二茂铁基 β -二酮及其 Cu(II)、Ni(II)配合物的燃速催化性质

朱学友 李小红 韩凤娇 张世晨 赵海英* 边占喜

(内蒙古自治区精细有机合成重点实验室 内蒙古大学化学化工学院 呼和浩特 010021)

摘要 合成了含有苯基的二茂铁 β -二酮, 并对其结构进行了表征. 在核磁共振氢谱中, 苯环上含有拉电子的硝基时, β -二酮烯醇式含量几乎是 100%, 而含有给电子的甲氧基时, 其烯醇异构体含量下降到 84%. 当将其与 Cu(II) 或 Ni(II) 配位后, 在紫外吸收光谱中, 300 nm 以下归属于 Fe(d)- π^* 和芳基 π - π^* 的跃迁向长波方向移动 5~17 nm. 热重-差示扫描量热法(TG-DSC)实验表明, 添加二茂铁基 β -二酮或它们的 Cu(II) 或 Ni(II) 配合物于高氯酸铵(AP)中, 不仅在一定程度上抑制了 AP 高温热降解阶段的升华, 而且可使 AP 的热降解温度提前, 以 Cu(II) 配合物提前得更为显著, 含有甲氧基的 Cu(II) 配合物可使 AP 的热降解温度提前 87 °C. 因此相对于二茂铁 β -二酮配体及 Ni(II) 配合物, Cu(II) 配合物是更好的燃速催化剂.

关键词 二茂铁; β -二酮; 过渡金属配合物; 高氯酸铵; 燃速催化

Burning-Rate Catalytic Properties of Ferrocenyl β -Diketones and Their Cu(II), Ni(II) ComplexesZhu, Xueyou Li, Xiaohong Han, Fengjiao Zhang, Shichen
Zhao, Haiying* Bian, Zhanxi(Inner Mongolia Key Laboratory of Fine Organic Synthesis and College of Chemistry and Chemical Engineering,
Inner Mongolia University, Hohhot 010021)

Abstract Ferrocenyl β -diketones containing benzene ring have been synthesized and characterized. The content of enol isomer is almost 100% in β -diketone containing nitro group, and decreases to 84% in that containing methoxy group in CDCl_3 from ^1H NMR. When they were converted to the Cu(II) or Ni(II) complexes, the stretching bands of C=O and C=C in enol isomers shifted 57~69 and 10~27 cm^{-1} to low wave number, respectively. The absorption bands below 300 nm assignabing to Fe(d)- π^* and π - π^* electronic transitions of the aromatic rings in UV-vis absorption spectra shifted bathochromically 5~17 nm. The thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG-DSC) measurements confirmed that not only the sublimation for ammonium perchlorate (AP) on the high-temperature decomposition stage was inhabited but also the obvious catalytic effect on the decomposition of AP was found after adding these ferrocenyl β -diketones or their Cu or Ni complexes to AP, and the Cu complexes had the most significant effect. The Cu complex containing methoxy group decreased the decomposition temperature of AP by 87 °C. So the Cu complexes are more effective catalysts than ferrocenyl β -diketone ligands and the Ni complexes.

Keywords ferrocene; β -diketone; transition metal complex; ammonium perchlorate; burning-rate catalyst

二茂铁衍生物由于具有独特的结构、较高的热稳定性与可逆的氧化还原性, 近年来在材料科学、不对称催化及生物医学等领域广泛应用^[1~3]. 作为复合固体推进剂的燃速催化剂, 二茂铁衍生物能够较大幅度地提高燃料的燃烧速度, 性能上超过其他过渡金属化合物, 在军

事和航天等领域发挥了重要作用^[4,5]. 但是二茂铁类燃速催化剂也存在一些弊端, 比如在推进剂存储过程中易迁移、易挥发, 这些缺点导致推进剂老化和不可再生性^[6]. 为了解决这些问题, 人们尝试提高二茂铁衍生物的分子量^[7,8]或将二茂铁接枝到推进剂高分子骨架

* E-mail: hyzhao@imu.edu.cn

Received October 8, 2014; revised November 7, 2014; published online December 2, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21102068), the Research Program of Science and Technology at Universities of Inner Mongolia (No. NJZZ001) and the Natural Science Foundation of Inner Mongolia (Nos. 2013MS0207, 2014JQ02).

国家自然科学基金(No. 21102068)、内蒙古自治区高等学校科学研究(No. NJZZ001)和内蒙古自治区自然科学基金(Nos. 2013MS0207, 2014JQ02)资助项目.

上^[9,10], 这些方法有效地减弱了二茂铁类燃速催化剂的迁移性. 也有文献报道在分子设计时引入极性基团, 通过增加二茂铁燃速催化剂与推进剂各组分之间的范德华力, 从而降低该类催化剂的挥发性和迁移性^[11,12]. 二茂铁 β -二酮及其过渡金属配合物由于含有极性大的羰基和金属, 可以和推进剂的活性基团作用而降低迁移性, 是潜在的性能优良的燃速催化剂^[13]. 高氯酸铵(AP)是推进剂中常用的氧化剂, 其热降解性质直接影响推进剂的燃烧行为^[14]. 本文合成出一系列二茂铁类 β -二酮及其过渡金属 Cu(II)、Ni(II)配合物(Eq. 1), 并将其按一定比例添加到 AP 中, 通过热重-差示扫描量热法(TG-DSC)研究其对 AP 热分解的催化性能.

1 结果与讨论

1.1 合成与表征

将乙酰基二茂铁与取代的苯甲酸乙酯在 NaH 作用下缩合, 得到 3 个二茂铁基 β -二酮化合物. 苯环上不同的取代基对 β -二酮的核磁共振光谱产生了一定的影响, 苯环上未取代的二茂铁 β -二酮 **c**, 其烯醇异构体含量 >94%, 含有拉电子取代基 NO₂ 的 **a**, 其烯醇式含量几乎是 100%, 而含有给电子取代基 OCH₃ 的 **b**, 其烯醇异构体含量下降到 84%. 这可能由于硝基的拉电子作用通过共轭体系传递到与苯环邻近的羰基, 从而增加了羰基的拉电子作用, 因此, 两个羰基之间的亚甲基上面氢的酸性相对增大, 更容易形成烯醇式; 而甲氧基的给电子作用正好相反, 因此烯醇异构体含量下降. 在红外吸收光谱中, 二茂铁 β -二酮配体的羰基 C=O 与烯醇式 C=C 的振动吸收分别出现在 1600~1620 和 1530~1550 cm⁻¹ 处, 与 Cu(II)或 Ni(II)形成配合物后, 这两个吸收带分别向低波数方向移动 57~69 和 10~27 cm⁻¹, 这是由于 β -二酮和中心金属离子配位后, 减弱了 C=O 与 C=C 双键强度的结果^[15].

图 1 给出了浓度为 2×10^{-5} mol·L⁻¹ 配体及配合物 **Cub₂** 与 **Nib₂** 在 CH₂Cl₂ 中的 UV-Vis 光谱. 从图 1 可以看出, 配体与配合物均出现 3 个吸收带, 其中 300 nm 以下的吸收带归属于 Fe(d)- π^* 和芳基的 π - π^* 跃迁, 320~410 nm 的吸收带归属于羰基与取代芳基的 B 带吸收, 而

440~600 nm 宽而弱的吸收归属于 Fe 原子的 d-d 跃迁^[16]. 通过对比 **a~c** 的紫外吸收发现, **c** 中的苯环连接发色团 NO₂ 和助色团 OCH₃ 后, 255 和 345 nm 处的吸收分别发生了 20~30 和 10~17 nm 的红移, 与金属 Cu(II)或 Ni(II)离子配位后, 由于共轭程度扩大, 这两个吸收带进一步红移至更长的波长 290 和 370 nm 处.

图 1 化合物 **a~c** 及 **Cub₂** 与 **Nib₂** 在 CH₂Cl₂ 中的 UV-Vis 吸收光谱

Figure 1 UV-Vis absorption spectra of **a~c**, **Cub₂** and **Nib₂** in CH₂Cl₂

1.2 对 AP 热降解的催化作用

相对于单核二茂铁衍生物, 多核二茂铁衍生物由于含有较大的分子量及多金属原子, 一般迁移性降低, 燃速催化性质增强. 本文合成的二茂铁 β -二酮过渡金属配合物为杂多核二茂铁衍生物, 为了测试其燃速催化性质, 分别将化合物 **a~c** 及其铜、锌配合物按 2% 重量百分比添加到 AP 中, 通过 TG-DSC 研究其对 AP 的热降解催化作用, 并与纯的 AP 进行对比, 相应的数据列于表 1. 图 2 与图 3 是配体 **b** 及其铜、锌配合物与纯 AP 的 DSC 及 TG 曲线.

图 2 AP, 2% **b** + AP, 2% **Cub₂** + AP, 2% **Nib₂** + AP 在敞开的坩埚及 AP 在加盖坩埚的 DSC 曲线

Figure 2 DSC traces of AP, 2% **b** + AP, 2% **Cub₂** + AP, 2% **Nib₂** + AP in open pans and AP in lidded pan

表 1 AP、a~c 及其相应铜与镍配合物的 TG-DSC 数据
Table 1 TG-DSC data of AP, compounds a~c and their complexes of Ni(II) and Cu(II)

Sample ^a	DSC/°C			TG/°C	
	Peak (I)	Peak (II)	Peak (III)	T (I) ^b	T (II) ^c
AP ^d	242.6	296.8	424.9	276.1	433.2
AP ^e	241.5	293.3	397.7	273.2	407.7
a	242.9	293.2	372.2	267.7	400.1
b	242.5	293.9	375.1	269.8	391.3
c	242.3	293.2	373.1	268.6	394.1
Cua ₂	242.1	293.9	358.2	271.8	374.4
Nia ₂	242.4	293.7	373.2	271.9	387.9
Cub ₂	242.9	293.8	337.9	270.7	370.1
Nib ₂	243.1	294.2	381.5	273.9	387.1
Cuc ₂	242.8	292.8	341.6	272.8	367.9
Nic ₂	242.8	293.7	379.4	271.7	386.8

^a 除了纯 AP, 其余样品均是相应的配体或配合物以 2% 的重量百分比添加到 AP 中, 测试时坩埚未加盖; ^b 降解起始温度; ^c 降解结束温度; ^d 坩埚加盖; ^e 坩埚未加盖.

图 3 AP, 2% b+AP, 2% Cub₂+AP, 2% Nib₂+AP 在敞开的坩埚及 AP 在加盖坩埚的 TG 曲线

Figure 3 TG curves of AP, 2% b+AP, 2% Cub₂+AP, 2% Nib₂+AP in open pans and AP in lidded pan

从图 2 可以看出, 纯 AP 当坩埚敞开及加盖时 DSC 曲线前两个峰基本一致, 但是第三个峰明显不同. 第一个出现在 241.5 °C 的峰是吸热峰, 从图 3 可以看出没有重量损失, 归属于 AP 从正交晶系向立方晶系的转变; 第二个出现在 294.2 °C 的放热峰, 是 AP 部分降解形成中间体引起的, 属于 AP 的低温热降解(LTD); 第三峰属于 AP 的高温热降解(HTD)阶段^[17], 当坩埚未加盖时, 出现在 397.7 °C, 是吸热峰, 当坩埚加盖时出现在 424.9 °C, 是放热峰. HTD 阶段吸热还是放热受环境及测试条件影响较大, 当真空, 坩埚敞开及动态载气等条件下, AP 分解产生的氨和高氯酸直接升华, 表现为吸热; 当加压, 坩埚加盖及静态气氛下, 对升华气体的逸出起到一定的阻碍作用, AP 分解产生的氨气和高氯酸在继续加热时发生二次反应, 主要为氧化还原反应, DSC 曲线表现为放热^[18].

文献报道二茂铁衍生物对 AP 的 HTD 阶段二次反应有明显的催化作用, 表现为 AP 的热降解温度提前^[17]. 由于升华伴随于整个降解过程, 并与降解反应存在竞争, 我们采用样品坩埚敞开及动态 N₂ 气氛条件, 研究添加 2% 的配体及配合物对 AP 热降解的影响. 从表 1 和图 2 可以看出, 添加 2% 的配体及配合物后, AP 的第一与第二个峰的位置仅发生较小的移动, 说明添加物对 AP 的相转变及 LTD 几乎未产生影响, 但是却对 AP 的 HTD 产生不同程度的影响. 未加盖纯 AP 样品 DSC 曲线中的 HTD 阶段为升华为主的吸热反应, 而同样在坩埚未加盖条件下, 添加 2% 的配体、Cu(II)配合物、Ni(II)配合物后, 该阶段转变为降解为主的放热反应, 峰的位置相对于纯 AP 放热反应的 424.9 °C, 分别向低温移动了 50~53、67~87、43~52 °C, 而且 LTD 和 HTD 的温差由纯 AP 的 128.1 °C 分别减少到 80、44~64、80~87 °C. 这些结果表明, 坩埚敞开的情况下, 添加二茂铁 β -二酮配体及配合物后, 不但将 AP 的 HTD 以升华为主的吸热扭转为降解为主的放热, 而且使 AP 的热降解温度提前, 热降解放热温度更集中, 尤其是添加 2% 的 Cu(II)配合物后, 效果更加明显. 含有甲氧基的 Cu(II)配合物 Cub₂ 可使 AP 的热降解温度提前 87 °C. 因此相对于二茂铁 β -二酮配体及 Ni(II)配合物, Cu(II)配合物是更好的燃速催化剂^[19].

添加二茂铁 β -二酮及其铜、镍配合物降低 AP 的热降解温度在热失重实验中进一步证实. 如图 3 所示, 所有化合物在 269~273 °C 开始降解, 但是相对于加盖样品纯 AP, 最终降解温度都有所提前, Cub₂ 最为明显, 提前了 63 °C 左右. 表 1 中显示其他配体与配合物也使 AP 的最终降解温度有不同程度的提前. 此外, 从图 3 还可以看出, 纯 AP 以及添加配体 b 与 Ni 配合物后, 热降解过程明显分为两步, 而添加 Cu 配合物后, AP 的热降解趋于一步完成, 与 DSC 曲线相吻合, 这进一步说明二茂铁 β -二酮的铜配合物对 AP 的热降解具有更好的催化作用, 是一类性能优良的燃速催化剂.

2 结论

合成了二茂铁芳基 β -二酮配体及其铜与镍配合物, 并对其结构进行了表征. DSC 与 TG 实验表明, 当添加 2% (重量百分数) 配体或配合物于 AP 中, 不仅在一定程度上抑制了 HTD 阶段 AP 的升华, 而且可使 AP 的热降解温度提前, 但是铜配合物提前得更为显著. AP 是推进剂中常用的氧化剂, 其热降解性质直接影响推进剂的燃烧行为, 因此二茂铁芳基 β -二酮配体及其铜与镍配合物是一类潜在的复合固体推进剂的燃速催化剂.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

NEXUS-670 傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片; Avance Bruker (500 MHz)核磁共振仪, 以 TMS 为内标; Analytikjena SPECORD.50 UV-Vis 光谱仪; LCQ Advantage Max 质谱仪(ESI 源); Perkin-Elmer-2400 元素分析仪; DSC 与 TG 分析采用 TA SDT Q600 同步 DSC/DTA-TGA 热分析仪, 加热速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 氮气气氛($100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). 样品为添加 2%(重量百分数) 配体或配合物的 AP ($100\sim 140\text{ }\mu\text{m}$, 纯度 99.8%). 四氢呋喃(THF)用 Na 回流重蒸, 其余试剂均为市售分析纯, 未经纯化直接使用.

3.2 实验方法

3.2.1 二茂铁芳基 β -二酮配体的合成

在 50 mL 三口瓶中, 加入 NaH (0.549 g, 87.5 mmol), 2 mL THF 及乙酰基二茂铁 0.730 g (3.2 mmol), 搅拌至乙酰基二茂铁溶解. N_2 保护下滴入 5 mL 溶有对硝基苯甲酸乙酯 1.248 g (6.4 mmol) 的 THF 溶液, 室温下反应 5 h. 向反应瓶中加入适量无水乙醇, 分解未反应的 NaH, 稀盐酸酸化至中性, 二氯甲烷萃取, 水洗有机相, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 浓缩, 过硅胶柱, [V (石油醚): V (乙酸乙酯) = 1:2] 层析液洗脱, 收集第一带, 用二氯甲烷/正己烷重结晶, 得紫黑色固体 1-二茂铁基-3-(4-硝基苯基)-1,3-丙二酮(**1a**) 0.324 g, 产率 30%. m.p. $104\sim 106\text{ }^{\circ}\text{C}$; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\lg[\varepsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})]$): 273 (4.27), 362 (4.17), 532 (3.29) nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : (烯醇异构体 >99%) 16.40 (s, 1H, OH), 8.33 (d, $J=9.0\text{ Hz}$, 2H, phenyl-H), 8.08 (d, $J=9.0\text{ Hz}$, 2H, phenyl-H), 6.40 (s, 1H, enol CH), 4.91 (s, 2H, FcH), 4.63 (s, 2H, FcH), 4.24 (s, 5H, FcH); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 195.80, 149.47, 140.96, 127.55, 123.85, 95.31, 72.95, 70.35, 69.34; IR (KBr) ν : 3430, 3108, 2921, 2850, 1621, 1547, 1519, 1485, 1342, 1104, 1006, 858, 795, 496 cm^{-1} ; MS m/z : 378.12 $[\text{M} + \text{H}]^+$. Anal. calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{FeNO}_4$: C 60.50, H 4.01, N 3.71; found C 60.21, H 4.04, N 3.62.

1-二茂铁基-3-(4-甲氧基苯基)-1,3-丙二酮(**1b**): 合成方法同 **1a**, 产率 50%. m.p. $112\sim 113\text{ }^{\circ}\text{C}$; UV-Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\lg[\varepsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})]$): 283 (4.34), 356 (4.39), 485 (3.54) nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : (烯醇异构体 >84%) 16.54 (s, 1H, OH), 7.92 (d, $J=8.5\text{ Hz}$, 2H, phenyl-H), 6.98 (d, $J=8.5\text{ Hz}$, 2H, phenyl-H), 6.33 (s, 1H, enol CH), 4.88 (s, 2H, FcH), 4.55 (s, 2H, FcH), 4.28 (s, 5H, FcH), 3.88 (s, 3H, CH_3); 酮异构体 δ : 8.12 (d, $J=$

8.5 Hz, 2H, phenyl-H), 6.96 (d, $J=8.5\text{ Hz}$, 2H, phenyl-H), 5.30 (s, 2H, CH_2), 4.30 (s, 2H, FcH), 4.13 (s, 5H, FcH), 3.73 (s, 3H, CH_3)(酮式其他化学位移信号与烯醇式部分重叠); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 192.54, 180.44, 162.72, 131.59, 128.72, 127.74, 113.59, 92.64, 72.84, 72.05, 70.34, 70.19, 70.08, 68.62, 55.48, 52.77; IR (KBr) ν : 3434, 3145, 2964, 2835, 1604, 1529, 1499, 1280, 1261, 1234, 1171, 1104, 1035, 813, 787, 497 cm^{-1} ; MS m/z : 362.55 $[\text{M}]^+$. Anal. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{FeO}_3$: C 66.32, H 5.01; found C 66.01, H 5.35.

1-二茂铁基-3-苯基-1,3-丙二酮(**1c**): 合成方法同 **1a**, 产率 45%. m.p. $105\sim 107\text{ }^{\circ}\text{C}$ (lit.^[20] $107\text{ }^{\circ}\text{C}$); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} ($\lg[\varepsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})]$): 255 (4.35), 345 (4.38), 494 (3.47) nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : (烯醇异构体 >94%) 16.55 (s, 1H, OH), 7.93 (s, 2H, phenyl-H), 7.53~7.47 (m, 3H, phenyl-H), 6.39 (s, 1H, enol CH), 4.89 (s, 2H, FcH), 4.56 (s, 2H, FcH), 4.21 (s, 5H, FcH); 酮异构体 δ : 8.12 (s, 2H, phenyl-H), 5.29 (s, 2H, CH_2), 4.36 (s, 2H, FcH), 4.15 (s, 5H, FcH) (酮式其他化学位移信号与烯醇式部分重叠); IR (KBr) ν : 3434, 3101, 2961, 2884, 1600, 1545, 1485, 1280, 1230, 1106, 1072, 1000, 825, 695, 629, 490 cm^{-1} .

3.2.2 二茂铁芳基 β -二酮 Cu(II)或 Ni(II)配合物的合成

将二茂铁基 β -二酮 **a~c** (0.05 mmol)溶于 5 mL 丙酮, 搅拌下滴加 2 mL 含有乙酸铜或乙酸镍(0.025 mmol)和乙酸钠(0.0472 g)的水溶液, 室温反应 5 h. 抽滤, 经水洗、乙醇和石油醚洗涤至滤液无色. 将固体移至单口瓶, 加入 6 mL 石油醚加热搅拌 0.5 h, 趁热离心, 重复以上步骤至离心管上清液无色为止.

Cua₂: 产率 32.5%. m.p. $260\sim 261\text{ }^{\circ}\text{C}$; UV-Vis (DMSO) λ_{max} ($\lg[\varepsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})]$): 290 (4.61), 364 (4.32), 517 (3.93) nm; IR (KBr) ν : 3321, 3087, 2921, 2859, 1556, 1527, 1485, 1452, 1397, 1232, 1181, 1081, 823, 770, 485 cm^{-1} ; MS m/z : 815.85 $[\text{M} + \text{H}]^+$. Anal. calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{CuFe}_2\text{N}_2\text{O}_8$: C 55.94, H 3.46, N 3.43; found C 56.31, H 3.67, N 3.59.

Nia₂·2H₂O: 产率 39.8%. m.p. $176\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$; UV-Vis (DMSO) λ_{max} ($\lg[\varepsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})]$): 285 (4.58), 375 (4.34), 519 (3.95) nm; IR (KBr) ν : 3435, 3047, 2924, 2852, 1557, 1522, 1485, 1344, 1286, 1106, 1054, 940, 756, 498 cm^{-1} ; MS m/z : 811.02 $[\text{M} + \text{H}]^+$. Anal. calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{Fe}_2\text{N}_2\cdot\text{NiO}_{10}$: C 53.88, H 3.81, N 3.31; found C 53.56, H 3.75, N 3.16.

Cub₂: 产率 82.3%. m.p. $245\sim 247\text{ }^{\circ}\text{C}$; UV-Vis

(CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (lg[ϵ /(L·mol⁻¹·cm⁻¹)]): 288 (4.58), 356 (4.52), 479 (3.77) nm; IR (KBr) ν : 3438, 3055, 2926, 2842, 1538, 1520, 1486, 1292, 1179, 944, 705, 501 cm⁻¹; MS m/z : 785.18. Anal. calcd for C₄₀H₃₄CuFe₂O₆: C 61.13, H 4.36; found C 66.32, H 4.21.

Nib₂·2H₂O: 产率 41.4%. m.p. 183~186 °C; UV-Vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (lg[ϵ /(L·mol⁻¹·cm⁻¹)]): 291 (4.45), 356 (4.23), 478 (3.47) nm; IR (KBr) ν : 3384, 3099, 2946, 2835, 1547, 1519, 1485, 1370, 1235, 1107, 1029, 775, 496 cm⁻¹; MS m/z : 781.09 [M+H]⁺. Anal. calcd for C₄₀H₃₈Fe₂NiO₈: C 58.80, H 4.69; found C 58.45, H 4.64.

Cuc₂: 产率 87.8%. m.p. 238~241 °C (lit.^[21] 243 °C); UV-Vis (CH₂Cl₂) $\lambda_{\max}$ (lg[ϵ /(L·mol⁻¹·cm⁻¹)]): 262 (4.60), 351 (4.50), 493 (3.72) nm; IR (KBr) ν : 3446, 1531, 1518, 1488, 1390, 1085, 946, 753, 492; MS m/z : 725.06. Anal. calcd for C₃₈H₃₀CuFe₂O₄: C 62.88, H 4.17; found C 62.53, H 4.05.

Nic₂·2H₂O: 产率 88.3%. m.p. 185~191 °C; UV-Vis (DMSO) $\lambda_{\max}$ (lg[ϵ /(L·mol⁻¹·cm⁻¹)]): 364 (4.30), 474 (3.63) nm; IR (KBr) ν : 3428, 3038, 2968, 2842, 1538, 1519, 1486, 1292, 1179, 944, 705, 502 cm⁻¹; MS m/z : 721.14 [M+H]⁺. Anal. calcd for C₃₈H₃₄Fe₂NiO₆: C 60.29, H 4.53; found C 59.87, H 4.49.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **1a~1c** 的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 的谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Li, P. Z.; Liu, Z. Q. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 1821.
- [2] Purecha, V. H.; Nandurkar, N. S.; Bhanage, B. M.; Nagarkar, J. M. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5252.
- [3] Zhao, H. Y.; Zhu, Y. Z.; Chen, C.; He, L.; Zheng, J. Y. *Carbon* **2012**, *50*, 4894.
- [4] Gao, J. M.; Wang, L.; Yu, H. L.; Xiao, A. G.; Ding, W. B. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2011**, *36*, 404.
- [5] Zhao, H. Y.; Guo, L.; Chen, S. F.; Bian, Z. X. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 19929.
- [6] Yu, H. J.; Wang, L.; Huo, J.; Ding, J. H.; Tan, Q. H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 1594.
- [7] Gore, G. M.; Tipare, K. R.; Bhatewara, R. G.; Prasad, U. S.; Gupta, M.; Mane, S. R. *Def. Sci. J.* **1999**, *49*, 151.
- [8] Ye, H.; Wang, W.; Zhu, X.; Chen, W.; Xie, L.; Yuan, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 827 (in Chinese). (叶宏民, 王薇, 朱晓晓, 陈伟强, 谢莉莉, 袁耀锋, 有机化学, **2013**, *33*, 827.)
- [9] Cho, B. S.; Noh, S. T. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121*, 3560.
- [10] Xiao, F. J.; Feng, F. F.; Li, L. L.; Zhang, D. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2013**, *38*, 358.
- [11] Guo, J. Y.; Zhang, J. Q.; Su, L. H.; Pang, W. Q.; Kou, K. C. *J. North-Western Polytech. Univ.* **2006**, *24*, 350 (in Chinese). (国际英, 张教强, 苏力宏, 庞维强, 寇开昌, 西北工业大学学报, **2006**, *24*, 350.)
- [12] Li, B. G.; Bian, Z. X.; Cao, L. Z. *Chin. J. Appl. Chem.* **2001**, *18*, 877 (in Chinese). (李保国, 边占喜, 曹立志, 应用化学, **2001**, *18*, 877.)
- [13] Grevels, F. W.; Kuran, A.; Ozkar, S.; Zora, M. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 122.
- [14] Singh, N. B.; Ojha, A. K. *Thermochim. Acta* **2002**, *390*, 67.
- [15] Zhao, H.; Chen, M.; Zhu, X.; Chen, S.; Bian, Z. *Res. Chem. Intermed.* **2013**, DOI: 10.1007/s11164-013-1503-7
- [16] Zhao, H. Y.; Guo, L.; Chen, S. F.; Bian, Z. X. *J. Mol. Struct.* **2013**, *1054*, 164.
- [17] Gao, Y.; Li, H.; Ke, C.; Xie, L.; Wei, B.; Yuan, Y. *Appl. Organomet. Chem.* **2011**, *25*, 407.
- [18] Vyazovkin, S.; Wight, C. A. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3386.
- [19] Liu, J.; Liu, Z.; Cheng, J.; Fang, D. *J. Solid State Chem.* **2013**, *200*, 43.
- [20] Plessis, W. C.; Vosloo, T. G.; Swarts, J. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2507.
- [21] Joubert, C. C.; van As, L.; Jakob, A.; Speck, J. M.; Lang, H.; Swarts, J. C. *Polyhedron* **2013**, *55*, 80.

(Li, L.; Fan, Y.)