

Молекулярные ферромагнетики

В.И.Овчаренко, Р.З.Сагдеев

Международный томографический центр Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3а, факс (383)233–1399

Рассмотрены современное состояние, достижения, проблемы и перспективы одной из интенсивно развивающихся областей супрамолекулярной химии — дизайна молекулярных ферромагнетиков.

Библиография — 343 ссылки.

Оглавление

I. Введение	381
II. Принципы систематики	382
III. Системы M2M'	383
IV. Системы M3M'	386
V. Системы M4M', M5M', M7M'	390
VI. К вопросу об органических ферромагнетиках	394
VII. Заключение	395

I. Введение

Тема настоящего обзора связана с одной из бурно развивающихся современных областей химии — дизайном молекулярных ферромагнетиков. Как и всякая другая область естествознания, находящаяся на начальном этапе развития, она еще трудно поддается обобщениям, поскольку многие работы носят пионерский характер. Проблемы, возникающие при исследовании молекулярных ферромагнетиков, многогранны и для их решения необходим высокий уровень интеграции специалистов различных отраслей знаний. Тем не менее к настоящему времени в дизайне молекулярных ферромагнетиков сформировались определенные подходы.^{1–18}

Естественно, в одном обзоре невозможно детально рассмотреть все аспекты дизайна молекулярных ферромагнетиков. Поэтому в настоящей работе мы сконцентрировали внимание на основных классах химических соединений, для которых уже разработана стратегия синтетических подходов и определены основные пути конструирования высокоразмерных многоспиновых систем.

При разработке методов синтеза высокоразмерных систем необходимо в определенной степени отойти от классического химического мышления, связанного, как правило, с конструированием, модификацией или превращением одной отдельно взятой молекулы. Безусловно, отдельно взятая молекула как субъединица также важна. Однако не менее важным при дизайне молекулярных ферромагнетиков является и то, каким образом молекулы организуются (еще важнее, как их организовывать или как их целенаправленно

организовывать) в высокоразмерный ансамбль. Проблема определенной межмолекулярной организации отдельных молекул в высокоэффективный обменно-связанный ансамбль — ключевая в конструировании молекулярных ферромагнетиков. И прежде чем приступить к ее детальному обсуждению необходимо определить, что мы вкладываем в понятие «молекулярный ферромагнетик».

Словосочетание «молекулярный ферромагнетик» может показаться в определенной степени парадоксальным. Классический ферромагнетик представляет собой макрообъект, например кусок железа, никеля, кобальта или сплава этих металлов, но никак не отдельно взятую молекулу. И по своей природе магнитный фазовый переход в ферромагнитное состояние — явление кооперативное, присущее именно макрообъекту как фазе. Тем не менее в последние годы термин «молекулярный ферромагнетик» широко употребляется в научных публикациях, посвященных дизайну многоспиновых систем.[†] Уточним содержание этого термина.

Исследования в области молекулярных ферромагнетиков связаны с синтезом органических, металлоорганических, а в настоящее время преимущественно координационных соединений, твердые фазы которых образованы из первоначально существовавших в растворе отдельных молекул или ионов, содержащих парамагнитные центры. Для таких твердых фаз так же, как и для классических ферро-, ферримагнетиков или слабых ферромагнетиков, ниже критической температуры регистрируется магнитный фазовый переход в ферро-, ферримагнитное или слабоферромагнитное состояние.

В настоящее время исследователи могут с тем или иным успехом заранее планировать синтез соединений с желаемой структурой твердой фазы, которая будет образовываться из молекулярных предшественников в растворе. При кристаллизации из раствора эти молекулы должны образовывать слоистые или каркасные полимеры. Фактически данная часть

В.И.Овчаренко. Доктор химических наук, профессор, заместитель директора Международного томографического центра СО РАН.
Телефон: (383)233–1945, e-mail: ovchar@tomo.nsc.ru
Р.З.Сагдеев. Академик, директор того же центра.
Телефон: (383)233–1448, e-mail: root@tomo.nsc.ru
Область научных интересов авторов: спиновая химия, дизайн молекулярных ферромагнетиков.

Дата поступления 2 февраля 1999 г.

[†] Появились обзоры и монографии по «молекулярным ферромагнетикам», в которых иногда заголовки так же, как и настоящая работа, содержат это словосочетание в качестве ключевого (или эквивалентные ему выражения «молекулярные магнетики», «молекулярные магниты», «ферромагнетики на молекулярной основе»).^{1–14}

исследований, предполагающая дизайн структур высокой размерности, представляет предмет супрамолекулярной химии.

Формирование слоистых или каркасных структур в твердой фазе молекулярных ферромагнетиков — необходимое условие для реализации магнитного фазового перехода в ферромагнитное состояние. В случае химического дизайна молекулярных ферромагнетиков это условие необходимое, но не достаточное. Для реализации указанного перехода парамагнитные центры в полимерах должны быть связаны такой цепочкой атомов, служащей обменным каналом,¹³ чтобы в магнитном поле полимер обладал способностью намагничиваться. При этом важно следующее: чем выше эффективность обменных каналов в реализации обменных взаимодействий между неспаренными электронами парамагнитных центров, тем более высокую критическую температуру (T_c) можно получить. В рамках этих требований и ведется систематическое исследование влияния условий направленного химического синтеза на магнитные параметры (температуру Кюри или температуру Нееля, спонтанную намагниченность и др.) конечного магнитно-активного продукта, т.е. изучается влияние состава, структуры исходных молекул, условий синтеза и кристаллизации на магнитные свойства образующихся твердых фаз. При поиске объектов с желаемыми свойствами используют магнитно-структурные корреляции, под которыми понимается взаимосвязь между наблюдаемыми магнитными свойствами соединения и его химическими и структурными характеристиками. Такие корреляции или рассчитывают, или определяют экспериментально.

Таким образом, в термине «молекулярный ферромагнетик» слово «ферромагнетик» используется в обычном смысле, а определение «молекулярный» отражает методологию подхода: исходные отдельные молекулы и/или молекулярные ионы должны обладать таким строением, чтобы при образовании твердой фазы они формировали пространственную структуру, благоприятную для реализации магнитного фазового перехода. Решение поставленной задачи может быть достигнуто разнообразными химическими методами, что и объединяется термином «химический дизайн молекулярных ферромагнетиков».

Разработка принципов получения молекулярных ферромагнетиков и установление присущих им магнитно-структурных корреляций — фундаментальная проблема. Природных магнитных материалов немного. В основном это переходные металлы и их оксиды; увеличение числа магнитных материалов осуществлялось главным образом за счет получения сплавов металлов и двойных оксидов. Исследования же в области дизайна молекулярных ферромагнетиков позволяют существенно расширить круг магнитно-активных соединений и магнитных материалов. Кроме того, используя дизайн молекулярных магнетиков и обычные синтетические подходы, в принципе можно создать новые магнитные материалы с помощью технологий, альтернативных традиционным энергоемким металлургическим технологиям получения оксидных магнитно-активных материалов.

Число исследований в области дизайна молекулярных ферромагнетиков стремительно растет. При этом, в силу отмеченного высокого уровня интеграции проблемы, в сотрудничестве вовлекаются специалисты, работающие как в неорганической, металлоорганической или органической химии, так и в области материаловедения, химической физики и физики магнетизма. Результаты этих исследований чрезвычайно «распылены» в научных изданиях, поэтому важную объединяющую роль играют проводимые один раз в два года международные конференции по магнитам на молекулярной основе (см., например,^{15,16}), материалы которых публикуются в журнале *Molecular Crystals and Liquid Crystals* (см., например,^{17,18}). Однако это далеко не единственная международная конференция, на которой рабо-

тают научные секции, посвященные молекулярным ферромагнетикам (см., например,^{19,20}).

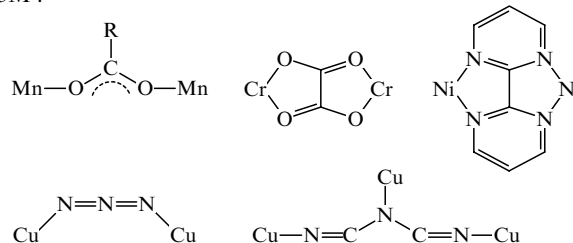
В данном обзоре мы предприняли попытку обобщить и систематизировать главные, сложившиеся к настоящему времени подходы и стратегии в области разработки синтеза молекулярных ферромагнетиков, потому что именно после появления конкретных объектов возникает, как правило, и весь последующий комплекс исследований, связанный с анализом структуры, магнитно-структурных корреляций, анализом механизмов обменных взаимодействий между неспаренными электронами парамагнитных центров. Во всех обсуждаемых в настоящей работе молекулярных ферромагнетиках в структуру молекулы или мостикового лиганда входит хотя бы один атом углерода. Наличие одного атома углерода, а еще лучше нескольких атомов углерода, отражает всеобщее желание исследователей — как можно скорее использовать в данной области всю мощь синтетической органической химии.

Отметим, что здесь не рассматриваются классические магнитно-активные системы, в которых атомы металла в твердой фазе разделяют отдельные атомы кислорода, углерода, серы, галогенов или бора.

II. Принципы систематики

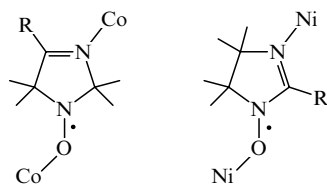
Для систематического обобщения химических объектов, вовлекаемых в дизайн молекулярных ферромагнетиков, мы предлагаем определенный «язык». В связи с этим целесообразно обсудить принципы его построения. В работе речь идет о металлосодержащих молекулярных ферромагнетиках как о двух- или трехмерных в структурном смысле системах,[‡] поэтому общим для всех обсуждаемых систем является наличие парамагнитного иона металла в составе соединения и наличие мостиковой группы атомов, соединяющих ионы металлов в слой или каркас. Поэтому при описании какой-либо системы ключевой будет формула MnM' , где M и M' — одинаковые, разные или находящиеся в разных степенях окисления ионы парамагнитных металлов, n — наименьшее число атомов в мостиковом фрагменте, соединяющем ионы M и M' .

При таком подходе цианидные комплексы металлов, содержащие, например, фрагменты $V^{3+} - C \equiv N - V^{3+}$, $Cr^{3+} - C \equiv N - Ni^{2+}$, $Fe^{2+} - C \equiv N - Fe^{3+}$, будем относить к классу $M2M'$, поскольку мостиковый цианид представляет собой двухатомную группировку. Карбоксилатные, оксалатные, дипиримидиновые, азидные или дицианамидные полиядерные комплексы, содержащие в качестве кратчайшего трехатомный мостиковый фрагмент, относятся к классу $M3M'$.

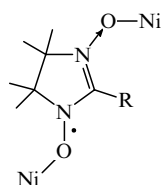


Комплексы с иминными производными 2- и 3-имидазолинов в соответствии с принятым подходом представляют собой системы $M4M'$.

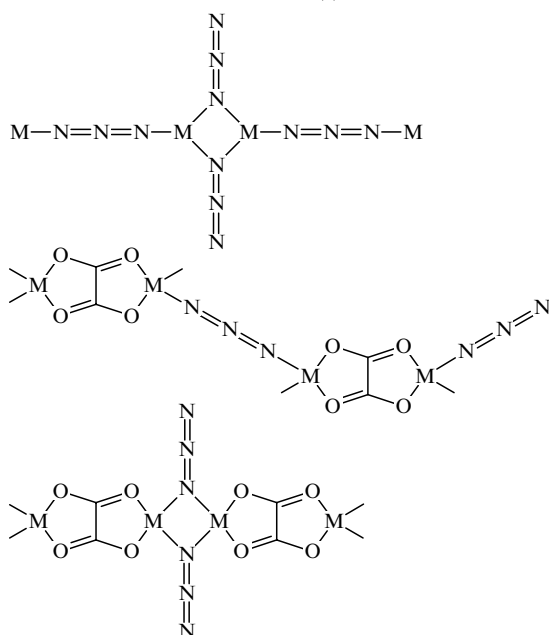
[‡] Отметим, что структурную размерность — молекулярные (нульмерные), цепочечные (одномерные), слоистые (двухмерные) и каркасные (трехмерные) соединения — не следует смешивать с магнитной размерностью — изолированные обменные кластеры (нульмерные), обменные цепочки (одномерные) и т.д.; во многих случаях структурная и магнитная размерности не коррелируют.



Гетероспиновые полиядерные комплексы металлов с нитронилнитроксильными радикалами или 3-имидазолин-3-оксидными парамагнитными производными, выполняющими мостиковую функцию, принадлежат к системам $M5M'$.



Возможны и более сложные ситуации, когда один и тот же мостиковый лиганд может формировать обменные каналы с различным числом атомов между ионами металлов или мостиковую функцию выполняют несколько лигандов, создающих обменные каналы с разным числом мостиковых атомов. Такие системы мы обозначаем как $Mnn'M'$, если лиганд один и тот же, и $Mn(n')M'$, если лиганды различны. Ниже в качестве примера приведены фрагменты системы $M31M'$ с одним лигандом и систем $M3(3)M'$, $M3(1)M'$ с различными мостиковыми лигандами.

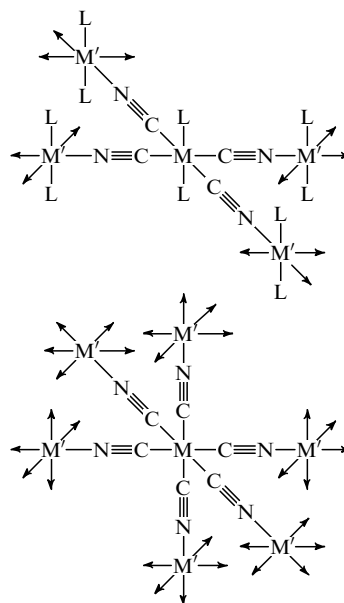


Предлагаемая систематика носит общий характер и не «привязана» ни к конкретным ионам металлов, ни к природе мостиковых лигандов.

III. Системы $M2M'$

К молекулярным ферромагнетикам класса $M2M'$ в первую очередь относятся координационные соединения с мостиковыми цианидными лигандами. Способность одно- и разнометалльных гексацианидов при низких температурах к ферро- и ферримагнитному упорядочению была известна давно (см., например,^{21,22}). Однако в последние годы исследователи^{23–31} по-иному рассмотрели проблему и внесли принципиально новый вклад в разработку дизайна высокотемпературных молекулярных ферромагнетиков $M2M'$ на основе цианидных комплексов металлов.

Прародителем этой группы молекулярных ферромагнетиков можно считать синтетическое координационное соединение — берлинскую лазурь, каркасное строение которой было установлено в работе³². Высокосимметричный октаэдрический координационный анион $[M(CN)_6]^{n-}$ удобен как исходный блок для построения двух- и трехмерных структур.³³ При введении дополнительного иона M' система может полимеризоваться в двух или трех взаимно перпендикулярных направлениях.



Собственно берлинская лазурь $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ ($x = 14–16$) имеет каркасное строение (кубическая гранецентрированная структура) и претерпевает магнитный фазовый переход при 5.6 К.³⁴ Низкая температура магнитного упорядочения обусловлена тем, что ион Fe^{II} находится в низкоспиновом d^6 -состоянии. В результате обменные взаимодействия между парамагнитными центрами (ионами Fe^{III}), находящимися во фрагментах $Fe^{III}-N \equiv C-Fe^{II}-C \equiv N-Fe^{III}$ на расстоянии 10.6 Å друг от друга, оказываются достаточно слабыми.²⁶ По этой причине представлялось логичным предположить, что температура магнитного упорядочения может возрасти, если парамагнитными будут все ионы металлов. Авторы работ^{23–31} первыми реализовали целенаправленный синтез аналогов берлинской лазури, заменив в ее составе ионы железа на ионы других металлов и варьируя соотношение между ними. В табл. 1 приведены некоторые данные для гексацианометаллатов общей формулы $M_3[M'(CN)_6]_2$, по которым можно проследить закономерности изменения температуры магнитного упорядочения (мы не детализируем его характер — ферромагнитное, ферримагнитное или антиферромагнитное).

В ряду комплексов, содержащих анионы $[Cr(CN)_6]^{3-}$, значение T_c всегда выше, чем в аналогах с анионами

Таблица 1. Значения температур магнитного упорядочения для гексацианометаллатов $M_3[M'(CN)_6]_2$.

M	T_c , К	M	T_c , К
$M_3[Cr(CN)_6]_2$		$M_3[Mn(CN)_6]_2$	
V ^{II}	315	Mn ^{II}	37
Cr ^{II}	240	Ni ^{II}	37
Cu ^{II}	66	$M_3[Fe(CN)_6]_2$	
Mn ^{II}	60	Cu ^{II}	20
Ni ^{II}	53	Mn ^{II}	9
Co ^{II}	23	Ni ^{II}	23
Fe ^{II}	16	Co ^{II}	15

$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ или $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; наибольшие значения T_c у $\text{V}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ и $\text{Cr}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$. Последний часто записывают как $\text{Cr}_5(\text{CN})_{12}$. Таким образом, очевидна тенденция к повышению критической температуры при наличии в составе соединений V^{II} , Cr^{II} и Cr^{III} , содержащих значительное число неспаренных электронов на t_{2g} -орбиталях. Гексацианометаллаты $(\text{Et}_4\text{N})_{0.5}\text{Mn}_{1.25}[\text{V}(\text{CN})_5](\text{H}_2\text{O})_2$ ($T_c = 230 \text{ K}$), $\text{Cs}_2\text{Mn}[\text{V}(\text{CN})_6]$ ($T_c = 125 \text{ K}$),³⁰ $\text{Cs}_{0.75}[\text{Cr}_{2.125}(\text{CN})_6]$ ($T_c = 190 \text{ K}$),²⁵ характеризующиеся высокими T_c , также содержат ионы V^{II} или Cr^{II} , что с практической точки зрения не очень удобно, поскольку они в обычных условиях в данных состояниях окисления неустойчивы. Тем не менее полученное в инертной атмосфере (чувствительное к кислороду воздуха) соединение $\text{V}_{0.42}^{\text{II}}\text{V}_{0.58}^{\text{III}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.86} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ с $T_c = 315 \text{ K}$, диспергированное в керосине или смешанное с клеем, сохраняет свои магнитные свойства в течение нескольких недель.²⁷ На основе этого соединения были сконструированы и продемонстрированы в действии термомагнитный переключатель и устройство для поглощения солнечной энергии.^{24, 35}

Характер обменных взаимодействий в кластерах $\text{M}-\text{N} \equiv \text{C}-\text{M}'$ с высокой степенью достоверности удастся прогнозировать исходя из того, что такие взаимодействия между неспаренными электронами на e_g -орбиталях одного металла и неспаренными электронами на ортогональных им t_{2g} -орбиталях другого металла должны носить ферромагнитный характер, а между неспаренными электронами на t_{2g} -орбиталях обоих металлов — антиферромагнитный характер.^{23–25, 36, 37} Подсчитав число возможных каналов обменного взаимодействия по ферромагнитному (F) и антиферромагнитному (AF) механизмам, можно предсказать характер упорядочения в твердой фазе конкретного гексацианометаллата. Ниже критической температуры при $F > \text{AF}$ будет преобладать ферромагнитное, а при $\text{AF} > F$ — антиферромагнитное упорядочение спинов парамагнитных центров.

В соответствии с этой схемой, во всех обсуждавшихся выше гексацианометаллатах с $T_c > 100 \text{ K}$, где преобладают взаимодействия $t_{2g}-t_{2g}$ и обменные взаимодействия между парамагнитными центрами соседних ионов металлов антиферромагнитны, при температуре ниже критической происходит частичная компенсация магнитных моментов подрешеток одного иона металла магнитными моментами подрешеток другого иона металла. В системах типа $\text{Ni}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ и $\text{Cu}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ неспаренные электроны находятся на орбиталях различной симметрии (e_g и t_{2g}) и обменные взаимодействия между парамагнитными центрами в них имеют ферромагнитный характер, что благоприятно для получения соединений с высокими значениями спонтанной намагниченности.²³

Результаты работ^{23–31} стимулировали исследования японских ученых^{38, 39} которые изучили серию твердых фаз $(\text{Ni}_x^{\text{II}}\text{Mn}_{1-x}^{\text{II}})_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Фазы такого состава получают двумя способами:

1) механическим смешиванием индивидуальных соединений $\text{Ni}_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$; в первом неспаренные электроны соседних парамагнитных центров (Ni^{II} , Cr^{III}) связаны обменным взаимодействием ферромагнитного характера (интеграл обменного взаимодействия (J) положительный), во втором — спины соседних центров (Mn^{II} , Cr^{III}) взаимодействуют преимущественно антиферромагнитно ($J < 0$);

2) смешением на молекулярном уровне, т.е. при синтезе $(\text{Ni}_x^{\text{II}}\text{Mn}_{1-x}^{\text{II}})_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; величина x задавалась изначальным соотношением реагентов NiCl_2 , MnCl_2 и $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$.

Характеристики смеси, полученной первым способом, как и следовало ожидать, представляют собой аддитивные величины, пропорциональные долям x и $1-x$ смешиваемых соединений. Например, намагниченность механической смеси линейно возрастает при увеличении x от 0 до 1. Изменение характеристик фазы, полученной вторым спосо-

бом (намагниченность, температура Вейса, коэрцитивное поле), при варьировании x принципиально иное вследствие конкуренции ферро- ($J > 0$) и антиферромагнитных ($J < 0$) взаимодействий. В результате, например, спонтанная намагниченность (J_s) насыщения при начальном увеличении x от 0 до 0.43 быстро уменьшалась от $4.38 \mu_B$ практически до нуля, а при дальнейшем увеличении x от 0.43 до 1 быстро возрастала от ~ 0 до $5.57 \mu_B$ в соответствии с закономерностью

$$J_s = 2\mu_B \left| \frac{3}{2} + \frac{3[x - 2.5(1-x)]}{2} \right|.$$

Коэрцитивное поле было максимальным (680 Гс) при $x \approx 0.43$, когда параллельные спины Cr^{III} и Ni^{II} практически полностью гасились антипараллельными спинами Mn^{II} . По этой причине экспериментальные температурные зависимости намагниченности для фазы $(\text{Ni}_{0.38}^{\text{II}}\text{Mn}_{0.62}^{\text{II}})_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ совпали с теоретическими кривыми Нееля: при проведении измерений во внешнем поле, равном 1000 Гс (больше коэрцитивного), на зависимости $J_s(T)$ наблюдалось два максимума, а при проведении измерений во внешнем поле 10 Гс (меньше коэрцитивного) — один максимум и кривая пересекала ось абсцисс (т.е. менялся знак намагниченности) при $\sim 40 \text{ K}$. (Отметим, что при $x = 0$ или 1 ниже критической температуры намагниченность образцов монотонно возрастала при уменьшении температуры; измерения проводились в поле 1000 Гс.) В результате, намагниченность образца при температуре меньше 40 К во внешнем магнитном поле $H > H_c$ была положительной, а в поле $H < H_c$ — отрицательной.

Таким образом, авторы исследований^{38, 39} показали, что варьируя состав соединения химическими методами, можно получать фазы, в которых под воздействием внешнего магнитного поля меняется направление магнитных полюсов частиц.

Критическую температуру аналогов берлинской лазури, способных к магнитному упорядочению, также можно изменить за счет электрохимической⁴⁰ или оптической стимуляции.⁴¹ В последнем случае, облучая, например, $\text{K}_{0.2}\text{Co}_{1.4}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6.9\text{H}_2\text{O}$ поочередно красным ($\lambda = 660 \text{ nm}$) и синим ($\lambda = 450 \text{ nm}$) светом при достаточно низкой температуре (5 К), удавалось последовательно увеличивать, а затем уменьшать намагниченность образца, что представляет несомненный интерес для специалистов, занимающихся разработкой магнитно-оптических блоков памяти. Пионерские исследования^{40, 41} показали, что, используя молекулярный дизайн, можно обоснованно подбирать фоточувствительные гексацианометаллаты. Японские исследователи реализовали управляемую светом инверсию магнитных полюсов на образцах смешанного ферри-ферромагнетика $(\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$,⁴² а также разработали технологию выращивания на поверхности электродов тонких цветных магнитных пленок $(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$.⁴³

Принцип получения гексацианометаллатов с высокими критическими температурами предложен в статьях^{25, 30}. При изучении специальных серий гексацианометаллатов установлено, что для синтеза молекулярных ферромагнетиков (структурных аналогов берлинской лазури) следует использовать ионы металлов первого переходного периода (V^{II} , V^{III} , Cr^{II}), несмотря на их малую устойчивость в обычных условиях. Показательным в этом отношении (см. также табл. 1) является сравнение магнитных свойств $\text{Cs}_2\text{Mn}^{\text{II}}[\text{V}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ (см.³⁰) и изоструктурных ему $\text{CsMn}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (см.^{44, 45}) и $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.⁴⁶ Все три соединения содержат ионы Mn^{II} в высокоспиновой d^5 -конфигурации в слабом поле лигандов (N_6 — октаэдрическое координационное окружение) и ионы металлов с d^3 -конфигурацией (V^{II} , Cr^{III} и Mn^{IV}), находящиеся в сильном поле лигандов (C_6 — октаэдрическое координационное окружение).

Принципиальное различие соединений данного периода заключается в том, что для d^3 -ионов энергия t_{2g} -орбиталей понижается при увеличении порядкового номера элемента, т.е. при переходе от V^{II} к Cr^{III} и далее к Mn^{IV} . Например, значения температур магнитного упорядочения 125, 89.8 и 48.7 K для $Cs_2Mn^{II}[V^{III}(CN)_6]$, $CsMn^{II}[Cr^{III}(CN)_6] \cdot H_2O$ и $Mn^{II}[Mn^{IV}(CN)_6] \cdot 1.14H_2O$ соответственно показывают, что при введении d^3 -иона переходного металла с более высокими энергиями t_{2g} -орбиталей получаются соединения с более высокими температурами магнитного фазового перехода в ферромагнитное состояние. Другими словами, чем эффективнее дативное связывание мостиковых цианидных лигандов за счет связывания их π^* -орбиталей, тем больше энергия взаимодействия между спинами соседних парамагнитных центров. А рост энергии обменного взаимодействия между неспаренными электронами соседних парамагнитных центров, как известно, коррелирует с повышением температуры магнитного упорядочения.⁴⁷

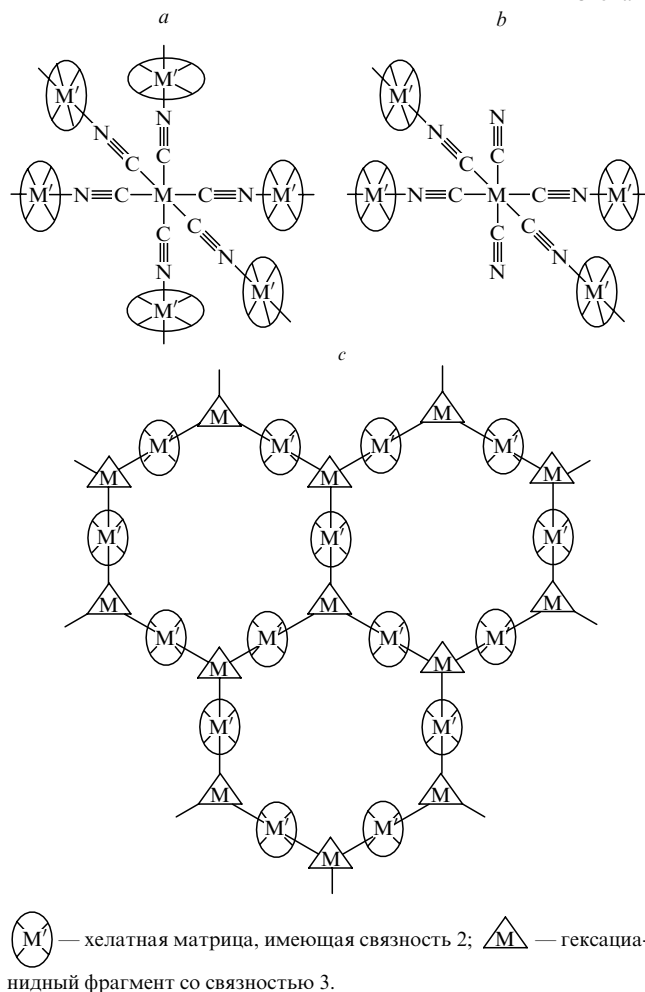
К сожалению, следует отметить, что до сих пор не удалось разработать методику получения гексацианометаллатов в виде качественных монокристаллов, что важно для детального исследования магнитно-структурных корреляций. Суждения о структуре соединений делаются, как правило, только на основе анализа дифрактограмм порошков. Кроме того, все аналоги берлинской лазури с кубической симметрией кристаллической структуры не проявляют магнитную анизотропию.⁴⁸ Это обстоятельство стимулировало разработку синтеза иных цианидных комплексов. Среди проводимых в этом направлении исследований следует выделить разработку синтеза первого парамагнитного тетраэдрического цианометаллата $[Ph_3P=N=PPh_3]_2[Mn^{II}(CN)_4]$, который был полностью структурно охарактеризован.⁴⁹ На его основе получен $Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_4]$, имеющий алмазоподобную структуру.⁵⁰ Собственно $Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_4]$ упорядочивается антиферромагнитно, однако авторы обоснованно полагают, что представители будущего семейства $M'[Mn^{II}(CN)_4]$ ($M' \neq Mn^{II}$), в отличие от $Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_4]$, должны обладать нескомпенсированными спинами и ниже T_c должны быть ферромагнетиками. В результате медленной взаимной диффузии обескислороженных растворов $K_4[Mo^{III}(CN)_7] \cdot 2H_2O$ и $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в атмосфере азота удалось вырастить⁴⁸ монокристаллы $Mn_2(H_2O)_5[Mo(CN)_7] \cdot 4H_2O$ (α -фаза) и $Mn_2(H_2O)_5[Mo(CN)_7] \cdot 4.75H_2O$ (β -фаза). Обе фазы моноклинные и для них зарегистрированы одинаковые температуры магнитного фазового перехода в ферромагнитное состояние — 51 K. Фазы неустойчивы на воздухе, однако в специально организованных экспериментах удалось на монокристаллах α -фазы зарегистрировать сильную магнитную анизотропию.

Таким образом, переход от аналогов берлинской лазури с кубической структурой к менее симметричным соединениям расширил круг магнитно-активных полимерных цианометаллатов, обладающих сильной анизотропией магнитных свойств. Соединения описанного типа еще достаточно редки, однако их число постепенно увеличивается. На VI Конференции по молекулярным ферромагнетикам сообщалось о двухмерном полимере на основе гептацианоомолибдата — $KMn_{1.5}(H_2O)_3[Mo(CN)_7] \cdot 3H_2O$, который удалось вырастить в виде монокристаллов,⁵¹ и об октацианометаллатах $[M(CN)_8]^{3-4-}$, где $M = Nb^{IV}, Mo^V, W^V$, способных к магнитному фазовому переходу при достаточно высоких температурах: для $Cu_3[W(CN)_8]_2 \cdot 3.4H_2O$ температура перехода равна ~ 40 K, а для $Ni_3[W(CN)_8]_2 \cdot nH_2O$ она составляет ~ 50 K.⁵²

Одна из проблем дизайна молекулярных ферромагнетиков на основе цианометаллатов связана с тем, что циано-группу как мостиковый лиганд невозможно функционализировать. Это обстоятельство фактически ограничивает возможности синтетической органической химии при конструировании молекулярных магнетиков варьированием ионов

металлов. Ситуацию удастся улучшить, если часть ионов металлов предварительно «одеть в координационную шубу» так, чтобы оставить координационные места для подхода мостиковых цианидных групп. У таких ионов металлов, конечно, уменьшится число связей с мостиковыми цианидными лигандами, но у координационного окружения появится возможность влиять на электронную структуру M' и пространственную структуру (а следовательно, на магнитные характеристики) соединения в целом. Схема 1 отражает простейшие варианты образования трех- или двухмерных полимерных структур с чередующимися в разных направлениях ионами M и M' : каркасный мотив (a),⁵³ квадратная (b)^{54, 55} и сотовидная (c) сетки.⁵⁶

Схема 1



В действительности ситуация может оказаться значительно сложнее. Авторы статей^{54, 57, 58} обратились к гибриднему варианту дизайна молекулярных ферромагнетиков на основе гексацианометаллата одного металла и хелата другого. В результате взаимодействия $K_3[Fe(CN)_6]$ с *trans*- $[NiCl_2(en)_2]$ (*en* — этилендиамин) был получен и структурно охарактеризован комплекс $[Ni(en)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$. Оказалось, что в твердой фазе лишь три из шести цианидных лигандов фрагментов $Fe(CN)_6$ участвуют в образовании мостиковых связей с ионами Ni^{II} фрагментов $Ni(en)_2$, причем 2/3 фрагментов $Ni(en)_2N_2$ содержат *цис*-координированный, а 1/3 — *транс*-координированный ион Ni^{II} . В итоге в кристалле вдоль одного из кристаллографических направлений тянутся полимерные ленты, а в двух других направлениях формируются полимерные слои. Взаимодействие между неспаренными электронами во фрагментах $Ni^{II}-N \equiv C-Fe^{III}$, как и в обычном гексацианоферрате $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ (см. табл. 1), носит ферромагнитный характер и при температуре ниже 18.6 K комплекс $[Ni(en)_2]_3$

·[Fe(CN)₆]₂·2H₂O претерпевает магнитный фазовый переход в ферромагнитное состояние.

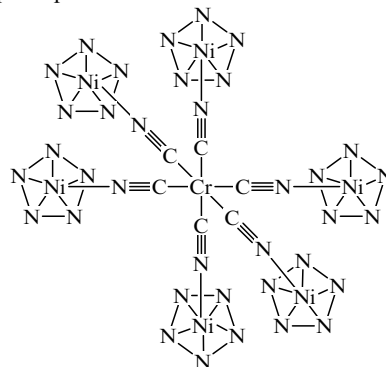
К настоящему времени изучен достаточно большой круг молекулярных ферромагнетиков данной группы с различными органическими лигандами, например, PPh₄[Ni(pn)₂][M(CN)₆]·H₂O, [Ni(pn)₂][Fe(CN)₆]X и [Ni(1,1-dmen)₂][Fe(CN)₆]X, где M = Fe, Cr, Co, pn — 1,2-диаминопропан,⁵⁹ 1,1-dmen — 1,1-диметилэтилендиамин и X = ClO₄[−], BF₄[−], PF₆[−], CF₃SO₃[−], BzO[−], I[−], N₃[−], NCS[−], NO₃[−] (см.⁶⁰); [Ni(tren)₃][Fe(CN)₆]₂·6H₂O, где tren — тетраденатный трис-(2-аминоэтил)амин.⁶¹ С использованием классического макроциклического лиганда 1,4,8,11-тетраазациклотетрадекана (cyclam) синтезированы, а затем исследованы полимерные в твердой фазе соединения [Ni(cyclam)]₃[Cr(CN)₆]₂·5H₂O,⁵⁶ [Ni(cyclam)]₃[Fe(CN)₆]₂·6H₂O и [Fe(cyclam)][Fe(CN)₆]₂·6H₂O.⁶² В работах^{63–67} продемонстрирована эффективность комплексов трехвалентного марганца с различными полиденатными шиффовыми основаниями в образовании разнометалльных комплексов с гексацианометаллатами [Mn(CN)₆]^{3−} и [Fe(CN)₆]^{3−}. Для исследованной группы соединений критические температуры изменяются от 2 до 16.2 К.

Комплекс [Ni(bpm)₂][Fe(CN)₆]₂·7H₂O, где bpm — бис(1-пиразолил)метан, с достаточно высокой критической температурой синтезирован и исследован авторами статьи⁶⁸. Твердая фаза соединения образована пятиядерными разнометалльными комплексами [Ni(bpm)₂]₃[Fe(CN)₆]₂, «шитыми» в алмазоподобную решетку системой водородных связей с участием молекул кристаллизационной воды. Несмотря на то, что молекулы воды, как правило, плохие проводники обменных взаимодействий,^{69–72} для фазы [Ni(bpm)₂]₃[Fe(CN)₆]₂·7H₂O зарегистрировано высокое значение T_c, равное 23 К. Дегидратация соединения приводит к разрушению структуры и, как следствие, к потере способности намагничиваться. Это достаточно типичная ситуация, когда разрушение системы водородных связей, формирующей двух- или трехмерную структуру соединения, приводит к потере способности претерпевать магнитный фазовый переход в ферро- или ферримангнитное состояние.^{73,74} Однако не следует считать, что распад структуры высокой размерности на отдельные полиметаллические обменные кластеры всегда должен приводить к нульмерным магнитным системам.

В последние годы интенсивно развиваются исследования в специфической области дизайна молекулярных ферромагнетиков, а именно крупных обменных кластеров.^{14,75–78} Соединения данного типа представляют собой наноразмерные молекулярные полиядерные частицы высокой степени агрегации, такие, например, как Mn₁₂O₁₂(AcO)₁₆(H₂O)₄·2HOAc, Co₈O₄(PhCOO)₁₂(DMF)₄, NBu₄[Mn₈O₆Cl₆·(PhCOO)₇(H₂O)₂], Fe₁₁O₆(OH)₆(PhCOO)₁₅. Крупные полиядерные комплексы вызывают интерес с биохимической точки зрения как модели активных полиметаллических центров ферментов.⁷⁹ В то же время, несмотря на молекулярную природу этих соединений, для них зарегистрированы такие же эффекты, как и для классических объемных магнитов, в том числе и оригинальные петли гистерезиса, возникающие в результате эффектов туннелирования между множественными спиновыми состояниями различной мультиплетности. Подробнее с магнитными свойствами таких систем можно познакомиться, например, в работах^{80–88}. Практически все они содержат полиядерные комплексы с карбоксилатными, оксо- и/или гидроксомостиковыми лигандами.

Новую возможность в дизайне гетерометаллических полиядерных молекулярных комплексов с использованием обсуждавшихся выше гексацианометаллатов продемонстрировали авторы работ^{24,89}. При взаимодействии K₃[Cr(CN)₆] и [NiL(H₂O)](ClO₄)₂, где L — тетраэтиленпентамин, блокирующий пять координационных мест в координационной сфере Ni^{II}, получен {Cr[(CN)NiL]₆}(ClO₄)₉, твердая фаза которого образована семиядерными молекулярными обменными кластерами Cr^{III}Ni^{II}₆, в которых обменные взаимодей-

ствия между Cr^{III} и ионами Ni^{II} носят ферромагнитный характер.



Не исключено, что на основе полиядерных соединений такого типа будут получены новые дендритные молекулярные магнетики.^{90,91}

Приведенные примеры показывают, что в результате систематической разработки методов синтеза полимерных цианидных комплексов с парамагнитными ионами металлов удалось в существенной степени преодолеть отмеченные выше «недостатки», присущие природе аналогов берлинской лазури, и, кроме того, внести значительный вклад в супрамолекулярную химию цианидных комплексов металлов.^{33,92–100}

IV. Системы МЗМ'

1. Оксалаты

Наиболее представительную группу молекулярных ферромагнетиков класса МЗМ' представляют оксалатные комплексы металлов.^{101–127} Авторы статей^{101–103} одними из первых обратили особое внимание на полимерные гетерометаллические оксалаты. Выбирая данный круг объектов, они учитывали известные данные для полиядерных комплексов, обладающих ферромагнитным характером обменных взаимодействий между неспаренными электронами парамагнитных центров, находящихся на орбиталях различной симметрии.^{37,104–108} Это обусловило стремление получить двух- или трехмерные гетероспиновые структуры, «пронизанные» парными обменными взаимодействиями ферромагнитного характера (рис. 1). Для реализации магнитного фазового перехода совершенно необязательно, чтобы все внутри- и межмолекулярные обменные взаимодействия носили исключительно ферромагнитный характер, однако нельзя не отметить, что наличие в структуре соединения только ферромагнитных обменных каналов позволяет

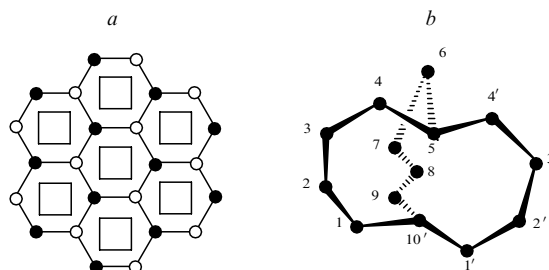


Рис. 1. Схема образования слоистой структуры (а) и фрагмент каркасной структуры с одинаковыми хиральными центрами (б). а — мотив «пчелиных сот», светлыми и темными кружками обозначены чередующиеся хиральные (Λ и Δ) фрагменты M(ox)₃ (ox — оксалат); квадратами — пустоты, которые могут занимать спейсеры (недостающие противоионы или молекулы растворителя);¹⁰² б — мотив «сросшихся десятиугольников».^{111,117}

Таблица 2. Значения критических температур для оксалатных комплексов.

Соединение	T_c , К	Размерность структуры	Ссылки
NBu ₄ [Mn ^{II} Cr ^{III} (ox) ₃]	6	2D	102, 109
NPr ₄ [Mn ^{II} Cr ^{III} (ox) ₃]	6	2D	114
PPh ₄ [Mn ^{II} Cr ^{III} (ox) ₃]	6	2D	112
NBu ₄ [Cu ^{II} Cr ^{III} (ox) ₃]	7	2D	101
NBu ₄ [Co ^{II} Cr ^{III} (ox) ₃]	10	2D	102
NBu ₄ [Fe ^{II} Cr ^{III} (ox) ₃]	12	2D	102
NBu ₄ [Ni ^{II} Cr ^{III} (ox) ₃]	14	2D	102
NBu ₄ [Cr ^{II} Cr ^{III} (ox) ₃]	—	2D	116
PPh ₄ [Cr ^{II} Cr ^{III} (ox) ₃]	—	2D	116
NBu ₄ [Ni ^{II} Fe ^{III} (ox) ₃]	28	2D	115
NBu ₄ [Fe ^{II} Fe ^{III} (ox) ₃]	43	2D	115
NBu ₄ [Mn ^{II} Fe ^{III} (ox) ₃]	49	2D	123
N(C ₅ H ₁₁) ₄ [Mn ^{II} Fe ^{III} (ox) ₃]	27	2D	126
[Co ^{III} (bipy) ₃][Co ^{II} Co ^{III} (ox) ₃]ClO ₄	8	3D	122
[Fe ^{II} (bipy) ₃][Co ^{II} Co ^{III} (ox) ₃]	6	3D	122
[Ni ^{II} (bipy) ₃][Co ^{II} Co ^{III} (ox) ₃]	—	3D	122
[Fe ^{II} (bipy) ₃][Fe ^{II} Fe ^{III} (ox) ₃]	—	3D	111
[Cr ^{III} (bipy) ₃][Na ^I Cr ^{III} (ox) ₃]ClO ₄	—	3D	120
[Cr ^{III} (bipy) ₃][Mn ^{II} Mn ^{III} (ox) ₃]ClO ₄	—	3D	120
[Cr ^{III} (bipy) ₃][Mn ^{II} Mn ^{III} (ox) ₃]BF ₄	—	3D	120
[Co ^{III} (bipy) ₃][Na ^I Cr ^{III} (ox) ₃]PF ₆	—	3D	120
[Ni ^{II} (phen) ₃][Na ^I Co ^{III} (dto) ₃]·C ₃ H ₆ O	—	3D	120
[Ni ^{II} (bipy) ₃][Mn ^{II} Mn ^{III} (ox) ₃]	—	3D	118
[Fe ^{II} (bipy) ₃][Na ^I Fe ^{III} (ox) ₃]	—	3D	118
[Fe ^{II} (bipy) ₃][Li ^I Cr ^{III} (ox) ₃]	—	3D	118
[Fe ^{II} (bipy) ₃][Li ^I Fe ^{III} (ox) ₃]	< 3.5	3D	118
NBu ₄ [Fe ^{II} Ru ^{III} (ox) ₃]	13	2D	127

Примечание. Приняты следующие обозначения: bipy — бипиридил, phen — фенантролин, dto — дитиооксалат.

достигать больших значений намагниченности, чем в случае антиферромагнитного взаимодействия между неспаренными электронами. В результате целенаправленного дизайна гетероспиновых систем удалось получить^{101–103} твердые фазы NBu₄[MCr(ox)₃] (M = Cu^{II}, Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}), способные к магнитному упорядочению при 6–14 К (табл. 2).

Первоначально для NBu₄[MCr(ox)₃] постулировалось трехмерное каркасное строение, хотя позднее было показано,^{109–113} что твердые фазы этих соединений имеют слоистую сотовую структуру. Особо следует выделить исследования монокристалла NBu₄[MnCr(ox)₃],^{109, 110} в которых выявлена сильная анизотропия магнитных свойств. При проведении измерений вдоль кристаллографической оси *c*, перпендикулярной полимерным слоям, с направлением которой совпадают магнитные моменты Mn^{II} и Cr^{III}, насыщение зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля $M(H)$ достигалось в полях ~0.05 Тл, тогда как при перпендикулярной ориентации внешнего магнитного поля, т.е. внутри сеток полимерных слоев, кривая $M(H)$ была далека от насыщения в поле 10⁴ Гс = 1 Тл. Наличие сильной анизотропии магнитных свойств у данного круга объектов впоследствии было подтверждено при исследовании магнитно-структурных корреляций для монокристаллов NPr₄[Mn^{II}Cr^{III}(ox)₃] и NBu₄[Mn^{II}Fe^{III}(ox)₃] и изучении магнитной структуры в эксперименте по нейтронной дифракции на порошке [P(C₆D₅)₄][Mn^{II}Cr^{III}(ox)₃].¹¹⁴

В идейном отношении важен цикл исследований, реализованный в работах^{111, 117, 118}, связанный с ролью темплатов, стимулирующих образование либо двухмерных слоисто-полимерных структур по мотиву пчелиных сот (см. рис. 1,а), либо трехмерного каркаса по мотиву сросшихся десятиугольников (см. рис. 1,б). Выявлены следующие принципы

построения двух- и трехмерных полимерных оксалатных структур: при сборке структуры из различных чередующихся искаженно-октаэдрических хиральных (Λ и Δ) фрагментов M(ox)₃ возникают полимерные слои с ионами металла, лежащими в одной плоскости, а при сборке полимерной структуры из тех же фрагментов с одной и той же хиральностью формируется полимерная каркасная структура. При этом в целом двухмерная сотовидная структура будет ахиральной, а расстояние между слоями определяется размерами катиона, попадающего в межслоевое пространство. Трехмерная же структура из сросшихся десятиугольников всегда хиральная.

Установлено, что катионы [XR₄]⁺, где X = N, P, а R = Ph, Pr, Bu, C₅H₁₁, способствуют выделению в твердую фазу двухмерных сотовидных слоистых структур, содержащих [M^{II}M^{III}(ox)₃]_n^{n–}, где M^{II} = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; M^{III} = V, Cr, Fe, а трисхелатные катионы ионов металлов, например [M(bipy)₃]^{2+/3+}, обуславливают сращивание полимерной анионной оксалатной сетки [M₂^{II}(ox)₃]_n^{2n–}, [M^IM^{III}(ox)₃]_n^{2n–} или [M^{II}M^{III}(ox)₃]_n^{n–} в трехмерный каркас из десятиугольников.^{117, 120} Обнаружен еще один мотив в твердой фазе лантанидсодержащих оксалатов [Ln^{III}Cr^{III}(ox)₃]·*n*H₂O — полимерные цепи, в форме «веревочных лестниц».¹¹⁹ Авторы установили также, что каркасные структуры, аналогичные оксалатным, можно получать и с использованием дитиооксалатов (см. табл. 2) в качестве мостиковых лигандов.¹²⁰

Развитие исследований в области дизайна слоистых и каркасных молекулярных ферромагнетиков на основе оксалатных комплексов обусловило интерес к данному кругу объектов еще и как к новому типу микропористых материалов, пригодных для разделения рацемических смесей и направленного асимметрического синтеза, а также для использования в катализе. На примере слоисто-полимерного микропористого Na₂(NMe₃Ph)₅[Cr(ox)₃]₂Cl·5H₂O показано,¹²¹ что частичное удаление темплатов из состава соединения в процессе катионного обмена при комнатной температуре и даже полное его удаление при термической обработке образца, сопровождающееся удалением кристаллизационной воды, не приводит к потере материала кристалличности. Такое поведение аналогично поведению цеолитных материалов, поэтому рассмотренные фазы действительно могут оказаться эффективными для разделения хиральных объектов.

Соединения с большой отрицательной намагниченностью, примерно такой, как у твердых растворов классических феррошпинелей и обсуждавшихся выше цианидных фаз (Ni_x^{II}Mn_{1–x}^{II})_{1.5}[Cr^{III}(CN)₆]₂·8H₂O, описаны в статьях^{124, 125}. Авторы исследовали специально подобранные серии слоисто-полимерных оксалатных комплексов A^I[M^{II}Fe^{III}(ox)₃], где A^I = NPr₄⁺, NBu₄⁺, N(n-C₅H₁₁)₄⁺, PPh₄⁺, NBu₃⁺(PhCH₂), Ph₃PNPPh₃, AsPh₄⁺; M^{II} = Mn, Fe, в которых возможна регулировка межслоевых расстояний при вариации катиона A^I. Соединения с M^{II} = Fe ведут себя как ферромагнетики с температурой упорядочения 33–48 К. Для пяти из них при ~30 К в слабых магнитных полях (~100 Гс) зарегистрирован переход от положительной намагниченности к отрицательной. Такие переходы характерны именно для соединений, у которых критические температуры наиболее высокие. Кроме того, важные закономерности были обнаружены внутри ряда N(n-C_nH_{2n+1})₄·[Fe^{II}Fe^{III}(ox)₃], где *n* = 3–5. Установлено, что T_c возрастает при увеличении межслоевых расстояний, причем при низких температурах намагниченность изменяется с положительной в случае *n* = 3 на отрицательную при *n* = 4, 5.¹²⁵

Авторам работ^{109, 110, 114, 125} удалось вырастить монокристалл слоисто-полимерного разнометалльного оксалата N(n-C₅H₁₁)₄[Mn^{II}Fe^{III}(ox)₃] и изучить анизотропию его магнитных свойств. Исследования анизотропии магнитных свойств на монокристаллах молекулярных ферромагнетиков

еще достаточно редки и поэтому всегда вызывают повышенный интерес. Установлено,¹²⁶ что $N(p-C_5H_{11})_4[Mn^{II}Fe^{III}(ox)_3]$, для которого $T_c = 27\text{ K}$, как и обсуждавшийся выше $NBu_4[MnCr(ox)_3]$, обладает сильной анизотропией намагниченности. Нескомпенсированный магнитный момент, направленный перпендикулярно плоскости полимерных слоев (т.е. направление такое же, как и в $NBu_4[MnCr(ox)_3]$), имеет достаточно низкое значение — $8.78 \cdot 10^{-5} \mu_B$ на один магнитно-активный атом, что можно объяснить малым углом разворота магнитных подрешеток ($\sim 0.001^\circ$) и малой разностью g -факторов d^5 -ионов металлов.¹²⁶

В табл. 2 приведены характеристики большой группы полимерных оксалатов металлов, позволяющие сделать некоторые обобщения. Однако целостная картина для полного понимания магнитных свойств данного класса соединений еще далека от завершения.^{127, 128} Тем не менее к настоящему времени разработаны методы целенаправленного синтеза слоисто-полимерных либо каркасных полимерных оксалатов металлов и стало ясно, какова при этом будет хиральность объектов и какую пространственную структуру они будут иметь. Кроме того, в ряду слоистых соединений, варьируя размеры катиона A^+ , входящего в межслоевое пространство, можно регулировать расстояние между слоями.^{74, 121}

Эксперименты показывают, что наиболее высокие температуры магнитного упорядочения ($\sim 40 - 50\text{ K}$) достигаются при сочетании в соединениях ионов металлов, имеющих высокие спины (высокоспиновые Mn^{II} , Fe^{II} , Fe^{III}), в соответствии с корреляцией $T_c \propto JS_1S_2$ (S_1 и S_2 — спины первого и второго парамагнитных центров соответственно). Комбинируя ионы металлов, можно предсказать, в какой диапазон температур попадет критическая температура будущего соединения. Так, введение в полимерные оксалатные системы диамагнитных ионов (например, ионов лития или натрия) ведет к увеличению расстояний между парамагнитными центрами, уменьшению энергии обменного взаимодействия между ними и, как следствие, к резкому падению критической температуры. Вместе с тем нуждается в квантовохимическом объяснении факт, что критические температуры известных каркасных оксалатов (структурная размерность 3D) существенно ниже, чем слоисто-полимерных соединений (структурная размерность 2D). Не вполне понятна и роль релактивистских эффектов, на необходимость учета которых при описании магнитных свойств разнометалльных полимерных оксалатов, содержащих парамагнитные $4d$ - или $5d$ -ионы металлов, указали авторы исследования¹²⁷. Такие эффекты возникают вследствие значительного спин-орбитального взаимодействия в этих элементах.

Может сложиться впечатление, что дизайн оксалатных систем ограничен лишь заменой ионов металлов и темплатных катионов. Это вряд ли верно. Конечно, оксалатные полимеры представляют собой базовые системы для синтеза ферромагнетиков класса M_3M' . Вместе с этим, проводимые исследования стимулируют более активное включение в дизайн молекулярных ферромагнетиков разнообразных диамагнитных и парамагнитных лигандов — структурных аналогов оксалат-аниона и потому благоприятных для разработки синтеза новых молекулярных магнетиков. К числу таких лигандов можно отнести, например, упоминавшийся выше дитиооксалат,^{120, 129, 130} имидазол,¹³¹ имидазол-ацетат¹³² или диимидазол.¹³³

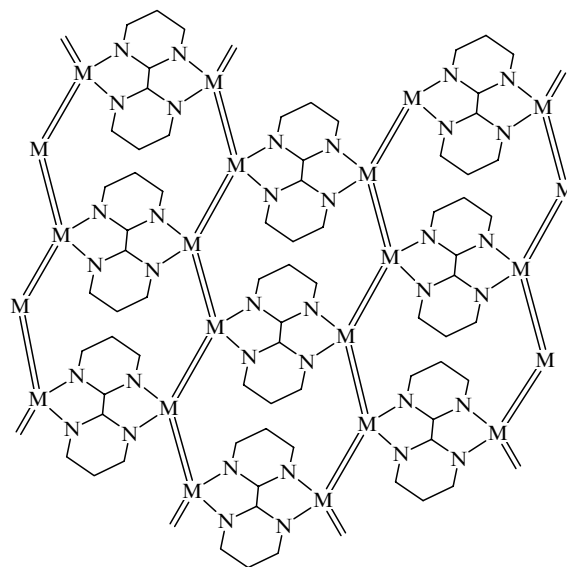
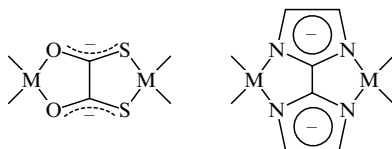


Рис. 2. Схема слоисто-полимерного строения (мотив «пчелиных сот») $M_2^{II}(dpm)(ox)_2 \cdot xH_2O$ (см. ^{135, 136}) и $M_2^{II}(dpm)(N_3)_4$. ^{138 - 140} Двойные линии — мостиковые оксалат- или азид-анионы, соединяющие ионы металлов в цепочки, которые, в свою очередь, сшиваются в слои мостиковые дипиримидиновые лиганды.

Наряду с этим, несомненный интерес представляют работы по дизайну полиядерных разнолигандных соединений, в которых не все, а лишь один или два лиганда являются оксалатными.^{134, 135} Так, строение комплексов $M_2^{II}(dpm)(ox)_2 \cdot xH_2O$, где $M = Mn, Cu$, $x = 6, 5$ соответственно, dpm — дипиримидин (рис. 2),^{135, 136} топологически идентично сотовидному строению слоисто-полимерных оксалатов (см. рис. 1, а). В работе¹³⁷ показано, как могут самоорганизовываться трехмерные каркасы при образовании разнолигандных комплексов с оксалат-анионом и дипиридилом. Таким образом, обращение к разнолигандным комплексам также можно считать перспективным в дизайне новых молекулярных ферромагнетиков.

2. Азиды

Обсуждавшийся выше подход к синтезу слоисто-полимерных соединений на основе разнолигандных комплексов оксалатов металлов с дипиримидином, но с использованием азидных лигандов вместо оксалатных развит в исследованиях^{138 - 140}. Авторам удалось синтезировать и исследовать серию слоисто-полимерных комплексов состава $M_2(N_3)_4(dpm)$, где $M = Co^{II}$, Fe^{II} и Mn^{II} . Структурный мотив полимерных сотовидных слоев в $M_2(N_3)_4(dpm)$ точно такой же, как и для $M_2^{II}(dpm)(ox)_2 \cdot xH_2O$ (см. рис. 2), с той лишь разницей, что мостиковую функцию вместо оксалат-аниона выполняют два мостиковых μ -(1,1)-азидных лиганда, т.е. в соответствии с принятой систематикой комплексы $M_2(N_3)_4(dpm)$ относятся к классу $M_3(1)M'$. Введение азид-аниона в полимерные структуры представлялось авторам целесообразным для получения полимеров с чередующимися по знаку обменными взаимодействиями (ферромагнитное — антиферромагнитное). В обменных кластерах, связанных мостиковыми оксалат-анионом или дипиримидином, как правило, преобладает сильное обменное взаимодействие антиферромагнитного характера ($-200 \div -400\text{ cm}^{-1}$).^{13, 141, 142} Однако известно, что в двухядерных обменных кластерах, связанных азидным лигандом по μ -(1,3)-типу, обменное взаимодействие носит антиферромагнитный характер,¹⁴³ а в связанных по μ -(1,1)-типу — ферромагнитный.^{144, 145 - 162}



Экспериментальное исследование магнитных свойств комплексов $\text{M}_2(\text{N}_3)_4(\text{dpm})$ показало, что в них действительно имеет место конкуренция ферро- и антиферромагнитных каналов обменного взаимодействия и при низких температурах ($< 12\text{ K}$) соединения ведут себя как метамгнетики с высокими критическими магнитными полями ($> 2\text{ Тл}$).¹³⁸ Следует отметить, что ферромагнитный характер обмена в двухъядерных азидных обменных кластерах, реализованных по $\mu\text{-(1,1)}$ -типу, был подтвержден квантовохимическим исследованием фрагментов $\text{M}(\mu\text{-1,1-N}_3)_2\text{M}$ и $\text{M}(\mu\text{-1,1-N}_3)_3\text{M}$, где $\text{M} = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}$ (см.¹⁴⁶). Например, для комплекса меди результаты расчетов распределения спиновой плотности качественно согласуются с экспериментальными данными по изучению дифракции поляризованных нейтронов. Полученное в расчетной модели распределение спиновой плотности есть результат наложения эффектов электронной делокализации и спиновой поляризации: делокализация неспаренных электронов с $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей на донорный атом лиганда уменьшается в ряду $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Mn}$, в то время как спиновая поляризация в том же направлении нарастает из-за увеличения числа неспаренных электронов.¹⁴⁶ Кроме того, оказалось, что на обмен мало влияет отклонение некоординированного азидного лиганда от плоскости фрагмента $\text{M}(\mu\text{-N})(\mu\text{-N})\text{M}$, а это делает более гибкими и многообразными возможности дизайна высокоразмерных структур с $\mu\text{-(1,1)}$ -мостиковым азидом.

Многообразие координационных возможностей N_3^- -лиганда, известным для многоядерных комплексов с азидными лигандами,^{147–157} воспользовались авторы исследования^{163, 164}. Они синтезировали и изучили слоистый полимер состава $\text{Ni}(\text{N}_3)_2\text{L}$, где L — 2,2-диметилпропан-1,3-диамин. Бидентатный лиганд не участвует в образовании мостиковых связей. Слоисто-полимерную структуру формируют только азид-анионы, одна часть которых выполняет $\mu\text{-(1,1)}$ -, а другая — $\mu\text{-(1,3)}$ -мостиковую функцию. Температура магнитного упорядочения для $\text{Ni}(\text{N}_3)_2\text{L}$ оказалась достаточно высокой ($T_c = 55\text{ K}$), хотя остаточная намагниченность при 4.2 K очень мала ($6 \cdot 10^{-3}\text{ }\mu\text{B}$). Ниже критической температуры соединение ведет себя как слабый ферромагнетик, но причину возникновения слабого ферромагнетизма (антисимметричный обмен^{165–168} или анизотропия g -фактора иона никеля¹⁶⁹) установить не удалось.

Сходное магнитное поведение зарегистрировано для серии слоисто-полимерных координационных соединений состава $\text{Mn}(\text{N}_3)_2\text{L}_2$, где L — монодентатно координированные лиганды — пиридин, 3-ацетилпиридин, 4-ацетилпиридин, 4-цианопиридин или этилизоникотин.^{170–172} В полимерах с исключительно $\mu\text{-(1,3)}$ -мостиковой функцией азидного лиганда реализуются антиферромагнитные обменные взаимодействия между ионами марганца, тогда как в полимерах с чередующимися $\mu\text{-(1,1)}$ - и $\mu\text{-(1,3)}$ -мостиковыми азидами наблюдается чередование ферромагнитных и антиферромагнитных каналов обменного взаимодействия. При низких температурах ($< 16\text{--}40\text{ K}$) сигнал ЭПР от поликристаллических образцов уширяется и соединения ведут себя как слабые ферромагнетики, обладающие малым магнитным моментом.¹⁷²

3. Дицианамиды

В работах^{173–178} описаны первые молекулярные ферромагнетики на основе полимерных дицианамидных производных переходных металлов $(\text{ML}_2)_\infty$, где $\text{L} = \text{N}(\text{CN})_2^-$, а $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$. В твердой фазе $(\text{ML}_2)_\infty$ каждый лиганд имеет триден-татно-мостиковую координацию (рис. 3, а).

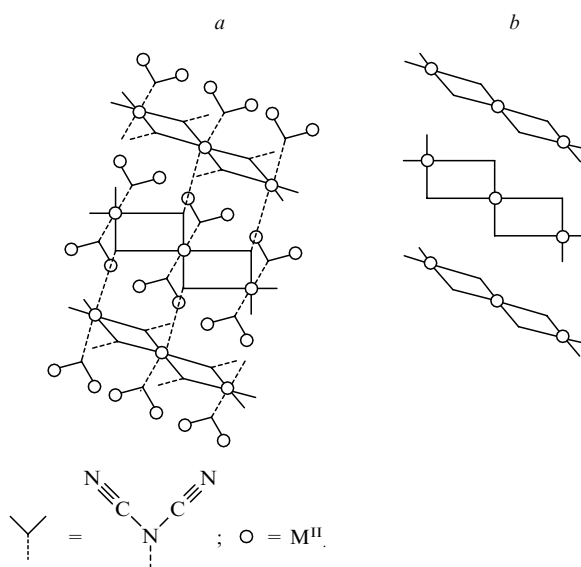


Рис. 3. Схема распада трехмерной каркасной структуры $(\text{ML}_2)_\infty$ (а) на отдельные цепочки (б) при увеличении расстояний металл–амидный атом азота.

Каждый мостиковый лиганд $\text{N}(\text{CN})_2^-$ связан с ионами металла за счет двух концевых атомов азота нитрильных групп и центрального амидного атома азота. В свою очередь, каждый ион металла связан с шестью различными лигандами $\text{N}(\text{CN})_2^-$, из которых четыре координированы атомами азота нитрильных групп и два — амидными атомами азота. В итоге формируется каркасная структура, близкая к структуре рутила. Соединения претерпевают магнитный фазовый переход в ферромагнитное состояние при 9 (Co) и 20 K (Ni) . Важным результатом проведенных исследований является то, что для изоструктурного $(\text{CuL}_2)_\infty$, характеризующегося сильно выраженным эффектом Яна–Теллера, присущим Cu^{II} , эффектов упорядочения не было зарегистрировано вплоть до 2 K . Во всей области проведенных измерений $(\text{CuL}_2)_\infty$ ведет себя как обычный парамагнетик. Такое поведение, на наш взгляд, связано с тем, что в структуре $(\text{CuL}_2)_\infty$ происходит существенное удлинение связей иона меди с амидными атомами азота,¹⁷³ т.е. магнитная структура представляет собой цепочки $[\text{—Cu—(N}\equiv\text{C—N—C}\equiv\text{N)—Cu—(N}\equiv\text{C—N—C}\equiv\text{N)—}]_\infty$ со слабо взаимодействующими через пять мостиковых атомов ионами Cu^{II} (рис. 3). В магнитном отношении $(\text{CuL}_2)_\infty$ принадлежит к классу $\text{M5M}'$, а не $\text{M3M}'$, как $(\text{CoL}_2)_\infty$ и $(\text{NiL}_2)_\infty$. В работе¹⁷⁹ описаны ленточные цепочки такого типа со слабо взаимодействующими ионами марганца — $[\text{—Mn—(N}\equiv\text{C—N—C}\equiv\text{N)—Mn—(N}\equiv\text{C—N—C}\equiv\text{N)—}]_\infty$. Они зарегистрированы для твердой фазы $\text{MnL}_2(\text{MeOH})_2$, что подтверждает высказанное предположение.

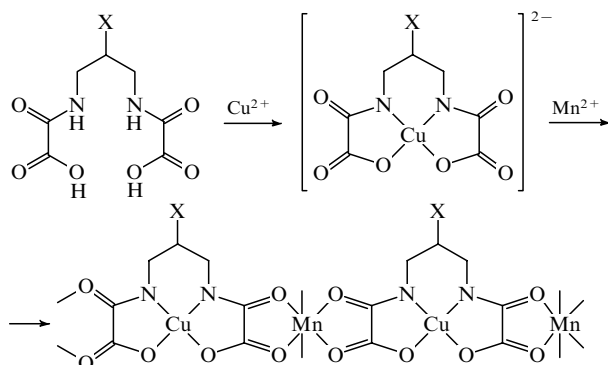
Эксперименты с использованием дифракции нейтронов на порошках $(\text{ML}_2)_\infty$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$), а также по определению удельной теплоемкости этих соединений в области магнитного фазового перехода были осуществлены в работах^{176–178}. Удалось точно определить температуру Кюри для ферромагнетиков — кобальта (8.7) и никеля (19.7 K), температуру Нееля для антиферромагнетика $(\text{MnL}_2)_\infty$ (16 K), расшифровать магнитную структуру соединений, а также установить, что $(\text{CoL}_2)_\infty$ существует в виде двух полиморфных модификаций, из которых одна (α) обладает способностью к ферромагнитному упорядочению ниже критической температуры. В исследованиях^{180, 181}, посвященных изучению магнитных свойств $(\text{ML}_2)_\infty$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) и сплавов $(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{L}_2)_\infty\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}\text{L}_x$, сообщается об интересных свойствах этих соединений. Во-первых, увеличение давления до 17 кбар позволяет повысить критическую тем-

пературу фазы на $\sim 10\%$; это важная особенность молекулярных ферромагнетиков, обладающих зачастую достаточно «рыхлой» структурой. И, во-вторых, для исследованных молекулярных ферромагнетиков характерны аномально высокие значения коэрцитивных полей: 710, 7975 и 17800 Э соответственно для никелевого, кобальтового и железного комплексов.^{182–184} Последнее значение не только наибольшее в ряду молекулярных ферромагнетиков, но и превосходит коэрцитивные поля для сплавов Sm–Co и Re–Nd–B (для классических магнитно-жестких материалов коэрцитивное поле достигает 10^3 – 10^4 Э).¹⁸²

Таким образом, приведенные примеры показывают, что органический анион дицианамид можно эффективно использовать в дизайне молекулярных ферромагнетиков.

4. Диоксаматы

В работах^{185–195} разработан оригинальный подход к дизайну полимерных гетероспиновых систем на основе разнолигандных комплексов с полидентатными лигандами. Создание таких систем — многоэтапный целенаправленный дизайн молекулярных ферромагнетиков, начинающийся с разработки синтеза специального полифункционального лиганда (разнообразные диоксаматы), позволяющий получать в твердой фазе гетероспиновый слоистый полимер со строго заданным чередованием парамагнитных центров. На первом этапе образуется комплекс Cu^{II} с тетрадентатным лигандом, а затем происходит сшивка медьсодержащих фрагментов в цепочку за счет образования хелатных комплексов Mn^{II} с атомами кислорода оксаматных групп.



X = H, OH.

Конкурировать с Cu^{II} за донорные атомы азота ион Mn^{II} не может, поскольку для него термодинамические константы образования комплексов с азотсодержащими лигандами существенно меньше, чем для меди. В результате получается цепочка со строгим чередованием ионов Cu^{II} и Mn^{II} .

Принципиально важно, каким будет взаимное расположение парамагнитных центров, принадлежащих различным цепочкам. Выяснилось,^{185–187} что в случае 1,3-пропилендиоксамата (X = H) в твердой фазе $\text{MnCuL} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ионы Cu^{II} располагаются над ионами Cu^{II} , а ионы Mn^{II} — над ионами Mn^{II} , причем магнитные моменты ионов различных цепочек (вследствие преобладания обменных взаимодействий антиферромагнитного характера) ориентируются противоположно и гасят друг друга (рис. 4,а). В целом в подрешетках меди и марганца магнитные моменты стремятся компенсировать друг друга. В результате при низкой температуре соединение упорядочивается антиферромагнитно ($T_c = 2.2$ К).

Желая изменить взаимное расположение ионов металлов, авторы синтезировали комплекс $\text{MnCuL}' \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где L' — 2-окси-1,3-пропилендиоксамат (X = OH). В твердой фазе этого соединения цепочки $(\dots\text{Cu}\dots\text{Mn}\dots)_\infty$ сдвинуты одна относительно другой так, что OH-группы одной образуют водородные связи с молекулами воды, координирован-

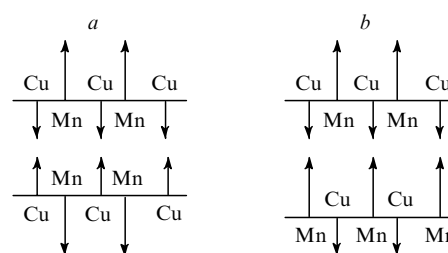
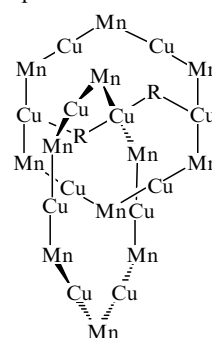


Рис. 4. Антиферромагнитное упорядочение спинов соседних цепочек с нулевым (а) и ненулевым (b) результирующим магнитным моментом.

ными ионами Mn^{II} другой цепочки. В итоге реализуется шахматное расположение ионов Cu^{II} и Mn^{II} (рис. 4,б). Магнитные моменты ионов различных цепочек стремятся ориентироваться противоположно, однако в данном случае каждая пара Cu–Mn формирует разностный магнитный момент, и в целом возникает нескомпенсированный магнитный момент подрешеток марганца и меди, поскольку внутри этих подрешеток все спины ориентированы одинаково. При понижении температуры структура $\text{MnCuL}' \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ упорядочивается ферромагнитно ($T_c = 4.6$ К). Используя данный подход, удалось получить серию молекулярных ферромагнетиков с температурами Кюри 5–22 К.^{188–193} Антиферромагнитный характер обменного взаимодействия между соседними ионами Cu^{II} и Mn^{II} в обсуждаемых соединениях подтвержден экспериментами по дифракции поляризованных нейтронов.¹⁹⁴

Авторами исследований^{196, 197} разработан метод синтеза многоспинового соединения $\text{R}_2\text{Mn}_2(\text{CuL})_3(\text{DMSO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где R — катион 2-имидазолинового нитроксильного радикала, L — *o*-фенилендиоксамат-анион. Структура соединения образована системой почти перпендикулярных (73°) взаимно проникающих сеток, аналогичных сеткам слоисто-полимерных оксалатов (см. рис. 1,а), с той разницей, что в вершинах каждого шестиугольника находятся ионы Mn^{II} , а в центрах ребер — Cu^{II} .

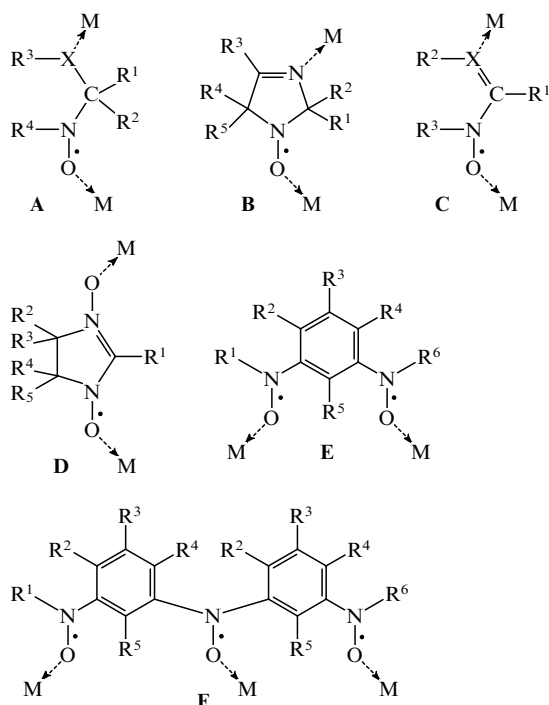


Роль связующего мостика между Mn^{II} и Cu^{II} выполняют тетрадентатные лиганды L. Каждый из атомов кислорода нитронилнитроксильного радикала координирован ионами Cu^{II} из различных сеток, что ведет к образованию в кристалле дополнительных полимерных цепочек; соединение упорядочивается как ферромагнетик ниже 22.5 К. Используя данный подход, авторы получили целую серию молекулярных ферромагнетиков $(\text{R-Rad})_2\text{M}_2(\text{CuL})_3$, где R-Rad — катион 2-(4-N-алкилпиридиний)-4,4,5,5-тетраметилимидазол-3-оксид-1-оксила, а M = Mn^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , с критическими температурами в интервале 22–37 К.¹⁹⁸

V. Системы M4M', M5M', M7M'

Во Введении мы обсуждали важность включения синтетической органической химии в дизайн молекулярных ферромагнетиков. Однако в рассмотренных выше классах соединений

не всегда возможно «привязать» дополнительные функциональные группировки к атомам мостикового лиганда. Кроме того, простое наращивание углеводородной цепи будет приводить к резкому падению энергии обменных взаимодействий между неспаренными электронами парамагнитных центров. Чтобы выйти из этой ситуации, можно использовать стабильные нитрокислительные радикалы, методы синтеза и модификации которых хорошо отработаны (см., например,¹¹). Ниже приведены мостиковые гетероспиновые структуры. В зависимости от природы X эти системы могут содержать в мостиковом фрагменте как минимум четыре атома. Представлены также фрагменты мостиковых структур с производными стабильных нитрокислительных радикалов 2-имидазолина,^{199–214} 3-имидазолина^{215–227} и с ациклическими полинитроксиллами, связанными бензольными или гетероциклическими кольцами.^{12, 228–231}



В нитрокислительных радикалах возможна множественная вариация заместителей R^n . Наличие одной или нескольких групп $>N-O$ (желательно с максимально возможной делокализацией спиновой плотности по мостиковому органическому фрагменту) позволяет поддерживать эффективные обменные взаимодействия между неспаренными электронами ионов металлов и нитрокислительных радикалов.

В работах^{232–235} впервые обнаружена группа цепочечных полимеров на основе разнолигандных комплексов гексафторацетилацетонатов Mn^{II} , Ni^{II} с нитронилнитроксильными радикалами (структура D), способных к ферромагнитному упорядочению при $T < 8$ K. Для твердых фаз, образованных полимерными цепочками $[Mn(hfacac)_2L]_\infty$, где hfacac — гексафторацетилацетонат, L — полинитроксилы, характерно аналогичное упорядочение.^{236, 237} Изучая эти объекты, авторы пришли к заключению, что несмотря на сильный внутрицепочечный обмен (интеграл обменного взаимодействия больше 250 см^{-1})²³⁴ нельзя надеяться на получение ферромагнетиков с высокими температурами Кюри на основе таких соединений из-за очень низких энергий межмолекулярных обменных взаимодействий. Однако дизайн молекулярных магнетиков позволяет перейти от цепочечных структур к структурам более высокой размерности.

Разработан, в частности, синтез серии трирадикалов со структурой, аналогичной структуре F. Высокая конформационная подвижность ациклических нитрокислительных фраг-

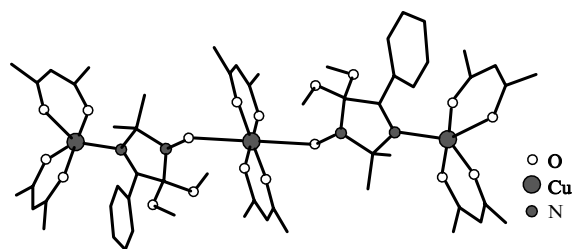
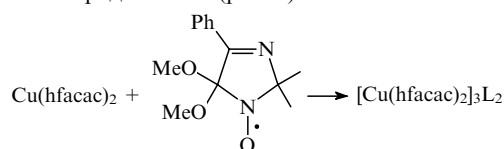


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса $[Cu(hfacac)_2]_3L_2$.

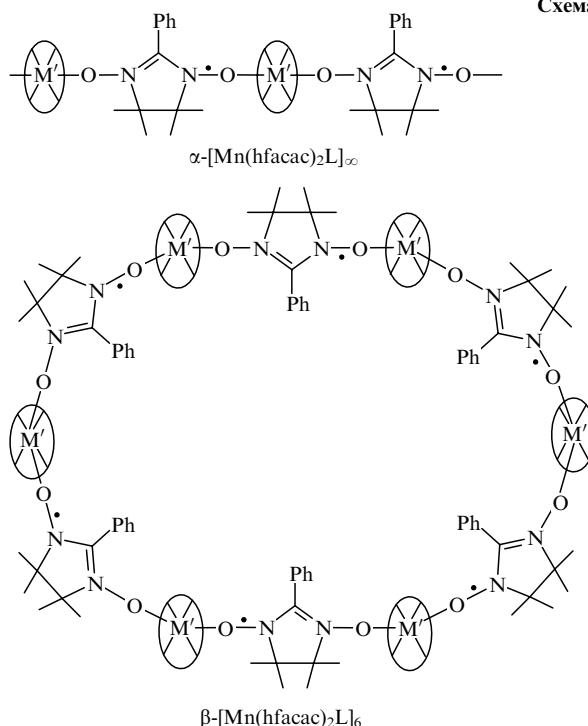
ментов, связанных одинарной связью с ароматическим циклом, позволила реализовать каркасную структуру в комплексе состава $[Mn(hfacac)_2]_3L_2$ (L — трирадикал; $R^2, R^4, R^5 = H$; $R^1, R^3, R^6 = Bu^t$), который упорядочивается как ферримагнетик при 46 K.^{238–240} Каждая координационная матрица $Mn(hfacac)_2$ связана с двумя лигандами, тогда как каждый лиганд окружают три различных $Mn(hfacac)_2$. Тем не менее не следует считать, что при стехиометрическом отношении $M(hfacac)_2$: нитроксил, равном 3 : 2, всегда образуется каркасный полимер. Мы обнаружили, что такой состав могут иметь и специфические трехъядерные молекулы с радикалами,²⁴¹ особенно часто встречающиеся при синтезе разнолигандных комплексов $Cu(hfacac)_2$ с нитрокислительными радикалами (рис. 5).^{204, 209, 219, 221, 242}



При одном и том же составе соединения следует обращать особое внимание на возможность образования полиморфных модификаций, поскольку их магнитные свойства могут существенно различаться.^{199, 222, 232, 243, 244}

На схеме 2 показано, как *транс*-координация мостикового 2-имидазолинового нитронилнитроксила $Mn(hfacac)_2$ приводит к образованию полимерных цепочек (α) в твердой фазе соединения, для которого ниже 6 K зарегистрировано трехмерное магнитное упорядочение.²³² В случае *цис*-координации радикалов происходит замыкание в гексаъядерные

Схема 2



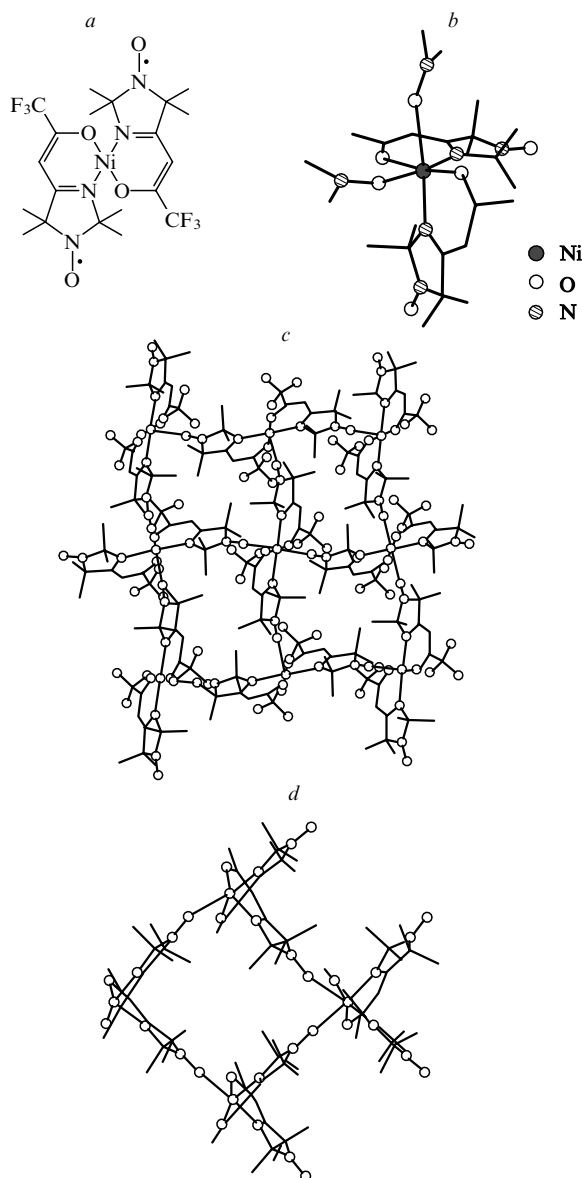


Рис. 6. Фрагменты слоисто-полимерных структур α - и β -NiL₂. *a* — комплекс NiL₂, *b* — координация атома Ni в β -NiL₂, *c* — слоисто-полимерная структура α -NiL₂, *d* — слоисто-полимерная структура β -NiL₂.

дискретные молекулы (β), в которых атомы марганца и фрагменты O—N—C—N—O парамагнитного лиганда образуют 36-членный макроцикл.¹⁹⁹

Основным состоянием шестиядерных молекул является состояние с $S = 12$ в интервале температур от 5 до 300 K, β -модификация ведет себя как обычный парамагнетик.

В работе²²² описан бисхелат двухвалентного никеля с депротонированным енаминокетонным производным 3-имидазолинового нитроксила NiL₂, также способного существовать в виде двух полиморфных модификаций (α и β). Обе модификации обладают слоисто-полимерным строением (рис. 6). Гофрированная слоистая структура твердой фазы возникает вследствие координации ионом никеля атомов кислорода нитроксильных групп соседних бисхелатов. В α -модификации координированные атомы кислорода нитроксильных групп находятся в *транс*-координации, а в β -модификации — в *цис*-координации. В твердой фазе α -NiL₂ преобладают антиферромагнитные обменные взаимодействия между неспаренными электронами парамагнитных центров во фрагментах $\text{>N}^{\cdot-}\text{O}-\text{Ni}^{\text{II}}-\text{O}-\text{N}^{\cdot-}$, и при пони-

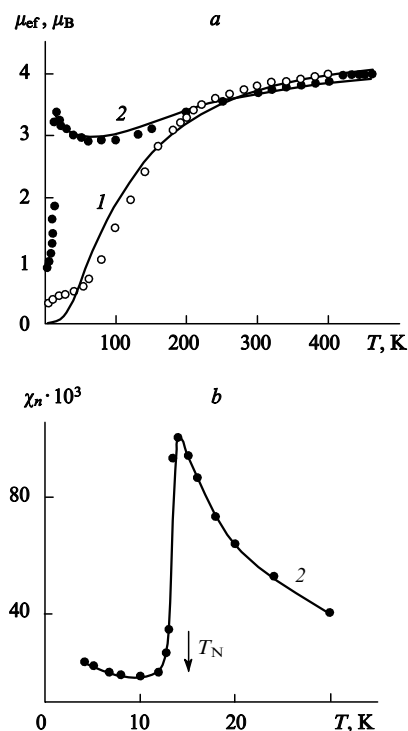


Рис. 7. Температурные зависимости эффективного магнитного момента для α - (1) и β -NiL₂ (2) (*a*) и удельной магнитной восприимчивости для β -NiL₂ (*b*).

жению температуры μ_{eff} стремится к нулю. В β -NiL₂ антиферромагнитный ($J \approx -115 \text{ см}^{-1}$) и ферромагнитный ($J \approx 10 \text{ см}^{-1}$) обмен конкурируют между собой, что приводит к антиферромагнитному упорядочению при $T_c = 14 \text{ K}$ (рис. 7).

Учитывая стереохимическую нежесткость бисхелатов типа NiL₂, можно, подбирая условия кристаллизации, получать модификации, обладающие либо молекулярной структурой, неспособной к кооперативному магнитному упорядочению, либо слоисто-полимерной структурой, проявляющей тенденцию к кооперативному магнитному упорядочению.^{243, 245}

Пожалуй, единственным фактором, ограничивающим возможности дизайна молекулярных ферромагнетиков на основе комплексов с нитроксильными радикалами, является то, что группа $\text{>N}^{\cdot-}\text{O}$ — продукт окисления соответствующего гидроксиламина — слабый донор электронной плотности. Координация же нитроксильной группы или любой иной способ ее включения в сетку полимерных обменных каналов необходимы для реализации кооперативного магнитного упорядочения.²²⁰ Поэтому на ранней стадии исследования гетероспиновых систем на основе комплексов переходных металлов со стабильными нитроксильными радикалами в качестве акцепторных матриц использовались в основном гексафторацетилацетонаты металлов.^{7, 11} Авторы исследования²⁴⁶ показали, что вместо гексафторацетилацетонатных матриц можно использовать фторированные карбоксилаты металлов, получив на основе разнолигандных комплексов бис(пентафторбензоата)марганца с 2-имидазолиновыми нитронилнитроксилами гетероспиновые соединения, способные к магнитному упорядочению при 21–24 K.

В принципе можно отказаться от балластных диамагнитных анионных лигандов, таких как гексафторацетилацетонат или карбоксилат, если органический радикал изначально построить таким образом, чтобы он мог и выполнять мостиковую функцию, и выступать в качестве аниона. Нам удалось синтезировать достаточно большую группу подобных моле-

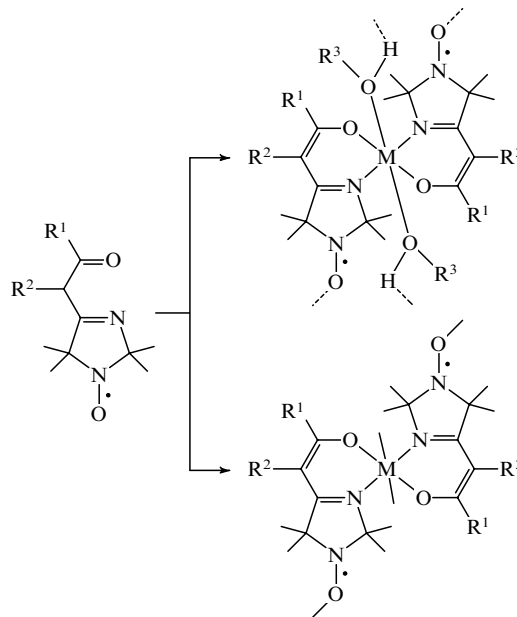
Таблица 3. Значения температур магнитного упорядочения для комплексов с 3-имидазолиновыми нитроксильными радикалами.

Соединение	T_c , K	Размерность структуры	Ссылки
$R^1 = CF_3, R^2 = H$			
$NiL_2(MeOH)_2$	6.5	2D	247, 250
$NiL_2(H_2O)_2$	—	2D	72
$NiL_2(EtOH)_2$	5.3	2D	247, 250
$NiL_2(C_3H_5OH)_2$	6.2	2D	248
$NiL_2(Pr^iOH)_2$	6.0	2D	248
$NiL_2(Bu^iOH)_2$	5.9	2D	249
$NiL_2(Bu^tOH)_2$	4.8	2D	249
$NiL_2(n-C_5H_{11}OH)_2$	6.3	2D	248
$NiL_2[HO(CH_2)_4OH]$	6.8	3D	247
$NiL_2[HO(CH_2)_5OH]$	4.0	3D	247
$CoL_2(MeOH)_2$	7.1	2D	251
$CoL_2(EtOH)_2$	8.1	2D	11, 248
$CoL_2[HO(CH_2)_4OH]$	4.0	3D	249
CuL_2	—	Молекулярная	254, 255
$R^1 = CF_3, R^2 = Cl$			
$NiL_2(MeOH)_2$	5.0	2D	252
$CoL_2(MeOH)_2$	7.1	2D	252
CuL_2	5.0	2D	253
$R^1 = CF_3, R^2 = Me$			
$NiL_2(MeOH)_2$	5.8	2D	252
$R^1 = COOEt, R^2 = H$			
CuL_2	4.2	2D	253
$R^1 = COOMe, R^2 = H$			
CuL_2	5.0	2D	253
$R^1 = COOEt, R^2 = Br$			
CuL_2	4.3	2D	253

кулярных ферромагнетиков, обладающих слоисто-полимерной или каркасной структурой (табл. 3). Схема 3 иллюстрирует формирование полимерных слоев в гетероспиновых бисхелатах на основе комплексов переходных металлов с производными стабильного 3-имидазолинового нитроксильного радикала.

Монокристаллы внутрикомплексных хелатов хорошего качества можно получать из разнообразных органических растворителей, поэтому для всех приведенных в табл. 3 гетероспиновых соединений удалось определить кристаллические и молекулярные структуры. Отличительной особенностью состава исследованных соединений является присутствие в кристалле молекул спиртов, причем молекулы спиртов не являются кристаллизационными. В твердой фазе ион металла координирует атомы кислорода OH-групп двух фрагментов ROH, далее группировки $ROH-ML_2-HOR$ объединяются за счет водородных связей $ROH \cdots O \cdots N <$ с двумя соседними фрагментами $ROH-ML_2-HOR$. В результате мостиковые молекулы спиртов «сшивают» фрагменты ML_2 в полимерные слои (одноатомные спирты) или в трехмерный каркас (двухатомные спирты), т.е. двух- или трехмерная структура образуется водородными связями.^{247, 248, 250–253}

Отметим, что в $ML_2(ROH)_2$ отдельно взятый ион металла окружает большое число атомов «органической» природы (C, H, N, O). Например, в $NiL_2(n-C_5H_{11}OH)_2$ на каждый ион Ni^{II} приходится 90 атомов C, H, N, O, и несмотря на это при низкой температуре соединение способно к кооперативному магнитному упорядочению. Удаление спиртов и переход к слоисто-полимерной структуре в твердой фазе ML_2 ведет к потере у последней способности к ферромагнитному упорядочению.^{222, 248} На первый взгляд это

Схема 3

$R^1 = CF_3, COOMe, COOEt$; $R^2 = Me, H, Cl, Br$; $M = Cu, Ni, Co$.

кажется парадоксальным, поскольку переход от ML_2 к $ML_2(ROH)_2$ сопровождается резким увеличением доли органического компонента в составе соединения, а следовательно, уменьшением числа парамагнитных центров в единице объема твердой фазы комплекса. Тем не менее именно такие изменения обуславливают способность к магнитному фазовому переходу, типичному для слабых ферримангнетиков.²⁴⁷

При сопоставлении магнитных свойств изоструктурных комплексов $NiL_2(ROH)_2$ и $NiL_2(H_2O)_2$ обнаружено,⁷² что введение молекул воды в обменный канал $>N \cdots O \cdots HOH - M^{II} - HOH \cdots O \cdots N <$ приводит к резкому падению энергии обменного взаимодействия и, как следствие, к потере способности к магнитному фазовому переходу, несмотря на структурную идентичность обменных каналов в $NiL_2(H_2O)_2$ и $NiL_2(ROH)_2$. Отмечена высокая кинетическая устойчивость комплексов со спиртами, особенно с двухатомными. Например, при хранении $NiL_2(MeOH)_2$ и $NiL_2[HO(CH_2)_4OH]$ в обычных условиях в течение 10 лет не было зарегистрировано изменений в их составе и свойствах. Устойчивы при хранении и крупные монокристаллы (размером от нескольких миллиметров до двух сантиметров) многих соединений этого ряда. Возможность получения комплексов переходных металлов с нитроксильными радикалами в виде достаточно крупных монокристаллов делает их удобными объектами для исследования анизотропии магнитных свойств^{233–235, 238, 245, 247} и изучения распределения спиновой плотности с помощью дифракции поляризованных нейтронов.^{256–259} В качестве примера на рис. 8 приведены результаты исследования анизотропии намагниченности для $NiL_2(MeOH)_2$ и $NiL_2(EtOH)_2$, а также показана взаимосвязь направления оси легкого намагничивания для монокристалла $NiL_2(EtOH)_2$ как макрообъекта с направлением кристаллографической оси второго порядка микроструктуры кристалла. Совпадение этих направлений — необходимое требование (в рамках классических представлений о магнетизме) для монокристаллов, принадлежащих к пространственной группе $P2_1/c$.¹⁶⁸

В систематических исследованиях комплексов переходных металлов со стабильными 3-имидазолиновыми нитроксильными радикалами установлено, что структурной размерностью твердой фазы соединения можно управлять, варьируя заместители R^1 и R^2 в боковой цепи лиганда. Если R^1 не является акцептором электронной плотности (алкил,

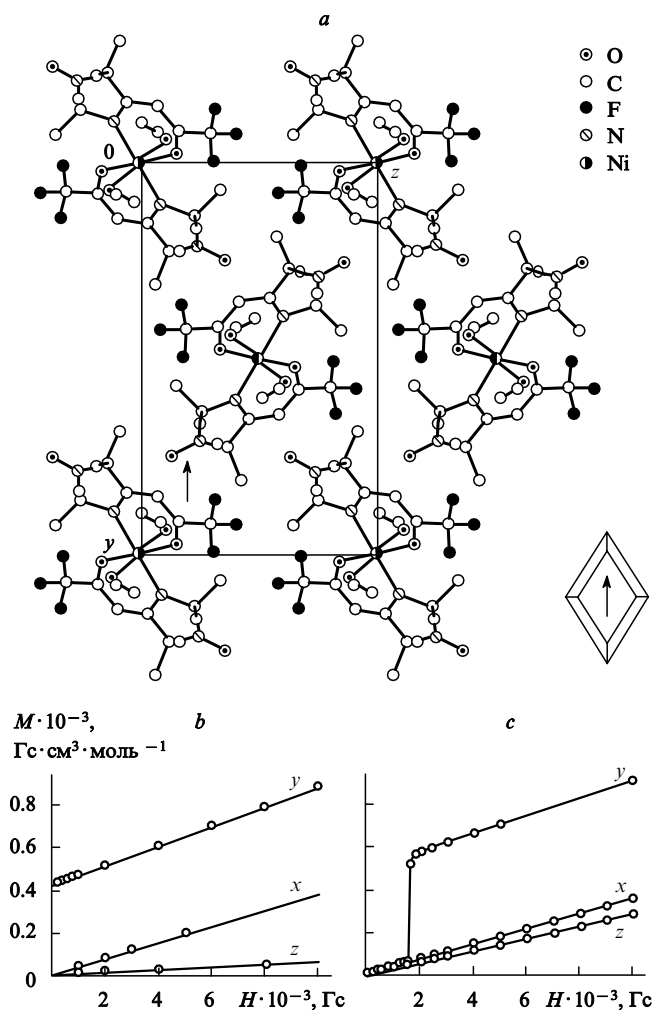
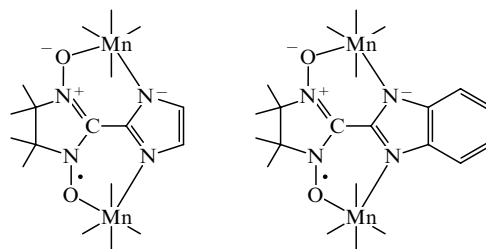


Рис. 8. Схема, иллюстрирующая совпадение направления оси симметрии второго порядка (стрелка внутри ячейки) с направлением оси легкого намагничивания монокристалла (стрелка внутри кристалла) $\text{NiL}_2(\text{EtOH})_2$ (a) и зависимости $\mu(H)$, показывающие анизотропию намагниченности монокристаллов $\text{NiL}_2(\text{MeOH})_2$ (b) и $\text{NiL}_2(\text{EtOH})_2$ (c).²⁴⁷

арил), то твердая фаза комплекса имеет молекулярное строение с квадратным или тетраэдрическим окружением иона металла. Если же R^1 — сильный акцептор электронной плотности (например, CF_3 , COOEt), то сильным акцептором становится и центральный ион металла, координирующий донорные атомы соседних молекул. Координационное число центрального иона дополняется до 6, и образуется слоисто-полимерная структура.^{72, 260} В случае, когда акцепторной способности иона металла только за счет введения электроноакцепторного заместителя R^1 недостаточно, чтобы реализовать двухмерное строение твердой фазы, эффективным является введение дополнительных акцепторных групп, например атомов галогенов, в R^2 (см.²⁵³).

В обсуждавшихся выше примерах гетероспиновых комплексов 3-имидазолиновый нитроксильный радикал выполняет тридентатно-мостиковую функцию. Недавно описаны^{261, 262} гетероспиновые слоистые полимеры с депротонированными нитронилнитроксильными (NIT) радикалами, содержащими имидазольный (Im) или бензимидазольный (BzIm) заместитель в положении 2 парамагнитного гетероцикла. Такие заместители выполняют тетрадентатно-мостиковую функцию (системы M53M').



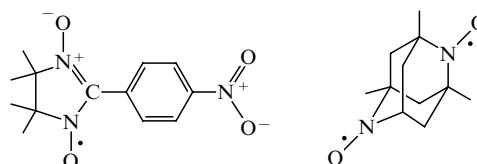
Особого внимания заслуживают комплексы состава $[\text{Mn}_2(\text{NITIm})_3]\text{ClO}_4$, $[\text{Mn}_2(\text{NITBzIm})_3]\text{ClO}_4$, $[\text{Mn}_2(\text{NITIm})_3] \cdot \text{BF}_4$, упорядочивающиеся как слабые ферромагнетики при 1.4, 40 и 3.6 К соответственно.²⁶²

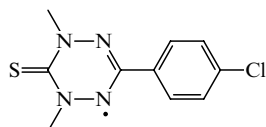
Слоисто-полимерное строение этих комплексов с мотивом пчелиных сот такое же, как и для комплексов слоисто-полимерных оксалатов (см. рис. 1, a) или азидов (см. рис. 2). Данный факт полностью согласуется с общим требованием к организации слоисто-полимерной структуры с отношением металл:мостиковый радикал, равным 3:2, и чередованием хиральных (Λ и Δ) фрагментов, формируемых ионами металлов. Это указывает на общность архитектуры молекулярных ферромагнетиков подобного структурного типа. Систематическое исследование магнитно-структурных корреляций только для соединений такого структурного типа позволит получить ряд молекулярных ферромагнетиков с разнообразными магнитными характеристиками (критические температуры, величины спонтанной намагниченности, коэрцитивные поля).

Как и для оксалатных молекулярных ферромагнетиков,^{125, 263} для гетероспиновых слоистых полимеров обнаружены^{261, 262} зависимости критической температуры от природы некоординированных анионов (ClO_4^- , BF_4^-), вариация которых служит дополнительным средством воздействия на магнитные параметры твердой фазы. Кроме того, при понижении температуры межслоевые расстояния в имидазольном комплексе $[\text{Mn}_2(\text{NITIm})_3]\text{ClO}_4$ увеличиваются, что способствует понижению критической температуры этого комплекса по сравнению с бензимидазольным комплексом $[\text{Mn}_2(\text{NITBzIm})_3]\text{ClO}_4$.

VI. К вопросу об органических ферромагнетиках

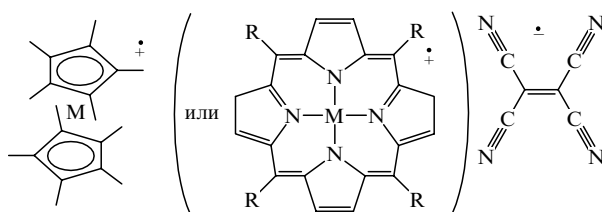
Общую проблему создания молекулярных ферромагнетиков 15–20 лет назад интенсивно «питали» теоретические разработки^{264–269} и экспериментальные попытки^{270–275} получения так называемых высокотемпературных чисто органических ферромагнетиков, т.е. соединений, в твердой фазе которых полностью отсутствуют металлосодержащие компоненты. Экспериментальные данные по синтезу чисто органических ферромагнетиков во многом не подтвердились и были подвергнуты критике.^{276–281} В обзоре¹, где обобщены и подробно проанализированы результаты исследований по органическим ферромагнетикам, отмечалось, что одна из наиболее сложных проблем создания таких соединений заключается в том, что в твердой фазе органических парамагнетиков межмолекулярные обменные взаимодействия достаточно слабы из-за больших расстояний между парамагнитными центрами. Действительно, в известных к настоящему времени чисто органических ферромагнетиках, например





температуры Кюри не превышают 1–2 K (см.^{282–303}), и, пожалуй, единственным исключением является значение 16.1 K, зарегистрированное для аддукта фуллерепа C_{60} с тетраакс(диметиламино)этиленом (TDAE) состава $C_{60}(TDAE)_{0.86}$ (см.³⁰⁴). Правда, природа ферромагнетизма $C_{60}(TDAE)_{0.86}$ осталась невыясненной, хотя сомнений в отсутствии в аддукте ферромагнитных примесей не было.

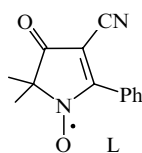
Авторы исследований^{3–6, 305–316} разработали синтез и изучили серию молекулярных металлоорганических ферромагнетиков на основе солей сэндвичевых катион-радикалов типа декаметилферриция с анион-радикалами таких π -акцепторов, как тетрацианоэтилен или тетрацианохинодидиметан.



В твердой фазе этих соединений реализуется молекулярная упаковка с чередующимися парамагнитными донорами и акцепторами (... $D^{+\bullet}A^{-\bullet}$... $D^{+\bullet}A^{-\bullet}$...). Причины возникновения в них объемного магнитного упорядочения стали предметом интенсивных теоретических исследований.^{1, 6, 317–319} Соединения имеют критические температуры 2.3–8.8 K и устойчивы лишь в инертной атмосфере.

Аналогичная серия донорно-акцепторных систем, способных к магнитному упорядочению при 3–13 K, была получена на основе производных порфириновых либо фталоцианиновых макроциклических комплексов с органическими анион-радикалами.^{320–325} По температуре объемного магнитного упорядочения из этих объектов резко выделяются соединения металлов с анион-радикалом тетрацианоэтилена (TCNE) состава $M(TCNE)_2(CH_2Cl_2)_y$ ($M = Mn^{II}$ ($T_c = 75$ K), Fe^{II} ($T_c = 75$ K))^{326, 327} и особенно соединение ванадия $V(TCNE)_x(CH_2Cl_2)_y$, где $x \approx 2$ и $y \sim 0.5$, которое ведет себя как ферромагнетик вплоть до температуры термического разложения (> 350 K).^{6, 328, 329} Оно крайне неустойчиво при контакте с воздухом, поэтому исследовать его структуру не удалось.

Тем не менее принципиально важно, что фаза, насыщенная органическим компонентом и содержащая сольватные молекулы хлористого метилена (тетрагидрофурана или ацетонитрила),³²⁹ способна к магнитному упорядочению при высоких температурах. Это означает, что нет принципиального запрета на получение чисто органических ферромагнетиков с высокими критическими температурами, в которых обменные взаимодействия между парамагнитными центрами достаточно велики. Недавно при исследовании первого стабильного винилнитроксила (L)



нам удалось обнаружить,³³⁰ что в твердой фазе этого соединения формируются антиферромагнитные обменные цепочки с энергией обмена $J/k \approx 100$ K. Столь большая энергия антиферромагнитного обмена приводит к тому, что

даже при комнатной температуре магнитный момент радикала L не достигает теоретического значения ($1.73 \mu_B$) и составляет $1.49 \mu_B$, т.е. высокие энергии обменных взаимодействий могут реализовываться и в соединениях с молекулярной структурой. Правда, как уже отмечалось, в твердой фазе L взаимная ориентация магнитных орбиталей такова, что обменные взаимодействия между парамагнитными центрами носят антиферромагнитный характер, и при понижении температуры магнитный момент стремится к нулю. Однако известны примеры органических радикалов, в твердых фазах которых межмолекулярные обменные взаимодействия имеют ферромагнитный характер^{297, 298, 331–333} и даже формируются ферромагнитные цепочки.³³⁴ Кроме того, антиферромагнитный обмен не является непреодолимым препятствием для реализации кооперативного упорядочения, поскольку, используя гетероспиновые би- или полирадикалы³³⁵ или сокристаллизуя моно- и би- или полирадикалы,²⁶⁷ можно получить ферримагнетик.²⁶⁷ Не исключено, что будет синтезирован и чисто органический ферромагнетик, возможно даже обладающий молекулярной структурой, с достаточно высокой критической температурой (превышающей температуру кипения жидкого гелия).

VII. Заключение

В обзоре рассмотрены основные классы химических соединений, для которых определены основные способы конструирования высокоразмерных многоспиновых систем, проявляющих тенденцию к кооперативному магнитному упорядочению. Разработка любого способа конструирования молекулярных ферромагнетиков, несомненно, трудоемкий и длительный процесс. Около десяти лет тому назад первые подходы к дизайну различных классов молекулярных ферромагнетиков только определялись. К настоящему времени накоплен большой и ценный экспериментальный материал: на молекулярных ферромагнетиках уже достигнуты критические температуры выше комнатной (315–330 K),^{336, 337} синтезированы соединения, природе которых присущи аномально высокие коэрцитивные поля,^{180, 181} ряд соединений получен в виде устойчивых в обычных условиях монокристаллов.^{8, 247} Обсуждаются перспективы практического использования молекулярных ферромагнетиков в различных электронных и магнитных устройствах, а также для записи информации, магнитной визуализации и защиты от низкочастотных магнитных полей.^{3, 6, 24} На XXXIII Международной конференции по координационной химии было продемонстрировано оригинальное фотомагнитное устройство с цианидным молекулярным ферромагнетиком в качестве рабочего элемента.³⁵

Перспективы развития области молекулярных ферромагнетиков трудно предсказать. Однако несомненно, что такие соединения будут востребованы, так как представляют собой легкие, прозрачные, как правило, диэлектрические материалы, получаемые в мягких условиях, со специфическими качествами, зачастую не присущими классическим магнитным материалам.³³⁸

Мы не останавливались на деталях анализа магнитных свойств молекулярных ферромагнетиков, поскольку в исчерпывающем объеме это сделано в монографиях,^{13, 339–342} а подробное рассмотрение разнообразия магнитных свойств молекулярных ферромагнетиков составило бы самостоятельный предмет отдельного обзора. Отметим лишь, что часто при анализе экспериментальных температурных зависимостей $\chi(T)$ или $\mu(T)$ сложных многоспиновых систем с различными каналами обменных взаимодействий авторы вводят в спин-гамильтониан большое число обменных параметров (J_1, J_2, J_3 и т.д.). При таком подходе следует учитывать, что введение дополнительных параметров облегчает описание экспериментальных кривых, однако погрешности модели в определении параметров могут настолько возрасти (на порядки), что эти

дополнительные параметры окажутся полностью неопределенными.³⁴³ Достоверность же извлекаемых из эксперимента обменных параметров крайне важна для последующего квантовохимического анализа механизмов обменных взаимодействий между парамагнитными центрами.

Литература

1. А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **59**, 529 (1990)
2. A.L.Buchachenko. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **176**, 307 (1989)
3. J.S.Miller. *Adv. Mater.*, **6**, 322 (1994)
4. J.S.Miller, A.J.Epstein, W.M.Reiff. *Science*, **240**, 40 (1988)
5. J.S.Miller, A.J.Epstein, W.M.Reiff. *Acc. Chem. Res.*, **21**, 114 (1988)
6. J.S.Miller, A.J.Epstein. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 385 (1994)
7. A.Caneschi, D.Gatteschi, R.Sessoli, P.Rey. *Acc. Chem. Res.*, **22**, 392 (1989)
8. A.Caneschi, D.Gatteschi, P.Rey. *Progr. Inorg. Chem.*, **39**, 331 (1991)
9. *Perspectives in Coordination Chemistry*. (Eds A.F.Williams, C.Floriani, A.E.Merbach). VCH, Weinheim, 1992
10. A.Bencini, D.Gatteschi. *EPR of Exchange Coupled Systems*. Springer-Verlag, Berlin, 1990
11. L.B.Volodarsky, V.A.Reznikov, V.I.Ovcharenko. *Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1994
12. H.Iwamura, K.Inoue, T.Hayamizu. *Pure Appl. Chem.*, **68**, 243 (1996)
13. O.Kahn. *Molecular Magnetism*. VCH, New York, 1993
14. В.В.Павлищук. *Теорет. и эксперим. химия*, **33**, 341 (1997)
15. *The Vth International Conference on Molecule-Based Magnets. (Abstracts of Reports)*. Osaka, 1996
16. *The Vth International Conference on Molecule-Based Magnets. (Abstracts of Reports)*. Seignosse, 1998
17. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Proceedings of the Symposium on the Chemistry and Physics of Molecular Based Magnetic Materials)*, **232–233** (1992)
18. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Proceedings of the 5th International Conference on Molecule-Based Magnets)*, **305–306** (1997)
19. *Synth. Met.*, **85**, (1997)
20. *The XXXIIIth International Conference on Coordination Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Florence, 1998
21. R.M.Bozorth, H.J.Williams, D.E.Walsh. *Phys. Rev.*, **103**, 572 (1956)
22. A.N.Holden, B.T.Matthias, P.W.Anderson, H.W.Lewis. *Phys. Rev.*, **102**, 1463 (1956)
23. V.Gadet, T.Mallah, I.Castro, M.Verdaguer. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9213 (1992)
24. M.Verdaguer, T.Mallah, S.Ferlay, V.Gadet, C.Helary, C.Auberger, R.Ouahés, J.Vaissermann, P.Veillet. In *Current Trends in Coordination Chemistry*. (Eds G.Ondrejovich, A.Sirota). Slovak Technical University Press, Smolenice, 1995. P. 291
25. T.Mallah, S.Thiébaud, M.Verdaguer, P.Veillet. *Science*, **262**, 1554 (1993)
26. M.Verdaguer. *Science*, **272**, 698 (1996)
27. S.Ferlay, T.Mallah, R.Ouahés, P.Veillet, M.Verdaguer. *Nature (London)*, **378**, 701 (1995)
28. O.Kahn. *Nature (London)*, **378**, 667 (1995)
29. T.Mallah, C.Auberger, M.Verdaguer, P.Veillet. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 61 (1995)
30. W.R.Entley, G.S.Girolami. *Science*, **268**, 397 (1995)
31. W.R.Entley, G.S.Girolami. *Inorg. Chem.*, **33**, 5165 (1994)
32. H.J.Buser, D.Schwarzenbach, W.Petter, A.Ludi. *Inorg. Chem.*, **16**, 2704 (1977)
33. K.R.Dunbar, R.A.Heintz. *Progr. Inorg. Chem.*, **45**, 283 (1997)
34. F.Herren, P.Fischer, A.Ludi, W.Hälg. *Inorg. Chem.*, **19**, 956 (1980)
35. M.Verdaguer, A.Bleuzen, V.Marvaud, M.Seuleiman, J.Vaissermann, C.Desplanches, A.Scuiller, R.Garde, G.Gelly, C.Lomenech, I.Rosenman, P.Veillet. In *The XXXIIIth International Conference on Coordination Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Florence, 1998. P. 133
36. A.P.Ginsberg. *Inorg. Chim. Acta Rev.*, **5**, 45 (1971)
37. Y.Pei, Y.Journaux, O.Kahn. *Inorg. Chem.*, **28**, 100 (1989)
38. S.Ohkoshi, O.Sato, T.Iyoda, A.Fujishima, K.Hashimoto. *Inorg. Chem.*, **36**, 268 (1997)
39. S.Ohkoshi, T.Iyoda, A.Fujishima, K.Hashimoto. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **56**, 11642 (1997)
40. O.Sato, T.Iyoda, A.Fujishima, K.Hashimoto. *Science*, **271**, 49 (1996)
41. O.Sato, T.Iyoda, A.Fujishima, K.Hashimoto. *Science*, **272**, 704 (1996)
42. S.Ohkoshi, S.Yorozu, O.Sato, T.Iyoda, A.Fujishima, K.Hashimoto. *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 1040 (1997)
43. S.Ohkoshi, A.Fujishima, K.Hashimoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5349 (1998)
44. W.-D.Griebler, D.Babel. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **37**, 832 (1982)
45. D.Babel. *Comments Inorg. Chem.*, **5**, 285 (1986)
46. R.Klenze, B.Kanellakopulos, G.Trageser, H.H.Eysel. *J. Chem. Phys.*, **72**, 5819 (1980)
47. L.Néel. *Ann. Phys.*, **3**, 137 (1948)
48. J.Larionova, J.Sanchiz, S.Gohlen, L.Ouahab, O.Kahn. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 953 (1998)
49. W.E.Buschmann, A.M.Arif, J.S.Miller. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 781 (1998)
50. J.L.Manson, W.E.Buschmann, J.S.Miller. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 783 (1998)
51. J.Larionova, R.Clérac, O.Kahn, S.Gohlen, L.Ouahab. In *The Vth International Conference on Molecule-Based Magnets. (Abstracts of Reports)*. Seignosse, 1998. C. 237
52. R.Garde, C.Desplanches, A.Bleuzen, M.Verdaguer, P.Veillet. In *The Vth International Conference on Molecule-Based Magnets. (Abstracts of Reports)*. Seignosse, 1998. C. 249
53. N.Fukita, M.Ohba, H.Okawa, K.Matsuda, H.Iwamura. *Inorg. Chem.*, **37**, 842 (1998)
54. H.Miyasaka, H.Okawa, A.Miyazaki, T.Enoki. *Inorg. Chem.*, **37**, 4878 (1998)
55. H.Miyasaka, N.Matsumoto, N.Re, E.Gallo, C.Floriani. *Inorg. Chem.*, **36**, 670 (1997)
56. S.Ferlay, T.Mallah, J.Vaissermann, F.Bartolomé, P.Veillet, M.Verdaguer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2481 (1996)
57. M.Ohba, N.Maruono, H.Okawa, T.Enoki, J.-M.Latour. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 11566 (1994)
58. M.Ohba, H.Okawa, T.Ito, A.Ohto. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1545 (1995)
59. M.Ohba, N.Usuki, N.Fukita, H.Okawa. *Inorg. Chem.*, **37**, 3349 (1998)
60. M.Ohba, H.Okawa, N.Fukita, Y.Hashimoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1011 (1997)
61. M.S.Fallah, E.Rentschler, A.Caneschi, R.Sessoli, D.Gatteschi. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1947 (1996)
62. E.Colacio, J.M.Dominguez-Vera, M.Ghazi, R.Kivekäs, M.Klinga, J.M.Moreno. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1071 (1998)
63. H.Miyasaka, N.Matsumoto, H.Okawa, N.Re, E.Gallo, C.Floriani. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1446 (1995)
64. H.Miyasaka, N.Matsumoto, H.Okawa, N.Re, E.Gallo, C.Floriani. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 981 (1996)
65. N.Re, E.Gallo, C.Floriani, H.Miyasaka, N.Matsumoto. *Inorg. Chem.*, **35**, 6004 (1996)
66. H.Miyasaka, H.Ieda, N.Matsumoto, N.Re, R.Crescenzi, C.Floriani. *Inorg. Chem.*, **37**, 255 (1998)
67. N.Re, E.Gallo, C.Floriani, H.Miyasaka, N.Matsumoto. *Inorg. Chem.*, **35**, 5964 (1996)
68. K.van Langenberg, S.R.Batten, K.J.Berry, D.C.R.Hockless, B.Moubaraki, K.S.Murray. *Inorg. Chem.*, **36**, 5006 (1997)
69. F.A.Cotton, T.R.Felthouse. *Inorg. Chem.*, **21**, 2667 (1982)
70. D.Luneau, P.Rey, J.Laugier, E.Belorzky, A.Cogne. *Inorg. Chem.*, **31**, 3578 (1992)
71. M.Dickman, R.J.Doedens. *Inorg. Chem.*, **22**, 1591 (1983)
72. V.I.Ovcharenko, K.E.Vostrikova, A.V.Podoplelov, R.Z.Sagdeev, G.V.Romanenko, V.N.Ikorski. *Polyhedron*, **13**, 2781 (1994)
73. Y.Pei, O.Kahn, K.Nakatani, E.Codjovi, C.Mathoniere, J.Sletten. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6558 (1991)
74. О.А.Богданова, Е.И.Жиляева, Р.Н.Любовская, Н.С.Ованесян, С.И.Пирумова, О.С.Рощупкина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2327 (1996)
75. R.Sessoli, D.Gatteschi, A.Caneschi, M.A.Novak. *Nature (London)*, **365**, 141 (1993)
76. G.L.Abbati, A.Cornia, A.C.Fabretti, A.Caneschi, D.Gatteschi. *Inorg. Chem.*, **37**, 3759 (1998)

77. D.Gatteschi. *Adv. Mater.*, **6**, 635 (1994)
78. M.Hennion, L.Pardi, L.Mirebeau, E.Suard, R.Sessoli, D.Gatteschi. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **56**, 8819 (1997)
79. K.R.Reddy, M.V.Rajasekharan, S.Padhye, F.Dahan, J.-P.Tuchagues. *Inorg. Chem.*, **33**, 428 (1994)
80. S.M.J.Aubin, Z.Sun, I.A.Guzej, A.L.Rheingold, G.Christou, D.N.Hendrickson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2239 (1997)
81. H.J.Eppley, H.L.Tsai, N.deVries, K.Folting, G.Christou, D.N.Hendrickson. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 301 (1995)
82. Z.Sun, D.Ruiz, E.Rumberger, C.D. Incarvito, K.Folting, A.L.Rheingold, G.Christou, D.N.Hendrickson. *Inorg. Chem.*, **37**, 4758 (1998)
83. D.Ruiz, Z.Sun, B.Albela, K.Folting, J.Ribas, G.Christou, D.N.Hendrickson. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 300 (1998)
84. J.Tejada, J.Maciejewski, R.Ziolo. *J. Appl. Phys.*, **79**, 6031 (1996)
85. D.A.Garanin, E.M.Chudnovsky. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **56**, 11102 (1997)
86. F.Luis, J.Bartolome, J.F.Fernandez. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **57**, 505 (1998)
87. K.Takeda, K.Awaga. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **56**, 14560 (1997)
88. A.M.Gomes, M.A.Novak, R.Sessoli, A.Caneschi, D.Gatteschi. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **57**, 5021 (1998)
89. S.Ferlay, T.Mallah, R.Ouahes, P.Veillet, M.Verdauger. *Inorg. Chem.*, **38**, 229 (1999)
90. M.Trollsås, J.L.Hedrick. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4644 (1998)
91. K.Fegy, K.E.Vostrikova, D.Luneau, P.Rey. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **305**, 69 (1997)
92. B.F.Hoskins, R.Robson. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1546 (1990)
93. L.R.MacGillivray, S.Subramanian, M.J.Zaworotko. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1325 (1994)
94. B.F.Abrahams, M.J.Hardie, B.F.Hoskins, R.Robson, E.E.Sutherland. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1049 (1994)
95. T.Soma, H.Yuge, T.Iwamoto. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1665 (1994)
96. J.Lu, W.T.A.Harrison, A.J.Jacobson. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2557 (1995)
97. S.Subramanian, M.J.Zaworotko. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2127 (1995)
98. L.Carlucci, G.Ciani, D.M.Proserpio, A.Sironi. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1895 (1995)
99. P.Schwarz, E.Siebel, R.D.Fisher, D.C.Apperley, N.A.Devis, R.K.Harris. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1197 (1995)
100. B.F.Hoskins, R.Robson, N.V.Y.Scarlett. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2025 (1994)
101. Z.J.Zhong, N.Matsumoto, H.Okawa, S.Kida. *Chem. Lett.*, 87 (1990)
102. H.Tamaki, Z.J.Zhong, N.Matsumoto, S.Kida, M.Koikawa, N.Achiva, Y.Hashimoto, H.Okawa. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6974 (1992)
103. H.Okawa, N.Matsumoto, H.Tamaki, M.Ohba. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **233**, 257 (1993)
104. O.Kahn, J.Galy, Y.Journaux, J.Jaud, I.Morgenstern Badarau. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2165 (1982)
105. Y.Journaux, O.Kahn, J.Zarembowitch, J.Galy, J.Jaud. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7585 (1983)
106. N.Matsumoto, K.Inoue, H.Okawa, S.Kida. *Chem. Lett.*, 1251 (1989)
107. Z.J.Zhong, N.Matsumoto, H.Okawa, S.Kida. *Inorg. Chem.*, **30**, 436 (1991)
108. G.P.Gupta, G.Lang, C.A.Koch, B.Wang, W.R.Scheidt, C.A.Reed. *Inorg. Chem.*, **29**, 4234 (1990)
109. Л.О.Атовмян, Г.В.Шилов, Р.Н.Любовская, Е.И.Жиляева, Н.С.Ованесян, Ю.Г.Морозов, С.И.Пирумова, И.Г.Гусаковская. *Письма в ЖЭТФ*, **58**, 818 (1993)
110. N.S.Ovanesyan, G.V.Shilov, L.O.Atovmyan, R.N.Lyubovskaya, A.A.Pyalling. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **273**, 175 (1995)
111. S.Decurtins, H.W.Schmalle, P.Schneuwly, H.R.Oswald. *Inorg. Chem.*, **32**, 1888 (1993)
112. S.Decurtins, H.W.Schmalle, H.R.Oswald, A.Linden, J.Ensling, P.Gütlich, A.Hauser. *Inorg. Chim. Acta*, **216**, 65 (1994)
113. R.P.Farrell, T.W.Hambley, P.A.Lay. *Inorg. Chem.*, **34**, 757 (1995)
114. R.Pellaux, H.W.Schmalle, R.Huber, P.Fischer, T.Hauss, B.Ouladdiaf, S.Decurtins. *Inorg. Chem.*, **32**, 2301 (1997)
115. H.Tamaki, M.Mitsumi, K.Nakamura, N.Matsumoto, S.Kida, H.Okawa, S.Iijima. *Chem. Lett.*, 1975 (1992)
116. C.J.Nuttall, C.Bellitto, P.Day. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1513 (1995)
117. S.Decurtins, H.W.Schmalle, R.Pellaux, P.Fischer, A.Hauser. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **305**, 227 (1997)
118. S.Decurtins, H.W.Schmalle, P.Schneuwly, J.Ensling, P.Gütlich. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9521 (1994)
119. S.Decurtins, M.Gross, H.W.Schmalle, S.Ferlay. *Inorg. Chem.*, **37**, 2443 (1998)
120. S.Decurtins, H.W.Schmalle, R.Pellaux, P.Schneuwly, A.Hauser. *Inorg. Chem.*, **35**, 1451 (1996)
121. Л.О.Атовмян, Г.В.Шилов, Р.Н.Любовская, Е.И.Жиляева, Н.С.Ованесян, О.А.Богданова, С.И.Пирумова. *Координационная химия*, **23**, 683 (1997)
122. M.Hernandez-Molina, F.Lloret, C.Ruiz-Perez, M.Julve. *Inorg. Chem.*, **37**, 4131 (1998)
123. W.M.Reiff, J.Kreis, L.Meda, R.U.Kirss. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **273**, 181 (1995)
124. C.Mathonière, S.G.Carling, D.Yusheng, P.Day. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1551 (1994)
125. C.Mathonière, C.J.Nuttall, S.G.Carling, P.Day. *Inorg. Chem.*, **35**, 1201 (1996)
126. S.G.Carling, C.Mathonière, P.Day, K.M.A.Malik, S.J.Coles, M.B.Hursthouse. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1839 (1996)
127. J.Larionova, B.Mombelli, J.Sanchiz, O.Kahn. *Inorg. Chem.*, **37**, 679 (1998)
128. P.Day. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **305**, 533 (1997)
129. A.Gleizes, M.Verdaguer. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7373 (1981)
130. A.Gleizes, M.Verdaguer. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3727 (1984)
131. S.J.Rettig, A.Storr, D.A.Summers, R.C.Thompson, J.Trotter. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8675 (1997)
132. M.A.M.Lorente, J.-P.Tuchagues, V.Pétrouléas, J.-M.Savariault, R.Poinsot, M.Drillon. *Inorg. Chem.*, **30**, 3587 (1991)
133. M.A.Martinez-Lorente, F.Dahan, Y.Sanakis, V.Petrouleas, A.Bousseksou, J.-P.Tuchagues. *Inorg. Chem.*, **34**, 5346 (1995)
134. R.Vicente, A.Escuer, X.Solans, M.Font-Bardía. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1835 (1996)
135. G.De Munno, R.Ruiz, F.Lloret, J.Faus, R.Sessoli, M.Julve. *Inorg. Chem.*, **34**, 408 (1995)
136. G.De Munno, M.Julve, F.Nicoló, F.Lloret, J.Faus, R.Ruiz, E.Sinn. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 613 (1993)
137. F.D.Rochon, R.Melanson, M.Andruh. *Inorg. Chem.*, **35**, 6086 (1996)
138. G.De Munno, T.Perio, G.Viau, M.Julve, F.Lloret, Y.Journaux, E.Rivière. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2587 (1996)
139. G.De Munno, M.Julve, G.Viau, F.Lloret, J.Faus, D.Viterbo. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1807 (1996)
140. R.Cortés, L.Lezama, J.L.Pizarro, M.I.Arriortua, T.Rojo. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1810 (1996)
141. M.Julve, M.Verdaguer, A.Gleizes, M.Philoché-Levisalles, O.Kahn. *Inorg. Chem.*, **23**, 3808 (1984)
142. M.Julve, M.Verdaguer, G.De Munno, J.A.Real, G.Bruno. *Inorg. Chem.*, **32**, 795 (1993)
143. A.Escuer, R.Vicente, J.Ribas, M.S.El-Fallah, X.Solans, M.Font-Bardía. *Inorg. Chem.*, **33**, 1842 (1994)
144. P.Chaudhuri, T.Weyhermüller, E.Bill, K.Wieghardt. *Inorg. Chim. Acta*, **252**, 195 (1996)
145. J.Ribas, M.Monfort, C.Diaz, C.Bastos, X.Solans. *Inorg. Chem.*, **33**, 484 (1994)
146. E.Ruiz, J.Cano, S.Alvarez, P.Aleman. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11122 (1998)
147. F.Wagner, M.T.Mocella, M.J.D'Aniello Jr., A.H.-J.Wang, E.K.Barefield. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2625 (1974)
148. C.G.Pierpont, D.N.Hendrickson, D.M.Duggan, F.Wagner, E.K.Barefield. *Inorg. Chem.*, **14**, 604 (1975)
149. P.Chaudhuri, M.Guttman, D.Ventur, K.Wieghardt, B.Nuber, J.Weiss. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1678 (1985)
150. J.Ribas, M.Monfort, C.Diaz, C.Bastos, X.Solans. *Inorg. Chem.*, **32**, 3557 (1993)
151. M.I.Arriortua, A.R.Cortes, L.Lezama, T.Rojo, X.Solans, M.Font-Bardía. *Inorg. Chim. Acta*, **174**, 263 (1990)
152. R.Vicente, A.Escuer, J.Ribas, M.S.El Fallah, X.Solans, M.Font-Bardía. *Inorg. Chem.*, **32**, 1920 (1993)

153. J.Ribas, M.Monfort, R.Costa, X.Solans. *Inorg. Chem.*, **32**, 695 (1993)
154. A.Escuer, R.Vicente, J.Ribas, M.S.El Fallah, X.Solans. *Inorg. Chem.*, **32**, 1033 (1993)
155. R.Vicente, A.Escuer, J.Ribas, X.Solans. *Inorg. Chem.*, **31**, 1726 (1992)
156. L.K.Thompson, S.S.Tandon, M.E.Manuel. *Inorg. Chem.*, **34**, 2356 (1995)
157. K.R.Reddy, M.V.Rajasekharan, J.-P.Tuchagues. *Inorg. Chem.*, **37**, 5978 (1998)
158. S.Sikorav, I.Bkouche-Waksman, O.Kahn. *Inorg. Chem.*, **23**, 490 (1984)
159. R.Cortés, J.I.Ruiz de Larramendi, L.Lezama, T.Rojo, K.Urtiaga, M.I.Arriortua. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2723 (1992)
160. A.Escuer, R.Vicente, J.Ribas, X.Solans. *Inorg. Chem.*, **34**, 1793 (1995)
161. M.G.B.Drew, C.J.Harding, J.Nelson. *Inorg. Chim. Acta*, **246**, 73 (1996)
162. R.Cortés, J.L.Pizarro, L.Lezama, M.I.Arriortua, T.Rojo. *Inorg. Chem.*, **33**, 2697 (1994)
163. M.Monfort, J.Ribas, X.Solans. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 350 (1993)
164. J.Ribas, M.Monfort, X.Solans, M.Drillon. *Inorg. Chem.*, **33**, 742 (1994)
165. I.Dzyaloshinsky. *J. Phys. Chem. Solids*, **4**, 241 (1958)
166. I.F.Silvera, J.H.M.Thorneley, M.Tinkman. *Phys. Rev. A, Gen. Phys., Ser. 3*, **136**, 695 (1964)
167. F.Keffer. *Phys. Rev.*, **126**, 896 (1962)
168. Е.А.Туров. *Физические свойства магнитноупорядоченных кристаллов*. Изд-во АН СССР, Москва, 1963
169. T.Moriya. *Phys. Rev.*, **117**, 635 (1960)
170. A.Escuer, R.Vicente, M.A.S.Goher, F.A.Mautner. *Inorg. Chem.*, **34**, 5707 (1995)
171. A.Escuer, R.Vicente, M.A.S.Goher, F.A.Mautner. *Inorg. Chem.*, **35**, 6386 (1996)
172. A.Escuer, R.Vicente, M.A.S.Goher, F.A.Mautner. *Inorg. Chem.*, **36**, 3440 (1997)
173. S.R.Batten, P.Jensen, B.Moubaraki, K.S.Murray, R.Robson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 439 (1998)
174. K.S.Murray, K.van Langenberg, B.Moubaraki, K.J.Berry, P.Jensen, D.J.Price, S.R.Batten, R.Robson, D.C.R.Hockless. In *XXXIIIth International Conference on Coordination Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Florence, 1998. P. 389
175. K.S.Murray, B.Moubaraki, P.Jensen, D.J.Price, S.R.Batten, R.Robson. In *The VIth International Conference on Molecule-Based Magnets. (Abstracts of Reports)*. Seignosse, 1998. P. 87
176. C.R.Kmety, J.L.Manson, Q.Huang, J.W.Lynn, R.W.Erwin, J.S.Miller, A.J.Epstein. In *The VIth International Conference on Molecule-Based Magnets. (Abstracts of Reports)*. Seignosse, 1998. P. 88
177. J.L.Manson, D.W.Lee, A.L.Rheingold, J.S.Miller. *Inorg. Chem.*, **37**, 5966 (1998)
178. J.L.Manson, C.R.Kmety, Q.-Z.Huang, J.W.Lynn, G.M.Bendele, S.Pagola, P.W.Stephens, L.M.Liable-Sands, A.L.Rheingold, A.J.Epstein, J.S.Miller. *Chem. Mater.*, **10**, 2552 (1988)
179. C.J.Kepert, M.Kurmoo. In *The VIth International Conference on Molecule-Based Magnets. (Abstracts of Reports)*. Seignosse, 1998. P. 214
180. Y.Iwasa, M.Kurmoo. In *The VIth International Conference on Molecule-Based Magnets. (Abstracts of Reports)*. Seignosse, 1998. P. 212
181. M.Kurmoo, J.P.Kapler, W.Gränge. In *The VIth International Conference on Molecule-Based Magnets. (Abstracts of Reports)*. Seignosse, 1998. P. 213
182. M.Kurmoo. In *The VIth International Conference on Molecule-Based Magnets. (Abstracts of Reports)*. Seignosse, 1998. P. 60
183. M.Malinowska, C.Meny, P.Panissod, M.Kurmoo. In *The VIth International Conference on Molecule-Based Magnets. (Abstracts of Reports)*. Seignosse, 1998. P. 215
184. T.Jestädt, M.Kurmoo, S.J.Blundell, B.W.Lovett, F.L.Pratt, R.I.Bewley, K.H.Chow, W.Hayes. In *The VIth International Conference on Molecule-Based Magnets. (Abstracts of Reports)*. Seignosse, 1998. P. 216
185. Y.Pei, M.Verdaguer, O.Kahn, J.Sletten, J.-P.Renard. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7428 (1986)
186. Y.Pei, M.Verdaguer, O.Kahn, J.Sletten, J.-P.Renard. *Inorg. Chem.*, **26**, 138 (1987)
187. O.Kahn, Y.Pei, M.Verdaguer, J.P.Renard, J.Sletten. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 782 (1988)
188. F.Lloret, K.Nakatani, Y.Journaux, O.Kahn, Y.Pei, J.P.Renard. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 642 (1988)
189. K.Nakatani, J.Y.Carriat, Y.Journaux, O.Kahn, F.Lloret, J.P.Renard, Y.Pei, J.Sletten, M.Verdaguer. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5739 (1989)
190. H.O.Stumpf, Y.Pei, O.Kahn, J.Sletten, J.P.Renard. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6738 (1993)
191. H.O.Stumpf, Y.Pei, L.Ouahab, F.Le Berre, E.Codjovi, O.Kahn. *Inorg. Chem.*, **32**, 5687 (1993)
192. F.Lloret, M.Julve, R.Ruiz, Y.Journaux, K.Nakatani, O.Kahn, J.Sletten. *Inorg. Chem.*, **32**, 27 (1993)
193. O.Kahn, H.Stumpf, Y.Pei, J.Sletten. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **233**, 231 (1993)
194. V.Baron, B.Gillon, O.Kahn, C.Mathonière, M.Bonnet, J.X.Boucherle. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **233**, 247 (1993)
195. M.Fettouhi, L.Ouahab, A.Boukhari, O.Cador, C.Mathonière, O.Kahn. *Inorg. Chem.*, **35**, 4932 (1996)
196. H.O.Stumpf, L.Ouahab, Y.Pei, D.Grandjean, O.Kahn. *Science*, **261**, 447 (1993)
197. H.O.Stumpf, L.Ouahab, Y.Pei, P.Bergerat, O.Kahn. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3866 (1994)
198. M.G.F.Vaz, H.O.Stumpf, L.Ouahab, O.Cador, C.Mathonière, O.Kahn. In *The VIth International Conference on Molecule-Based Magnets. (Abstracts of Reports)*. Seignosse, 1998. P. 180
199. A.Caneschi, D.Gatteschi, J.Laugier, P.Rey, R.Sessoli, C.Zanchini. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2795 (1988)
200. P.Rey, J.Laugier, A.Caneschi, D.Gatteschi. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **176**, 337 (1989)
201. C.Benelli, A.Caneschi, D.Gatteschi, M.C.Melandri, P.Rey. *Inorg. Chim. Acta*, **172**, 137 (1990)
202. A.Caneschi, D.Gatteschi, M.C.Melandri, P.Rey, R.Sessoli. *Inorg. Chem.*, **29**, 4228 (1990)
203. C.Benelli, A.Caneschi, D.Gatteschi, L.Pardi, P.Rey. *Inorg. Chem.*, **29**, 4223 (1990)
204. D.Luneau, P.Rey, J.Laugier, P.Fries, A.Caneschi, D.Gatteschi, R.Sessoli. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1245 (1991)
205. A.Caneschi, D.Gatteschi, R.Sessoli, P.Rey. *Inorg. Chim. Acta*, **184**, 67 (1991)
206. C.Benelli, A.Caneschi, D.Gatteschi, L.Pardi. *Inorg. Chem.*, **31**, 741 (1992)
207. A.Caneschi, D.Gatteschi, R.Sessoli. *Inorg. Chem.*, **32**, 4612 (1993)
208. A.Caneschi, P.Chiesi, L.David, F.Ferraro, D.Gatteschi, R.Sessoli. *Inorg. Chem.*, **32**, 1445 (1993)
209. A.Caneschi, L.David, F.Ferraro, D.Gatteschi, A.C.Fabretti. *Inorg. Chim. Acta*, **217**, 7 (1994)
210. F.L.de Panthou, D.Luneau, R.Musin, L.Öhrström, A.Grand, P.Turek, P.Rey. *Inorg. Chem.*, **35**, 3484 (1996)
211. N.C.Schiødt, F.F.Biani, A.Caneschi, D.Gatteschi. *Inorg. Chim. Acta*, **248**, 139 (1996)
212. G.Görlitz, T.Hayamizu, T.Itoh, K.Matsuda, H.Iwamura. *Inorg. Chem.*, **37**, 2083 (1998)
213. M.Tanaka, K.Matsuda, T.Itoh, H.Iwamura. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 810 (1998)
214. F.L.de Panthou, E.Belorizky, R.Calemczuk, D.Luneau, C.Marcenat, E.Ressouche, P.Turek, P.Rey. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11247 (1995)
215. В.И.Овчаренко, А.Б.Гельман, В.Н.Икорский. *Журн. структ. химии*, **30** (5), 142 (1989)
216. Н.В.Первухина, Н.В.Подберезская, В.И.Овчаренко, С.В.Ларионов. *Журн. структ. химии*, **32** (1), 123 (1991)
217. А.В.Бурдуков, В.И.Овчаренко, В.Н.Икорский, Н.В.Первухина, Н.В.Подберезская, И.А.Григор'ев, С.В.Ларионов, Л.В.Володарский. *Inorg. Chem.*, **30**, 972 (1991)
218. В.И.Овчаренко, В.Н.Икорский, К.Э.Вострикова, А.Б.Бурдуков, Г.В.Романенко, Н.В.Первухина, Н.В.Подберезская. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 100 (1990)

219. А.Б.Бурдуков, В.И.Овчаренко, Н.В.Первухина, В.Н.Икорский, Н.В.Подберезская. *Журн. неорг. химии*, **36**, 2058 (1991)
220. V.I.Ovcharenko, V.N.Ikorskii, G.V.Romanenko, V.A.Reznikov, L.B.Volodarskii. *Inorg. Chim. Acta*, **187**, 67 (1991)
221. А.Б.Бурдуков, В.И.Овчаренко, Н.В.Первухина, В.Н.Икорский, L.Greci, P.Carloni, E.Damiani, P.Stipa, V.A.Reznikov. *Polyhedron*, **12**, 1705 (1993)
222. V.I.Ovcharenko, G.V.Romanenko, V.N.Ikorskii, R.N.Musin, R.Z.Sagdeev. *Inorg. Chem.*, **33**, 3370 (1994)
223. А.Б.Бурдуков, В.И.Овчаренко, R.Z.Sagdeev, A.V.Podoplelov, N.V.Pervukhina, V.N.Ikorskii, I.A.Kirilyuk, I.A.Grigor'ev. *Polyhedron*, **14**, 501 (1995)
224. V.Ovcharenko, A.Burdukov, R.Musin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **273**, 89 (1995)
225. А.Б.Бурдуков, В.И.Овчаренко, R.Z.Sagdeev, N.V.Pervukhina, V.N.Ikorskii, I.A.Kirilyuk, I.A.Grigor'ev. *Polyhedron*, **15**, 4211 (1996)
226. V.Ovcharenko, I.Korobkov, S.Fokin, A.Burdukov, G.Romanenko, V.Ikorskii, N.Pervukhina, D.Mazhukin, V.Reznikov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **305**, 311 (1997)
227. V.I.Ovcharenko, S.V.Fokin, V.A.Reznikov, V.N.Ikorskii, G.V.Romanenko, R.Z.Sagdeev. *Inorg. Chem.*, **37**, 2104 (1998)
228. K. Inoue, H.Iwamura. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 927 (1995)
229. K. Inoue, T.Hayamizu, H.Iwamura. *Chem. Lett.*, 745 (1995)
230. K. Inoue, H.Iwamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3173 (1994)
231. Y.Ishimaru, M.Kitano, H.Kumada, N.Koga, H.Iwamura. *Inorg. Chem.*, **37**, 2273 (1998)
232. A.Caneschi, D.Gatteschi, P.Rey, R.Sessoli. *Inorg. Chem.*, **27**, 1756 (1988)
233. A.Caneschi, D.Gatteschi, J.P.Renard, P.Rey, R.Sessoli. *Inorg. Chem.*, **28**, 1976 (1989)
234. A.Caneschi, D.Gatteschi, J.P.Renard, P.Rey, R.Sessoli. *Inorg. Chem.*, **28**, 3314 (1989)
235. A.Caneschi, D.Gatteschi, R.Sessoli, P.Rey. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **176**, 329 (1989)
236. K. Inoue, H.Iwamura. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2273 (1994)
237. K. Inoue, H.Iwamura. *Synth. Met.*, **71**, 1793 (1995)
238. K. Inoue, T.Hayamizu, H.Iwamura, D.Hashizumi, Y.Ohashi. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1803 (1996)
239. K. Inoue, T.Hayamizu, H.Iwamura. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **273**, 67 (1995)
240. K. Inoue, H.Iwamura. *Adv. Mater.*, **8**(1), 73 (1996)
241. В.И.Овчаренко, В.Н.Икорский, Н.В.Подберезская, Н.В.Первухина, С.В.Ларионов. *Журн. неорг. химии*, **32**, 1403 (1987)
242. A.Caneschi, D.Gatteschi, R.Sessoli, S.K.Hoffman, J.Laugier, P.Rey. *Inorg. Chem.*, **27**, 2390 (1988)
243. В.Н.Икорский, В.И.Овчаренко. *Журн. неорг. химии*, **35**, 2093 (1990)
244. В.Н.Икорский, В.И.Овчаренко, К.Э.Вострикова, Н.В.Первухина, Н.В.Подберезская. *Журн. неорг. химии*, **37**, 1177 (1992)
245. Y.G.Shvedenkov, V.N.Ikorskii, G.V.Romanenko, V.I.Ovcharenko, E.Y.Fursova. In *The VIth International Conference on Molecule-Based Magnets. (Abstracts of Reports)*. Seignosse, 1998. P. 158
246. A.Caneschi, D.Gatteschi, J.P.Renard, P.Rey, R.Sessoli. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 785 (1989)
247. V.N.Ikorskii, V.I.Ovcharenko, Y.G.Shvedenkov, G.V.Romanenko, S.V.Fokin, R.Z.Sagdeev. *Inorg. Chem.*, **37**, 4360 (1998)
248. В.И.Овчаренко, К.Э.Вострикова, В.Н.Икорский, Г.В.Романенко, Н.В.Подберезская, С.В.Ларионов, Р.З.Сагдеев. *Синтез, структура и магнитные свойства низкотемпературных ферромагнетиков на основе комплексов Ni(II) и Co(II) с имидазолиновым нитроксильным радикалом. Препринт 89-2. ИХХ СО АН СССР, ИХКГ СО АН СССР, Новосибирск, 1989*
249. Г.В.Романенко, В.Н.Икорский, С.В.Фокин, В.И.Овчаренко. *Журн. структ. химии*, **38**, 930 (1997)
250. В.И.Овчаренко, К.Э.Вострикова, Г.В.Романенко, В.Н.Икорский, Н.В.Подберезская, С.В.Ларионов. *Докл. АН СССР*, **306**, 115 (1989)
251. В.И.Овчаренко, К.Э.Вострикова, В.Н.Икорский, С.В.Ларионов, Р.З.Сагдеев. *Докл. АН СССР*, **306**, 660 (1989)
252. В.Н.Икорский, Г.В.Романенко, М.К.Сыгурова, В.И.Овчаренко, Ф.Л.Понту, П.Рэ, В.А.Резников, А.В.Подоплелов, Р.З.Сагдеев. *Журн. структ. химии*, **35** (4), 76 (1994)
253. V.I.Ovcharenko, V.N.Ikorskii, G.V.Romanenko, R.Z.Sagdeev, F.L.de Panthou, P.Rey. *Synth. Met.*, **85**, 1639 (1997)
254. В.И.Овчаренко, С.В.Ларионов, В.К.Мохосоева, Л.Б.Володарский. *Журн. неорг. химии*, **28**, 151 (1983)
255. Н.В.Первухина, В.Н.Икорский, В.И.Овчаренко, Н.В.Подберезская, П.С.Никитин, А.Б.Гельман, С.В.Ларионов, В.В.Бакакин. *Журн. структ. химии*, **27** (4), 61 (1986)
256. E.Ressouche, J.-X.Boucherle, B.Gillon, P.Rey, J.Schweizer. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3610 (1993)
257. E.Ressouche, A.Zheludev, J.X.Boucherle, B.Gillon, P.Rey, J.Schweizer. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **232**, 13 (1993)
258. M.Bonnet, J.Laugier, V.I.Ovcharenko, Y.Pontillon, E.Ressouche, P.Rey, P.Schleger, J.Schweizer. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **305**, 401 (1997)
259. I.Ovcharenko, A.Grand, N.Sanz, V.Ovcharenko, Y.Pontillon, E.Ressouche, P.Rey, J.Schweizer. In *The VIth International Conference on Molecule-Based Magnets. (Abstracts of Reports)*. Seignosse, 1998. P. 178
260. К.Э.Вострикова, В.И.Овчаренко, Г.В.Романенко, В.Н.Икорский, Н.В.Подберезская, В.А.Резников, Л.Б.Володарский. *Журн. неорг. химии*, **37**, 1755 (1992)
261. K.Fegy, N.Sanz, D.Luneau, E.Belorizky, P.Rey. *Inorg. Chem.*, **37**, 4518 (1998)
262. K.Fegy, D.Luneau, T.Ohm, C.Paulsen, P.Rey. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 1270 (1998)
263. P.Day. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 701 (1997)
264. А.А.Овчинников. *Докл. АН СССР*, **236**, 928 (1977)
265. А.А.Овчинников. *Theor. Chim. Acta*, **47**, 297 (1978)
266. А.Л.Бучаченко. *Хим. физика*, **3**, 3 (1984)
267. А.Л.Бучаченко. *Докл. АН СССР*, **244**, 1146 (1979)
268. R.Breslow. *Pure Appl. Chem.*, **54**, 927 (1982)
269. T.J.LePage, R.Breslow. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6412 (1987)
270. Ю.В.Коршак, А.А.Овчинников, А.М.Шапиро, Т.В.Медведева, В.Н.Спектор. *Письма в ЖЭТФ*, **43**, 309 (1986)
271. Y.V.Korshak, T.V.Medvedeva, A.A.Ovchinnikov, V.N.Spector. *Nature (London)*, **326**, 370 (1987)
272. Y.Cao, P.Wang, Z.Hu, S.Li, L.Zhang, J.Zhao. *Synth. Met.*, **27**, B625 (1988)
273. J.B.Torrance, S.Oostra, A.Nazzari. *Synth. Met.*, **19**, 709 (1987)
274. А.А.Овчинников, У.Абдурахманов, А.А.Кузнецов, М.А.Магруппов, В.Н.Спектор. *Докл. АН СССР*, **302**, 885 (1988)
275. S.Galaj, A.Le Méhauté, F.Tsobnang, D.Cotteville, A.Léaustic, R.Clément, V.Cagan, M.Guyot, J.C.Fayet, B.Villeret, L.Noirez, A.Périchaud. *J. Magn. Magn. Mater.*, **140–144**, 1445 (1995)
276. А.Л.Бучаченко, Р.П.Шиббаева, Л.П.Розенберг, А.А.Дадали. *Хим. физика*, **6**, 773 (1987)
277. J.S.Miller, D.T.Glatzhofer, J.C.Calabrese, A.J.Epstein. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 322 (1988)
278. D.W.Wiley, J.C.Calabrese, J.S.Miller. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1523 (1989)
279. R.Laversanne, A.Chakraborty, D.T.Glatzhofer, A.J.Epstein, J.S.Miller. *Synth. Met.*, B353 (1988)
280. J.S.Miller, D.T.Glatzhofer, R.Laversanne, T.B.Brill, M.D.Timken, C.J.O'Connor, J.H.Zhang, J.C.Calabrese, A.J.Epstein, S.Chittipeddi, P.Vaca. *Chem. Mater.*, **2**, 60 (1990)
281. Т.А.Александрова, А.М.Вассерман, А.Ю.Дьяконов, А.М.Шапиро, А.Л.Бучаченко. *Докл. АН СССР*, **302**, 1399 (1988)
282. M.Tamura, Y.Nakazawa, D.Shioimi, K.Nozaawa, Y.Hosokoshi, M.Ishikawa, M.Takahashi, M.Kinoshita. *Chem. Phys. Lett.*, **186**, 401 (1991)
283. Y.Nakazawa, M.Tamura, N.Shirakawa, D.Shioimi, M.Takahashi, M.Kinoshita, M.Ishikawa. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **46**, 8906 (1992)
284. R.Chiarelli, M.A.Novak, A.Rassat, J.L.Tholence. *Nature (London)*, **363**, 147 (1993)
285. P.Day. *Nature (London)*, **363**, 113 (1993)
286. A.Rajca. *Chem. Rev.*, **94**, 871 (1994)
287. T.Nogami, K.Tomioka, T.Ishida, H.Yoshikawa, M.Yasui, F.Iwasaki, H.Iwamura, N.Takeda, M.Ishikawa. *Chem. Lett.*, 29 (1994)

288. T.Ishida, H.Tsuboi, T.Nogami, H.Yoshikawa, M.Yasui, F.Iwasaki, H.Iwamura, N.Takeda, M.Ishikawa. *Chem. Lett.*, 919 (1994)
289. Y.Hosokoshi, M.Tamura, H.Sawa, R.Kato, M.Kinoshita. *J. Mater. Chem.*, **5**, 41 (1995)
290. K.Takeda, K.Konishi, M.Hitaka, T.Kawae, T.Tamura, M.Kinoshita. *J. Magn. Magn. Mater.*, **140–144**, 1451 (1995)
291. K.Mukai, K.Konishi, K.Nedachi, K.Takeda. *J. Magn. Magn. Mater.*, **140–144**, 1449 (1995)
292. M.Kinoshita, P.Turek, M.Tamura, K.Nozaawa, D.Shiomi, Y.Nakazawa, M.Ishikawa, M.Takahashi, K.Awaga, T. Inabe, Y.Maruyama. *Chem. Lett.*, 1225 (1991)
293. E.Hernández, M.Mas, E.Molins, C.Rovira, J.Veciana. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 882 (1993)
294. Y.Hosokoshi, M.Tamura, D.Shiomi, N.Iwasawa, K.Nozaawa, M.Kinoshita, H.A.Katori, T.Goto. *Physica B*, **201**, 497 (1994)
295. M.Kinoshita. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **232**, 1 (1993)
296. T.C.Kobayashi, M.Takiguchi, C.U.Hong, K.Amaya, A.Kajiwa, A.Harada, M.Kamachi. *J. Magn. Magn. Mater.*, **140–144**, 1447 (1995)
297. F.M.Romero, R.Ziessel, M.Drillon, J.L.Tholence, C.Paulsen, N.Kyritsakas, J.Fisher. *Adv. Mater.*, **8**, 826 (1996)
298. Y.Pei, O.Kahn, M.A.Aebersold, L.Ouahab, F.Le Berre, L.Pardi, J.L.Tholence. *Adv. Mater.*, **6**, 681 (1994)
299. J.Cirujeda, E.Hernández-Gasio, C.Rovira, J.L.Stranger, P.Turek, J.Veciana. *J. Mater. Chem.*, **5**, 243 (1995)
300. A.Zheludev, R.Chiarelli, B.Delley, B.Gillon, A.Rassat, E.Ressouche, J.Schweizer. *J. Magn. Magn. Mater.*, **140–144**, 1439 (1995)
301. A.Zheludev, E.Ressouche, J.Schweizer, P.Turek, M.Wan, H.Wang. *J. Magn. Magn. Mater.*, **140–144**, 1441 (1995)
302. J.Cirujeda, M.Mas, E.Molins, F.L.de Panthou, J.Laugier, J.G.Park, C.Paulsen, P.Rey, C.Rovira, J.Veciana. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 709 (1995)
303. D.Shiomi, M.Tamura, H.A.Katori, T.Goto, A.Hayashi, Y.Ueda, H.Sawa, R.Kato, M.Kinoshita. *J. Mater. Chem.*, **4**, 915 (1994)
304. P.-M.Allemand, K.C.Khemani, A.Koch, F.Wudl, K.Holzer, S.Donovan, G.Grüner, J.D.Thompson. *Science*, **253**, 301 (1991)
305. J.S.Miller, J.C.Calabrese, H.Rommelmann, S.R.Chittipeddi, J.H.Zhang, W.M.Reiff, A.J.Epstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 769 (1987)
306. J.S.Miller, A.J.Epstein. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **233**, 133 (1993)
307. J.S.Miller, J.C.Calabrese, R.L.Harlow, D.A.Dixon, J.H.Zhang, W.M.Reiff, S.Chittipeddi, M.A.Selover, A.J.Epstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5496 (1990)
308. J.S.Miller, J.H.Zhang, W.M.Reiff. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4584 (1987)
309. J.S.Miller, D.T.Glatzhofer, D.M.O'Hare, W.M.Reiff, A.Chakraborty, A.J.Epstein. *Inorg. Chem.*, **28**, 2930 (1989)
310. J.S.Miller, J.C.Calabrese, A.J.Epstein. *Inorg. Chem.*, **28**, 4230 (1989)
311. J.S.Miller, D.M.O'Hare, A.Chakraborty, A.J.Epstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7853 (1989)
312. J.S.Miller, A.J.Epstein. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **176**, 347 (1989)
313. J.S.Miller, J.C.Calabrese, A.J.Epstein, R.W.Bigelow, J.H.Zhang, W.M.Reiff. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1026 (1986)
314. J.S.Miller. *Adv. Mater.*, **2**, 98 (1990)
315. W.E.Broderick, J.A.Thompson, E.P.Day, B.M.Hoffman. *Science*, **249**, 401 (1990)
316. D.M.Eichhorn, D.C.Skee, W.E.Broderick, B.M.Hoffman. *Inorg. Chem.*, **32**, 491 (1993)
317. C.Kollmar, O.Kahn. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7987 (1991)
318. C.Kollmar, M.Couty, O.Kahn. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7994 (1991)
319. C.Kollmar, O.Kahn. *J. Chem. Phys.*, **98**, 453 (1993)
320. J.S.Miller, J.C.Calabrese, R.S.McLean, A.J.Epstein. *Adv. Mater.*, **4**, 498 (1992)
321. E.J.Brandon, K.-I.Sugiura, A.M.Arif, L.Liable-Sands, A.L.Rheingold, J.S.Miller. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **305**, 269 (1997)
322. E.J.Brandon, D.K.Rittenberg, A.M.Arif, J.S.Miller. *Inorg. Chem.*, **37**, 3376 (1998)
323. E.J.Brandon, R.D.Rogers, B.M.Burkhart, J.S.Miller. *Chem. Eur. J.*, **4**, 1938 (1998)
324. S.P.Sellers, B.J.Korte, J.P.Fitzgerald, W.M.Reiff, G.T.Yee. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4662 (1998)
325. H.Winter, E.Dormann, R.Gompper, R.Janner, S.Kothrade, B.Wagner, H.Naarmann. *J. Magn. Magn. Mater.*, **140–144**, 1443 (1995)
326. A.J.Epstein, C.M.Wynn, C.R.Kmety, A.Y.Mishurov, J.Zhang, J.S.Miller. In *The VIth International Conference on Molecule-Based Magnets. (Abstracts of Reports)*. Seignosse, 1998. P. 89
327. J.Zhang, J.Ensling, V.Ksenofontov, P.Güttlich, A.J.Epstein, J.S.Miller. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**, 657 (1998)
328. J.M.Manriquez, G.T.Yee, R.S.McLean, A.J.Epstein, J.S.Miller. *Science*, **252**, 1415 (1991)
329. A.J.Epstein, J.S.Miller. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **233**, 171 (1993)
330. V.A.Reznikov, I.V.Ovcharenko, N.V.Pervukhina, V.N.Ikorskii, A.Grand, V.I.Ovcharenko. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 539 (1999)
331. J.Cirujeda, L.E.Ochando, J.M.Amigó, C.Rovira, J.Rius, J.Veciana. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 55 (1995)
332. R.Chiarelli, S.Gambarelli, A.Rassat. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **306**, 257 (1997)
333. T.Akita, K.Kobayashi. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **305**, 455 (1997)
334. A.Lang, Y.Pei, L.Ouahab, O.Kahn. *Adv. Mater.*, **8**, 60 (1996)
335. P.M.Lahti, B.Esat, R.Walton. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 5122 (1998)
336. G.S.Girolami, W.R.Entley, C.R.Treadway, S.M.Holmes. In *The VIth International Conference on Molecule-Based Magnets. (Abstracts of Reports)*. Seignosse, 1998. P. 63
337. E.Dujardin, S.Ferlay, X.Phan, C.Desplanches, C.Cartier dit Moulin, P.Saintavit, F.Baudelet, E.Dartyge, P.Veillet, M.Verdaguer. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11347 (1998)
338. А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **68**, 99 (1999)
339. Р.Карлин. *Магнетохимия*. Мир, Москва, 1989
340. В.Т.Калинников, Ю.В.Ракитин. *Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости*. Наука, Москва, 1980
341. Ю.В.Ракитин, В.Т.Калинников. *Современная магнетохимия*. Наука, Санкт-Петербург, 1994
342. A.A.Ovchinnikov, V.N.Spector. In *The World Polymer Encyclopedia*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1996
343. И.В.Овчаренко, Ю.Г.Шведенков, Р.Н.Мусин, В.Н.Икорский. *Журн. структ. химии*, **40** (1), 36 (1999)

MOLECULAR FERROMAGNETS

V.I.Ovcharenko, R.Z.Sagdeev

International Tomography Centre, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
3a, Ul. Institutskaya, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)233–1399

The current state, achievements, problems and prospects of the design of molecular ferromagnets, a rapidly developing area of supramolecular chemistry, are considered.

Bibliography — 343 references.

Received 2nd February 1999