二茂铁查尔酮衍生物的电化学与热性质

王 栋 朱学友 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 合成并表征了含有苯环(3a~3d)和萘环(3e~3h)的两系列二茂铁查尔酮衍生物。这些化合物具有较好的紫外可见吸收性质。循环伏安实验中代表化合物3b与3f均展示可逆的单电子氧化还原进程,且萘环取代苯环对二茂铁的氧化还原性质未产生影响。与二茂铁相比,二茂铁查尔酮衍生物难失去电子,稳定性增加。热性质研究表明,两系列化合物均在250~260℃左右开始降解,对于同一系列化合物3a~3d或3e~3h,随着烷基链的增加,熔点都出现下降趋势。当分子刚性部分以苯环为主时,随着烷基链的加长,第一次升温中发生了不稳定的多晶相转变;当分子含有萘环时,分子熔点升高,此时延长烷基链对晶相的稳定性影响不大。这些研究为此类化合物在功能材料方面的应用提供一定的理论依据。

关键词 二茂铁; 查尔酮; 电化学; 热性质

Electrochemical and Thermal Properties of Ferrocene-Containing Chalcone Derivatives

Wang, Dong Zhu, Xueyou 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 Ferrocene-containing chalcone derivatives with benzene rings (3a~3d) or naphthalene rings (3e~3h) were synthesized and characterized. These compounds exhibited good UV-vis absorption properties. The cyclic voltammogram investigations revealed that redox-active ferrocenyl groups of 3b and 3f exhibited one-electron transfer processes and naphthalene rings instead of benzene rings had little or no effect on the formal redox potential of ferrocene. As compared to the ferrocene standard, it was difficult to lost electron for ferrocene-containing chalcone derivatives indicating their high stability. Their thermal behaviors indicated that these compounds started to decompose at about 250~260℃, and the melting points decreased with lengthening terminal alkyl chains. When the rigid core of molecular were mostly benzene rings, crystal polymorphic phase transitions with lengthening terminal alkyl chains was observed in the first heating cycle; whereas the melting points increased when the rigid core of molecular contained naphthalene rings, and lengthening terminal alkyl chains had little effect on the crystal phase stability. The research is supposed to provide some theoretical basis for this kind of compound using in function materials.

Keywords ferrocene; chalcone; electrochemistry; thermal behavior

二茂铁及其衍生物由于其独特的性质,自从发现迄今一直受到化学、医药及材料科学的极大关注。二茂铁查尔酮类化合物作为重要的二茂铁衍生物之一,早期的研究主要集中于合成方法的改进及其衍生化^[1],在此过程中,含有取代苯^[2]、喹啉^[3]、噻吩^[4]等芳基的二茂铁查尔酮类化合物相继被合成。查尔酮类化合物还被作为有

机合成的中间体制备含有杂环的二茂铁衍生物如噻啉与吡啶等^[5,6]。后续的研究发现二茂铁查尔酮类化合物具有较好的抗菌及抗肿瘤性^[7,8],因此被应用于医药、农药与化妆品领域^[9]。拥有较大共轭体系的二茂铁查尔酮具有较好的紫外可见吸收,作为光敏材料展示优良的非线性光学性质^[10]。此类化合物还被用于电化学传感

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

Received December 1, 2014; revised December 26, 2014; published online January 14, 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。

及分子电子学等研究领域^[11].

上述诸多领域的应用中,很重要的一个方面是基于二茂铁衍生物可逆的氧化还原性^[12].此外,为了增强其紫外可见吸收性质,往往在二茂铁查尔酮分子中引入多个芳环,使共轭体系扩大,但是这却使分子的溶解性大大降低,因此,在引入芳环的同时引入长的柔性链可使化合物的溶解性得到有效改善.有些含有刚性中心和末端柔性链的化合物还具有优良的液晶性^[13,14].本文合成了两个系列二茂铁查尔酮衍生物(Scheme 1),通过紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)与循环伏安法(CV)研究该类化合物的光谱和电化学性质,通过热失重(TG)、示差扫描量热分析(DSC)以及热台偏光显微镜(POM)对化合物的热性质进行研究.

