

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2026.04.012

星状结构氮氧自由基化合物的合成及性能研究

余华兵¹, 王文平¹, 王帝², 史诚芳¹, 黄竹林³

(1. 合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009; 2. 安徽建筑大学 材料与化学工程学院, 安徽 合肥 230601; 3. 中国石化安庆石化公司, 安徽 安庆 246002)

摘要:文章以 1,3,5-三溴苯、频哪醇二硼、对溴苯甲醛、2,3-二甲基-2,3-二(羟胺)-丁烷为原料, 经过 Miyaura 反应、Suzuki 偶联反应、醛胺缩合反应和氧化反应合成所需星状结构氮氧自由基化合物。合成的自由基化合物分别用紫外-可见分光光度计、电子自旋共振波谱仪(electron spin resonance spectroscopy, ESR)和振动磁强计进行结构表征和性能测试。在甲苯、二氯甲烷、乙腈溶剂中的紫外测试结果表明, 自由基化合物 $\pi\pi^*$ 和 $n-\pi^*$ 吸收峰在 500~700 nm 范围内会有所偏移, 并推导出间带光学能隙为 2.68、2.54、2.45 eV。ESR 表征结果表明: 温度降低会导致自由基化合物特征峰的分裂、宽度增大和数量减少; 温度为 210 K 时, 通过自由基发生允许跃迁的电子自旋谱图推导出偶极间距离 $r=1.19$ nm。通过振动磁强计测得合成的氮氧自由基化合物临界温度 T_C 为 15 K, 相较于早期的氮氧自由基化合物有更高的临界温度。

关键词: Miyaura 反应; Suzuki 偶联反应; 醛胺缩合反应; 氮氧自由基; 临界温度

中图分类号: O621.13 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-5060(2026)04-0516-07

Synthesis and properties of star-like nitroxide radicals

YU Huabing¹, WANG Wenping¹, WANG Di², SHI Chengfang¹, HUANG Zhulin³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. School of Materials and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China; 3. Sinopec Anqing Petrochemical Company, Anqing 246002, China)

Abstract: In this paper, the required star-like nitroxide radicals were synthesized from 1,3,5-tribromobenzene, bis(pinacolato) diboron, *p*-bromobenzaldehyde, and 2,3-dimethyl-2,3-di(hydroxylamine)-butane by Miyaura reaction, Suzuki coupling reaction, aldimine condensation reaction and oxidation reaction. The structure and properties of the synthesized radicals were characterized by ultraviolet-visible spectrophotometer(UV-Vis), electron spin resonance spectroscopy(ESR) and vibration magnetometer. UV-Vis measurements show that the $\pi\pi^*$ and $n-\pi^*$ absorption peaks of the radicals are offset in the range of 500-700 nm in toluene, dichloromethane and acetonitrile solvents, and the optical band gaps are deduced to be 2.68 eV, 2.54 eV, and 2.45 eV. The EPR analysis shows that the decrease of temperature will lead to the splitting of the characteristic peaks of radicals, the increase of width and the decrease of number; when the temperature is 210 K, the distance between dipoles(r) of 1.19 nm is derived from electron spin resonance spectrum of allowed transitions of radicals. The vibration magnetometer measurements show that the critical temperature(T_C) of the synthesized nitroxide radicals is 15 K, which is higher than that of the early nitroxide radicals.

Key words: Miyaura reaction; Suzuki coupling reaction; aldimine condensation reaction; nitroxide radicals; critical temperature

收稿日期: 2023-04-17; 修回日期: 2023-05-26

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(52003004)

作者简介: 余华兵(1994—), 男, 安徽安庆人, 合肥工业大学硕士生;

王文平(1965—), 男, 安徽安庆人, 博士, 合肥工业大学教授, 博士生导师, 通信作者, E-mail: wwp65@sina.com.

一般而言,自旋电子学和分子磁体都使用开壳层分子,特别是高自旋磁性材料,弱反铁磁耦合材料(即单重态双自由基)常被认为是潜在的玻色-爱因斯坦凝聚体^[1-3]。然而,自由基化合物是普遍存在的高活性化合物,通常环境稳定性低。 α -硝基氮氧自由基的未配对电子位于反键轨道 π^* 上,在O—N—C—N—O上离域,从而提高了 α -硝基自由基的稳定性。在实验和理论上,文献^[4-5]分别研究了 *M* Dimensions(MD, *M*=1, 2, 3)甚至单分子(0D)自旋结构的单分子磁体、单链磁体磁性材料。有机分子具有制造成本低、结构简单、柔韧性好等优点,广泛应用于材料科学领域^[6]。稳定的有机自由基具有优良的结构、电子灵活性和可加工性,非常适合应用于电子器件和自旋电子器件^[7]、量子分子磁体^[8]、自旋标记物^[9]、自旋捕获剂^[10]、磁导材料^[11]、核磁共振成像^[12]、生物医学^[13]、有机光激发自旋系统^[14]、场效应晶体管^[15]、太阳能电池^[16]、传感器^[17]和电池^[18]等领域。

实验合成氮氧自由基的方法有很多。Okada's 团队开发了一种从卤代芳烃和 NN 阴离子过渡金属配合物(Au^[19]、Cu^[20]、Zn^[21])合成 NN-AR 衍生物的方法,该方法需要将过渡金属和 NN 配合物(NN-M)作为 NN 的阴离子等价物。因为 NN-M 是中等活性的,所以它在催化过程中的降解较为缓慢,这可能与 d- π 共轭稳定 C—M 键有关。在一系列偶联反应中,实验中使用少量的过渡金属,或使用碱土和碱土金属的 NN 阴离子均可能有助于降低对环境的污染。然而,这些“裸”自由基阴离子种类的稳定性非常低,使用一定化学计量锂和镁的 NN 种类的实验结果并不理想^[22],因此,选择使用芳香醛与 2,3-二甲基-2,3-二(羟胺)-丁烷(BHA)快速反应,可以得到 N,N'-二羟基咪唑烷,然后直接用高碘酸钠或二氧化铅处理反应混合物。由于硝基氧的形成会瞬间产生颜色的变化,饱和醛衍生的亚硝基氮氧化物通常是红色的,不饱和醛衍生的亚硝基氮氧化物是紫色或蓝色的,这取决于溶剂是否具有极性。如果在这些化合物中加入少量的高碘酸钠或二氧化铅、稳定的 N,N'-二羟基咪唑烷,那么有可能得到一种对空气高度敏感的中间体。芳香共轭自由基相当稳定,并且在大多数情况下可以在 0 °C 下保存几个月而不分解^[23]。因此,本文将 α -硝基氮氧自由基接到 1,3,5-三(4-甲醛苯基)苯分子上,实验合成并表征了硝基自由基磁体,为 π 支架的分子内自旋耦合

提供了可能性。在联苯平台上,氮氧自由基化合物可以进行分子内耦合和空间耦合。

1 实 验

1.1 原料与试剂

实验所用试剂有乙酸乙酯、二氯甲烷、石油醚、对溴苯甲醛、1,3,5-三溴苯、频哪醇二硼、PdCl₂(dppf)、无水乙酸钾,所有试剂均为分析纯。

1.2 实验仪器

实验采用 CRAIC 20/30 PV 型紫外可见-分光光度计,在常温下甲苯溶液中测试自由基化合物的吸收波段;采用布鲁克 A 300 型电子自旋共振谱仪(electron spin resonance spectroscopy, ESR)分别在温度 *T* 为 290、210、130 K 条件下测试自由基化合物的超精细分裂;LakeShore 7404 型振动磁强计在 1 000 G 的磁场条件下测试自由基化合物的磁化率变化。

1.3 合成方法

化学反应合成路线如图 1 所示。

1) 化合物 2 的合成。将 1,3,5-三溴苯(0.50 g, 1.59 mmol)、频哪醇二硼(1.33 g, 5.24 mmol)、PdCl₂(dppf) (58 mg, 0.079 mmol)和无水乙酸钾(0.99 g, 10.09 mmol)置于烘箱干燥后倒入圆底三口烧瓶中,在氮气的保护下,向反应混合物中加入无水二氧六环(10 mL);在 85 °C 条件下,搅拌混合物 12 h,反应结束后,将反应混合物冷却到室温,再向反应混合物中加入去离子水,用乙酸乙酯萃取反应混合物(3×50 mL),用亚硫酸钠干燥混合有机提取物;以正己烷/乙酸乙酯(两者体积比 6 : 1)为洗脱剂,用柱色谱法在硅胶上对残留物进行纯化,旋蒸溶剂得到化合物 2。

化合物 2 的核磁共振氢谱(¹H nuclear magnetic resonance, ¹H NMR) (300 MHz, CDCl₃) 分析结果 δ 为 1.33×10⁻⁶ (s, 12 H)、8.36×10⁻⁶ (s, 3 H)。核磁共振碳谱(¹³C nuclear magnetic resonance, ¹³C NMR) (75 MHz, CDCl₃) 的分析结果 δ 为 24.87×10⁻⁶、83.71×10⁻⁶、88.02×10⁻⁶、144.09×10⁻⁶。

2) 化合物 3 的合成。在氮气气氛下,将 1,3,5-苯三硼酸三频哪醇酯(456 mg, 1 mmol)、对溴苯甲醛(550 mg, 3 mmol)、碳酸钾(5.0 mL, 2.0 mol/L)、Pd[P(C₆H₅)₃]₄ (30 mg)、乙腈(10 mL)加到 250 mL 三口烧瓶中,加热到 85 °C 回流,混合物反应 12 h,反应结束后,把混合物冷

却到室温,用二氯甲烷(3×100 mL)萃取混合物 2 次;收集有机层,用无水 NaHSO_3 干燥,在减压时除去溶剂,利用柱层析分离得到产物(洗脱剂为石油醚、乙酸乙酯,两者体积比为 20 : 1)。

化合物 3 的 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 分析结果 δ 为 7.88×10^{-6} (d, 9H)、 8.02×10^{-6} (d, 6H)、 10.10×10^{-6} (s, 3H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) 分析结果 δ 为 126.47×10^{-6} 、 127.97×10^{-6} 、 130.45×10^{-6} 、 135.71×10^{-6} 、 141.56×10^{-6} 、 146.27×10^{-6} 、

191.81×10^{-6} 。

3) 化合物 4 的合成。将化合物 3 (120 mg, 0.3 mmol) 和 2,3-二甲基-2,3-双(羟基氨基)丁烷 (89 mg, 0.61 mmol) 装入烧瓶,抽真空,氮气保存;将二氯甲烷 (20 mL) 和甲醇 (5 mL) 加入三口烧瓶中,吹氮气 20 min;然后系统被加热到 65°C , 40 h 后反应结束,烧瓶底部出现淡黄色固体;白色与少量浅黄色固体利用抽滤分离得到固体,得到化合物 4。

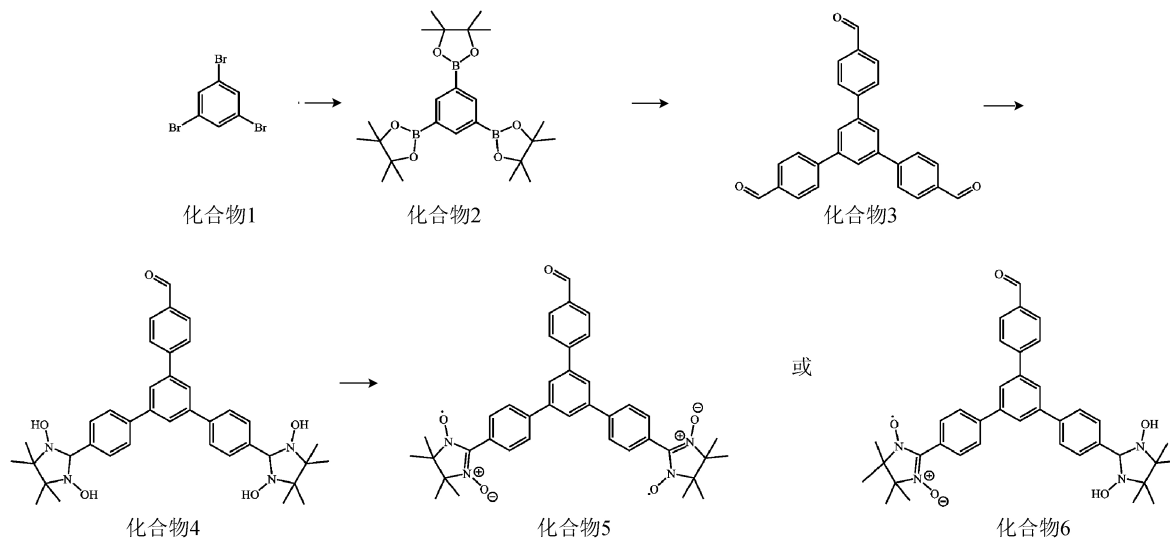


图 1 化学反应合成路线

化合物 4 的 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) 分析结果 δ 为 1.21×10^{-6} (d, 24H)、 4.57×10^{-6} (d, 2H)、 7.59×10^{-6} (s, 2H)、 7.80×10^{-6} (d, 4H)、 7.94×10^{-6} (d, 4H)、 8.05×10^{-6} (d, 4H)、 8.17×10^{-6} (d, 5H)、 10.09×10^{-6} (d, 1H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DMSO-d_6) 的分析结果 δ 为 17.69×10^{-6} 、 24.85×10^{-6} 、 39.96×10^{-6} 、 66.61×10^{-6} 、 90.50×10^{-6} 、 126.62×10^{-6} 、 128.53×10^{-6} 、 129.56×10^{-6} 、 130.55×10^{-6} 、 132.12×10^{-6} 、 135.92×10^{-6} 、 141.07×10^{-6} 、 145.74×10^{-6} 、 193.33×10^{-6} 。

通过 $^1\text{H NMR}$ 和 $^{13}\text{C NMR}$ 的测试进一步证明了不同阶段化合物 2、3、4 的成功合成。

4) 化合物 5 的合成。将化合物 4 (0.63 g, 1 mmol) 溶于 15 mL 二氯甲烷中,充入烧瓶中,然后将溶液缓慢加入 NaIO_4 (0.47 g, 2.2 mmol) 溶于 10 mL 蒸馏水和 10 mL 二氯甲烷的混合物中,反应在冰浴中保持约 30 min;当混合物颜色由淡黄色转变为深蓝色时,反应可以停止,并用柱层析进行纯化,分离得到蓝色固体;通过控制加入氧化

剂高碘酸钠的质量,得到化合物 5,还会得到副产物化合物 6,再利用柱层析分离、点板监测(V(二氯甲烷) : V(乙酸乙酯) = 1 : 1)。

2 结果与分析

2.1 光学性能

所合成的自由基化合物紫外吸收光谱如图 2、图 3 所示。

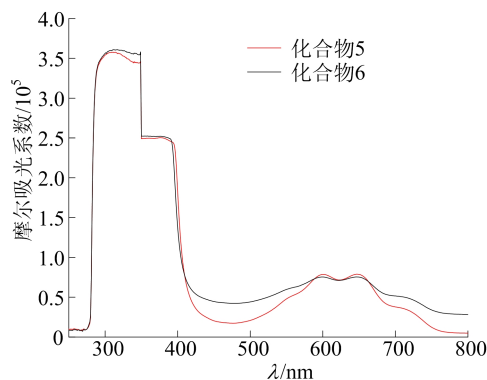


图 2 在甲苯溶液中化合物 5 和化合物 6 紫外吸收光谱图

由图 2 可知:双自由基化合物和单自由基有 2 个吸收带,一个是由不饱和体系的 π 电子跃迁到 π^* 反键轨道的 $\pi-\pi^*$ 吸收峰,共轭骨架转变在 380~500 nm 附近;另一个是 NN 自由基部分含有的杂原子形成的不饱和键,杂原子上的未成键电子从 n 轨道跃迁到 π^* 轨道,在 500~800 nm 附近有特征的 $n-\pi^*$ 转变。结果表明,纯 NN 双自由基和单自由基的存在没有受到亚氨基氮氧化物的污染。

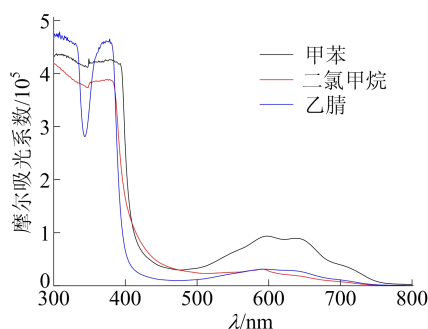


图 3 不同溶液中化合物 5 的紫外吸收光谱图

从图 3 可以看出,不同极性溶剂对双自由基化合物的紫外吸收光谱产生了影响。双自由基化合物紫外 $\pi-\pi^*$ 吸收峰发生了变化,甲苯作为溶剂的吸收峰位于 347 nm 处,二氯甲烷作为溶剂的吸收峰位于 346 nm 处,乙腈作为溶剂的吸收峰位于 343 nm 处;双自由基化合物的单电子部分由于溶剂极性的不同,乙腈与双自由基的部分可能形成氢键,使得 n 轨道的能量降低, $n-\pi^*$ 间的能量差值相对于二氯甲烷和甲苯溶液变得更大,就需要能量更高的波长来激发 $n-\pi^*$ 电子跃迁。从甲苯、二氯甲烷、乙腈溶剂的吸收量推导出间带光学能隙为 2.68、2.54、2.45 eV,说明合成的自由基化合物 5 稳定性好。由紫外吸收光谱可知跃迁发生了蓝移,自旋电子跃迁波长见表 1 所列。

表 1 自由基电子跃迁波长

能级跃迁	溶剂	吸收波长/nm
$\pi-\pi^*$	甲苯	347
$\pi-\pi^*$	二氯甲烷	346
$\pi-\pi^*$	乙腈	343
$n-\pi^*$	甲苯	640
$n-\pi^*$	二氯甲烷	630
$n-\pi^*$	乙腈	620

2.2 电子自旋共振谱图分析

将电子的自旋看成是一种绕电子自身轴的旋转运动,电子又会绕磁场 H (Z 轴方向) 进行运动,从而形成了进动的运动方式。假设外加磁场的方向与坐标系的 Z 轴方向一致,根据塞曼裂

分,在有强的外磁场存在条件下,对应的磁量子数 $M_s=+1/2$ 与 $M_s=-1/2$,前者平行于 Z 轴同方向,后者平行于 Z 轴的反方向。电子和核的角动量性质相当于一个质量为 m 的粒子在环形的电路中运动,量子力学中的粒子出现在环形电路周围的任意一点,这与 de Broglie 波长 $\lambda=h/P$ 有关,该波振幅的平方表示该点找到粒子的概率。对于原子来说,电子的运动不仅限于平面的,对于轨道角动量的模型是粒子在球面上的运动,这是一种模型的预期,总轨道角动量和分量沿空间中任意方向的量子化。对应于单个电子来说,轨道角动量的允许值是 $[L(L+1)]^{1/2}h$,其中, $L=0,1,2,3,\dots$;对于原子光谱,单个电子的轨道角动量子数 λ 的值可用符号 s, p, d, f, \dots 等进行表示;对于总轨道角动量子数 L 取 $0,1,2,3,4,\dots$,并用 S, D, F, \dots 表示。因为核自旋角动量也同样是量子化的,核自旋量子数 I 可以为整数或半整数,所以可得总自旋角动量 $[S(S+1)]^{1/2}$ 。

在磁场中某个特定的方向上,自旋角动量的量子化导致磁偶极子体系能级的量子化,并用公式 $E=g\beta M_s H$ 表示 2 个方向间能量的差值。 M_s 只能取分立的 2 个值 $+1/2, -1/2$, E 的取值为 $+(1/2)g\beta H$ 和 $-(1/2)g\beta H$ 。2 个方向的能级距离会由于磁场强度的增加而增加。

双自由基物质形成了含有 2 个单电子的化合物。根据洪特规则和泡利不相容原理,理论上 2 个电子分别填充在 2 个分子轨道上,但电子的运动是随机的,因此电子的填充可分为单重态和三重态两大类,再根据自旋电子旋转方向的不同组合,可以得到 6 种方式,其中:三重态有 2 种,自旋电子分别填充在 2 个分子轨道上,同时向上或者是同时向下;单重态有 4 种,分别是 2 个自旋电子全都填充在同一个轨道上,且 2 个电子的自旋方向相反,另外 2 种是 2 个电子分别填充在 2 个分子轨道上,且自旋电子的方向互为相反的填充。因此双自由基间会有单重态和三重态 2 种基态。单、双自由基化合物在不同温度下的 ESR 光谱图如图 4 所示。

由图 4a 可知,在室温下,硝基氮氧化物的自旋极化效应产生分子内耦合,根据公式 $2nI+1$ (n 为磁性氮核的个数,氮的核自旋量子数 $I=1$),双自由基出现 9 条谱线,且峰值强度比例为 $1:4:10:16:19:16:10:4:1$,表明交换相互作用 J 远大于超精细耦合常数 ($J \gg a_N$),三重态为主要的基态。

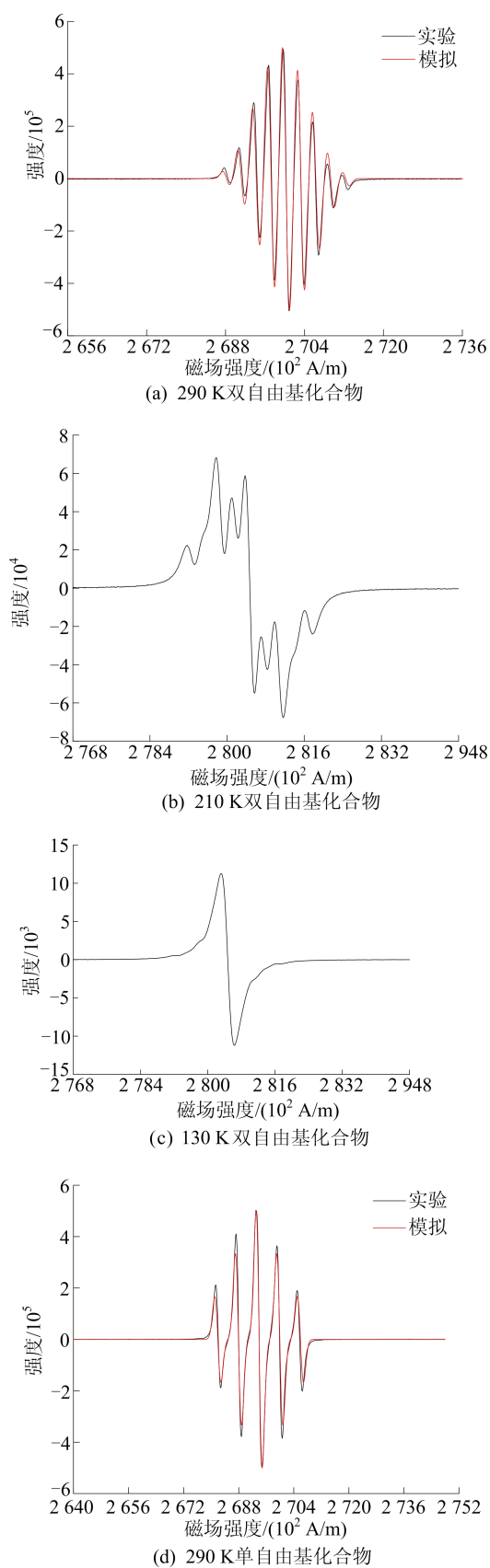


图 4 自由基化合物的电子共振谱图

由图 4d 可知,氮氧单自由基化合物中的单电子与氮核的相互作用,可以得到氮氧单自由基化

合物的电子自旋共振谱图是五重峰,且峰值强度比例为 1:2:3:2:1,也表明交换相互作用 J 远大于超精细耦合常数 ($J \gg a_N$),表明化合物 6 在固定的磁场下会有 5 个方向的能级。

图 4a~图 4c 记录了自由基化合物在甲苯溶液中的 ESR 光谱的温度依赖性,在室温下,测试得到以 $g_{iso} = 2.0040$ 为中心的谱图。 $T = 290\text{ K}$ 时,双自由基 ESR 谱显示出九重峰,是由于分子内自旋-自旋相互作用和电子与磁性核的超精细相互作用 ($a_N = 7.5\text{ mT}$) 的超精细耦合共同的作用,电子自旋谱图的强度和轻微的不对称性是 4 个等效氮核的超精细耦合与在平行分量、垂直分量的不完全平均有关。同理 $T = 290\text{ K}$ 时,单自由基呈现五重峰,电子自旋谱图的强度和轻微的不对称性与 2 个等效氮核的超精细耦合、平行分量、垂直分量的不完全平均有关。双自由基(化合物 5)表现出快速的交换耦合,处于强交换态。双自由基按规律应分裂为九重峰,峰宽和强度随着测试样品温度的降低而降低。

将室温的双自由基和单自由基化合物谱图进行模拟,可以得到与实验数据相吻合的分裂,这也从侧面佐证了单自由基和双自由基的实验结果。

由图 4a~图 4c 可知,随着温度的降低,自由基的自旋交换相互作用逐渐减弱,峰宽逐渐增大,表明自由基的交换相互作用会随着温度的降低而逐渐的减弱。根据 $2D = (3g^2\mu_B)/r^3$ 、 $2D = 33$ 可得偶极-偶极间的距离 $r = 1.19\text{ nm}$ 。在低温下,测试得到的单峰更进一步地证实了三重态的双自由基化合物合成成功。

2.3 磁学性能分析

双自由基化合物的磁化率性能如图 5 所示。温度在 $2\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ 范围内,实验采用振动磁强计测试双自由基化合物的摩尔磁化率 (χ_m)。3.7 mg 的样品放在一组探测线圈中心,固定频率和振幅做微振动,使用锁相放大器测量样品的磁矩以阐明磁化与磁交换相互作用。结果表明,样品在温度约 200 K 以上摩尔磁化率的变化很小,这主要是反铁磁相互作用导致的。温度在 15 K 以下 $\chi_m T = 0.94\text{ cm}^3 \cdot \text{K/mol}$,这个值略大于 2 个相互孤立的 $S = 1/2$ 的预期值,这可能是由自由基间空间距离较近引起的。经过实验数据的拟合得到 $\Delta E_{S-T} = -12.98\text{ cal/mol}$ 。从图 5a 可以看出: χ_m 最初随着居里温度的降低而增加,这个现象为高温区域 (15~300 K) 的 Weiss 行为;在低温区域 (0~15 K), χ_m 随温度的降低而降低。表

明双自由基从填充的磁自旋三重态过渡到非磁自旋单重态。

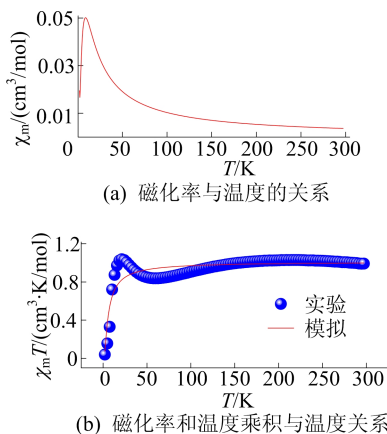


图 5 双自由基化合物的磁化率谱图

因为实验没有得到自由基化合物的晶体结构,所以只对联苯为平台的双自由基化合物和单自由基化合物进行了固态磁性研究。变温摩尔磁化率 χ_m 与温度 T 的关系如图 5b 所示。使用哈密顿量描述波普能量, $H = -J_{\text{intra}}S_1S_2$, 其中 $S_1 = S_2 = 1/2$, 将所有双自由基化合物视为双自旋体系。利用公式

$$\chi_m T = \frac{2N_A g^2 \mu_B}{3k_B} \frac{1}{3 + \exp(-2J/k_B T)} \frac{T}{T - \theta'}$$

进行模拟计算得到^[24] 2 个自旋电子间的相互作用 $J = 1.49 > 0$, 结果表明双自由基的基态为三重态, 温度在 15~300 K 范围内, $\chi_m T$ 值基本没有变化, 直到温度降到临界温度 T_C 为 15 K 后, $\chi_m T$ 值迅速地降低, 使得平均场 $\theta < 0$, 这种现象是由自由基间接触距离很近导致的。

3 结 论

本文设计并合成了通过联苯环连接硝基氮氧化物的自由基化合物。用紫外-可见光谱法对双自由基化合物进行了检测, 结果表明双自由基和单自由基化合物的紫外吸收峰很相近, 但在极性大的溶剂中会使紫外吸收峰发生略微的蓝移, 说明自由基化合物在不同的极性环境下稳定性好。用电子自旋共振波谱技术对所有化合物进行表征, 结果表明常温下自由基的数量增加, 分裂峰也会有规律的增加。通过检测得到 χ_m , 将数据进行处理得到 $\chi_m T$ 关系图, 分析可知, 自由基间存在着分子内与分子间的铁磁和反铁磁作用。Caneschi 合成的 $[\text{Mn}(\text{hafc})_2\text{-NI-T R}]$ 自由基物质^[25] 的居里温度为 8.6 K 左右, 本文合成的化合

物的临界温度 T_C 为 15 K 左右, 其临界温度有了显著提高。这种稳定结构的有机自由基化合物更适合在分子学、自旋标记物、自旋捕获剂、磁导材料、核磁共振成像技术、生物医学等领域得到应用。

[参 考 文 献]

- [1] GIAMARCHI T, RIEGG C, TCHERMYSHYOY O. Bose-Einstein condensation in magnetic insulators[J]. *Nature Physics*, 2008, 4(3):198-204.
- [2] RATERA I, VECIANA J. Playing with organic radicals as building blocks for functional molecular materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(1):303-349.
- [3] SAKURAI H, IZUOKA A, SUGAWARA T. Design, preparation, and electronic structure of high-spin cation diradicals derived from amine-based spin-polarized donors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(40):9723-9734.
- [4] SWAIN A, SHARMA T, RAJARAMAN G. Strategies to quench quantum tunneling of magnetization in lanthanide single molecule magnets [J]. *Chem Commun*, 2023, 59:3206-3228.
- [5] MIYASAKA H, NEZU T, SUGIMOTO K, et al. linear Ni^{II}-Mn^{III}-Ni^{II} tetramers: an oligomeric component of the Mn^{III}Ni^{II} single-chain magnets [J]. *Inorganic Chemistry*, 2004, 43(18):5486-5488.
- [6] GEORGIEVA E R. nanoscale lipid membrane mimetics in spin-labeling and electron paramagnetic resonance spectroscopy studies of protein structure and function [J]. *Nanotechnology Reviews*, 2017, 6(1):75-92.
- [7] SHEA J J, ERMER S, ERYNOLDS J R, et al. Electrical, optical, and magnetic properties of organic solid-state materials V, vol. 598 [J]. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2001, 17(3):68.
- [8] MORENO-PINEDA E, WEMSDORFER W. Measuring molecular magnets for quantum technologies [J]. *Nature Reviews Physics*, 2021, 3(9):645-659.
- [9] 金岩, 刘杰, 陈世武. 自旋标记查耳酮类化合物的合成及抗肿瘤活性 [J]. *兰州大学学报(医学版)*, 2013, 39(1):23-26.
- [10] DUNLEAVY R, CHANDRASEKARAN S, CRANE B R. Enzymatic spin-labeling of protein N- and C-termini for electron paramagnetic resonance spectroscopy [J]. *Bioconjugate Chemistry*, 2023, 34(4):686-695.
- [11] CHI X, ITKIS M E, KIRSCHBAUM K, et al. Dimeric phenalenyl-based neutral radical molecular conductors [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(17):4041-4048.
- [12] RAJCA A, WANG Y, BOSKA M, et al. Organic radical contrast agents for magnetic resonance imaging [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(38):15724-15727.

