

УДК 544.61

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2022.70.043>

Олена АКСИМЕНТЬЄВА-КРАСНОПОЛЬСЬКА

МЕТАЛООРГАНІЧНІ МАГНЕТИКИ НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСІВ ЗАЛІЗА З 1-НІТРОЗО-2-НАФТОЛОМ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: olena.aksimentyeva@lnu.edu.ua*

Досліджено особливості структури та магнітної поведінки комплексу заліза з 1-нітрозо-2-нафтолом $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_3]$. Методом порошкової X-променевої дифракції визначено, що кристалічна структура комплексу є моноклінною з просторовою групою $P2_1$. За даними циклічної вольтамперометрії, електрохімічна поведінка комплексного аніона $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_3]^-$ характерна для оборотних електрохімічних систем з перенесенням одного електрона. В електронних спектрах комплексу спостерігаються смуги оптичного поглинання за 389, 690 і 763 нм. Отримано і проаналізовано залежності магнітної сприйнятливості комплексу від температури, частоти та напруженості магнітного поля в діапазоні температур 1,5–200 К у зовнішньому магнітному полі до 90 кЕ та в діапазоні частот від 95 до 2000 Гц. За низьких температур виявлено особливості магнітної поведінки, характерні для стану спінового скла. Спектр ЕПР комплексу є суперпозицією двох ліній, поведінка яких зі зміною температури в діапазоні 4–293 К протилежна, що свідчить про незвичайну динаміку молекул, які оточують іон Fe. Наявність цієї динаміки може спричинити істотний вплив на властивості речовини.

Ключові слова: металоорганічний магнетик, комплекс заліза з 1-нітрозо-2-нафтолом, кристалічна структура, магнітна сприйнятливість, спінове скло, спектри ЕПР, температурна динаміка.

Вступ

Нова галузь наукових досліджень, пов'язана з одержанням органічних і молекулярних магнетиків, зараз активно розвивається [1–20]. Фізико-хімія молекулярного й органічного магнетизму характеризується невеликою кількістю узагальнень [1–5], натомість великою кількістю піонерських праць [6–14].

Забезпечення макроскопічного магнетизму в органічних матеріалах дуже складна, але доволі перспективна наукова проблема. Необхідність створення органічного магнетика зумовлена низкою очікуваних переваг: легкість, прозорість, гнучкість, здатність переключатись під дією світла (магнетооптика), або хімічного впливу (сенсори), створення сучасних тонерів для цифрового друку, матеріалів хімічних джерел струму та ін. [9–13]. Зрозуміти механізм біологічних процесів, зокрема, людського мислення та функціонування ДНК – допоможе вивчення стану спінового скла, біомагнетизму, механізму дії парамагнітних зондів у живих тканинах тощо [14–19].

Один із шляхів вирішення проблеми створення органічних магнетиків – одержання кристалів металоорганічних комплексів (молекулярних магнетиків [1–3, 15]), легування органічних матриць іонами перехідних металів (полімерні органометалічні магнетики [7, 16–19]), синтез високоспінових макромолекул на основі органічних сполук [4, 8, 20], наповнення полімерних матриць колоїдними металами та оксидами перехідних металів (магнітовмісні дисперсії [6, 11–14]). Дослідження магнітних властивостей нових металоорганічних матеріалів може допомогти у розумінні природи «органічного магнетизму» та виявити нові підходи до створення органічних магнетиків.

Комплексні сполуки заліза з похідними 2-нафтолу завдяки стійкості до світла за підвищених температур та інтенсивного зеленого забарвлення широко використовуються у виробництві органічних барвників [21]. Останнім часом інтерес до таких сполук значно збільшився завдяки їх застосуванню в елементах оптичних пристроїв як барвників для світлофільтрів, акумуляторів сонячної енергії [21, 22]. В цьому випадку практичне значення має натрієва сіль ферату (II) 1-нітрозо-2-нафтолу, відома у технології органічних барвників як «пігмент зелений» [21, 22]. Наявність атома заліза як центрального комплексоутворювального йона у поєднанні зі спряженою системою π -електронних зв'язків нафталінових циклів дає підстави очікувати цікавих оптичних і магнітних властивостей цієї сполуки.