1 结果与讨论

1.1 合成与表征

二茂铁查尔酮衍生物 **1** 由二茂铁甲醛与 4-羟基苯乙酮通过 Claisen-Schmidt 反应得到^[15].值得一提的是,由于 4-羟基苯乙酮与化合物 **1** 极性接近,在后处理过程中,很难通过柱色谱将未反应的原料 4-羟基苯乙酮除去,但是可以通过用沸水洗涤的方法除去 4-羟基苯乙酮.室温滴加酰氯 **2** 于化合物 **1** 的吡啶溶液中得到较高产率的化合物 **3a~3h**.相反,如果加热或将化合物 **1** 滴加到酰氯 **2** 中都将使化合物 **1** 发生逆 Claisen-Schmidt 反应.化合物 **3a~3h** 的结构通过红外光谱(IR)、核磁共振光谱(NMR)与高分辨率质谱(HRMS)进行了表征.在 HRMS 中,化合物 **3** 出现了 $[M]^+$ 或 $[M+H]^+$ 峰,与计算值一致.

图式 1 化合物 **3a~3h** 的合成

Scheme 1 Synthesis of compounds **3a~3h**

表 1 浓度为 5.0×10^{-5} mol/L **3a~3h** 的 CHCl_3 溶液的 UV-Vis 光谱数据

Table 1 UV-Vis absorption data of compounds **3a~3h** in CHCl_3 at 5.0×10^{-5} mol/L

Compd.	Absorption $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ [$\log \epsilon/(\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$]			
	I band	II band	III band	IV band
3a	281 (4.66)	329 (4.44)	405 (3.58)	513 (3.64)
3b	282 (4.80)	328 (4.59)	404 (3.70)	513 (3.77)
3c	283 (4.83)	328 (4.62)	403 (3.74)	515 (3.77)
3d	282 (4.65)	330 (4.45)	401 (3.59)	514 (3.63)
3e	265 (5.25)	322 (5.08)	401 (4.09)	513 (4.03)
3f	261 (4.97)	324 (4.82)	403 (3.77)	514 (3.78)
3g	265 (4.82)	324 (4.67)	403 (3.50)	513 (3.59)
3h	267 (4.99)	327 (4.78)	405 (3.60)	514 (3.72)

在 IR 中, 1655 与 $1718 \sim 1730 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收分别归属于化合物 **3a~3h** 的酮羰基与酯羰基的伸缩振动吸收. 在 ^1H NMR 中, 在 δ 7.7 与 7.1 处的双峰归属于烯键($\text{CH}=\text{CH}$)质子, 这两个双峰具有较大的偶合常数($15.0 \sim 15.5 \text{ Hz}$), 说明化合物 **3a~3h** 的双键以反式异构体形式存在^[16].

化合物 **3a~3h** 在 CHCl_3 中浓度为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 UV-Vis 光谱数据列于表 1. 从表 1 可以看出, 延长烷基链并未改变其吸收位置. 图 1 给出了代表化合物 **3c** 与 **3g** 在 CHCl_3 中的 UV-Vis 光谱对照. 从图 1 可知, 化合物 **3c** 与 **3g** 的 UV-Vis 光谱是二茂铁与芳环的光谱叠加. 在 300 nm 以下的吸收带归属于 $\text{Fe(d)}-\pi^*$ 以及苯环 (E_2 带) 与萘环 (E_1 带) 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁. 羰基生色团由于与邻

图 1 浓度为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ **3c** 与 **3g** 的 CHCl_3 溶液的 UV-Vis 光谱

Figure 1 UV-Vis absorption spectra of compounds **3c** and **3g** taken at $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ in CHCl_3

近双键和芳环共轭, 其吸收红移至 320~330 nm 处, 可能被丙烯酰基环戊二烯以及萘环的 π - π^* 跃迁淹没. 在 513 nm 附近的吸收带归属于铁原子的 d-d 电子跃迁^[17].

1.2 电化学性质

以 0.1 mol/L 四丁基六氟磷酸铵(TBAPF₆)作为支持电解质, 二茂铁作为外标, 通过 CV 研究了代表化合物 **3b** 与 **3f** 浓度为 2.5×10^{-4} mol/L 的 CH₂Cl₂ 溶液的电化学性质, CV 曲线见图 2, 相应的数据列于表 2. 从图 2 可以看出, 化合物 **3b** 与 **3f** 均显示单电子的氧化还原进程. 相对于外标二茂铁 Fc/Fc⁺, **3b** 与 **3f** 的氧化还原电位均出现在 $E_{1/2} = 130$ mV, 说明萘环取代苯环对二茂铁的氧化还原性质未产生影响. 如表 2 所示, 在扫描速率为 50 mV·s⁻¹ 时, i_{pc}/i_{pa} 接近于 1, 并且 ΔE 值在 100 mV 左右, 说明这是一个可逆的氧化还原进程^[18]. 此外, 与二茂铁外标对比, 由于查尔酮基团的拉电子效应, 化合物 **3b** 与 **3f** 的氧化还原电位均向阳极发生了移动, 稳定性增加.

1.3 热性质

通过 TG、DSC 及 POM 对 **3a**~**3h** 的热性质进行研究. TG 实验发现两系列化合物均在 250~260 °C 左右开始降解, 说明此类化合物具有较高的热稳定性. POM 和 DSC 方法研究了化合物的相转变特征, 有关数据列于表 3, 代表化合物的 POM 照片见图 3. 含有苯环的化合物 **3a** 和 **3b** 在加热和冷却过程中只显示简单的熔解和结晶过程. 随着烷基链的加长, 化合物 **3c** 和 **3d** 在第一次升温中发生了晶体 1 (C₁)到晶体 2 (C₂)的不稳定多晶相转变. 这是由于分子刚性部分不变的前提下, 烷基链长

图 2 化合物 **3b** 与 **3f** 在含有 0.1 mol/L TBAPF₆ 的 CH₂Cl₂ 中的 CV 曲线

Figure 2 CV curves of compounds **3b** and **3f** in CH₂Cl₂ containing 0.1 mol/L TBAPF₆

度的增加使分子末端摆动增大, 削弱了分子间作用力的结果. 图 3(a)给出了化合物 **3c** 在第一次升温到 124.1 °C 的 POM 照片, 由之前的粉末变成了针状晶体, 而当从各向同性液体冷却及二次升温过程中, 化合物 **3c** 和 **3d** 都只有一个相变峰出现, 说明这两个化合物在加热过程中分子重新排列成更稳定性的晶形^[19].

将化合物 **3a**~**3d** 其中一个苯环用萘环取代后, 化合物 **3e**~**3h** 的熔点都相应增高 20~25 °C 左右, 这是由于分子刚性部分增加有利于分子的密堆积所致. 同时, 分子的刚性部分扩大后, 延长烷基链对晶体稳定性的影响似乎不那么敏感, 这从化合物 **3f**~**3h** 在加热和冷却过程中也只显示简单的熔解和结晶过程可以看出. 图 3(b)是化合物 **3g** 加热完全熔解后又冷却到 101.4 °C 析出

表 2 化合物 **3b** 与 **3f** 在 CH₂Cl₂ 溶液中的 CV 数据^a

Table 2 CV data of compounds **3b** and **3f** in CH₂Cl₂

Compd.	E_{pa}^b /mV	E_{pc}^c /mV	ΔE^d /mV	$E_{1/2}^e$ /mV	$i_{pa}/\mu A$	i_{pa}/i_{pc}
3b	179	82	97	131	9.23	0.98
3f	185	74	110	130	8.20	0.93

^a Potentials are vs. Fc/Fc⁺. ^b Anodic peak potential. ^c Cathodic peak potential. ^d $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$. ^e $E_{1/2} = 1/2(E_{pa} + E_{pc})$.

表 3 化合物 **3a**~**3h** 的相转变温度和焓值^a

Table 3 Phase transition temperatures and associated enthalpies of compounds **3a**~**3h**

