单取代与 1,1'-双取代 1,2,3-三唑基二茂铁衍生物的光谱、
电化学与热性质

钱超 綽洛鹏 赵海英* 边占喜

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

摘要 合成并表征了一系列单取代及 1,1'-双取代 1,2,3-三唑基二茂铁衍生物. 与单取代二茂铁衍生物相比, 1,1'-双取代二茂铁衍生物具有较大的摩尔吸光系数. 荧光光谱中, 烷氧链的增加和氯原子的引入均使化合物的荧光强度减弱, 量子产率降低. 循环伏安实验中, 代表化合物展示准可逆的单电子氧化还原进程, 并且 1,1'-双取代三唑基二茂铁衍生物的半波氧化还原电位较单取代化合物向阳极移动 150 mV 左右, 表明前者难于发生失电子氧化反应. 热性质研究表明, 这些化合物的降解温度在 285~305 °C 之间. 含有单烷氧链的单取代二茂铁衍生物熔点较高, 在加热过程中未熔解而是直接发生了降解反应; 含有多烷氧链的化合物熔点降低, 在加热和冷却过程中有的发生了单晶相的熔解和凝固过程, 有的发生了多晶相到液相的转变.

关键词 二茂铁; 三唑; 光谱; 电化学; 热性质

Spectroscopic, Electrochemistry and Thermal Properties of Mono- and 1,1'-Disubstituted 1,2,3-Triazolylferrocene Derivatives

Qian, Chao Chu, Luopeng Zhao, Haiying* Bian, Zhanxi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Inner Mongolia Key Laboratory of Fine Organic Synthesis, Hohhot 010021)

Abstract A series of mono- and 1,1'-disubstituted 1,2,3-triazolylferrocene derivatives have been synthesized and characterized. In UV-Vis spectroscopy, 1,1'-disubstituted compounds have the larger molar absorption coefficient than those of mono-substituted compounds. The fluorescence intensity weakened with increasing the number of alkoxy chain and further weakened after introduction of the highly electronegative chlorine atom. All new compounds showed quasireversible redox process. The potentials for 1,1'-disubstituted 1,2,3-triazolylferrocene derivatives anodically shifted about 150 mV compared with those of monosubstituted compounds, indicating harder oxidation by loss of an electron for the former. These compounds started to decompose at about 285~305 °C. The 1,2,3-triazolylferrocene derivative with one terminal alkoxy chain had high melting point, and suffered from degradation reaction before changing into isotropic liquid, and those with multiterminal alkoxy chains showed either simple melting and freezing process or crystal polymorphic phase to isotropic liquid phase transitions in the heating and cooling cycles.

Keywords ferrocene; triazole; spectrum; electrochemistry; thermal behavior

二茂铁由于具有卓越的光学、电化学、磁性及立体结构等特性, 一直受到化学、医药及材料科学的极大关注, 具有各种功能的二茂铁衍生物大量涌现. 二茂铁衍生物从结构上主要分为单取代、1,1'-、1,2-和 1,3-双取代^[1-3]; 从衍生方法上主要通过二茂铁羰基化合物、二茂铁醚类、二茂铁烃类(脂肪烃与芳香烃)、二茂铁胺以

及杂环类等进行衍生化. 其中, 五元杂环化合物 1,2,3-三唑由于具有芳香性, 较高的极性及化学稳定性, 近年来广泛用于构筑二茂铁二元及多元功能分子. 其有效的合成方法是基于 Sharpless 及其合作者^[4]于 2001 年发现的一价铜催化的有机叠氮与端炔的“Click”反应, 该反应的特点是可以方便高效地构筑模块化的功能分子, 这

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

Received March 29, 2017; revised April 27, 2017; published online May 17, 2017.

Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 21562032), the Research Program of Science and Technology at Universities of Inner Mongolia (No. NJZZ001) and the Natural Science Foundation of Inner Mongolia (Nos. 2013MS0207).

国家自然科学基金(No. 21562032)、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(No. 2013MS0207)资助项目.

些含有二茂铁三唑环的功能分子被成功地用于主客体化学^[5]、催化^[6]、生物药物研究^[7,8]、阴阳离子检测^[9~12]、液晶材料等^[13~16]方面的研究,充分体现了二茂铁衍生物优良的电化学与稳定性等性质。但是 1,2,3-三唑环连接的功能分子普遍存在的弊端是溶解性差。有些功能分子为了增强其光谱吸收范围,往往在分子中引入多个芳环以扩大共轭体系,但是这样会使分子的溶解性进一步降低,同时熔点增高,限制了其有效应用。一个可行的方法是在这些功能分子中引入长的脂溶性或水溶性柔性链以改善其溶解性,降低熔点。溶解度提高可以使材料在器件表面更好地成膜,从而大大提升材料的性能。本文合成了一系列单取代及 1,1'-双取代 1,2,3-三唑基二茂铁衍生物,合成路线见 Scheme 1。通过紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、荧光光谱与循环伏安法(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)、变温 X 射线粉末衍射(XRD)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 紫外-可见吸收和荧光光谱

代表化合物 1~4 的 UV-vis 光谱和荧光光谱见图 1。从图 1 可以看出,化合物 2c 由于含有萘环出现了两个吸收带,中心位置分别在 250 和 285 nm,而其它化合物仅在 245~500 nm 之间出现一个吸收带。这些吸收归属于 Fe(d)- π^* 和芳基的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁,可能与羰基的吸收重叠。单取代 3c 与 1,1'-双取代 4d 的最大吸收都出现在 295 nm,但是双取代化合物的吸收具有更大的摩尔吸光系

数。此外,由于化合物 3c 和 4d 都含有三个烷氧助色团,此吸收带相对于化合物 1 发生了 5 nm 的红移。相反,化合物 4c 中由于引入了电负性较大的氯原子,紫外吸收发生了 9 nm 的蓝移。

荧光光谱见图 1 插图,激发波长为 253 nm。从图中看出,这些化合物的荧光光谱均出现在 250~450 nm 之间,而化合物 1 的荧光最强,量子产率 $\Phi_f=0.0236$ 。随着烷氧链的增加,化合物 3c 和 4d 的荧光强度减弱,这是由于烷氧基处于羰基的邻对位时属于给电子基,而在间位却属于拉电子基。由于存在重原子效应,含有氯原子的化合物荧光强度进一步减弱(2c: $\Phi_f=0.0084$, 4c: $\Phi_f=0.0062$)。

1.2 溶解性

合成的 1,2,3-三唑基二茂铁衍生物在甲苯、二氯甲烷、氯仿和四氢呋喃中溶解性较好,在 *N,N*-二甲基甲酰胺和乙酸乙酯中溶解性差,在二甲亚砜、甲醇、乙腈、和石油醚中几乎不溶。为了估算此类化合物的溶解度^[17],首先测试了化合物 3b 在不同浓度二氯甲烷稀溶液中的紫外可见吸收光谱,结果见图 2。取 295 nm 处的吸光度对浓度作图,两者呈现非常好的线性关系($R=0.99987$)。将其进行线性拟合($y=0.03389x-0.0090$)可求出直线的斜率。将其饱和溶液稀释至适当浓度,测试其紫外可见吸收光谱,取 295 nm 处的吸光度,根据 Lambert-Beer 定律,将上述稀溶液拟合得到的斜率代入,可求得饱和溶液的浓度,据此估算出 3b 在二氯甲烷中的溶解度为 $256.3 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。用同样的测试方法计算出其它化合物在二氯甲烷中的溶解度: 1: $17.2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,

图式 1 化合物 1~4 的合成
Scheme 1 Synthesis of compounds 1~4

图1 化合物1~4在CH₂Cl₂中的UV-vis光谱与荧光光谱(插图, λ_{ex} =253 nm)

Figure 1 UV-vis absorption and fluorescence (insert, λ_{ex} =253 nm) spectra of selective compounds 1~4 in CH₂Cl₂

2c: 24.8 mg·mL⁻¹, **4c**: 105.4 mg·mL⁻¹, **4d**: 146.5 mg·mL⁻¹. 可见, 含有一个长链的单取代 1,2,3-三唑基二茂铁衍生物在二氯甲烷中溶解度相对较小, 将烷基链增加到三个后, 溶解度大幅度提升, 另外, 1,1'-双取代 **4** 系列化合物的溶解度比单取代 **3** 系列的低。

图2 化合物**3b**在不同浓度CH₂Cl₂溶液的UV-Vis光谱
Figure 2 Absorption spectra of **3b** in different concentrations CH₂Cl₂

Inset: the plots of absorbency at 295 nm versus concentration. The straight lines are linear least-square fit to the data

1.3 电化学性质

代表化合物的循环伏安(CV)曲线见图3, 氧化还原电势数据列于表1。从图3与表1可知, 在这些化合物中, 氧化还原活性的二茂铁基均发生了一个电子的转移进程。由于三唑环的拉电子效应, 半波氧化还原电位 $E_{1/2}$ 相对于二茂铁外标 Fc/Fc^+ 向阳极发生了移动, 出现在 195~351 mV 之间。相对于单取代化合物 **3c**, 1,1'-双取代的 **4c** 和 **4d** 的电势发生正向移动(约 150 mV), 这是由于两个三唑环的拉电子效应使得二茂铁单元更不容

易发生失电子的氧化反应。此外, 含有氯原子 **4c** 的电势比不含氯原子 **4d** 的低, 当比较化合物 **2c** 和 **1** 时观察到相同的现象。如表1所示, 当扫描速率为 50 mV·s⁻¹ 时, ΔE 值在 82~104 mV 左右, 接近二茂铁可逆的氧化还原电势值, 但是 $i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}}$ 偏离 1, 说明这是一个准可逆的氧化还原进程^[18]。

图3 化合物1~4在CH₂Cl₂溶液中的CV曲线
Figure 3 CV curves of compounds 1~4 in CH₂Cl₂

表1 化合物1~4在CH₂Cl₂溶液中的氧化还原电势(vs Fc/Fc^+)

Table 1 Electrochemical redox potentials (vs Fc/Fc^+) of compounds 1~4 in CH₂Cl₂

Compd.	$E_{\text{pa}}^a/\text{mV}$	$E_{\text{pc}}^b/\text{mV}$	$\Delta E^c/\text{mV}$	$E_{1/2}^d/\text{mV}$	$i_{\text{pa}}^e/\mu\text{A}$	$i_{\text{pc}}^f/\mu\text{A}$
1	254	154	100	204	8.16	1.24
2c	239	135	104	187	9.73	1.15
3c	243	148	95	195	5.39	1.25
4c	381	299	82	340	5.90	1.65
4d	393	310	83	351	6.19	2.12

^a Anodic peak potential; ^b Cathodic peak potential; ^c $\Delta E = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$; ^d $E_{1/2} = 1/2(E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})$; ^e anodic peak current; ^f i_{pc} , cathodic peak current.

