# 双自由基桥联双铜(II)配合物的合成、结构、 磁性和分子力学研究\*

孙柏旺 赵琦华 廖代正 姜宗慧\*\* 阎世平 王耕霖

(南开大学化学系, 天津 300071: 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

姚心侃 王宏根

王磊光 陈海建

(南开大学中心实验室, 天津 300071)

(南开大学物理系, 天津 300071)

摘要 合成和表征了双自由基桥联的双核铜配合物[Cu(hfac) $_2$ ] $_2$ PhBNM,其中 hfac 为 六氟乙酰丙酮负离子,PhBNM 为 2,5-二甲基-1,4-二(4,4,5,5,-四甲基-3-氧化咪唑啉 1-氧基自由基)苯. 配合物的晶体为单斜晶系,C2/c 空间群, $a=1.901\ 2(4)\ \text{nm},\ b=1.371\ 8(3)\ \text{nm},\ c=2.162\ 0(4)\ \text{nm},\ b=97.55(3)°,\ Z=4.\ X$ 射线衍射结果表明该配合物存在两种构象,其比例为 7:3. 用分子力学 MMX 计算了这两种构象的能量分别为  $E_1=740\ \text{kJ/mol},\ E_2=771\ \text{kJ/mol}.$  运用不同的自旋多重度作参数,通过 CNDO/K 对配合物中磁偶合体系的轨道能量进行计算,当体系中成单电子为反铁磁偶合时,轨道能量较低,这与磁性测量及其理论拟合结果一致.

关键词 双自由基 晶体结构 磁性 分子力学

氮氧双、多自由基作为顺磁性的桥联配体,具有较强的增维能力和较高的自旋多重度,是组装扩展磁体系的优良构件. 以 Gatteschi 为首的意、法联合科研小组,于 90 年代初合成了第一例双自由基-铜(II)的配合物<sup>[1]</sup>. 此后,Iwamura 等人采用了双自由基、三自由基和多自由基作为结构元件,合成了一系列多维金属配合物,并得到了 Tc 温度达 46 K 的三自由基-锰(II)分子磁体<sup>[2]</sup>. 但由于双、多自由基合成较困难,且所得到的配合物含有较多的自旋中心,对其磁偶合作用的定量评估十分困难. 因此到目前为止,国外也仅有几例有关这方面研究的报道[1-4]

我们在研究单自由基-金属配合物的基础上<sup>[5-7]</sup>,合成了一系列以双自由基为配体的金属配合物,以便更详细的了解自由基与金属离子之间的磁偶合机理.本文报道了双自由基配体PhBNM(2,5-二甲基-1,4-二(4,4,5,5,-四甲基-3-氧化咪唑啉 1-氧基自由基)苯),及其双核铜的配合物[Cu(hfac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PhBNM(hfac 为六氟乙酰丙酮负离子).通过元素分析及红外光谱、紫外-可见光谱对配体和配合物进行了表征.测定了配合物的晶体结构,用分子力学 MMX 计算了结构中两种构象的能量.目前,对配合物的分子力学研究主要集中于单核配合物及一些简单的双核配合物<sup>[8]</sup>,尚未见有文献报道应用分子力学研究氮氧自由基-金属配合物.本文尝试将分子

<sup>1999-06-15</sup> 收稿, 1999-10-10 收修改稿

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 29871019)和教育部博士点基金(批准号: 98005311)资助项目

<sup>\*\*</sup> 联系人

力学计算应用于自由基-金属配合物体系,根据计算结果从能量的角度对两种构象共存现象作了解释. 配合物的变温磁化率(4~300K)测量结果表明, 配合物中 Cu-Rad 和 Rad-Rad 间为反铁磁偶合, 这与通过 CNDO/K 对配合物中磁偶合体系的轨道能量进行计算所得的结论一致.

# 1 实验

## 1.1 配体的合成

双自由基配体 PhBNM 的合成 $^{[9,10]}$ : 2,5- 二甲基-对苯二甲醛和 2,3-二羟胺-2,3-二甲基丁烷 按文献[11,12]合成。双自由基 PhBNM 的合成方法如图 1 所示。把 2g 2,3-二羟胺-2,3-二甲基丁烷和 1.09 g2,5- 二甲基-对苯二甲醛加入 60 mL 无水苯中,磁力搅拌,80 $^{\circ}$ 0回流 12 h 后出现沉淀,过滤。把固体产物加入 100 mL  $CH_2Cl_2$ 中,冰浴下向体系中加入 1g NaIO<sub>4</sub>的水溶液,反应 10 min 后,用玻璃毛过滤,分液,用蒸馏水洗涤有机相 3 次  $(3\times30\ \text{mL})$ ,再用无水 MgSO<sub>4</sub>干燥过夜,过滤后旋转蒸发近干,再用石油醚和二氯甲烷(1:1)重结晶,得紫红色晶体,产率: 21%,熔点: 146~148 $^{\circ}$ C. 元素分析  $C_{22}H_{34}N_4O_4$  的计算值%为: C, 63.13, H, 8.19, N, 13.39; 实测值%为 C, 63.43, H, 8.36, N, 13.67.

图 1 双自由基 PhBNM 的合成示意简图

#### 1.2 配合物的合成

 $[Cu(hfac)_2]_2$ PhBNM 配合物的合成: 称取 25.7 mg (0.05 mmol)  $Cu(hfac)_2 \cdot 2H_2O$ , 加热溶于 4 mL 无水正庚烷中, 60°C 甘油浴下加入溶有 25.1 mg (0.06 mmol) PhBNM 的  $CH_2Cl_2$ 溶液, 溶液立即变为红棕色,恒温反应 15 min 后,过滤. 2 d 后得红棕色晶体. 产率: 62%,熔点: 135~137 °C. 元素分析  $C_{42}H_{36}N_4O_{12}F_{24}Cu_2$  的计算值%为: C, 36.77, H, 2.65, N, 4.08, Cu, 9.26; 实测值%为 C, 36.57, H, 2.76, N, 3.98, Cu, 9.54.

#### 1.3 测试方法与仪器

以上元素分析,使用 Perkin-Elmer 240 元素分析仪,金属离子含量采用 EDTA 容量法滴定,配合物的组成与单晶结构分析一致. 红外光谱采用 Shimadza IR-408 型红外光谱分析仪,扫描范围  $600\sim4000~{\rm cm}^{-1}$ ,KBr 压片法测定. 紫外光谱采用 UV-2101 PC 型分光光度仪,扫描范围  $200\sim800~{\rm nm}$ ,溶剂为  ${\rm CH_2Cl_2}$ . X 射线结构分析采用 Enraf-Nonius CAD4 衍射仪. 变温磁化率采用中国科学院物理研究所与法国共同研制的 CF-1 型提拉样品磁强计,有效磁矩采用公式 $m_{\rm ref}$ =

 $2.828(\mathbf{c}_{\mathrm{M}}T)^{1/2}$ 计算, 抗磁部分经 Pascal 常数校正.

# 2 结果与讨论

#### 2.1 谱学表征

配合物[Cu(hfac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PhBNM 的红外光谱出现β-二酮配位时的特征烯醇式吸收, $n_{c-c}$  和 $n_{c-o}$  的 吸收峰分别位于~1 650 cm<sup>-1</sup> 和~1 466 cm<sup>-1</sup> 附近<sup>[13]</sup>. 配合物的自由基 N-O 吸收峰(1 356 cm<sup>-1</sup>)比游离自由基中的 N-O 峰(1 375 cm<sup>-1</sup>)红移 19 cm<sup>-1</sup> 左右,表明自由基是以 N-O 配位的,这与配合物的晶体结构分析结果一致.

五配位四方锥的 Cu(II)离子 d-d 跃迁,应有 3 个吸收峰,其中  ${}^2A_1 \leftarrow {}^2B_1$  的跃迁吸收,一般 波长较长,落在近红外区, ${}^2E \leftarrow {}^2B_1$  跃迁峰与自由基中 ONCNO 基团的 $\boldsymbol{p} \rightarrow \boldsymbol{p}^*$ 跃迁峰相近,而发生重叠,所以在配合物[ $Cu(hfac)_2$ ] ${}_2PhBNM$  中只观察到位于 732 nm 的  ${}^2B_2 \leftarrow {}^2B_1$  跃迁,配体和配合物的其它一些特征红外光谱和紫外-可见光谱列于表 1.

配体和配合物	ID/KD )/ -l	UV/nm $p \rightarrow p^*$		UV/nm $n \rightarrow p^*$
町平和町口物	$IR(KBr)/cm^{-1} n_{N-O}$	ONCNO	苯	ONCNO
PhBNM	1 375	357	263	560
[Cu(hfac) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> PhBNM	1 356	352	287	542

表 1 配体和配合物的一些特征红外光谱和紫外-可见光谱

## 2.2 配合物[ $Cu(hfac)_2$ ]<sub>2</sub>PhBNM 的晶体结构分析与结构描述

选取大小为  $0.20 \text{ mm} \times 0.20 \text{ mm} \times 0.30 \text{ mm}$  的红色晶体[Cu(hfac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PhBNM,在 Enraf-Nonius CAD4 衍射仪上进行衍射实验.采用石墨单色化的 MoK $\alpha$ 射线(I: 0.071 073 nm),用w-2q扫描方式在  $7.65 < q < 12.39°范围内,从衍射区 <math>h = -20 \sim 20$ , $k = 0 \sim 15$  和  $l = 0 \sim 23$  收集到 3288 个独立衍射点.其中 1901 个为可观察的衍射[ $I \geqslant 3s$  (I)],全部数据用 Lp 因子和经验吸收校正和次极消光校正.

晶体结构用直接法解出,根据 E 图确定两个铜原子的位置,其余的非氢原子坐标在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定. 对全部非氢原子及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正,最终的偏差因子  $R_{\text{(obs)}} = 0.072$  3,  ${}^{\text{W}}R_{\text{(obs)}} = 0.076$  8. 在最终的差值 Fourier 电子密度图中最大峰值为 420 e/nm³,全部计算在 PDP11/44 计算机用 SDP-PLUS 程序所完成.

晶体学数据为:单斜晶系, C2/c 空间群, a =1.901 2(4), b =1.371 8(3), c =2.162 0(4) nm,  $\boldsymbol{b}$  = 97.55(3)°, V =5.590(3) nm³, Z =4,  $\boldsymbol{m}$ =0.897 1 mm⁻¹, F(000)=279 6.

配合物的非氢原子坐标和热振动参数列于表 2, 部分键长和键角列于表 3, 带有原子标号的分子结构示于图 2. 配合物中 2 个铜均为四方锥的五配位环境, 其中 3 个来自 hfac 的氧原子(O(1), O(2), O(3))和一个自由基上的氧原子(O(5))组成一赤道平面, 其 Cu-O 键长为 0.191~0.196 nm, 轴向位置由 hfac 提供的 O(4)原子配位, Cu-O 键长为 0.216 4(9) nm. 自由基中配位一端的 N-O 键长为 0.1320(9) nm, 比未配位一端的 N-O 键长 N(2)-O(6) (0.124 2(11) nm) 略长. 由于苯环上另外带有 2 个甲基,使得苯环的旋转受到来自庞大的 hfac 基团的限制,而出现两种立体构象,其比例为 7:3,如图 2 所示: 一种构象是苯环上的两个甲基处于实线所连的位置(占 70%);另一构象是两个甲基分别在虚线所连的位置(占 30%).

表 2 [Cu(hfac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PhBNM 的非氢原子坐标和热振动参数

		PhBNM 的非氢原子鱼		U(eq)
	6 494(1)	y 6 221(1)	984(1)	
Cu(1)		6 231(1)	* *	57(1)
O(1) O(2)	6 959(3)	5 019(5) 6 721(5)	807(3)	59(1)
	7 368(3)	6 787(12)	1 465(4) 2 095(8)	77(2)
C(11)	8 466(8)	6 190(9)	* /	115(2) 76(2)
C(12)	7 902(5) 8 010(5)	5 270(8)	1 645(5) 1 526(5)	74(2)
C(13) C(14)	7 528(4)	4 728(8)	1 095(5)	62(2)
C(14) C(15)	7 708(4)	3 714(10)	958(7)	88(2)
O(3)	6 015(4)	7 405(5)	1 159(3)	73(2)
O(4)	6 157(4)	5 612(6)	1 817(4)	80(2)
C(21)	5 811(11)	8 809(15)	1 746(7)	138(2)
C(22)	5 948(6)	7 677(7)	1 699(6)	76(2)
C(23)	5 979(8)	7 177(10)	2 237(6)	96(2)
C(24)	6 087(7)	6 125(11)	2 245(6)	95(2)
C(25)	6 121(11)	5 626(15)	2 903(10)	146(2)
O(5)	5 821(3)	5 989(4)	243(3)	50(1)
O(6)	5 800(3)	8 901(6)	-782(4)	91(2)
N(1)	5 604(3)	6 756(5)	-98(3)	46(2)
N(2)	5 589(3)	8 131(6)	-567(4)	61(2)
C(31)	8 149(15)	5 806(20)	-382(14)	55(2) <sup>a)</sup>
C(32)	7 911(4)	6 744(7)	-156(4)	50(2)
C(33)	7 175(4)	6 682(7)	-316(5)	52(2)
C(34)	6 897(6)	5 828(9)	-714(6)	52(2) <sup>a)</sup>
C(35)	6 787(4)	7 452(7)	-147(4)	48(2)
C(36)	6 002(4)	7 437(6)	-263(4)	49(2)
C(37)	4 833(5)	7 926(7)	-549(5)	63(2)
C(38)	4 594(7)	8 646(10)	-69(8)	107(2)
C(39)	4 424(7)	8 145(10)	-1 195(7)	108(2)
C(40)	4 841(4)	6 836(7)	-361(5)	56(2)
C(41)	4 733(5)	6 118(8)	-889(5)	74(2)
C(42)	4 365(5)	6 589(9)	153(6)	81(2)
F(1')	8 184(9)	7 276(13)	2 518(8)	112(3)
F(2)	8 560(8)	7 620(12)	1 944(8)	93(3)
F(3)	9 104(7)	6 138(10)	2 177(7)	80(3)
F(4)	7 277(8)	3 086(11)	1 246(8)	98(3)
F(5)	7 788(9)	3 711(14)	2 73(9)	118(3)
F(6)	8 374(7)	3 459(10)	1 017(7)	87(3)
F(7)	6 042(10)	9 267(12)	1 299(9)	119(3)
F(8)	5 010(9)	8 855(13)	1 545(8)	115(3)
F(9)	5 698(8)	9 052(12)	2 345(8)	108(3)
F(10)	5 638(11)	6 030(14)	3 234(9)	135(3)
F(11)	5 977(10)	4 776(14)	2 872(8)	123(3)
F(12)	6 776(11)	5 827(15)	3 202(10)	144(3)
F(1)	8 220(10)	6 663(14)	2 649(9)	129(3)
F(2')	8 780(7)	7 428(10)	1 724(7)	81(3)
F(3')	8 889(9)	6 313(13)	2 384(8)	104(3)
F(4')	7 218(7)	3 079(10)	896(7)	84(3)
F(5')	7 600(10)	3 428(14)	435(10)	125(3)
F(6')	8 290(8)	3 361(11)	1 314(8)	93(3)
F(7')	6 484(12)	9 243(16)	1 586(11)	162(3)
F(8')	5 426(11)	9 140(13)	1 371(10)	129(3)
F(9')	6 065(13)	9 222(18)	2 186(13)	174(3)
F(10')	6 235(14)	6 186(18)	3 363(12)	176(3)
F(11')	5 530(17)	5 250(22)	2 934(15)	215(3)
F(12')	6 617(14)	4 985(19)	2 936(2)	181(3)

a) C(31)的出现几率为 0.30, C(34)的出现几率为 0.70, 对称操作为 a=1.5-x, y=1.5-x, -z

结构数据(键长和键角)	单晶分析结果(nm 和°)	分子力学计算优势构象的值
Cu(1)-O(1)	0.194 6	0.196 9
Cu(1)-O(2)	0.196	0.201 1
Cu(1)-O(3)	0.191 3	0.195 1
Cu(1)-O(4)	0.216 4	0.218 3
Cu(1)-O(5)	0.194 3	0.207 9
O(5)-N(1)	0.132 0	0.136 6
N(2)-O(6)	0.124 2	0.126 9
∠O(1)-Cu(1)-O(2)	91.3	88.3
$\angle O(1)$ -Cu(1)-O(3)	178.6	177.4
$\angle O(1)$ -Cu(1)-O(4)	91.2	91.6
$\angle O(2)$ -Cu(1)-O(3)	89.9	91.4
$\angle O(2)$ -Cu(1)-O(4)	90.9	91
$\angle O(3)$ -Cu(1)-O(4)	88.0	89.8
$\angle O(3)$ -Cu(1)-O(5)	91.6	95.9
$\angle O(4)$ -Cu(1)-O(5)	112.6	101.9

表 3 配合物[Cu(hfac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PhBNM 的主要单晶结构数据与分子力学计算所得优势构象的结果

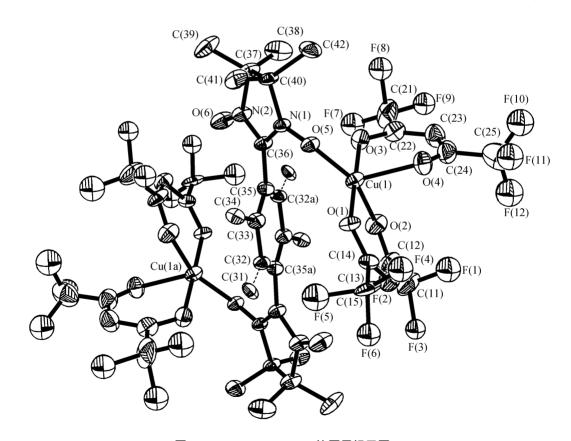


图 2 [Cu(hfac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PhBNM 的原子标示图

# 2.3 配合物的磁性研究

图 3 为配合物[Cu(hfac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PhBNM 的 $c_{\rm M}T$  随温度(4~300 K)变化曲线. 从配合物的晶体结构看出,自由基是从赤道方向与铜(II)配位,预计铜(II)-自由基之间应有反铁磁相互作用. 配合

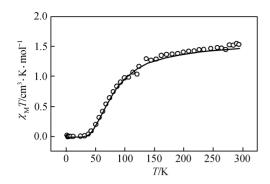


图 3 [Cu(hfac)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PhBNM 的 $\mathbf{c}_{M}T$  随温度变化曲线 (°为实验值,线为理论值)

物[Cu(hfac),],PhBNM 的室温C<sub>M</sub>T 值为 1.49 emu K mol<sup>-1</sup>、与仅自旋时 $c_{\rm M}T$  值接近(1.50 emu·K·mol-1), 随着温度降低磁矩不断下降, 表明分子内确实存在反铁磁相互作用. 可用 如下模型表示该体系的磁相互作用:

$$Cu - \frac{j}{R} - R - \frac{J}{R} - Cu$$

分子内存在两种磁偶合方式, 一个是自由基 与铜(II)之间的作用 i,另一个是自由基通过 苯环发生的超交换作用 J, 根据 Heisenberg

模型、相应的 Hamiltoni 算符为:

$$H = -2j(S_{Cu_1}S_{Rad_1} + S_{Rad_2} \cdot S_{Cu_2}) - 2JS_{Rad_1} \cdot S_{Rad_2}$$

由此可以推得四自旋中心(S均为 1/2)的偶合体系的磁化率方程:

$$\boldsymbol{c}_{\mathrm{M}} = \frac{N_0 g^2 \boldsymbol{b}^2}{kT} \left(\frac{A}{B}\right),$$

 $A = 10\exp(-E_1/kT) + 2\exp(-E_2/kT) + 2\exp(-E_3/kT) + 2\exp(-E_4/kT),$ 

 $B = 5\exp(-E_1/kT) + 3[\exp(-E_2/kT) + \exp(-E_3/kT) + \exp(-E_4/kT)] + \exp(-E_5/kT) + \exp(-E_6/kT)$ 

$$E_{1} = -j - 0.5J, \quad E_{2} = j - 0.5J, \quad E_{3} = 0.5J + (J^{2} + j^{2})^{1/2}, \quad E_{4} = 0.5J + (J^{2} + j^{2})^{1/2}, \quad E_{5} = j + 0.5J + (4j^{2} - 2jJ + J^{2})^{1/2}, \quad E_{6} = j + 0.5J - (4j^{2} - 2jJ + J^{2})^{1/2}.$$

$$E_5 = i + 0.5J + (4i^2 - 2iJ + J^2)^{1/2}$$
  $E_5 = i + 0.5J - (4i^2 - 2iJ + J^2)^{1/2}$ 

 $c_{M}T$  值拟合曲线见图 3,相应的磁参数:  $J = -30.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J = -63.4 \text{ cm}^{-1}$ , g = 2.07, 拟合因子 定义为:  $F = \sum [(\mathbf{c}_{M}T)_{obs} - (\mathbf{c}_{M}T)_{calc}]^{2} / \sum [(\mathbf{c}_{M}T)_{obs}]^{2} = 3.2 \times 10^{-4}$ .

#### 2.4 配合物的分子力学和量子化学研究

单晶测定表明, 配合物[Cu(hfac),],PhBNM 晶胞中存在两种构象(如图 2 所示), 用 MMX 分子力学程序对配合物[Cu(hfac)2]2PhBNM 两种构象中的能量进行计算,并在单晶结构基础上 进行优化、所得优势构象与单晶结构数据非常接近。在建立各个势能项与其影响因素的相关

函数表达式时,除了与化学键相关的强相互作 用的势能, 如化学键伸缩振动能、化学键键角 曲变能和二面角扭曲扭角能之外, 进一步考虑 了一些弱相互作用在分子力学模拟过程中的 作用, 其中包括 van der Waals 作用能、静电 相互作用和平面扭曲能等. 计算结果表明这两 种构象的能量存在差异, 其中能量较低的构象  $E_1 = 740 \text{ kJ/mol}(苯环上的甲基处于实线位置),$ 另一构象的能量稍高,为  $E_2 = 771 \text{ kJ/mol}(苯环$ 上的甲基处于虚线位置). 这两种构象的能量 相差较小, 所以能同时稳定的存在干晶胞中, 配合物[Cu(hfac),],PhBNM 的主要单晶结构数

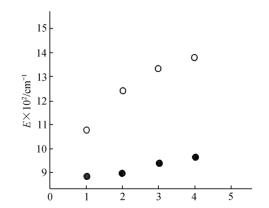


图 4 x 轴为单占轨道波函数, y 为轨道能量 ●代表 S=0 时的轨道能量,○代表 S=2 时的轨道能量

据与分子力学计算结果列干表 3.

本文尝试采用 CNDO/K 对双自由基-双核铜[Cu(hfac) $_2$ ] $_2$ PhBNM 体系的轨道能量进行量子化学计算,配合物的键长和键角采用单晶结构分析数据,C,H,N,O 的参数采用通常数据 $_1^{[14]}$ ,Cu 的数据选用 Clark 确定的参数 $_1^{[15]}$ . 在[Cu(hfac) $_2$ ] $_2$ PhBNM 中,自旋载体共有 4 个成单电子,为了定量计算磁偶合体系的轨道能量,运用不同的自旋多重度作参数计算成单电子占据的轨道能量,结果如图 4 所示.  $_5$  =2 时,即体系中的 4 个单电子自旋平行,轨道能量较高; $_5$  =0 时,体系中电子自旋反平行,轨道能量较低,因此,体系中电子自旋反平行排布,从能量上是有利的。既体系应表现为反铁磁相互作用,这与磁性测量结果一致。从上述计算结果看,将分子力学方法与量子化学计算结合起来进行功能性分子设计是可行的。

### 参 考 文 献

- 1 Caneschi A, Chiesi P, David L, et al. Crystal structure and magnetic properties of two nitronyl nitroxide biradicals and of their copper(II) complexes. Inorg Chem 1993, 32: 1 445~1 453
- 2 Iwamura H, Inoue K, Hayamizu T. High-Spin Polynitroxide Radicals as Versatile Bridging Ligands for Transition Metal Complexes with High Ferri/Ferromagnetic Tc. Pure & Appl Chem, 1996, 68 (2): 243~252
- 3 Caneschi A, David L, Ferrarc F, et al. A seven-spin cluster formed by an alkyl nitronyl nitroxide biradical and copper(II): crystal structure and magnetic properties. Inorg Chim Acta, 1994, 217: 7~13
- 4 Görilitz G, Hayamizu T, Itoh T, et al. Synthesis, structure and magnetic properties of a cyclic dimer of bis(hexafluoroacetylacetonato)-{1,3-bis(N-tert-butyl-N-oxylamino)-5-tert-butyl-benzene}manganese(II). Inorg Chem, 1998, 37: 2 083~2 085
- 5 姜宗慧, 易 颀, 廖代正, 等. 氮氧自由基桥联的三核配合物的合成、晶体结构和磁性. 中国科学, B 辑, 1995, 25(2): 119~125
- 6 Jiang Z H, Sun B W, Liao D Zh, et al. Transition metal complexes with nitronyl nitroxides part 1: Crystal structure and properties of square planar trans radical-copper-radical complexes. Inorg Chim Acta, 1998, 279: 69~75
- 7 孙柏旺,廖代正,姜宗慧,等. 氮氧自由基-金属配合物磁偶合体系的研究进展. 科学通报, 1997, 42(21): 2 260~2 263
- 8 Osiechi J H, Ullman E F, Studies of free radicals. I. α-Nitronyl nitroxides, a new class of stable radicals. J Am Chem Soc, 1968, 90: 1078~1079
- 9 Ullman E F, Osiechi J H. Studies of free radicals. X. Nitronyl nitroxide Monoradicals and biradicals as possible small molecule spin labels. J Am Chem Soc, 1972, 94: 7 049~7 059
- 10 Ullman E F, Call L, Osiecki J H, Stable free radicals. VIII. New imino, amidino, and carbamoyl nitroxide. J Org Chem, 1970, 35: 3 623~3 631
- 11 Lamchem M, Mittag T W. Nitrones Part IV: Synthesis and properties of a monocyclic α-dinitrone. J Chem Soc(c), 1966, 24: 2 300~2 303
- 12 中本一雄著. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱. 黄德如. 汪仁庆译. 北京: 化学工业出版社, 1991. 288~298
- 13 程 鹏,廖代正,阎世平,等.外源桥和互变异构对μ-酚氧 Schiff 碱双核铜(II)配合物磁性的影响.中国科学, B 辑, 1996, 26(2): 97~104
- 14 王志中, 李向东. 半经验分子轨道理论与实验. 北京: 科学出版社, 1981. 53~81
- 15 Clark D W, Hush N S. All-valence electron CNDO calculations on transition metal complexes. J Chem Phys, 1972, 52: 3 503~3 510