

# 喹喔啉氮氧自由基-Zn(II)配合物的合成、结构和磁性质

张有娟<sup>a</sup> 杨金慧<sup>a,b</sup> 陈 静<sup>a,b\*</sup>

(<sup>a</sup>安阳师范学院化学化工学院 河南 安阳 455000; <sup>b</sup>郑州大学化学与分子工程学院 郑州 450000)

**摘 要** 采用喹喔啉基取代的氮氧自由基 NITQ 与锌(II)离子进行配位,得到了1个单核的双自旋配合物  $[Zn(acac)_2(NITQ)_2] \cdot 2CH_2Cl_2$  (其中 acac = 乙酰丙酮阴离子, NITQ = 2-(2'-喹喔啉基)-4,4,5,5-四甲基咪唑啉-3-氧化-1-氧基自由基)。X 射线单晶衍射分析结果表明,两个 NITQ 自由基作为单齿配体分别与  $Zn(acac)_2$  配位,形成八面体构型的双自旋配合物。变温磁化率研究表明, NITQ 自由基间存在铁磁相互作用,其居里常数  $C = 0.7242 \text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$ , 外斯常数  $\theta = 0.5958 \text{ K}$ 。

**关键词** 氮氧自由基; Zn(II); 单晶结构; 磁性

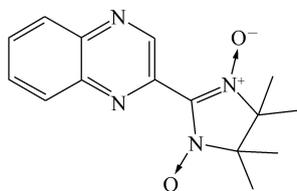
中图分类号: O614.8

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2016)12-1435-06

DOI: 10.11944/j.issn.1000-0518.2016.12.160073

氮氧自由基(NITR)作为一类具有单电子自旋的特殊有机配体已成为构筑新型磁性和光学材料的理想配体之一<sup>[1-3]</sup>。采用具有不同 R 基团的 NITR 自由基与金属离子反应,可形成配位环境不同、磁学性质各异的配合物。喹喔啉具有两个易与金属离子配位的杂环氮原子,因此喹喔啉基氮氧自由基(NITQ,见 Scheme 1)应具有4个配位点和多种配位模式。目前文献已报道的有:(NITQ)作为单齿配体形成的单核三自旋  $[Ni(acac)_2(NITQ)_2] \cdot 2CH_2Cl_2$ <sup>[4]</sup>, 作为双齿配体形成的单核双自旋  $[Ni(hfac)_2(NITQ)]$ <sup>[5]</sup>, 作为桥联配体形成的矩形双核四自旋  $[Mn(hfac)_2]_2(NITQ)_2$  和线形三核五自旋  $[Cu(hfac)_2]_3(NITQ)_2 \cdot 2CHCl_3$ <sup>[6]</sup>。由此可知,改变金属离子或共配体 NITQ 可形成结构各异的配合物。为了获得更多有价值的信息,我们合成了一个新的配合物  $[Zn(acac)_2(NITQ)_2] \cdot 2CH_2Cl_2$  (其中 acac = 乙酰丙酮阴离子, NITQ = 2-(2'-喹喔啉基)-4,4,5,5-四甲基咪唑啉-3-氧化-1-氧基自由基),并对其磁性进行了研究。



Scheme 1 Molecule structure of NITQ

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪(美国 Perkin-Elmer 公司); AVATAR360 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet Instrument Corporation 公司), KBr 压片, 波数  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ; Bruker AXS SMART APEX II CCD 型 X 射线单晶衍射仪(德国 Bruker AXS 公司); Rigaku-Ultima III 型 X 射线粉末衍射仪(日本 Rigaku 公司); SQUID MPMS3 7S 型磁强计(美国 Quantum Design 公司)。NITQ 自由基根据文献[5]合成。其它试剂均为国产分析纯,使用前未经任何处理。

2016-02-25 收稿, 2016-04-25 修回, 2016-06-14 接受

国家自然科学基金资助项目(21071006)

通讯联系人: 陈静, 教授; Tel/Fax: 0372-2900228; E-mail: chenjinghao2014@163.com; 研究方向: 功能磁性配合物

## 1.2 实验方法

在圆底烧瓶中加入 10 mL 无水正庚烷和 26 mg (0.1 mmol)  $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 磁力搅拌下加热至沸腾后保持回流 1 h, 然后降温至 70 °C, 向该溶液中加入溶有 29 mg (0.1 mmol) NITQ 的 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液, 70 °C 恒温反应 10 min 后, 冷却至室温, 过滤, 滤液密封后与室温下放置, 3 d 后得到适合于 X 射线单晶衍射的黑色块状晶体。元素分析  $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_8\text{Zn}$  (1004.09) (理论值)/%: C 50.43 (50.24), H 5.31 (5.22), N 10.94 (11.16)。

## 1.3 X 射线单晶结构测定

选择大小合适的晶体在 Bruker AXS SMART APEX II CCD 仪器上、用经石墨单色器单色化的  $\text{MoK}\alpha$  的射线为光源 ( $\lambda = 0.071073 \text{ nm}$ )、以  $\phi$ - $\omega$  扫描方式 293 (2) K 下收集单晶的衍射数据, 共收集到 19980 个衍射点, 其中独立衍射点 5946 个, 强点 4135 个 ( $I > 2\sigma(I)$ ) 用于结构解析。衍射强度数据经  $L_p$  因子校正, 晶体结构由直接法解出。对所有非氢原子坐标和各向异性温度因子经过全矩阵最小二乘法修正, 所有 H 原子的坐标由理论加氢的方法得到。所有计算均使用 SHELXS-97<sup>[7]</sup> 和 SHELXL-97 程序包完成<sup>[8]</sup>。配合物  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{NITQN})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的晶体学参数列于表 1, 其键长和键角列于表 2。(CCDC: 969100)

表 1 配合物  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{NITQN})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的晶体学及精修数据

Table 1 Crystallographic data and structure determination details of complex  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{NITQN})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Empirical formula	$\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{N}_8\text{O}_8\text{Zn}$	$\gamma$	90
Formula mass	1 004.09	$V/\text{nm}^3$	2.425 3(8)
$Z$	2	$F(000)$	1 044
$D_c/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.375	$h$	-13 ~7
Temperature/K	293(2)	$k$	-26 ~27
Crystal system	Monoclinic	$l$	-16 ~15
Space group	P21/c	Reflections collected	19 980
$\mu/\text{nm}^{-1}$	0.784	Independent reflections ( $R_{\text{int}}$ )	5 946(0.030 4)
$a/\text{nm}$	0.979 1(2)	Data/restraints/parameters	5 946/0/286
$b/\text{nm}$	2.050 8(4)	Goodness-of-fit on $F^2$	1.041
$c/\text{nm}$	1.211 0(2)	Final $R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.041 5, 0.127 8
$\alpha/(\circ)$	90	$R_1, wR_2$ (all data)	0.068 2, 0.148 5
$\beta/(\circ)$	94.08(3)	Largest difference peak and hole/ $(\text{e} \cdot \text{nm}^{-3})$	363, -579

表 2 配合物  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{NITQN})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的部分键长 (nm) 和键角 ( $\circ$ )

Table 2 Bond lengths (nm) and angles ( $\circ$ ) of complex  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{NITQN})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Bond	Length/nm	Bond	Length/nm	Bond	Length/nm
Zn(1)—O(4)	0.203 33(16)	N(3)—O(2)	0.127 4(2)	N(4)—O(1)	0.127 4(2)
Zn(1)—O(3)	0.201 97(15)	N(4)—C(9)	0.133 6(3)	N(3)—C(9)	0.134 8(3)
Zn(1)—N(1)	0.237 36(18)				
Angle/ $\circ$		Angle/ $\circ$		Angle/ $\circ$	
O(4)—Zn(1)—N(1)	93.25(6)	O(3)—Zn(1)—O(4)	90.60(7)	O(3A)—Zn(1)—O(4)	89.40(7)
O(3)—Zn(1)—O(4A)	89.40(7)	O(3A)—Zn(1)—O(4A)	90.60(7)	O(4A)—Zn(1)—N(1)	86.75(6)
O(3)—Zn(1)—N(1A)	91.88(7)	O(3A)—Zn(1)—N(1A)	88.12(7)	O(4)—Zn(1)—N(1A)	86.75(6)
O(4A)—Zn(1)—N(1A)	93.25(6)	O(3)—Zn(1)—N(1)	88.12(7)	O(3A)—Zn(1)—N(1)	91.88(7)

Symmetry transformations used to generate the equivalent atoms: A:  $-x, -y+1, -z+1$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的红外光谱

在波长 4000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$  范围内, 采用 KBr 压片分别测定了配体 NITQ 和配合物  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{NITQN})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的红外光谱。在配合物的红外光谱图中, 1638、1610、1542 和 1506  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰可归属为苯环的特征骨架振动吸收峰; 1585  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰可归为乙酰丙酮阴离子中  $\text{C}=\text{O}$

键的伸缩振动吸收峰;  $1371\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为配合物中氮氧自由基 N—O 基团的伸缩振动峰, 与喹喔啉取代基氮氧自由基的 N—O 基团的峰 ( $1371\text{ cm}^{-1}$ ) 相似, 这表明配合物中氮氧自由基的 N—O 没有参与配位, 这与晶体结构解析一致。

## 2.2 配合物 $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{NITQ})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 的晶体结构

配合物  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{NITQ})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的晶体结构如图 1 所示, 每个 Zn(II) 离子与 2 个喹喔啉环上的 N 原子、2 个乙酰丙酮阴离子的 4 个 O 原子配位形成八面体构型。在这个八面体中, Zn(II) 离子位于八面体的中心, 乙酰丙酮阴离子的 4 个 O 原子分别位于赤道平面, 轴向被 2 个 N 原子占据。配合物中两个 N—O 键长均为  $0.1274(2)\text{ nm}$ , 和自由配体中的 N—O 键长 ( $0.1273 \sim 0.1283\text{ nm}$ ) 相近。此八面体中 Zn—O(acac) 键长在  $0.20197(15) \sim 0.20334(16)\text{ nm}$  范围内, Zn—N 键长分别为  $0.23735(18)$  和  $0.23736(18)\text{ nm}$ 。通过计算赤道平面的 4 个配位点与中心 Zn(II) 离子的夹角和为  $360^\circ$ , 可知 O(3A)—O(4A)—O(3)—O(4)—Zn(II) 在同一平面上, N(1A)—Zn(1)—N(1) 的夹角为  $180.0^\circ$ , 因此配合物  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{NITQ})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  属于拉长的八面体构型, 呈中心对称结构。[C(19)—C(18)—C(17)—O(3)—Zn(1)—O(4)] 共面, 与喹喔啉环所在平面的二面角为  $87.4^\circ$ 。[O(1)—N(4)—C(9)—N(3)—O(2)] 共平面, 与喹喔啉环所在平面的二面角为  $46.4^\circ$ , 两个喹喔啉环的夹角为  $0^\circ$ 。未配位的 N—O 基团间的最短距离为 N(4)—O(1)⋯O(2)—N(3) ( $x, -y, z - 1/2$ )  $0.6024\text{ nm}$ 。

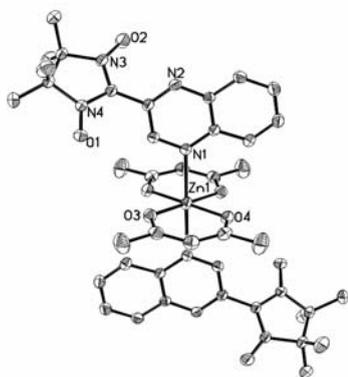


图 1 配合物  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{NITQ})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的 Ortep 椭球图 (椭球率 30%)

Fig. 1 Ortep diagram of molecular structure of  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{NITQ})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (displacement ellipsoids are drawn at 30% probability,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and H atoms are omitted for clarity)

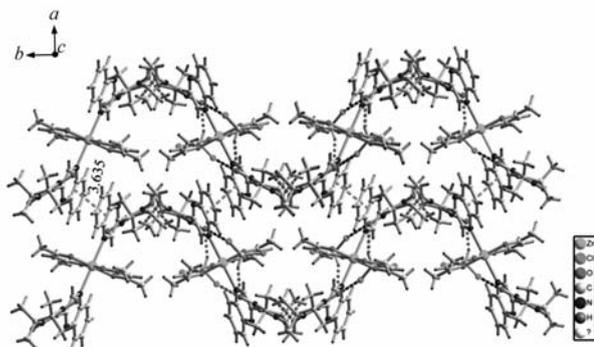


图 2 配合物  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{NITQ})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的晶体堆积图

Fig. 2 Crystal packing of the complex  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{NITQ})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

图 2 为配合物  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{NITQ})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的晶胞堆积图。由图 2 可见, NITQ 和  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  在配合物堆积过程中起着重要作用。两个喹喔啉环中心间的最短距离为  $0.3635\text{ nm}$ , 二面角为  $0.0^\circ$ , 这表明配合物间存在明显的  $\pi$ - $\pi$  堆积作用。N—O 基团中的 O 原子与  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的 Cl 原子之间的距离只有  $0.3118\text{ nm}$ , 这表明 Cl 和 O 之间存在弱的相互作用。由图可见该堆积图中还存在大量的分子间氢键, 如 N—O 基团中的 O 原子和乙酰丙酮阴离子中的氧原子与二氯甲烷中氢原子形成 C—H⋯O 氢键, 键长分别为  $0.3493$  和  $0.3232\text{ nm}$ , 键角分别为  $166.9^\circ$  和  $164.2^\circ$ ; N—O 中的两个 O 原子分别与相邻的配合物中甲基中的 H 原子和苯环上的 H 原子形成 C—H⋯O 氢键, 键长分别为  $0.3406$ 、 $0.3413$  和  $0.3221\text{ nm}$ , 键角分别为  $165.1^\circ$ 、 $162.0^\circ$  和  $165.9^\circ$ , 其中 N—O 中的 O 原子与苯环上的氢原子形成的 C—H⋯O 氢键在自旋传递中起着重要作用。因此, 配合物  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{NITQ})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  通过氢键、Cl⋯O 相互作用和  $\pi$ ⋯ $\pi$  堆积作用形成了三维网状结构。

## 2.3 配合物 $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{NITQ})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 的 XRD

图 3 为实验测得的配合物  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{NITQ})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的 XRD 图谱与通过单晶结构数据模拟得

到的 XRD 图谱。由图 3 可知,配合物  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{NITQ})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的 XRD 的实验值和理论值能很好地吻合在一起,这表明实验合成的产品为纯相,不含杂质。为我们进一步研究配合物的磁性提供了可靠的依据。

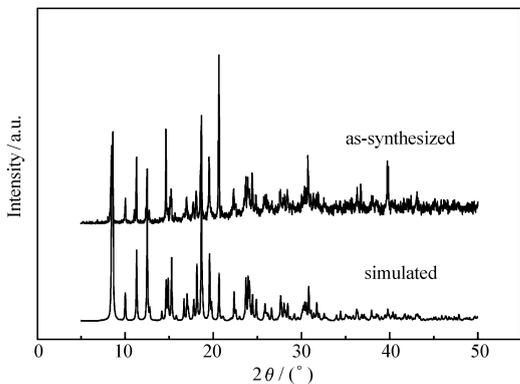


图 3 产物的粉末实验(上)和模拟(下)的 XRD 光谱

Fig. 3 Experimental (up) and simulated (down) XRD-spectra of the complex

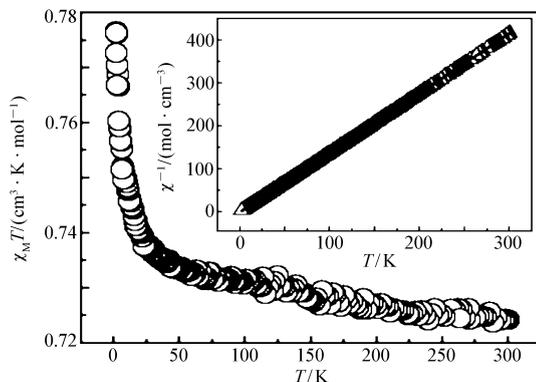


图 4 配合物  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{NITQ})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  的  $\chi_M T$  (O) 和  $\chi_M^{-1}$  ( $\Delta$ ) 随温度变化图

Fig. 4 Plots of  $\chi_M T$  (O) and  $\chi_M^{-1}$  ( $\Delta$ ) versus  $T$  for complex  $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{NITQ})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

## 2.4 配合物 $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{NITQ})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 的磁性

在 2 ~ 300 K 温度范围内,1000 Oe 外加磁场下,测试了配合物的变温磁化率,其  $\chi_M T$  (采用 Pascal's 常数对摩尔磁化率进行了抗磁校正)对  $T$  的关系如图 4 所示。由图 4 可见,在 300 K 时,  $\chi_M T$  值为  $0.724 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mol}$ ,略低于两个  $S = 1/2$  的自由基的仅自旋值 ( $0.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mol}$ )。随着温度的降低,  $\chi_M T$  先略有增加,温度低于 20 K 时开始较快增加,在 2 K 时达到最大值  $0.774 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mol}$ 。在测量的温度范围内,配合物的磁化率遵守居里-外斯定律,拟合后得居里常数  $C$  为  $0.7242 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mol}$ ,外斯常数  $\theta = 0.5958 \text{ K}$ 。这表明了配合物存在弱的铁磁耦合作用。

通过对配合物的结构分析可知,该配合物中可能存在 3 种磁相互作用:1) NITQ 之间通过 Zn(II) 离子传递的磁相互作用;2) 相邻的 NITQ 自由基通过  $\text{NO} \cdots \text{HC}$  路径传递的磁相互作用;3) NITQ 自由基中 NO 基团通过空间的磁耦合。NO 基团通过空间的磁相互作用与 NO 基团的距离和它们之间的相对定向有关<sup>[9]</sup>。在该配合物中, N—O 基团间的最短距离为  $\text{N}(4) - \text{O}(1) \cdots \text{O}(2) - \text{N}(3)$  ( $x, -y, z - 1/2$ )  $0.6024 \text{ nm}$ ,大于  $0.4 \text{ nm}$ ,因此第 3 种磁相互作用可以忽略<sup>[10]</sup>。文献报道第 2 种磁相互作用比较弱且应该在低温下起主要作用<sup>[11]</sup>,因此体系在 300 ~ 20 K 范围内  $\chi_M T$  值随温度略有升高,可以归结为体系内自由基之间通过抗磁金属 Zn(II) 离子传递弱的铁磁相互作用<sup>[12]</sup>。

20 K 下铁磁相互作用可能主要来源于邻近的 NITQ 自由基配体通过  $\text{NO} \cdots \text{HC}$  路径传递的磁相互作用,这可用 McConnell 机理来解释<sup>[13]</sup>。根据这一模型离域在 N—O 键上的正自旋密度由于自旋极化引导

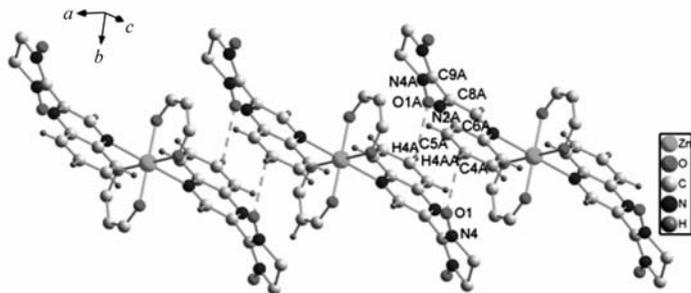


图 5 通过  $\text{NO} \cdots \text{HC}$  路径的交换耦合

Fig. 5 Exchange coupling through  $\text{NO} \cdots \text{HC}$  pathway

了相邻碳原子上的负自旋密度,并且电子密度在喹喔啉环上交替离域。根据晶体结构,配合物具有  $\uparrow N(4) - O(1) \uparrow \cdots \downarrow H(4AA) - \uparrow C(4A) - \downarrow C(5A) - \uparrow C(6A) - \downarrow N(2A) - \uparrow C(8A) - \downarrow C(9A) - \uparrow N(4A) - \uparrow O(1A) \cdots \downarrow H(4A)$  交替的电子密度排布,这与文献结果<sup>[14]</sup>一致,符合 McConnell 机理,因此相邻的 NITQ 自由基间通过 NO $\cdots$ HC 路径产生弱的铁磁偶合。

### 3 结 论

选用喹喔啉基取代的氮氧自由基 NITQ 与锌(II)离子得到了 1 个单核双自旋配合物  $[Zn(acac)_2(NITQ)_2] \cdot 2CH_2Cl_2$ 。晶体 X 衍射结构分析得知,2 个 NITQ 自由基采用单齿配位与 Zn(II)形成中心对称的分子,Zn(II)离子处于轴向拉长的八面体配位环境中。磁性研究表明,NITQ 之间通过 Zn(II)离子传递的是铁磁相互作用;此外,由于自旋极化作用,相邻的 NITQ 自由基间通过 NO $\cdots$ HC 路径也产生弱的铁磁偶合。

### 参 考 文 献

- [1] Rémi B, Dominique L, Christian R. The Emitting State of the Imino Nitroxide Radical[J]. *Chem Phys Lett*, 2005, **405**(1/2/3):153-158.
- [2] Ovcharenko V I, Fokin S V, Kostina E T, et al. First Example of a Reversible Single-crystal-to-single-crystal Polymerization Depolymerization Accompanied by a Magnetic Anomaly for a Transition-Metal Complex with an Organic Radical[J]. *Inorg Chem*, 2012, **51**(22):12188-12194.
- [3] GAO Yuanyuan, WANG Chao, WANG Yali, et al. Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of a Four-spin Nitroxide Radical-Mn(II) Complex[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2012, **29**(12):1447-1451 (in Chinese).  
高媛媛,王超,王亚丽,等. 四自旋氮氧自由基-锰(II)配合物的合成、结构和磁性质[J]. *应用化学*, 2012, **29**(12):1447-1451.
- [4] ZHANG Youjuan, WEI Shaohong, HUANG Kuntao, et al. Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Property of One New Quinoxaline-substituted Nitronyl Nitroxide Complex  $[Ni(acac)_2(NITQ)_2] \cdot 2CH_2Cl_2$  [J]. *Chinese J Struct Chem*, 2013, **32**(10):1497-1502 (in Chinese).  
张有娟,魏少红,黄坤涛,等. 一种新的喹喔啉基取代氮氧自由基配合物  $[Ni(acac)_2(NITQ)_2] \cdot 2CH_2Cl_2$  的合成、结构和荧光性质[J]. *结构化学*, 2013, **32**(10):1497-1502.
- [5] Zhang Y J, Wang J J, Chen J. Three Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Two Novel Nitronyl Nitroxide Ligands: Syntheses, Crystal Structures and Luminescent Properties[J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2012, **638**(11):1849-1854.
- [6] Wang C, Ma Y, Wang Y L, et al. A New Quinoxaliny-substituted Nitronyl Nitroxide Radical and Its Five-spin Cu(II) and Four-spin Mn(II) Complexes; Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties[J]. *Aust J Chem*, 2012, **65**(6):672-679.
- [7] Sheldrick G M. SHELXS 97: Program for the Solution of Crystal Structures[CP/CD]. Gttingen: University of Gttingen, 1997.
- [8] Sheldrick G M. SHELXS 97: Program for the Refinement of Crystal Structures[CP/CD]. Gttingen: University of Gttingen, 1997.
- [9] Caneschi A, Ferraro F, Gatteschi D, et al. Crystal Structure and Magnetic Properties of a Copper(II) Chloride Nitronyl Nitroxide Complex Containing Six Exchange-coupled  $S=1/2$  Spins[J]. *Inorg Chem*, 1990, **29**(9):1756-1760.
- [10] Liu S Y, Chen Y W, Gao D Z. A Novel Binuclear Cu(II) Complex with Nitroxide Radicals Exhibiting Ferromagnetic Interactions[J]. *Chinese J Struct Chem*, 2012, **31**(1):44-49.
- [11] Li L C, Liu Z L, Turner S S, et al. Unique Magnetic Behavior in a One-dimensional Coordination Polymer  $[Co(tpym)_2(tp)]$  [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2003, **2003**(1):62-65.
- [12] MA Yue, XU Jinxia, WANG Chao, et al. Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Nitronyl Nitroxide Radical-diamagnetic Metal Zn(II) Complex[J]. *Acta Sci Nat Univ Nankai*, 2008, **41**(1):71-75 (in Chinese).  
马越,许金霞,王超,等. 抗磁金属 Zn(II)-氮氧自由基配合物的合成、晶体结构和磁性研究[J]. *南开大学学报(自然科学版)*, 2008, **41**(1):71-75.
- [13] McConnell H M. Ferromagnetism in Solid Free Radicals[J]. *J Chem Phys*, 1963, **39**(7):1910.
- [14] Lin H H, Wei H H. Ferromagnetic Interactions of  $\mu$ -NO $_3^-$  Bridged 2-D Silver(I) Complex with Imino Nitroxide Radical [J]. *Inorg Chem Comm*, 2004, **7**(1):27-30.

# Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of a Zinc(II) Complex with Quinoxaline-substituted Nitronyl Nitroxide Radicals

ZHANG Youjuan<sup>a</sup>, YANG Jinhui<sup>a,b</sup>, CHEN Jing<sup>a,b\*</sup>

(<sup>a</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Anyang Normal University, Anyang, Henan 455002, China;

<sup>b</sup>School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract** A two-spin complex  $\{[\text{Zn}(\text{acac})_2](\text{NITQ})_2\} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (acac = acetylacetonate anion, NITQ = 2-(2-quinoxaliny)-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide) was synthesized from a quinoxaliny substituted nitroxide radical. The X-ray analysis of the single crystal reveals that two NITQ radicals act as monodentate ligands coordinated to  $\text{Zn}^{2+}$  to form a two-spin octahedral complex. The magnetic study shows that two NITQ radicals have ferromagnetic interaction, the Curie constant  $C = 0.7242 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{mol}$  and Weiss constant  $\theta = 0.5958 \text{ K}$ .

**Keywords** nitronyl nitroxide; Zn(II); crystal structure; magnetic properties

## 《应用化学》2017年征订启事

《应用化学》创刊于1983年,是经国家科委批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办,科学出版社出版。为中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报、研究快报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被14家国内外重要检索机构、文摘收录。

《应用化学》面向科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员。

本刊承揽各类化学、化工材料、分析测试仪器及各类化学产品介绍和相关领域科技信息等广告业务。

《应用化学》投稿全部采用网上投稿方式(<http://yyhx.ciac.jl.cn> 点击“网上投稿”或“投稿注册”,按照提示步骤操作)。

● 中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办。

● 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。

● 国内外公开发行人,月刊,每月10日出版。

● 国内统一刊号 CN 22-1128/O6; 国际标准刊号 ISSN 1000-0518。

● 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 8-184; 每册定价 30.00 元,全年定价 360 元

● 广告经营许可证号:吉工商广字 206 号

● 中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 M809)

● 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街 5625 号 邮编:130022

电话:0431-85262016,85262330 传真:0431-85685653 E-mail: yyhx@ciac.ac.cn 网址: <http://yyhx.ciac.jl.cn>

Received 2016-02-25; Revised 2016-04-25; Accepted 2016-06-14

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21071006)

Corresponding author: CHEN Jing, professor; Tel/Fax: 0372-2900228; E-mail: chenjinghao2014@163.com; Research interests: functional magnetic complex