1.4 热性质

为了研究此系列化合物的热稳定性, 在 N₂ 气氛下, 通过同步 TG-DSC 仪测试了代表化合物 **2c**, **3a** 和 **4a** 热失重, 可以看出这些化合物的降解温度在 285~305 °C 之间, 说明此类化合物的热稳定性较高。

通过 DSC 和 POM 实验研究了此系列化合物的热性质。热行为数据列于表2, 典型的 DSC 曲线和 POM 图像见图4和图5。在加热的开始阶段, 从 DSC 曲线观察到化合物 **1** 经历了从一种晶体(C1)到另一种晶体(C2)的相转变, 继续加热后, 化合物 **1** 既没有出现其它相也没有熔解, 而是直接降解, 这在 POM 图像中也观察到。萘环替换苯环后, 在含有 12 个碳原子长链化合物 **2a** 中出现了相似的现象, 即使把烷基链延长到 14 或 16 个碳原子(化合物 **2b** 和 **2c**), 也没有观察到熔解现象。我们推测

表2 化合物1~4的相转变温度和焓变^a

Table 2 Phase transition temperatures and associated enthalpies of compounds 1~4

Compd.	Phase transition ^a /°C [ΔH /(kJ·mol ⁻¹)]		
	First heating	Second heating	First cooling
1	C ₁ 161.5 (7.1) C ₂ 180.9 (2.3)	—	—
2a	C ₁ 79.3 (2.4) C ₂ 172.9 (−2.4) C ₃ 202.1 (−3.0)	—	—
2b	C ₁ 74.87 (2.3) C ₂ 165.5 (−2.3)	C ₁ 46.1 (4.2)	38.8 (5.0) C ₁
2c	C ₁ 71.4 (2.9) C ₂ 163.3 (−3.5)	C ₁ 66.5 (12.7)	60.7 (12.5) C ₁
3a	C ₁ 113.8 (37.9) C ₂ 155.1 (62.5) I	C ₁ 114.7 (−13.8) C ₂ 154.8 (60.7) I	I 90.7 (−26.5) C
3b	C ₁ 40.4 (12.8) C ₂ 113.7 (34.8) C ₃ 117.6 (−18.2) C ₄ 136.1 (28.4) I	C ₁ 112.1 (8.4) C ₂ 116.8 (−14.5) C ₃ 135.5 (19.8) I	I 82.6 (−21.1) C
3c	C ₁ 54.8 (37.8) C ₂ 103.4 (−2.8) C ₃ 136.5 (39.6) I	C ₁ 115.4 (12.1) C ₂ 120.3 (22.6) C ₃ 137.3 (29.8) I	I 84.7 (−22.2) C ₁
4a	C 171.7 (55.6) I	C 171.2 (40.3) I	I 148.6 (−33.2) C
4b	C 169.9 (43.6) I	C 168.4 (36.3) I	I 145.9 (−32.4) C ₁
4c	C ₁ 64.4 (50.4) C ₂ 122.5 (7.9) C ₃ 170.4 (68.4) I	C ₁ 29.5 (20.3) C ₂ 168.9 (46.2) I	I 147.5 (−39.7) C ₂ 18.7 (−23.5) C ₁
4d	C ₁ 60.1 (36.5) C ₂ 181.4 (32.7) I	C ₁ 16.4 (26.3) C ₂ 185.5 (29.2) I	I 167.4 (−29.6) C ₂ 9.7 (−33.2) C ₁

^a C: crystal, I: isotropic.

可能含有一个烷氧链的单取代二茂铁衍生物熔点较高, 在转变成各向同性液体之前就降解了。

图4 化合物3b和4d的DSC曲线

Figure 4 DSC traces of 3b and 4d

h1: the first heating, h2: the second heating, c1: the first cooling

为了获得低熔点的化合物, 我们制备了含有三个烷氧链的化合物 3a~3c. 在加热过程中, 化合物 3a 发生晶体(C1)到晶体(C2)的相转变, DSC 曲线中在 155 °C 出现了一个较大焓值(62.5 kJ·mol⁻¹)的吸热峰, 此温度对应于化合物的熔点. 在 POM 实验中也观察到化合物 3a 发生了从晶体到各向同性液体的相转变. 在冷却过程中, 化合物 3a 只在 90 °C 出现了一个凝固的放热峰. 将烷基链延长到 12 和 14 个碳的长链时, 化合物 3b 和 3c 的熔点降低到 136 °C 左右. 此外, 在加热过程中除了发生多晶相转变外, 3b 和 3c 分别在 117 和 103 °C 附近出现凝固的放热峰, 表明有晶体析出, 这种现象在 POM 中也得到证实. 图 5a 是化合物 3b 在二次加热至 126 °C 析出晶体的图像, 说明化合物 3b 在进一步加热过程中,

图5 (a)化合物3b第二次升温至126 °C和(b)化合物4d第一次降温至177 °C的POM图像(20×)

Figure 5 Polarizing optical microscopy images (20×) of (a) 3b at 146 °C during the second heating period, and (b) 4d at 177 °C during the first cooling period

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^[19].

化合物 4a~4d 的 DSC 数据见表 2. 与 4d 相比, 含有氯原子的化合物 4a~4c 熔点较低, 可能由于在分子刚性部分的侧面引入取代基降低了分子的对称性, 致使分子 4a~4c 相对于 4d 而言不能更加有序地排列, 因此

熔点降低。4a 和 4b 在加热和冷却过程中只观察到单一的熔解和凝固过程, 在加热过程中, 170 °C 附近出现的吸热峰归因于化合物的熔解, 此温度对应的是化合物的熔点, 延长烷基链后熔点变化不大。对于化合物 4c 和 4d, 在加热和冷却过程中, 观察到晶体 C1 到晶体 C2 以及晶体 C2 到各向同性液体的相转变。化合物 4d 在一次冷却过程中, 由于出现了新的晶相, 在 POM 观察到了双折射现象(图 5b), 这种现象在 XRD 实验中进一步被证实。如图 6 所示, 在加热过程中, 化合物 4d 在 $2\theta=21.02^\circ$ 附近的宽峰渐渐减弱, 同时, 在 $2\theta=15.79^\circ$ 出现了一个新的峰(见图 6 中 165 °C 的曲线), 晶面间距 d-spacing 值为 5.61 Å, 对应于分子侧向距离^[20]。

图 6 化合物 4d 的变温 XRD 曲线

Figure 6 XRD patterns of compound 4d at variable temperatures

2 结论

合成并表征了一系列单取代及 1,1'-双取代 1,2,3-三唑基二茂铁衍生物。这些化合物具有较好的吸收与荧光性质。从循环伏安实验中观察到, 此系列化合物展示准可逆的氧化还原进程。与单取代 1,2,3-三唑基二茂铁衍生物相比, 双取代化合物难于发生失电子的氧化反应。这些化合物具有较高的热稳定性, 在某些常用溶剂中溶解性较好。含有单烷基链的化合物在加热过程中未熔解, 而是直接发生了降解反应; 含有多烷基链的化合物, 在加热和冷却过程中有的发生了单晶相的熔解和凝固过程, 有的发生了多晶相到液相的转变。这些研究为设计合成具有特定功能的 1,2,3-三唑基二茂铁衍生物提供一定的理论依据。

3 实验部分

3.1 仪器与材料

单取代与 1,1'-双取代叠氮基二茂铁^[21]以及芳基酰氯^[15]参照文献方法合成。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。

Bruker-ALPHA 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; 岛津 UV2600 UV-vis 光谱仪; IonSpec 7.0T FTICR/MS 高分辨质谱仪; 日立 F-4600 荧光光谱仪, 荧光量子产率以苯作为参比($\Phi_F=0.205$, 乙醇溶液)^[22], 通过比较的方法计算得到; AUTOLAB PGSTAT302 电化学分析仪, 在 298 K 下, 样品溶于干燥的 CH_2Cl_2 溶液, 加入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 四丁基六氟磷酸铵(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, 扫描速率 100 mV/s ; NETZSCH STA 409 PC/PG 同步 TG-DSC 仪, N_2 气氛; TA Q2000 DSC 仪, N_2 气氛, 加热速度 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; D8 discover 变温 XRD 仪。Leica DM4500P 偏光显微镜, LTS420 热台。

3.2 实验方法

3.2.1 化合物 5 的合成

二茂铁基叠氮(0.5 g, 2.2 mmol)与四硝基苯乙炔(0.32 g, 2.2 mmol)溶解在 33 mL THF 中, 室温分别滴加溶于 14 mL 水的 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.55 g, 2.2 mmol)溶液和 9 mL 水的抗坏血酸钠(0.88 g, 4.4 mmol)溶液。反应混合物室温搅拌 12 h, 加入 10 mL $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 搅拌, 用 CH_2Cl_2 萃取。有机相用盐水洗, 水洗, 无水 MgSO_4 干燥。减压蒸出溶剂, 硅胶柱层析, CH_2Cl_2 洗脱。收集第二带, CH_2Cl_2 /石油醚重结晶得到 0.7 g 化合物 5, 产率 85%。m.p. $210\sim 212 \text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.33 (d, $J=9.0 \text{ Hz}$, 2H, ArH), 8.11 (s, 1H, triazole-H), 8.07 (d, $J=9.0 \text{ Hz}$, 2H, ArH), 4.91 (s, 2H, Fc-H), 4.34 (s, 2H, Fc-H), 4.26 (s, 5H, FcH); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 147.38, 145.49, 136.60, 126.19, 124.39, 120.42, 93.37, 70.33, 67.02, 62.23。

3.2.2 化合物 7 的合成

4-乙炔基苯胺(0.1 g, 0.85 mmol)、4-二甲基氨基吡啶(0.01 g, 0.082 mmol)与 0.5 mL Et_3N 溶解在 10 mL 干燥的 CH_2Cl_2 中, 搅拌下 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 加入溶有 3,4,5-三烷氧基苯甲酰氯(0.85 mmol)和 0.5 mL Et_3N 的 10 mL 干燥的 CH_2Cl_2 溶液。反应混合物室温搅拌 12 h。TLC 监测反应进程。反应完毕, 水洗, 无水 MgSO_4 干燥。减压蒸出溶剂, 硅胶柱层析, CH_2Cl_2 /石油醚($V:V=1:1$)洗脱。收集第一带, CH_2Cl_2 /石油醚重结晶得到化合物 7。

2-氯-3,4,5-三(十烷氧基)-*N*-(4-乙炔基)苯甲酰胺(7a): 白色固体, 产率 42%。m.p. $68\sim 69 \text{ }^\circ\text{C}$; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.76 (s, 1H, NH), 7.61 (d, $J=8.5 \text{ Hz}$, 2H, ArH), 7.50 (d, $J=8.5 \text{ Hz}$, 2H, ArH), 7.02 (s, 2H, ArH), 4.03~4.00 (m, 6H, OCH_2), 3.07 (s, 1H, CH), 1.84~1.72 (m, 6H, CH_2), 1.48~1.44 (m, 6H, CH_2), 1.35~1.25 (m, 60H, CH_2), 0.88 (t, $J=7.0 \text{ Hz}$, 9H, CH_3);

HRMS (MALDI⁺) calcd for C₅₇H₉₆NO₄ [M + H]⁺ 858.7339, found 858.7342.

2-氯-3,4,5-三(十二烷氧基)-*N*-(4-乙炔苯基)苯甲酰胺(**7b**): 白色固体, 产率 45%. m.p. 64 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.18 (s, 1H, NH), 7.61 (d, *J*=8.5 Hz, 2H, ArH), 7.49 (d, *J*=8.5 Hz, 2H, ArH), 7.16 (s, 1H, ArH), 4.05~3.98 (m, 6H, OCH₂), 3.07 (s, 1H, CH), 1.85~1.72 (m, 6H, CH₂), 1.52~1.43 (m, 6H, CH₂), 1.25~1.35 (m, 36H, CH₂), 0.88 (t, *J*=7.0 Hz, 9H, CH₃); HRMS (MALDI⁺) calcd for C₄₅H₇₁ClNO₄ [M + H]⁺ 724.5072, found 724.5080.

