

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 547.1'13+546.723.722-31+547.368.2

ФЕРРИМАГНИТНАЯ ПРИРОДА КОМПОЗИТНЫХ ПРОДУКТОВ
НА ОСНОВЕ 1,1'-ДИАЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА,
ε-КАПРОЛАКТАМА И ТАУРИНА

© 2020 г. В. Н. Бабин^a, Ю. А. Белоусов^a, Ю. А. Борисов^a, В. Н. Куликов^{a,b,*}, С. Е. Мазина^c,
Е. Ю. Рогаткина^a, А. Н. Родионов^a, А. А. Сименел^{a,d}, И. В. Щетинин^d

^a Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова,
119991, Москва, Россия

^b Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Россия

^c Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119899, Москва, Россия

^d Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, 119049, Москва, Россия

*e-mail: kulikov_v_n@mail.ru

Поступила в редакцию 11.11.2019 г.

После доработки 23.03.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Методом ядерного гамма-резонанса исследованы порошки внешне однородных магнетитоподобных веществ, образующихся в реакции 1,1'-диацетилферроцена с ε-капролактамом или 2-аминоэтансульфоновой кислотой в сравнительно низком температурном интервале (100–180°C). Показано, что они состоят из магнетита и ферроценсодержащей матрицы, включающей 1,1'-диацетилферроцен и органический азотсодержащий компонент. При исследовании температурной зависимости спектров ЯГР полученных материалов в диапазоне 295–80 К установлено, что в образцах происходит быстрый эффективный электронный обмен как внутри, так и между двумя Fe²⁺/Fe³⁺ подсистемами – ферроцен/феррициниевой и подрешетки В магнетита; вследствие этого при низких температурах “классические” механизмы “торможения” электронного обмена и фазового упорядочивания структуры магнетита в данных образцах не срабатывают и перехода Вервея не наблюдается.

Ключевые слова: мессбауэровская спектроскопия, 1,1'-диацетилферроцен, магнетит, электронный перенос

DOI: 10.31857/S0044453720100040

В настоящее время все большую значимость в материаловедении приобретают полимерные элементоорганические композиции. Это объясняется не только широким спектром их свойств, но и возможностью конструирования композиций с заданными характеристиками, исходя из практических потребностей, в частности для использования в радиоэлектронике полимерных магнитных материалов. Среди них выделяются материалы на основе ферроценсодержащих полимеров [1–6]. В работах [1–3] предполагалось, что магнитный порядок возникает благодаря взаимодействию “ассоциатов молекул” в рамках модифицированного механизма Рудермана–Киттеля–Косуи–Иосида (РККИ) [7]. Предполагалось, что металлоорганические соединения, имеющие высокорасположенные, сильно делокализованные молекулярные орбитали (МО) *s*-типа (по-видимому, имелись в виду A_{1g}-МО ферроценов), могут взаимодействовать с диффузными многоцентровыми орбиталями акцептора. Такие взаимодействия мо-

гут порождать образование зоны проводимости, через которую осуществляется обменное взаимодействие локализованных магнитных моментов, относящихся к ионам феррициния, на расстояниях ~100 Å. Иными словами, пара электронов в зоне проводимости при взаимодействии с неспаренным электроном молекулы феррициниевой ядра поляризуется и в окрестности неспаренного электрона другой молекулы ориентирует его в том же направлении, в результате чего и формируется магнитный порядок.

С другой стороны, в работах [6, 8–11] было установлено, что при высокотемпературной термодеструкции ферроцена и его производных формируются ферромагнитные наноматериалы на основе неорганических продуктов термораспада: α-Fe, Fe₃C, α-Fe₂O₃, Fe₃O₄. Необычные свойства полученных материалов [1–3], а также противоречие между сравнительно низкотемпературными условиями формирования магнитного порядка с сохранением, по крайней мере, ча-

сти ферроценовых ядер и весьма высокотемпературными условиями деструкции композитов [4–6], ферроцена и его производных [8–11], приводящими к образованию неорганических ферромагнитных материалов, послужили одним из основных мотивов, обусловивших наш интерес к обозначенной теме.

Нам также представлялось необходимым проведение более тщательного изучения синтетических подходов, недостаточно освещенных в работах [1–3], с целью управления ходом реакций, а также исследование морфоструктурных, магнитных и фазовых особенностей полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез

С целью получения магнитных композитов по методике [1, 2] проводилась термическая обработка смесей 1,1'-диацетилферроцена и органического прекурсора – ϵ -капролактама или 2-аминоэтансульфоновой кислоты (таурина) в мольных соотношениях 1:1. Реакция проводилась в запаянных в вакууме стеклянных ампулах при температуре 100°C в течение 8 ч, и далее в течение 16–24 ч при 180°C. Магнитная фаза в исследуемых соединениях начинала формироваться в расплаве при температуре ~100°C. При этом максимальных значений намагниченности насыщения (σ_s) образцы достигали в течение 24–72 ч нагрева при 180°C.

Полученные образцы 1,1'-диацетилферроцена с ϵ -капролактамом (**1**) представляли собой твердые монокристаллические блоки черного цвета. Образцы 1,1'-диацетилферроцена с таурином (**2**) были темно-коричневого цвета и имели более рыхлую структуру, определяемую расплавом органической фазы.

Методы исследования

Мессбауэровские спектры поглощения исследуемых образцов получали на спектрометре “МС 1101Э” (“МосТек”, НИИ физики РГУ, Ростов-на-Дону, Россия). В качестве стандартного источника γ -квантов использовали $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Величины изомерных сдвигов приведены относительно α -Fe. Обработку экспериментальных спектров проводили по методу наименьших квадратов с использованием программы UnivemMS (“МосТек”, НИИ физики РГУ, Ростов-на-Дону, Россия). Выходы форм, содержащих железо, определяли по площадям под спектральными линиями, без учета возможного отличия фактора Мессбауэра для разных форм железа.

Состав нерастворимой твердой фазы образцов определяли методом порошковой рентгеновской

дифракции на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием $\text{CoK}\alpha$ -излучения и графитового монохроматора. Дифракционные картины получали по методу Брэгга–Брентано в угловом диапазоне 10°–80° с шагом 0.1° по углу 2 θ . Анализ дифракционных картин проводили с использованием модифицированного метода Ритвельда, реализованного в программе RИАН%, разработанной в НИТУ МИСиС, Россия.

Данные электронной микроскопии получали на микроскопе Cam Scan (Hitachi) при ускоряющем напряжении 15 кВ и рабочем увеличении от 10000 до 100000. Препараты монтировали на предметный столик, поверхность напыляли углеродом, толщина слоя 20 нм, в ионно-напылительной установке ИВ-3 (ЕИКО). Магнитные измерения выполняли на вибрационном магнитометре VSM 250 (Dexing Magnet Tech Co., Ltd., China) в магнитном поле напряженностью 20 кЭ, при $T = 300$ К. ИК-спектры (KBr) получали на ИК-фурье-спектрометре Bruker Tensor 27.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Магнитные измерения. По данным измерения магнитных свойств все образцы демонстрируют ферримангнитное поведение с характерной петлей магнитного гистерезиса. Намагниченность насыщения (σ_s) образцов **1** и **2** составляет 18.64 и 8.19 едм соответственно. Коэрцитивная сила, как и остаточная намагниченность, находятся на низком уровне. Коэрцитивная сила не превышает 100 Э, а остаточная намагниченность находится в интервале 0.05–0.14 σ_s .

ИК-спектры. Спектр образца **1** имеет типичный для полиамидов капролактама вид с присутствием полос малой интенсивности характерных для ферроценового ядра. Это свидетельствует о частичной конверсии 1,1'-диацетилферроцена в производные оксидов железа:

3420 ν (FeO), 3298 ν (NH), 3086 ν (FcH), 2926 ν_a (CH₂), 2854 ν_s (CH₂), 1663 ν (C=O), 1481 δ (CH), 1436 δ (CH), 1353 δ (FcH), 1276 δ (FcH), 1258 ν (CH₂), 1197 ν (CH₂), 1122 ν (C–C), 1086 δ (FeO), 893 δ (CH_{Fc}), 717 δ (NH), 622 δ (CH_{Fc}), 540 δ (FeO), 485 ν (Fe–Cr).

В ИК-спектре образца **2** наблюдаются сигналы, соответствующие 2-аминоэтансульфоновой кислоте, с типичным для нее соотношением интенсивности и полоса малой интенсивности при 1669 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям C=O, что указывает на значительную конверсию 1,1'-диацетилферроцена при образовании композита:

3047 ν (NH₃), 2858 ν_s (CH₂), 1669 ν (C=O), 1616 δ (NH₃), 1585 δ (NH₃), 1511 δ (NH₃), 1458 δ (CH₂), 1373 (C–C_{Fc}), 1356 (C–C_{Fc}), 1304 δ (CH₂, NH₃),

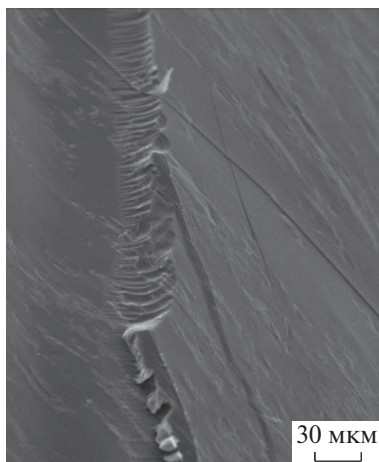


Рис. 1. Скол полимерной матрицы образца 1.

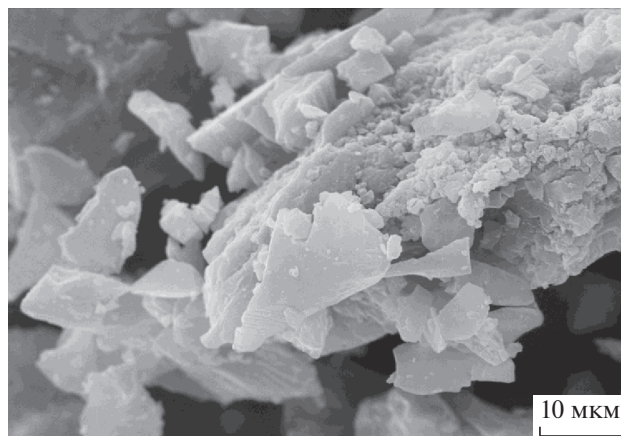


Рис. 2. Микрофотография подготовленного образца 2.

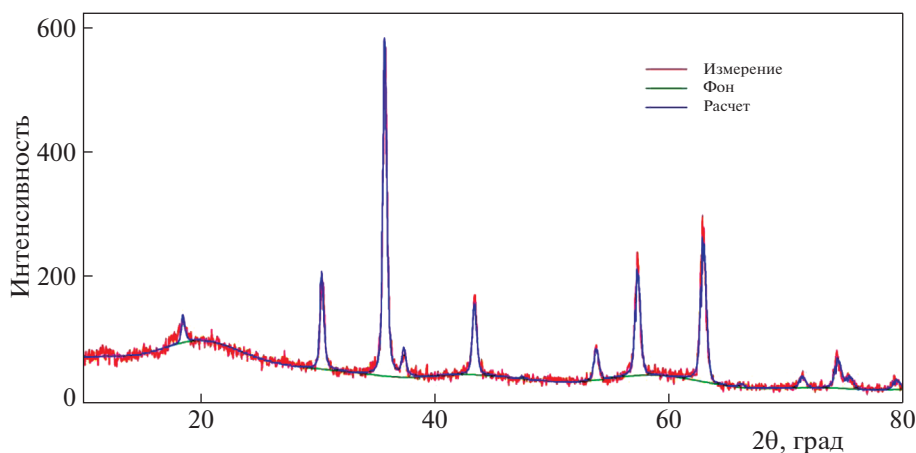


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма нерастворимой фракции образца 2.

1214 ν_a (SO_3), 1183 ν_a (SO_3), 1112 δ (NH_3), 1038 ν_s (SO_3), 962 ν (C–C), 893 δ (CH_2), 848 δ (CH_2), 742 ν (C–S), 599 δ (SO_3), 524 δ (SO_3).

Данные электронной микроскопии для образца 1 показывают на сколе полимерной матрицы формирование уплощенных сферолитов вокруг линейно выстроенных кристаллических зерен вероятно магнитной фазы (рис. 1).

Тауриновая матрица образца 2 была удалена промыванием его порошка водой, и затем спиртом. Полученный после высушивания остаток в вакууме материал состоит из кристаллических структур магнетита с характерным размером 3–10 мкм и оставшегося частично на их поверхности 1,1'-диацетилферроцена (рис. 2).

Данные порошковой рентгеновской дифракции порошкообразной нерастворимой фракции черного цвета, полученной после промывки образца 2 в воде и спирте, указывают, согласно данным [12], что это магнетит – Fe_3O_4 . Измеренные пара-

метры кубической решетки составляют (в Å): $a = 8.3709(4)$, $b = 8.3709(4)$, $c = 8.3709(4)$, углы решетки $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, объем кубической решетки (в Å³) 58656(5). На рис. 3 приведена рентгеновская дифрактограмма нерастворимой фракции образца 2.

Данные, полученные методом мессбауэровской спектроскопии

Мессбауэровский спектр исходного 1,1'-диацетилферроцена содержит дублет с изомерным (химическим) сдвигом $\delta = 0.44(1)$ мм/с, квадрупольным расщеплением $\Delta = 2.15(1)$ мм/с и шириной линии на полувысоте $\Gamma = 0.31(1)$ мм/с, что соответствует литературным данным для 1,1'-диацетилферроцена [13].

Спектры образца 1 (рис. 4) и образца 2 (рис. 5), записанные при температурах 295 и 80 К, представляют собой суперпозицию двух секстетов и

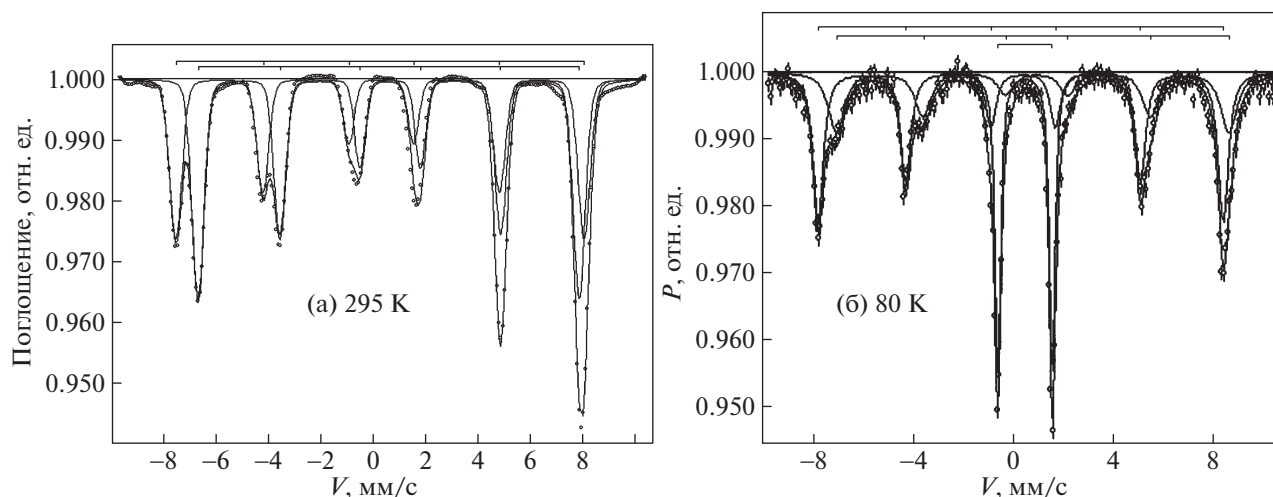


Рис. 4. ЯГР-спектр образца 1.

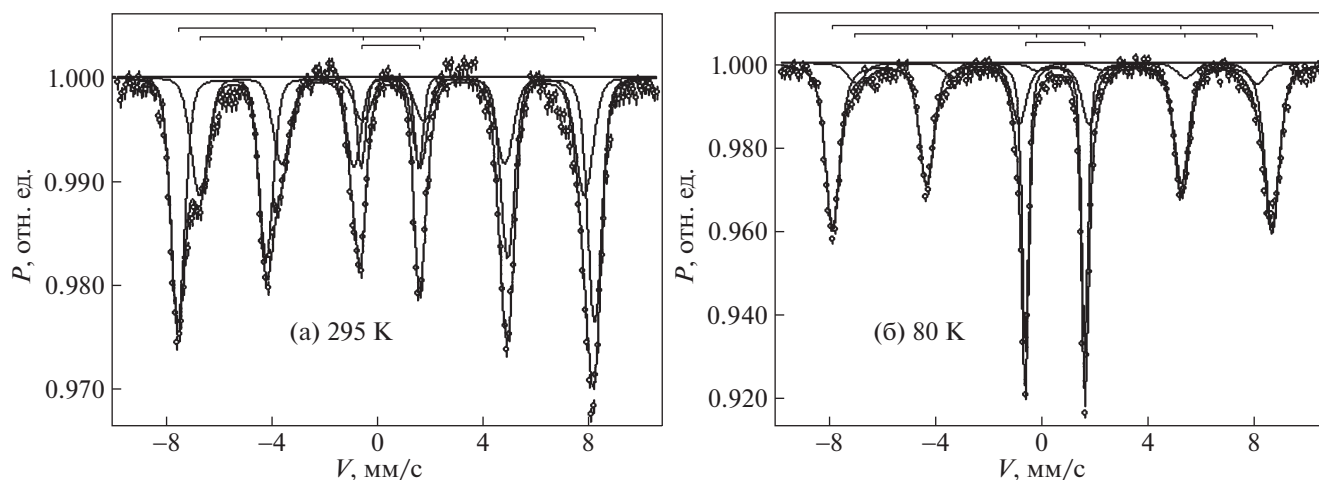


Рис. 5. ЯГР-спектр образца 2.

дублета с разными соотношениями интенсивностей при различных температурах.

Спектры образцов **1** и **2**, записанные при разных температурах, не отличаются друг от друга по мультиплетности. Они представляют собой суперпозиции двух секстетов и одного дублета, независимо от температуры (Для образца **1** при 295 К интенсивность дублета очень мала). Принципиальное отличие спектров, записанных при комнатной температуре и при 80 К, состоит в том, что в последнем случае отмечается заметный рост амплитуды дублета.

Значения спектральных параметров секстетов (табл. 1) при 295 К у образцов **1** и **2** свидетельствуют о том, что имеет место не только магнитное сверхтонкое, но и небольшое квадрупольное расщепление. По значениям параметров зеемановских секстетов эти образцы близки к магнетиту –

Fe_3O_4 (структура обращенной шпинели). Первый секстет в спектрах (рис. 4а и 5а) с химическим сдвигом $\delta = 0.30(1) - 0.32(1)$ мм/с обычно относят к ионам Fe^{3+} в тетраэдрических положениях подрешетки *A* магнетита (FeA), а второй секстет с $\delta = 0.64(1) - 0.57(1)$ мм/с предположительно принадлежит сигналам ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в октаэдрических позициях подрешетки *B* (FeB) магнетита [14]. Однако, соотношение содержания форм в секстетях не соответствует количеству разносортного железа в структуре чистого магнетита, в котором FeA и FeB находятся в соотношении 1 : 2. Это указывает на то, что в образце возможно присутствие $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, мессбауэровские параметры которого близки к параметрам Fe^{3+} , находящихся в тетраэдрических позициях структуры магнетита.

Дублет с параметрами $\delta = 0.45(1)$ мм/с, $\Delta = 2.17(1)$ мм/с (рис. 5а) с большой вероятностью

Таблица 1. Значения спектральных параметров образцов **1**, **2** и исходного 1,1'-диацетилферроцена (DAF)

Образец	<i>T</i> , К	δ , мм/с	Δ , мм/с	<i>H</i> , кЭ	Γ , мм/с	<i>S</i> , %
DAF	295	0.44(1)	2.15(1)	–	0.30(1)	100
	80	0.44	2.40	–		100
1	295	0.30(1)	–0.04(1)	484(1)		43
		0.64(1)	–0.06(1)	452(1)		57
1	80	0.45(1)	–0.09(1)	504(1)	0.49(1)	46
		0.86(1)	–0.16(1)	489(1)	0.77(1)	29
		0.48(1)	2.18(1)	–	0.27	25
2	295	0.32(1)	–0.04(1)	487(1)	0.62(1)	59
		0.57(1)	0.02(1)	451(1)	0.77(1)	35
		0.45(1)	2.17(1)	–	0.38(1)	6
2	80	0.40(1)	–0.06(1)	513(1)	0.64(1)	46
		0.77(2)	–0.47(1)	469(3)	0.77(1)	27
		0.47(1)	2.23(1)	–	0.29(1)	27

можно отнести к 1,1'-диацетилферроцену [13], или другому соединению ферроцена, спектральный вклад которого в образце **2** ~6% при комнатной температуре. Интенсивность дублета в образце **1** (рис. 4а) слишком мала, чтобы сделать значимые отнесения.

Спектры образцов **1** и **2**, полученные при температуре 80 К (рис. 4б и 5б), также представляют собой суперпозицию двух зеемановских секстетов и дублета. Спектральный вклад секстетов подрешетки *A* в обоих образцах по 46%, а секстетов подрешетки *B* 29% (образец **1**) и 27% (образец **2**) соответственно. Такая картина спектров образцов **1** и **2** отличается некоторой упрощенностью от сложной многокомпонентной картины низкотемпературного спектра стехиометрического магнетита [14–16].

Спектры образцов **1** и **2**, полученные при температуре 80 К (рис. 4б и 5б), также содержат дублеты с параметрами $\delta = 0.48(1)$ мм/с, $\Delta = 2.18(1)$ мм/с и $\delta = 0.47(1)$ мм/с, $\Delta = 2.23(1)$ мм/с соответственно, которые можно отнести к производному 1,1'-диацетилферроцена. Их интегральная интенсивность при температуре 80 К заметно выше, нежели при температуре 295 К, а спектральный вклад в образце **1** ~25% и в образце **2** ~27%. Следует отметить, что при понижении температуры с 295 до 80 К интенсивность секстетов, принадлежащих подрешетке *B* магнетита, снижается симбатно росту интенсивности ферроценовых дублетов.

Таким образом, спектры образцов **1** и **2**, представленные на рис. 4 и 5, показывают, что ферроценовые ядра активно участвуют в электронном обмене с атомами железа подрешетки *B*. При этом при температуре 80 К не происходит полного “вымораживания” электронного обмена в подрешетке *B* и соответственно не происходит усложнения картины спектра, характерной для стехиометрического магнетита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Схема образования образцов **1** и **2**

Образование магнетита при низкотемпературном термическом разложении 1,1'-диацетилферроцена, с кинетической точки зрения, уже само по себе вызывает удивление. Прямая атака железа ферроценовых ядер ацетильными группами с переносом атомов кислорода к железу и с отщеплением циклопентадиенильных лигандов представляется совершенно невероятной. Ясно, что здесь работает более сложный механизм, который можно представить следующим образом (Схема 1).

В расплаве при 100°C 1,1'-диацетилферроцен может дегидратироваться до 1-этинил-1'-ацетилферроцена (Схема 1 п. 1).

Протонирование 1,1'-диацетилферроцена приводит к образованию α -ферроценилкарбениевого катиона, для которого характерно перераспределение электронной плотности, приводящее к появлению положительного заряда на атоме железа (Схема 1 п. 2). Далее можно предположить электронный перенос с более легко окисляемого 1-этинил-1'-ацетилферроцена на образовавшийся α -ферроценилкарбениевый катион. При этом получается 17-электронный катион 1-этинил-1'-ацетилферриция и 19-электронный нейтральный комплекс (Схема 1 п. 3).

Известно, что при взаимодействии катиона ферриция с гидроксид-анионами происходит его распад с образованием гидроксида железа Fe^{3+} и смолоподобных продуктов конденсации циклопентадиеновых лигандов [17]. Из гидроксида железа формируется магнетит Fe_3O_4 , причем идет частичное восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} при окислении следующей молекулы 1,1'-диэтинилферроцена.

Девятнадцатиелектронный нейтральный комплекс восстанавливает циклопентадиеновые про-

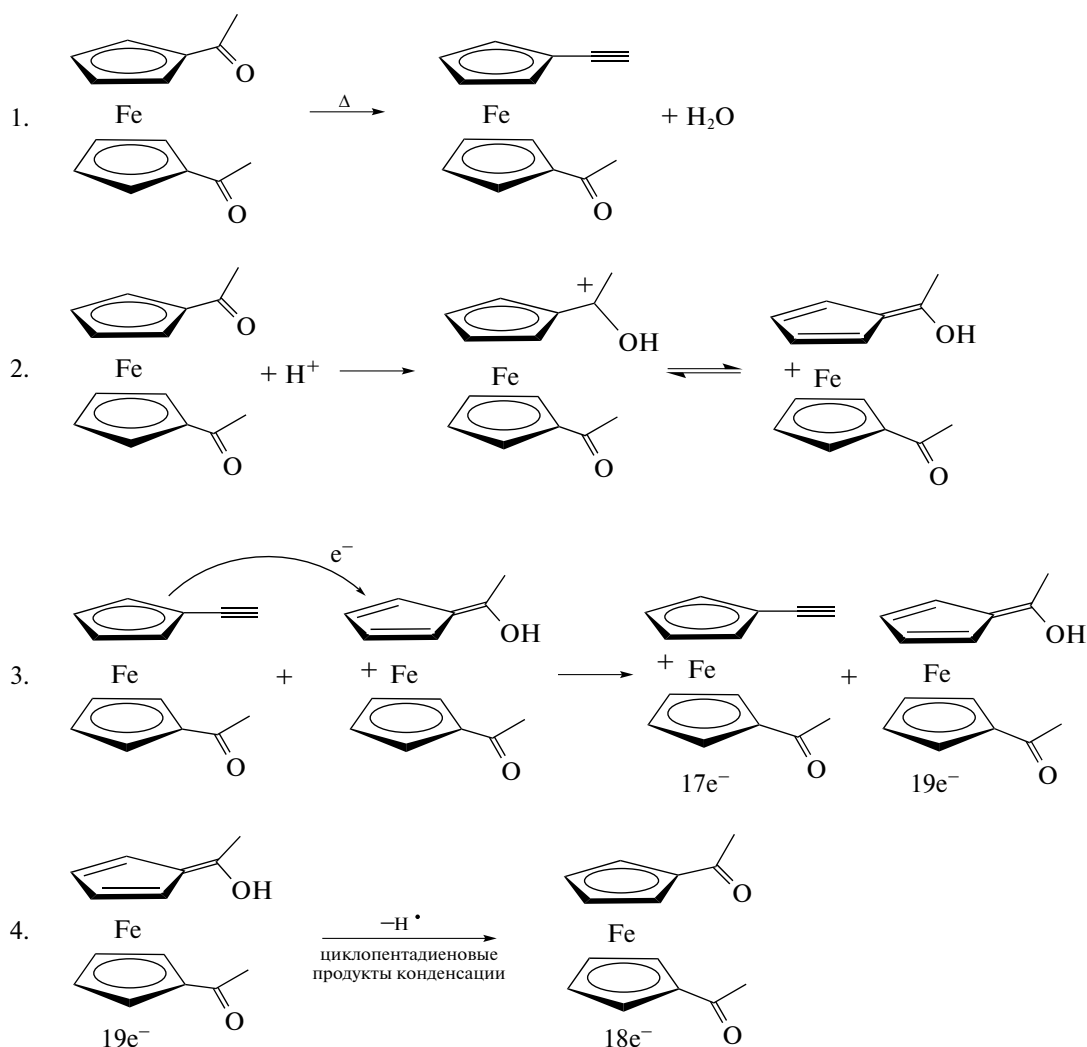


Схема 1. Возможная схема превращений 1,1'-диацетилферроцена.

дукты конденсации при элиминировании атомарного водорода, переходя в исходный 1,1'-диацетилферроцен (Схема 1 п. 4). Далее вокруг образовавшихся зерен магнетита формируется ферроценовая оболочка, которая фиксируется либо полимерной матрицей полиамида, либо затвердевшим расплавом таурина.

Предложенная схема реакции, конечно, нуждается, в верификации. Вполне вероятно, что необходимое дегидратирование 1,1'-диацетилферроцена может осуществляться в реакциях конденсации или циклотримеризации с образованием триферроценилбензолных продуктов, как это предполагается в работах [3, 4]. И уже с них может протекать электронный перенос на α -ферроценилкарбениевый катион.

Реакции электронного обмена в образцах

Как отмечалось выше, стехиометрический магнетит Fe_3O_4 – ферримагнетик, включающий

две магнитные подрешетки **A** и **B** [16]. Подрешетка **A** имеет ионы (Fe^{3+}) в тетраэдрических положениях. Подрешетка **B** является динамической, в том смысле, что в ее октаэдрических положениях расположены обменивающиеся электронами ионы (Fe^{2+} , Fe^{3+}). Подрешетке **B** магнетита принадлежат более интенсивные секстеты. Распределение ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в подрешетке **B** имеет статистический характер, поэтому между ними при комнатной температуре возможен быстрый электронный обмен. Это приводит к неразличимости Fe^{2+} и Fe^{3+} в шкале времени метода ЯГР, в результате чего неэквивалентные в ЯГР ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в данной ситуации дают один секстет [14].

Как известно, в решетке магнетита при температурах 95–120 К (в зависимости от примесности и дефектности решетки) регистрируется фазовый переход Вервея [18]. В строго стехиометрическом магнетите этот переход наблюдается при 120 К (T_V), однако эта температура меняется в зависи-

мости от чистоты образца, размеров доменов, размеров изучаемых частиц. Именно при этой температуре происходит фазовый переход от кубической к моноклинной решетке, приводящий к предполагаемому зарядовому упорядочиванию в октаэдрических положениях подрешетки **B**. Фазовый переход сопровождается резким скачком сопротивления, теплоемкости и снижением магнитного момента. В рамках этой модели постулировалось зарядовое упорядочение цепей ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} ниже T_c . При более высоких температурах предполагался, так называемый, “скачковый” механизм перехода электрона и смешивания ионов железа в $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -состояниях [18].

Однако в нашем случае обычной для магнетита картины не наблюдается. Перераспределение интенсивностей в решетке магнетита, приводящее к росту содержания фазы ферроценовой подсистемы, в зависимости от температуры показывает, что электронный обмен, вероятнее всего, происходит не только с участием $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ подрешетки **B**, но, по-видимому, также и атомов железа ферроценовых ядер с ионами Fe^{3+} подрешетки **B**. Таким образом, вероятно совместное участие в обмене ионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в подрешетке **B** и ферроцен/феррициниевых атомов железа в образцах **1** и **2**. Резонно предположить, что этот обмен идет не только внутри подрешеток, но и между ними.

Крайне важно отметить, что в наших образцах даже при 80 К “вымораживания” электронного обмена с участием ферроценовой подсистемы не происходит. Именно поэтому в спектрах не обнаруживаются ни сложная картина, присущая низкотемпературному магнетиту, ни отдельные сигналы атомов железа феррициниевых ядер, концентрация которых может оказаться незначительной. Это обстоятельство совершенно меняет интерпретацию динамики процессов электронного обмена и фазового состава образцов. В электронном обмене, присутствующем в подрешетке **B** магнетита, имеется еще один участник – ферроценовая подсистема. Именно ее участие приводит к перераспределению интенсивностей линий по сравнению со стехиометрическим магнетитом. Однако, при комнатной температуре скорость электронного обмена в ферроценовой подсистеме настолько велика (вероятно, $\sim 10^{10} \text{ c}^{-1}$), что парамагнитная релаксация и, следовательно, уширение его сигналов не позволяет выделить феррициниевые сигналы в спектре при 295 К [19].

Имеется еще одно обстоятельство, которое необходимо учесть. “Окисление” магнетитными Fe^{3+} -ионами **B**-подрешетки Fe^{2+} -атомов железа в ферроценовых ядрах происходит в незначительной степени, недостаточной для чувствительности метода ЯГР. В этом случае оправданной выглядит интерпретация с привлечением еще одного механизма релаксации, помимо электронного

обмена. Это – типичный для ионов феррициния механизм спин-решеточной релаксации [19].

Таким образом, в данном случае, вероятно, имеются три типа реакций электронного обмена:

(1) кросс-перенос между ионами Fe^{3+} в подрешетке **B** и фазой, содержащей ферроценовые ядра, который приводит к генерированию ионов феррициния, снижению стационарной концентрации ионов Fe^{3+} в подрешетке **B**; происходит своего рода окисление подрешеткой **B** ферроценовой подсистемы;

(2) “классический” электронный обмен ферроцен/феррициниевых ядер в ферроценовой подсистеме;

(3) “классический” электронный обмен $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в подрешетке **B**.

Нельзя исключить и вклад “восстановления” феррициниевых ядер за счет электронного переноса от ионов Fe^{2+} подрешетки **B** магнетитовой фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В реакции 1,1'-диацетилферроцена и ϵ -капролактама или таурина в интервале 100–180°C происходит образование внешне однородных магнетитоподобных веществ сферолитного типа. Следует отметить, что в процессе синтеза не происходит полного перехода ферроценового компонента в магнетит Fe_3O_4 , при этом образуется материал с примерно равным соотношением Fe^{3+} и Fe^{2+} .

Наличие ферроцен/феррициниевых ядер $\sim 27\%$ в составе продуктов приводит к тому, что при низких температурах “классические” механизмы “торможения” электронного обмена и фазового упорядочивания структуры магнетита в данных образцах не срабатывают. Поэтому не наблюдается перехода Вервея. Причина этого – эффективный электронный обмен как внутри, так и между двумя $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ подсистемами: ферроцен/феррициниевой и подрешетки **B** магнетита, обусловленный сферолитным строением образцов **1** и **2**, в которых магнетитное ядро находится в ферроценовом окружении. Мы полагаем, что такие механизмы электронного обмена в полученных образцах, делают их перспективными объектами для направленного конструирования композитных материалов, способных поглощать в широкой области СВЧ-диапазона.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФ (проект № 17-73-30036).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антипов Б.Г., Волкова Т.В., Шандицев В.А., Некрасов Ю.С., Курашев В.В. Ферромагнитная компози-

- ция на основе производного ферроцена и азотсодержащего компонента. А.с. 1767545 СССР // Б.И. 1992 № 37.
2. Антипов Б.Г., Белавцева Е.М., Волкова Т.В. и др. // Заводская лаборатория. 2005. Т. 71. № 2. С. 34.
 3. Дворикова Р.А., Антипов Б.Г., Клеменкова З.С. и др. // Высокомолек. соед. Сер. А. 2005. Т. 47. № 11. С. 1925.
 4. Дворикова Р.А., Никитин Л.Н., Коршак Ю.В. и др. // Докл. АН. 2008. Т. 422 № 3. С. 334.
 5. Дворикова Р.А., Никитин Л.Н., Коршак Ю.В. и др. // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 9–10. С. 52.
 6. Корлюков А.А., Бузин М.И., Коршак Ю.В. и др. Патент РФ № 2665055 // Б.И. 2018 № 25.
 7. Spivak B., Zyuzin A. // Phys. Usp. 1998. V. 41. P. 195.
 8. Koprinarov N., Konstantinova M., Ruskov T. et al. // Bulg. J. Phys. 2007. V. 34. P. 17.
 9. Štěpnička P., Císařová I., Nižňanský D., Dfkardjjeva S. // Polyhedron. 2010. V. 29. P. 134.
 10. Amara D., Margel S. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 15764.
 11. Bhattacharjee A., Roj A., Roy M. et al. // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. P. 2961.
 12. Lemes M.A., Godinho M.S., Rabelo D. et al. // Acta Chim. Slov. 2014. V. 61. P. 778–785.
 13. Стукан Р.А., Губин С.П., Несмеянов Н.А. и др. // ТЭХ. 1966. Т. 2. С. 805.
 14. Romanov V.P., Checherskii V.D., Eretenko V.V. // Phys. Stat. Sol. (A). 1972. V. 9. P. 713.
 15. Костишин В.Г., Остафийчук Б.К., Мокляк В.В., Нуриев А.В. // Материалы электронной техники. 2013. Т. 4. С. 22.
 16. Белов К.Л. // Усп. физ. наук. 1993. Т. 163. № 5. С. 53.
 17. Пендин А.А., Захарьевский М.С., Леонтьевская П.К. // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. С. 1074.
 18. Verwey E.J.W., Haayman P.W., Romeijn F.C. // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. P. 181.
 19. Herber R.H., Felner I., Nowik I. // Hyperfine Interact. 2016. V. 237. P. 100.