

Введение При наложении магнитного поля H все вещества обнаруживают макроскопический магнитный момент M . Величина M связана с величиной приложенного поля H коэффициентом пропорциональности c - магнитной восприимчивостью: $M = cH$. У диамагнитных веществ с заполненными орбиталями индуцированный момент ориентирован против приложенного поля, их магнитная восприимчивость отрицательна и не зависит от температуры. У парамагнитных веществ с наполовину заполненными орбиталями вектор индуцированного момента под действием приложенного магнитного поля выстраивается параллельно полю. Для невзаимодействующих (независимых) спинов величина магнитного момента обратно пропорциональна температуре и их восприимчивость может быть аппроксимирована выражением Кюри: $c = C/T$, где C - постоянная Кюри, T абсолютная температура. Обычно величину магнитной восприимчивости пересчитывают на эффективный магнитный момент m_{eff} , который определяется выражением $m_{eff} = [(3k/Na)cT]^{0,5} = m_B g [S(S+1)]^{0,5}$, где k - константа Больцмана, Na - число Авогадро, m_B - магнетон Бора, S - спин. Для случая взаимодействующих спинов известны многочисленные отклонения от закона Кюри. В первом приближении такое поведение описывается законом Кюри-Вейсса: $c = C/(T-q)$, где "характеристическая температура" q определяется кристаллическим полем и может быть как положительной, соответствующей ферромагнитному взаимодействию (с параллельной ориентацией спинов), так и отрицательной, соответствующей антиферромагнитному взаимодействию (с антипараллельной ориентацией спинов). Межрадикальные взаимодействия неспаренных электронов разделяют на два типа: диполь - дипольное и обменное; последнее определяется перекрыванием волновых функций неспаренных электронов и быстро уменьшается с расстоянием. Обменное взаимодействие усредняет и дипольное взаимодействие между неспаренными электронами, и внутрирадикальное сверхтонкое взаимодействие неспаренных электронов с атомными ядрами. Когда же имеется пара электронов на соседних центрах с выражено перекрывающимися волновыми функциями, возникает взаимодействие между спинами S_1 и S_2 . Оно приводит к образованию синглетного и триплетного состояний. В соответствии с гайтлер - лондоновским описанием химической связи это взаимодействие выражается гамильтонианом:

(1) Распространение уравнения (1) на многоэлектронную систему описывается гейзенберговским обменным гамильтонианом вида: (2) где $J_{i,j}$ - интервал обмена между атомами i и j , имеющими суммарные спины S_i и S_j . Обменный интеграл J характеризует степень обменного взаимодействия и оценивается в единицах энергии. отрицательное значение J соответствует взаимодействиям антиферромагнитного типа (состоянию низшей энергии с антипараллельной ориентацией спинов; основное состояние - спиновый синглет). Положительный обменный интеграл связан с ферромагнитным взаимодействием (основное состояние - спиновый триплет) [1]. Мак-Коннелл [2] сформулировал идею

возможности с большими положительными и отрицательными атомными р-спиновыми плотностями. В кристалле такие соединения могут упаковываться параллельно друг другу в стопки так, что создается условие для сильного обменного взаимодействия между атомами с положительной спиновой плотностью и атомами с отрицательной спиновой плотностью в соседних радикалах. В работе [3] утверждалось, что "реализовать этот путь, практически, невозможно, так как нельзя построить кристаллическую решетку радикала таким образом, чтобы "включить" межмолекулярное обменное взаимодействие только между атомами с противоположной спиновой плотностью и "выключить" его между атомами со спиновой плотностью одинакового знака". Модель Мак-Коннелла, тем не менее, привлекалась для интерпретации сложных межрадикальных взаимодействий, обнаруженных в кристаллах стабильных органических парамагнетиков. В работе [4] было получено прямое экспериментальное доказательство того (на бис-фенилметиленил-[2,2]-пара-циклофанах), что ферромагнитный обмен может быть достигнут в рамках модели Мак-Коннелла. Псевдо-о-, псевдо-м- и псевдо-п-бис-фенилметиленил-[2,2]-пара циклофаны, соответств- $S=2$ $S=0$ $S=2$ венно, были синтезированы путем фотолиза в застеклованной матрице при низких температурах. Спин-спиновое взаимодействие между двумя триплетными дифенилкарбеновыми фрагментами, встроенными в [2,2]-пара-цикло-фановый каркас, было исследовано методом ЭПР. Для псевдо-о-дикарбена обнаружено квинтетное состояние, причем в температурном интервале 11-50 К интенсивность сигнала ЭПР подчиняется закону Кюри. При $T > 20$ К наблюдался другой сигнал, обусловленный изменением заселенности триплетного уровня. Таким образом, псевдо-о-изомер находится в основном квинтетном состоянии с $D = 0.0624$ и $E = 0.0190$ см⁻¹, а триплетное состояние по энергии лежит выше на 63 см⁻¹. Псевдо-м-бис-фенилметиленил-[2,2]-п-циклофан не дает резонансного сигнала при 11 К. Но с повышением температуры регистрируется триплетное состояние с $D = 0.1840$ и $E = 0.0023$ см⁻¹. Псевдо-м-изомер находится в основном синглетном состоянии, и величина синглет-триплетного расщепления составляет 98 см⁻¹. При 15 К для псевдо-п-изомера установлена квинтетная природа основного состояния с $D = 0.1215$ и $E = 0.085$ см⁻¹, но оно химически не стабильно. Органическая химия свободных радикалов - это химия парамагнитных паров, жидкостей, сыпучих тел, расплавов и растворов. Для получения химически чистых парамагнетиков используются методы экстракции, кристаллизации, дистилляции и хроматографирования. В отличие от обычных органических соединений парамагнетики обладают дополнительными «отпечатками пальцев» - спектрами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и положительной магнитной восприимчивостью. Своеобразие реакционной способности органических парамагнетиков обусловлено присутствием валентных неспаренных электронов, которые принимают участие в формировании новых

