



## 对苯甲酸取代的新氮氧自由基的合成与结构

崔春仙, 倪丽琴, 宋永年, 张晨曦  
(天津科技大学理学院, 天津 300457)

**摘要:** 合成了一种对苯甲酸取代的新氮氧自由基: NITPBAH [2-(4'-羧基苯基)-4,4,5,5-四甲基咪唑啉-3-氧化-1-氧基自由基]. NITPBAH 的晶体属单斜晶系,  $C2/c$  空间群,  $a=2.5598(10)$  nm,  $b=0.9421(4)$  nm,  $c=1.2769(5)$  nm,  $\beta=107.958(7)^\circ$ ,  $Z=8$ . 对其进行了元素分析, 红外谱图分析, 量化计算.

**关键词:** 氮氧自由基; 合成; 结构

中图分类号: O614 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2010)01-0016-04

## Synthesis and Structure of a New Benzoate Substituted Imidazole Nitroxide Radical

CUI Chun-xian, NI Li-qin, SONG Yong-nian, ZHANG Chen-xi  
(College of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** A new benzoate substituted nitronyl nitroxide radical: NITPBAH [2-(4'-benzoate)4,4,5,5-tetramethylimidazole-1-oxyl-3-oxide] has been synthesized and structurally characterized. The compound is in the monoclinic space group  $C2/c$  with  $a=2.5598(10)$  nm,  $b=0.9421(4)$  nm,  $c=1.2769(5)$  nm,  $\beta=107.958(7)^\circ$ ,  $Z=8$ . The radical has been characterized by elemental analysis, infrared analysis and quantum chemical calculation.

**Keywords:** nitronyl nitroxide radical; synthesis; structure

磁交换偶合作用是配位化学和生物无机化学中一个很普遍的现象<sup>[1]</sup>. 自旋磁偶合体系在生命机制的研究和分子铁磁体的设计中有重要作用<sup>[2-3]</sup>. 分子铁磁体由于具有许多传统磁性材料无法比拟的优越性, 如信息存储量高、磁耗比小、易于成型等, 因此其研究受到诸多科学家的高度重视. 由于配合物兼具无机化合物和有机化合物的特点, 其组成的复杂性、金属和配体种类的多样性、配位环境的可调性, 使之成为分子材料中最有潜在应用前景的一类体系.

有机氮氧自由基作为一类自旋载体, 为设计合成分子基铁磁体提供了有效的构件, 同时对阐明物质磁交换作用机理和结构-磁性间的相互关系提供了丰富的模型, 对寻求和制备高  $T_c$  的分子基铁磁体具有重要意义<sup>[4-5]</sup>.

本文合成了一种新型的氮氧自由基 2-(4'-羧基

苯基)-4,4,5,5-四甲基咪唑啉-3-氧化-1-氧基自由基(简称 NITPBAH). 其结构经过 X 射线晶体衍射进行表征, 并对其进行了元素分析, 红外光谱分析和量化计算.

### 1 材料与方法

#### 1.1 仪器与试剂

2-硝基丙烷、对羧基苯甲醛等, 分析纯, Acros organics 公司; 氢氧化钠、溴、无水乙醇、无水甲醇、氯化铵、锌粉、盐酸、高碘酸钠、氯仿、二氯甲烷、四氢呋喃、石油醚(沸程 90~120 °C)、碳酸氢钠、无水硫酸镁等, 分析纯, 天津化学试剂批发公司.

Perkin-Elmer 240 型元素分析仪; Shimadzu IR-480 型红外光谱仪, 扫描范围 4 000~650  $\text{cm}^{-1}$ , KBr

收稿日期: 2009-03-25; 修回日期: 2009-04-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20771081); 天津科技大学引进人才科研启动基金资助项目(20060442)

作者简介: 崔春仙(1966—), 女(朝鲜族), 吉林人, 副教授, cuichunxian@163.com.

压片;BRUKER SNART 1000 面探衍射仪(南开大学元素有机化学国家重点实验室).

## 1.2 NITPBAH 自由基的合成

### 1.2.1 2,3-二甲基-2,3-二硝基丁烷的制备

把 90 g (1.0 mol) 的 2-硝基丙烷和 168 mL 的 6 mol/L NaOH 溶液加入 1 000 mL 三口瓶中,冰水浴冷却,搅拌 0.5 h 后缓慢滴加 80 g (0.5 mol) 液溴,再加入 300 mL 无水乙醇,继续搅拌 0.5 h. 然后在 85 °C 下回流 3 h,析出白色片状晶体,自然冷却至室温,抽滤,用稀 NaOH 溶液洗涤 2 次,用蒸馏水洗涤数次,干燥,得白色片状晶体 60 g,产率 66%,熔点 129 ~ 130 °C.

### 1.2.2 NITPBAH 自由基的合成

NITPBAH 自由基的合成路线如图 1 所示. 在烧瓶中加入 NH<sub>4</sub>Cl 2 g (38 mmol)、体积分数 60% 乙醇 40 mL,搅拌,冰水浴下加入物质 I 3.2 g (18 mmol),于 2 h 内分批加入还原锌粉,搅拌 3 h. 抽滤,滤饼用 40 mL 水洗涤. 合并滤液(含物质 II),加入对羧基苯甲醛(物质 III) 2 g (13 mmol),于室温反应 24 h,有白色沉淀析出. 过滤,滤饼用乙醇洗涤 3 次,滤饼干燥得物质 IV.

在烧瓶中加入 2.5 g 物质 IV 的二氯甲烷溶液 80 mL,再加入 PbO<sub>2</sub> 25 g,于室温搅拌反应 3 h,过滤,滤液真空旋干得深蓝色晶体 NITPBAH,产率为 34%,熔点为 125 ~ 127 °C.

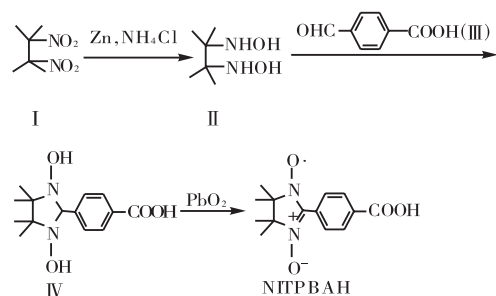


图 1 NITPBAH 的合成路线图

Fig.1 Synthesis route of NITPBAH

## 2 结果与讨论

### 2.1 NITPBAH 的测定

选取大小为 0.24 mm × 0.20 mm × 0.16 mm 的晶体用 Siemens SMART CCD X 射线衍射仪采用石墨单色化的 Mo/K $\alpha$  ( $\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$ ) 射线以  $\omega$ - $\phi$  扫描方式在  $2.73^\circ \leq \theta \leq 26.49^\circ$  范围内,共收集 3 365 个衍射点,其中 1 258 个独立衍射点 [ $I > 2\sigma(I)$ ] ( $R_{int} = 0.088\ 0$ ). 晶体结构由直接法解出,非氢原子由差值 Fourier 合成法得到,全部计算用 SHELXL-97 程序包

完成. NITPBAH 的分子式为 C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,相对分子质量为 277.30,元素分析的实验值为 C 60.7%、H 6.25%、N 10.18%,理论值为 C 60.65%、H 6.14%、N 10.11%.

### 2.2 NITPBAH 的晶体结构

NITPBAH 的晶体结构参数及结构精修数据见表 1,主要键长和键角见表 2、表 3.

表 1 NITPBAH 的晶体和结构精修数据

Tab.1 Crystal data and structure refinement of NITPBAH

项目	晶体或结构精修数据
晶体大小	0.24 mm × 0.20 mm × 0.16 mm
晶系,空间群	单斜,C2/c
a,b,c/nm	2.559 8(10),0.942 1(4),1.276 9(5)
$\beta/(\circ)$	107.958(7)
$V/\text{nm}^3$	2.929(2)
Z	8
T(K)	293(2)
波长/nm	0.071 073
密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.258
线性吸收系数/mm <sup>-1</sup>	0.093
F(000)	1 176
$\theta/(\circ)$	1.67 ~ 25.02
衍射指标	$-18 \leq h \leq 30, -10 \leq k \leq 11, -14 \leq l \leq 12$
总衍射点/独立衍射点	5 040 / 2 474 [ $R(\text{int}) = 0.071\ 7$ ]
完成率 ( $\theta = 25.02$ ) / %	95.7
吸收校正方法	半经验方法
最大和最小透射率	1.000 000, 0.806 155
精修方法	完全矩阵最小二乘法 $F^2$
参加精修衍射点数目	2 474
几何限制参数数目	0
参加参数数目	186
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}/(\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	140, -148
基于 $F^2$ 的最佳拟合度	0.972
最终残差因子 $F [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.061\ 4, wR_2 = 0.106\ 5$
所有数据的残差因子	$R_1 = 0.160\ 8, wR_2 = 0.133\ 1$

表 2 NITPBAH 的主要键长

Tab.2 Selected bond lengths for NITPBAH

键的位置	键长/nm	键的位置	键长/nm
N1—O3	0.127 6(3)	C12—O2	0.119 1(4)
N2—O4	0.129 6(3)	C12—O1	0.131 1(4)
C1—N1	0.149 5(4)	C7—N2	0.133 8(3)
C4—N2	0.149 6(4)	C7—N1	0.135 1(4)

表 3 NITPBAH 的键角

Tab.3 Selected bond angles for NITPBAH

角的位置	键角/(°)	角的位置	键角/(°)
N1—C1—C3	106.1(3)	O1—C12—C11	113.5(3)
N1—C1—C2	109.4(3)	O3—N1—C7	125.6(3)
N1—C1—C4	100.3(2)	O3—N1—C1	121.3(2)
N2—C4—C6	109.1(3)	O4—N2—C7	126.2(3)
N2—C4—C5	105.2(3)	O4—N2—C4	121.0(3)
N2—C4—C1	101.6(2)	O2—C12—O1	122.6(4)
N2—C7—N1	107.8(3)	O2—C12—C11	123.8(3)

图 2 为 NITPBAH 的晶体结构图,图 3 为 NITPBAH 的晶胞堆积图.由图 3 可以看出,相邻的两个自由基之间存在着氢键作用,使得自由基比较稳定.由表 2 和图 2 可见,NITPBAH 的两个 N—O 键长近似相等,分别为 0.127 6 nm(N1—O3)和 0.129 6 nm(N2—O4),与文献中报道的其它自由基相类似(NITmpy 中 O1—N2 为 0.127 8 nm,O2—N3 为 1.277 nm;NITPhOCH<sub>3</sub> 中 O1—N1 为 0.130 4 nm,O2—N2 为 0.126 7 nm)<sup>[6-7]</sup>,咪唑环上的 5 个共轭原子 ONCNO 近似于共平面,平面度的最大偏差仅为 0.001 90 nm. 自由基咪唑 C—N—C—N—C 五元环平面与苯环平面的二面角为 26.2°;自由基共轭基团 ONCNO 平面与苯环平面的二面角为 32.1°.

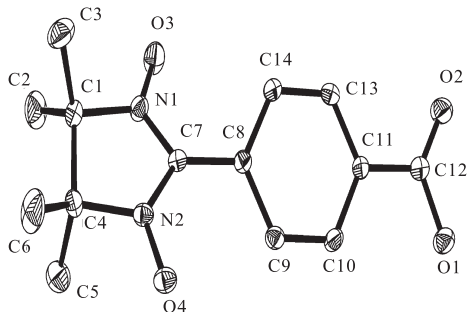


图 2 NITPBAH 的晶体结构图  
Fig.2 ORTEP view of NITPBAH

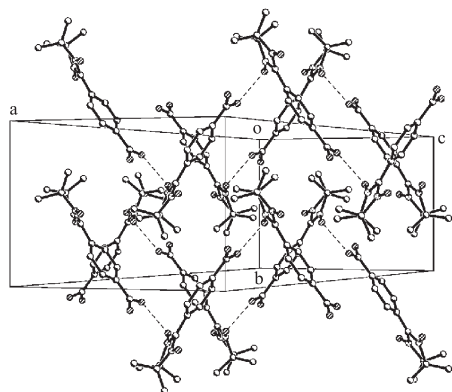


图 3 NITPBAH 的晶胞堆积图  
Fig.3 A sketch of cellpack of NITPBAH

### 2.3 NIPBAH 的红外分析

新氮氧自由自由基 NITPBAH 的红外光谱如图 4 所示.通过对该化合物的红外分析可知:1 708 cm<sup>-1</sup> 处为 C=O 的伸缩振动峰,1 609 cm<sup>-1</sup> 处为 C=N 的伸缩振动峰,C=C 的伸缩振动峰出现在 1 485 cm<sup>-1</sup> 处,1 347 cm<sup>-1</sup> 处为 N—O 伸缩振动峰,1 284 cm<sup>-1</sup> 处为 C—N 的伸缩振动峰.

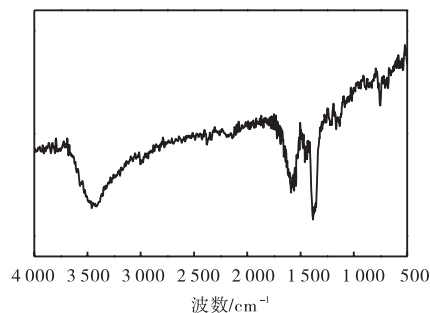


图 4 NITPBAH 的红外光谱图  
Fig.4 IR spectra of NITPBAH

### 2.4 NITPBAH 的量化计算

由新氮氧自由基 NITPBAH 的晶体结构数据和 G98 程序,用密度泛函(DFT)中的 B3LYP 方法,以 6-311 G 为计算基组对自旋密度分布进行计算<sup>[8]</sup>.结果表明化合物 NITPBAH 的前线轨道能量分别为  $E_{HOMO} = -5.153 31$  eV,  $E_{LUMO} = -1.822 94$  eV,其能差  $\Delta E_{L-H}$  为 3.330 37 eV,相对较大<sup>[9]</sup>,说明该自由基较稳定.该自由基未成对电子几乎全部分布在 N—O 上,自旋密度分布见表 4,新氮氧自由基 NITPBAH 的自旋密度分布如图 5 所示.

表 4 DFT 中的 B3LYP 方法以 6-311G 为计算基组对 NITPBAH 的计算结果

Tab.4 Results of DFT calculation (B3LYP/6-311G) of NITPBAH

原子	自旋密度	原子	自旋密度
C1	-0.016 178	C8	0.057 105
C2	0.005 612	C9	-0.043 860
H1	-0.000 771	H13	0.001 759
H2	-0.000 713	C10	0.023 935
H3	-0.000 145	H14	-0.000 767
C3	0.018 451	C11	-0.039 029
H4	-0.000 678	C12	0.002 912
H5	0.000 336	C13	0.024 220
H6	-0.001 605	H15	-0.000 771
C4	-0.014 874	C14	-0.042 634
C5	0.017 994	H16	0.001 875
H7	-0.000 631	N1	0.264 572
H8	0.000 068	N2	0.252 399
H9	-0.001 473	O1	-0.000 752
C6	0.004 571	H17	0.000 094
H10	-0.000 739	O2	-0.006 416
H11	-0.000 656	O3	0.379 812
H12	-0.000 093	O4	0.353 041
C7	-0.235 972		

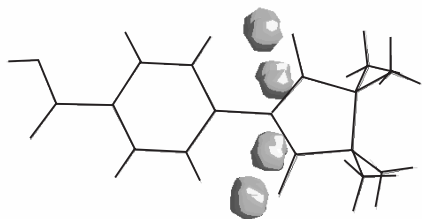


图5 NITPBAH的自旋密度分布图

Fig.5 View of spin density distribution with NITPBAH

### 3 结 语

合成了一种新型的氮氧自由基 NIPBAH,解析了它的单晶结构,并对该化合物进行红外和元素分析的特征. 由晶体结构数据,通过量化计算和分析发现该化合物具有较高的稳定性,虽然 ONCNO 共轭基团近似于共平面,但成单电子在共轭基团上的离域程度是不等的.

#### 参考文献:

- [ 1 ] Vaz M G F,Pinheiro L M M,Stumpf H O,et al. Soft and hard molecule-based magnets of formula  $[(\text{Etrad})_2\text{M}_2\{\text{Cu}(\text{opba})\}_3]\cdot\text{S}$  [Etrad<sup>+</sup>=Radical Cation, M<sup>II</sup>=Mn<sup>II</sup> or Co<sup>II</sup>, opba=*Ortho*-phenylenebis(oxamato), S=solvent molecules], with a fully interlocked structure [J]. Chemistry-A European Journal, 1999, 5 (5) : 1486–1495.
- [ 2 ] Laget V, Hornick C, Rabu P, et al. Molecular magnets: Hybrid organic-inorganic layered compounds with very long-range ferromagnetism [J]. Coordination Chemistry Reviews, 1998, 178/179/180: 1533–1553.
- [ 3 ] Caneschi A, Gatteschi D, Renard J P, et al. Magnetic coupling in zero- and one-dimensional magnetic systems formed by nickel(II) and nitronyl nitroxides. Magnetic phase transition of a ferrimagnetic chain [J]. Inorganic Chemistry, 1989, 28 (15) : 2940–2944.
- [ 4 ] Benelli C. A gadolinium(III) nitronyl nitroxide linear chain with a complex spin structure [J]. Inorganica Chimica Acta, 2008, 361 (14/15) : 4157–4158.
- [ 5 ] Bernot K, Bogani L, Caneschi A, et al. A family of rare-earth-based single chain magnets: playing with anisotropy [J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128: 7947–7956.
- [ 6 ] Xu Y H, Qu X N, Song H B, et al. Metal-radical complexes  $[\text{M}(\text{NITm-Py})_2(\text{N}_3)_2(\text{DMSO})_2]$  [M = Cu(II), Ni(II), Co(II)]: Syntheses, crystal structures and magnetic properties [J]. Polyhedron, 2007, 26 (3) : 741–747.
- [ 7 ] Zhao Q H, Ma Y P, Du L, et al. Three novel rare-earth complexes with nitronyl nitroxide radical  $[\text{RE}(\text{hfac})_3(\text{NITPhOCH}_3)_2]$  [RE = Gd<sup>III</sup>, Y<sup>III</sup> and Er<sup>III</sup>]: Syntheses, crystal structures and magnetic properties [J]. Transition Metal Chemistry, 2006, 31 (5) : 593–597.
- [ 8 ] Frisch M J, Frisch E, Foresman J B. Gaussian 98 User's Reference [M]. Pittsburgh: Gaussian Inc, 1998.
- [ 9 ] Charlot M-F, Aukauloo A. Highlighting the role of the medium in DFT analysis of the photophysical properties of ruthenium(II) polypyridine-type complexes [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2007, 111 (45) : 11661–11672.