2-氯-3,4,5-三(十四烷氧基)-*N*-(4-乙炔苯基)苯甲酰胺(**7c**): 白色固体, 产率 40%. m.p. 65~66 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.20 (s, 1H, NH), 7.62 (d, *J*=8.5 Hz, 2H, ArH), 7.50 (d, *J*=8.5 Hz, 2H, ArH), 7.15 (s, 1H, ArH), 4.05~3.97 (m, 6H, OCH₂), 3.06 (s, 1H, CH), 1.83~1.74 (m, 6H, CH₂), 1.50~1.42 (m, 6H, CH₂), 1.35~1.26 (m, 48H, CH₂), 0.89 (t, *J*=7.0 Hz, 9H, CH₃); HRMS (MALDI⁺) calcd for C₅₁H₈₃ClNO₄ [M + H]⁺ 808.6011, found 808.6007.

3,4,5-三(十四烷氧基)-*N*-(4-乙炔苯基)苯甲酰胺(**7d**): 白色固体, 产率 50%. m.p. 67~68 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 8.14 (s, 1H, NH), 7.61 (d, *J*=8.5 Hz, 2H, ArH), 7.48 (d, *J*=8.5 Hz, 2H, ArH), 7.17 (s, 1H, ArH), 4.06~3.99 (m, 6H, OCH₂), 3.06 (s, 1H, CH), 1.84~1.74 (m, 6H, CH₂), 1.55~1.43 (m, 6H, CH₂), 1.35~1.26 (m, 60H, CH₂), 0.89 (t, *J*=7.0 Hz, 9H, CH₃). HRMS (MALDI⁺) calcd for C₅₇H₉₃ClNO₄ [M + H]⁺ 892.6950, found 892.6946.

3.2.3 化合物 1~3 的合成

化合物 **5** 溶解在 CH₂Cl₂/甲醇(30 mL, *V*:*V*=1:1) 中, 加入 5% Pd/C (100 mg), 然后分三次加入 NaBH₄ (60 mg, 1.5 mmol). 反应混合物室温搅拌 30 min. 过滤, 用 CH₂Cl₂ 洗滤饼, 有机相用无水 MgSO₄ 干燥. 减压蒸出溶剂, 得到黄色的 0.085 g 粗产物 **6**, 未进行纯化, 直接进入下一步反应.

粗产物 **6** (约 0.085 g) 溶于 10 mL 干燥的 CH₂Cl₂ 中, 0 °C 滴加芳基酰氯(0.3 mmol)的 10 mL CH₂Cl₂ 溶液, 室温搅拌 12 h, 反应完毕, 减压蒸出溶剂, 硅胶柱层析, CH₂Cl₂/EtOAc (*V*:*V*=10:1) 洗脱, 收集第二带, CH₂Cl₂/石油醚重结晶得到化合物 1~3.

4-(十二烷氧基)-*N*-[4-(1-二茂铁基-1*H*-1,2,3-三唑-4-基)苯基]苯甲酰胺(**1**): 产率 43%. UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} [lg ε/(L·mol⁻¹·cm⁻¹)] : 290 (4.47) nm. ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 7.96 (s, 1H, NH), 7.89 (d, *J*=8.5 Hz, 2H,

PhH), 7.86 (d, *J*=8.5 Hz, 2H, PhH), 7.82 (s, 1H, triazole-H), 7.75 (d, *J*=8.5 Hz, 2H, PhH), 6.98 (d, *J*=8.5 Hz, 2H, PhH), 4.90 (s, 2H, FcH), 4.30 (s, 2H, FcH), 4.25 (s, 5H, FcH), 4.03 (t, *J*=6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.84~1.79 (m, 2H, CH₂), 1.50~1.44 (m, 2H, CH₂), 1.38~1.27 (m, 16H, CH₂), 0.89 (t, 3H, *J*=6.5 Hz, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ: 164.18, 152.05, 145.05, 138.31, 128.88, 126.50, 121.88, 120.93, 120.26, 115.56, 114.54, 100.18, 96.26, 70.87, 70.23, 68.32, 66.73, 62.11, 31.77, 29.57, 26.20, 22.70, 13.88; IR (KBr) ν: 3104, 2922, 2852, 1651, 1608, 1526, 1256, 1110, 1038, 840, 508 cm⁻¹; HRMS (MALDI⁺) calcd for C₃₇H₄₅FeN₄O₂ [M + H]⁺ 633.2892, found 633.2886.

5-氯-6-(十二烷氧基)-*N*-[4-(1-二茂铁基-1*H*-1,2,3-三唑-4-基)苯基]-2-萘甲酰胺(**2a**): 产率 48%. ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 8.36 (s, 1H, NH), 8.28 (d, *J*=8.5 Hz, 1H, naphthalene-H), 8.17 (s, 1H, naphthalene-H), 7.99 (d, *J*=8.0 Hz, 1H, naphthalene-H), 7.98 (s, 1H, triazole-H), 7.90 (d, *J*=8.5 Hz, 2H, PhH), 7.84 (d, *J*=8.5 Hz, 1H, naphthalene-H), 7.80 (d, *J*=8.5 Hz, 2H, PhH), 7.34 (d, *J*=8.5 Hz, 1H, naphthalene-H), 4.90 (s, 2H, FcH), 4.30 (s, 2H, FcH), 4.25 (s, 5H, FcH), 4.20 (t, *J*=6.5 Hz, 2H, OCH₂), 1.92~1.87 (m, 2H, CH₂), 1.56~1.51 (m, 2H, CH₂), 1.39~1.27 (m, 16H, CH₂), 0.88 (t, *J*=7.5 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ: 162.99, 152.73, 147.97, 141.49, 137.90, 128.49, 126.91, 124.74, 117.11, 115.80, 106.91, 89.84, 70.45, 69.93, 66.95, 62.34, 31.93, 29.49, 25.97, 22.71, 14.15; IR (KBr) ν: 3107, 2923, 2852, 1656, 1594, 1521, 1251, 1060, 1040, 817, 505 cm⁻¹; HRMS (MALDI⁺) calcd for C₄₁H₄₆ClFeN₄O₂ [M + H]⁺ 717.2659, found 717.2658.

5-氯-6-(十四烷氧基)-*N*-[4-(1-二茂铁基-1*H*-1,2,3-三唑-4-基)苯基]-2-萘甲酰胺(**2b**): 产率 44%. ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 8.36 (s, 1H, NH), 8.28 (d, *J*=8.5 Hz, 1H, naphthalene-H), 8.16 (s, 1H, naphthalene-H), 7.99 (d, *J*=9.0 Hz, 1H, naphthalene-H), 7.98 (s, 1H, triazole-H), 7.90 (d, *J*=8.0 Hz, 2H, PhH), 7.83 (d, *J*=9.0 Hz, 1H, naphthalene-H), 7.80 (d, *J*=8.0 Hz, 2H, PhH), 7.34 (d, *J*=8.5 Hz, 1H, naphthalene-H), 4.90 (s, 2H, FcH), 4.30 (s, 2H, FcH), 4.25 (s, 5H, FcH), 4.20 (t, *J*=7.0 Hz, 2H, OCH₂), 1.92~1.87 (m, 2H, CH₂), 1.57~1.51 (m, 2H, CH₂), 1.39~1.26 (m, 20H, CH₂), 0.88 (t, *J*=7.5 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ: 165.27, 153.84, 147.38, 137.84, 133.53, 129.84, 128.94, 127.06, 126.61, 124.46, 120.62, 119.04, 117.53, 116.00, 101.21, 93.80, 73.83,

70.29, 66.77, 62.20, 31.94, 29.70, 29.61, 29.37, 25.97, 22.70, 14.12; IR (KBr) ν : 3111, 2923, 2849, 1655, 1595, 1522, 1251, 1060, 1040, 816, 505 cm^{-1} ; HRMS (MALDI⁺) calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{50}\text{ClFeN}_4\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 745.2972, found 745.2968.

5-氯-6-(十六烷氧基)-*N*-[4-(1-二茂铁基-1*H*-1,2,3-三唑-4-基)苯基]-2-萘甲酰胺(**2c**): 产率 44%; UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} [$\lg \epsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$]: 251 (4.48), 283 (4.40) nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.37 (s, 1H, NH), 8.29 (d, $J=9.0$ Hz, 1H, naphthalene-H), 8.09 (s, 1H, naphthalene-H), 8.00 (d, $J=9.0$ Hz, 1H, naphthalene-H), 7.98 (s, 1H, triazole-H), 7.91 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, PhH), 7.86 (d, $J=8.5$ Hz, 1H, naphthalene-H), 7.81 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, PhH), 7.35 (d, $J=9.0$ Hz, 1H, naphthalene-H), 4.90 (s, 2H, FcH), 4.30 (s, 2H, FcH), 4.25 (s, 5H, FcH), 4.21 (t, $J=6.5$ Hz, 2H, OCH_2), 1.93~1.87 (m, 2H, CH_2), 1.57~1.51 (m, 2H, CH_2), 1.39~1.26 (m, 24H, CH_2), 0.88 (t, $J=6.5$ Hz, 3H, CH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 165.45, 156.22, 147.34, 139.89, 133.62, 131.25, 129.13, 128.24, 126.06, 124.46, 117.49, 115.95, 99.92, 93.89, 70.29, 66.77, 62.02, 31.95, 29.70, 25.61, 25.97, 22.71, 14.12; IR (KBr) ν : 3114, 2923, 2852, 1656, 1596, 1523, 1252, 1060, 1039, 816, 505 cm^{-1} ; HRMS (MALDI⁺) calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{54}\text{ClFeN}_4\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 773.3285, found 773.3285.

3,4,5-三(十烷氧基)-*N*-[4-(1-二茂铁基-1*H*-1,2,3-三唑-4-基)苯基]苯甲酰胺(**3a**): 产率 47%. m.p. 154~155 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.97 (s, 1H, NH), 7.91~7.88 (m, 2H, PhH), 7.80 (s, 1H, triazole-H), 7.74 (d, $J=9.0$ Hz, 2H, PhH), 7.07 (s, 2H, PhH), 4.89 (s, 2H, FcH), 4.30 (s, 2H, FcH), 4.25 (s, 5H, FcH), 4.06~4.01 (m, 6H, OCH_2), 1.86~1.73 (m, 6H, CH_2), 1.52~1.44 (m, 6H, CH_2), 1.36~1.28 (m, 36H, CH_2), 0.88 (t, $J=7.0$ Hz, 9H, CH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 165.63, 153.29, 147.23, 141.63, 138.03, 129.76, 126.50, 120.34, 118.70, 105.82, 93.76, 73.59, 70.23, 69.49, 66.74, 62.10, 31.93, 30.34, 29.69, 26.09, 22.70, 14.13; IR (KBr) ν : 3090, 2922, 2853, 1642, 1580, 1526, 1224, 1110, 1042, 846, 512 cm^{-1} ; HRMS (MALDI⁺) calcd for $\text{C}_{55}\text{H}_{81}\text{FeN}_4\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 917.5607, found 917.5605.