химических связей и неподеленных электронных пар. В связи с тем, что стабильные органические свободные радикалы принимают в очень большом числе химических реакций, протекающих как в неживой, так и в живой природе, изучение их магнитных свойств представляет несомненный интерес . 1.

Магнитные взаимодействия в стабильных органических парамагнетиках В настоящей работе проведен анализ литературных данных, касающихся стабильных органических парамагнетиков, причем особое внимание уделено измерениям магнитной восприимчивости и, в частности, выяснению зависимости магнитных свойств вещества от его химической структуры. Один из наиболее исследованных стабильных ароксиллов - так называемый гальвиноксил обладает сильно делокализованным неспаренным электроном. Кристаллы гальвиноксила имеют моноклинную симметрию с параметрами элементарной ячейки $a = 23.78$, $b = 10.87$, $c = 10.69$ нм и углом неортогональности $\beta = 106.60$; ось симметрии второго порядка; отклонение от копланарности 120° и угол, образованный связями С-С при центральном атоме углерода, 134° [5]. Кристаллическая структура гальвиноксила допускает возможность образования магнитной линейной цепочечной структуры, вытянутой вдоль с-оси. Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости гальвиноксила подчиняется закону Кюри-Вейсса с положительной константой Вейсса $q = +19$ К выше 85 К, что позволяет предполагать ферромагнитные взаимодействия между соседними частицами. Однако, при 85 К наблюдается фазовый переход, при котором парамагнитная восприимчивость резко уменьшается, и при 55 К ее значение соответствует содержанию свободного радикала 1,1% [6]. В разбавленном кристалле радикалы гальвиноксила образуют пары, которые имеют основное триплетное состояние, а выше на $2J$ лежит термически достижимое возбужденное синглетное состояние [7]. Таким образом внутри каждой радикальной пары реализуется ферромагнитное межрадикальное обменное взаимодействие с $2JF = 1.5 \pm 0.7$ меВ, то есть в температурном интервале от 10-100 К разбавленный кристалл гальвиноксила не обнаруживает фазового перехода, так как сохраняет ферромагнитные взаимодействия. Напротив, в химически чистом гальвиноксиле ниже 85 К преобладают взаимодействия антиферромагнитного типа с $2JAF = -45 \pm 2$ меВ. По-видимому, фазовый переход в этом случае обусловлен радикальной димеризацией. То же подтверждают данные по температурной зависимости магнитной восприимчивости смешанных кристаллов гальвиноксила. Из кривых намагниченности следует, что спиновая мультиплетность, практически пропорциональна концентрации радикала в смешанном кристалле. Как показывают расчеты [8], ферромагнитные межмолекулярные взаимодействия в гальвиноксиле можно объяснить суперпозицией эффектов внутрирадикальной спиновой поляризации и переноса заряда между свободными радикалами. Гидразильные и гидразидильные радикалы склонны к образованию различного рода комплексов с

растворителями. Это обстоятельство незначительно влияет на значение g -фактора, но сильно изменяет ширину линии ЭПР.. Магнитная восприимчивость 1,3,5-трифенилвердазила [8] была измерена в температурном интервале от 1.6 до 300 к и ее значение в высокотемпературной области подчиняется закону Кюри-Вейсса с отрицательной константой Вейсса $q = -8$ к. При более низких температурах восприимчивость отклоняется от закона Кюри-Вейсса и обнаруживает широкий максимум при 6.9 К. Кристаллы 1,3,5-трифенилвердазина имеют орторомбическую симметрию с параметрами элементарной ячейки: $a=18.467$, $b=9.854$, $c=8.965$ нм. Все четыре атома азота и заместитель в положении 3 практически копланарны, две другие фенильные группы повернуты относительно связи C-N на 23 и 13о. Показано [9], что радикалы в возможной магнитной цепи связываются друг с другом винтовой осью второго порядка параллельно с-оси, так что между антиферромагнитно упорядоченными цепями происходят межцепочечные ферромагнитные обменные взаимодействия. В этой связи представляют интерес вердазильные бирадикалы с сильно делокализованными неспаренными электронами: п-ди-1,5-дифенил-3-вердазилбензол и м-ди-1,5-дифенил-3-вердазилбензол: Восприимчивость п-изомера подчиняется закону Кюри-Вейсса выше 100 к с константой Вейсса $q=-100 \pm 20$ к и константой Кюри $C=1.0 \pm 0.01$ К эме/моль, и при уменьшении температуры кривая с-т проходит через максимум при 19 ± 1 К. В случае м-изомера магнитная восприимчивость следует закону Кюри-Вейсса во всем изученном температурном диапазоне 1.8-300 к ($c=0,90 \pm 0,05$ к эме/моль и $q= -12 \pm 3$ К). Полагают, что оба бирадикала существуют в основном триплетном состоянии и $J/k > 300$ К. Классические ароматические углеводородные радикалы часто относят к классу так называемых р-электронных радикалов, в которых неспаренный электрон делокализован по всей ароматической системе связей. Большинство арилметильных радикалов в растворе существуют в термодинамическом равновесии со своими димерами.

Перхлортрифенилметильные радикалы Баллестера по свойствам резко отличаются от классических углеводородных радикалов: они достаточно устойчивы в отсутствие света, полностью мономерны в растворе и в твердом состоянии. Перхлортрифенилметилы, исследованные в работе [10] в интервале 293-77 к подчиняются закону Кюри-Вейсса (табл. 1). Таблица 1 -

Характеристическая температура q (К) некоторых перхлортрифенилметильных радикалов.

Ar	Ar1	Ar2	q, K	m_{eff}	4H-C6HCl4	C6Cl5	C6Cl5
			-4,8	1,76	4H-C6HCl4	4H-C6HCl4	4H-C6HCl4
			+1,9	1,73	3H,5H-C6H2Cl3	C6Cl5	C6Cl5
			-10,4	1,76	3H,5H-C6H2Cl3	3H,5H-C6H2Cl3	3H,5H-C6H2Cl3
			-10,1	1,74	2H-C6HCl4	C6Cl5	C6Cl5
			-12,0	1,71	2H-C6HCl4	2H-C6HCl4	2H-C6HCl4
			-3,3	1,69	2H-C6HCl4	C6Cl5	C6Cl5

В отличие от классических ароматических радикалов NO-группа в иминоксильных радикалах не принимает участия в образовании сопряженной системы связей, поэтому неспаренный электрон таких радикалов преимущественно локализован на азот - кислородной связи.

Достаточно надежное стерическое экранирование неспаренного электрона (за счет эффектов объемных метильных групп и системы связей, препятствующих делокализации неспаренного электрона) создает условия для осуществления нерадикальных реакций в ряду функционализированных радикалов этого класса. Это позволило синтезировать большое число химически чистых парамагнетиков разнообразного химического строения [11]. Наибольшее число работ посвящено производным 2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидио-1-оксила (ТЕМПОЛ), впервые полученного одним из авторов [12]. ТЕМПОЛ кристаллизуется в моноклинную ячейку с параметрами осей $a=0,705$; $b=1,408$; $c=0,578$ нм; $b=118^\circ 40'$ и принадлежит пространственной группе C. В кристалле ТЕМПОЛа образуются цепочки радикалов, связанных друг с другом водородными связями (рис.1). Предполагается, что самые сильные обменные взаимодействия радикалов ориентированы вдоль оси Z через атомы кислорода. Направление вдоль оси a, через водородную связь, наверное, могло бы быть следующим по величине вклада взаимодействием. Рис. 1 - Проекция структуры 2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидил-1-оксила на плоскость ac Исходя из структурных соображений, более слабые магнитные взаимодействия можно ожидать между ac-плоскостями. Методом ЭПР при исследовании магнитной восприимчивости химически чистого ТЕМПОЛа было показано [13], что интенсивность сигнала ЭПР отклоняется от закона Кюри и обнаруживает широкий и плавный максимум вблизи 6 К. Широкий максимум на кривой теплоемкости обнаруживается при 5 К. В высокотемпературной области восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса с отрицательной константой Вейсса $q=-6$ К. При более низких температурах кривая $c-T$ отклоняется от закона Кюри-Вейсса и имеет пологий максимум при 6 к. Такое поведение парамагнетиков хорошо описывается одномерной моделью Гейзенберга с изотропным антиферромагнитным взаимодействием. Величина обменного параметра J/k составляет -5 К. Таким образом, исследования разных авторов магнитной восприимчивости ТЕМПОЛа указывают на то, что радикалы испытывают сильные обменные взаимодействия в одном направлении, что приводит к ближнему порядку взаимодействий и образованию вблизи 6 К линейных антиферромагнитных цепей. Поскольку в магнитных одномерных системах всегда существует ненулевое взаимодействие между цепями, вполне можно ожидать, что ниже некоторой критической температуры оно достаточно выражено, чтобы вызвать переход к дальнему порядку взаимодействий. В случае ТЕМПОЛа дальний порядок, обусловленный межцепочечными взаимодействиями возникает при $T_N=0.34$ К, отношение межцепочечных к внутрицепочечным взаимодействиям (J/J') оценивается как 0,003, $J/k = 0.013$ к. Альтернированная линейная цепь возникает, если параметр g меньше единицы. Случай $g=0$ соответствует простому димеру, в котором имеют место только попарные взаимодействия. Стабильный бирадикал ди-2,2,6,6-тетраметил-1-

оксил-4-пипери-дилсульфит является примером альтернированной цепи В высокотемпературной области его магнитная восприимчивость описывается законом Кюри-Вейсса с $q = -9$ К. При понижении температуры восприимчивость этого бирадикала отклоняется от закона Кюри-Вейсса вблизи 25 к, а затем круто падает до 2 к. Другим примером альтернированной линейной цепи служит аддукт гексафторацетилацетоната меди с иминоксильным радикалом 2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидил-1-оксидом [14] При его изучении обнаружено сильное (19 К) ферромагнитное взаимодействие между ионом меди и иминоксидом, что следует из данных, полученных при температуре выше 4.2 к. При температуре ниже 1 К магнитная восприимчивость резко возросла, а плавный максимум, характерный для антиферромагнитной линейной цепи, обнаруживается примерно при 80 мЭВ. Анализ этих данных проводился в предположении, что вещество состоит из цепей со спином $s=1$ и слабым ($2J = -78$ мЭВ) антиферромагнитным взаимодействием между спинами. Таким образом альтернирование в данном случае возникает из-за чередования сильных ферромагнитных и слабых антиферромагнитных взаимодействий. Для кремнийорганических иминоксильных полирадикалов характерны попарные спин-спиновые взаимодействия. Все исследованные парамагнетики (I-V) обнаруживают низкотемпературные отклонения хода магнитной восприимчивости от закона Кюри $\chi = \text{const}/T$ (рис.2а), которые связаны с наличием корреляции между неспаренными электронами. Так, восприимчивость тетрадикала V проходит через максимум при 8 к и уменьшается в 10 раз при понижении температуры до 2 к (рис.2б). Такой ход восприимчивости хорошо описывается моделью, предложенной для попарных обменных взаимодействий неспаренных электронов $\chi = \text{const} \cdot [3 + \exp(J/kT)]^{-1}$ Рис. 2 - Магнитная восприимчивость полирадикалов I-IV и V соответственно, графики а и б Если основное состояние такой пары - синглет, а термически возбужденное состояние - триплет (или триплетный магнитный экситон), то именно он и вносит основной вклад в магнитную восприимчивость. Энергию для своего возбуждения экситоны получают за счет тепловой энергии. Поэтому, когда kT становится меньше, чем величина обмена между электронами J , число триплетных состояний резко падает и, следовательно, резко уменьшается восприимчивость. Из анализа изменения величины магнитной восприимчивости были получены параметры обмена сильно связанных спинов. Кристаллическая структура органических радикалов из-за асимметрии большинства химических частиц, как правило, позволяет выделить топологические линейные цепочки наиболее сильно взаимодействующих спинов. Исследование структуры, например, радикала V показало, что атомы азота одного радикального гетероцикла формируют цепочку парамагнитных центров с длиной звена около 6.0 нм, параллельную оси, а атомы азота другого гетероцикла образуют другую цепочку спинов параллельную первой с длиной элементарного звена 6.6 нм. Кроме того, каждый

парамагнитный центр в цепочке, таким образом, имеет по два ближайших соседних спина из других цепочек на расстояниях 6.4 и 6.6 нм. В работе [15] сообщалось о попарном межмолекулярном взаимодействии основной системы спинов в кристаллах 1,4-бис-2,2,6,6-тетраметил-1-оксил-4-пиперидил-бутана. Это взаимодействие четко проявляется на кривой температурной зависимости в интервале 10-300 К в наличии характерного максимума вблизи 40 К:

Моноклинные кристаллы бирадикала имеют параметры элементарной кристаллической ячейки $a=11.754$, $b=10.980$, $c=8.693$ нм с пространственной группой $P12/b$. Для этой структуры характерно наличие двух систем пар $\text{NO}\cdot$ - радикальных фрагментов, зеркально-симметричных относительно плоскости ав. Для зеркально отраженных пар угол между линиями, соединяющими центры иминоксильных фрагментов, составляет 50° . Внутри каждой пары атомы кислорода находятся на расстоянии 0,351 нм, а атомы азота на расстоянии 0,485 нм. Короткое расстояние между фрагментами NO внутри пары и взаимное расположение плоскостей CNC способствует прямому электронному обмену внутри этих пар) [16,17]. Действительно, температурный ход парамагнитной восприимчивости кристаллов удовлетворительно описывается в рамках модели антиферромагнитного попарного обмена с константой $J=-33.5$ К.

Внутримолекулярные обменные взаимодействия J' , передаваемые по связям $-(\text{CH}_2)_4-$, оказываются меньше константы CTC, что соответствует $J'^2 \cdot 10^{-3}$ К, т.е. $J/J' > 104$. Таноловый эфир октановой кислоты подчиняется закону Кюри-Вейсса с положительной константой $q= +1$ к в температурном интервале 1.9-300 к. Все представляющие интерес магнитные взаимодействия достаточно слабы и проявляются только при температурах ниже 1 К. По-видимому, в системе происходит магнитный переход при $T=0.38 \pm 0.01$ к, что обусловлено ферромагнитным упорядочением. Нейтронографически установлено, что кристаллы этого парамагнетика состоят из слоев: соседние частицы внутри каждого слоя связаны ферромагнитно с $J_1= +1.1$ к и $J_2= 0.07$ к, но между собой слои связаны более слабыми антиферромагнитными взаимодействиями с $J'=-0.015$ к. Полагают [18], что вещество ведет себя как метамагнетик с 2D ферромагнитной упорядоченностью. Для азина 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидил-1-оксила (ТЕМПАД) на кривой температурного хода парамагнитной восприимчивости обнаружен максимум при 16.5 к, а в интервале 77 и 273 к наблюдается ее изменение по закону Кюри-Вейсса ($q=-15$ к). В случае разбавленных кристаллов ТЕМПАД обнаружены два значения константы Вейсса в высокотемпературной области порядка -10 К и в низкотемпературной порядка -1 К [19]. Магнитное поведение ТЕМПАД было интерпретировано в рамках теории магнитных триплетных попарных переходов. Не исключено, что существуют сильное межмолекулярное обменное взаимодействие вдоль а-оси (J_1 ; $J_1/k = -12.8$ к), слабое внутримолекулярное взаимодействие (J_2 ; $J_2/k \sim 2 \cdot 10^{-2}$ к) и междуслойное взаимодействие с $J_1'/k \sim 1$ К [20]. В фосфите 2,2,6,6-тетраметил-4-

оксипиперидил-1-оксила (ТЕМПОП) ближний порядок взаимодействий не был обнаружен, хотя при очень низких температурах ход обратной парамагнитной восприимчивости отклоняется от закона Кюри-Вейсса. Теоретически эффективный магнитный момент трех невзаимодействующих спинов с $g=2.00$ должен быть равен 3.00 mB ; в эксперименте (при высоких температурах) получено значение 3.01 mB . Исследования нитронилнитроксилов (или нитроксиднитроксилов) $\text{NiT(R)}^{\circ}2\text{R}$ -4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-оксил-3-оксидов с ионами металлов представлены в работах [21-32]. Вследствие сопряжения нитроксильной группы с нитроксидной обменное взаимодействие между одним кислородом и ионом металла без затухания может передаваться другому атому кислорода. Поэтому эти радикалы с делокализованным неспаренным электроном способны к образованию не только моноядерных комплексов с металлами [21-23], но и магнитных цепей разной природы [24-27]. Металлсодержащее соединение $\text{Cu(hfac)}_2(\text{NIT})\text{Me}$, где hfac-гекса-фторацетилацетонатный ион $[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3]$ - ведет себя как одномерный ферромагнетик с константой взаимодействия 25.7 cm^{-1} . Эффективный магнитный момент, равный 2.8 mB при 300 K , монотонно увеличивается с понижением температуры и при 4 K составляет 4.9 mB . Это означает, что эффективный спин системы возрастает почти до 3. Замена иона меди на Ni(II) или Mn(II) в комплексах $\text{Ni(hfac)}_2(\text{NIT})\text{R}$, $\text{Mn(hfac)}_2(\text{NIT})\text{R}$ с $\text{R} = \text{Me, Et, i-Pr, n-Pr, Ph}$ приводит к более сильным взаимодействиям антиферромагнитного типа с $J=-424 \text{ cm}^{-1}$ для никелевых и $J=-230-330 \text{ cm}^{-1}$ для марганцевых производных. При измерении монокристаллов $\text{Mn(hfac)}_2(\text{NIT})\text{iPr}$ обнаружена заметная анизотропия]. Как следует из температурной зависимости восприимчивости вдоль оси легкого намагничивания (это направление в кристалле, совпадающее с направлением ориентации спинов) при 7.6 K происходит фазовый переход в ферромагнитное состояние. В $\text{Mn(hfac)}_2(\text{NIT})\text{Et}$, $\text{Mn(hfac)}_2(\text{NIT})\text{nPr}$ и $\text{Ni(hfac)}_2(\text{NIT})\text{Me}$ происходит ферромагнитное упорядочение при $8.1, 8.6$ и 5.3 K соответственно. Расчеты подтверждают диполь-дипольную природу магнитных взаимодействий в этих соединениях. Более высокие температуры магнитного фазового перехода обнаружены для $[\text{Mn}(\text{F5benz})_2]_2\text{NITEt}$ и $[\text{Me}(\text{F5benz})_2]_2\text{NITMe}$ (где F5benz - пентафторбензоат) - 20.5 и 24 K соответственно. Но нет однозначной уверенности к какому типу ферри- или слабому ферромагнитному относится это упорядочение. Был исследован двоядерный комплекс $[\text{CuCl}_2(\text{NITrPy})_2]_2$, где $\text{NITrPy}^{\circ}2$ -(4-пиридил)-4,4,5,5-тетраметилимидизолинил-3-оксид-1-оксил [31]. Потенциально радикал NITrPy может быть тридентатным лигандом. Показано, что ионы меди координированы с двумя атомами азота пиридиновых колец и тремя атомами хлора, два из которых являются мостиковыми. NO-группы радикалов, принадлежащие разным моноядерным фрагментам, находятся достаточно близко друг от друга. На основании данных по магнитной восприимчивости и

ЭПР спектров, полученных при температуре 4.2 К, предполагается, что шесть спинов $s=1/2$ связаны антиферромагнитным обменным взаимодействием. Взаимодействие между медью и радикалом через азот пиридинового цикла является предпочтительным, что позволяет авторам рассматривать NiTrFu как перспективные лиганды в синтезе металлсодержащих магнитных материалов. 2. Органические низкомолекулярные и высокомолекулярные магнетики Интерес к низкомолекулярным магнетикам [33-40] и высокоспиновым соединениям [41-57] связывается с надеждой получения соединений, обладающих спонтанной намагниченностью, существующей ниже критической температуры. В указанных работах проведены систематические исследования ион-радикальных солей типа D.+A.-D.+A.-, где D - катион (донор) и A - анион (акцептор). В качестве донора часто используется декаметилферроцен $Fe(II)(C_5Me_5)_2$, а акцептором служат плоские 7,7,8,8-тетрациан-р-хинодиметан (TCNQ) и тетрацианэтилен (TCNE) TCNQ TCNE Комплекс $[Fe(C_5Me_5)_2].[TCNE].+$ характеризуется положительной константой Кюри-Вейсса, $q=+30$ к, температурой Кюри, (T_c) равной 4.3 к; в нулевом магнитном поле при T4.5 К для поликристаллического образца наблюдается спонтанная намагниченность ($m \sim 2000$ эме.Гс/моль [35]. В ориентированных монокристаллах намагниченность насыщения составляет 16300 эме.Гс/моль. Этот результат хорошо согласуется с теоретическим магнитным моментом насыщения при ферромагнитном выстраивании спинов донора и акцептора и на 36% выше, чем у металлического железа (считая на один грамм-атом). При 2 К наблюдается гистерезис с коэрцитивной силой 1000 Гс, что соответствует значению для магнитно-твердого материала. Выше 16 к магнитные свойства описываются одномерной гейзенберговской моделью с ферромагнитным взаимодействием ($J=+27.4$ К). При температурах порядка T_c доминирует трехмерное упорядочение [36]. Соединение $[Fe(C_5Me_5)_2].[TCNQ].-$ обнаруживает признаки метамагнетика с температурой Нееля $T_N=2.55$ К и критическим полем ~ 1600 Гс. Как правило, метамагнетики - это вещества с сильной анизотропией и при наличии конкурирующих взаимодействий в них может наблюдаться переход первого рода в фазу, в которой имеется суммарный магнитный момент [1]. Так, для соли $[TCNQ].-$ намагниченность в полях $H1600$ Гс характерна для антиферромагнетика, но при $n > 1600$ Гс происходит скачкообразное возрастание намагниченности вплоть до величины насыщения, что характерно для ферромагнитного состояния [37]. Среди 2,5-дизамещенных TCNQ солей декаметилферрипиния $[Fe(C_5Me_5)_2].[TCNQR_2].+$ ($R = Cl, Br, J, Me, OMe, OPh$) [39] самым высоким эффективным моментом обладает $[Fe(C_5Me_5)_2].[TCNQI_2].-$ $m_{eff}=3.96$ мВ. Выше 60 к магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса ($q=+9.5$ К) и вещество представляет собой одномерный ферромагнетик. Эта особенность, в сочетании с тем, что у $[TCNQI_2].-$ наблюдаются более сильные межцепочечные антиферромагнитные взаимодействия по сравнению с $[Fe(C_5Me_5)_2].[TCNQ].-$, не обеспечивает

трехмерного ферромагнитного основного состояния при температурах выше 2.5K [40]. Если какое-либо из состояний с переносом заряда (либо донор D, либо акцептор A, но не оба) является триплетным, основное ферромагнитное состояние пары D.+A.- будет стабилизироваться. Таким образом для проявления ферромагнетизма органический радикал должен обладать вырожденной и частично заполненной валентной орбиталью. необходим существенный вклад нижнего виртуального возбужденного состояния с переносом заряда в основное состояние системы; причем структура ион-радикалов должна быть высокосимметричной, без каких-либо структурных или электронных дислокаций, нарушающих симметрию и снимающих вырождение [33,38]. В настоящее время синтезирована целая серия высокоспиновых поликарбенов при фотолизе соответствующих полидиазосоединений [41-47]. Оказалось, что основное состояние тетракарбена м-фенилен-бис-(дифенилметилден-3-ил)метилена, действительно, имеет нониплетный характер ($s=4$). Весьма интересными являются исследования материала, полученного спонтанной полимеризацией диацетиленового мономера, содержащего стабильные иминоксильные фрагменты бутадиин-бис-2,2,6,6-тетраметил-1-оксил-4-окси-4-пиперидила (БИПО) Магнитная восприимчивость БИПО [58] подчиняется закону Кюри-Вейсса с $q=-1.8$ к. Эффективный магнитный момент, равный 2.45 mB при высоких температурах, соответствует двум независимым спином $S=1/2$ на мономер. Константа обмена, полученная из анализа линии ЭПР, оказалась равной $J\sim 0.165$ к (0.115 см⁻¹), а оценка в приближении молекулярного поля дала значение $J\sim 0.155$ К (0.108 см⁻¹). Термическая или фотохимическая полимеризация БИПО приводят к образованию черного порошка, незначительная фракция которого (0.1%) проявляет ферромагнитные свойства намагниченность достигает более 1 Гсг-1. При этом ферромагнетизм сохраняется до аномально высоких температур вплоть до 200°с - зооос и при этом в ходе полимеризации происходит гибель парамагнитных центров (в ряде случаев остается не более 10% от их первоначального количества). Актуальная техническая проблема создания немагнитических магнетиков вряд ли может быть скоро решена без углубленного изучения на молекулярном уровне связи структуры органического вещества с его магнитными свойствами. Совершенно очевидно, что при решении этой проблемы степень достоверности получаемых результатов решающим образом зависит от химической чистоты изучаемых материалов. Можно без преувеличения утверждать, что прогресс естественных наук связан с получением и изучением химически чистых материалов. К сожалению, даже поверхностный анализ имеющихся публикаций убеждает, что большинство экспериментальных работ в этой области связано с изучением структурно неупорядоченных, "грязных" систем типа спиновых стекол [59], в которых отсутствуют согласованные магнитные взаимодействия между химическими частицами. Относительная простота получения "грязных систем" способствует

лавинообразному распространению "впечатляющих результатов", разного рода фантастических моделей и теорий, ничего общего с наукой не имеющих. Лишь успешное развитие фундаментальных исследований магнитных свойств чистых систем и составляющих их химических частиц может обеспечить реальных прорыв в технологию создания материалов нового поколения, пригодных для конструирования конкурентно способных органических ферро - антиферро- и ферримагнетиков, в том числе мета- и сперомагнетиков. В 1990 г. Дж.Эмсли [60] опубликовал статью под интригующим названием, в которой сообщалось о синтезе стабильного иминоксильного радикала (нитроксиднитроксильного) трирадикала со свойствами "молекулярного" органического магнита. Иными словами, была сделана заявка на открытие не содержащего металла "органического магнетона" с кооперативно упорядоченным электронным взаимодействием на уровне дискретной химической частицы: Авторы работы [61] нашли, что полученный ими синий порошок обладает высоким значением магнитной восприимчивости и подобно металлическим магнитам может усиливать или ослаблять напряженность приложенного магнитного поля. Используя принцип ориентирующего эффекта внутрирадикального электростатического поля нитроксидных групп, можно было бы создавать и высокомолекулярные магнитные материалы, мономерными звеньями в которых выступают магнитноупорядоченные органические домены (магнетоны) типа синего нитроксиднитроксильного трирадикала. Стабильные парамагнетики нашли практическое применение в качестве добавок к поляризованным протонным мишеням в экспериментальной физике высоких энергий [11]. Метод получения сверхнизких температур путем растворения ^3He в ^4He открывает новые возможности в технике поляризованных мишеней. Например, высокая поляризация, получаемая обычным динамическим методом в сильном и однородном магнитном поле 25 кЭ, может быть сохранена на длительное время после прекращения динамической "подкачки" поляризации, если произвести достаточно быстрое охлаждение рабочего вещества мишени до температуры порядка 0,1, 0,01 К. Тогда напряженность магнитного поля может быть снижена до ~ 5 кЭ. Это открывает новые перспективы использования подобных мишеней в физических экспериментах. В существующих поляризованных протонных мишенях, работающих при температурах до 0,5 К, основными рабочими веществами являются бутиловый спирт и этиленгликоль, применяемые в виде замороженных шариков. Однако, эти вещества не технологичны для использования в криостатах, в основе действия которых лежит растворение ^3He в ^4He . Наиболее удобным является вещество, твердое при комнатной температуре, достаточно богатое протонами и содержащее в качестве парамагнитных добавок радикалы, стабильные при комнатной температуре. Поэтому в качестве рабочего вещества на основании рекомендаций выбрали полиэтилен, который использовался либо в виде пленки толщиной 200 мкм, либо

в виде порошка с размером зерен порядка 200 мкм. В качестве парамагнитной добавки были взяты стабильные иминоксильные радикалы. Для введения радикала в полиэтилен необходимое количество радикала и полиэтилена помещалось в герметичную стеклянную ампулу, последняя нагревалась до 80 оС и выдерживалась при этой температуре 8 - 10 час. С целью исследования поляризации протонов в полиэтилене производились предварительные опыты при температуре 1,3 К в магнитных полях 13 и 27 кЭ. Наиболее перспективным оказался стабильный легколетучий радикал 2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксил. При оптимальной концентрации радикала в магнитном поле 13 кЭ в полиэтиленовой пленке была получена поляризация 5-7 %, что соответствовало коэффициенту усиления поляризации $E=50,70$. Время протонной спин-решеточной релаксации T_1 составляло 2,5 мин. Перенос в магнитное поле 27 кЭ не привел к увеличению коэффициента усиления поляризации, возросло лишь T_1 . Однако, было обнаружено, что применение полиэтилена более низкой плотности и большей чистоты (ГОСТ 16337-70, марка 15802-020) в виде порошка с размером зерен 200 мкм приводило к увеличению E до 70,100. Таким образом, в поле 27 кЭ при $T=1,30$ К была получена 14 - 20%-ная поляризация. В опытах при сверхнизких температурах порошок полиэтилена подвергался предварительному отжигу в вакууме (10-5 мм рт. ст.) при температуре 80оС в течение 5 - 6 суток. Затем ампула с порошком заполнялась чистым газообразным гелием и в его атмосфере проводилось насыщение порошка парами радикала. Такая процедура отжига заметно не влияет на скорость спин-решеточной релаксации, но увеличивает конечную поляризацию почти в два раза. Приготовленный таким образом образец в количестве 150 мг вводился при комнатной температуре в стеклянную камеру растворения ^3He в ^4He , расположенную в микроволновой ячейке бегущей волны. Ячейка помещалась в сверхпроводящий соленоид и охлаждалась до температуры 1,3 К. Образец находился в непосредственном контакте с раствором, минимальная температура которого составляла 0,04-0,05 К. Для накачки поляризации использовался СВЧ - генератор типа ОВ-13 ($l=4$ мм) мощностью около 70 мВт; при этом в криостат достаточно было внести 1,5, 2,0 мВт, и температура раствора увеличивалась до 0,1оК. Поляризация протонов до 50 % достигается в образцах полиэтилена в виде порошка с оптимальной концентрацией радикала 10-19 спинов на грамм полимера. Время накачки поляризации составляло около 3,5 часов. После выключения СВЧ поля температура системы ^3He - ^4He понижалась до 0,05оК. При этой температуре в магнитном поле 27 кЭ разрушения поляризации практически не наблюдалось. В магнитном поле, сниженном до 5 кЭ, время релаксации составляло не менее 30 часов и лишь при понижении магнитного поля до 1,5 кЭ оно сокращалось до 1,5 часов. Спектр ЭПР тетраметилпиперидин-1-оксила, введенного в полиэтилен в количестве, указанном выше, при комнатной температуре представляет собой хорошо разрешенный триплет с

расстоянием между компонентами СТС 15 кЭ. При температуре ниже 10К спектр ЭПР трансформируется в линию с полушириной 80 Э со слабовыраженной сверхтонкой структурой. С целью упрощения структуры ЭПР была предпринята попытка заменить радикал с ^{14}N радикалом с ^{15}N в той же концентрации. Однако, такая замена не дала увеличения максимальной поляризации. Проведенные эксперименты показали, что в настоящее время имеется реальная возможность создания "замороженной" поляризованной протонной мишени в магнитном поле порядка 5 кЭ. В настоящее время в геофизике и астронавтике получили широкое распространение ядерные прецессионные магнитометры, обладающие рядом существенных преимуществ. К достоинствам ядерных магнетометров относятся высокая чувствительность (до 0,01 гамма) и точность измерений, абсолютность показаний и независимость от температуры, давления и ориентации датчика. Особенностью прецессионных магнитометров является цикличность их работы. Процесс измерения складывается из двух последовательных процессов: поляризации рабочего вещества датчика магнитометра, в течение которого устанавливается ядерная намагниченность, и измерения частоты сигнала ядерной индукции, определяющей абсолютную величину измеряемого поля. Использование явления динамической поляризации атомных ядер позволяет совместить во времени стадии поляризации и измерения, а также существенно увеличить быстродействие магнитометра. В результате были созданы ядерные генераторы, основанные на явлении динамической поляризации атомных ядер, позволяющие непрерывно фиксировать изменение магнитного поля. Ранее в качестве рабочего вещества датчиков ядерных магнитометров, основанных на явлении динамической поляризации ядер, использовалась лишь диамагнитная соль Фреми, которая распадается в водном растворе на парамагнитные анионы. Насыщение какой-либо линии СТС в спектре ЭПР раствора соли Фреми приводит к значительному увеличению ядерной намагниченности растворителя. В этом и заключается эффект динамической поляризации. Недостатком соли Фреми является ее гидролитическая нестабильность. Даже в дистиллированной воде анион-радикал соли гидролизуется на диамагнитные продукты в течение нескольких десятков минут, причем процесс дегградации носит автокаталитический характер. Парамагнитный раствор, стабилизированный добавкой карбоната калия, сохраняется около месяца, если температура не будет превышать 40° С. Неоспоримыми преимуществами перед солью Фреми обладают стабильные парамагнетики иминоксильного класса. В качестве рабочих веществ для ядерных прецессионных магнитометров одним из авторов были предложены 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил, хорошо растворимые во многих протонсодержащих растворителях и обладающие разрешенной СТС спектров ЭПР в широком диапазоне магнитных полей. В слабых магнитных полях связь между

электронным и ядерным спином азота не разорвана, и система энергетических уровней характеризуется суммарным спиновым числом S , принимающим два значения ($1/2$ и $3/2$) и магнитным квантовым числом m_s , принимающим значения $2S + 1$. Система энергетических уровней иминоксильных радикалов в слабых магнитных полях представлена на рис.3. Для p-электронных переходов существует правило отбора $\Delta S=0 \pm 1$ и $\Delta m_s = \pm 1$. Насыщение одного из таких переходов сильным радиочастотным полем, ориентированным перпендикулярно постоянному полю, существенно изменяет электронную намагниченность раствора M_z , что, в свою очередь, ведет к увеличению протонной намагниченности m_z молекул растворителя согласно выражению $m_z - m_0 = fg(M_0 - M_z)$ где m_z , m_0 , M_0 , M_z - соответственно ядерная и электронная намагниченности раствора в стационарном режиме и тепловом равновесии при насыщении перехода в системе электронных энергетических уровней, f - коэффициент утечки, определяющий вклад электронно-ядерного взаимодействия в механизм ядерной релаксации растворителя, g - коэффициент, зависящий от природы электронно-ядерного взаимодействия. Изучение иминоксильных радикалов [61] показало, что лишь насыщение переходов 1-6 и 4-5 (рис.3) приводит к значительной динамической поляризации ядер растворителя. По величине динамической поляризации протонов в растворах иминоксильных парамагнетиков последние не уступают ранее применявшейся соли Фреми. Они оказались более устойчивыми в воде и органических растворителях и не меняли своих исходных характеристик в течение полугода. В процессе исследования растворы иминоксильных парамагнетиков многократно нагревались до 90°C . Совершенно очевидно, что органические парамагнетики представляют собой принципиально новые рабочие вещества для ядерных прецессионных магнитометров нового поколения [62]. Основное преимущество новых рабочих веществ состоит в том, что для них можно выбрать растворитель для работы в любых климатических условиях, с большим содержанием протонов и продолжительным временем протонной релаксации. Несколько большая ширина электронных переходов по сравнению с водным раствором соли Фреми легко устраняется использованием дейтерированных образцов иминоксильных радикалов [61, 62]. Рис. 3 - Схема энергетических уровней иминоксильных радикалов в слабых магнитных полях