Compd.	Phase transition/°C [ΔH /(kJ·mol ⁻¹)]		
	First heating	Second heating	First cooling
3a	C 137.3 (51.0) I	C 136 (44.1) I	I 93.9 (-30.1) C
3b	C 129.6 (38.8) I	C 128.8 (35.8) I	I 105.3 (-36.2) C
3c	C ₁ 79.7 (12.5) C ₂ 118.3 (27.1) I	C 113.2 (24.0) I	I 85.4 (-17.3) C
3d	C ₁ 73.3 (17.9) C ₂ 114.6 (34.7) I	C 112.4 (35.6) I	I 97.8 (-35.4) C
3e	T_g 56.1 C ₁ 144.7 (-) C ₂ 157.0 (34.1) ^b I	C ₁ 89.1 (-6.5) C ₂ 121.2 (-5.1) C ₃ 153.9 (17.6) I	I 62.1 (-25.3) C
3f	C 156.5 (47.6) I	C 155.6 (44.6) I	I 126.5 (-43.6) C
3g	C 141.2 (44.4) I	C 139.6 (34.2) I	I 100.8 (-34.3) C
3h	C 134.6 (40.5) I	C 131.8 (33.4) I	I 104.1 (-33.8) C

^a C: crystal; I: isotropic; T_g : glass transition. ^b Two peaks joint enthalpy.

图3 POM照片(20X)

Figure 3 POM images (20X)

(a) **3g** at 101.4 °C on the first cooling, (b) **3c** at 124.1 °C on the first heating, (c) **3e** at 89 °C on the first cooling, (d) **3e** at 121.1 °C on the second heating

球晶的 POM 照片. 此外, 对于同一系列化合物 **3a~3d** 或 **3e~3h**, 随着烷基链的增加, 熔点都出现下降趋势.

对于化合物 **3e**, 在第一次升温过程中, 在 5.5 °C 左右出现了玻璃化转变温度 T_g , 接着在 144.7 与 157.0 °C 出现了两个互相重叠的吸热峰, 相应的焓值为 34.1 kJ·mol⁻¹, 属于熔解过程. 当从各向同性液体第一次冷却的过程中, 仅在 62.1 °C 出现一个结晶的放热峰, 图 3(c)给出了化合物 **3e** 在 89 °C 形成球晶的 POM 照片. 有趣的是, 当二次加热时, 先在 89.1 和 121.2 °C 分别出现了两个结晶的放热峰, 然后在 153.9 °C 晶体转变成各向同性液体, 这些现象在 POM 中也观察到, 图 3(d)是化合物 **3e** 在 121.1 °C 形成的新的晶体的 POM 照片. 说明化合物 **3e** 从各向同性液体冷却过程中部分形成玻璃态, 而在进一步加热过程中, 随着分子流动性的增加, 分子重新进行了有序的堆积形成新的晶体^[20].

2 结论

合成并表征了含有苯环(**3a~3d**)和萘环(**3e~3h**)的两系列二茂铁查尔酮衍生物. 这两系列化合物均展示较好的紫外可见吸收与电化学性质. 热性质研究表明, 两系列化合物均具有较高的热稳定性, 当分子刚性部分以苯环为主时, 随着烷基链的加长, 第一次升温中发生了不稳定的多晶相转变; 当分子刚性部分扩大后, 分子熔点升高, 此时延长烷基链对晶体的稳定性影响不大. 这些研究为此类化合物在功能材料方面的应用有一定的借鉴价值.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

化合物 **1**^[15]与 **2**^[13]参照文献方法制备. NEXUS-670 傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片; Avance 500 Bruker (500 MHz)核磁共振仪, 以 TMS 为内标; Analytikjena SPECORD.50 UV-Vis 光谱仪; IonSpec 710T FTICR/MS 高分辨质谱仪(ESI 源); NETZSCH STA 409 PC/PG 型同步热分析仪(DSC/DTA-TGA); DSC 测试使用 TA Q2000 热分析仪, 氮气氛围, 加热速率 10 °C min⁻¹; 莱卡 DMLP 偏光显微镜, THMS600 冷热台, 加热冷却速率 10 °C·min⁻¹; AUTOLAB PGSTAT302 电化学分析仪, 在 298 K 下, 样品溶于干燥的 CH₂Cl₂ 溶液, 加入 0.1 mol/L 的 TBAPF₆作为支持电解质, 用三电极方法, 玻碳电极为工作电极, Pt 为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, Fc/Fc⁺作为外标, 其电势为 +0.475 V. 所用试剂均为市售分析纯试剂, 溶剂的干燥按常规方法进行.