3,4,5-三(十二烷氧基)-*N*-[4-(1-二茂铁基-1*H*-1,2,3-三唑-4-基)苯基]苯甲酰胺(**3b**): 产率 51%. m.p. 135~136 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.97 (s, 1H, NH), 7.88 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, PhH), 7.84 (s, 1H, triazole-H), 7.74 (d, $J=8.0$ Hz, 2H, PhH), 7.07 (s, 2H, PhH), 4.89 (s, 2H, FcH), 4.29 (s, 2H, FcH), 4.25 (s, 5H, FcH), 4.03~4.01

(m, 6H, OCH_2), 1.84~1.74 (m, 6H, CH_2), 1.52~1.44 (m, 6H, CH_2), 1.36~1.28 (m, 48H, CH_2), 0.88 (t, $J=7.0$ Hz, 9H, CH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 165.63, 153.38, 147.12, 141.73, 138.08, 129.65, 126.27, 120.17, 118.79, 105.75, 93.68, 73.59, 70.24, 69.49, 66.75, 62.10, 31.95, 30.35, 29.60, 26.09, 22.72, 14.13; IR (KBr) ν : 3096, 2923, 2851, 1641, 1581, 1533, 1232, 1119, 1040, 844, 507 cm^{-1} ; HRMS (MALDI⁺) calcd for $\text{C}_{61}\text{H}_{93}\text{FeN}_4\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1001.6546, found 1001.6549.

3,4,5-三(十四烷氧基)-*N*-[4-(1-二茂铁基-1*H*-1,2,3-三唑-4-基)苯基]苯甲酰胺(**3c**): 产率 50%. m.p. 135~137 $^{\circ}\text{C}$. UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} [$\lg \epsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$]: 286 (4.38) nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 7.97 (s, 1H, NH), 7.89 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, PhH), 7.76 (s, 1H, triazole-H), 7.74 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, PhH), 7.07 (s, 2H, PhH), 4.89 (s, 2H, FcH), 4.30 (s, 2H, FcH), 4.25 (s, 5H, FcH), 4.06~4.01 (m, 6H, OCH_2), 1.85~1.74 (m, 6H, CH_2), 1.51~1.46 (m, 6H, CH_2), 1.36~1.26 (m, 60H, CH_2), 0.88 (t, $J=7.0$ Hz, 9H, CH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 165.63, 153.29, 147.23, 141.63, 138.03, 129.76, 126.50, 120.34, 118.70, 105.82, 93.76, 73.59, 70.23, 69.49, 66.74, 62.10, 31.93, 30.34, 29.69, 26.09, 22.70, 14.13; IR (KBr) ν : 3106, 2920, 2851, 1652, 1584, 1523, 1235, 1118, 1039, 819, 503 cm^{-1} ; HRMS (MALDI⁺) calcd for $\text{C}_{67}\text{H}_{105}\text{FeN}_4\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 1085.7485, found 1085.7486.

3.2.4 化合物 4 的合成

1,1'-叠氮基二茂铁(0.085 g, 0.315 mmol)与化合物 7 (0.63 mmol)溶解在 5 mL 四氢呋喃中, 室温分别滴加 2.5 mL $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.16 g, 0.63 mmol)水溶液与 2.5 mL 抗坏血酸钠(0.25 g, 1.26 mmol)水溶液. 室温反应 12 h. 加入 5 mL $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 用 CH_2Cl_2 萃取, 有机相水洗, 盐水洗, 无水 MgSO_4 干燥. 减压蒸出溶剂, 硅胶柱层析, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ ($V:V=5:1$)洗脱. 收集第二带, CH_2Cl_2 /石油醚重结晶得到化合物 4.

1,1'-双(4-(*N*-(2-氯-3,4,5-三(十烷氧基)苯甲酰胺基)苯基)-1*H*-1,2,3-三唑-1-基)二茂铁(**4a**): 产率 82%. m.p. 170~172 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.32 (s, 2H, NH), 7.63 (s, 2H, triazole-H), 7.58 (d, $J=8.5$ Hz, 4H, PhH), 7.52 (d, $J=8.5$ Hz, 4H, PhH), 7.13 (s, 2H, PhH), 5.04 (s, 4H, FcH), 4.41 (s, 4H, FcH), 4.02~3.93 (m, 12H, OCH_2), 1.82~1.74 (m, 12H, CH_2), 1.52~1.42 (m, 12H, CH_2), 1.37~1.26 (m, 72H, CH_2), 0.88 (t, $J=7.0$ Hz, 18H, CH_3); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 163.98, 152.29, 149.85, 147.06, 144.90, 137.53, 129.81, 126.03, 120.77, 116.87, 109.22, 94.75, 74.24, 69.02, 68.23, 63.10, 31.96,

30.45, 29.71, 26.17, 22.71, 14.13; IR (KBr) ν : 3104, 2925, 2854, 1665, 1592, 1518, 1238, 1109, 1038, 841, 516 cm^{-1} ; HRMS (MALDI⁺) calcd for $\text{C}_{100}\text{H}_{149}\text{Cl}_2\text{FeN}_8\text{NaO}_8$ [$\text{M} + \text{Na} + \text{H}$]⁺ 1740.0156, found 1740.0019.

1,1'-双(4-(*N*-(2-氯-3,4,5-三(十二烷氧基)苯甲酰胺基)苯基)-1*H*-1,2,3-三唑-1-基)二茂铁(**4b**): 产率 78%. m.p. 168~170 °C; ¹H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.34 (s, 2H, NH), 7.63 (s, 2H, triazole-H), 7.58 (d, $J=8.5$ Hz, 4H, PhH), 7.53 (d, $J=8.5$ Hz, 4H, PhH), 7.12 (s, 2H, PhH), 5.04 (s, 4H, FcH), 4.41 (s, 4H, FcH), 4.00~3.93 (m, 12H, OCH_2), 1.80~1.72 (m, 12H, CH_2), 1.52~1.42 (m, 12H, CH_2), 1.37~1.26 (m, 96H, CH_2), 0.88 (t, $J=7.0$ Hz, 18H, CH_3); ¹³C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 164.10, 152.43, 149.73, 147.40, 144.76, 137.22, 129.85, 126.15, 120.73, 117.60, 109.51, 94.93, 73.90, 73.79, 69.01, 68.01, 63.13, 31.95, 30.44, 29.60, 22.71, 14.13; IR (KBr) ν : 3198, 2923, 2851, 1665, 1593, 1520, 1236, 1111, 1034, 841, 515 cm^{-1} ; HRMS (MALDI⁺) calcd for $\text{C}_{112}\text{H}_{172}\text{Cl}_2\text{FeN}_8\text{NaO}_8$ [$\text{M} + \text{Na}$]⁺ 1907.1956, found 1907.1948.

1,1'-双(4-(*N*-(2-氯-3,4,5-三(十四烷氧基)苯甲酰胺基)苯基)-1*H*-1,2,3-三唑-1-基)二茂铁(**4c**): 产率 88%. m.p. 169~171 °C; UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} [$\lg \epsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$]: 286 (4.80) nm; ¹H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.38 (s, 2H, NH), 7.64 (s, 2H, triazole-H), 7.58 (s, 4H, PhH), 7.53 (s, 4H, PhH), 7.12 (s, 2H, PhH), 5.06 (s, 4H, FcH), 4.41 (s, 4H, FcH), 4.01~3.92 (m, 12H, OCH_2), 1.82~1.72 (m, 12H, CH_2), 1.48~1.41 (m, 12H, CH_2), 1.37~1.26 (m, 120H, CH_2), 0.88 (t, $J=7.0$ Hz, 18H, CH_3); ¹³C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 164.37, 152.17, 149.77, 147.40, 137.35, 129.77, 126.15, 120.77, 117.71, 109.45, 94.82, 73.18, 69.00, 68.22, 63.07, 31.95, 30.12, 29.28, 26.12, 22.71, 14.13; IR (KBr) ν : 3105, 2921, 2851, 1666, 1592, 1520, 1205, 1110, 1039, 820, 516 cm^{-1} ; HRMS (MALDI⁺) calcd for $\text{C}_{124}\text{H}_{196}\text{Cl}_2\text{FeN}_8\text{NaO}_8$ [$\text{M} + \text{Na}$]⁺ 2075.3834, found 2075.3822.

1,1'-双(4-(*N*-(3,4,5-三(十四烷氧基)苯甲酰胺基)苯基)-1*H*-1,2,3-三唑-1-基)二茂铁(**4d**): 产率 90%. m.p. 180~182 °C; UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} [$\lg \epsilon/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$]: 295 (4.88) nm; ¹H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.59 (s, 2H, NH), 7.43 (s, 2H, triazole-H), 7.39 (s, 8H, PhH), 7.18 (s, 4H, PhH), 5.10 (s, 4H, PhH), 4.40 (s, 4H, FcH), 3.99~3.90 (m, 6H, OCH_2), 1.76~1.72 (m, 6H, CH_2), 1.49~1.25 (m, 132H, CH_2), 0.87 (t, $J=7.0$ Hz, 9H, CH_3); ¹³C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 166.01, 153.16, 147.42, 141.35, 137.47, 129.52, 125.50, 121.61, 116.73,

105.84, 94.65, 73.47, 69.24, 67.93, 62.27, 31.96, 30.45, 29.71, 26.17, 22.71, 14.13; IR (KBr) ν : 3107, 2921, 2851, 1648, 1583, 1522, 1236, 1118, 1041, 822, 515 cm^{-1} ; HRMS (MALDI⁺) calcd for $\text{C}_{124}\text{H}_{198}\text{FeN}_8\text{NaO}_8$ [$\text{M} + \text{Na}$]⁺ 2007.4613, found 2007.4590.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **2c**, **3a** 和 **4a** 的 TG 曲线, 化合物 **1~4** 的 ¹H NMR 谱图与 DSC 曲线. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Navale, D. N.; Zote, S. W.; Ramana, M. M. V. *J. Appl. Chem.* **2015**, 4, 1180.
- [2] Kadkin, O. N.; Galyametdinov, Y. G. *Russ. Chem. Rev.* **2012**, 81, 675.
- [3] Lim J. Y. C.; Beer P. D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 220.
- [4] Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2056.
- [5] Diallo, A. K.; Menuel, S.; Monflier, E.; Ruiz, J.; Astruc, D. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 4617.
- [6] Samanta, S.; Mittra, K.; Sengupta, K.; Chatterjee, S.; Dey, A. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1443.
- [7] Singh, A.; Biot, C.; Viljoen, A.; Dupont, C.; Kremer, L.; Kumar, K.; Kumar, V. *Chem. Biol. Drug Des.* **2016**, 1.
- [8] Zhang, C.; Tang, J.; Yin, L.; Xi, H.; Guo, Y.; Sun, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, 36, 358 (in Chinese). (张成路, 唐杰, 殷立莹, 裴焕, 国阳, 孙丽杰, 有机化学, **2016**, 36, 358.)
- [9] Bhatta, S. R.; Bheemireddy, V.; Vijaykumar, G.; Thakur, A. *Sens. Actuators, B* **2017**, 240, 640.
- [10] Zapata, F.; Caballero, A.; Molina, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 237.
- [11] