

От радикала Гомберга к органическому магниту

Н.М.Шишлов

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, просп. Октября, 71, факс (3472)35–6066

Рассмотрены синтез и свойства би- и полирадикалов триарилметильного типа, в том числе перхлорированных. Описаны достижения в создании магнитных кластеров и органических магнитов на основе радикала Гомберга. Приведены сведения о соединениях смешанной валентности, содержащих в качестве электроактивных групп радикалы и карбанионы триарилметильного типа. Библиография — 117 ссылок.

Оглавление

I. Введение	956
II. Обменное взаимодействие в би- и полирадикалах	956
III. Мезоскопические и одномолекулярные магниты. Спиновые кластеры	957
IV. Би- и полирадикалы триарилметильного типа	959
V. Заключение	977

I. Введение

Магнетизм как универсальное явление природы интенсивно изучается фундаментальной наукой. В то же время магнитные явления широко используются в технике. Традиционные магнитные материалы (ферро-, ферри- и антиферромагнетики) включают атомы или ионы металлов с частично заполненными d- и f-оболочками и представляют собой металлы, металлические сплавы и керамики. И в фундаментальном, и в прикладном аспектах интерес ученых вызывает создание органического магнита — ансамбля органических молекул или макромолекул, содержащих только легкие (неметаллические) элементы (C, O, N, S и т.д.), который обладает спиновой упорядоченностью, т.е. ферро- или ферримagnetизмом. Различные подходы к созданию органических магнитов и достижения в этой области обобщены в обзорах^{1–6}.

В настоящем обзоре рассмотрены основные методы синтеза и свойства би- и полирадикалов, а также органических магнитов на основе первого экспериментально зафиксированного (Гомберг, 1900 г.) трифенилметильного радикала (ТФМР). Химические и спектральные свойства радикала Гомберга и других радикалов триарилметильного типа (ТАМТ) описаны, например, в книгах^{7,8}. Область исследований, связанная с молекулярным магнетизмом, настолько бурно развивается в последнее время, что трудно охватить ее целиком в одном обзоре, поэтому необходимы работы, посвященные отдельным типам радикалов. Например, в последнем обзоре Бланделла и Пратта⁶ по органическим

молекулярным магнитам из 373 ссылок только две относятся к полимерным полирадикалам. Несколько больше сведений по этим объектам собрано в работе⁴. Имеется также ряд обзоров Райцы,^{3,9–13} активно работающего в области синтеза полирадикалов ТАМТ; особенно следует отметить недавний обзор¹³.

Проблему создания органических магнитов можно разделить на молекулярный и супрамолекулярный аспекты. В молекулярном аспекте ясно, что строительными блоками для органических магнетиков должны быть органические парамагнитные соединения с неспаренными электронами — стабильные радикалы и карбены.

В настоящее время известно огромное число парамагнитных органических частиц, и главной проблемой остается обеспечение ферромагнитного упорядочения спинов в кристалле или в аморфном теле, т.е. супрамолекулярный аспект. Дело в том, что, как пишет Догерти,² «...природа предпочитает антиферромагнитное связывание двух слабо взаимодействующих электронов». Однако в последнее время было обнаружено несколько экспериментальных проявлений ферро- и ферримagnetизма в кристаллах малых радикалов или органических солей с переносом заряда.^{1–6} Два механизма Мак Коннела, показывающих принципиальную возможность межмолекулярного ферромагнитного упорядочения органических парамагнитных молекул (радикалов и карбенов) через пространство, подробно рассмотрены в обзорах^{1,4}, там же приведены ссылки на оригинальные работы.

II. Обменное взаимодействие в би- и полирадикалах

Другой подход к созданию органических магнитов (альтернативный пространственному упорядочению малых радикалов) связан с синтезом полирадикалов, в которых внутримолекулярное магнитное упорядочение неспаренных электронов осуществляется через химические связи. Подразумевается, что парные обменные взаимодействия между

Н.М.Шишлов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИОХ УНЦ РАН. Телефон: (3472)35–6119, e-mail: shishlov@anrb.ru

Область научных интересов: полимеры, химические превращения макромолекул, химические реакции с переносом электронов, радиационная химия, спектроскопия ЭПР.

Дата поступления 27 декабря 2005 г.

неспаренными электронами передаются по системе сопряженных π -связей полимера. Поскольку в некоторых сопряженных бирадикалах (включая стабильные при обычных условиях) обнаружено³ очень сильное ферромагнитное связывание, данный подход внушает надежду на получение органических магнитов с температурой Кюри, равной или выше комнатной.

При описании би- и полирадикалов широко используют^{2,3} понятия «ферромагнитно связывающая ячейка» (FCU) и «антиферромагнитно связывающая ячейка» (ACU) (иногда говорят о соответствующих мостиках). Простейшим π -сопряженным углеводородным бирадикалом является три-метилметан (ТММ) (структура **CU-1** на рис. 1). В этом бирадикале два метильных радикала присоединены к одному концу молекулы этилена (1,1-связывание), и p -орбитали неспаренных электронов сопряжены с π -системой этилена. При этом взаимодействие электронов ферромагнитно, и ТММ имеет основное триплетное состояние (Т) с полным спином $S = 1$. В данном случае этилен выступает как FCU. Но для структуры **CU-2** на рис. 1, в которой радикальные центры присоединены к разным концам молекулы этилена (1,2-связывание), основным состоянием является синглетное (S , $S = 0$), и в данном случае двойная связь является антиферромагнитно связывающей ячейкой. Обменное взаимодействие неспаренных электронов через бензольное кольцо также зависит от взаимного расположения радикальных центров. 1,3-Связывание (*мета*-связывание) обычно ведет к триплетному основному состоянию молекулы и ферромагнитной связи электронов (структура **CU-3** на рис. 1), в то время как 1,4(*пара*)- и 1,2(*орто*)-связывание радикальных центров ведет к синглетному основному состоянию и, соответственно, антиферромагнитной связи неспаренных электронов (структуры **CU-4** и **CU-5** на рис. 1).

Следует подчеркнуть, что характер связи через фениленовые ячейки, как и эффект сопряжения, сильно зависит от взаимного расположения орбиталей неспаренных электронов и плоскости бензольного кольца. Различные конформационные искажения структуры могут приводить к уменьшению обменного взаимодействия и даже к перемене его знака, т.е. *мета*-фениленовая ячейка может стать антиферромагнитно связывающей, а *пара*-фениленовая — ферромагнитно связывающей и т.д. В работе¹⁴ рассчитана зависимость энергии синглет-триплетного расщепления, а

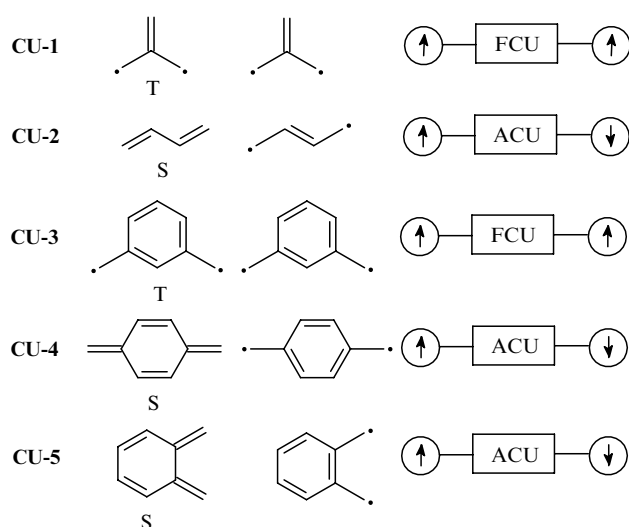
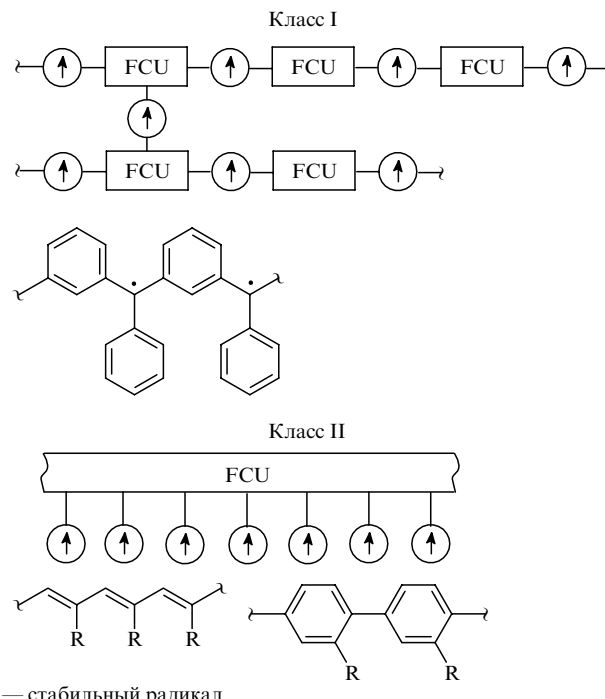


Рис. 1. Структура (топология) сопряженных бирадикалов и спиновое взаимодействие в них (см. текст).



R — стабильный радикал.

Рис. 2. Два класса полирадикалов.

значит, и величины обменного интеграла от угла поворота p -орбиталей неспаренных электронов относительно плоскости бензольного кольца для ячеек **CU-3**–**CU-5** и приведены ссылки на экспериментально доказанные случаи обращения знака обменного связывания из-за стерических искажений структуры ячейки. Некоторые примеры такого рода рассмотрены ниже.

«Магнитный» полимер должен представлять собой в общем случае макромолекулу с большим числом (10^3 – 10^4 или более) взаимодействующих между собой через связывающие ячейки радикалов, т.е. полирадикал. Причем разработаны два предельных подхода для связывания радикалов внутри сопряженного полимера: в полирадикалах класса I радикалы чередуются со связывающими ячейками, а в полирадикалах класса II радикалы присоединены к сопряженной основной цепи полимера (рис. 2). Идея использования основной сопряженной цепи полимера в качестве общей ферромагнитно связывающей ячейки была впервые предложена Овчинниковым с соавт.,¹⁵ а позже развита Нишидой с соавт.¹⁶

Для оценки прогресса в создании магнитных полимеров можно использовать среднюю величину полного спина S в основном состоянии макромолекулы (для n ферромагнитно связанных спинов, равных $1/2$, $S = n/2$).

III. Мезоскопические и одномолекулярные магниты. Спиновые кластеры

С одной стороны, усилия исследователей направлены на получение максимально больших (в идеале макроскопических, например в виде сеток) магнитных молекул. Но с другой стороны, необходимо иметь в виду, что для конденсированной фазы кроме трех основных видов магнитного упорядочения (ферро-, антиферро- и ферримагнетизма) различают еще по крайней мере девять типов (метамagnetизм, «зародышевый» ферромагнетизм, суперпарамагнетизм, сперомагнетизм, асперомагнетизм, гелимагнетизм, спиновое стекло, микромагнетизм, сперимагнетизм).¹⁷ Эти

виды магнитного порядка, видимо, могут проявляться и в органических магнетиках, и надо, во-первых, быть готовыми к встрече с ними, а во-вторых, целенаправленно получать вещества с этими видами упорядочения. В частности, в последнее время активно развивается новое научное направление, тесно связанное с суперпарамагнетизмом, — магнитная мезоскопика,^{18,19} которая изучает малые магнитные частицы размером $\sim 1\text{--}100$ нм и с числом атомов $\sim 10\text{--}10\,000$. Такие мезоскопические магниты (или наномангниты) представляют несомненный фундаментальный интерес для изучения перехода от магнетизма индивидуальных атомов к коллективному магнетизму (ферро, ферри и т.д.) аморфных и кристаллических макротел. С технологической точки зрения использование мезоскопических магнитов перспективно для увеличения плотности магнитной записи информации.

Кратко остановимся на магнитных свойствах мезоскопических магнитов, которые представляют собой достаточно малые однодоменные частицы и часто ведут себя как суперпарамагнетики.^{3,18,19} В малых однодоменных частицах происходит блокирование намагниченности вдоль оси легкого намагничивания — возникает энергетический барьер (E_A) для поворота вектора намагниченности, обусловленный энергией анизотропии. Типов магнитной анизотропии довольно много,²⁰ но наиболее часто встречаются кристаллографическая анизотропия, порождаемая в основном спин-орбитальной связью, и анизотропия формы, микроскопической причиной которой является дальнедействующая диполь-дипольная связь между элементарными носителями магнитного момента.²⁰

На рис. 3 показана зависимость энергии (E) однодоменной частицы от угла (θ) между вектором намагниченности (M) и осью легкого намагничивания в отсутствие магнитного поля и при его включении. Поле ориентировано против оси z , которая направлена вверх. Переход магнитной частицы из метастабильного состояния (левый минимум на рис. 1, b , $\theta = 0$) в равновесное состояние ($\theta = \pi$) требует преодоления энергетического барьера, высота которого уменьшается с ростом поля до нуля при критическом значении $H_c = 2E_A/M$. В этот момент частица перемагничивается — вектор намагниченности ориентируется вдоль внешнего поля. Этот процесс называют переключением, а поле H_c — полем переключения. Такая бистабильность малых магнитных частиц может использоваться для записи информации. Переходу через барьер помогают тепловые флуктуации намагниченности, которые, в частности, являются мешающим фактором при хранении информации. Благодаря тепловым флуктуациям намагниченность материала из малых магнитных частиц уменьшается со временем, причем скорость релаксации уменьшается с понижением температуры по закону Аррениуса

$$\tau^{-1} = f_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right),$$

где τ — характерное время релаксации, f_0 — предэкспоненциальный множитель, равный для типичных магнитных частиц $\sim 10^{-9}\text{--}10^{-10}$ с⁻¹, k_B — постоянная Больцмана, T — температура.

Примечательно, что вектор намагниченности может туннелировать из одного минимума в другой в результате квантовой флуктуации, как это показано штриховой стрелкой на рис. 3. Такие туннельные переходы действительно были обнаружены экспериментально, причем наиболее отчетливо они наблюдаются для ряда высокоспиновых магнитных кластеров, о которых сказано далее. Этот квантовый эффект называется макроскопическим квантовым туннелированием (МКТ) или квантовым туннелированием намагниченности (КТН), и его открытие считается одним из самых значительных достижений в физике в конце XX в. Одним из

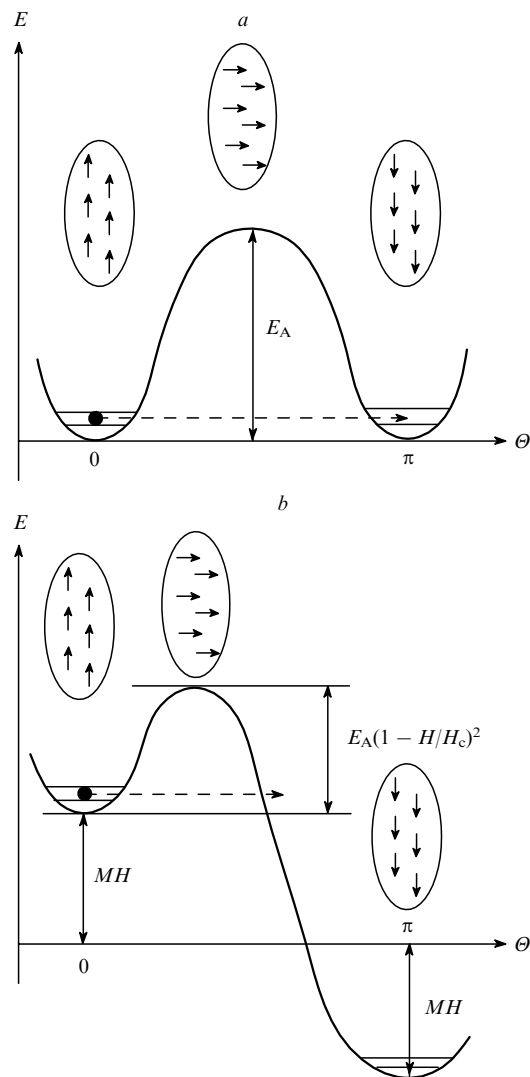


Рис. 3. Энергетический барьер для перемагничивания однодоменной частицы вытянутой формы: a — в отсутствие внешнего магнитного поля; b — во внешнем магнитном поле H .

проявлений МКТ является нарушение закона Аррениуса при низких температурах ($T \rightarrow 0$), а именно выход скорости релаксации на постоянную величину.

В 1993 г. Райца понял возможность и важность изучения магнетизма высокоспиновых органических молекул в мезоскопическом масштабе.⁹ Он отметил, что в углерод-центрированных радикалах и карбенах спин-орбитальное взаимодействие пренебрежимо мало, как это следует из малого отклонения g -фактора этих частиц от g -фактора свободного электрона. Поэтому для них должна быть важна анизотропия формы, для регулирования которой методы органического синтеза открывают обширные возможности. Для частицы с объемом V , намагниченностью I_s и фактором формы N , который связан с размагничивающим фактором ($0 \leq N \leq 2\pi$, $N = 0$ для сферы, $N = 2\pi$ для бесконечного стержня), величина энергетического барьера (в кельвинах) в случае когерентного вращения намагниченности описывается формулой

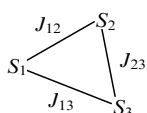
$$E_A = \frac{0.5NI_s^2V}{k_B}. \quad (1)$$

Оценка по этой формуле для триарилметильных полирадикалов со средневытянутой пространственной формой (например, продолговатый эллипсоид вращения с $a:b \approx 2$, $N \approx 3$) показывает, что необходимо около 200 ферромагнитно связанных спинов (соответственно, $S \approx 100$) для обеспечения барьера около 2 К.^{21,22}

К наномангнитам, в принципе, можно подойти двумя путями: «сверху» — измельчая, например, магнитные макротела, и «снизу» — синтезируя достаточно большие магнитные кластеры. Магнитный, обменный или спиновый кластер — это совокупность нескольких (двух или более) спиновых центров, связанных химическими и обменными взаимодействиями. Наиболее известны и исследованы кластеры, где в качестве спиновых центров выступают магнитные ионы переходных металлов (Fe, Mn, Cr и др.). Парамагнитные кластеры являются весьма удобными модельными системами, в которых все основные физические взаимодействия, формирующие свойства магнитных материалов, в том числе и обменные, проявляются на ограниченном числе атомов (ионов) и, значит, легче поддаются анализу. Магнитные кластеры, примыкая к мезоскопическим магнитам, также представляют собой звено, соединяющее микроскопический и макроскопический магнетизм. Имеется обширная литература, посвященная описанию различных аспектов физики и химии неорганических обменных кластеров; все необходимые ссылки можно найти в книгах^{23–25}. Традиционную теоретическую основу для описания магнитных и спектроскопических свойств обменных кластеров представляет модель Гейзенберга – Дирака – Ван Флека, часто называемая для краткости моделью Гейзенберга. В этой модели обменные взаимодействия для многоядерных кластеров описываются гамильтонианом

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j,$$

где J_{ij} — обменный параметр, положительное значение которого соответствует ферромагнитной связи спинов, а отрицательное — антиферромагнитной; $\hat{S}_i$ и $\hat{S}_j$ — операторы взаимодействующих спинов.