3.2 化合物 **3a~3h** 的合成

化合物 **1** (0.1 g, 0.3 mmol)溶解在 10 mL 干燥的吡啶中, 室温滴加含有酰氯 **2** (1.5 mmol)的 10 mL 干燥吡啶溶液. 反应混合物室温搅拌 8 h. 减压蒸除溶剂, 剩余物硅胶柱层析, 用苯洗脱, 收集第一带, 用 CH₂Cl₂-MeOH 重结晶得到纯净的化合物 **3**.

化合物 **3a**: 粉红色固体, 产率 79%. m.p. 135~136 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.16 (d, $J=9.0$ Hz, 2H, phenyl-H), 8.06 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, phenyl-H), 7.77 (d, $J=15.5$ Hz, 1H, CH=CHCO), 7.34 (d, $J=9.0$

Hz, 2H, phenyl-H), 7.13 (d, $J=15.5$ Hz, 1H, CH=CHCO), 6.98 (d, $J=9.0$ Hz, 2H, phenyl-H), 4.62 (s, 2H, FcH), 4.51 (s, 2H, FcH), 4.20 (s, 5H, FcH), 4.06 (t, $J=6.7$ Hz, 2H, OCH₂), 1.85~1.81 (m, 2H, CH₂), 1.50~1.46 (m, 2H, CH₂), 1.36~1.25 (m, 8H, CH₂), 0.90 (t, $J=6.7$ Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 188.76, 164.52, 163.78, 154.33, 147.10, 136.07, 132.41, 129.96, 121.97, 121.07, 118.97, 114.40, 79.18, 71.49, 69.96, 69.388, 69.09, 68.39, 31.91, 29.57, 29.37, 29.33, 29.10, 25.99, 22.70, 14.14; IR (KBr) ν : 3010, 2922, 2852, 1730, 1656, 1602, 1269, 1164, 1027, 834, 477 cm⁻¹; HR-ESI-MS calcd for C₃₄H₃₆FeO₄ 564.1963, found 564.1955.

化合物 **3b**: 粉红色固体, 产率 64%. m.p. 128~129 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.16 (d, $J=9.0$ Hz, 2H, phenyl-H), 8.06 (d, $J=9.0$ Hz, 2H, phenyl-H), 7.78 (t, $J=15.0$ Hz, 1H, CH=CHCO), 7.34 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, phenyl-H), 7.13 (d, $J=15.0$ Hz, 1H, CH=CHCO), 6.99 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, phenyl-H), 4.62 (s, 2H, FcH), 4.50 (s, 2H, FcH), 4.20 (s, 5H, FcH), 4.05 (t, $J=6.5$ Hz, 2H, OCH₂), 1.85~1.81 (m, 2H, CH₂), 1.50~1.46 (m, 2H, CH₂), 1.37~1.25 (m, 12H, CH₂), 0.89 (t, $J=6.7$ Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 188.75, 164.51, 163.77, 154.33, 147.08, 136.07, 132.41, 129.95, 121.96, 121.07, 118.97, 114.39, 71.49, 69.88, 69.09, 68.39, 31.93, 29.70, 29.68, 29.66, 29.56, 29.37, 29.09, 25.98, 22.70, 14.13; IR (KBr) ν : 3065, 2923, 2853, 1730, 1653, 1597, 1256, 1206.29, 1164, 1012, 840 cm⁻¹; HR-ESI-MS calcd for C₃₆H₄₀FeO₄ 592.2276, found 592.2273.

化合物 **3c**: 粉红色固体, 产率 72%. m.p. 112~115 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.15 (d, $J=9.0$ Hz, 2H, phenyl-H), 8.06 (d, $J=9.0$ Hz, 2H, phenyl-H), 7.77 (d, $J=15.0$ Hz, 1H, CH=CHCO), 7.34 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, phenyl-H), 7.13 (d, $J=15.0$ Hz, 1H, CH=CHCO), 6.99 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, phenyl-H), 4.61 (s, 2H, FcH), 4.50 (s, 2H, FcH), 4.19 (s, 5H, FcH), 4.05 (t, $J=6.5$ Hz, 2H, OCH₂), 1.84~1.81 (m, 2H, CH₂), 1.56~1.46 (m, 2H, CH₂), 1.37~1.27 (m, 16H, CH₂), 0.88 (t, $J=6.7$ Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 188.75, 164.51, 163.78, 154.34, 147.10, 136.07, 132.41, 130.00, 121.96, 121.08, 119.05, 114.40, 71.56, 69.95, 69.15, 68.39, 29.71, 29.67, 29.65, 29.60, 29.57, 29.37, 29.10, 25.99, 22.71, 14.14; IR (KBr) ν : 3074, 2922, 2851, 1732, 1655, 1598, 1261, 1168, 1014, 814 cm⁻¹; HR-ESI-MS calcd for C₃₈H₄₄FeO₄ 620.2589, found 620.2578.