Ми досліджували структуру, електрохімічну, магнітну і температурну поведінку нового органічного молекулярного магнетика – комплексної натрієвої солі 1-нітрозо-2-нафтол-ферату $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_3]$.

Методика експерименту

Натрієву сіль комплексу заліза з 1-нітрозо-2-нафтолом синтезували реакцією бісульфітного похідного 1-нітрозо-2-нафтолу та сульфату заліза (II) за наявності NaOH і Na_2CO_3 згідно з процедурою, описаною в [21–23].

Молекулярна структура комплексу була підтверджена методами електронної абсорбційної та ІЧ-спектроскопії, як описано в [23] (рис. 1).

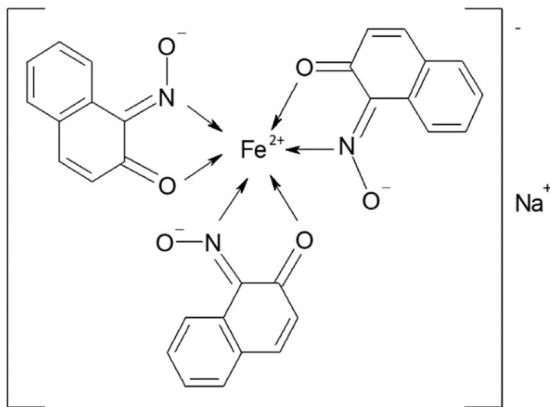


Рис. 1. Молекулярна структура комплексу $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_3]$.

Fig. 1. Molecular structure of the complex $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_3]$.

У цьому комплексі йон Fe оточений шістьма атомами кисню, що належать до трьох молекул органічного ліганду [23] з утворенням хелатного циклу (рис. 1). Координація атома заліза з органічними лігандами відбувається через атоми азоту та кисню [22] і обговорюється у наступному розділі. Згідно з одержаним методом порошкової X-променевої дифракції спектром (рис. 2), для комплексу властива наявність чітких рефлексів кристалічної фази в широкому діапазоні кутів розсіювання. Для визначення структурних параметрів використовували інтенсивні максимуми та ті, інтенсивність яких перевищувала фонову в допустимих межах. Визначено, що кристалічна структура комплексу є моноклінною з просторовою групою $P2_1$. Згідно з проведеними розрахунками, для цього комплексу характерні такі параметри ґратки: $a = 1,116$ нм, $b = 0,876$ нм, $c = 0,62$ нм, кути $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 92,4^\circ$.

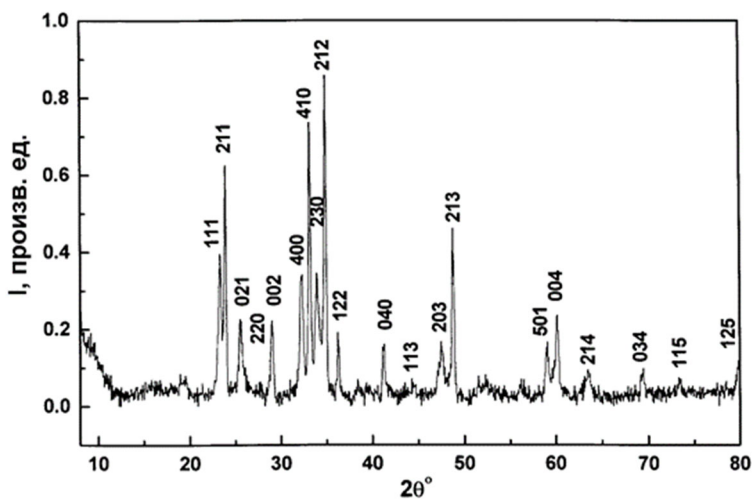


Рис. 2. X-променева порошкова дифрактограма натрієвої солі комплексу заліза з 1-нітросо-2-нафтолом.

Fig. 2. X-ray powder diffraction pattern of the sodium salt of the iron complex with 1-nitroso-2-naphthol.

Електронні спектри оптичного поглинання отримували з використанням спектрофотометра СФ-4 у видимому спектральному діапазоні у кварцових кюветках за кімнатної температури. Як еталон використовували відповідний розчинник.