- [13] 赵保路. 电子自旋共振(ESR)技术在生物和医学中的应用[J]. 波谱学杂志, 2010, 27(1): 51-67.
- [14] TEKI Y, MIYAMOTO S, NAKATSUJI M, et al. π -Topology and spin alignment utilizing the excited molecular field; observation of the excited high-spin quartet($S=3/2$) and quintet($S=2$) states on purely organic π -conjugated spin systems[J]. Journal of the American Chemical Society, 2001, 123(2): 294-305.
- [15] ZIED F, WOLFGANG B. Free radical fast photo-cured gate dielectric for top-gate polymer field effect transistors[J]. Organic Electronics, 2012, 13: 1382-1385.
- [16] LU Q, DING M, ZHOU A, et al. Novel alcohol-soluble nitroxide radical conjugated polymer for cathode modifier of efficient organic solar cells with enhanced stability[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(7): 9773-9783.
- [17] NAM H, KWON J E, CHOI M W, et al. Highly sensitive and selective fluorescent probe for ascorbic acid with a broad detection range through dual-quenching and bimodal action of nitronyl-nitroxide[J]. ACS Sensors, 2016, 1(4): 392-398.
- [18] HOWEY D A, ROBERTS S A, VISWANATHAN V, et al. Free radicals; making a case for battery modeling[J]. The Electrochemical Society Interface, 2020, 29(4): 30.
- [19] TANIMOTO R, SUZUKI S, KOZAKI M, et al. Nitronyl nitroxide as a coupling partner; Pd-mediated cross-coupling of (nitronyl nitroxide-2-ido) (triphenylphosphine) gold (I) with aryl halides [J]. Chemistry Letters, 2014, 43(5): 678-680.
- [20] YAMADA K, ZHANG X, TANIMOTO R, et al. Radical metalloids with N-heterocyclic carbene and phenanthroline ligands; synthesis, properties, and cross-coupling reaction of [(nitronyl nitroxide)-2-ido] metal complexes with aryl halides [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2018, 91(7): 1150-1157.
- [21] SUZUKI S, NAKAMURA F, NAOTA T. A direct synthetic method for (nitronyl nitroxide)-substituted π -electronic compounds via a palladium-catalyzed cross-coupling reaction with a zinc complex [J]. Materials Chemistry Frontiers, 2018, 2(3): 591-596.
- [22] BOOCOCK D G B, DARCY R, ULLMAN E F. Studies of free radicals. II. chemical properties of nitronyl nitroxides, a unique radical anion [J]. Journal of the American Chemical Society, 1968, 90(21): 5945-5946.
- [23] WANG Z Y, DAI Y Z, DING L, et al. A stable triplet-ground-state conjugated diradical based on a diindenopyrazine skeleton [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(9): 4594-4598.
- [24] BREBIS BLEANEY F R S, BOWERS K D. Anomalous paramagnetism of copper acetate [J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1952, 214(1119): 451-465.
- [25] CANESCHI A, GATTESCHI D, REY P, et al. Structure and magnetic properties of ferrimagnetic chains formed by manganese (II) and nitronyl nitroxides [J]. Inorganic Chemistry, 1988, 27(10): 1756-1761.

(责任编辑 闫杏丽)

(上接第 515 页)

- [4] REN C, HOU L, LI J, et al. Preparation and properties of nanosilica-doped polycarboxylate superplasticizer [J]. Construction and Building Materials, 2020, 252: 119037.
- [5] GU Y, RAN Q, SHE W, et al. Effects and mechanisms of surface-treatment of cementitious materials with nanoSiO₂@PCE core-shell nanoparticles [J]. Construction and Building Materials, 2018, 166: 12-22.
- [6] THOMOS J J, JENNINGS H M, CHEN J J. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(11): 4327-4334.
- [7] MADANI H, BAGHERI A, PARHIZKAR T. The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on the hydration characteristics of Portland cement [J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(12): 1563-1570.
- [8] 徐迅, 卢忠远. 纳米 SiO₂ 对硅酸盐水泥水化放热特性的影响 [J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2007, 29(4): 45-48.
- [9] 国家建筑材料工业局. 混凝土外加剂匀质性试验方法: GB 8077—2000 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2001: 15.
- [10] 中国建筑科学研究院宿迁华夏建设(集团)工程有限公司. 普通混凝土拌合物性能试验方法标准: GB/T 50080—2016 [S]. 北京: 中国建筑工业出版社出版, 2017: 16.
- [11] 解小玲, 郭睿劼, 贾虎生, 等. KH-550 改性纳米二氧化硅的研究 [J]. 太原理工大学学报, 2008, 39(1): 26-28.
- [12] TSUBOKAWA N, ICHIOKA H, SATOH T, et al. Grafting of 'dendrimer-like' highly branched polymer onto ultrafine silica surface [J]. Reactive and Functional Polymers, 1998, 37(1/2/3): 75-82.
- [13] 王文平, 江腾飞, 赵怀华. 一种新型抗折调节材料的合成及性能研究 [J]. 现代化工, 2015, 35(8): 118-120.
- [14] ZHANG J, JI Y, MA Z, et al. Strengthening mechanism for the mechanical properties of cement-based materials after internal nano-SiO₂ production [J]. Nanomaterials, 2022, 12(22): 4047.
- [15] GU Y, RAN Q, SHU X, et al. Synthesis of nanoSiO₂@PCE core-shell nanoparticles and its effect on cement hydration at early age [J]. Construction and Building Materials, 2016, 114: 673-680.

(责任编辑 闫杏丽)