化合物 **3d**: 粉红色固体, 产率 75%. m.p. 110~

113 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.15 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, phenyl-H), 8.05 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, phenyl-H), 7.75 (d, $J=15.0$ Hz, 1H, CH=CHCO), 7.34 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, phenyl-H), 7.11 (d, $J=15.0$ Hz, 1H, CH=CHCO), 6.98 (d, $J=9.0$ Hz, 2H, phenyl-H), 4.67 (s, 2H, FcH), 4.56 (s, 2H, FcH), 4.25 (s, 5H, FcH), 4.05 (t, $J=6.5$ Hz, 2H, OCH₂), 1.86~1.80 (m, 2H, CH₂), 1.50~1.45 (m, 2H, CH₂), 1.37~1.26 (m, 24H, CH₂), 0.88 (t, $J=6.5$ Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 188.75, 164.51, 163.78, 154.34, 147.09, 136.08, 132.41, 129.95, 121.96, 121.08, 118.97, 114.40, 79.18, 71.49, 69.88, 69.09, 68.40, 31.94, 29.71, 29.69, 29.67, 29.60, 29.57, 29.38, 29.10, 25.99, 22.71, 14.14; IR (KBr) ν : 3095, 2920, 2851, 1718, 1656, 1597, 1259, 1167, 1025, 839 cm⁻¹; HR-ESI-MS calcd for C₄₂H₅₂FeO₄ 676.3215, found 676.3210.

化合物 **3e**: 粉红色固体, 产率 71%. m.p. 150~153 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.72 (s, 1H, naphthalenyl-H), 8.15 (d, $J=8.5$ Hz, 1H, phenyl-H), 8.09 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, phenyl-H), 7.90 (d, $J=9$ Hz, 1H, naphthalenyl-H), 7.81 (d, $J=9.0$ Hz, 1H, naphthalenyl-H), 7.78 (d, $J=15.5$ Hz, 1H, CH=CHCO), 7.40 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, naphthalenyl-H), 7.24 (d, $J=9.0$ Hz, 1H, naphthalenyl-H), 7.19 (s, 1H, naphthalenyl-H), 7.14 (d, $J=15.5$ Hz, 1H, CH=CHCO), 4.62 (s, 2H, FcH), 4.51 (s, 2H, FcH), 4.20 (s, 5H, FcH), 4.12 (t, $J=6.5$ Hz, 2H, OCH₂), 1.89~1.86 (m, 2H, CH₂), 1.55~1.50 (m, 2H, CH₂), 1.40~1.31 (m, 8H, CH₂), 0.90 (t, $J=6.5$ Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 188.76, 165.10, 159.60, 154.35, 147.16, 137.77, 136.19, 131.59, 131.04, 130.02, 127.78, 127.12, 126.08, 123.86, 121.99, 120.29, 118.94, 106.45, 79.14, 71.48, 69.86, 69.08, 68.27, 31.84, 29.38, 29.27, 29.16, 36.11, 22.69, 14.13; IR (KBr) ν : 3416, 3070, 2925, 2853, 1731, 1656, 1626, 1597, 1276, 1188, 1023, 820 cm⁻¹; HR-ESI-MS calcd for C₃₈H₃₉FeO₄ [M+H]⁺ 615.2198, found 615.2191.

化合物 **3f**: 粉红色固体, 产率 79%. m.p. 155~156 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.72 (s, 1H, naphthalenyl-H), 8.16 (d, $J=8.5$ Hz, 1H, phenyl-H), 8.09 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, phenyl-H), 7.90 (d, $J=9.0$ Hz, 1H, naphthalenyl-H), 7.82 (d, $J=9.0$ Hz, 1H, naphthalenyl-H), 7.79 (d, $J=15.5$ Hz, 1H, CH=CHCO), 7.40 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, naphthalenyl-H), 7.24 (d, $J=9.0$ Hz, 1H, naphthalenyl-H), 7.19 (s, 1H, naphthalenyl-H), 7.14 (d, $J=15.5$ Hz, 1H, CH=CHCO), 4.62 (s, 2H, FcH), 4.51 (s, 2H, FcH), 4.20 (s, 5H, FcH), 4.12 (t, $J=6.5$ Hz, 2H,

OCH₂), 1.90~1.86 (m, 2H, CH₂), 1.56~1.49 (m, 2H, CH₂), 1.40~1.28 (m, 12H, CH₂), 0.89 (t, $J=7.0$ Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 188.74, 165.08, 159.60, 154.35, 147.13, 137.77, 136.19, 131.94, 131.03, 130.00, 127.78, 127.78, 127.11, 126.07, 123.86, 121.98, 120.28, 118.95, 106.45, 71.48, 69.86, 69.08, 68.26, 31.91, 29.60, 29.58, 29.40, 29.34, 29.16, 26.10, 22.69, 14.13; IR (KBr) ν : 3072, 2918, 2851, 1729, 1654, 1625, 1596, 1277, 1187, 1028, 816 cm⁻¹; HR-ESI-MS calcd for C₄₀H₄₂FeO₄ 642.2433, found 642.2430.

化合物 **3g**: 粉红色固体, 产率 68%. m.p. 140~141 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.72 (s, 1H, naphthalenyl-H), 8.16 (d, $J=8.5$ Hz, 1H, phenyl-H), 8.09 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, phenyl-H), 7.90 (d, $J=9.0$ Hz, 1H, naphthalenyl-H), 7.82 (d, $J=9.0$ Hz, 1H, naphthalenyl-H), 7.79 (d, $J=15.5$ Hz, 1H, CH=CHCO), 7.40 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, naphthalenyl-H), 7.24 (d, $J=9.0$ Hz, 1H, naphthalenyl-H), 7.19 (s, 1H, naphthalenyl-H), 7.14 (d, $J=15.5$ Hz, 1H, CH=CHCO), 4.63 (s, 2H, FcH), 4.51 (s, 2H, FcH), 4.20 (s, 5H, FcH), 4.12 (t, $J=6.5$ Hz, 2H, OCH₂), 1.90~1.86 (m, 2H, CH₂), 1.57~1.48 (m, 2H, CH₂), 1.40~1.27 (m, 16H, CH₂), 0.88 (t, $J=6.5$ Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 188.73, 165.08, 159.59, 154.35, 147.14, 137.77, 136.19, 131.93, 13.03, 130.00, 127.78, 127.11, 126.07, 124.21, 123.85, 121.98, 120.28, 118.94, 106, 79.13, 71.47, 69.85, 69.07, 68.26, 31.93, 30.94, 29.67, 29.65, 29.61, 29.59, 29.40, 29.36, 29.15, 26.09, 22.70, 14.14; IR (KBr) ν : 3067, 2923, 2852, 1730, 1656, 1625, 1596, 1277, 1163, 1027, 818 cm⁻¹; HR-ESI-MS calcd for C₄₂H₄₇FeO₄ [M+H]⁺ 671.2824, found 671.2810.

化合物 **3h**: 紫红色固体, 产率 72%. m.p. 133~134 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 8.73 (s, 1H, naphthalenyl-H), 8.16 (d, $J=8.5$ Hz, 1H, phenyl-H), 8.09 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, phenyl-H), 7.90 (d, $J=9.0$ Hz, 1H, naphthalenyl-H), 7.82 (d, $J=9.0$ Hz, 1H, naphthalenyl-H), 7.79 (d, $J=15.5$ Hz, 1H, CH=CHCO), 7.40 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, naphthalenyl-H), 7.24 (d, $J=9.0$ Hz, 1H, naphthalenyl-H), 7.19 (s, 1H, naphthalenyl-H), 7.14 (d, $J=15.5$ Hz, 1H, CH=CHCO), 4.63 (s, 2H, FcH), 4.52 (s, 2H, FcH), 4.20 (s, 5H, FcH), 4.12 (t, $J=6.5$ Hz, 2H, OCH₂), 1.91~1.86 (m, 2H, CH₂), 1.55~1.52 (m, 2H, CH₂), 1.40~1.26 (m, 24H, CH₂), 0.88 (t, $J=6.5$ Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 88.73, 164.73, 154.56, 147.21, 147.12, 134.66, 132.32, 131.94, 131.03,

