было синтезировано много простейших бирадикалов типа

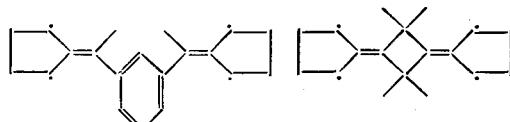


(Они получались при низких температурах преимущественно фотолизом соответствующих азосоединений и других предшественников). Было убедительно показано (методом ЭПР), что все они имеют спин  $S=1$  и основное состояние триплет, а дипольное взаимодействие электронов в них составляет  $D \approx 0,01 - 0,03 \text{ см}^{-1}$  [2, 3]. Отметим, что квантовая химия часто предсказывала для этих бирадикалов основное состояние синглет, возникло даже представление о нарушении правила Гунда для таких  $\pi$ -сопряженных некекулевских структур. Однако эксперимент подтвердил наличие триплетного состояния — в согласии с простейшей схемой валентных связей.

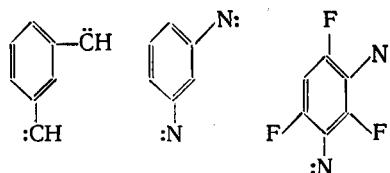
Известны также высокоспиновые молекулы на основе полирадикалов, карбенов и поликарбенов. Например, в стабильном тетрафеноксиле  $\text{CR}_4$



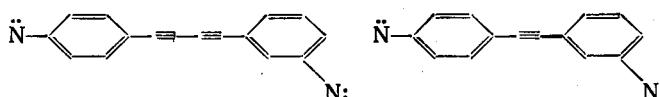
основное состояние квинтет ( $S=2$ , обменное взаимодействие  $J \approx 600$  МГц) [4]; в тетрарадикалах



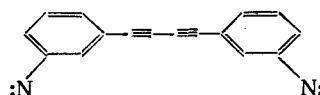
основное состояние тоже квинтет ( $S=2$ ) [5]. В бикарбенах и бинитренах



обменное взаимодействие электронов положительно и стабилизирует высокоспиновое (квинтетное) состояние [3]. В бинитренах, соединенных ацетиленовыми и диацетиленовыми мостиками по типу пара — мета (один атом азота находится в пара-, другой — в мета-положении по отношению к заместителю)

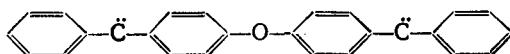


стабилизируется также высокоспиновое состояние  $S=2$ , однако если объединение нитренов происходит по типу мета — мета

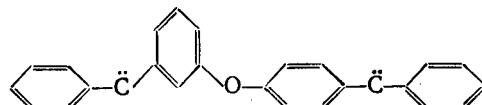


стабилизируется низкоспиновое, синглетное состояние ( $S=0$ ) [6]. (Можно предсказать, что соединение по типу пара — пара тоже будет стабилизировать синглетное состояние.)

Объединением карбеновых систем также можно получать и высокоспиновые, и низкоспиновые молекулы. Так, соединение двух дифенилкарбенов (каждый из этих фрагментов находится в высокоспиновом, триплетном состоянии) по типу пара — пара



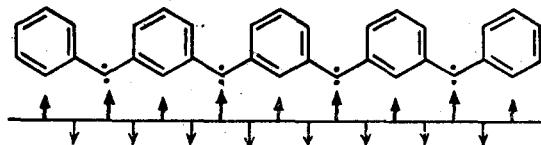
стабилизирует низкоспиновое синглетное состояние ( $S=0$ ), т. е. обменное взаимодействие электронов выстраивает электронные спины внутри молекулы антиферромагнитно. Объединение по типу мета — мета стабилизирует низкоспиновое состояние, однако объединение по типу мета — пара



стабилизирует высокоспиновое ( $S=2$ ), квинтетное состояние этого дикарбена [7].

Теперь вернемся к вопросу — когда, при каких условиях и в каких системах обменное взаимодействие положительно и стабилизирует высокоспиновое электронное состояние молекулы, а когда оно отрицательно, и молекула даже с большим числом неспаренных электронов является низкоспиновой; в первом случае имеет место ферромагнитное выстраивание всех спинов молекулы, во втором — антиферромагнитное. Кажется, что можно рассчитывать на точный ответ из строгой квантовой теории молекулы, однако теория часто дает сбои (пример мы уже видели выше), и причина в том, что спиновые молекулы — системы с открытыми оболочками, точный расчет которых ненадежен (особенно когда речь идет о небольших различиях в энергиях спиновых состояний). Есть, однако, простой путь предсказания знака обменного взаимодействия и прогнозирования спинового состояния, основанный на схеме простых валентных связей и на представлениях о спиновой делокализации и спиновой поляризации; в результате делокализации происходит распределение спина по молекуле, а в результате спиновой поляризации — индуцирование в некоторых точках молекулы отрицательной спиновой плотности, т. е. локальный спин в этих точках ориентирован против полного спина. (Пример — аллильный радикал  $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ , в котором спин распределен на концевых атомах углерода, и плотность его положительна — по  $\sim 0,45$  на каждом из них, — но на центральном атоме спиновая поляризация индуцирует отрицательную спиновую плотность, около  $-0,01$ .) Если в двухспиновой системе (например, в  $\pi$ -электронном бирадикале) спиновые плотности обоих электронов строго альтернируют по знаку (другими словами, контакты двух спинов разделены отрицательной спиновой плотностью), реализуется триплетное состояние, если же при распространении спинов по молекуле появляются прямые контакты спинов (т. е. между ними отсутствуют области отрицательной спиновой плотности), стабилизируется низкоспиновое состояние.

Покажем эту закономерность на примере поликарбена, синтезированного Ивамура с сотр. [8, 9]:

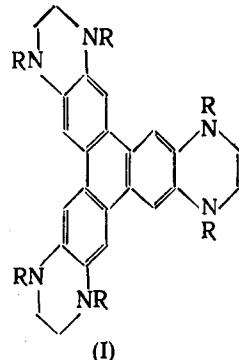


Пять фенильных колец соединены мета-положениями через карбеноевые фрагменты. Внизу показаны знаки спиновых плотностей: жирные стрелки обозначают положительно ориентированные спины, тонкие — отрицательно. Видно, что знаки локальных спинов строго альтернируют: контакты положительных спинов осуществляются только через атомы с отрицательными спинами. Ясно, что должно реализоваться высокоспиновое состояние этого карбена. Действительно, спин этой молекулы  $S=4$ , основное состояние имеет мультиплетность нонет ( $2S+1=9$ ) [8] и все 8 неспаренных электронов выстраиваются ферромагнитным образом.

Пользуясь этим правилом, легко убедиться, что бинитрены или бикарбены, обсуждавшиеся выше, будут высокоспиновыми, когда они объединяются по типу мета — пара, но они будут низкоспиновыми, если нитреновые или карбеновые группы объединяются по типу мета — мета или пара — пара. Эти предсказания согласуются с экспериментом. Нетрудно обобщить эти правила на любой случай полисопряженных многоспиновых систем и предсказать, когда многоспиновая молекула становится высокоспиновой, а когда — низкоспиновой. Другими словами — когда многоспиновая молекула будет «ферромагнитной», а когда — антиферромагнитной (строго говоря, эти понятия являются макроскопическими и относятся к кристаллу или аморфному телу, но мы иногда будем применять их и к молекулам). Эти закономерности и правила полезны при

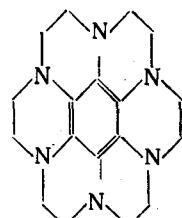
прогнозировании синтеза высокоспиновых молекул как потенциальных предшественников органических ферромагнетиков.

Среди высокоспиновых молекул известны заряженные. Так, монокатионы циклопентадиенила и пентахлорциклопентадиенила являются триплетными молекулами [10, 11], хотя и мало устойчивы. Напротив, для катиона пентафенилциклопентадиенила основное состояние — синглет [12]. Интерес к органическим ферромагнетикам стимулировал поиск и синтез стабильных высокоспиновых катионов. Известно, что дикатион гексахлорбензола — триплет, но он нестабилен [13]. Бреслоу с сотр. [14, 15] синтезировал гексаазоароматические молекулы типа

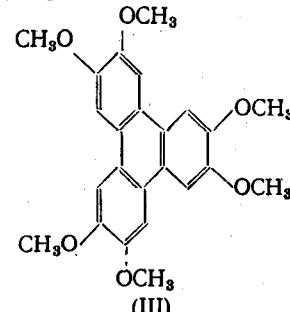


(I)

$R = C_2H_5, C_6H_5CH_2, CF_3CH_2$  и др.

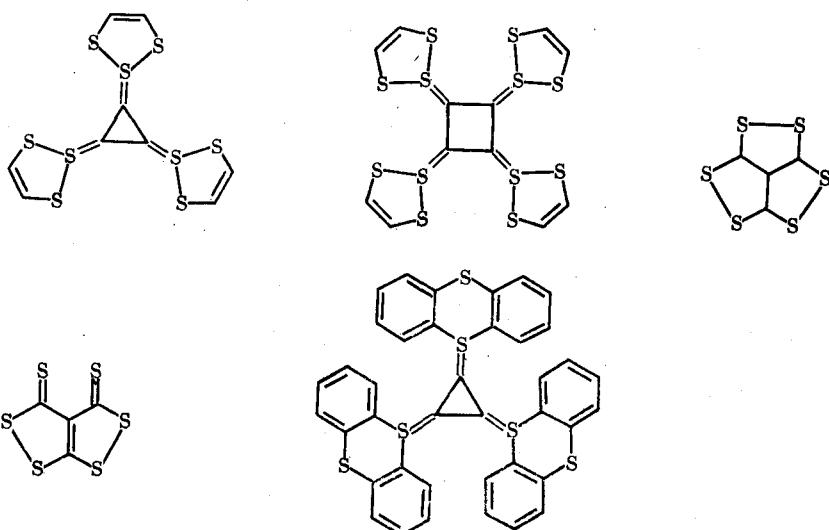


(II)



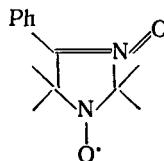
(III)

дикатионы которых являются стабильными триплетными молекулами. Соединение (I) ( $R = C_2H_5$ ) авторы [14, 15] назвали НЕТ (гексаэтилтрифенилен), соединение (II) названо НОС (эти названия нам еще понадобятся в дальнейшем). Чианг и др. [16] синтезировали гексаметокситрифенилен (НМТ) (III), дикатион которого — тоже стабильный триплет. Синтезированы легкоокисляющиеся серосодержащие молекулы типа



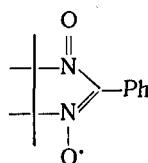
Ожидается (и уже есть первые подтверждения), что их дикатионы — высокоспиновые, триплетные молекулы, возможно, пригодные для создания органических ферромагнетиков [17, 18].

Уже синтезированы смешанные металлоорганические высокоспиновые комплексы. Так, в комплексе  $3\text{Cu}(\text{hfacac})_2 \cdot 2\text{L}$ , где hfacac — перфторированный ацетилацетонат, L — нитроксил с двумя комплексирующими группами



обменное взаимодействие электронов металло-иона и лиганда положительно ( $\sim 12 \text{ см}^{-1}$ ) и стабилизирует высокоспиновое состояние комплекса [19].

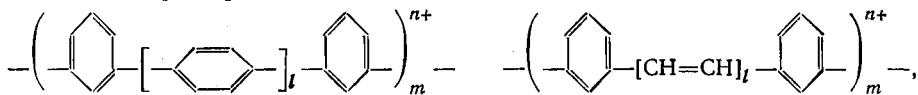
В комплексе нитроксильного радикала



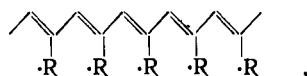
с  $\text{Mn}(\text{hfacac})_2$  шесть ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и шесть радикалов-лигандов образуют цикл с ферромагнитным внутримолекулярным взаимодействием всех неспаренных электронов; оно стабилизирует высокоспиновое состояние комплекса с полным спином  $S=6(\frac{5}{2})+6(\frac{1}{2})=18$  [20, 21]. В комплексе  $[\text{Cr}_4\text{S}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  кластер  $\text{Cr}_4\text{S}$  имеет в основном состоянии спин  $S=6$  [22]. В комплексах  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCPh})_{18}(\text{H}_2\text{O})_4$  и  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12} \cdot (\text{O}_2\text{CCH}_3)_{18}(\text{H}_2\text{O})_4$  кластерное ядро содержит ионы  $\text{Mn}_4^{4+}$  и  $\text{Mn}_8^{3+}$  с положительным обменным взаимодействием, которое стабилизирует высокоспиновое состояние кластера со спином  $S=14$  [23].

Наконец, наиболее многоспиновыми молекулами являются макромолекулы — линейные или двумерные сетки — с высокой плотностью парамагнитных центров. Синтезированы спин-меченные полимеры с высокой концентрацией парамагнитных меток — нитроксильных и вердазильных радикалов (в пределе — по одному парамагнитному фрагменту на каждое мономерное звено). Об этих полимерах и их магнитных свойствах см. далее, в разделе V; металлоорганические многоспиновые макромолекулы и магнитные свойства соответствующих полимеров обсуждены в разделе VI.

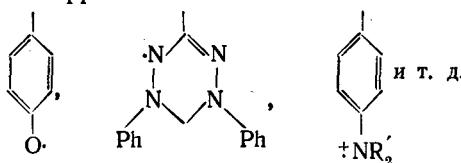
Для синтеза предложены гипотетические структуры линейных многоспиновых молекул, в которых ожидается «ферромагнитное» обменное взаимодействие спинов и стабилизация высокоспинового состояния [24—26]. Например, поликатионы типа



в которых блоки полипарафениленов или полиенов соединены фенильными кольцами, должны быть высокоспиновыми молекулами. Полиеновые макромолекулы



где R — радикальные фрагменты



должны быть также ферромагнитны (по предсказаниям, сформулированным выше). По этому же принципу можно предложить для синтеза ряд других «ферромагнитных» макромолекул.

Матага [27] был первым, кто предложил гипотетические структуры высокоспиновых плоских двумерных углеводородных структур, составленных из триплетных дифенилкарбенов, объединенных в единую сопряженную систему через мета-положения фенильных колец (фактически поликарбен со спином  $S=4$ , рассмотренный выше, является фрагментом такой структуры и синтезирован по принципу Матаги). Другая двумерная структура, предложенная им же, построена на основе трифенилметильного радикала, как главного структурного элемента; взаимодействие неспаренных электронов включается через мета-положения фенильных колец. Обе системы Матага рассматривал как потенциальных предшественников органических ферромагнетиков [27].

Ряд интересных линейных и двумерных сопряженных систем предложил Овчинников [24]; среди них гипотетический борзамещенный графит — высокоспиновая система, возможный предшественник ферромагнетика. Он же предложил обобщенную теорию и сформулировал простое правило, позволяющее предсказать спин таких полисопряженных высокоспиновых молекул. Экспериментальные данные по конструированию органических ферромагнитных полимеров на базе многоспиновых молекул мы рассмотрим позже (см. раздел V).

### III. ИДЕИ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ «ОРГАНИЧЕСКОГО» ФЕРРОМАГНЕТИЗМА

В органических спиновых молекулах неспаренные электроны занимают верхние из заполненных молекулярных орбиталей и локализованы на «поверхности» электронных оболочек. Поэтому обменное межмолекулярное взаимодействие неспаренных электронов отрицательно, антиферромагнитно и ориентирует спины соседних, даже высокоспиновых молекул, противоположно друг другу. Ключевая проблема «органического» ферромагнетизма — преодоление этой трудности; к ферромагнетизму через антиферромагнитные взаимодействия — такова другая, парадоксальная формула этой проблемы.

Предложено несколько идей решения этого парадокса, и мы сейчас их рассмотрим. Первая идея была сформулирована еще в 1963 г. Мак Коннелом [28].

Как мы уже отмечали выше, в распространении спина по молекуле существенны два механизма — спиновая делокализация и спиновая поляризация. Взаимная игра этих механизмов приводит к тому, что распределение неспаренного электрона в спиновой молекуле неоднородно не только по величине, но и по знаку: в некоторых точках молекулы спиновая плотность отрицательна, т. е. локальный (парциальный) спин ориентирован противоположно по отношению к полному спину неспаренного электрона. Часто области положительной спиновой плотности в молекуле чередуются с регионами отрицательной спиновой плотности. Пусть в кристалле или стекле спиновые молекулы удается организовать таким замечательным способом, что области положительной спиновой плотности одной молекулы контактируют с областями отрицательной спиновой плотности другой молекулы, и такой порядок сохраняется по всему объему. Легко видеть, что в такой системе отрицательный межмолекулярный (межспиновый) обмен выстраивает две спиновые подсистемы: положительные спиновые плотности ориентированы в одну сторону, отрицательные — в противоположную (как в ферримагнетике). Но положительные спиновые плотности значительно больше отрицательных, и суммарный спин соответствует ферромагнитному выстраиванию, а вещество становится органическим ферромагнетиком.

Мы будем называть этот путь к ферромагнетикам механизмом Мак Коннелла, а области межмолекулярных контактов, в которых положительные спиновые плотности одной молекулы сочетаются с отрицатель-

ными спиновыми плотностями другой молекулы, будем называть островами Мак Коннелла. Есть прямые доказательства этого механизма — и теоретическое, и экспериментальное. Был выполнен расчет радикальной пары аллил+метил в геометрии, показанной на рис. 1 [29]. В случае *a* метил приближается к одному из концевых атомов углерода аллила (на этих атомах  $\pi$ -электронная спиновая плотность положительна и составляет  $\sim 0,49$  на каждом), в случае *b* метил приближается к центральному атому (на нем спиновая плотность отрицательна, около  $-0,01$ ). Остров Мак Коннелла возникает лишь в случае *b* — это область контакта положительной спиновой плотности метила и отрицательной спиновой плотности центрального атома аллила.

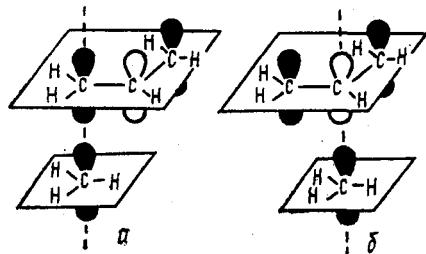


Рис. 1. Схема расположения партнеров в паре радикалов аллил+метил: *a* — метил приближается к концевому углеродному атому аллила, где спиновая плотность положительна; *b* — метил приближается к центральному атому аллила с отрицательной спиновой плотностью [29]

На рис. 2 показана зависимость обменного взаимодействия от расстояния между радикалами. В случае *a* обменное взаимодействие отрицательно, основное состояние — синглет, ориентация спинов в паре антиферромагнитна. В случае *b* (где есть остров Мак Коннелла) обменное взаимодействие положительно и стабилизирует высокоспиновое, триплетное состояние, а ориентация спинов в паре соответствует ферромагнетизму. Простота рассчитываемой системы, тождественность приближений расчета в обоих вариантах *a* и *b*, а также независимость основного результата от метода расчета обеспечивают надежность этого результата.

Другое доказательство — экспериментальное [30].

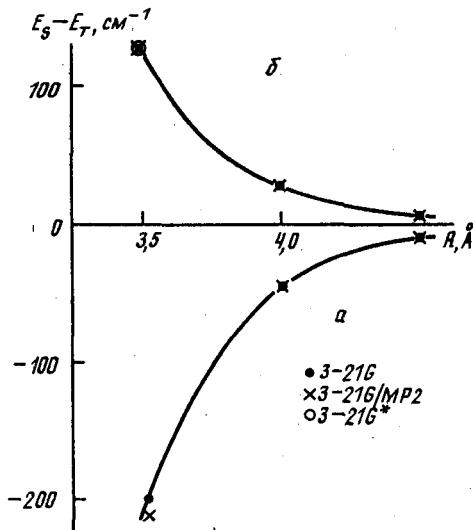


Рис. 2

Рис. 2. Обменное взаимодействие (синглет-триплетное расщепление) в радикальной паре аллил+метил как функция расстояния *R* между партнерами для двух типов их сближения (*a* и *b*). Точки — результаты расчета в трех различных приближениях, сплошные линии — их экспоненциальное представление [29]

Рис. 3. Структуры дикарбенов паракиклофанов — псевдоорто ( $S=2$ ), псевдомета ( $S=0$ ), псевдопара ( $S=2$ ) [30]

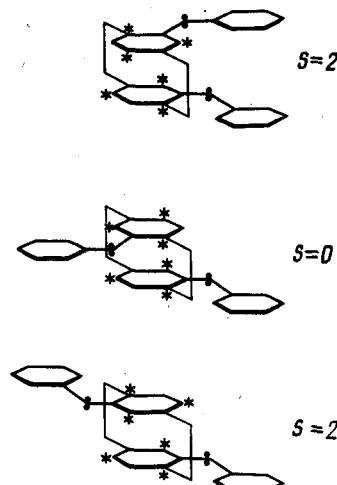


Рис. 3

В пространственно фиксированные химическими мостиками  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  фенильные кольца парациклофанов были введены заместители (триплетные фенилкарбены) в различные положения кольца: псевдоорто- (рис. 3, *a*), псевдомета- (рис. 3, *б*), псевдопара- (рис. 3, *в*). Легко видеть, что при распространении неспаренного  $\pi$ -электрона из карбена в фенильное кольцо циклофана распределение его спиновой плотности в псевдоорто- и псевдопара-структурах создает острова Мак Коннелла — против спиновых плотностей одного знака в одном фенильном кольце циклофана расположены спиновые плотности противоположного знака в другом кольце. В псевдомета-структуре острова Мак Коннелла отсутствуют — контактируют спиновые плотности одинаковых знаков. В точном соответствии с этим свойством выстраивание спинов в псевдоорто- и псевдопара-структурах является ферромагнитным (основное состояние — квинтет,  $S=2$ ), а в псевдомета-структуре — антиферромагнитным (основное состояние — синглет). Эти результаты были воспроизведены также и на циклофанах, фенильные кольца которых пространственно фиксированы мостиками  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  [6].

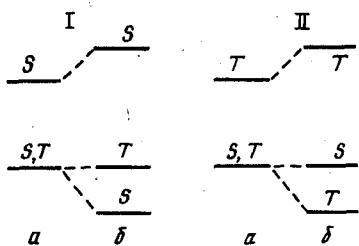


Рис. 4

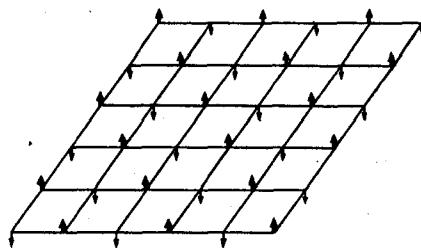


Рис. 5

Рис. 4. Энергетические уровни пары  $\text{D}^+ \text{A}^-$  без учета виртуального переноса заряда (*а*) и их изменение с учетом виртуального переноса (*б*). Случай I соответствует стабилизации синглетного состояния пары, случай II — стабилизации триплетного состояния

Рис. 5. Двумерная ферромагнитная спиновая решетка

Эти два простых и красивых доказательства надежно обосновывают механизм Мак Коннелла как путь к органическим ферромагнетикам.

Вторая идея была также высказана Мак Коннеллом в 1967 г. [31] и относилась к возможному ферромагнетизму особого класса соединений — ион-радикальных солей типа...  $\text{D}^+ \text{A}^- \text{D}^+ \text{A}^- \text{D}^+ \text{A}^- \dots$  построенных как квазидимерные спиновые цепочки катион-радикалов донора  $\text{D}^+$ , строго чередующихся с анион-радикалами акцептора  $\text{A}^-$ . Предполагалось, что могут существовать виртуальные возбужденные состояния пары  $\text{D}^+ \text{A}^-$ , которые стабилизируют ее высокоспиновое, триплетное состояние и обеспечивают ферромагнитное выстраивание спинов в квазидимерной цепочке. Примесь таких возбужденных состояний может возникать за счет виртуального прямого переноса заряда ( $\text{D}^+ + \text{A}^- \rightarrow \text{D}^{2+} + \text{A}^{2-}$ ), обратного переноса заряда ( $\text{D}^+ + \text{A}^- \rightarrow \text{D}^0 + \text{A}^0$ ) или за счет диспропорционирующего переноса заряда ( $\text{D}^+ + \text{D}^+ \rightarrow \text{D}^{2+} + \text{D}^0$ ). Если какое-либо из состояний переноса заряда ( $\text{D}^{2+}$ ,  $\text{D}^0$  или  $\text{A}^{2-}$ ,  $\text{A}^0$ ) является синглетным, будет стабилизироваться синглетное спиновое состояние пары  $\text{D}^+ \text{A}^-$ , которому соответствует антиферромагнитное выстраивание спинов в цепочке. Если хотя бы одна из частиц  $\text{D}^{2+}$ ,  $\text{D}^0$  или  $\text{A}^{2-}$ ,  $\text{A}^0$  является высокоспиновой, триплетной молекулой (и это их основное состояние), то виртуальный перенос заряда будет стабилизировать высокоспиновое состояние пары  $\text{D}^+ \text{A}^-$  и создавать ферромагнитное выстраивание спиновой цепочки.

Схемы энергетических уровней для этих вариантов показаны на рис. 4. Нормальное состояние пары  $D^+ A^-$  является вырожденным (разностью энергий синглета  $S$  и триплета  $T$  можно пренебречь), но виртуальный перенос заряда в возбужденном состоянии пары будет снижать энергию синглета (если перенос происходит с участием синглета одной из частиц  $D^{2+}$ ,  $A^{2-}$ ,  $D^0$ ,  $A^0$ ) или триплета (если хотя бы для одной из молекул  $D^{2+}$ ,  $A^{2-}$ ,  $D^0$ ,  $A^0$  основным состоянием является высокоспиновое, триплетное). Первому варианту соответствует схема рис. 4, *a*, второму — рис. 4, *б*. Снижение энергии за счет примеси возбужденного состояния пары (виртуального переноса заряда) можно оценить по теории возмущений; оно составляет величину порядка  $t^2/\Delta E$ , где  $\Delta E$  — энергия возбуждения пары,  $t$  — интеграл переноса заряда.

Эта простая идея была детализирована Торенсом [32], расширена Бреслоу [15] и обобщена Миллером [33].

Чтобы создать ферромагнетизм по этому механизму, нужно, чтобы один из партнеров (но не оба) имел вырожденную и частично заполненную молекулярную орбиталь; нужен значительный перенос заряда, т. е. значительная примесь возбужденного состояния пары  $D^+ A^-$ , чтобы стабилизировать ферро- и антиферромагнитное ее состояние; молекулы должны быть высокосимметричны, без каких-либо структурных или электронных нарушений (типа эффекта Яна-Теллера), снимающих вырождение уже в основном состоянии.

Прямых доказательств этого механизма создания ферромагнетизма нет, хотя основное число работ (и экспериментальных, и теоретических) посвящено разработке именно этого направления. Специально, под условияния механизма синтезированы высокосимметричные молекулы, дающие великолепные, хорошо кристаллизующиеся ион-радикальные соли; более того, среди них есть и такие, которые дают двухзарядные высокоспиновые катионы, идеально соответствующие условиям переноса заряда и стабилизации ферромагнитного состояния (типа  $(\text{NET})^{2+}$ ,  $(\text{HOC})^{2+}$ , см. раздел II). Однако ни в одном случае ферромагнетики не получались (исключение — соли металлоценов, но о них позже, в разделе IV). Здесь стоит напомнить, что независимо от поисков ферромагнетизма известно огромное количество ион-радикальных солей (в том числе органических сверхпроводников), но все они при низких температурах становились антиферромагнетиками (как и прочие органические парамагнетики). Известна также нестабильность одномерных спиновых цепочек в таких солях (Пайерловская нестабильность): цепочка распадается на пары с сильным взаимодействием внутри пары и слабым — между ними. Это приводит к подавлению виртуального переноса заряда (а ведь для ферромагнетизма нужен коллективный перенос заряда во всей последовательности ионов в цепочке, в противном случае не будет полного выстраивания всех спинов). Именно Пайерловская нестабильность является причиной превращения высокопроводящих ион-радикальных солей — органических металлов — в диэлектрики, она же может предотвращать возможный переход цепочки в ферромагнитное состояние. Кстати, теория спиновых волн в ион-радикальных цепочках хорошо разработана, и она предсказывает антиферромагнетизм этих цепочек (в согласии с экспериментом).

Третья идея [34] — сокристаллизация низкоспиновых и высокоспиновых молекул (например, моно- и бирадикалов со спинами  $1/2$  и  $1$ ). Если химическое строение их почти тождественно, то можно ожидать регулярного чередования в кристалле обоих типов молекул. Отрицательный межмолекулярный обмен выстраивает спины соседей противоположно и создает две спиновые подрешетки: спины одного сорта молекул ориентированы в одну сторону, спины другого сорта — в противоположную. Суммарная ферримагнитная организация спинов показана схематически в двухмерном варианте на рис. 5. Экспериментально это идея подтверждилась на примере металлоорганических полимеров (см. раздел VI); она предлагает простой путь к ферромагнитной организации многоспиновых

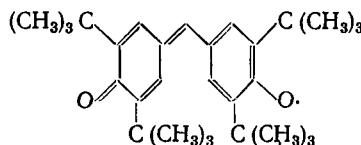
молекул (во всяком случае не сложнее организации островов Мак Коннелла).

Перейдем теперь к анализу экспериментальных работ, выполненных в связи с поисками органических ферромагнетиков.

#### IV. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Магнитные свойства стабильных органических радикалов различных классов и их связь со структурой кристаллов систематизированы и обобщены в работе [35]. Их общим свойством является **парамагнетизм**, подчиняющийся температурному закону Кюри — Вейсса с отрицательной точкой Кюри — Вейсса, соответствующей антиферромагнитному взаимодействию спинов. Действительно, при низких температурах кристаллические радикалы становятся антиферромагнетиками. Сжатие кристаллов не изменяет отрицательный знак обменного взаимодействия, а лишь увеличивает антиферромагнетизм, сдвигая точку Кюри — Вейсса в более высокие температуры [36].

Из этого общего правила есть несколько исключений, из которых лишь два заслуживают доверия. Речь идет о феноксильном радикале — гальвиноксиле



и его дейтероаналоге (центральная группа СН заменена группой CD) [37, 38]. Высокотемпературная кристаллическая фаза гальвиноксила ( $T \geq 85$  К) парамагнитна, но обнаруживает признаки ферромагнетизма (положительная температура Кюри — Вейсса 19 К) [38]. Ниже 85 К происходит фазовый переход, и новая, низкотемпературная фаза уже антиферромагнитна. В смешанных кристаллах с добавкой фенола — предшественника гальвиноксила (он кристаллизуется по тому же типу, что и его радикал) — фазовый переход подавляется, и чем выше содержание фенола в кристалле, тем ниже по температуре сохраняется высокотемпературная, ферромагнитная фаза [39—41].

В смешанных кристаллах гальвиноксила с его фенолом были получены также прямые доказательства ферромагнитного взаимодействия между радикалами в высокотемпературной, ферромагнитной фазе. При высоких разбавлениях фенолом (малые, 1—10%, содержания радикала) в смешанных кристаллах обнаружены сигналы ЭПР, характерные для триплетных состояний (в том числе и запрещенные переходы при  $g=4$ ) [41]. Из температурной зависимости интенсивности этих сигналов следует, что триплетное состояние является основным состоянием, и оно было отнесено к радикальной паре с положительным, ферромагнитным взаимодействием спинов  $J \approx 1,5 \pm 0,7$  мэВ (около 30 кал/моль).

При больших содержаниях радикала в смешанных кристаллах наряду с изолированными парами радикалов появляются тройки, четверки и т. д., т. е. кластеры радикалов. Имеется, конечно, распределение по размерам этих кластеров, которое создается в решетке внедрением молекул фенола между радикалами. Удалось оценить даже размеры кластеров [41]. Так, в смешанном кристалле, где  $\sim 20\%$  фенола, зависимость намагниченности  $M(H)$  от магнитного поля хорошо описывается функцией Бриллюэна  $B_J(x)$ :

$$M(H) = M_s B_J(x), \text{ где } x = J g \mu_B H / kT,$$

откуда было найдено, что средний размер ферромагнитного кластера соответствует шести радикалам; его спин  $S=3$ , а основное состояние — септет ( $2S+1=7$ ) [40].

Таким образом, высокотемпературная фаза гальвиноксила является ферромагнитной не только по макроскопическому признаку (положитель-

ная температура Кюри — Вейсса), но и по молекулярным признакам: обменное взаимодействие в радикальных парах и в радикальных кластерах также положительно, ферромагнитно и стабилизирует высокоспиновые состояния пар и кластеров. Это означает, что высокотемпературную фазу гальвиноксила можно считать первым органическим ферромагнетиком.

Низкотемпературная фаза этого радикала является антиферромагнитной — это следует и из отрицательной температуры Кюри — Вейсса, и из данных ЭПР. В этой фазе были также найдены сигналы ЭПР, соответствующие триплетным состояниям, однако из температурной зависимости их интенсивности следовало, что эти триплеты являются термически возбужденными, а основным состоянием является низкоспиновое, синглетное состояние, соответствующее антиферромагнетизму этой фазы. Обменное взаимодействие радикалов в антиферромагнитной фазе достаточно велико, около 45 мэВ [41].

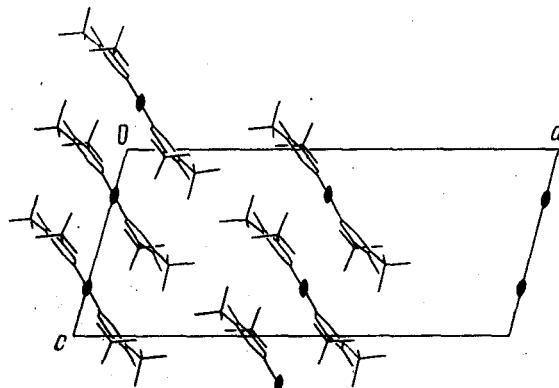


Рис. 6. Кристаллическая решетка гальвиноксила [42]

Какова причина аномального среди радикалов ферромагнетизма гальвиноксила? Кристаллическая структура его высокотемпературной, ферромагнитной фазы показана на рис. 6 [42]. Решетка моноклинная, в элементарной ячейке 4 молекулы. Плоские молекулы укладываются слоями, вдоль оси *c* кристалла образуются одномерные цепочки радикалов, «скошенных» таким образом, что против групп  $-\text{CH}=$  одного радикала на ближайшем расстоянии находятся фенильные кольца и атомы кислорода другого. Иными словами, области с отрицательной спиновой плотностью (в гальвиноксиле это группа  $-\text{CH}=$ ) контактируют с областями, где спиновая плотность преимущественно положительна (атомы кислорода и фенильные кольца). Эти острова Мак Коннелла и являются, по-видимому, причиной ферромагнитного выстраивания спинов [43] в высокотемпературной фазе гальвиноксила.

Конечно, это гипотеза, хотя ей и трудно найти альтернативу. Было бы крайне важно установить кристаллическую структуру низкотемпературной, антиферромагнитной фазы гальвиноксила. Если она такова, что в ней нет островов Мак Коннелла, это было бы сильным свидетельством в пользу предложенного объяснения ферромагнетизма, да и всей концепции островов Мак Коннелла.

Теперь о поисках других молекулярных ферромагнетиков. Поликарбен, как уже отмечалось (см. раздел II) — высокоспиновая молекула, однако, надежды на то, что при накоплении таких молекул в достаточных концентрациях появятся признаки ферромагнитного поведения системы, не оправдались [7].

При генерации поликарбенов в замороженных стеклах, в монокристалле хозяина — бензофенона, в который включались молекулы полиизида — предшественника поликарбена, а также в кристаллах полиизида — всюду накопление поликарбенов сопровождалось появлением при-

знаков антиферромагнитного поведения (отрицательная температура Кюри — Вейсса) [8]. Это означает, что межмолекулярное обменное взаимодействие даже высокоспиновых молекул антиферромагнитно (как в твердом кислороде).

Главное направление поисков, как уже отмечалось выше — синтез ион-радикальных солей, в которых выполняются условия виртуального переноса заряда, стабилизирующие ферромагнитное выстраивание спинов (см. раздел III). Среди большого количества таких солей типа  $D^+A^-$ , где донор D — молекулы НОС, НЕТ, НМЕ (см. раздел II), а акцептор A — молекулы TCNQ, TCNE, TCNQF<sub>4</sub>, гексацианотриметиленциклогептан, не были обнаружены признаки ферромагнетизма; напротив, все соли были явными антиферромагнетиками [15, 16, 32]. Но именно в этих солях блестяще выполняются все условия второй идеи Мак Коннелла — соли кристаллизуются в идеально упорядоченные альтернирующие цепочки катионов и анионов, виртуальный перенос заряда  $D^+ + A^- \rightarrow D^{2+} + A^{2-}$  дает двухзарядный катион  $D^{2+}$  в триплетном, высокоспиновом состоянии (см. раздел II) и потому должен стабилизировать ферромагнитное состояние этих солей. Таким образом, идея о виртуальном переносе заряда как способе обеспечения ферромагнетизма ион-радикальных солей пока не оправдывается.

Замечательным исключением из этого ряда неудач являются некоторые ион-радикальные соли декаметилферрициний катиона  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+$  с анионами  $(\text{TCNE})^-$ ,  $(\text{TCNQ})^-$ ,  $[\text{C}_4(\text{CN})_6]^-$ . Они синтезированы и исследованы Миллером, Эштейном и Рейффом с сотр. [44—49] и хотя они содержат атом железа, их следует считать истинными молекулярными ферромагнетиками, ибо их ферромагнетизм связан с неспаренным электроном на верхних заполненных молекулярных орбитах иона феррициния.

Указанные соли феррициния образуют идеальные одномерные спиновые цепочки чередующихся катионов и анионов. Наиболее ярко ферромагнитные свойства проявляет соль  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+ (\text{TCNE})^-$ : температура Кюри — Вейсса 30 К, намагниченность насыщения поликристаллов при 2 К в магнитных полях  $H > 300$  Э составляет 11 000 эм/моль (это сравнимо с намагниченностью металлического железа при нормальных условиях), в мессбауэровских спектрах <sup>57</sup>Fe появляются вблизи 9 К характерные для ферромагнетика секстеты [45]. В нулевом магнитном поле при  $T < 4,5$  К появляется спонтанная намагниченность ( $M \approx 2000$  эм/моль). В монокристалле при ориентации магнитного поля вдоль оси одномерной укладки катионов и анионов намагниченность насыщения составляет 16 000 эм/моль; это на 36% выше, чем для металлического железа (в пересчете на один его атом) и согласуется с теоретическим магнитным моментом насыщения при ферромагнитном выстраивании спинов катиона ( $S = 1/2$ ,  $g = 4$ ) и аниона ( $S = 1/2$ ,  $g = 2$ ). Имеется также петля гистерезиса с коэрцитивной силой 30 Э при 4,2 К и 1000 Э при 2,0 К [47].

Из температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$ , намагниченности  $M$  и полевой зависимости  $M(H)$  следует, что выше 16 К магнитные свойства лучше описываются моделью одномерного гейзенберговского обмена с  $J = 19$  см<sup>-1</sup>, а при  $T < 16$  К вещество ближе к трехмерному ферромагнетику.

В соли  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+ (\text{TCNQ})^-$  намагниченность в полях  $H < 1,6$  кЭ характерна для антиферромагнетика, но при  $H > 1,6$  кЭ она скачком возрастает и быстро достигает насыщения, что характерно для ферромагнетика. Это признак метамагнетика — слоистого магнетика (типа  $\text{FeCl}_2$ ), в котором обменное взаимодействие внутри слоя превышает обменное взаимодействие между слоями. Известен ряд неорганических метамагнетиков, но среди органических — это первый пример.

Создатели этого класса органических ферромагнетиков объясняют происхождение ферромагнетизма в рамках гипотезы о виртуальном пе-

переносе заряда (вторая идея Мак Коннелла), хотя первая идея здесь гораздо более разумна [43].

На рис. 7 изображена схематически укладка катионов  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+$  и анионов  $(\text{TCNQ})^-$  в регулярную одномерную цепочку и дана схема распределения спина в катионе, известная из контактных парамагнитных сдвигов ЯМР этого катиона [50]. Спиновая плотность  $\pi$ -электрона в кольце катиона положительна, а на метильных группах по периметру кольца спиновая плотность отрицательна. Острова Мак Коннелла могут существовать между метильными группами кольца катиона (отрицательная спиновая плотность) и группами CN аниона, на которых локализована положительная спиновая плотность. Острова Мак Коннелла ответственны за альтернирующее выстраивание положительных и отрицательных спиновых плотностей, изображенное на рис. 7 и приводящее к ферромагнитному выстраиванию спинов и к ферромагнетизму.

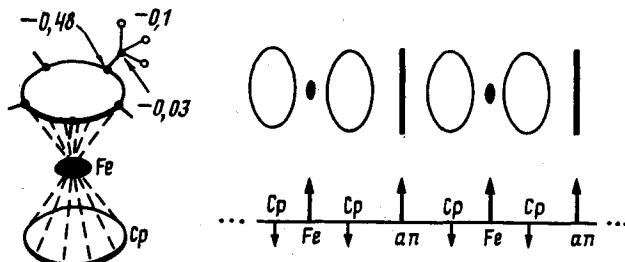
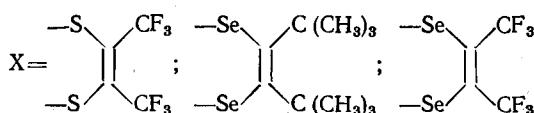


Рис. 7. Схема распределения спина в катионе феррициния (слева) и организация спинов в одномерной цепочке соли феррициния (справа). Fe — атом железа, Cp — циклопентадиенильное кольцо, an — анион. Цифры обозначают константы сверхтонкого взаимодействия на ядрах  $^{13}\text{C}$  и H (в гауссах) [50]

В рамках этой концепции можно объяснить изменение магнитных свойств при замене аниона или иона металла в ион-радикальных солях этого типа. Так, соль  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+ [\text{C}_4(\text{CN})_6]^-$  ферромагнитна, а соль  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+ [\text{C}_4(\text{CN})_6]^-$  — лишь парамагнитна и не обнаруживает ферромагнитных признаков. Известно, что в лигандах  $\text{C}_5\text{H}_5$  и  $\text{C}_5\text{Me}_5$  знаки спиновых плотностей различаются, и потому замена лиганда  $\text{C}_5\text{Me}_5$  на  $\text{C}_5\text{H}_5$  разрушает острова Мак Коннелла, в результате исчезает ферромагнетизм. Замена в солях парамагнитного аниона  $[\text{C}_4(\text{CN})_6]^-$  диамагнитным  $[\text{C}_5(\text{CN})_5]^-$  или парамагнитного катиона  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+$  диамагнитным  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+$  также ликвидирует острова Мак Коннелла, и потому замещенные соли не обнаруживают признаков ферромагнетизма. В отличие от ферромагнитной соли  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+ [\text{C}_4(\text{CN})_6]^-$  соль  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+ [\text{C}_4(\text{CN})_6]^-$  антиферромагнитна; причина, похоже, в том, что знаки спиновых плотностей в лиганде  $\text{C}_5\text{Me}_5$  у иона Fe и иона Ni различны (это известно из ЯМР [51]), и потому в соли никеля нет островов Мак Коннелла и нет ферромагнетизма. Отметим, что все эти замены не должны влиять на ферромагнетизм, если бы его происхождение было связано с виртуальным переносом заряда.

Первые находки молекулярных ферромагнетиков среди солей феррициния стимулировали широкий поиск аналогов. Так, на базе  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$  синтезированы ион-радикальные соли, где анионом служат комплексные соли  $\text{NiX}_2$ , где

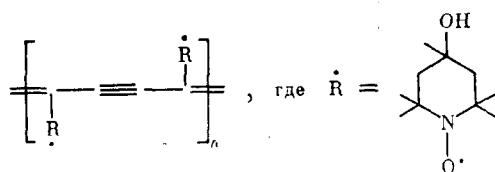


Эти молекулы в кристаллах упакованы в стопки с замечательной двух-

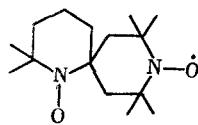
рядной архитектурой, температура Кюри — Вейсса положительна (около 1 К), что свидетельствует о слабых признаках ферромагнетизма, но явных ферромагнетиков среди них пока не найдено [52].

## V. ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

В создании ферромагнитных органических полимеров впечатляющих результатов добились Овчинников и сотр. [53, 54]. При термической или фотохимической полимеризации спин-меченого диацетилена  $R-C\equiv C-C\equiv C-R$ , где  $R$  — нитроксил, получен полимер, в котором 0,1—0,3% от общей массы составляют частицы, которые можно отделить магнитной сепарацией, и намагниченность которых достигает  $\sim 1$  Гс/г. Точка Кюри составляет 420—460 К и иногда выше, т. е. ферромагнетизм сохраняется до аномально высоких температур, граничащих с температурой химической устойчивости полимера. Кристаллическая структура исходного диацетилена [55] запрещает его топохимическую полимеризацию, типичную для большинства диацетиленов. Можно однако полагать, что в полимере существуют олигомерные блоки типа



Две спиновые системы — одна принадлежит основной полиеновой цепи (в ней есть, как обычно, высокая концентрация неспаренных электронов), а другая — нитроксильным фрагментам, — независимы, т. е. обменное взаимодействие между ними пренебрежимо мало. Это следует из того, что даже в исходном мономере парамагнитные фрагменты независимы (спектр ЭПР бирадикала — триплет, типичный для нитроксильных монорадикалов), и обмен между неспаренными электронами через  $\pi$ -систему отсутствует. Даже в бирадикале с более сближенными парамагнитными центрами

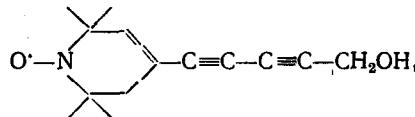


обменная энергия  $J \ll 15$  э (т. е.  $J \ll a$ , где  $a$  — сверхтонкое электрон-ядерное взаимодействие с ядром  $^{14}N$ ) [1]. Низкое значение  $J$  обусловлено барьером из  $\sigma$ -связей, разделяющих две  $\pi$ -электронные системы.

Очень слабое обменное взаимодействие двух спиновых систем ( $J \ll 10^{-7}$  эВ) не согласуется с высокотемпературным ферромагнетизмом полимера (не хватает 7—8 порядков в энергии), и это значит, что оно не является причиной ферромагнетизма. Возможно, что в структуре ферромагнитного полимера Овчинникова имеются острова Мак Коннелла, однако тогда надо принять, что структуры с этими островами являются очень жесткими, они не разрушаются за счет молекулярного движения и сохраняются даже при 450—500 К, когда сам полимер уже химически деградирует. Это, конечно, сильное утверждение, не имеющее доказательств. В любом случае происхождение ферромагнетизма спин-меченого полидиацетилена остается загадкой. Такой же загадкой остается и структура полимера: он нерастворим, аморфен, не известен тип полимеризации и химический механизм роста полимерной цепи; известно лишь, что при полимеризации происходит гибель парамагнитных центров нитроксилов (иногда до 80%), возможно, за счет присоединения к кратным связям [56]. Полимеризацию удается индуцировать сдвиговой

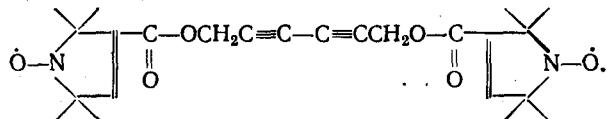
деформацией мономера в условиях высокого давления (1,2 ГПа, сдвиг 40 и 270°), при этом получается темно-коричневый порошок (похожий на тот, что образуется при термической полимеризации), но он не обладает никакими признаками ферромагнетизма [55].

Сообщалось о полимеризации другого спин-меченого диацетилена [57].



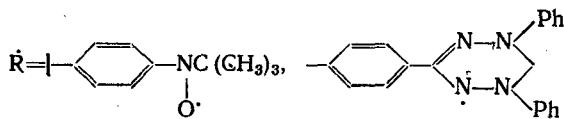
который, в отличие от предыдущего мономера, способен к топохимической полимеризации и структура которого гораздо более определена. В полученном полимере около 3% ферромагнитной фракции с намагниченностью насыщения 0,3 Гс·см<sup>3</sup>/г [57].

Японские авторы [58] воспроизвели полимер Овчинникова и, кроме того, синтезировали полимер из другого спин-меченого диацетилена



Магнитные свойства его подобны свойствам полимера Овчинникова (коэрцитивная сила 300 Гс, намагниченность насыщения  $\sim 0,2$  эмс/г при 30 К, остаточная намагниченность  $2,5 \cdot 10^{-2}$  эмс/г, хотя обменное взаимодействие между двумя спиновыми системами — полиена и нитроксила — здесь еще меньше (из-за того, что барьер  $\sigma$ -связей между этими системами значительно выше) [58].

Ивамура с сотр. [6] синтезировали спин-меченные полиацетилены другим способом — каталитической полимеризацией ацетиленов  $\text{CH} \equiv \text{CR}$ , где



на катализаторе  $WCl_6/Ph_4Sn$ . В первом случае среднее число мономерных звеньев в макромолекуле составляло 180, во-втором — 210, а доля сохранившихся «в живых» радикальных спинов была 25—30%. Полимер был парамагнитен и не обнаруживал никаких признаков ферромагнетизма [6].

В спин-меченых нитроксилами гибкоцепных полимерах (сополимер стирола с малеиновым ангидридом, полиглицидилметакрилат, полифульвен и др.) также найдена ферромагнитная фракция (3—5%) [59]. Ферромагнитные зерна «бегают» за магнитом, при их последовательном делении пополам одна из половинок сохраняет ферромагнетизм, другая теряет его. Уничтожение нитроксильных радикалов (термолизом или действием кислот) не разрушает ферромагнетизм, т. е. нет прямой связи между парамагнетизмом и ферромагнетизмом.

Намагниченность гибкоцепных ферромагнитных полимеров составляет  $10^{-1}$ — $10^{-2}$  Гс/г, точка Кюри 350—400 К. Были измерены примеси ионов металлов ( $10^{-1}$ — $10^{-2}\%$ ) и показано [59], что экспериментально измеренные намагниченности, как правило, не превосходят намагниченностей, рассчитанных в предположении, что примеси ионов железа обединяются в кластеры металлического  $\alpha$ -Fe. Отсюда, однако, нельзя делать заключения, что примесные ионы железа восстанавливаются до металлического железа, обеспечивающего ферромагнетизм. Возможно, что ионы металлов организуют парамагнитные фрагменты макромолекул в ферромагнитные металлоорганические структуры (за счет взаимодействия типа металл — лиганд). Подобная возможность, кстати, обсуждалась еще в 1963 г. Блюменфельдом [60] в связи с обнаруженным ранее

ферромагнетизмом ДНК и других биополимеров. Ферромагнетизм органических структур вызван, конечно, примесями железа, но его нельзя свести к тривиальным ферромагнитным загрязнениям (включениям); ионы или кластеры железа связаны с основной органической структурой так, что вместе они организуют единую ферромагнитную систему [60]. Похоже, что теперь эти идеи становятся снова актуальными.

Часто слабый ферромагнетизм обнаруживается в деградированных или карбонизованных полимерах (включая целлюлозу) и в полимерах, подвергнутых сильной сдвиговой деформации при высоких давлениях. Он имеет ряд странностей (невоспроизведимость, необратимое исчезновение во времени и др.) и потому рождает много скептицизма. Происхождение его неясно. Оно может быть связано с восстановлением следов ионов металлов за счет химических реакций, индуцированных деградацией или механодеструкцией, но не исключена (хотя и мало вероятна) возможность создания структурных кластеров с островами Мак Коннелла. В любом случае остается открытым вопрос, можно ли создать чисто органические ферромагнитные полимеры без примесей ферромагнитных металлов.

Отметим еще три случая наблюдения ферромагнетизма органических полимеров. Пиролиз полиакрилонитрила при  $350^{\circ}\text{C}$  сопровождается появлением слабого ферромагнетизма (намагниченность  $0,3\text{--}0,5\text{ Гс/г}$ ), а термообработка его при высоких температурах ( $900^{\circ}\text{C}$ ) дает материал — пиропан — с намагниченностью  $15\text{ Гс/г}$  [61]. Он состоит из аморфного графита ( $\sim 80\%$ ), полиароматики ( $10\text{--}12\%$ ) и содержит высококристаллическую фазу ( $8\text{--}10\%$ ), которая может быть отделена магнитной сепарацией и имеет намагниченность около  $150\text{ Гс/г}$  и плотность  $3\text{ г/см}^3$  (напомним, что намагниченность металлического железа  $200\text{--}215\text{ Гс/г}$ ). Содержание железа в пиропане  $(1\div3)\cdot10^{-4}\%$ , в магнитной фазе —  $1\cdot10^{-2}\%$ , что пренебрежимо мало, чтобы принять примесную природу ферромагнетизма пиропана. Авторы [61] предложили идею промежуточной графито-алмазной системы, в которой каждый второй атом углерода в графитоподобной плоской решетке имеет неспаренный электрон. Такая идеализированная структура имеет теоретическую намагниченность  $230\text{ Гс/г}$  и концентрацию спинов около  $10^{23}\text{ см}^{-3}$ , что совершенно необычно для органических структур [61]. Сделано заключение, что пиропан приближается к такой идеализированной графито-алмазной структуре. Позднее, однако, были приведены другие сведения о содержании железа в магнитной фазе пиропана —  $8\%$  вместо  $10^{-2}\%$  [57], но даже этого мало, чтобы объяснить ферромагнетизм пиропана.

Отмечалось также, что при помоле пиропана в шаровой мельнице его намагниченность растет, одновременно растет и содержание железа [57] (вероятно, шары в мельнице были металлические, хотя об этом и не сообщается; известно, однако, что при обработке в шаровой мельнице стальными или магнетитовыми шарами даже древесные опилки становятся ферромагнитными).

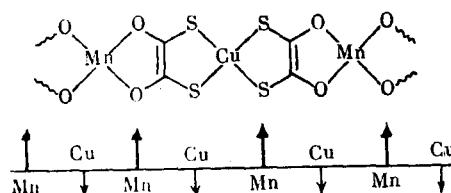
Торренс [32, 62] сообщил о том, что при реакции симметричного триаминофенола с иодом в разных растворителях и даже в парах образуется черный, нерастворимый полимер неизвестной структуры, в котором иногда содержится до  $2\%$  ферромагнитной фракции с намагниченностью порядка  $10^{-2}\text{ Гс/г}$ . Она необратимо исчезает лишь при  $\sim 700\text{ K}$ ; есть также слабая петля гистерезиса [62]. Результаты случайны, невоспроизводимы; полимер содержит следы железа, однако, по утверждению автора [62], количество его в  $15$  раз меньше, чем требуется для «примесного» объяснения ферромагнетизма.

Наконец, японские авторы [63] сообщили о появлении ферромагнетизма ( $0,2\text{--}0,6\text{ Гс/г}$ ) в смолах на основе конденсированной полиядерной ароматики. Две замечательные особенности этого ферромагнетизма — во-первых, он возникает только при УФ-облучении смол, т. е. при генерации радикалов, во-вторых, он появляется лишь в смолах на основе метазамещенной ароматики, но его нет в полимерах на основе *n*-ксилинов — допускают возможность «нативного» ферромагнетизма за счет

создания при фотолизе островов Мак Коннелла. Однако тривиальное объяснение также не исключается: хотя авторы утверждают отсутствие металлов в смолах, возможно, что под влиянием фотохимических реакций следы ионов металлов восстанавливаются в ферромагнитные химические формы.

## VI. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Этот класс ферромагнетиков основан на многоспиновых металлоорганических макромолекулах, в которых спины принадлежат парамагнитным ионам. Первый пример макромолекул такого типа — смешанный, биметаллический дитиооксалатный поликомплекс марганца и меди [64]:

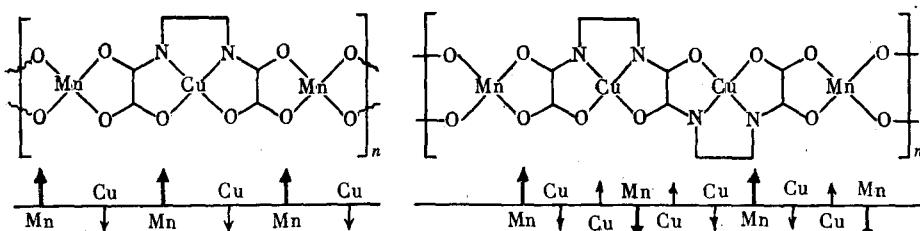


Чередующиеся атомы меди и марганца соединены органическими лигандами так, что каждый атом меди находится в центре плоского квадрата из четырех атомов серы, а атом марганца — в центре плоскости из пяти атомов кислорода, две пары которых принадлежат двум дитиооксалатным лигандам, а пятый — кислородному атому присоединенной молекулы воды.

Изолированная макромолекула — плоский зигзаг, в котором обменное взаимодействие металло-ионов через органический лиганд отрицательно и выстраивает спины ионов антиферромагнитным образом (как показано внизу под химической формулой этой макромолекулы). Однако поскольку спин иона  $Mn^{2+}$  ( $S = 5/2$ ) больше, чем спин  $Cu^{2+}$  ( $S = 1/2$ ), то спиновая цепочка оказывается ферримагнитной, причем ее намагниченность возрастает с понижением температуры (когда обменная энергия  $J_{\text{внутр}}$  сравнима или превосходит  $kT$ ).

В кристалле эти высокоспиновые макромолекулы укладываются параллельно в стопки: ион  $Mn^{2+}$  против другого иона  $Mn^{2+}$ , а  $Cu^{2+}$  против  $Cu^{2+}$ . Межмолекулярное обменное взаимодействие выстраивает спины соседних ионов антипараллельно, так что суммарный высокий спин одной макромолекулы компенсируется спином другой, соседней. Поэтому при  $T_c = 7,5$  К, когда  $J_{\text{внутр}} \approx kT_c$  полимер переходит в антиферромагнитное состояние [64].

Наибольших успехов на пути к металлоорганическим полимерам добился Кан с сотр. [65, 66]. На основе дианиона 1,3-пропилен-бис-оксамата синтезированы биметаллические кристаллизующиеся линейные многоспиновые макромолекулы:



Организация спинов в них показана под формулами. В обоих случаях внутримолекулярное обменное взаимодействие между ионами отрицательно и выстраивает их антиферромагнитным способом. В первом случае макромолекула высокоспиновая, ферримагнитная (суммарный спин ионов  $Cu^{2+}$  не компенсирует полного спина  $Mn^{2+}$ ). Однако в кристалле

межмолекулярное обменное взаимодействие — отрицательно, и опять высокий спин одной макромолекулы компенсируется противоположно ориентированным спином соседней, так что в целом кристалл, составленный высокоспиновыми макромолекулами, при низких температурах становится антиферромагнетиком. Во втором случае из-за изменения последовательности ионов в цепи имеет место полная компенсация спинов, макромолекула низкоспиновая, антиферромагнитная.

Организация спинов пары соседних макромолекул с правильным альтернированием ионов  $Cu^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  показана на рис. 8, а; очевидна их компенсация. Но если сдвинуть одну макромолекулу относительно другой на «полиганда» (тогда против  $Mn^{2+}$  одной макромолекулы расположатся ионы  $Cu^{2+}$  другой и наоборот), то организация спинов резко изменится и станет ферримагнитной: спины  $Mn^{2+}$  ориентированы в одну сторону, малые спины  $Cu^{2+}$  — в другую (рис. 8, б). Именно такая организация спинов предсказывалась ранее (см. рис. 5).

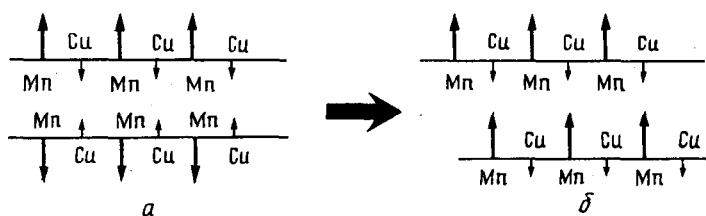
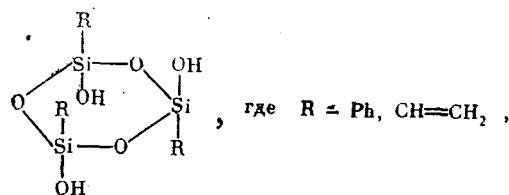


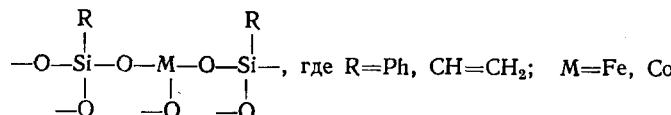
Рис. 8. Превращение антиферромагнитной организации спинов двух металлоорганических макромолекул в ферримагнитной путем «сдвига» одной макромолекулы относительно другой

Сдвиг макромолекулы на «полиганда» удалось осуществить экспериментально [66], заменив группу  $CH_2CH_2CH_2$ , соединяющую атомы азота в лиганде, группой  $CH_2CHONCH_2$ . Полученный металлоорганический полимер действительно оказался низкотемпературным ферромагнетиком с типичными свойствами, включая петлю гистерезиса [66]. Те же авторы получили аналогичный ферромагнетик на основе другого лиганда — дианиона оксамидо-бис-бензоата [67].

По существу все эти полимеры — поликомплексы неорганических ионов с органическими лигандами, синтезированные методами неорганической химии. Разрабатываются также пути к ферромагнетикам на основе металлоорганических полимеров с парамагнитными атомами металла, ковалентно связанными в основной полимерной цепи. Замечательным примером являются полиметаллосилоксаны [68], которые получаются конденсацией натриевой соли циклотрисилоксана



с солями металлов ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$  и др.) в безводных растворителях. Они содержат фрагменты



с альтернирующими  $-\text{SiOM}-$  и  $-\text{SiOSi}-$  мостиками, а также силоксановые циклы, открытые цепи и сшитые структуры. Фракционным осаж-

дением можно выделить полимерные фракции с соотношением  $M:Si$  от  $10^{-3}-10^{-2}$  до 1,5. Во фракциях с высоким отношением  $M:Si$  молекулярные фрагменты  $—MO(SiOSiO)_nM—$  с большими значениями  $n$  заменяются короткими фрагментами с  $n=1$  и даже  $n=0$  ( $—MOM—$ ).

Чтобы превратить такие парамагнитные полимеры в ферромагнетики, необходимо включить обменное взаимодействие между атомами металлов. Для этого есть разные пути: укоротить мостики между атомами, сделав их «проводящими» обменное взаимодействие; создать новые дополнительные мостики; наконец, убрать совсем органические мостики, объединив парамагнитные атомы [68]. Все эти варианты активно разрабатываются. Простейший из них реализуется при высокотемпературном пиролизе феррополисилоксана. Значительная часть органики при этом удаляется и образуется ферромагнитный композиционный материал с намагниченностью 10—50 Гс/г (в зависимости от содержания металла и температуры пиролиза). В нем присутствуют фазы силицида и карбида железа, аморфный диоксид кремния и углерод, а также кластеры  $\alpha$ -Fe с размерами 300—350 Å [68]. По динамическим свойствам эти высокотемпературные ферромагнетики принадлежат к жестким: в диапазоне длин волн 0,8—30 см их магнитная проницаемость близка к единице, а тангенс магнитных потерь ничтожно мал. Это направление в химическом конструировании ферромагнетиков смыкается с современным материаловедением металло-наполненных полимерных композитов.

## VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главное достижение науки об органических ферромагнетиках — осознание и понимание физических принципов и химических путей их конструирования; есть надежные теоретические и экспериментальные доказательства реалистичности этих путей; наконец, есть первые «честные» органические ферромагнетики.

Отчетливо видны проблемы и трудности; главная из них — проблема молекулярной организации многоспиновых и высокоспиновых молекул в такой «твердотельный» порядок, который обеспечивает ферромагнитное выстраивание спинов. Проблема эта разрешима (мы видели блестящие примеры ее решения), но требует серьезных интеллектуальных усилий.

Надо отчетливо осознавать также и недостатки органических ферромагнетиков как потенциальных магнитных материалов. Они все исходят из того, что в органических молекулах много «мертвой породы», балласта — бесспиновых групп и фрагментов, поэтому низка плотность спинов, т. е. число спинов в единице объема вещества. Так, в металлическом железе в 1 см<sup>3</sup> около  $4 \cdot 10^{23}$  спинов, в органическом ферромагнетике — на 1—2 порядка меньше. Это дает, во-первых, низкие намагниченности (на 1—3 порядка меньше, чем у железа); во-вторых, малые обменные энергии (из-за больших межспиновых расстояний), в результате — низкие температуры перехода в ферромагнитное состояние (другими словами, «честные» органические ферромагнетики, как правило, должны быть низкотемпературными); в-третьих, дипольное взаимодействие спинов также слабое, и это затрудняет формирование доменной структуры и спонтанной намагниченности. Наконец, надо иметь в виду химическую нестойкость органики, временное «старение» магнитных материалов на ее основе и ограниченность эксплуатации в жестких температурных режимах или окислительных средах. Вряд ли органические ферромагнетики смогут превзойти по статическим магнитным свойствам классические металлические ферромагнетики, однако они могут обладать необычными динамическими свойствами — магнитными и диэлектрическими потерями и их частотной зависимостью.

С технических позиций, конечно, наиболее привлекательны полимерные органические ферромагнетики, хотя нет никакой уверенности, что такие полимеры могут существовать в отсутствие примесей или следов металлов.

Проблема ферромагнитных примесей и включений (особенно при малых намагниченностих) — наиболее остра для полимеров. Лукавство этой проблемы в следующем. С одной стороны, примеси обескураживают, создают впечатление «нечестного» ферромагнетика, лишают стимула к научному поиску. С другой стороны, если примеси включаются в ограниченную структуру, организуют ее парамагнитную составляющую (спиновые метки, полисопряженную систему и т. д.) в ферромагнитный порядок — это, конечно, находка, это достижение. Тогда нужно учиться управлять этим процессом — вводить такие примеси, в такие полимеры и вводить их так, чтобы обеспечить максимальный «синергизм» органики и неорганики в формировании ферромагнитных металлоорганических структур. Здесь есть лишь один путь — количественное сопоставление примесей с намагниченностью. Ясности в этом пока нет: в одних случаях примесей оказывается достаточно, чтобы обеспечить наблюдаемый ферромагнетизм, в других случаях их содержания на один-два порядка не хватает. Однако ненадежность анализов на примеси металлов и невоспроизводимость результатов оставляют эту часть проблемы органических ферромагнетиков открытой (хотя совершенно ясно, как ее «закрывать»).

На нынешнем уровне наибольшего внимания заслуживают смешанные металлоорганические ферромагнетики, хотя в целом вся область органических ферромагнетиков достойна интенсивного развития. Нельзя игнорировать также ее полезные выходы в смежные области, в частности, в химию многоспиновых и высокоспиновых молекул как потенциальной элементной базы будущей молекулярной электроники.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973. 408 с.
2. Dowd P., Ham S., Chang W.//Ferromagnetic and high spin molecular based materials: ACS Meeting, Dallas, 1989. P. 5.
3. Haider K., Platz M.//Ibid. P. 32.
4. Kirste B., Grimm M., Kurreck H.//J. Amer. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 108.
5. Dougherty D.//Ferromagnetic and high spin molecular based materials: ACS Meeting, Dallas, 1989. P. 6.
6. Iwamura H., Murata S.//Ibid. P. 33.
7. Itoh K., Takui T., Teki Y. et al.//Ibid. P. 9.
8. Sugawara R., Bandow Sh., Kimura K. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 6449.
9. Iwamura H., Sugawara T., Itoh K.//Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1985. V. 125. P. 261.
10. Saunders M., Berger R., Jaffe A. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 3017.
11. Breslow R., Hill R., Wasserman E.//Ibid. 1964. V. 86. P. 5349.
12. Breslow R. Topics in nonbenzenoid aromatic chemistry. Tokyo: Hirokawa Publ. Co., 1973. V. 1. P. 81.
13. Wasserman E., Hutton R., Kuck V. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 1965.
14. Breslow R.//Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1985. V. 125. P. 261.
15. LePage T., Breslow R.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 6412.
16. Chiang L., Johnston D., Goshorn D. et al.//Ibid. 1989. V. 111. P. 1925.
17. Wudi F., Allemand P., Closs F.//Ferromagnetic and high spin molecular based materials: ACS Meeting, Dallas, 1989. P. 29.
18. Sugimoto T., Misaki Y., Yoshida Z. et al.//Ibid. P. 30.
19. Овчаренко В. И., Икорский В. Н., Подберезская Н. В. и др.//Журн. неорг. химии. 1987. Т. 32. С. 1403.
20. Caneschi A., Gatteschi D.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 2191.
21. Caneschi A., Gatteschi D., Sessoli R. et al.//Ferromagnetic and high spin molecular based materials: ACS Meeting, Dallas, 1989. P. 8.
22. Johnston D., Bino A., Goshorn D. et al.//Ibid. P. 1.
23. Hendrickson D., Boye P., Li O. et al.//Ibid. P. 7.
24. Овчинников А. А.//Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. С. 928.
25. Туутуякк O., Polansky O., Schuster P. et al.//Theor. chim. acta. 1985. V. 67. P. 211.
26. Fukumoto H., Takahashi A., Ozaki M.//Chem. Phys. Lett. 1987. V. 133. P. 34.
27. Mataga N.//Theor. chim. acta. 1968. V. 10. P. 372.
28. McConnell H.//J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 1910.
29. Шестаков А. Ф., Бучаченко А. Л.//Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. С. 408.
30. Izuoka A., Murata Sh., Sugawara T. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 2631.
31. McConnell H.//Proc. R. A. Welch Found Chem. Res. 1967. V. 11. P. 144.
32. Torrance J., Oostra S., Nazzal A.//Synth. Metals. 1987. V. 19. P. 709.
33. Miller J., Epstein A.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 3850.
34. Бучаченко А. Л.//Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. С. 1146.
35. Бучаченко А. Л.//Хим. физика. 1984. Т. 3. С. 3.

36. Бучаченко А. Л., Кожухарь А. Ю., Прохоров А. Д.//Физика низких температур. 1978. Т. 4. С. 808.
37. Mukai K., Nishiguchi H., Deguchi Y.//J. Phys. Soc. Jap. 1967. V. 23. P. 125.
38. Mukai K., Ishizu K., Iizuki M.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1973. V. 46. P. 3579.
39. Agawa K., Sugano S., Kinoshita M.//J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 2211.
40. Agawa K., Kinoshita M.//Solid State Commun. 1986. V. 57. P. 453.
41. Agawa K., Sugano S., Kinoshita M.//Chem. Phys. Lett. 1986. V. 128. P. 587.
42. Williams D.//Mol. Phys. 1969. V. 16. P. 145.
43. Buchachenko A.//Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1989. V. 129. P. 314.
44. Miller J., Calabrese J., Rommelmann H. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 769.
45. Miller J., Zhang J., Reiff W.//Ibid. 1987. V. 109. P. 4584.
46. Miller J., Zhang J., Reiff W. et al.//J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 4344.
47. Chittipeddi S., Cromack K., Miller J.//Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 2695.
48. Miller J., Epstein A., Reiff W.//Science. 1988. V. 240. P. 40.
49. Miller J., Epstein A., Reiff W.//Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 201.
50. Materilova R., Babin V., Solodovnikov S. et al.//Z. Naturforsch. 1980. Bd. 356. S. 1415.
51. Соловьевников С. П.//Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 1674.
52. Broderick W., Thompson J., Godfrey M. et al.//Ferromagnetic and high spin molecular based materials: ACS Meeting. Dallas, 1989. P. 13.
53. Коршак Ю. В., Овчинников А. А., Шапиро А. М. и др.//Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. С. 309.
54. Korshak Yu., Medvedeva T., Ovchinnikov A. et al.//Nature. 1987. V. 326. P. 370.
55. Бучаченко А. Л., Шибаева Р. П., Розенберг Л. П. и др.//Хим. физика. 1987. Т. 6. С. 773.
56. Медведева Т. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1988.
57. Ovchinnikov A., Spector V.//Ferromagnetic and high spin molecular based materials: ACS Meeting. Dallas, 1989. P. 32.
58. Cao Y., Wang P., Hu Z. et al.//Synth. Metals. 1988. V. 27. P. 625.
59. Александрова Т. А., Вассерман А. М., Дьяконов А. Ю. и др.//Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. С. 1399.
60. Бломенфельд Л. А.//Там же. 1963. Т. 148. С. 361.
61. Ovchinnikov A., Spector V. N.//Synth. Metals. 1988. V. 27. P. B615.
62. Torrance J., Bagus P., Pohnasen I. et al.//J. Appl. Phys. 1988. V. 63. P. 2962.
63. Ota M., Otani S., Kobayashi K. et al.//Ferromagnetic and high spin molecular based materials: ACS Meeting. Dallas, 1989. P. 33.
64. Gleizes A., Verdaguer M.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 3727.
65. Pei Y., Kahn O.//Ibid. 1986. V. 108. P. 3143.
66. Kahn O., Pei Y.//Ibid. 1986. V. 108. P. 7428.
67. Kahn O., Pei Y., Nakatani K. et al.//Ferromagnetic and high spin molecular based materials: ACS Meeting. Dallas, 1989. P. 6.
68. Buchachenko A., Zdanov A., Levitskii M. et al.//Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1989. V. 129. P. 302.

Институт химической физики  
АН СССР, Москва