Електрохімічні вимірювання проводили методом циклічної вольтамперометрії за допомогою потенціостата ПІ-50-1.1 у трисекційній електрохімічній комірі за $T = 293$ К. Робочим електродом був платиновий мікроелектрод з розмірами видимої поверхні 2×2 мм, допоміжний електрод – платинова сітка, електрод порівняння – насичений хлорсрібний (х.с.е.). Вимірювання проводили в 0,004 М розчині комплексу в ДМФА на фоні 0,1 М тетрабутиламоній перхлорату (ТБАП) зі швидкістю розгортки потенціалу 20 мВ/с.

Вимірювання намагнічування $M(T, H)$ проводилося за допомогою вібраційного магнітометра в діапазоні температур 5–200 К згідно з [24]. Для цього використову-

вали запресовані зразки циліндричної форми ($d = 3$ мм, $h = 6$ мм). Температурну динаміку магнітних центрів у комплексі заліза з 1-нітросо-2-нафтолом вивчали методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) в інтервалі температур 4.2–298 К. Дослідження проводили на порошкових зразках, запаяних у кварцові ампули, з використанням ЕПР спектрометра X-променевого діапазону як описано в [19]. Вимірювання проводили в лабораторії низькотемпературного магнетизму в Інституті фізики Польської академії наук, м. Варшава.

Результати та обговорення

Магнітні властивості комплексних сполук заліза здебільшого визначаються наявністю іонів Fe, що піддаються впливу кристалічного поля, створеного молекулами органічних лігандів [1–3]. Фактично вони будуть визначатись енергетичним спектром іона заліза, а саме – станом електронів з незаповненою $3d$ -оболонкою. Ці стани так само будуть залежати від розташування найближчого оточення, наявності електродонорних або електроакцепторних груп.

Молекули-донори та молекули-акцептори електронів можуть утворювати міжмолекулярні донорно-акцепторні комплекси (комплекси з перенесенням заряду), які мають в електронному спектрі смугу поглинання, що відповідає переносу електрона від донора до акцептора. Зазвичай смуги перенесення заряду спостерігаються у видимій області спектра, тому розчини комплексів мають кольорове забарвлення [25].

В електронному спектрі комплексу заліза з 1-нітросо-2-нафтолом (рис. 3) у видимій області спектра спостерігається смуга з максимумом поглинання за $\lambda = 389$ нм (π - π^* перехід у спряженій системі нафталінового циклу [25]), та складна широка смуга з максимумами за 690 і 763 нм (перехід d -електрона металу на нижчу вільну π^* -молекулярну орбіталь ліганду [21, 25]). Ймовірно, наявність цих смуг поглинання зумовлює яскраво-зелене забарвлення розчину.

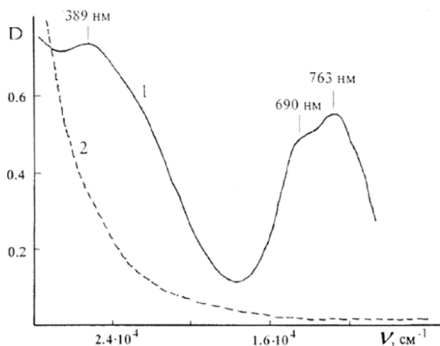
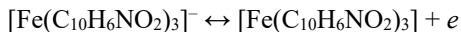


Рис. 3. Електронні спектри поглинання комплексу заліза з 1-нітросо-2-нафтолом у 0,001% водному розчині (1) і в 10 М сульфатній кислоті (2).

Fig. 3. Electronic absorption spectra of the iron complex with 1-nitroso-2-naphthol in 0.001% aqueous solution (1) and in 10 M sulfuric acid (2).

Електрохімічна поведінка комплексного аніона $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_3]^-$ характерна для оборотних електрохімічних систем. Як видно з ЦВА (рис. 4), співвідношення струмів анодного та катодного піків (I_a/I_k) близьке до одиниці, а різниця потенціалів окиснення-відновлення ($E_a = 0,485 \text{ В}$, $E_k = 0,425 \text{ В}$) становить 60 мВ, що характерне для оборотних процесів з перенесенням одного електрона [26]. Це дає підстави припустити можливість перебігу оборотної редокс-реакції:



У цьому випадку ступінь окиснення атома заліза змінюється від +2 до +3.

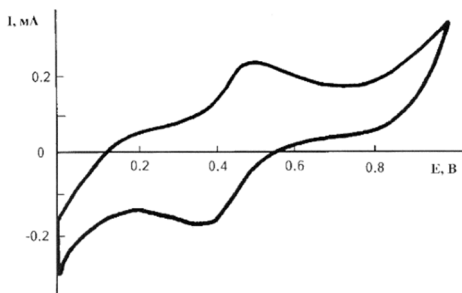


Рис. 4. Циклічна вольтамперограма, отримана на Pt-електроді в 0,004 М розчині комплексу заліза з 1-нітрузо-2-нафтолом в ДМФА на фоні 0,1 М ТВАР. Швидкість розгортки потенціалу 20 мВ/с.

Fig. 4. Cyclic voltammogram obtained at the Pt electrode in 0.004 M solution of iron complex with 1-nitroso-2-naphthol in DMF against 0.1 M TBAP. The sweep speed of the potential is 20 mV/s.

Також значення оборотного редокс-потенціалу ($E_{об.}$) залежить від співвідношення активностей окисненої [Ox] та відновленої [Red] форм потенціаловизначальних іонів і може бути обчислене за рівнянням Нернста

$$E_{об.} = E^{\circ}_{об.} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{[Ox]}{[Red]}\right).$$

Для оцінки співвідношення концентрацій іонів феруму різного ступеня окиснення ми застосували метод потенціометричного титрування розчинів комплексу ванадатом натрію згідно з [27] в 10 М сульфатній кислоті, де йони феруму перебувають у стійкому вільному стані, без оточення органічними лігандами. Факт руйнування комплексу в таких умовах підтверджують електронні спектри (рис. 3, крива 2).

Розраховане за експериментально отриманою диференційною залежністю потенціалу від кількості окисника співвідношення концентрацій Fe(III)/Fe(II) виявилось меншим за 0,003. Отриманий результат свідчить про те, що в умовах руйнування комплексу переважаюча частка йонів заліза перебуває у нижчому ступені окиснення (II). Враховуючи результат визначення такого співвідношення, можна припустити, що високоспіновий стан частини атомів заліза в комплексі зумовлений особливостями донорно-акцепторної взаємодії комплексоутворювача з органічним лігандом. Можливо, що в цьому випадку виявляється електронно-акцепторний характер нітрозогрупи, включеної у систему спряження [22, 25],

негативний заряд якої частково компенсується зарядом центрального атома Fe(II). Нітрозогрупа відтягає на себе частину електронної густини і збільшує тим самим ступінь окиснення йонів феруму в комплексі. Перехід d -електрона металу на нижчу вільну π^* -молекулярну орбіталь ліганду і призводить, вочевидь, до виникнення в оптичному спектрі комплексу смуги $d-\pi^*$ переходу [21, 25].

Особливості молекулярної та кристалічної структури комплексу спричиняють появу низки цікавих фізичних і фізико-хімічних явищ, найбільш цікавими з яких є магнітна поведінка за низьких температур і температурна залежність спектрів ЕПР.

На рис. 5 показана температурна залежність магнітної сприйнятливості комплексу у змінному полі, $\chi(T)$, виміряна за різної напруженості магнітного поля $H = 0, 0,5$ і 5 кЕ. Крива, одержана при $H = 0$ показує максимум при $T = 17$ К. Як можна бачити з рис. 5, зі збільшенням напруженості поля величина сприйнятливості різко зменшується і вигляд максимуму стає більш плавним, а потім зникає. Залежність оберненої сприйнятливості від температури, зображена всередині рисунка, добре описується законом Кюри-Вейса в інтервалі $T = 25-80$ К з антиферромагнітною сталою Вейса $\theta_{AFM} = -2,4$ К.

Магнітна сприйнятливість, як функція температури, виміряна для різних значень частоти магнітного поля $f = 95-2000$ Гц свідчить про те, що максимум на залежності $\chi(T)$ зменшується і зсувається в бік високих температур зі збільшенням частоти [24]. Такі особливості зміни магнітної сприйнятливості залежно від частоти та напруженості поля подібні до тих, що спостерігаються для ординарних систем типу спінового скла [28, 29].