1.0.03, 130.00, 129.62, 127.11, 126.83, 126.07, 124.21, 123.86, 121.98, 121.93, 120.27, 118.90, 115.59, 106.45, 79.14, 71.51, 70.02, 69.88, 69.09, 68.26, 31.93, 29.70, 29.67, 29.59, 29.56, 29.37, 29.33, 25.93, 22.70, 14.13; IR (KBr) ν : 3073, 2922, 2852, 1731, 1655, 1626, 1594, 1276.30, 1187, 1025, 817 cm⁻¹; HR-ESI-MS calcd for C₄₆H₅₄FeO₄ 726.3372, found 726.3365.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **3a~3h** 的 ¹H NMR、¹³C NMR、HRMS 谱图, DSC 曲线, 以及代表化合物 **3d** 与 **3h** 的 TG 曲线. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Song, Q. B.; Li, X. N.; Shen, T. H.; Yang, S. D.; Qiang, G. R.; Wu, X. L.; Ma, Y. X. *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 3935.
- [2] Muller, T. J.; Conradie, J.; Erasmus, E. *Polyhedron* **2012**, *33*, 257.
- [3] Prasath, R.; Bhavana, P.; Ng, S. W.; Tiekink, E. R. T. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *726*, 62.
- [4] Prim, D.; Auffrant, A.; Plyta, Z. F.; Tranchier, J. P.; Rose-Munch, F.; Rose, E. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 124.
- [5] Ratkovic, Z.; Juranic, Z. D.; Stanojkovic, T.; Manojlovic, D.; Vukicevic, R. D.; Radulovic, N.; Joksovic, M. D. *Bioorg. Chem.* **2010**, *38*, 26.
- [6] Cardona, R. A.; Hernández, K.; Pedró, L. E.; Otañ, M. R.; Montes, I.; Guadalupe, A. R. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, F104.
- [7] Nowakowska, Z.; Kedzia, B.; Shroeder, G. *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, *43*, 707.
- [8] Fouda, M. F. R.; Abd-Elzahr, M. M.; Abdelsamaia, R. A.; Labib, A. A. *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 613.
- [9] Gadow, A.; Joubert, E.; Hansmann, C. F. *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 632.
- [10] Patil, P. S.; Dharmaprasanth, S. M.; Ramakrishna, K.; Fun, H. K. *J. Cryst. Growth* **2007**, *303*, 520.
- [11] Delavaux-Nicot, B.; Maynadie, J.; Lavabre, D.; Fery-Forgues, S. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 874.
- [12] Erasmus, E. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *378*, 95.
- [13] Yelamaggad, C. V.; Bonde, N. L.; Achalkumar, A. S.; Rao, D. S. S.; Prasad, S. K.; Prajapati, A. K. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2463.
- [14] Nam, S. W.; Kang, S. H.; Chang, J. Y. *Macromol. Res.* **2007**, *15*, 74.
- [15] Zsoldos-Mády, V.; Csámpai, A.; Szabó, R.; Mészáros-Alapi, E.; Pásztor, J.; Hudecz, F.; Sohár, P. *ChemMedChem* **2006**, *1*, 1119.
- [16] Zhao, H.; Chen, M.; Zhu, X.; Chen, S.; Bian, Z. *Res. Chem. Intermed.* **2013**, DOI 10.1007/s11164-013-1503-7.
- [17] 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.)
- [18] Zhao, H. Y.; Guo, L.; Chen, S. F.; Bian, Z. X. *J. Mol. Struct.* **2013**, *1054*, 164.
- [19] Kadkin, O. N.; Kim, E. H.; Kim, S. Y.; Choi, M. G. *Polyhedron* **2009**, *28*, 1301.
- [20] Majumdar, K. C.; Chakravorty, S.; Pal, N.; Sinha, R. K. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 7998.

(Li, L.; Lu, Z.)