

О.Б. Тимощук, О.О. Костирко

## Ознаки та одержання мультиспінових метал-радикальних систем

*Національний медичний університет імені О.О.Богомольця, кафедра медичної та загальної хімії  
пр. Перемоги 34, м. Київ, Україна*

Робота присвячена синтезу нових поліядерних комплексів складу  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}(\text{p}\text{-NNPhCOO})_6(\text{MeCN})_3] \cdot 2 \text{MeCN}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). Наведені результати мас-спектрометрії та ІЧ-спектроскопії одержаних сполук, які дозволили встановити їх склад та будову. При дослідженні залежностей магнітних сприйнятливостей комплексів встановлено, що між іонами металів триядерного остову  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}]$  існують антиферомагнітні взаємодії, а наявність нітронілітроксильних аніонів у складі молекул комплексів призводить до підсилення магнітного обміну між двома іонами заліза(III).

**Ключові слова:** синтез, комплекси, ліганди d-метали, вільні радикали, магнітні властивості, кристалічна будова, електронна будова.

*Стаття поступила до редакції 03.06.2013; прийнята до друку 15.09.2013.*

### Вступ

Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей новітніх систем, утворених парамагнітними іонами d-металів та органічними молекулами з неспареними електронами (вільними радикалами) залишаються в полі зору багатьох вчених. Такі системи характеризуються незвичайним магнітними властивостями, які пов'язані з виникненням обмінних взаємодій між спінактивними парамагнітними центрами.

Молекулярні магнетики на основі таких систем започатковують перспективний напрямок створення нових магнітоактивних матеріалів.

Цікавими матеріалами нового типу є наномагнетики, які, власне, містять поліядерні комплексні сполуки з двома центральними атомами. Ці d-метали – є комплексоутворювачами і сполучені між собою органічними лігандами [1].

Таке поєднання метал-ліганд-метал створює сприятливі умови для розкриття різноманітних, незвичайних фізико-хімічних властивостей. Ці поліядерні комплекси відносять до наномагнетиків з огляду на розмір молекули, що перебуває в нанодіапазоні.

Літературний аналіз показав, що магнітні властивості комплексних сполук парамагнітних іонів, зв'язаних містковими лігандами вивчені недостатньо.

В зв'язку з цим метою даної роботи був синтез двоядерних координаційних сполук з одним комплексоутворювачем – Fe (III) і рядом d-металів: Mn(II), Co(II), Ni(II). В якості лігандів вибрані

наступні органічні речовини. Так, відомо, що атоми кисню нітронілітроксильних груп можуть утворювати координаційні зв'язки з іонами різних d-металів. Окрім цього, комплексні сполуки Co(II), що містять кисень нітроксильної групи NO безпосередньо координований до цього іону проявляють властивості одновимірних ланцюгових магнетиків.

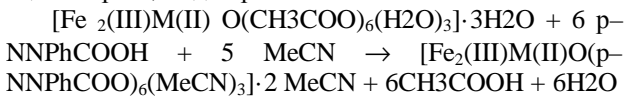
Таким чином, на нашу думку, було б цікаво дослідити можливість радикалів p-NNPhCOOH і m-NNPhCOOH виступати у ролі місткових ліганд.

Використовуючи потенційну можливість p-NNPhCOOH та m-NNPhCOOH зв'язувати два атоми металу, було заплановано синтезувати комплекси цих радикалів з  $\text{Co}(\text{hfac})_2$  та дослідити їх магнітні властивості в залежності від будови радикалів. Наступний фактор, який заслуговує на увагу, є дослідження впливу присутності додаткових неспарених електронів на  $\pi$ -орбіталах атомів у складі поліядерної частки на магнітний обмін між іонами металів. За вихідні поліядерні одиниці були обрані блоки  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{OAc}_6]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). Іони цих металів вибрані в зв'язку з їх електронної конфігурації ( $d^5$ ,  $d^7$ ,  $d^8$  відповідно), яка призводить до локалізації неспарених електронів на різних d-орбіталах. Ацетатні аніони в  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{OAc}_6]$  легко заміщуються на інші карбоксилатні ліганди із збереженням основи  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}]$ . Цікавим є додаткова акцепторна спроможність  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{OAc}_6]$ , яка дозволить одержати на їх основі більш складні координаційні сполуки, з вільними радикалами у внутрішній сфері, тобто,

мультиспінових систем.