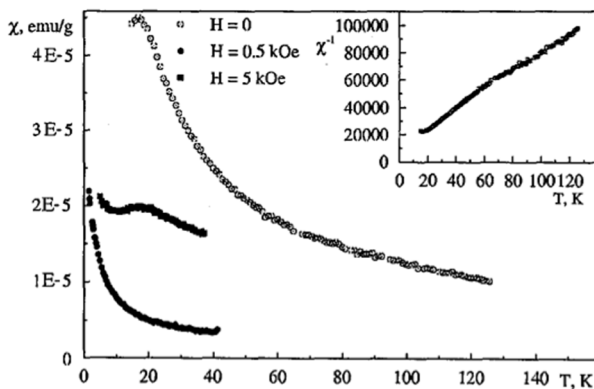


Рис. 5. Температурна залежність магнітної сприйнятливості у різних напруженостях магнітного поля: $H = 0; 0,5$ і 5 кОе. Вставка: Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_3]$.

Fig. 5. Temperature dependence of magnetic susceptibility at different strengths of magnetic field: $H = 0; 0.5$ and 5 kOe. Box: Temperature dependence of the inverse magnetic susceptibility of $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_3]$.

Варто зауважити, що особливості магнітної поведінки, які спостерігаються в органометалічному магнетикі $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_3]$, можуть також траплятися в системах, відмінних від спінового скла, таких як суперпарамагнітні кластери [29,

30]. Щоб зрозуміти природу спостережених явищ, треба провести додаткові дослідження.

Для цього ми застосували метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), який допомагає визначити природу магнітного центра і виявити закономірності зміни його електронної структури під впливом молекул найближчого оточення.

На рис. 6 зображено спектри ЕПР комплексу для температури 4,2 і 290 К. У $T = 4,2$ К спостерігається порівняно вузька (відстань між піками $\Delta H_{pp} = 0,07$ кЕ) лінія 1. Значення g -фактора дорівнює $g_1 = 4,32 \pm 0,02$. У $T = 290$ К спостерігається більш широка ($\Delta H_{pp} = 0,16$ кЕ) лінія 2 зі значенням g -фактора $g_2 = 2,00 \pm 0,01$. У проміжних температурах лінії 1 і 2 спостерігаються одночасно. Збільшення температури практично не впливає на ширину лінії 1. Ширина лінії 2 змінюється незвичайно, а саме – суттєво збільшується зі зменшенням температури.

Згідно з рис. 6, б, зниження температури призводить до перерозподілу інтегральної інтенсивності ліній так, що у $T = 290$ К залишається тільки резонансна лінія 2. Водночас g -фактори резонансних ліній 1 і 2 практично не змінюються зі зміною температури.

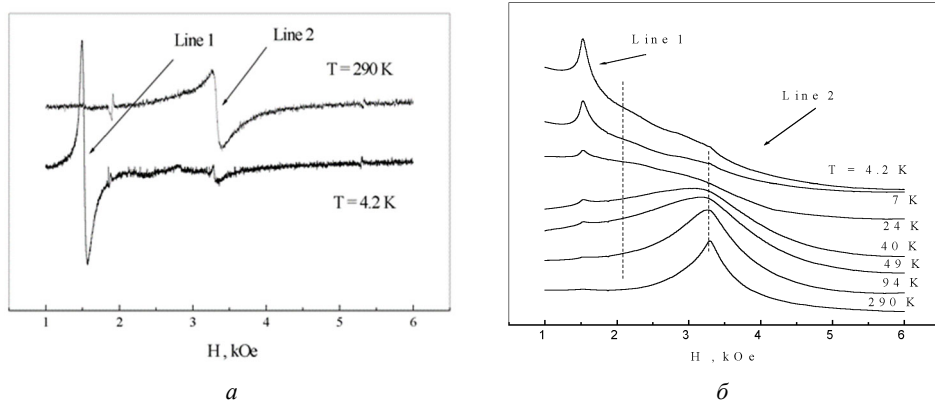


Рис. 6. (а) Спектр ЕПР іона Fe^{3+} в $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)_3)]$; (б) Форма лінії поглинання спектра ЕПР $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)_3)]$ для температур $T = 4,2, 7, 24, 40, 49, 94$ і 290 К.

Fig. 6. (a) EPR spectrum of Fe^{3+} ion in $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)_3)]$; (b) The shape of the absorption line of the EPR spectrum of $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)_3)]$ for temperatures $T = 4.2, 7, 24, 40, 49, 94$ and 290 K.