Например, для трехъядерного кластера спинов S_1 , S_2 , и S_3 гейзенберговский гамильтониан в общем случае имеет вид

$$\hat{H} = -2J_{12}\hat{S}_1\hat{S}_2 - 2J_{23}\hat{S}_2\hat{S}_3 - 2J_{13}\hat{S}_1\hat{S}_3.$$

Знание структуры или симметрии многоядерного кластера позволяет уменьшить число независимых обменных параметров в гамильтониане, что существенно облегчает его решение. Соответствующий гамильтониан может быть записан из простых соображений практически для любой системы обменно-связанных спинов (парамагнитных ионов, радикалов и т.д.).²³ Следующий этап — расчет энергий спиновых уровней и вывод теоретического уравнения для магнитной восприимчивости достаточно простых кластеров — также не вызывает особых затруднений. Ограничения, присущие модели Гейзенберга, подробно рассмотрены в книгах^{23,24}.

Развитие исследований в области обменных кластеров привело к созданию одномолекулярных ансамблей парамагнитных ионов — «одномолекулярных магнитов» (ОММ). В 1980 г. Лис²⁶ сообщил о синтезе, структуре и некоторых магнитных свойствах имеющей нанометровые размеры молекулы $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, которую обычно сокращенно обозначают Mn_{12} . Каждая молекула

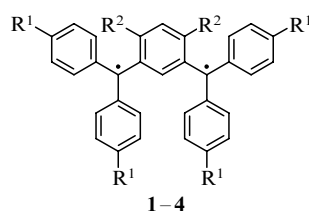
содержит группировку из 12 ионов марганца: четырех Mn^{4+} со спинами $S_1 = 3/2$, объединенных во внутренний тетраэдр, и восьми Mn^{3+} со спинами $S_2 = 2$, расположенных снаружи тетраэдра. Антиферромагнитные взаимодействия ионов марганца разной степени окисления через ионы кислорода приводят к образованию ферримагнитной структуры с полным спином молекулы $S = 10$ ($8 \times 4/2 - 4 \times 3/2 = 10$). В 1993 г. для Mn_{12} был обнаружен²⁷ значительный барьер магнитной анизотропии ($E_A = 60$ К) для обращения вектора намагниченности, что проявлялось в виде магнитного гистерезисного цикла при температурах ниже 4 К. Поскольку такое гистерезисное поведение подобных молекул аналогично поведению малых однодоменных магнитных частиц, для них было предложено название «одномолекулярные магниты» (видимо, не совсем корректное, как отмечено в работе²⁸). Для этого и других подобных молекулярных кластеров наиболее четко проявляется упомянутое выше макроскопическое квантовое туннелирование, так как их химический синтез обеспечивает создание ансамблей полностью идентичных и одинаково ориентированных ОММ.^{6,28}

Успехи, достигнутые в получении мезоскопических магнитов, магнитных кластеров и ОММ, основанных на ионах переходных металлов, позволяют поставить вопрос о получении подобных объектов из органических радикалов, тем более что синтез полирадикалов, имеющих нанометровые размеры, — задача вполне реальная.

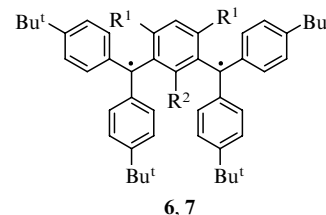
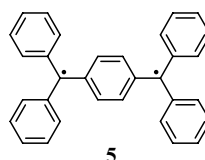
IV. Би- и полирадикалы триарилметильного типа

1. Биарадикалы

Естественно сначала обратиться к биарадикалам, полученным из радикала Гомберга, где магнитные взаимодействия неспаренных электронов проявляются наиболее явным образом. Достижения в области синтеза триарилметильных биарадикалов и их свойства обсуждались в ряде обзоров и монографий (см., например,^{3,29,30}). В табл. 1 приведены свойства углеводородных биарадикалов триарилметильного типа **1–18**, как синтезированных в последнее время, так и полученных относительно давно, магнитные свойства которых считаются известными.



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ (**1**); $\text{R}^1 = \text{Bu}^t$; $\text{R}^2 = \text{H}$ (**2**), Me (**3**), Pr^i (**4**).



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (**6**),
 $\text{R}^1 = \text{CF}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (**7**).

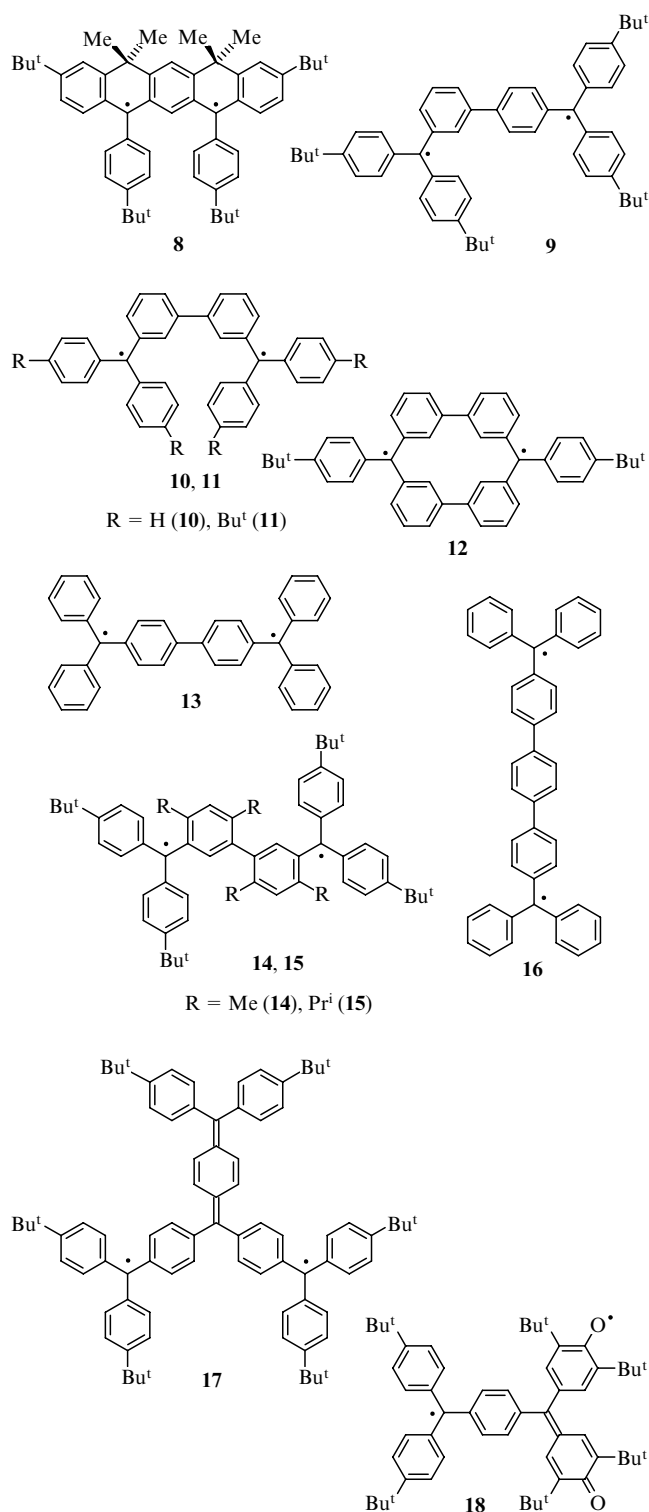
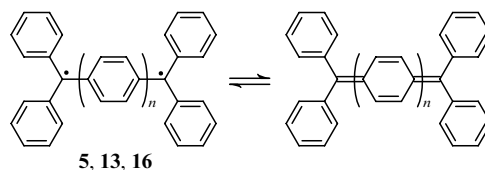


Таблица 1. Некоторые свойства углеводородных бирадикалов триарилметильного типа.

Бирадикал	$ D/hc \cdot 10^3$, см ⁻¹ ; $ E/hc \cdot 10^3$, см ⁻¹ (см. ^а)	Основное состояние ^б	Ссылки
1	7.9; 0.7	T	31
2	6.6; ~0.8	T	32–34
3	8.7; ~0	T	33, 34
4	9.9; ~0	T (0.2)	32–34
5	—	S	7, 35
6	10.7; ~0	S (0.2)	33, 34
7	—	T	3
8	—	T	3, 36
9	2.5; —	T	37
10	4.9; ≤0.3	T (0.3)	38
11	5.0; —	S (~0.1)	37
12	8.1; 0.8	S (~0.2)	39
13	16.6; 0.58	S (5.5)	40
14	~0	T (0.04)	41
15	~0	T (0.004)	41
16	3.5; ≤0.2	S (0.9)	38
17	4.0; 0	T (> 0.05)	42
18	7.0; ~0	T	43

^а D и E — параметры расщепления в нулевом поле; ^б в скобках приведены значения разности энергий синглетного и триплетного состояний $|\Delta E_{ST}|$ в ккал·моль⁻¹.



$n = 1$ (5), 2 (13), 3 (16).

Анализ литературных данных по УЧ порождает некоторые сомнения в их интерпретации. С решением знаменитого бирадикального парадокса, сформулированного Мак Коннелом,⁴⁴ изучение УЧ отнюдь не закончилось.^{35,45,46} Авторы исследования⁴⁵ пришли к выводу, что данные, полученные в работе⁴⁰, относятся скорее всего к радикальным парам, а не к триплетному состоянию молекул УЧ. По их мнению, параметры расщепления в нулевом поле (РНП) для триплетного состояния УЧ должны быть гораздо меньше, чем измеренные авторами работы⁴⁰, что должно делать его сигнал труднонаблюдаемым на фоне сигнала монарадикальной примеси. Именно поэтому, по мнению авторов исследования⁴⁵, для изученных в работе³⁵ монокристаллов УЧ не наблюдалось триплетных сигналов ЭПР. Действительно, как видно из табл. 1, параметры расщепления в нулевом поле для углеводорода Чичибабина заметно выделяются из общего ряда. Несомненно, этот факт требует дополнительного осмысления и новых экспериментов по изучению триплетного состояния УЧ.

Необходимы также дополнительные исследования углеводорода Мюллера, так как авторы работы⁴⁷ приводят ряд доводов в пользу его триплетного основного состояния. Имеются сомнения и относительно определения основного состояния бирадикала Шленка – Браунса (10) (см.¹³).

На примере бирадикала 6 видно, что искажения структуры могут превратить даже очевидную FCU (с *мета*-фениленовым связыванием) в АСУ, и это необходимо учитывать при синтезе магнитных полимеров. Интересно также предположение авторов исследования³⁴ о наличии для биради-

Кратко обсудим некоторые из перечисленных бирадикалов. Считается, что для структур 5 (углеводород Тиле), 13 (углеводород Чичибабина, УЧ) и 16 (углеводород Мюллера, УМ) синглетные состояния реализуются в виде соответствующих хиноидных структур, которые находятся в равновесии с триплетными (бирадикальными) состояниями, причем для углеводорода Тиле равновесие полностью смещено вправо из-за большой разности энергий синглетного и триплетного состояний, и всегда наблюдалось только его синглетное состояние.

кала **6** конформера с $\Delta E_{ST} \approx -0.02$ ккал·моль⁻¹. Возникает вопрос, как реализуется синглетное состояние этого и других бирадикалов, где невозможно образование хиноидной структуры, и каков, например, электронный спектр таких бирадикалов в синглетном состоянии?

Увеличение приблизительно в два раза синглет-триплетного расщепления в циклофановом бирадикале **12** по сравнению с бирадикалом **11**, видимо, связано с наличием в первом двух параллельных 3,3'-бифенильных обменных путей, тогда как в бирадикале **11** такой путь только один.³⁹

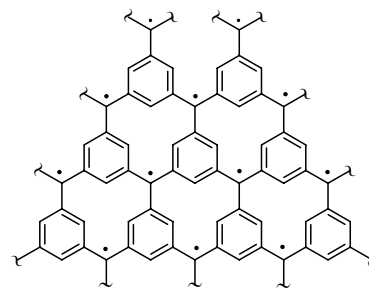
Бирадикал **17** является аналогом простейшего π -сопряженного и, соответственно, одного из наиболее изученных теоретически и экспериментально органических бирадикалов — триметиленметана (CU-1). Данный бирадикал стабилен при комнатной температуре и обладает триплетным основным состоянием с относительно сильным ферромагнитным взаимодействием, что, по мнению авторов работы⁴², делает его перспективным строительным блоком для органических магнитных полимеров, устойчивых при комнатной температуре.

Удачная попытка⁴³ синтеза комбинированного бирадикала **18**, в котором сочетаются триарилметильный и галвиноксильный радикалы, открывает перспективу использования и других комбинаций стабильных радикалов, что может существенно расширить поле поиска органических магнитов.

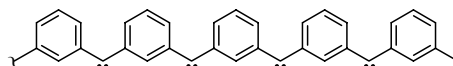
Различные способы взаимодействия неспаренных электронов в три- и тетрадирадикалах ТАМТ рассмотрены в обзорах^{3,13}, а экспериментальные данные по этим радикалам приведены ниже.

2. Некоторые теоретические предпосылки создания магнитов на основе радикалов триарилметильного типа

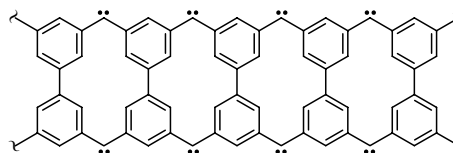
Судя по числу ссылок, большую роль в привлечении внимания исследователей к созданию органических ферромагнетиков сыграла теоретическая работа Матаги.⁴⁸ Он первым предложил в качестве потенциальных предшественников органических магнетиков плоские высокоспиновые двумерные углеводородные структуры, построенные как из трифенилметильных радикалов (**19**), так и из триплетных дифенилкарбенов (**20** и **21**). Как видим, взаимодействие между неспаренными электронами в структурах **19**, **20** и **21** осуществляется через *мета*-положения фенильных колец, как и в бирадикале Шленка (**1**). Трирадикал Лео (**22**), который можно рассматривать как повторяющийся модуль для системы **19**, согласно известному правилу Овчинникова,⁴⁹ должен иметь $S = 3/2$. Для структуры **19** в рамках модели Изинга была показана⁵⁰ возможность магнитного упорядочения при конечных температурах, причем при значении обменного интеграла ~ 0.05 эВ критическая температура должна быть ~ 1000 К. В ансамбле одномерных цепей метильных радикалов магнитный порядок при конечной температуре теоретически возникает только тогда, когда учитываются межцепные обменные взаимодействия.⁵⁰ В работе⁵¹ дан краткий обзор теоретических работ по линейным органическим ферромагнетикам и методом плотности состояний показана возможность стабилизации ферромагнитного упорядочения в линейных цепях метильных радикалов, связанных через *мета*-положения фенильных колец. В полимерах, где метильные радикалы связаны *пара*-фениленовыми мостиками, метод плотности состояний предсказывает спаривание соседних спинов с образованием хиноидных структур. Для получающегося в результате спаривания спинов полимера с хиноидно-бензоидным сопряжением авторы исследования⁵¹ предсказывают высокую электропроводность при его допировании.



19



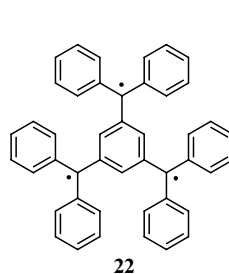
20



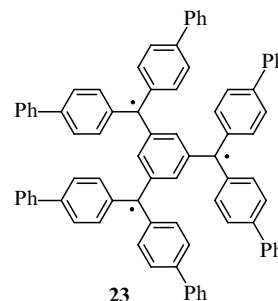
21

3. Трирадикал Лео и его аналоги

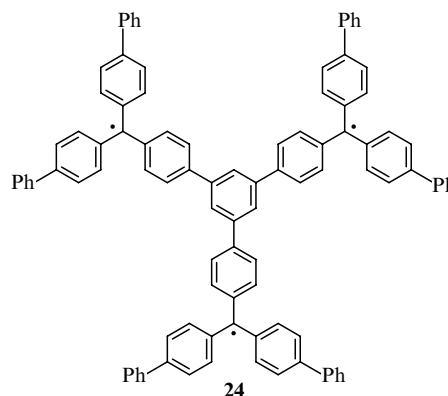
Первая попытка синтезировать трирадикал **22** (без цели создания органических магнитов) относится к 1937 г. Впоследствии выяснилось, что радикал Лео (**22**) существует в растворе главным образом в виде диамагнитных тетрамеров, а мономерные частицы в квартетном состоянии ($S = 3/2$) присутствуют лишь в малом количестве.⁵² Были синтезированы аналоги радикала Лео **23** и **24**, и методом ЭПР показано, что они имеют основное квартетное состояние.^{53, 54}



22



23

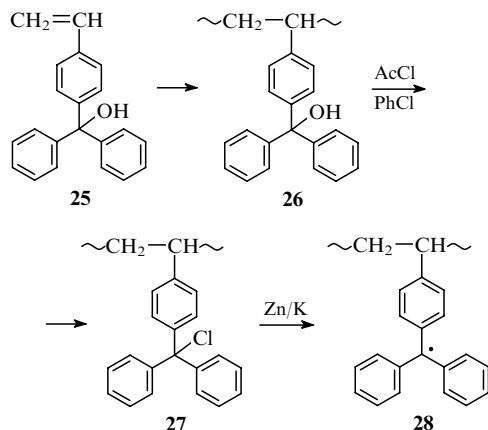


24

4. Радикалы триарилметильного типа в полимерах

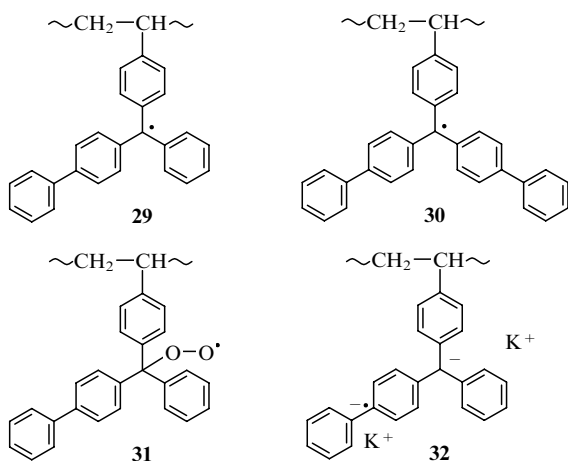
Первые удачные опыты по синтезу полирадикалов на основе ТФМР в полимерах описаны Брауном с соавт.^{55–58} и

частично обобщены в обзоре⁵⁹ и книге⁶⁰. Полимеризацией 4-винилтрифенилметанола (**25**) получали поли(*n*-винилтрифенилметанол) (**26**), который, реагируя с ацетилхлоридом в хлорбензоле, давал поли(*n*-винилтрифенилхлорид) (**27**). Чтобы получить искомым поли(*n*-винилтрифенилметильный) радикал (**28**), соединение **27** восстанавливали сплавом цинка и калия.



Полимер **26** и, соответственно, полирадикал **28** имели степень полимеризации 300–350. Максимальный выход (~10 радикалов на молекулу) был получен при использовании сплава K/Na. Полирадикал **28** дает сигнал ЭПР с плохо разрешенной сверхтонкой структурой (СТС). Плохое разрешение спектра авторы объяснили взаимодействием радикалов при их относительно высокой локальной концентрации в макромолекулярных клубках в сочетании с малыми величинами СТС радикалов трифенилметильного типа.

Таким же путем были синтезированы поли(4-винил-4'-фенилтрифенилметил)-радикал (**29**) и поли(4-винил-4',4''-дифенилтрифенилметил)-радикал (**30**). Эти полирадикалы имели степени полимеризации 325 и 350 и выходы 40 и 100 радикалов на молекулу соответственно (при восстановлении полимеров сплавом K/Na при комнатной температуре в бензоле или ТГФ).

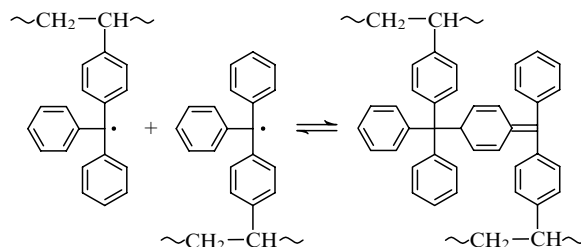


В присутствии кислорода углеводородные радикалы **28**, **29** и **30** образуют нестабильные пероксидные радикалы типа **31**; последние легко реагируют с исходными углеводородными радикалами, в результате чего возникают сшитые полимерные радикалы. Для радикалов **31** в спектре ЭПР

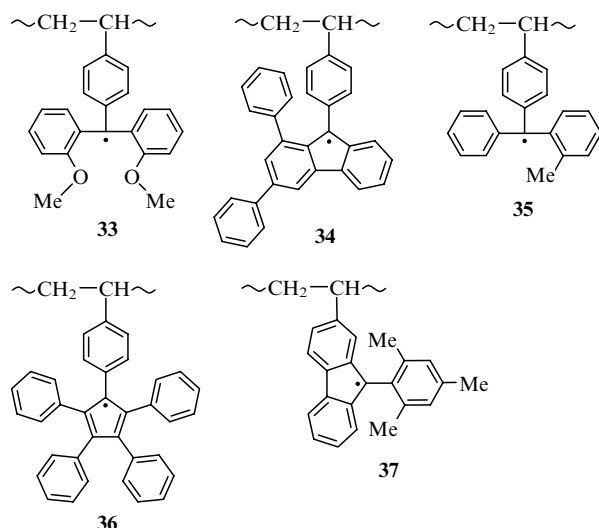
был зафиксирован узкий гладкий синглет (*g*-фактор не измерялся).

Использование сплава K/Na дает высокие выходы радикалов, но ведет к дальнейшему восстановлению полимеров с образованием карбанионов, а при наличии в молекуле бифенильных фрагментов — к образованию на них анион-радикалов, которые фиксируются методом ЭПР и дают довольно хорошо разрешенные спектры. Мономерное звено полирадикала **29** образует двухзарядный анион-радикал, который можно представить в виде структуры **32**. К сожалению, электронные спектры полимерных радикалов, карбанионов и анион-радикалов в работах Брауна с соавт. не представлены, а описано только визуальное изменение окраски растворов в процессе восстановления.

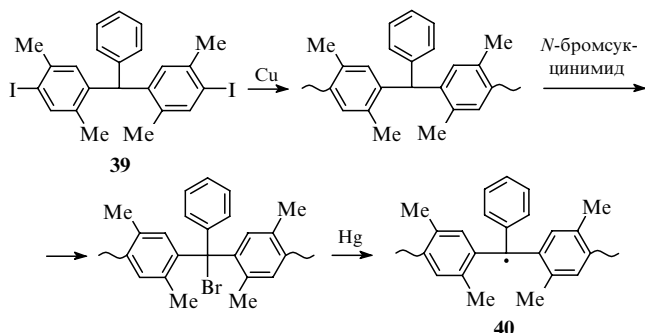
В своих ранних работах Браун, в соответствии с существующими тогда представлениями, считал, что радикальные центры полирадикалов димеризуются (как внутри клубка, так и между макромолекулами) в гексафенилэтановые структуры, и существует равновесие между димерными (нерадикальными) и мономерными (радикальными) формами, которое, например, сдвигается в сторону радикалов при повышении температуры. Такое равновесие димеризации с образованием хиноидных структур можно представить следующим образом:⁶¹



Димеризацию, которая ведет к снижению концентрации радикалов и образованию сетчатых полимеров, можно уменьшить, вводя объемные заместители в *орто*-положения по отношению к неспаренному электрону. Полирадикалы **33–37** были синтезированы⁶² по схеме, которая подобна описанной выше, но для восстановления хлорпроизводных полимеров использовали ртуть, чтобы остановить реакцию на стадии радикалов. Наименьшую концентрацию спинов имел полирадикал **33**, так как стерическое экранирование метоксигруппами слабо влияет на димеризацию радикальных центров. Для этого полирадикала в спектре ЭПР разрешалась СТС, что, по мнению авторов работы⁶², вызвано незначительным взаимодействием радикальных центров вследствие их низкой концентрации. Наибольшую концентрацию спинов и наибольшую стабильность (радикальные центры сохранялись по крайней мере несколько месяцев) показал полирадикал **36**, бензольный раствор которого имеет фиолетовую окраску. Остальные полученные группой Брауна углеводородные полирадикалы имели желтую или красноватую окраску. Высокая стабильность полирадикала **36** обусловлена сильной делокализацией неспаренного электрона по циклопентадиенильному циклу и стерическим экранированием радикального центра пятью фенильными группами, которые не могут лежать в плоскости пентадиенильного цикла из-за взаимного отталкивания атомов водорода. Сигнал ЭПР для полирадикала **36** представляет собой гладкий синглет шириной всего ~4Э, тогда как для остальных полирадикалов ширина сигнала ~10Э. Диссоциированным на 100%, полностью несетчатым и довольно стабильным оказался полирадикал **37**.⁶²



Описанные выше полирадикалы имеют неспаренные электроны в боковых ответвлениях полимеров. Более интересные проявления взаимодействия радикальных центров в полирадикалах следует ожидать при их расположении в главной цепи полимера. Браун и Леман синтезировали^{63, 64} ряд полирадикалов с радикальными центрами трифенилметильного типа в главной полимерной цепи. В качестве исходных соединений для получения полирадикалов, в которых ТФМР связаны *n*-фениленовыми мостиками, были синтезированы⁶³ бис(4-иодфенил)фенилметан (**38**) и бис-(4-иод-2,5-диметилфенил)фенилметан (**39**). Соединения **38** и **39** конденсировали по Ульману в соответствующие полимерные углеводороды, которые затем бромировали *N*-бромсукцинимидом по третичному атому углерода. При этом генерировались радикалы трифенилметильного типа. Полученное из соединения **39** бромпроизводное восстанавливали ртутью до соответствующего полирадикала **40**.

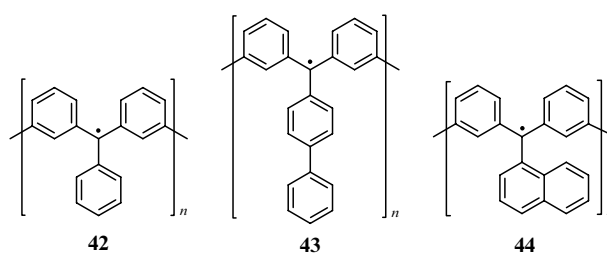


Аналогичные химические превращения в случае соединения **38** приводили, как и ожидалось, к макромолекулам **41**, в которых наряду с хиноидными структурами типа углеводорода Чичибабина присутствовало некоторое количество радикальных центров триарилметильного типа. Бензольный раствор полимера **40** желтого цвета — окраску дают радикалы, а бензольный раствор полимера **41** в толстом слое густого синего цвета, в тонком слое — сине-зеленый; такая

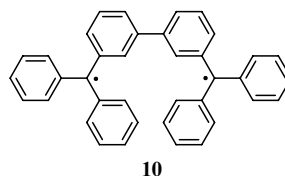
окраска обусловлена, по мнению авторов работы⁶³, хиноидными структурами.

Спектр ЭПР бензольного раствора соединения **40** имеет почти синглетную форму (можно различить четыре компоненты СТС) и общую ширину 27.5 Э; в спектре ЭПР бензольного раствора полимера **41** довольно хорошо разрешается 16 компонент с расщеплением ~1.5 Э, и сигнал ЭПР имеет общую ширину 29 Э. Для полимеров, предшественников полирадикалов **40** и **41**, осмометрически были определены среднечисленные молекулярные массы (*M*) и средние степени поликонденсации (*P*): для соединения **40** *M* = 2300, *P* = 7; для соединения **41** *M* = 3970, *P* = 15. При поликонденсации соединения **39** наблюдалась также нежелательная побочная реакция связывания фрагментов через метильные группы.

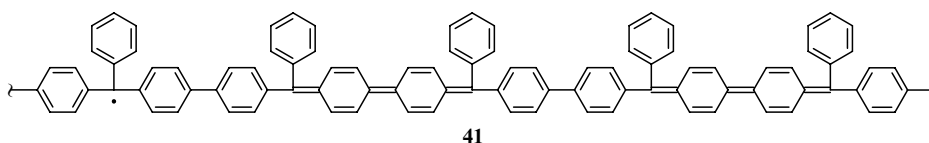
Чтобы избежать побочных реакций и аннигиляции соседних радикалов в цепи полимера, Браун и Леман синтезировали⁶⁴ по подобной схеме полирадикалы **42–44**, где соединение радикалов осуществляется через *мета*-положения фенильных групп.



В результате в полимере получаются парамагнитные структуры типа углеводорода Шленка–Браунса (**10**), в которых, как считал Браун, невозможно образование хиноидной структуры.



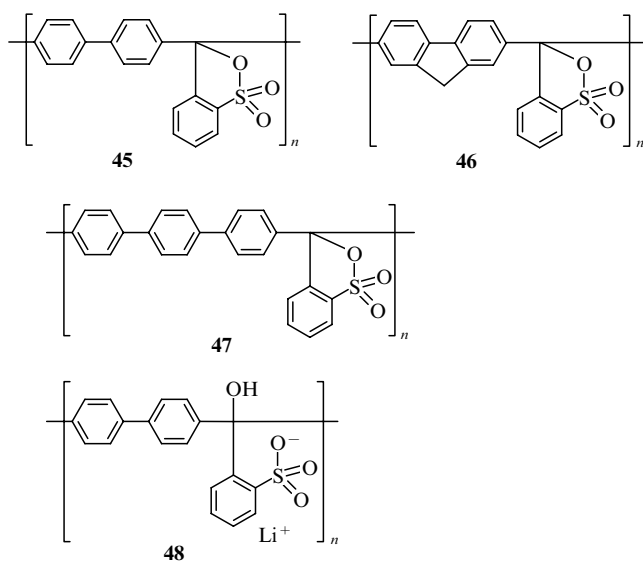
Полимерные предшественники полирадикалов **42–44** имели средние степени полимеризации 5–8 и средние молекулярные массы 1640–1940. Сигнал в спектре ЭПР раствора полирадикала **42** в бензоле имеет общую ширину ~31 Э и расщепляется на (как минимум) 19 линий, цвет раствора темно-желтый. Сигнал ЭПР раствора полирадикала **43** в бензоле имеет общую ширину ~30 Э и плохо разрешенную сверхтонкую структуру, цвет раствора фиолетовый. Спектр ЭПР раствора полирадикала **44** в бензоле имеет общую ширину ~31 Э и плохо разрешенную сверхтонкую структуру, цвет раствора красно-коричневый. Бензольные растворы полирадикалов в отсутствие воздуха устойчивы даже на свету более месяца. При попадании кислорода растворы быстро обесцвечиваются и перестают давать сигналы ЭПР. Авторы работы⁶⁴ отмечают, что им не удалось обнаружить взаимодействие спинов в полирадикалах, которое должно было проявляться в уширении спектров ЭПР.⁶⁵



Таким образом, группе Брауна удалось получить как минимум 13 различных полирадикалов триарилметильного типа. Среди соединений с радикальными центрами в боковых группах, для которых характерна более высокая степень полимеризации (до 350) по сравнению с полирадикалами, содержащими радикальные центры в главной цепи, наибольшая концентрация радикалов (близкая к 100%) получена для соединений **36** и **37**. Для полирадикалов с радикальными центрами в главной цепи степень полимеризации, как правило, равна 5–8 и только в случае соединения **41** достигала 15, т.е. фактически были получены соответствующие олигомеры, причем выход радикалов в них не оценивался. Обычно для полирадикалов указывалась окраска, но, к сожалению, ни в одном случае не приведены их электронные спектры. Для всех полученных полирадикалов были зарегистрированы спектры ЭПР. Никаких ярко выраженных проявлений взаимодействия (обменного, диполь-дипольного и т.п.) между соседними спинами в полирадикалах, кроме некоторого уширения компонент спектра, приводящего к потере разрешения, не отмечено. Обычно спектры ЭПР полирадикалов походили на спектры низкомолекулярных моделей, отличаясь от них худшим разрешением. Сразу заметим, что потеря разрешения в спектрах ЭПР может быть связана с увеличением вязкости полимерных растворов.

Весьма привлекательны по строению для генерирования полирадикалов ТАМТ и хиноидных структур полиарилсульфофтальиды (ПАСФ) — пленкообразующие кардовые полимеры, синтез и свойства которых описаны в работе⁶⁶.

Были исследованы полидифенилсульфофтальид (**45**), полифлуоренилсульфофтальид (**46**), политерфенилсульфофтальид (**47**); при щелочном гидролизе соединения **45** образуется полимер **48**.⁶⁷

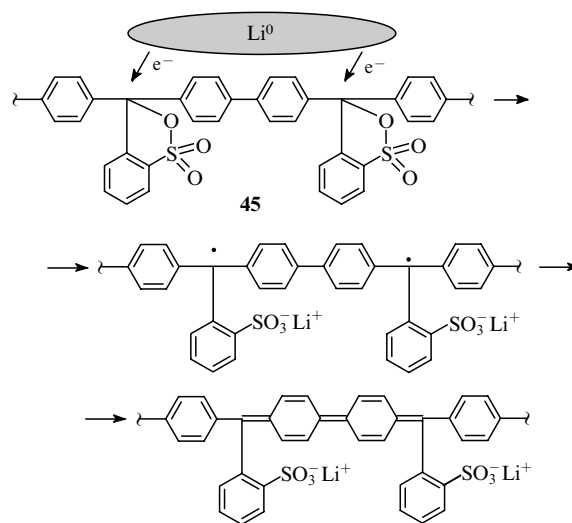


Нами было показано, что при действии различных физических и химических факторов в указанных полимерах генерируются радикалы ТАМТ и производные от них хиноидные структуры. Сначала было зафиксировано^{68, 69} образование радикалов ТАМТ при термоллизе полимеров **45** и **48**. Максимальная концентрация радикалов ($\sim 10^{20}$ спин $\cdot$ г⁻¹) достигается в соединении **48** при 280°C, а в соединении **45** — при 320°C. При такой концентрации один неспаренный электрон приходится на ~ 20 звеньев полимера. При термоллизе полимера **48** удалось наблюдать эффект взаимодействия соседних радикалов ТАМТ в виде образования синих центров окраски с полосой поглощения при 595 нм, которые мы относим к хиноидным структурам типа углеводорода Чичибабина.

Квантово-химические расчеты методом РМЗ модельной молекулы дифенилсульфофтальида (ДФСФ) показывают наличие низких по энергии вакантных орбиталей, а также сравнительно большое положительное адиабатическое сродство к электрону (1.76 эВ), что должно способствовать захвату электронов сульфопфтальидным циклом. Действительно, ДФСФ легко восстанавливается гидроксид-ионами при щелочном гидролизе в ДМСО с образованием трифенилметильных радикалов, что было зафиксировано⁷⁰ методами ЭПР и электронной спектроскопии. Радикалы ТАМТ и производные хиноидные структуры наблюдаются и при щелочном гидролизе ПАСФ,⁷¹ и в сложной системе ПАСФ – анилин – циклогексанон,⁷² где механизм их образования пока не ясен.

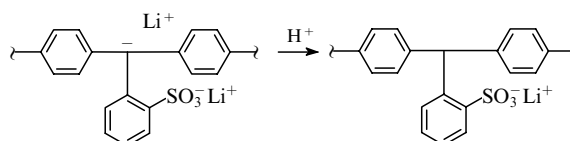
Как и следовало ожидать, подходящим способом для получения радикалов в данных полимерах оказалось их восстановление щелочными металлами. Различными спектральными методами было изучено восстановление как низкоконтентированных ($\sim 10^{-3}$ моль $\cdot$ л⁻¹) растворов полимеров **45**–**47**,^{73, 74} так и концентрированных (~ 0.1 моль $\cdot$ л⁻¹) растворов полимера **45** (см.⁷⁵) в ДМСО металлическим литием при комнатной температуре. Полученные результаты (на примере соединения **45**) можно обобщить следующим образом.

1. Перенос электрона с атома лития на имеющий большое электронное сродство сульфопфтальидный цикл приводит к его диссоциации с образованием триарилметильного радикала и солевой группы (дистонического анион-радикала). К монорадикалам ТАМТ отнесены слабая полоса поглощения при 410 нм и синглет в спектре ЭПР с $g = 2.0028$ и $\Delta H = 10$ Э. Соседние радикалы ТАМТ дают хиноидные структуры типа УЧ, имеющие сильные полосы поглощения при 568 и 350 нм.



2. Восстановление хиноидных структур и триарилметильных радикалов приводит к образованию карбанионов, которые имеют полосу поглощения при 640 нм.

3. Далее идет протонирование карбанионов с образованием основного конечного продукта восстановления.



Процесс восстановления соединения **45** представляет собой ряд последовательных реакций переноса электрона и протона, которые приводят к смеси перечисленных выше

промежуточных и конечного продуктов. Соотношение между скоростями образования этих продуктов обеспечивает высокий выход хиноидных структур типа УЧ. Образование преимущественно одного конечного продукта восстановления (протонированной солевой формы) указывает на один основной путь реакции.

Восстановление полимера **46** также идет с образованием радикалов ТАМТ и хиноидных структур типа УЧ. При восстановлении соединения **47** литием хиноидные структуры не возникают, а получено высокое содержание радикалов ТАМТ ($\sim 100\%$) в главной цепи полимера. Этот факт подтверждает перспективность ПАСФ для синтеза и изучения высокоспиновых полирадикалов. К радикалам ТАМТ в полимере **47** отнесены полосы поглощения при 430 нм (разрешенный переход) и 638 нм (запрещенный переход) в электронном спектре и синглет в спектре ЭПР с $g = 2.0028$ и $\Delta H \approx 10$ Э.

Показана⁷⁶ возможность восстановления пленок полимера **45** и трех полиариленфталидов в системе жидкий аммиак–натрий. Полиариленфталиды — родственные ПАСФ полимеры, в которых лабильные сульфотфалидные циклы заменены на более устойчивые фталидные циклы. Сульфотфалидные и фталидные циклы в указанных полимерах раскрываются под действием сольватированных электронов с образованием радикалов ТАМТ и хиноидных структур типа УЧ, что подтверждается методами ЭПР и электронной спектроскопии. Полиариленфталиды взаимодействуют с системой $\text{NH}_3 + \text{Na}$ медленнее, и радикальные продукты этого взаимодействия менее стабильны, чем в случае соединения **45**. Кроме радикалов ТАМТ, при восстановлении полидифенилсульфотфалида возникают парамагнитные частицы, имеющие синглетный сигнал ЭПР с $g \approx 2.0028$ и $\Delta H \approx 4-5$ Э, а при восстановлении полидифенилфталида — парамагнитные частицы, имеющие синглетный сигнал ЭПР с $g \approx 2.0047$ и $\Delta H \approx 4$ Э.

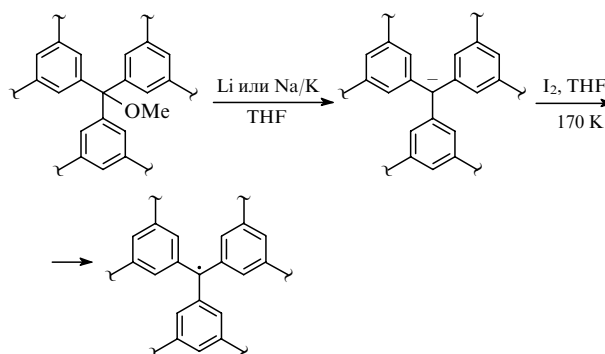
При низкотемпературном (77 К) γ -радиолизе пленок полимеров **45–47** также наблюдались синглеты в спектрах ЭПР с $g = 2.0028$ и $\Delta H \approx 10$ Э и полосы поглощения в электронных спектрах при $\sim 410-430$ нм, которые, несомненно, относятся к радикалам ТАМТ. Учитывая механизм радиолиза и свойства ПАСФ, с большой долей вероятности можно предположить, что радикалы ТАМТ образуются в этом случае при диссоциативном захвате вторичных электронов сульфотфалидным циклом. Но если при восстановлении соединений **45** и **46** наблюдается в основном образование производных от радикалов ТАМТ хиноидных структур, то при радиолизе этих полимеров генерируются одиночные радикалы ТАМТ, что, по-видимому, вызвано дефицитом вторичных электронов в условиях радиолиза, т.е. мала вероятность попадания двух вторичных электронов на соседние сульфотфалидные циклы макромолекулы.

Вряд ли удастся получить практически важные магнетики из исследуемых нами линейных полимеров (полиариленсульфотфалидов и полиариленфталидов). Тем не менее синтез относительно стабильных би- и полирадикалов в этих полимерах вполне возможен. Перспективными свойствами полирадикалов в ПАСФ могут оказаться их растворимость в полярных растворителях и возможность получения непосредственно в пленках полимеров. Изучение свойств таких радикалов, несомненно, поможет углубить представления о взаимодействии неспаренных электронов в высокоспиновых системах.

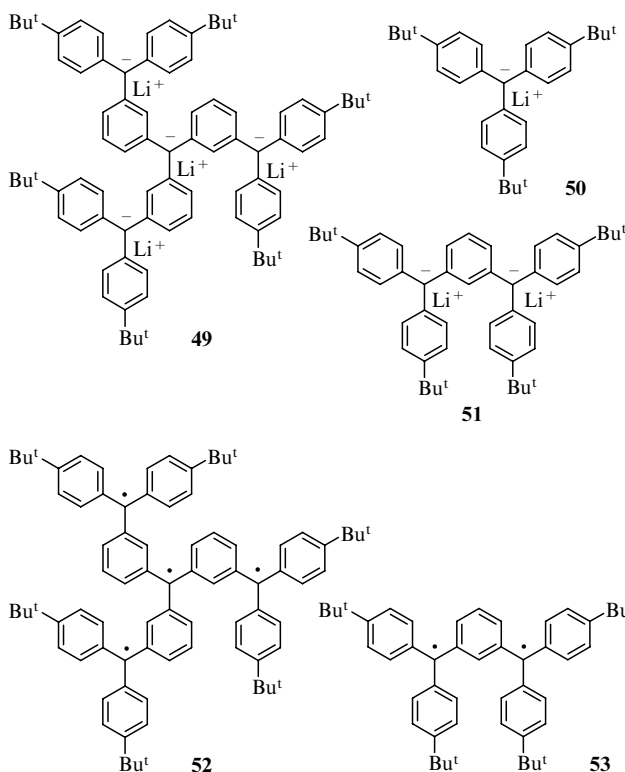
5. Последние достижения в синтезе полирадикалов триарилметильного типа

а. Карбанионный метод синтеза

Кроме отмеченных выше бирадикалов, группой А.Райцы (университет штата Небраска, Линкольн) было синтезировано большое количество полирадикалов на основе радикала Гомберга, причем неоднократно достигались рекордные значения полного спина. Был разработан^{32, 77} «карбанионный» метод синтеза полирадикалов триарилметильного типа. В этом методе получают подходящий полиэфир, который восстанавливают щелочным металлом в эфирном растворителе (чаще всего в ТГФ) до полианиона, а затем полианион окисляют иодом до полирадикала.



В работе⁷⁷ описаны синтез и свойства полианионов **49–51**, а в работе³² — получение и некоторые свойства тетрарадикала **52** и бирадикала **53**. В дальнейшем Райца, опираясь на идеи Матаги о полирадикальных полимерах, синтезировал этим методом первый в мире пластиковый магнит.



6. Звездообразные и дендритные полирадикалы.

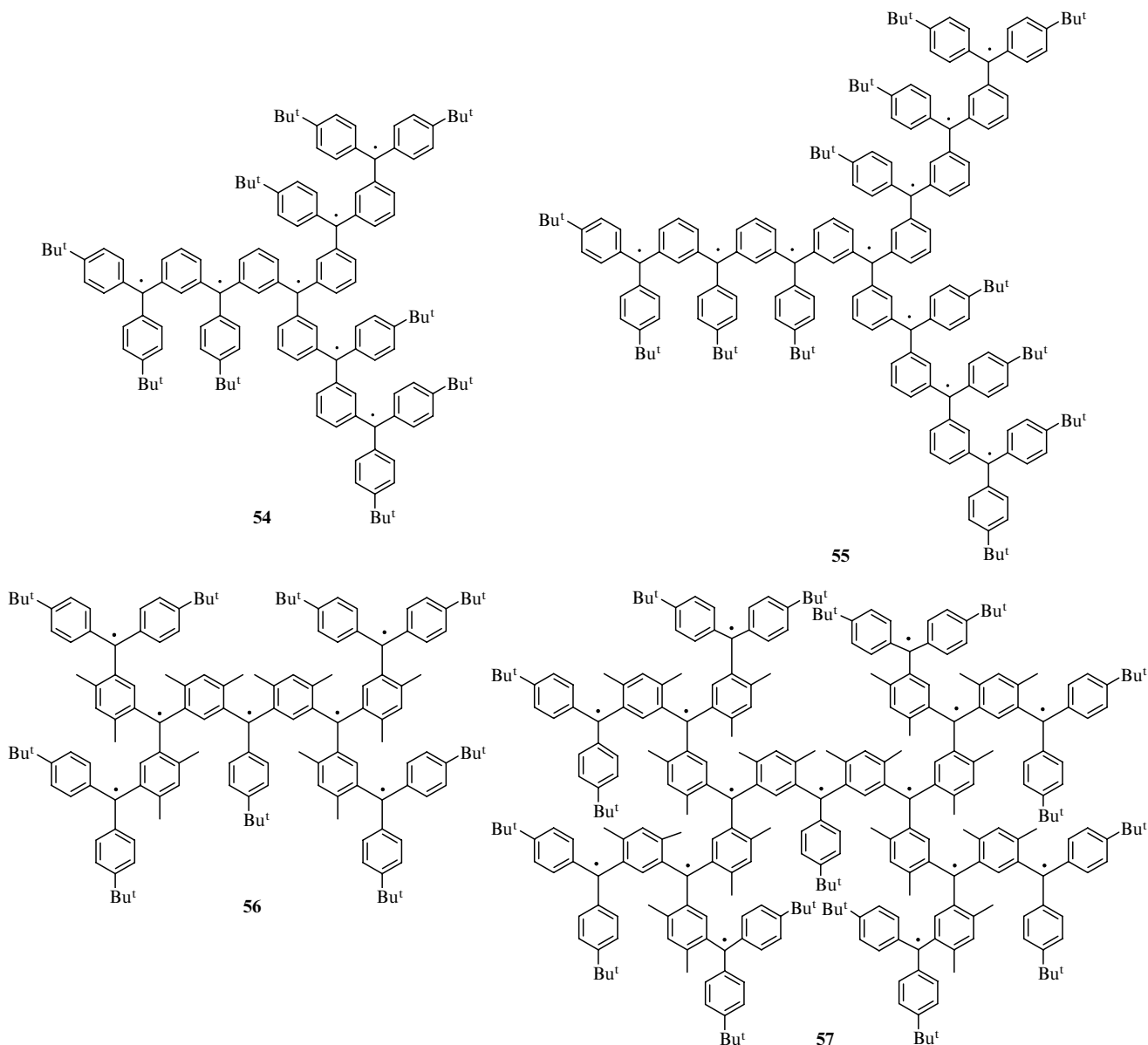
Роль дефектов

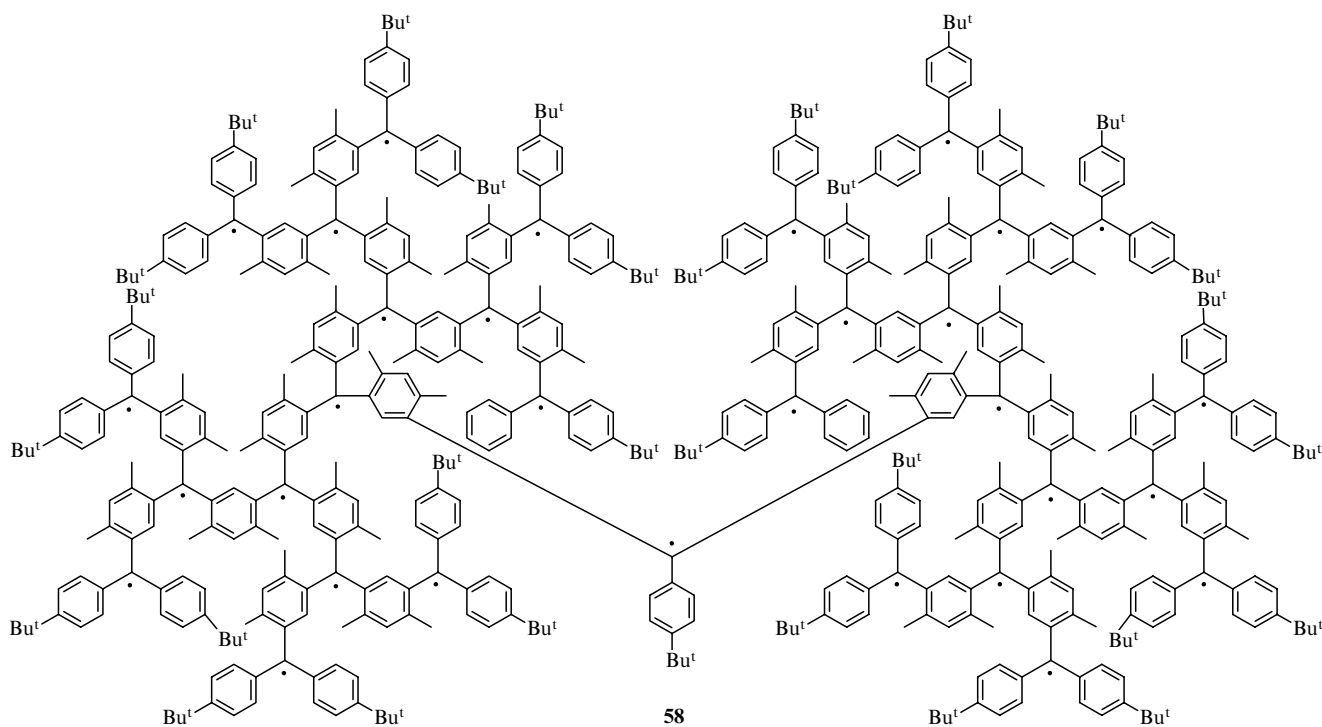
Были синтезированы⁷⁸ звездообразные гомологи тетрарадикала **52** — гептарадикал **54** и декарадикал **55**, которые обладали высшими спиновыми состояниями ($7/2$ и 5 соответственно) среди радикалов, полученных к тому времени. Спектроскопия ЭПР (при 100 K) и измерение магнитной восприимчивости методом ЯМР (при 150 K) показали преобладание гептарадикала с $S = 7/2$ и декарадикала с $S = 5$. Измерения магнитной восприимчивости на СКВИД-магнитометре дали заниженные значения $7/2 > S > 5/2$ (радикал **54** в 2-метилтетрагидрофуране (МТГФ) при $T \geq 5\text{ K}$) и $S = 4$ (радикал **55** в ТГФ при $T = 10\text{ K}$). Отсутствие заметного количества других парамагнитных частиц (термической населенности низкоспиновых возбужденных состояний) означает, по мнению авторов исследования, что оба полирадикала обладают высокоспиновыми основными состояниями с сильным внутримолекулярным ферромагнитным взаимодействием. Низкотемпературные измерения магнитной восприимчивости данных полирадикалов показывают слабые межмолекулярные антиферромагнитные взаимодействия при $T \leq 5\text{ K}$ для гептарадикала **54** и при $T \leq 20\text{ K}$ для декарадикала **55**. В этом исследовании авторы еще не связы-

вали уменьшение спина с неизбежным наличием в полирадикалах различных дефектов.

Дендритные молекулы благодаря более низкой чувствительности к дефектам должны превосходить обычные линейные макромолекулы в отношении спинового порядка. Тем не менее синтезированные Райцей с соавт. дендритные гептарадикал **56**, пентадекарадикал **57** и полирадикал **58**, содержащий 31 радикальный центр, имели средние полные спины лишь 3 , $7/2$ и $5/2$ соответственно вместо предполагаемых $7/2$, $15/2$ и $31/2$.^{20, 21}

Одной из причин заниженных значений спинов могут быть химические (какой-то атом или химическая группа вместо неспаренного электрона) или топологические (прерывание ферромагнитного взаимодействия из-за неблагоприятного пространственного расположения орбиталей соседних неспаренных электронов) дефекты. В целом общее спиновое взаимодействие очень чувствительно к дефектам обоего типа, так как они прерывают пути обменного взаимодействия. Так, внутренний дефект в пентадекарадикале **57** делит его на три невзаимодействующие части с меньшими полными спинами, что сильно уменьшает эффективный суммарный спин полирадикала (рис. 4). В то же время периферические дефекты не так сильно сказываются на общем спине полирадикала.

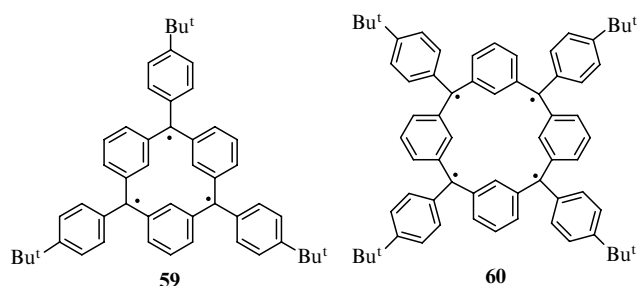




в. Макроциклические полирадикалы

Райца решил обойти проблему дефектов конструированием полирадикалов типа макроциклических каликсаренов, которые должны быть относительно малочувствительны к спиновым дефектам благодаря множественным путям взаимодействия между спинами. Были синтезированы трирадикал каликс[3]арен **59** и тетрарадикал каликс[4]арен **60**.⁷⁹ Очевидно, что при наличии одного дефекта в цикле обменное взаимодействие между спинами сохраняется. Оказалось, что трирадикал **59** легко димеризуется, видимо, из-за недостаточного стерического экранирования. Стерическое экранирование каликс[4]арена **60** было достаточным для его стабилизации, и внеплоскостные искажения оказались весьма малыми, что позволило сохранить ферромагнитное взаимодействие спинов. Авторы работы⁷⁹ сделали вывод, что эти

макроциклы могут быть подходящими строительными блоками для малочувствительных к дефектам полирадикалов.



Высокоаннелированные полимакроциклические системы весьма трудно синтезировать, однако в группе Райцы получили, например, тримакроциклический тетрадекарадикал **61** и показали, что в нем сохраняется π -сопряжение и ферромагнитное взаимодействие спинов и в присутствии дефектов.⁸⁰ Изучение этого полирадикала в системе ТГФ- d_8 – МТГФ методом СКВИД-магнитометрии дало $S = 6.2$, что ниже теоретической величины 7, предполагаемой для сильного ферромагнитного взаимодействия 14 неспаренных электронов.

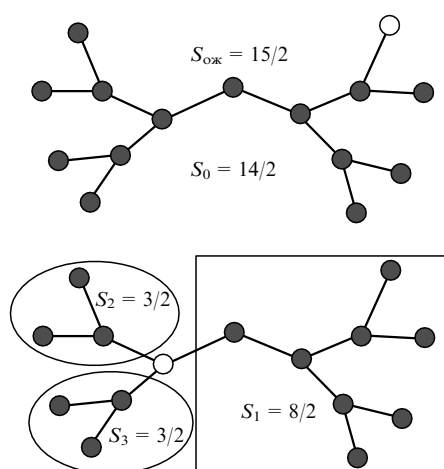
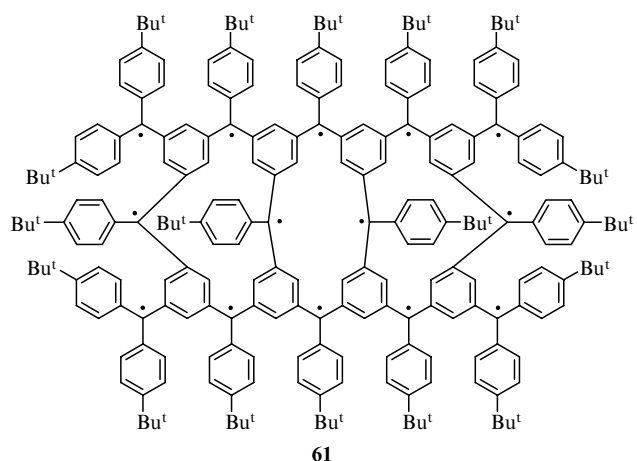


Рис. 4. Влияние дефектов на суммарный спин S дендритного пентадекарадикала **57**.

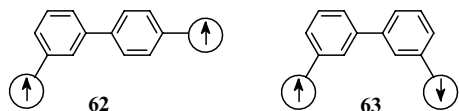
Светлые кружки — дефекты; темные кружки — неспаренные электроны; линии — ферромагнитно связывающие ячейки.



При анализе продуктов гашения соответствующего полирадикала **61** поликарбаниона метиловым спиртом выяснилось, что одной из причин образования дефектов и уменьшения спина является внедрение примерно одного атома дейтерия на полирадикал из растворителя (ТГФ- d_8). Исследование температурной зависимости намагниченности показало, что ферромагнитное взаимодействие между спинами является не очень сильным, вероятно, из-за внеплоскостного нарушения π -системы. Следует отметить, что структура **61** может быть представлена и иным способом (см. раздел IV.5.г); приведенное здесь изображение лучше передает напряженность системы, а другой способ более экономичен и нагляднее выявляет три цикла. В работе⁸⁰ Райца, обобщая все свои экспериментальные результаты, пришел к выводу, что для успеха в создании 2D- и 3D-ферромагнетиков необходим учет трех факторов: π -сопряжения; связывания, соответствующего ферромагнитному взаимодействию; стерического экранирования для стабилизации радикалов. Этим условиям должна соответствовать стратегия органического синтеза.

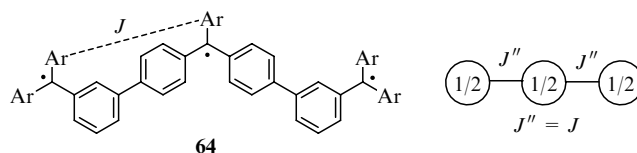
г. Спиновые кластеры на основе радикалов триарилметильного типа

В принципе, любой полирадикал можно рассматривать как спиновый кластер, что фактически и делал Райца в своих ранних работах, анализируя спиновые состояния полученных им би- и полирадикалов ТАМТ с помощью гейзенберговского гамильтониана. Впоследствии возникла идея^{81,82} конструировать высокоспиновые органические полирадикалы как простые спиновые кластеры, состоящие из высокоспиновых модулей с сильным внутримодульным ферромагнитным взаимодействием J' , которые связаны между собой относительно слабым межмодульным ферромагнитным взаимодействием J , причем по величине J сравнимо с тепловой энергией, т.е. $J' \gg J \approx kT$. Такое разбиение на модули и введение иерархии обменных взаимодействий позволяет сильно упростить задачу нахождения энергетического спектра кластера (полирадикала) и, соответственно, анализ его магнитных характеристик (намагниченности, восприимчивости и т.д.). Для построения высокоспиновых кластеров из предложенных ранее макроциклических и дендритных блоков, где в качестве «сильных» FCU используются 1,3- или 1,3,5-фенилены, Райца предлагает использовать альтернативные *мета*-фениленовым 3,4'-бифенильные мостики **62**, которые, как выяснилось при изучении свойств бирадикала **9**, являются ферромагнитно слабо связывающими ячейками и, кроме того, могут дополнительно стабилизировать радикалы.³⁷ Свойства бирадикала **11** показывают, что 3,3'-бифенильный мостик **63** является антиферромагнитной связывающей ячейкой, которая, однако, тоже может быть использована для построения ферромагнитных высокоспиновых кластеров.

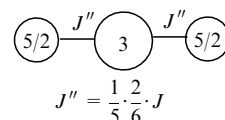
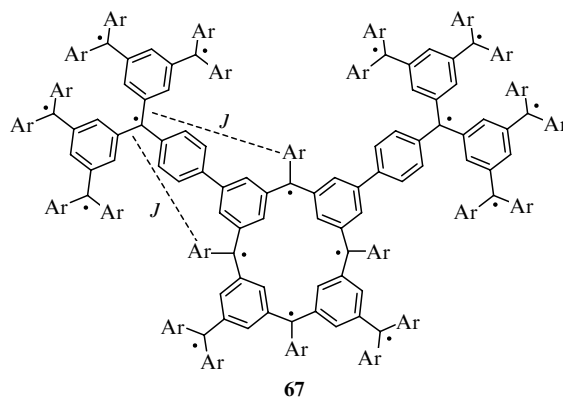
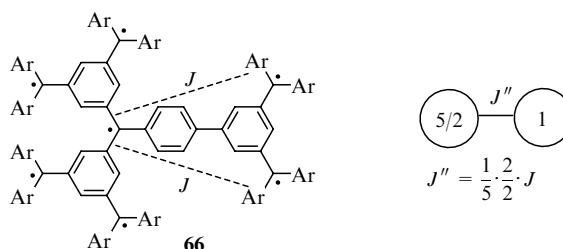
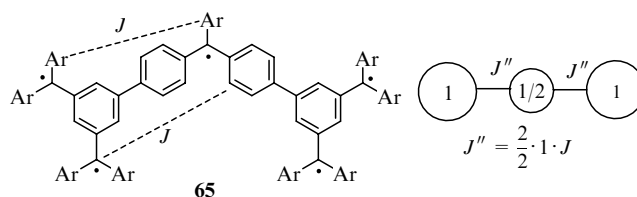


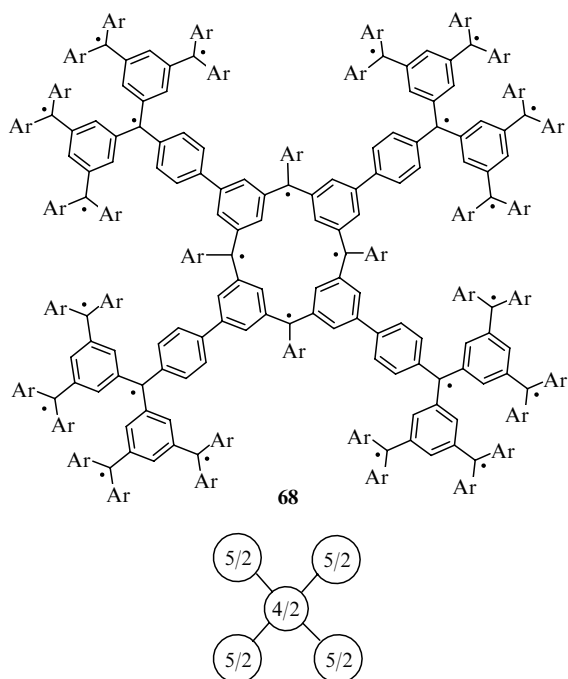
Используя реакцию кросс-сочетания Сузуки,⁸³ Райца синтезировал⁸² спиновые кластеры **64–67**, в которых внутримодульное ферромагнитное взаимодействие через 1,3-фениленовые ячейки значительно сильнее межмодульного взаимодействия через 3,4'-бифенильные (или 3,5,4'-бифенильные) ячейки. Оценка, основанная на величинах сверхтонкого взаимодействия в трифенилметильном и 4-бифенилдифенилметильном монарадикалах, дает $J:J' \approx 1:6$. Кроме того, для каждого конкретного кластера Райца проводит скейлинг (масштабирование) энергии ферромагнитного межмодульного взаимодействия J'' в соответствии с

подходом, описанным в работе⁸⁴. В этом масштабировании учитываются число путей для взаимодействия (1 путь для 3,4'-бифенильных и 2 пути для 3,5,4'-бифенильных ячеек) и доля непосредственно взаимодействующих спинов из соседних модулей. В полирадикалах **64–66** есть только одно место, где одиночный дефект может прервать спиновое взаимодействие, тогда как в полирадикале **67** два таких места. Углеродород **67** потенциально может быть гексадекарадикалом с $S = 8$; по магнитным измерениям было найдено высокое значение $S = 7.2$, т.е. выход генерации неспаренных электронов для этого полирадикала достигает 98%. В дальнейшем с использованием реакции кросс-сочетания Негиши⁸⁵ был синтезирован⁸⁶ полирадикал **68** с полным спином $S = 10$. Четыре дендритных ветви и макроциклическое ядро этого полирадикала образуют ферромагнитно связанный пентамер, четыре крайних модуля которого имеют $S = 5/2$, а у центрального фрагмента $S = 2$. Теоретически полный спин полирадикала **68** должен быть равен 12. Из зависимости намагниченности M от величины H/T (H — напряженность магнитного поля, T — температура) получается $S \approx 10$ при 5 К. Это значение полного спина в то время (1998 г.) было рекордным.



Здесь и далее $Ar = Bu^t - \text{C}_6\text{H}_4 -$.

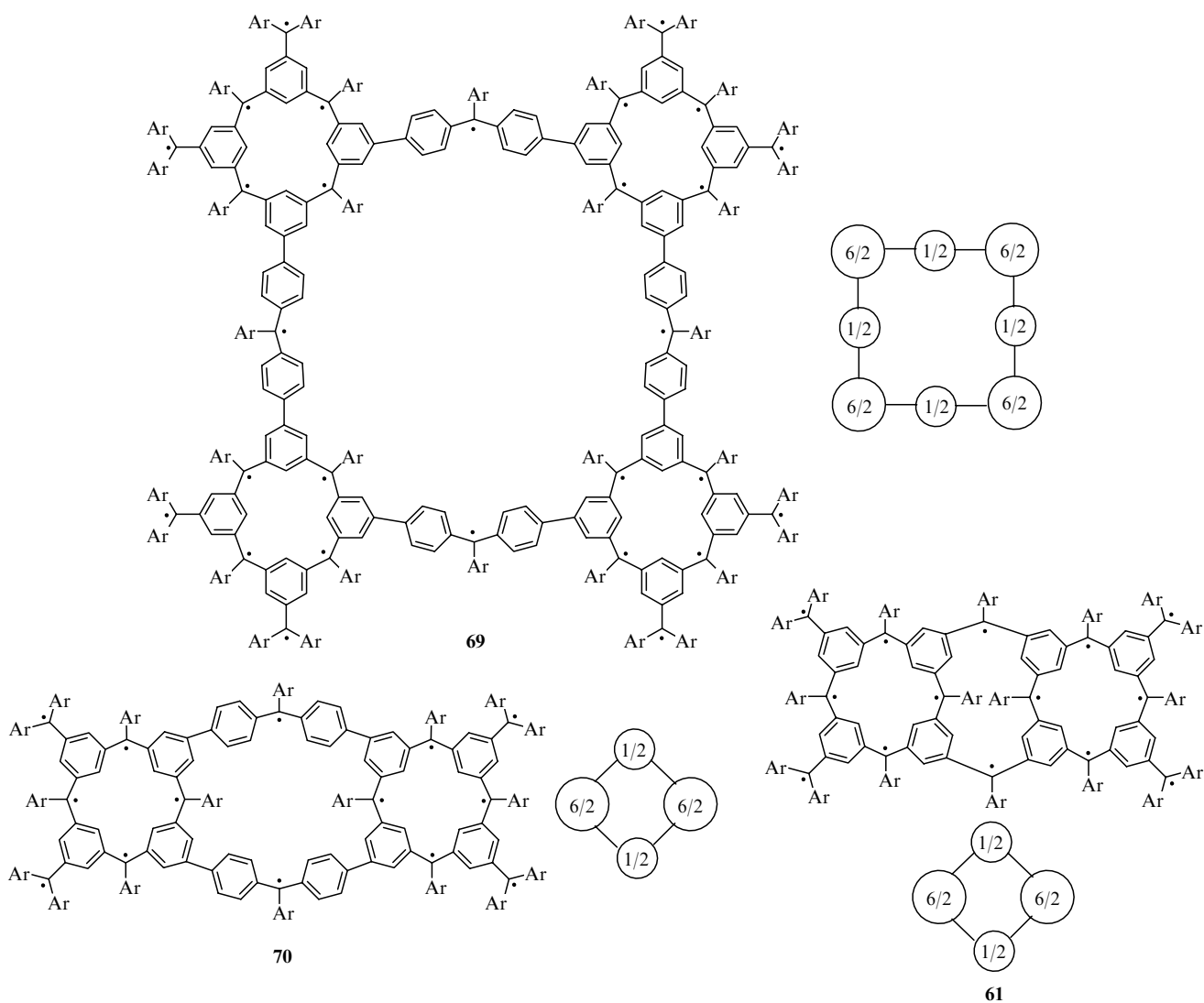


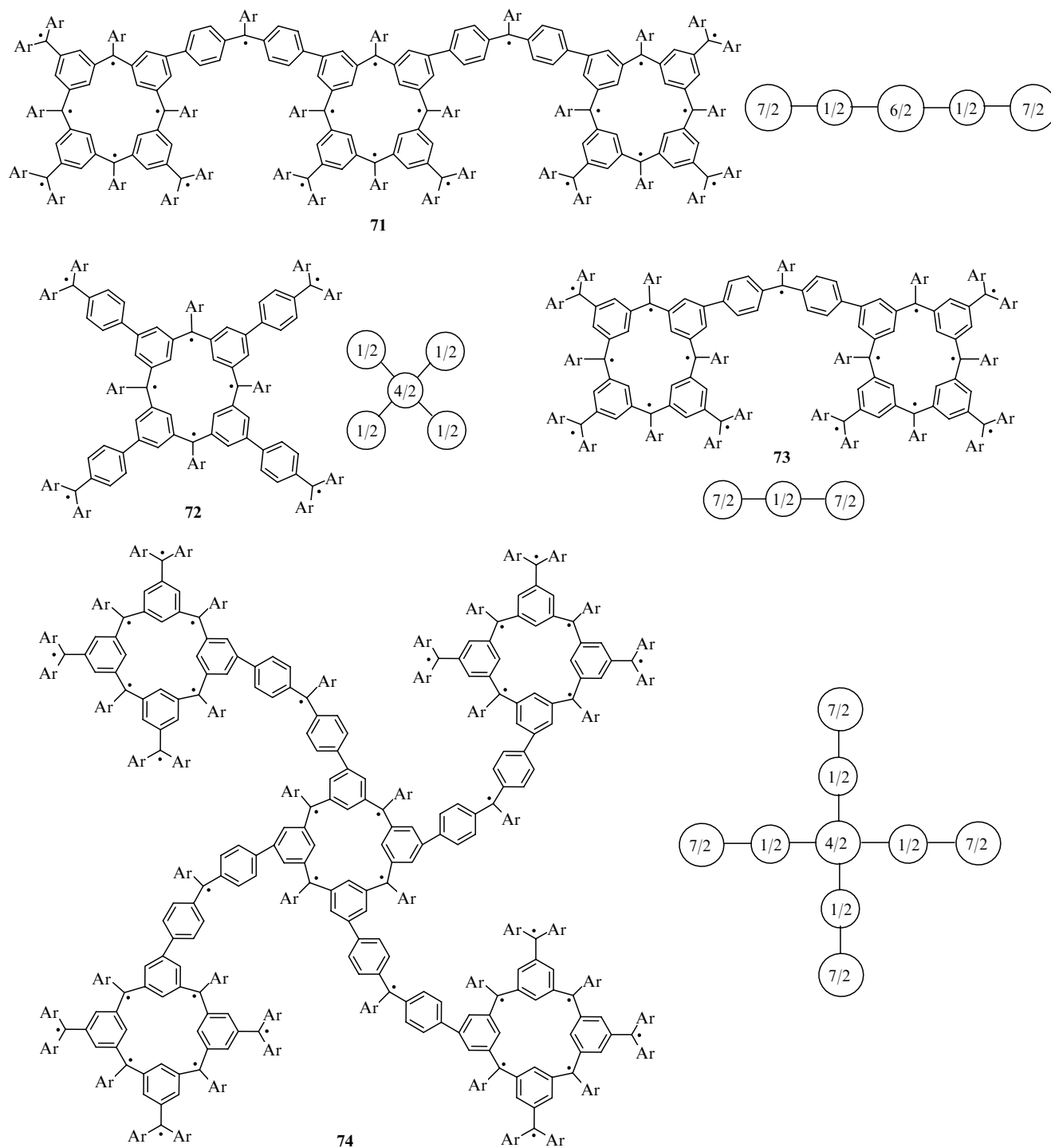


Позже были синтезированы^{87–89} спиновые кластеры **61**, **69–74** на основе радикалов ТАМТ и подробно изучены

свойства самих кластеров и соответствующих им исходных полиэфиров.

Полиэфирные предшественники полирадикалов получали модульным многостадийным синтезом, главной стадией которого является кросс-сочетание Негиси с участием четырех моnofункциональных дендритных модулей и тетрафункционального каликс[4]арилсодержащего макроциклического ядра для соединений **68** и **72**; между дифункциональными каликс[4]арилсодержащими макроциклами для аннелированных структур **61**, **69** и **70**; с участием моно-, ди- и тетрафункциональных каликс[4]арилсодержащих макроциклов и (арил)бис(4-галогенфенил)метоксиметильных связующих для полирадикалов **71**, **73** и **74**. Целевые полиэфиры выделяли из смеси продуктов хроматографически. Соответствующие поликарбанионы были синтезированы и окислены до полирадикалов в ТГФ- d_8 . Полученные полирадикалы авторы рассматривают как спиновые кластеры, строение которых приведено рядом со структурными формулами. Некоторые свойства данных кластеров и исходных полиэфиров представлены в табл. 2. Величины намагниченности насыщения и магнитной восприимчивости для всех описанных в работах^{87–89} полирадикалов показывают, что $\sim 40–60\%$ неспаренных электронов присутствует при низких температурах ($T = 1.8–5\text{ K}$), и подтверждают наличие высокоспиновых основных состояний. Из анализа величин S и мольных долей неспаренных электронов ($M_{\text{нас}}$) предполагается, что ферромагнитные взаимодействия доминируют в рассматриваемых полирадикалах. Хотя присутствуют су-





ществленные антиферромагнитные взаимодействия, которые наряду с химическими дефектами и уменьшают величины S и $M_{\text{нас}}$ по сравнению с теоретическими значениями. Детальная интерпретация магнитных измерений усложняется, по мнению авторов исследования, возможным присутствием конформаций с различными обменными (ферро или антиферро) взаимодействиями, различными способами усреднения для измеряемых величин (S , $M_{\text{нас}}$ и χT) и возможностью неполного переноса массы образцов в ходе экспериментов. В ряде случаев (для полирадикалов **68** и **72**) магнитные данные удовлетворительно описываются гейзенберговской моделью магнитных взаимодействий в кластере. Для полирадикала **70** изменяющиеся с температурой магнитные характеристики

также соответствуют модели, основанной на гейзенберговском гамильтониане, но для описания изменяющихся с величиной магнитного поля данных при низких температурах эта модель уже непригодна. На примере спиновых тримера **73** и пентамера **71** в работе⁸⁷ разработана двухпараметрическая перколяционная модель органических спиновых кластеров с беспорядочным распределением химических дефектов и чередованием ферромагнитного и антиферромагнитного взаимодействий. Эта модель обеспечивает количественное согласие между экспериментом и теорией как для указанных кластеров, так и для других спиновых кластеров, изученных в работах^{87–89}.

Таблица 2. Некоторые физико-химические и магнитные характеристики спиновых кластеров и их полиэфирных предшественников.

Клас- тер	$[M-OMe]^+$, Da ^a	R_g , нм ^b	$S_{\text{эксп}}$ ^c	$S_{\text{теор}}$ ^d	$M_{\text{нас}}$, μ_B ^e	χT_{max} , эмс · К · моль ⁻¹ (см. ^f)	M_w , кДа ^g	J/k , К ^h	Ссылки
68	7001	1.5	10	12 (24)	0.5–0.7	35–45	—	7	86, 88
69	~7780	1.7	~10	14 (28)	~0.56	~46	10.5	—	89
70	3874	—	~6–7	7 (14)	~0.6	~16	4.9	12 (–9)	89
71	6117	1.3	7–9	11 (22)	~0.6	~30	7.5	—	87
72	—	—	3.6–3.8	4 (8)	0.81	7.3	—	34	88
73	4165	1.2	5–6	7.5 (15)	0.6	15–16	~5	—	87
74	10022	1.8	11–13	18 (36)	0.4–0.6	21–86	12	—	87
78 ⁱ	—	3.2	~18	> 28 (> 56)	~0.5	~2	29–33	—	89

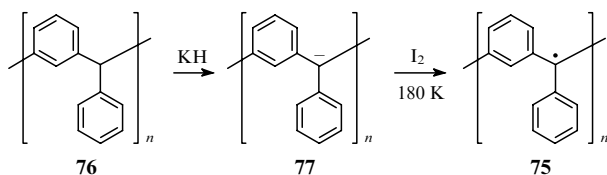
^a $[M-OMe]^+$ — масса положительного иона, образующегося при отрыве одной эфирной группы, в масс-спектре полиэфира с бомбардировкой быстрыми атомами; ^b R_g — радиус вращения молекулы полиэфира, определенный в опытах по малоугловому рассеянию нейтронов (МУРН); ^c $S_{\text{эксп}}$ — средняя величина суммарного спина полирадикала, определенная, главным образом, из представления данных СКВИД-магнитометрии линейной комбинацией функций Бриллюэна; ^d $S_{\text{теор}}$ — максимально возможный суммарный спин полирадикала при ферромагнитном взаимодействии между неспаренными электронами, в скобках указано число возможных триарилметильных фрагментов в полирадикале, т.е. максимальное число неспаренных электронов; ^e $M_{\text{нас}}$ — намагниченность насыщения (величина в 1 μ_B соответствует одному неспаренному электрону на один триарилметильный фрагмент); ^f χT_{max} — максимальное значение произведения магнитной восприимчивости на температуру на кривой зависимости χT от температуры; ^g M_w — средневесовая масса полиэфира, определенная методом гель-проникающей хроматографии с многоугловым рассеянием света; ^h J/k — константа спин-спиновой взаимодействия, соответствующая парному взаимодействию компонент спинового кластера в гейзенберговской модели; причем для полирадикала **70** была рассмотрена возможность как полностью ферромагнитного, так и полностью антиферромагнитного взаимодействий (данные в скобках); ⁱ об этом соединении см. раздел IV.5.д.

Величина $S = 13$, достигнутая в случае нонамера **74**, является в настоящее время рекордной для органических молекул.

Для полирадикала **68** (со средним спином $S = 10$) размеры и форма оценены методом МУРН (см. табл. 2); определяемый анизотропией формы барьер для обращения намагниченности (уравнение (1)) довольно низкий (порядка 0.001 К). Авторы исследования⁸⁷ полагают, что макромолекулярные полирадикалы, подобные по форме и распределению спиновой плотности полирадикалу **68**, будут вести себя как ОММ при легко достижимых температурах $T > 2$ К при значениях S порядка $10^3 - 10^4$.

д. Полимерные полирадикалы триарилметильного типа

Из предыдущих разделов ясно, что группа Райцы достигла больших успехов в синтезе бирадикалов и кластеров, но все-таки главной целью исследователя оставался синтез макромолекул-полирадикалов типа полимера Матаги **19**. В 1993 г. был получен⁹⁰ высокоспиновый линейный полимер **75**.

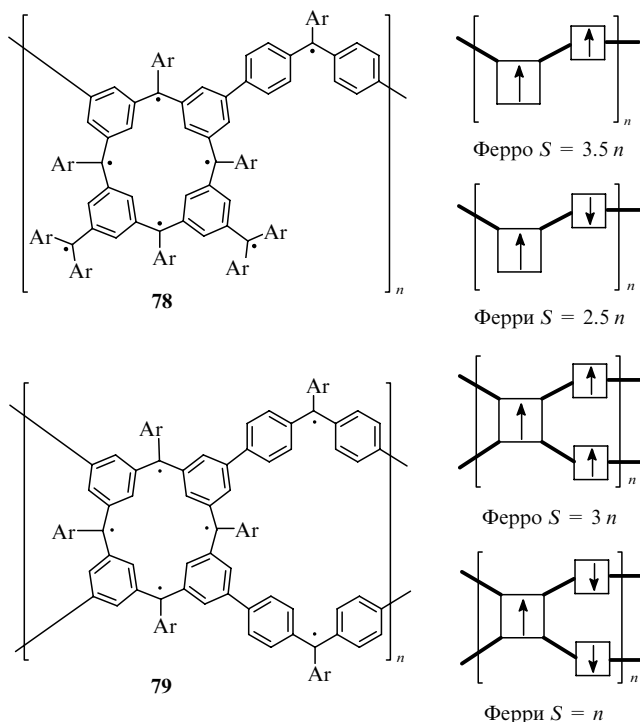


Полирадикал **75** генерировали карбанионным методом из полиарилметанового полимера **76**, содержащего ~30 триарилметановых центров на макромолекулу. Спектр ЭПР соединения **75** в МТГФ и ТГФ при 4 К в области $\Delta m_s = 1$ представляет собой синглет; в области $\Delta m_s = 2$ наблюдается слабый сигнал, что показывает присутствие высокоспиновых частиц с $S \geq 1$. Измерения намагниченности растворов полирадикала **75** при 10 К дают $S = 2$, что означает ферромагнитное взаимодействие по крайней мере четырех неспаренных

электронов, хотя в полимерной цепи скорее всего существует некоторое распределение обменно-связанных сегментов по длинам. Прерывание спинового взаимодействия в цепи вызвано дефектами, которые могут быть связаны с частичным протонированием поликарбаниона **77**, его окислением, внутри- или межмолекулярной сшивкой полирадикала **75** и т.д. В данном случае наглядно проявляется чувствительность линейных цепей к химическим дефектам, что и побудило Райцу в дальнейшем обратиться к дендритным и макроциклическим полирадикалам. Оказалось также, что при 5 и 2 К $S < 2$. Уменьшение «эффективного» спина полимера при низких температурах связано, по мнению авторов исследования, с антиферромагнитным взаимодействием между полимерными цепями. Это же взаимодействие приводит к отрицательному отклонению от прямой линии графика зависимости произведения магнитной восприимчивости и температуры от температуры при $T < 10$ К. Это была единственная попытка группы Райцы синтезировать линейный одномерный полирадикал триарилметильного типа.

Схема ферромагнитно-ферримагнитного связывания, основанная на неэквивалентности спиновых модулей в кластерах, была использована⁸⁹ при получении двух высокоспиновых полимеров **78** и **79**, содержащих каликс[4]ареновые макроциклы.

Полимер **78**, где макроциклы с $S = 3$ связаны мостиками с $S = 1/2$, можно рассматривать как «квазилинейную» цепь неэквивалентных спинов $S = 3$ и $S = 1/2$. Было найдено, что полирадикал **78**, полученный из полиэфира с $M = 30\,000$, имеет среднее значение $S \approx 18$ при низкой температуре. Это значение сильно отличается от значения $S = 50 - 60$, которое должно быть, если все неспаренные электроны связаны ферромагнитно и если нет химических дефектов. Тем не менее значение $S \approx 18$ превышает лучшее значение $S \approx 5$, полученное для других высокоспиновых органических полимеров. Некоторые характеристики полимера **78** также приведены в табл. 2.



е. Первый пластиковый магнит

Аналогично полимеру **78** поперечно-связанный полимер **79** можно рассматривать как сетку неэквивалентных спинов, а именно макроциклических модулей с $S = 2$ и связывающих модулей с $S = 1/2$. Полирадикал **79**, синтезированный⁹¹ из растворимой фракции соответствующего полиэфира с $M = 300\,000 - 500\,000$, имеет среднее значение $S \geq 40$. Величина S для полимера **79**, полученного из нерастворимых фракций полиэфира, которые образуют гель с ТГФ- d_8 , зависит от времени полимеризации после гелеобразования. Если полимеризация останавливается вблизи точки гелеобразования (10–30 мин), полимер **79** имеет $S = 600 - 1500$, для больших времен полимеризации (5 ч) были достигнуты⁹² значения $S = 3000 - 7000$. Было определено, что при низких температурах присутствует $\sim 50\%$ неспаренных электронов. Этот факт согласуется с представлениями о неизбежном присутствии химических дефектов и схемой сочетания ферро- и ферромагнитного связывания. Необходимо иметь в виду, что структура **79** весьма условна, так как макроциклические модули в процессе конденсации могут образовывать разнообразные структуры, а детальный анализ конечного нерастворимого полимера практически невозможен. В частности, полирадикалы **61**, **69**–**74** рассматриваются в работах^{87–89} как возможные фрагменты пластикового магнита **79**.

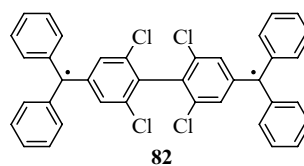
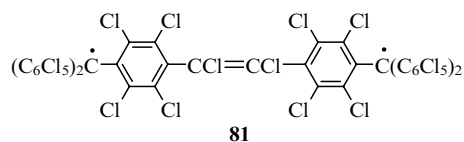
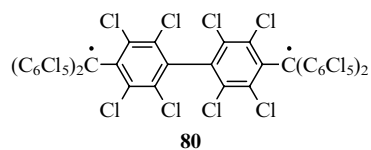
Для сопряженного органического полимера **79** впервые наблюдались магнитные свойства, отличные от простого парамагнетизма. Магнитное упорядочение в этом полирадикале включается при ~ 10 К; для типичного образца с $S = 5000$ обнаруживается резкий подъем намагниченности (на два порядка). Ниже 10 К намагниченность увеличивается чрезвычайно быстро с усилением приложенного магнитного поля и достигает почти насыщения при относительно малых полях. Намагниченность насыщения для полимера **79** составляет ~ 10 эме $\cdot$ г $^{-1}$, что близко к величине парамагнитной намагниченности насыщения для ранее полученных полиарилметильных полирадикалов. При нулевом и малых (порядка земного) магнитных полях обнаружено магнитное блокирование, т.е. существует значительный барьер

обращения намагниченности. Изучение магнитной восприимчивости в переменных полях дает величину барьера ~ 15 К и показывает, что огромные магнитные моменты ($S \approx 5000$) заморожены при низких (≤ 10 К) температурах с некоторой степенью упорядочения (кооперативности). В целом магнитные свойства полимера **79** могут быть классифицированы как лежащие между свойствами непроводящих спиновых стекол и блокированных суперпарамагнетиков, но ближе к спиновым стеклам.⁹² По магнитному поведению полимер **79** похож на известные органические низкомолекулярные магниты, хотя температура упорядочения в полимере относительно выше.

6. Перхлорированные би- и полирадикалы триарилметильного типа

Баллестер показал,^{93,94} что синтезированные его группой перхлорированные ди- и трифенилметильные радикалы полностью мономерны в растворе и в твердом виде и обладают высокой термической устойчивостью и удивительной химической инертностью, которая объясняется существенной локализацией неспаренного электрона на центральном атоме углерода и значительным стерическим экранированием последнего. Были получены и первые перхлорированные бирадикалы **80**⁹⁴ и **81**⁹⁵, столь же инертные химически, как и монорадикалы.

Электронный спектр и спектр ЭПР соединения **80** практически не отличаются от соответствующих спектров перхлорированного ТФМР; в частности, в спектре ЭПР этого бирадикала не проявляется магнитное диполь-дипольное взаимодействие. Таким образом, в бирадикале **80** радикальные центры не взаимодействуют друг с другом, несмотря на их относительную геометрическую близость. Этот факт объясняется⁹⁶ перпендикулярным расположением бензольных колец в бифенильном мостике и, соответственно, полным исключением сопряжения между неспаренными электронами. По-видимому, играет роль и сильно выраженная для перхлорированных радикалов локализация неспаренных электронов, так как для частично хлорированного бирадикала **82**, где бензольные кольца в мостике также почти перпендикулярны, реализуется основное синглетное состояние (табл. 3) и в спектре ЭПР наблюдается⁹⁷ магнитное диполь-дипольное взаимодействие для термически возбужденных молекул в триплетном состоянии.



Взаимодействие между «половинками» бирадикала **82** проявляется также в батохромном сдвиге полос поглощения в его электронном спектре по сравнению со спектром модельного монорадикала. В виниловом перхлорированном бирадикале **81** стерические затруднения меньше (бензольные

Таблица 3. Некоторые свойства перхлорированных и комбинированных би- и трирадикалов триарилметильного типа.

Радикал	$ D/hc \cdot 10^3, \text{см}^{-1};$ $ E/hc \cdot 10^3, \text{см}^{-1}$	Основное состояние ^a	Ссылки
80	—	—	94
81	—	—	95
82	7.2; ≤ 0.3	S	97
86	$\leq 10; \sim 0$	—	98, 99
87	$\leq 3; \sim 0$	—	98, 99
<i>meso</i> - 88	15.2; 5.1	T (> 0.2)	100
(D,L)- 88	8.5; ≤ 0.3	T (> 0.2)	100
89 ^b	16.5; 4.7 (A)	T	100
	7.4; ~ 0 (B)	T	
	9.2; ~ 0 (C)	T	
90 ^b	3.6; ~ 1 (A)	Q	101
	5.0; ~ 0 (B)	Q	
91	5.5; 0	T (0.02)	102

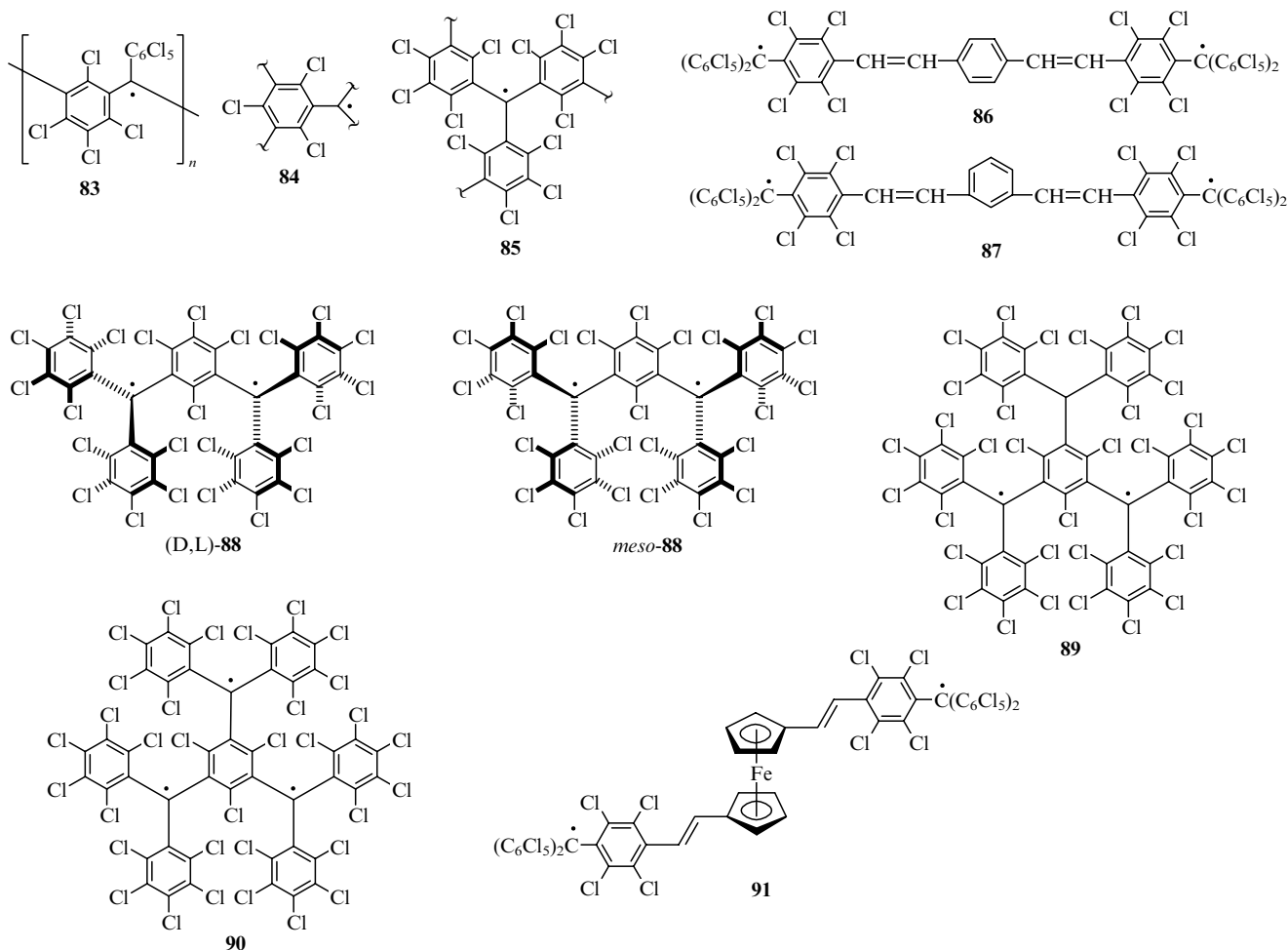
^a В скобках указана разность энергий $|\Delta E_{\text{ST}}|$ между синглетным и триплетным состояниями (в ккал·моль⁻¹). ^b Для этих радикалов буквами A–C обозначены различные конформеры.

кольца в мостике не перпендикулярны), и для него наблюдается спин-спиновый обмен, который проявляется в двукратном уменьшении константы взаимодействия неспаренных электронов с ядрами ¹³C.

Естественно, что последователи Баллестера (группа Ве-сианы) предложили^{98, 100, 103} программу синтеза линейных и

дендритных перхлорированных полирадикалов типа **83–85** как возможной основы органических магнетиков.

Были синтезированы и изучены спектральными и магнитными методами радикалы **86–90** (см. табл. 3). Комбинированные бирадикалы **86** и **87**, в которых перхлорированные трифенилметильные радикальные центры соединены углеводородными мостиками, сохраняли термическую и химическую устойчивость, характерную для перхлорированных радикалов, но внутримолекулярные магнитные дипольные и обменные взаимодействия неспаренных электронов в них оказались весьма слабыми.^{98, 99} По данным исследования⁹⁸, для бирадикала **87** природа основного состояния не установлена; для бирадикала **86** основное состояние синглетное, но, согласно результатам работы⁹⁹, природу основного состояния нельзя считать твердо установленной для обоих бирадикалов. Большая величина *D* и большие батохромные сдвиги полос поглощения в электронном спектре бирадикала **86** по сравнению с бирадикалом **87** вызваны, по мнению авторов работы⁹⁸, большей делокализацией неспаренных электронов при *para*-соединении в мостике. Слабость взаимодействий спинов в этих бирадикалах, очевидно, вызвана большой длиной связывающих мостиков, которые фактически состоят из трех бензольных колец, двух двойных и четырех одинарных связей. Для оптимизированных методом AM1 структур бирадикалов расстояния между радикальными центрами через пространство и по связям составляют для бирадикала **86** 18.8 и 24.1 Å, для бирадикала **87** ~ 16 и 22.7 Å соответственно. Интересно, что определенное по значениям параметра *D* в приближении точечных диполей расстояние между спинами составляет для бирадикала **86** 19, а для бирадикала

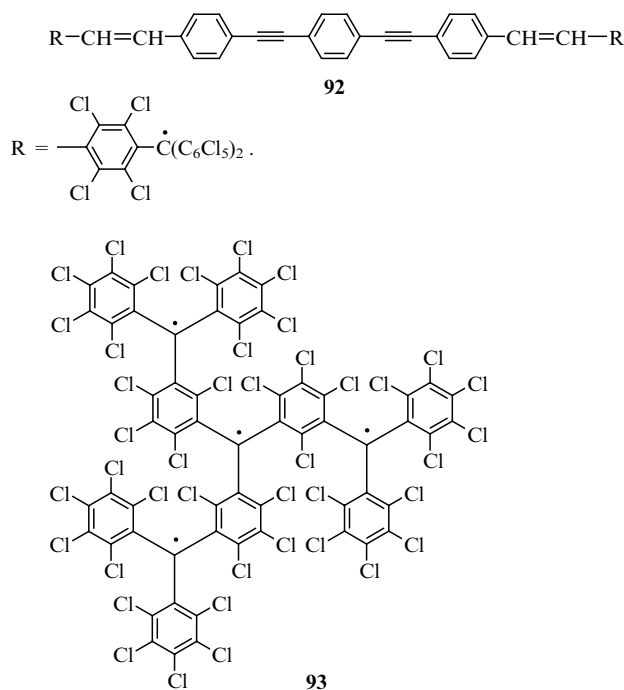


87 — 22 Å, т.е. электронная делокализация в *пара*-связанном дивинилфениленовом мостике уменьшает эффективное разделение спинов в бирадикале **86** (см.⁹⁹). Затем были синтезированы^{100, 101} бирадикалы **88**, **89** и трирадикал **90**, где неспаренные электроны находились гораздо ближе друг к другу, чем в бирадикалах **86** и **87**. Радикалы **88–90** получали окислением хлоранилом соответствующих карбанионов, которые генерировали действием $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ на водородсодержащие соединения-предшественники. Наличие объемных *орто*-атомов хлора в полученных би- и трирадикалах вызывает большие стерические затруднения для вращения пентахлорфенильных групп, что приводит к сосуществованию различных стереоизомеров, разделенных значительными энергетическими барьерами (~ 24 ккал·моль⁻¹). Был проведен полный стереохимический анализ соединений **88–90**, в экспериментальных спектрах ЭПР идентифицированы сигналы отдельных конформеров, чему способствовала возможность выделения индивидуальных конформеров хроматографически или перекристаллизацией. Метод ЭПР и измерения магнитной восприимчивости и намагниченности показали, что все конформеры указанных радикалов имеют высокоспиновые основные состояния, которые отделены от возбужденных низкоспиновых состояний энергетическими барьерами, существенно превышающими 200 см⁻¹. Например, бирадикал **89** обладает триплетным основным состоянием и стабилен на воздухе до 250°C. Таким образом, внутримолекулярные обменные взаимодействия в данных радикалах ферромагнитные, т.е. в этом случае возмущение электроотрицательными гетероатомами, потеря планарности и изменения в симметрии мало влияют на обменное взаимодействие. Авторы работ^{100, 101} делают вывод, что топологическая модель, развитая для плоских и незамещенных альтернантных углеводородов, может быть применима к сильно искаженным и замещенным системам. Но, как мы видели выше на примере углеводородного бирадикала **6**, так бывает не всегда. Впоследствии ограниченность этого вывода проявилась при попытке синтеза перхлорированного тетрарадикала (см. далее).

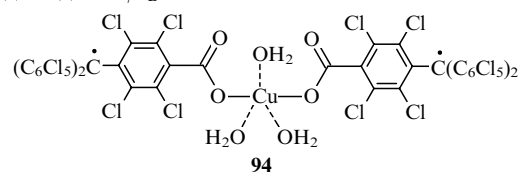
Группой Весианы был синтезирован и исследован¹⁰² бирадикал **91**, состоящий из двух перхлорированных трифенилметильных радикалов, связанных 1,1'-ферроценилдивинилениновым мостиком. Изучение температурной зависимости интенсивности сигнала ЭПР этого бирадикала показало, что его основное состояние триплетное; по уравнению Блини–Бауэрс¹⁰⁴ была определена величина триплет-синглетного расщепления. Довольно неожиданно слабое антиферромагнитное взаимодействие проявляется даже в бирадикале **92** (см.¹⁰⁵), где расстояние между радикальными центрами достигает ~ 4 нм.

Попытки синтезировать перхлорированные полирадикалы с $S > 3/2$ до сих пор встречались с непреодолимыми трудностями из-за стерической перегруженности полихлорированных соединений. С большим трудом был синтезирован¹⁰³ предшественник дендритного перхлорированного тетрарадикала ТАМТ **93**, но, как считают авторы указанной работы, получить из него сам тетрарадикал в заметном количестве не удалось вследствие образования большого числа химических дефектов.

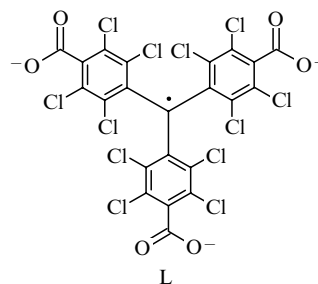
Впоследствии эти результаты были критически переосмыслены¹⁰⁶ и сделан вывод, что на самом деле в химическом смысле тетрарадикал как частица, содержащая четыре неспаренных электрона, был синтезирован с высоким выходом, но его квинтетное состояние с $S = 2$ не проявляется из-за магнитоструктурных (топологических) дефектов — превращения большой доли *мета*-фениленовых FCU в ACU, что происходит из-за стерической перегруженности молекул **93**. Именно поэтому по магнитным измерениям для данного соединения наблюдаются главным образом (96%) триплетные частицы с $S = 1$ (см.¹⁰⁶). К сожалению,



работы по синтезу перхлорированных полирадикалов пока не получили дальнейшего развития. Зато активно развивается другое направление использования полихлорированных стабильных радикалов в создании новых магнитных материалов. В дизайне молекулярных магнитов существует также иной подход,¹⁰⁷ при котором комбинируют парамагнитные металлические ионы и чисто органические радикалы, чаще всего нитрокислые, в качестве лигандов. Синтезированы¹⁰⁸ четыре комплекса меди(II), содержащих в качестве лигандов перхлортрифенилметильные радикалы с карбоксильными заместителями. Для всех комплексов магнитные измерения восприимчивости и намагниченности показали наличие относительно сильных антиферромагнитных взаимодействий между ионами Cu(II) и двумя координированными радикалами. Например, для комплекса **94** представление магнитных данных в трехспиновой линейной модели дало $J/k_B = -24.9$ K.



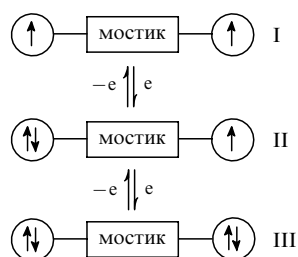
Более того, на основе перхлортрифенилметильных радикалов с тремя карбоксильными группами в качестве заместителей создан¹⁰⁹ полимерный магнитный нанопористый материал состава $[\text{Cu}_3\text{L}_2(\text{py})_6(\text{EtOH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$, в котором наличие больших пор с линейными размерами ~ 3 нм сочетается с ферромагнитным упорядочением при низких температурах (структура лиганда **L** показана ниже).



7. Соединения смешанной валентности на основе радикалов триарилметильного типа

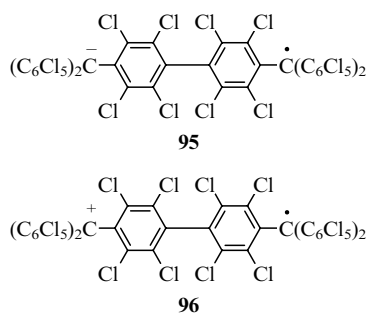
Как мы видели выше, почти все способы получения би- и полирадикалов ТАМТ связаны с реакциями восстановления молекулярных предшественников и окисления образующихся карбанионов. В ходе этих реакций часто получаются органические соединения смешанной валентности, в которых возможны реакции внутримолекулярного переноса электрона (ВПЭ). Проблема внутримолекулярного переноса электрона в соединениях смешанной валентности и примеры такого переноса в координационных и чисто органических соединениях обсуждаются в обзоре¹¹⁰.

Переход от бирадикала к двухзарядному аниону (и обратно) при последовательном присоединении (отрыве) электронов можно представить следующим образом:



В случае углеродцентрированных радикалов в соединении II слева (анион) углерод четырехвалентен, а справа (радикал) трехвалентен, т.е. оно относится к соединениям смешанной валентности.

Баллестер с соавт. получили^{96,111} восстановленную (**95**) и окисленную (**96**) формы бирадикала **80**, которые сохраняли термическую и химическую устойчивость.



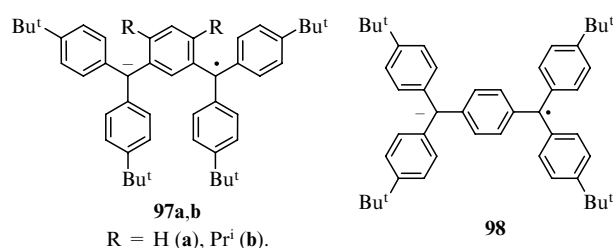
Двукратное уменьшение констант расщепления на ядрах ^{13}C в спектрах ЭПР соединений **95** и **96** по сравнению со спектрами моно- и бирадикала показывает делокализацию спина и заряда в шкале времени ЭПР, т.е. в этих соединениях смешанной валентности перпендикулярность бензольных колец в бифенильном мостике не препятствует электронной делокализации.

Изучение СТС сигналов ЭПР анион-радикалов **97a** и **98** в интервале температур 100–300 К показывает,¹¹² что в 1,3-связанном анион-радикале спиновая плотность неспаренного электрона локализована на одном триарилметильном фрагменте, а в 1,4-связанном анион-радикале — делокализована по двум триарилметильным фрагментам. Авторы исследования делают вывод о сильном связывании арилметильных фрагментов через 1,4-фенилен и слабом связывании через 1,3-фенилен. Вопрос о природе полос поглощения в электронных спектрах соединений **97a,b** при 740 и 770 нм соответственно остается открытым, хотя не исключено, что они относятся к полосам переноса электрона. Некоторые свойства анион-радикалов **97** и **98** приведены в табл. 4.

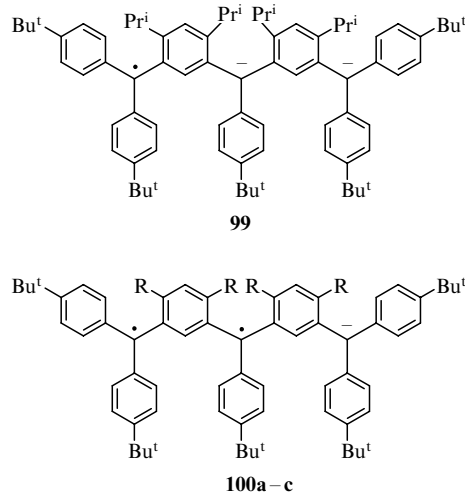
Таблица 4. Свойства ион-радикалов, полученных на основе бирадикалов триарилметильного типа.¹¹²

Соединение	Основное состояние	$a_{\text{H}}, \text{Э}^a$	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$
97a	D	2.65 (6H) 1.15 (5H) 2.85 (1H)	740
97b	D	—	770
98	D	1.3 (12H) 0.65 (8H)	—

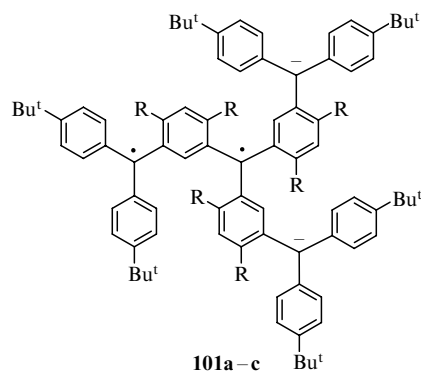
^a Константа сверхтонкого взаимодействия в спектрах ЭПР.



Авторы работы¹¹³ задались вопросом, как влияет добавленный в цепь обменно-связанных (ферро- или антиферромагнитно) спинов электрон на взаимодействие оставшихся неспаренных электронов. Такого рода анионные дефекты, очевидно, могут присутствовать в полученных из полианионов «недоокисленных» полирадикалах. Для ответа на этот вопрос были специально приготовлены и изучены олигомерные анион-радикалы **99–102** (табл. 5).



R = H (a), Me (b), Prⁱ (c).

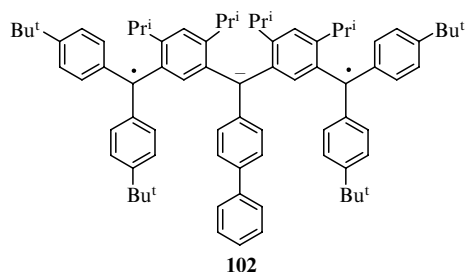


R = H (a), Me (b), Prⁱ (c).

Таблица 5. Модельные олигомерные анион-радикалы триарилметильного типа.¹¹³

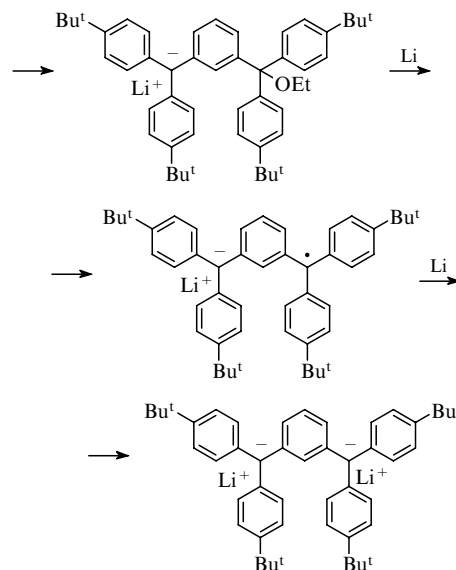
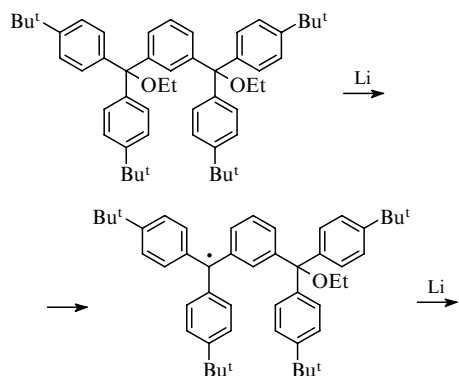
Соединение	$ D/hc \cdot 10^3, \text{ см}^{-1}$	Основное состояние ^a	$\lambda_{\text{max}}, \text{ нм}$
99	—	D	—
100a	6.9; 5.0 (2 изомера)	T	—
100b	8.6	T	—
100c	9.6	T	~ 350 ~ 465
101a	7.1; 5.2	T	—
101b	9.5	T	—
101c	9.4	T	—
102	2.7	S (0.018)	~ 350 ~ 370 (плечо)

^a В скобках приведено значение $|\Delta E_{\text{ST}}|$ в ккал · моль⁻¹.

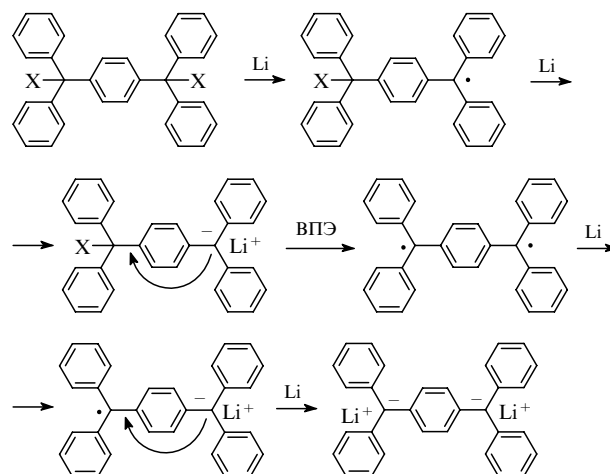


Во-первых, оказалось, что во всех этих соединениях заряд и спин локализованы на отдельных триарилметильных фрагментах, как и в соединении **97a**. Во-вторых, было показано, что если заряд (электронная пара) находится на концевом фрагменте (соединения **100**, **101**), то ферромагнитное взаимодействие между оставшимися неспаренными электронами сохраняется. Однако если заряд локализован на центральном фрагменте (соединение **102**), то между оставшимися неспаренными электронами наблюдается антиферромагнитное взаимодействие. Следовательно, контроль спинового взаимодействия можно осуществлять путем контроля локализации заряда. Обобщив свои результаты и данные Баллестера по ион-радикалам **95** и **96**, Райца выдвинул предположение,³ что ферромагнитное или антиферромагнитное взаимодействие в исходных полирадикалах ведет соответственно к электронной локализации или делокализации в получаемых ион-радикалах.

С учетом электронной локализации в 1,3-связанных соединениях Райца предложил¹¹² следующий механизм их восстановления металлическим литием:



Можно предположить, что в восстановлении 1,4-связанных соединений заметную роль будут играть процессы внутримолекулярного переноса электрона.



X — уходящая электроноакцепторная группа.

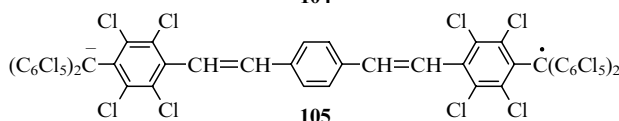
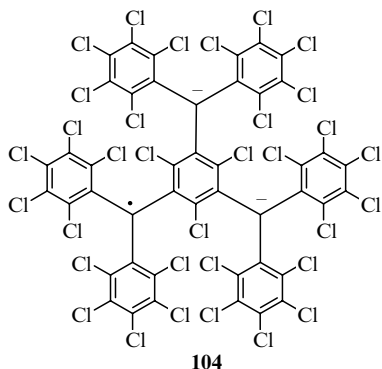
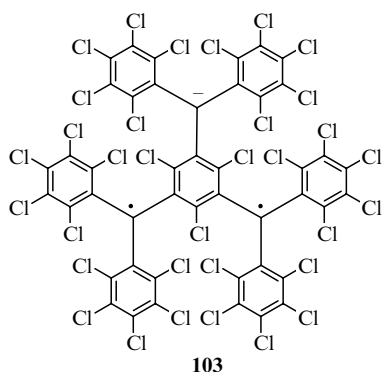
На приведенной схеме не показано образование хиноидной структуры из бирадикала. Для анион-радикала процесс ВПЭ приводит к делокализации спина и заряда по двум позициям. Отметим, что данная схема не противоречит предполагаемому механизму электрохимического восстановления дигалогенид-*n*-ксилолов.¹¹⁴ В частности, видимо, необходимо учитывать явление ВПЭ при изучении восстановления полиариленсульфоталидов и полиариленталидов, в молекулах которых содержатся *n*-бифенильные и флуоренильные мостики.

Процессы внутримолекулярного переноса электрона были обнаружены для соединений **103–105** (табл. 6), в которых донором электрона является перхлорированный трифенилметильный карбанион, а акцептором — перхлорированный трифенилметильный радикал.

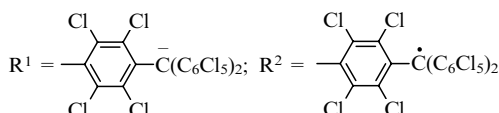
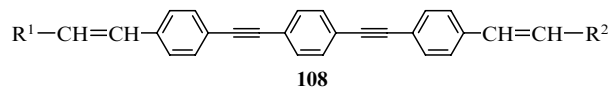
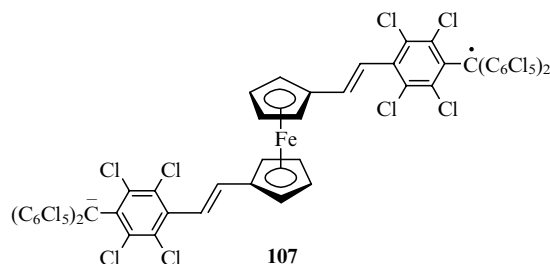
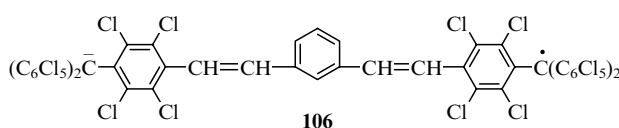
Для этих соединений в ближней ИК-области наблюдались широкие интенсивные полосы переноса электрона, характерные для веществ смешанной валентности.¹¹⁰ Зная положение максимума (λ_{ET}) и коэффициент поглощения в максимуме для этой полосы, можно по формуле Хаша найти параметр электронного взаимодействия V_{ab} . Соединение **103** является первым примером чисто органического соединения

Таблица 6. Свойства анион-радикальных систем, полученных на основе перхлорированных радикалов триарилметильного типа.

Соединение	Основное состояние	a_{H} и a (^{13}C), Э	λ_{max} , нм	λ_{ET} , нм	V_{ab} , см $^{-1}$	Ссылки
103	T	—	368 508	~2900	320	115
104	D	—	368 508	~2900	390	115
105	D	1.9 (1H)	—	1400	121	99
106	D	1.8 (2H) 0.6 (2H)	—	не набл.	—	99
107	D	—	—	не набл.	—	116
108	D	1.6 (1H) 29.3 (C_x)	—	не набл.	—	103, 116



смешанной валентности, в котором обнаружено явление внутримолекулярного переноса электрона наряду с высокоспиновым основным состоянием. В случае соединения **105** методом ЭПР в интервале температур 200–300 К также наблюдался⁹⁹ термически активированный процесс ВПЭ, причем величина барьера активации составила 0.117 эВ. Для анион-радикалов **106–108** внутримолекулярный перенос электрона не обнаружен.



Как видно из сравнения соединений **105** и **106**, *n*-фениленовый фрагмент в мостике способствует переносу электрона, а *m*-фениленовый фрагмент препятствует такому переносу, что в некоторой степени согласуется с приведенными выше данными Райцы. Необходимо отметить, что проблема внутримолекулярного переноса электрона тесно связана с поиском подходящих молекулярных проводов для молекулярных исполнительных устройств,^{110,116} а мостики в соединениях **103–105** можно рассматривать как молекулярные провода.

V. Заключение

Полимерный полирадикал **79**, по-видимому, можно считать первым в мире полимерным органическим магнитом. Почти сто лет понадобилось для создания такого магнита на основе первого обнаруженного стабильного углеводородного радикала (радикала Гомберга). В целом достижения группы Райцы служат примером целенаправленной последовательной работы и использования всей мощи методов современной органической химии и физических методов исследования вещества, но они были бы невозможны без предшествующих исследований моно-, би- и полирадикалов ТАМТ.

Конечно, пластиковый магнит Райцы обладает слабо-выраженными магнитными свойствами и пока очень далек от практического применения. Но температура упорядочения ~10 К относительно высока для органических магнитов и подтверждает большой потенциал макромолекулярного подхода к их созданию. Неизбежное присутствие химических и топологических дефектов в полирадикалах ТАМТ также не позволяет создавать из них ансамбли идентичных одномолекулярных магнитов. Ясно, что для создания практически пригодных магнитов необходимо использовать более стабильные радикалы и создать магнитное упорядочение при комнатной (и более высокой) температуре. Может быть, последовательное применение стратегии Райцы к синтезу инертных перхлорированных полирадикалов ТАМТ позволит получить стабильные при комнатной температуре органические магниты, но пока нет никаких сведений о работах в этом направлении.

Как мы видели, остаются нерешенные вопросы и в исследованиях бирадикалов ТАМТ, даже таких известных, как углеводороды Чичибабина, Мюллера, Шленка – Браунса.

Что касается проблемы органических магнитов в целом, то вполне возможно, что практически важные органические магниты будут получены совершенно неожиданным образом, как, например, был обнаружен магнитный порядок при комнатной температуре для комплекса тетрацианоэтилена с полианилином в работе¹¹⁷. При этом, однако, необходимо

помнить, что часто магнитные свойства органических веществ обусловлены ферромагнитными примесями (известные примеры можно найти в обзоре ¹).

Автор выражает искреннюю благодарность академику А.Л.Бучаченко за внимательное прочтение и полезное обсуждение обзора.

Литература

1. А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **59**, 529 (1990)
2. D.A.Dougherty. *Acc. Chem. Res.*, **24**, 88 (1991)
3. A.Rajca. *Chem. Rev.*, **94**, 871 (1994)
4. J.A.Crayston, J.N.Devine, J.C.Walton. *Tetrahedron*, **56**, 7829 (2000)
5. J.Veciana, H.Iwamura. *MRS Bull.*, **25**, 41 (2000)
6. S.J.Blundell, F.L.Pratt. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, R771 (2004)
7. Э.Г.Розанцев, В.Д.Шолле. *Органическая химия свободных радикалов*. Химия, Москва, 1979
8. А.Л.Бучаченко, А.М.Вассерман. *Стабильные радикалы*. Химия, Москва, 1973
9. A.Rajca, S.Utamapanya. *Mol. Cryst. Liq. Cryst., Sect. A*, **232**, 305 (1993)
10. A.Rajca. *Polym. News*, **26**, 43 (2001)
11. A.Rajca. In *Hyperstructured Molecules III*. (Ed. H.Sasabe). Taylor and Francis, London, 2001. P. 46
12. A.Rajca. In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. 8. (Ed. H.S.Nalva). American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, 2004, P. 285
13. A.Rajca. *Adv. Phys. Org. Chem.*, **40**, 153 (2005)
14. J.Zang, H.Zang, L.Wang, R.Wong, L.Wang. *Sci. China, Ser. B*, **43**, 524 (2000)
15. U.V.Korshak, T.V.Medvedeva, A.A.Ovchinnikov, V.N.Spector. *Nature (London)*, **326**, 370 (1987)
16. H.Nishide, T.Ozawa, M.Miyasaka, E.Tsuchida. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5942 (2001)
17. К.М.Хёрд. *Успехи физ. наук*, **142**, 331 (1984)
18. А.К.Звездин. *Природа*, (12), 11 (2000)
19. А.К.Звездин, К.А.Звездин. *Природа*, (9), 9 (2001)
20. С.В.Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, Москва, 1971
21. A.Rajca, S.Utamapanya. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10688 (1993)
22. A.Rajca. *Chem. – Eur. J.*, **8**, 4834 (2002)
23. В.Т.Калинников, Ю.В.Ракитин. *Введение в магнетохимию*. Наука, Москва, 1980
24. Б.С.Цукерблат, М.И.Белинский. *Магнетохимия и радио-спектроскопия обменных кластеров*. Шттинца, Кишинев, 1983
25. Р.Карлин. *Магнетохимия*. Мир, Москва, 1989
26. T.Lis. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36**, 2042 (1980)
27. R.Sessoli, D.Gatteschi, A.Ganeschi, M.A.Novak. *Nature (London)*, **365**, 141 (1993)
28. D.Gatteschi, R.Sessoli. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 268 (2003)
29. В.Н.Пармон, А.И.Кокорин, Г.М.Жидомиров. *Стабильные бирадикалы*. Наука, Москва, 1980
30. M.S.Platz. In *Diradicals*. (Ed. W.T.Borden). Wiley-Interscience, New York, 1982. P. 195
31. G.R.Luckhurst, G.F.Pedulli, M.Tiecco. *J. Chem. Soc. B*, 329 (1971)
32. A.Rajca. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5890 (1990)
33. A.Rajca, S.Utamapanya, J.Xu. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9235 (1991)
34. A.Rajca, S.Rajca. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1077 (1998)
35. L.K.Montgomery, J.C.Huffman, E.A.Jurczak, M.P.Grendze. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6004 (1986)
36. A.Rajca, S.Utamapanya. *J. Org. Chem.*, **57**, 1760 (1992)
37. A.Rajca, S.Rajca. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8121 (1996)
38. R.Schmidt, H.-D.Brauer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **10**, 506 (1971)
39. A.Rajca, S.Rajca, J.Wongsriratanakul. *Chem. Commun.*, 1021 (2000)
40. H.-D.Brauer, H.Stieger, H.Hartman. *Z. Phys. Chem., Neue Folge*, **63**, 50 (1969)
41. A.Rajca, S.Utamapanya, D.Smithhistler. *J. Org. Chem.*, **58**, 5650 (1993)
42. A.Rajca, K.Shiraishi, M.Vale, S.Rajca. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9014 (2005)
43. E.Fukuzaki, N.Takanashi, S.Imai, H.Nishide, A.Rajca. *Polym. J.*, **37**, 284 (2005)
44. H.M.McConnel. *J. Chem. Phys.*, **33**, 1868 (1960)
45. T.Sugimoto, M.Sakaguchi, H.Ando, T.Tanaka, Z.Yoshida, J.Yamauchi, Y.Kai, N.Kanehisa, N.Kasai. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1893 (1992)
46. A.Lichtblau, H.-D.Hausen, W.Schwarz, W.Kaim. *Inorg. Chem.*, **32**, 73 (1993)
47. Н.М.Шишлов, Н.Л.Асфандиаров. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1692 (2000)
48. N.Mataga. *Theor. Chim. Acta*, **10**, 372 (1968)
49. A.A.Ovchinnikov. *Theor. Chim. Acta*, **47**, 297 (1978)
50. N.N.Tyutyulkov, S.C.Karabunarliev. *Int. J. Quant. Chem.*, **29**, 1325 (1986)
51. K.Yoshizawa, R.Hoffmann. *Chem. – Eur. J.*, **1**, 403 (1995)
52. W.Wilker, G.Kothe, H.Zimmermann. *Berichte*, **108**, 2124 (1975)
53. G.Kothe, E.Ohmes, J.Brickmann, H.Zimmermann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **10**, 938 (1971)
54. G.Kothe, H.Zimmermann. *Tetrahedron*, **29**, 2305 (1973)
55. D.Braun, W.Neumann, R.J.Faust. *Makromol. Chem.*, **85**, 143 (1965)
56. D.Braun, R.J.Faust. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5**, 838 (1966)
57. D.Braun. *J. Polym. Sci., Part C*, (24), 7 (1968)
58. D.Braun, R.J.Faust. *Makromol. Chem.*, **121**, 205 (1969)
59. D.Braun. *Pure Appl. Chem.*, **30**, 41 (1972)
60. B.Rånby, J.F.Rabek. *ESR Spectroscopy in Polymer Research*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York, 1977
61. H.Lankamp, W.Th.Nauta, C.MacLean. *Tetrahedron Lett.*, 249 (1968)
62. D.Braun, W.Euler. *Makromol. Chem.*, **177**, 1373 (1976)
63. D.Braun, P.Lehmann. *Makromol. Chem.*, **177**, 1387 (1976)
64. D.Braun, P.Lehmann. *Makromol. Chem.*, **177**, 1673 (1976)
65. H.Stieger, H.-D.Brauer. *Berichte*, **103**, 3799 (1970)
66. М.Г.Золотухин, Ш.С.Ахметзянов, А.Н.Лачинов, Н.М.Шишлов, С.Н.Салазкин, Ю.А.Сангалов, А.П.Капина. *Докл. АН СССР*, **312**, 1134 (1990)
67. M.G.Zolotukhin, Sh.S.Akhmetzyanov, N.M.Shishlov, A.N.Latchinov, V.S.Sultanova, L.V.Spirikhin, L.M.Khalilov. *Makromol. Chem.*, **193**, 975 (1992)
68. Н.М.Шишлов, Ш.С.Ахметзянов, М.Г.Золотухин, И.В.Новоселов, А.П.Капина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1682 (1997)
69. N.M.Shishlov, Sh.S.Akhmetzyanov, I.V.Novoselov, G.I.Nikiforova. *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 3397 (1997)
70. Н.М.Шишлов, К.Ю.Муринов, Ш.С.Ахметзянов, В.Н.Хрусталева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015 (1999)
71. Н.М.Шишлов, В.Н.Хрусталева, Ш.С.Ахметзянов, К.Ю.Муринов, Н.Л.Асфандиаров, А.Н.Лачинов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 295 (2000)
72. Н.М.Шишлов, Ш.С.Ахметзянов, В.Н.Хрусталева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 389 (1997)
73. N.M.Shishlov, V.N.Khrustaleva, Sh.S.Akhmetzyanov, N.G.Gileva, V.S.Kolosnitsyn, O.G.Khvostenko. In *Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science*. (Eds J.Fraissard, O.Lapina). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003. P. 609
74. Н.М.Шишлов, В.Н.Хрусталева, Ш.С.Ахметзянов, Н.Г.Гилева, Н.Л.Асфандиаров, С.А.Пшеничная, Е.С.Шиховцева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 369 (2003)
75. Н.М.Шишлов, С.И.Масленников, В.Н.Хрусталева, Ш.С.Ахметзянов, М.Н.Судовникова, Р.П.Муслухов, Л.В.Спирихин. *Докл. АН*, **387**, 658 (2002)
76. Н.М.Шишлов, С.И.Масленников, Ш.С.Ахметзянов, В.Н.Хрусталева, Н.Г.Гилева, А.А.Яковлева. *Докл. АН*, **394**, 355 (2004)
77. A.Rajca. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5889 (1990)
78. A.Rajca, S.Utamapanya, S.Thayumanavan. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1884 (1992)
79. A.Rajca, S.Rajca, S.R.Desai. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 806 (1995)
80. A.Rajca, K.Lu, S.Rajca. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10335 (1997)
81. A.Rajca. *Mol. Cryst. Liq. Cryst., Sect. A*, **305**, 567 (1997)

82. A.Rajca, J.Wongsriratanakul, S.Rajca. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11674 (1997)
83. N.Miyaura, A.Suzuki. *Chem. Rev.*, **95**, 2457 (1995)
84. S.J.Jacobs, D.A.Shultz, R.Jain, J.Novak, D.A.Dougherty. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1744 (1993)
85. E.Negishi, T.Takahashi, A.O.King. *Org. Synth.*, **66**, 67 (1988)
86. A.Rajca, J.Wongsriratanakul, S.Rajca, R.Cerny. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 1229 (1998)
87. A.Rajca, J.Wongsriratanakul, S.Rajca. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6608 (2004)
88. S.Rajca, A.Rajca, J.Wongsriratanakul, P.Butler, S.-M.Choi. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6972 (2004)
89. A.Rajca, J.Wongsriratanakul, S.Rajca, R.Cerny. *Chem. – Eur. J.*, **10**, 3144 (2004)
90. S.Utamapanya, H.Kakegawa, L.Bryant, A.Rajca. *Chem. Mater.*, **5**, 1053 (1993)
91. A.Rajca, S.Rajca, J.Wongsriratanakul. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 6308 (1999)
92. A.Rajca, J.Wongsriratanakul, S.Rajca. *Science*, **294**, 1503 (2001)
93. M.Ballester. *Acc. Chem. Res.*, **18**, 380 (1985)
94. M.Ballester, J.Riera, J.Castañer, C.Badía, J.M.Monsó. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2215 (1971)
95. M.Ballester, J.Castañer, J.Riera, A.Ibáñez. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 2435 (1980)
96. M.Ballester, J.Castañer, J.Riera, I.Pascual. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3365 (1984)
97. R.Sartorius, H.-D.Brauer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 531 (1972)
98. C.Rovira, J.Veciana, O.Armet, J.Castaner, J.Riera, E.Vincent, P.Radhakrishna. *Mol. Cryst. Liq. Cryst., Sect. A*, **156**, 301 (1988)
99. C.Rovira, D.Ruiz-Molina, O.Elsner, J.Vidal-Gancedo, J.Bonvoisin, J.-P.Launay, J.Veciana. *Chem. – Eur. J.*, **7**, 240 (2001)
100. J.Veciana, C.Rovira, M.I.Crespo, O.Armet, V.M.Domingo, F.Palacio. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2552 (1991)
101. J.Veciana, C.Rovira, N.Ventosa, M.I.Crespo, F.Palacio. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 57 (1993)
102. O.Elsner, D.Ruiz-Molina, I.Ratera, J.Vidal-Gancedo, C.Rovira, J.Veciana. *J. Organomet. Chem.*, **637–639**, 251 (2001)
103. D.Ruiz-Molina, J.Veciana, F.Palacio, C.Rovira. *J. Org. Chem.*, **62**, 9009 (1997)
104. B.Bleaney, K.D. Bowers. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **214**, 451 (1952)
105. O.Elsner, D.Ruiz-Molina, J.Vidal-Gancedo, C.Rovira, J.Veciana. *Nano Letters*, **1**, 117 (2001)
106. D.Ruiz-Molina, J.Vidal-Gancedo, N.Ventosa, J.Campo, F.Palacio, C.Rovira, J.Veciana. *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, 737 (2004)
107. A.Caneschi, D.Gatteschi, R.Sessoli, P.Rey. *Acc. Chem. Res.*, **22**, 392 (1989)
108. D.Maspoch, D.Ruiz-Molina, K.Wurst, J.Vidal-Gancedo, C.Rovira, J.Veciana. *Dalton Trans.*, 1073 (2004)
109. D.Maspoch, D.Ruiz-Molina, J.Veciana. *J. Mater. Chem.*, **14**, 2713 (2004)
110. J.-P.Launay. *Chem. Soc. Rev.*, **30**, 386 (2001)
111. M.Ballester, I.Pascual. *Tetrahedron Lett.*, 5589 (1985)
112. S.Utamapanya, A.Rajca. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9242 (1991)
113. S.Rajca, A.Rajca. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9172 (1995)
114. S.Szunerits, J.H.P.Utley, M.F.Nielsen. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 669 (2000)
115. J.Sedó, D.Ruiz, J.Vidal-Gancedo, C.Rovira, J.Bonvoisin, J.-P.Launay, J.Veciana. *Adv. Mater.*, **8**, 748 (1996)
116. D.Ruiz-Molina, J.Vidal-Gancedo, J.Sedó, I.Ratera, J.Veciana, C.Rovira. In *NATO Advanced Study Institutes Series. Ser. 2. Vol. 59. Molecular Low Dimensional and Nanostructured Materials for Advanced Applications*. (Eds A.Graja, B.R.Bulka, F.Kajzar). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002. P. 125
117. N.A.Zaidi, S.R.Giblin, I.Terry, A.P.Monkman. *Polymer*, **45**, 5683 (2004)

FROM THE GOMBERG RADICAL TO ORGANIC MAGNET

N.M.Shishlov

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences
71, Prosp. Oktyabrya, 450054 Ufa, Russian Federation, Fax +7(3472)35–6066*

The synthesis and properties of triarylmethyl bi- and polyradicals including polychlorinated ones are considered. The achievements in the design of magnetic clusters and organic magnets based on the Gomberg radical are described. Data on mixed-valence compounds containing triarylmethyl radicals and carbanions as electroactive groups are given.

Bibliography — 117 references.

Received 27th December 2005