## I. Експериментальна частина та результати обговорення

Сполуки  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}(\text{p-NNPhCOO})_6(\text{MeCN})_3] \cdot 2\text{MeCN}$  (M = Mn (K1), Co (K2), Ni (K3)) були одержані при взаємодії вихідних ацетатних тримерів з еквівалентною кількістю p-NNPhCOOH в ацетонітрилі, згідно рівняння:



Реакційна суміш витримувалась протягом трьох діб при температурі  $-5^\circ\text{C}$ .

Одержаний полікристалічний осад синтезованих сполук використовувався в подальших дослідженнях.

Склад отриманих сполук було досліджено методом FAB<sup>+</sup> мас-спектрометрії, як одним з найбільше інформативних сучасних методів дослідження комплексних сполук [2]. Мас-спектри FAB<sup>+</sup> ("fast atom bombardment") реєстрували на приладі Micromass-VG 70SE. Іонізація зразку досягалася шляхом бомбардування іонами Ag<sup>+</sup>. Як матрицю використовували o-нітробензиловий спирт. Мас-спектри ToF-SIMS ("time-of-flight second ion mass-spectrometry") реєстрували на приладі TRIFT III (Physical Electronics, Chanhassen, MN), оснащеному джерелом первинних іонів Ga<sup>3+</sup>. Мас-спектри катіонів були прокалібровані по відношенню до катіонів CH<sub>3</sub><sup>+</sup> (15,023 m/z), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> (27,023 m/z), AuC<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> (224,998 m/z).

Результати досліджень наведені в табл. 1. Видно, що у молекулах всіх синтезованих сполук (K1-K3) міститься триядерний остов  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}]$ , оскільки для всіх трьох комплексів спостерігаються піки іонів  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}(\text{p-NNPhCOO})_6]^{*+}$ . Механізм подальшої фрагментації полягає в поступовому відриві аніонів p-NNPhCOO<sup>-</sup> і утворенні катіонів  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}(\text{p-NNPhCOO})_5]^+$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}(\text{p-NNPhCOO})_4]^+$ . Окрім того, в мас-спектрах присутні піки, що відповідають

катіонам, утвореним внаслідок розриву зв'язків NO радикалів p-NNPhCOO<sup>-</sup> комплексів K1-K3:  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}(\text{p-NNPhCOO})_5-\text{O}+\text{H}]^+$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}(\text{p-NNPhCOO})_5-2\text{O}+2\text{H}]^+$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}(\text{p-NNPhCOO})_4-\text{O}+2\text{H}]^+$ . Фрагментація за таким механізмом і спостереження піків з m/z = (M-15) характерні для мас-спектрів ароматичних нітронілнітроксилів [2].

Для підтвердження протікання реакції комплексоутворення було проведено ІЧ – спектральне дослідження синтезованих сполук. Спектри твердих зразків були записані в інтервалі 4000-400 см<sup>-1</sup> в таблетках KBr з використанням ІЧ-спектрометра "Perkin Elmer Spectrum One" виробництва фірми «Perkin Elmer». KBr для приготування таблеток висушували протягом 8 годин при 650 °C. Положення смуг визначалися з точністю  $\pm 1 \text{ см}^{-1}$  і співставлялись з описаними [3].

ІЧ-спектри сполук K1-K3 є характерними для триядерних  $\mu_3$ -оксо-карбоксилатних комплексів перехідних металів положення найбільш інформативних смуг та їх віднесення згідно [3] приведені в табл. 2. На відміну від вільного радикалу p-NNPhCOOH для K1-K3 окреме віднесення смуги коливання зв'язків C=O та C-O карбоксильних груп неможливе, оскільки в координованих аніонах p-NNPhCOO<sup>-</sup> відбувається перерозподіл електронної густини і порядок зв'язків між атомами вуглецю та кисню проміжний між подвійним та одинарним. Більш коректно ці смуги розглядати розглядати як прояв симетричних та асиметричних коливань карбокси-груп [3,4], і для різних способів координації COO<sup>-</sup> різниця між даними коливаннями буде різною [3]. Знайдені розщеплення насиметричне та асиметричне коливання карбокси-групи p-NNPhCOO<sup>-</sup> в K1-K3 ( $\Delta\nu$  в табл. 2) свідчать про місткову координацію COO<sup>-</sup> до остовів  $\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}$ . В ІЧ-спектрах всіх трьох комплексів присутні смуги валентних коливань N-O груп нітронілнітроксилів та каркасу  $\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}$  в області 620-640 см<sup>-1</sup> (табл. 2).

Таблиця 1

Віднесення піків в FAB<sup>+</sup> мас-спектрах комплексів K1-K3

Катіон	m/z (Mr, а. о. м.)		
	K1 (Mn)	K2 (Co)	K3 (Ni)
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{p-NNPhCOO})_6]^{*+}$	1839 (1839)	1843 (1843)	1843 (1843)
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{p-NNPhCOO})_5+\text{H}]^+$	1564 (1564)	1568 (1568)	1568 (1568)
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{p-NNPhCOO})_5-\text{O}+\text{H}]^+$	1549 (1548)	1553 (1552)	1552 (1552)
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{p-NNPhCOO})_5-2\text{O}+2\text{H}]^+$	1533 (1533)	1537 (1537)	1537 (1537)
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{p-NNPhCOO})_4+2\text{H}]^+$	1289 (1289)	1294 (1293)	–
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{p-NNPhCOO})_4-\text{O}+2\text{H}]^+$	1273 (1273)	1277 (1277)	1277 (1277)
$[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{p-NNPhCOO})]^+$	459 (459)	463 (463)	463 (463)

Таблиця 2

Положення (см<sup>-1</sup>) вибраних смуг ІЧ-спектрів комплексів К1-К3

Сполука	$\nu(\text{COO})_{\text{as}}$	$\nu(\text{COO})_{\text{s}}$	$\Delta\nu^{(1)}$	$\nu(\text{N-O})_{\text{as}}$	$\nu(\text{M}_3\text{O})_{\text{as}}$
К1	1546(1)	1405(1)	141	1359(1)	628(1)
К2	1546(1)	1410(1)	136	1360(1)	619(1)
К3	1553(1)	1413(1)	140	1362(1)	619(1)

Примітка: 1)  $\Delta\nu = \nu(\text{COO})_{\text{as}} - \nu(\text{COO})_{\text{s}}$

Таким чином, результати ІЧ-спектроскопічного дослідження синтезованих комплексів підтверджують наявність відповідних триядерних каркасів Fe<sub>2</sub>(III)M(II)O атоми металів яких зв'язані містковими карбокси-групами аніонів p-NNPhCOO<sup>-</sup>.

ЕПР спектри твердих зразків комплексів К1-К3 при кімнатній температурі містять один однаковий сигнал, який, виходячи зі значень g-фактору (2,006(5)), можна віднести до нітронілнітроксилів p-NNPhCOOH та m-NNPhCOOH (p-NNPhCOO<sup>-</sup> та m-NNPhCOO<sup>-</sup>) у складі відповідних координаційних сполук. Сигнали спектрів ЕПР розчинів К1-К3 в ацетонітрилі при кімнатній температурі, як і для розчинів вільних радикалів, складаються з п'яти ліній з відносною інтенсивністю 1:4:6:4:1, що виникають в результаті надтонкої взаємодії неспарених електронів з атомами азоту нітронілнітроксильних замісників. Наявність сигналів радикалів в спектрах ЕПР К1-К3 підтверджує їх стійкість у складі К1-К3.

Магнітні вимірювання в температурному інтервалі 2-300 К проводилися на Quantum Design MPMS SQUID магнетометрі, максимальне магнітне поле – 5 Т.

Симуляція залежностей магнітної сприйнятливості від температури проводилася з використанням програм Origin 6.0, Excel 10.0, Mathcad 2001 Professional. Критерієм підбору параметрів J, g і інших за методом найменших квадратів була величина похибки симуляції R<sup>2</sup>, яка визначалася за формулою:

$$R^2 = \frac{\sum_i ((c_{\text{експ.}} T)_i - (c_{\text{теор.}} T)_i)^2}{\sum_i (c_{\text{теор.}} T)_i^2}$$

де  $\chi_{\text{експ.}}$  – експериментальне значення магнітної сприйнятливості,  $\chi_{\text{теор.}}$  – розраховане значення магнітної сприйнятливості.

Результати вимірів магнітної сприйнятливості для комплексу К1 показали, що з пониженням температури величина  $\chi_{\text{M}}T$  поступово зменшується від 6,04 см<sup>3</sup>·К/моль (300 К) до 4,08 см<sup>3</sup>·К/моль (2 К) (рис. 1.). Навіть за кімнатної температури  $\chi_{\text{M}}T$  значно менше чисто “спінового” значення (15,375 см<sup>3</sup>·К/моль), визначеного як сума  $\chi_{\text{M}}T$  двох іонів заліза(III) (S=5/2), іону марганцю(II) (S=5/2) та шести радикалів (S=1/2). Така поведінка кривої залежності  $\chi_{\text{M}}T$  від температури говорить про існування антиферомагнітних взаємодій між парамагнітними центрами комплексу.

Аналіз будови К1, встановлений на основі мас-спектрометричних та ІЧ-спектроскопічних досліджень, дозволяє очікувати існування щонайменше трьох різних типів обмінних взаємодій всередині молекули К1. Два високоспінові іони заліза(III) можуть взаємодіяти між собою (J<sub>Fe-Fe</sub>) та з іоном марганцю(II) (J<sub>Fe-Mn</sub>) (рис. 1). В свою чергу, кожний з іонів металу може взаємодіяти, принаймні, з чотирма з шести аніонів p-NNPhCOO<sup>-</sup> через систему орбіталей атомів бензоатних містків (J<sub>M-NN</sub>).

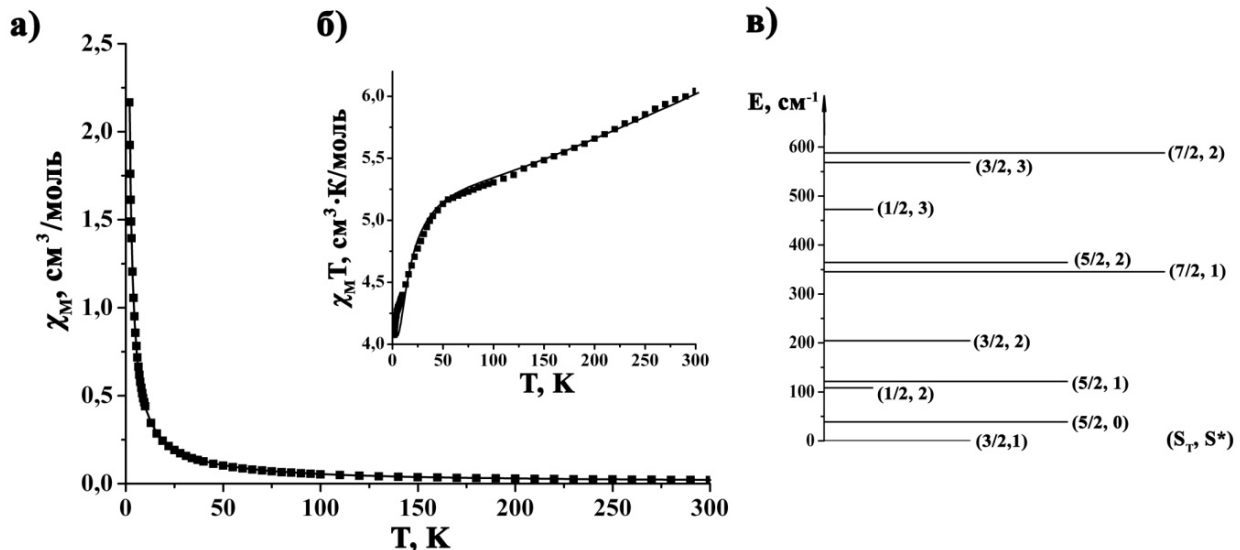
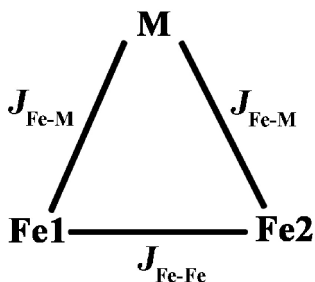


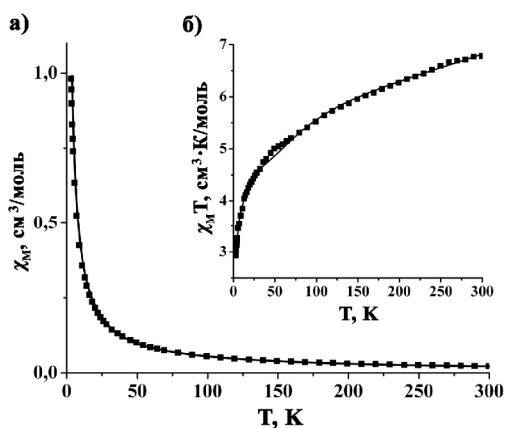
Рис. 1. Залежність  $\chi_{\text{M}}$  (а),  $\chi_{\text{M}}T$  (б) К1 від температури Т (■ – експериментальні дані, — – теоретично розраховані криві) та діаграма спінових рівнів для [Fe<sub>2</sub>(III)Mn(II)O] К1 (в).



**Рис. 2.** Схема обмінних взаємодій в остовах  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}]$  K1–K3.

Окрім того, ймовірно існування магнітного обміну між радикалами  $p\text{-NNPhCOO}^-$  як всередині молекули, так і в кристалічній ґратці комплексу. Проте, через відсутність даних рентгеноструктурного аналізу для цих комплексів коректне врахування всіх описаних типів взаємодій неможливе. Тому, інтерпретація магнітних даних цих трьох комплексів проводилась за моделлю, відповідно до якої магнітна сприйнятливості комплексів є сумою вкладів часток  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}]$  та шести аніонів  $p\text{-NNPhCOO}^-$ , а обмінна взаємодія між даними парамагнітними центрами враховувалась із застосуванням параметру молекулярного поля  $zJ'$ .

Для комплексу K2 при кімнатній температурі величина  $\chi_{\text{M}}T$  ( $6,78 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ ) нижча за теоретичне “спінове” значення ( $12,875 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ ) для двох іонів заліза(III) ( $S=5/2$ ), іону кобальту(II) ( $S=3/2$ ) та шести радикалів ( $S=1/2$ ) при  $g=2$ . При поступовому



**Рис. 3.** Залежність  $\chi_{\text{M}}$  (а),  $\chi_{\text{M}}T$  (б) K2 від температури  $T$  (■ - експериментальні дані, — - теоретично розраховані криві).

охлажденні  $\chi_{\text{M}}T$  спадає та досягає величини  $2,93 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$  при  $2 \text{ К}$  (рис. 2). Така поведінка залежності  $\chi_{\text{M}}T$  від температури свідчить про існування антиферомагнітних обмінних взаємодій в кристалічній ґратці K2.

Найменше значення  $R^2$  ( $7,77 \cdot 10^{-5}$ ) було досягнуте для наступних значень параметрів:  $J_{\text{Fe-Fe}} = -59,61(1) \text{ см}^{-1}$ ,  $J_{\text{Fe-Co}} = -7,14(1) \text{ см}^{-1}$ ,  $D = 18 \text{ см}^{-1}$ ,  $zJ' = -0,32(1) \text{ см}^{-1}$ ,  $g_{\text{Co}}=2,41$  при фіксованих  $g_{\text{Fe}}=2$ ,  $g_{\text{NN}}=2,006$ .

Знайдені параметри  $J_{\text{Fe-Fe}}$ ,  $J_{\text{Fe-Co}}$  підтверджують наявність антиферомагнітних взаємодій всередині

триядерної частки  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{Co}(\text{II})\text{O}]$ . В даному випадку розраховані  $J_{\text{Fe-Fe}}$ ,  $J_{\text{Fe-Co}}$  близькі до описаних в літературі. Обчислена величина  $zJ'$  для K2 на відміну від K1 від'ємна, що свідчить про існування слабких антиферомагнітних взаємодій між радикалами та фрагментом  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{Co}(\text{II})\text{O}]$  в кристалічній ґратці комплексу при низьких температурах.

Для комплексу K3 (рис. 3) при охолодженні спостерігається зменшення значення  $\chi_{\text{M}}T$  від  $4,65 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$  (теоретична “спінова” величина становить  $12 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ ) до  $3,39 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$  при  $60 \text{ К}$ , далі відбувається деяке зростання з максимумом  $3,47 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$  ( $17 \text{ К}$ ) та зменшення до  $2,81 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$  при зниженні температури до  $2 \text{ К}$ .

Інтерпретація магнітних властивостей K3 проводилась згідно моделі, описаної для марганецьвмісного комплексу K1. Усі можливі спінові рівні для триядерної частки  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{Ni}(\text{II})\text{O}]$  становлять:  $J_{\text{Fe-Fe}} = -60,21(1) \text{ см}^{-1}$ ,  $J_{\text{Fe-Ni}} = -23,52(1) \text{ см}^{-1}$ .

Таким чином, результати дослідження магнітних властивостей комплексів K1–K3 дозволили встановити, що всередині триядерних остовів  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}]$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) існують антиферомагнітні обмінні взаємодії між двома іонами заліза(III) та між іонами заліза(III) і іоном відповідного металу(II). Наявність аніонів  $p\text{-NNPhCOO}^-$  в цих комплексах призводить до більш сильного обміну між двома іонами заліза(III), про що свідчить порівняння розрахованих величин  $J_{\text{Fe-Fe}}$ ,  $J_{\text{Fe-M}}$  зі знайденими для  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). Окрім того, показано, що між триядерними частками  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}]$  та радикалами в K1–K3 існують слабкі феромагнітні (K1) або ж антиферомагнітні (K2 і K3) обмінні взаємодії в залежності від іону двовалентного металу.

## Висновки

1. Розроблено методики синтезу поліядерних комплексів  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}(p\text{-NNPhCOO})_6(\text{MeCN})_3] \cdot 2 \text{ MeCN}$  ( $M=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). Склад та будову синтезованих сполук визначено методами мас- та ІЧ-спектроскопії.
2. При використанні методу ЕПР встановлено, що радикали  $p\text{-NNPhCOOH}$  та  $m\text{-NNPhCOOH}$  стійкі у складі синтезованих комплексів.
3. В результаті вивчення магнітних сприйнятливостей комплексів  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}(p\text{-NNPhCOO})_6(\text{MeCN})_3] \cdot 2 \text{ MeCN}$  ( $M=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) встановлено, що між іонами металів триядерного остову  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}]$  існують антиферомагнітні взаємодії, наявність нітронлітросильних аніонів у складі молекул комплексів призводить до підсилення магнітного обміну між двома іонами заліза(III). Обмінні взаємодії між  $p\text{-NNPhCOO}^-$  та частками  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}]$  слабкі, їх тип залежить від іону двовалентного металу:

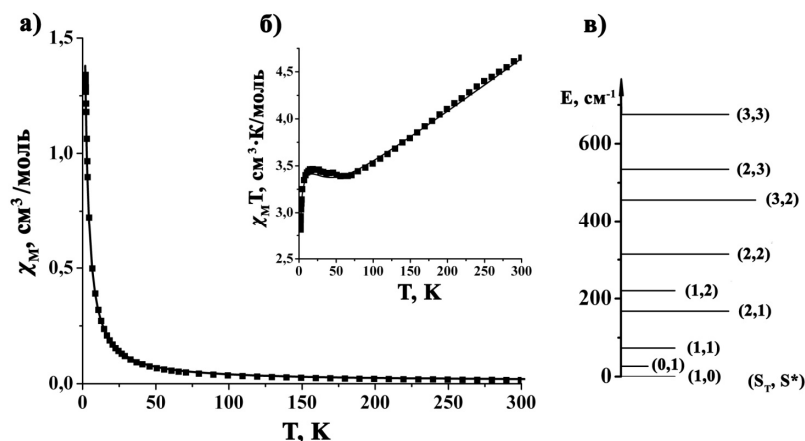


Рис. 4. Залежність  $\chi_M$  (а),  $\chi_M T$  (б) КЗ від температури  $T$  (■ - експериментальні дані, — - теоретично розраховані криві) та діаграма спінових рівнів для  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{Ni}(\text{II})\text{O}]$  в складі КЗ (в).

$zJ' = 0,27(1) \text{ cm}^{-1}$  для Mn (II);  $zJ' = -0,32(1) \text{ cm}^{-1}$  для Co(II) і  $zJ' = -0,16(1) \text{ cm}^{-1}$  для Ni (II).

5. Одержані результат підтверджують висновок [5] про зв'язок магнітних властивостей комплексних сполук з природою d-метала та надмолекулярною будовою комплексу.

**Тимошук О. Б.** – кандидат хімічних наук, асистент кафедри медичної та загальної хімії;  
**Костирко О. О.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри медичної та загальної хімії.

- [1] S.V. Kolotilov, Visn. NAN. Ukraïni (6), 52 (2012).
- [2] T.I. Kalin, M.V. Mel'nik, D.O. Mel'nik, O.V. Bodnarchuk, Naukovij Visn. Uzhgorods'kogo un-ta. (ser. Himija) (26) 78 (2011).
- [3] V. O. Minaeva, B.P. Mikaev, G.V. Barshnikova, O.O. Suprun-Cheres, Visn. Cherkas'kogo un-ta. – Serija «Himichni nauki», vipusk 195, chastina II. 23 (2011).
- [4] V.V. Skopenko, O.O. Licis, V.A. Ovchinnikov, T.Ju. Sliva, S.V. Shishkkin, V.M. Amirhanov, Dopovidi NAN. Ukraïni. (6) 168 (2009).
- [5] N. Salivan, T. Lenkivs'ka, G. Noshhenko, Visn. L'vivs'kogo un-ta, Serija himichna. Vipusk 53. 79 (2012).
- [6] Ju. Nizel'skij, N. Kozak, Praci NTSh (1) 133 (.2007).

О.Б. Tymoshuk, О.О. Kostyrko

## Signs and Receipt of Multispin Metal- Radical Systems

*Bogomolets National Medical University, Department of Medical and General Chemistry, Ukraine*

The work is devoted to the synthesis of new polynuclear complexes of composition  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}(\text{p-NNPhCOO})_6(\text{MeCN})_3] \cdot 2 \text{ MeCN}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). The results of mass spectrometry and infrared spectroscopy derived compounds that are allowed to establish their composition and structure. In the study of dependence of the magnetic susceptibility of complexes found between metal ions threenucleus skeleton  $[\text{Fe}_2(\text{III})\text{M}(\text{II})\text{O}]$  are antiferromagnetic interaction, and the presence nitronilnitroksil anions in the molecule complexes contribute to the magnetic exchange between two ions of iron (III).

**Keywords:** synthesis, complexes, ligands d- metals, free radicals, magnetic properties, crystal structure, electronic structure.