Одержані під час дослідження електронного парамагнітного резонансу дані свідчать про те, що за своїми магнітними властивостями комплексна сполука $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)_3)]$ близька до систем з непорядкованими спінами, подібних до спінового скла. Резонансна лінія з $g = 4,3$ характерна тільки для іонів зі спіном $S = 5/2$ [30]. Вона була знайдена під час дослідження спектра ЕПР іона заліза в силікатних склах [28], в яких, як і в дослідженому полікристалічному зразку, немає високої симетрії дальнього порядку. Припускається, що резонансні лінії з g -факторами 2,0 і 4,3 належать різним магнітним центрам [19]. Незвичайна поведінка інтенсивності резонансної лінії 1 і ширини резонансної лінії 2 спектра ЕПР дає підстави припустити, що ці лінії взаємозв'язані між собою. Оскільки інтенсивність ЕПР пропорційна кількості магнітних іонів, перерозподіл інтенсив-

ності ліній 1 і 2, можливо, свідчить про зміну кількості магнітних іонів, які відповідають різним центрам. Дослідження температурної поведінки спектра ЕПР в іншому молекулярному оточенні, а саме полімерних матриць поліпарафенілену [31] та поліортметоксіаніліну [19], допованих іонами заліза, та проведені квантово-хімічні розрахунки [19, 31] виявили дві структурно нееквівалентні позиції магнітних центрів, наявність яких і зумовлює, ймовірно, особливості магнітної поведінки металоорганічного комплексу заліза з 1-нітрозо-2-нафтолом.

Висновки

На підставі проведених досліджень структури та фізико-хімічних властивостей металоорганічного комплексу заліза з 1-нітрозо-2-нафтолом визначено кристалічну структуру, особливості електронних спектрів, електрохімічної та магнітної поведінки. З'ясовано, що органічний магнетик на основі цього комплексу виявляє яскраво виражені парамагнітні властивості і за низьких температур може досягати стану, близького до стану спінового скла. За даними спектроскопії ЕПР, такі особливості можуть бути зумовлені наявністю двох структурно неоднорідних магнітних центрів, які виявляють протилежну спінову динаміку зі зміною температури.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Miller J.S.* Organic- and molecule-based magnets. *Materials Today*. 2014. Vol. 17(5). P. 225–235. (<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.023>).
2. *Yuriko Aoki, Yuuichi Oimoto, Akira Imamura.* Survey of Organic Magnetism. In: *Quantum Chemical Approach for Organic Ferromagnetic Material Design*. (https://doi.org/10.1007/978-3-319-49829-4_1).
3. *Coronado E.* Molecular magnetism: from chemical design to spin control in molecules, materials and devices. *Nature Reviews Materials*. 2020. Vol. 5. P. 87–104. (<https://doi.org/10.1038/s41578-019-0146-8>).
4. *Rajca A.* From high-spin organic molecules to organic polymers with magnetic ordering. *Chem. Eur. J.* 2002. Vol. 8. P. 4834–4841. ([https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20021104\)8:21<4834::AID-CHEM4834>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20021104)8:21<4834::AID-CHEM4834>3.0.CO;2-E)).
5. *Rajca A., Wongsriratanakul J., Rajca S.* Magnetic ordering in an organic polymer. *Science*. 2001. Vol. 294. P. 1503–1505. (<https://doi.org/10.1126/science.1065477>).
6. *Zhang, Z., Wan, M.* Nanostructures of polyaniline composites containing nano-magnet. *Synth. Metals*. 2003. Vol. 132. P. 205–212. ([https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00447-2](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00447-2)).
7. *Vasyukov V.N., Dyakonov V.P., Shapovalov V.A., Aksimentyeva E.I., Szymczak H., Piehota S.* Temperature-induced change in the ESR spectrum of the Fe³⁺ ion in polyaniline. *Low Temperature Physics*. 2000. Vol. 26(4). P. 265–269. (<https://doi.org/10.1063/1.593896>).
8. *Matsushita M.M., Kawakami H., Sugawara T., Ogata M.* Molecule-based system with coexisting conductivity and magnetism and without magnetic inorganic ions. *Phys. Rev.* 2008. Vol. B 77. P. 195208. (<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.195208>).
9. *Sawada H., Yoshioka H., Kawase T., et al.* Preparation of magnetic nanoparticles by the use of self-assembled fluorinated oligomeric aggregates. A new approach to the dispersion of magnetic particles on poly(methyl methacrylate) film surface. *J. Fluorine Chem.* 2005. Vol. 126. P. 914–917. (<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2005.04.015>).
10. *Janaky C., Visy C., Berkesi O., Tomba E.* Conducting Polymer-Based Electrode with Magnetic Behavior: Electrochemical Synthesis of Poly(3-thiophene-acetic-acid). *Magnetite*

- Nanocomposite Thin Layers. *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113. P. 1352–1358. (<https://doi.org/10.1021/jp809345b>).
11. *Opalnych I., Aksimentyeva O., Dyakonov V., et al.* Structure and thermodeformation properties of polymer-magnetite hybrid composites. *Mater. Sci.* 2012. Vol. 48. P. 95–100. (<https://doi.org/10.1007/s11003-012-9477-y>).
 12. *Zebli B., Susha A.S., Sukhorukov G. B., et al.* Magnetic Targeting and Cellular Uptake of Polymer Microcapsules Simultaneously Functionalized with Magnetic and Luminescent Nanocrystals. *Langmuir*. 2005. Vol. 21. P. 4262–4265. (<https://doi.org/10.1021/la0502286>).
 13. *Tiberto P., Barrera G., Celegato F. et al.* Magnetic properties of jet-printer inks containing dispersed magnetite nanoparticles. *Eur. Phys. J. B*. 2013. Vol. 86. P. 173. (<https://doi.org/10.1140/epjb/e2013-30983-8>).
 14. *Aksimentyeva O.I., Savchyn V.P., Dyakonov V.P., et al.* Modification of polymer-magnetic nanoparticles by luminescent and conducting substances. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2014. Vol. 590. P. 35–42. (<https://doi.org/10.1080/15421406.2013.873646>).
 15. *Hegedus L.S.* Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules. University Science Books, U.S. 1994. 286 p.
 16. *Horbenko Yu., Aksimentyeva O.* Structure and physicochemical properties of poly-ortho-anisidine doped with ferric (III) chloride. *Visnyk Lviv. Univ. Ser. Khimia*. 2013. 54(2). P. 353–357.
 17. *Netto C.G.C.M., Toma H.E., Andrade L.H.* Superparamagnetic nanoparticles as versatile carriers and supporting materials for enzymes. *J. Mol. Catal.* 2013. Vol. 71. P. 85–86. (<https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2012.08.010>).
 18. *Fonseca L.H.M., Rinaldi A.W., Rubira A.F. et al.* Structural, magnetic, and electrochemical properties of poly(o-anisidine)/maghemite thin films. *Mate. Chem. Phys.* 2006. Vol. 97. P. 252–255. (<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.08.007>).
 19. *Shapovalov V.A., Shapovalov V.V., Rafailovich M., Piechota S., Dmitruk A., Aksimentyeva E., Mazur A.* Dynamic Characteristic of Molecular Structure of Poly-ortho-Methoxyaniline with Magnetic Probes, *The Journal of Physical Chemistry. B*. 2013. Vol. 117. P. 7830–7834. (<https://doi.org/10.1021/jp311456a>).
 20. *Aksimentyeva O.I., Dyakonov V.P.* Chapter 9. Effect of aminonaphthalene sulfonic acid nature on the structure and physical properties of their copolymers with aniline. In Book: *Functional Polymer Blends and Nanocomposites. A practical Engineering Approach* / Ed. G.E. Zaikov, L.I. Bazylak, A.K. Haghi. Apple academic Press Ink. Toronto – New Jersey. 2014. P. 217–231.
 21. *Stepanov B.I.* Introduction in chemistry and technology of organic dyestuffs: Moscow Khimia, 1984. 488 p. (in Russian).
 22. *Nicholls A.J., Barber T., Baxendale I.R.* The Synthesis and Utility of Metal-Nitrosophenolato Compounds—Highlighting the Baudisch Reaction. *Molecules*. 2019. Vol. 24(22). 4018. 31 p. (<https://doi.org/10.3390/molecules24224018>).
 23. *Aksimentyeva E.I., Dyakonov V.P., Vasyukov V.N., et al.* Structural features and physicochemical properties of iron complexes with 1-nitroso-2-naphthol. *Journal of General Chemistry*. 2000. Vol. 70(10). P. 823–827.
 24. *Dyakonov V.P., Zubov E., Aksimentyeva E., et al.* Low-temperature magnetic behavior of the organic-based magnet $\text{Na}[\text{FeO}_6(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N})_3]$. *Low Temperature Physics*. 2014. Vol. 40. P. 835–841.
 25. *Sverdlova O.V.* Electronic Spectra in Organic Chemistry. Leningrad: Khimia. 1985. 248 p.
 26. *Baser M., Lund H.* Organic Electrochemistry. Moscow: Khimia, 1988. Vol. 1. P. 125–140.
 27. *Chebatarov O. M., Toropov S. V., Guzenko O. M., et al.* Analytical Chemistry. Quantitative analysis. Odesa: ONU. 2020. 80 c. (in Ukrainian).

28. *Parisi G.* Spin glasses and fragile glasses: Statics, dynamics, and complexity. PNAS. 2006. Vol. 103(21). P. 7948–7955. (<https://doi.org/10.1073/pnas.0601120103>).
29. *Kofu M., Watanuki R., Sakakibara T., et al.* Spin glass behavior and magnetic boson peak in a structural glass of a magnetic ionic liquid. Scientific Reports. 2021. Vol. 11. Article number: 12098. (<https://doi.org/10.1038/s41598-021-91619-z>).
30. *Sajfutdinov R.G., Larina L.I., Vakul'skaya T.I., Voronkov M.G.* Electron Paramagnetic Resonance in Biochemistry and Medicine. New York. 2019. 282 p.
31. *Dmitruk A.F., Aksimentyeva E.I., Dyakonov V.P., et al.* Investigation of structure of Fe³⁺ magnetic center in polyparaphenylene. Intern. J. Quant. Chemi. 2002. Vol. 88. P. 525–529. (<https://doi.org/10.1002/qua.10200>).

SUMMARY

Olena AKSIMENTYIEVA-KRASNOPOLSKA

ORGANOMETALLIC MAGNETS BASED ON COMPLEXES OF IRON WITH 1-NITROSO-2-NAPHTHOL

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: olena.aksimentyeva@lmu.edu.ua*

Providing macroscopic magnetism in organic materials is a very complex but quite promising scientific problem. The need to create an organic magnet is due to a number of expected advantages, such as lightness, transparency, flexibility, ability to switch under the influence of light (magneto-optics), or chemical influences (sensors), creation of modern toners for digital printing, materials for chemical power sources etc. To understand the mechanism of biological processes, in particular, human thinking and DNA functioning may help to study the state of spin glass, biomagnetism, the mechanism of action of paramagnetic probes in living tissues and others. In the present paper the peculiarities of the structure and magnetic behavior of the iron complex with 1-nitroso-2-naphthol Na[Fe(C₁₀H₆(NO₂)₃)] have been studied. The powder X-ray diffraction method determined that the crystal structure of the complex is monoclinic with the space group P2₁/1. According to cyclic voltammetry, the electrochemical behavior of the complex anion Fe(C₁₀H₆(NO₂)₃) is characteristic of reversible electrochemical systems with one electron transfer. Optical absorption bands are observed in the electronic spectra of the complex at 389, 690, and 763 nm. The dependences of the magnetic susceptibility of the complex on the temperature, frequency and magnetic field strength in the temperature range 1.5–200 K in the external magnetic field up to 90 kE and in the frequency range from 95 to 2000 Hz are obtained and analyzed. At low temperatures, the peculiarities of magnetic behavior characteristic of the state of spin glass are revealed. The EPR spectrum of the complex is a superposition of two lines, the behavior of which is opposite when the temperature changes in the range of 4–293 K, which indicates the unusual dynamics of the molecular surrounding the Fe³⁺ ion. Such features may be due to the presence of two structurally inhomogeneous magnetic centers that exhibit opposite spin dynamics with changing temperature. The presence of this dynamic can have a significant impact on the properties of the substance.

Keywords: organometallic magnet, iron complex with 1-nitroso-2-naphthol, crystal structure, magnetic susceptibility, spin glass, EPR spectra, temperature dynamics.

Стаття надійшла 06.05.2022.
Після доопрацювання 15.07.2022.
Прийнята до друку 30.09.2022.