

2. Булат А. Х., Урман Я. Г., Слоним И. Я., Аршава Б. М., Барштейн Р. С., Калинина В. С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 536.
3. Ключников В. Н., Булат А. Х., Урман Я. Г., Слоним И. Я., Болотина Л. М., Рейтбурд Л. Е., Гольдер М. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1718.
4. Lovering E. G., Laidler K. J. // Canad. J. Chem. 1962. V. 40. P. 31.
5. Newmark R. A., Runge M. L., Chermack J. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 19. № 6. P. 1329.
6. Слоним И. Я., Урман Я. Г. ЯМР-спектроскопия гетероценных полимеров. М., 1982. С. 87.
7. Mareci T. H., Scot K. N. // Analyt. Chem. 1977. V. 49. № 14. P. 2130.
8. Медведева Ф. М., Булат А. Х., Урман Я. Г., Рындина В. Л. // Пласт. массы. 1982. № 12. С. 29.
9. Hvilsted S., Jergensen N. U. // Polymer Bull. 1983. № 10. P. 236.
10. Stothers J. B. Carbon-13 NMR Spectroscopy. L., 1972. P. 295.
11. Durand D., Bruneau C. M. // Makromolek. Chem. 1977. B. 178. № 12. S. 3237.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию:
10.05.90

УДК 541.64 : 537.622.4

© 1990 г. А. Л. Бучаченко, М. М. Левицкий, А. Ю. Дьяконов,
А. Д. Колбановский, А. А. Жданов

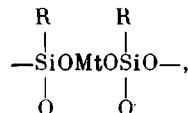
НОВЫЙ ПУТЬ К МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМ ПОЛИМЕРНЫМ ФЕРРОМАГНЕТИКАМ

Предложен новый путь создания ферромагнетиков на базе металлоорганических полимеров. Его идея состоит в объединении металлоатомов в единую обменно-связанную систему с ферромагнитным выстраиванием спинов. Объединение осуществляется добавками сопряженных низкомолекулярных соединений, координирующих атомы металлов и обеспечивающих высокую электронную проводимость между ними. На примере феррополисилоксанов показано, что этот механизм работает и обеспечивает ферромагнитное выстраивание. Признаки ферромагнетизма обнаружены в присутствии ряда добавок.

Теперь уже ясно, что проблема создания чисто органических ферромагнетиков, не содержащих даже следов металла, разрешима; ясны также принципы их молекулярного конструирования; есть примеры чисто органических соединений с надежными признаками ферромагнитного поведения [1, 2]. Отчетливо видны также недостатки органических ферромагнетиков как потенциальных магнитных материалов, главный из которых — низкая температура (вблизи 4 К) появления ферромагнетизма [2]. Поэтому естествен интерес к поиску смешанных, металлоорганических ферромагнетиков.

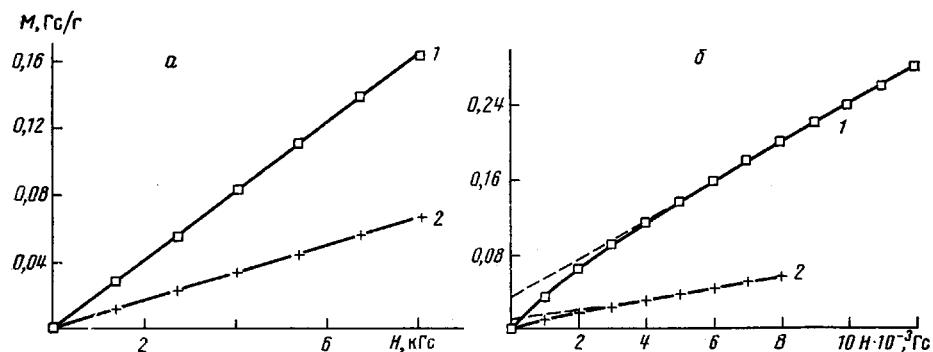
В этой статье показан новый путь к полимерным ферромагнетикам такого типа (на примере металлополисилоксанов).

Методы синтеза этих полимеров хорошо разработаны [3], получены полимеры, содержащие структурные элементы типа



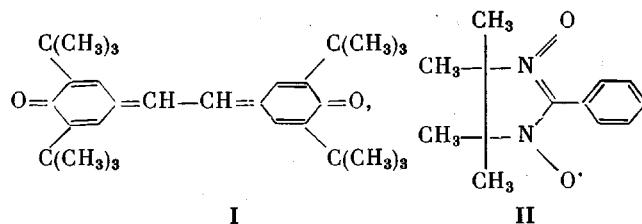
где R = Ph, Vinyl, в которых отношение Mt : Si меняется в широких пределах от 10^{-3} до ~ 1.5 . В трехмерной сетке полимера парамагнитные атомы металла Mt (железа, кобальта, никеля) разделены изолирующими цепочками атомов кислорода и кремния со слабой электронной проводимостью. Обменное взаимодействие электронов между атомами металла выключено, атомы металла автономны, а полимер парамагнитен.

Прямой путь включения обменного взаимодействия между металлоатомами — удалить изолирующие мостики за счет термической де-



Зависимость намагниченности M от магнитного поля H : a — исходный полиферрофенилсилоксан при 77 (1) и 298 К (2); b — полиферрофенилсилоксан с добавкой I при отношении I : Fe = 5 (1) или с добавкой II при соотношении II : Fe = 11,4 (2)

структур; на этом пути уже получены интересные ферромагнетики [4]. Другой, предлагаемый здесь путь — создание дополнительных электропроводящих мостиков между атомами металла добавками низкомолекулярных соединений (типа стильтендициона I, *n*-динитробензола, *n*-бензохиона, нитроксильного радикала Ульмана II и др.)



Каждый из концов таких бифункциональных молекул способен координировать атом металла; в результате образуется сетка металлоатомов, объединенных мостиками сопряженных связей, включающих обменное взаимодействие между атомами. Действительно, при добавке этих соединений к полиферрофенилсилоксану (который является идеальным paramagnетиком со строго линейной зависимостью намагниченности от магнитного поля, рисунок, a) появляется дополнительная намагниченность в слабых полях, обнаруживающая признаки ферромагнетизма (рисунок b). Эта добавочная намагниченность мала, так как координирующие молекулы объединяют лишь атомы с фиксированными расстояниями между ними. В действительности в полимере имеется широкое распределение металлоатомов по межатомным расстояниям, и для их объединения нужен набор координирующих молекул разной длины. Здесь открываются широкие возможности получения металлоорганических ферромагнетиков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Miller J., Epstein A., Reiff W. // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 201.
- Бучаченко А. Л. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 4. С. 529.
- Жданов А. А., Андрианов К. А., Левицкий М. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 2. С. 395.
- Жданов А. А., Бучаченко А. Л., Дьяконов А. Ю., Щеголихина О. И., Левицкий М. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 11.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семёнова АН СССР

Поступила в редакцию
15.05.90

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР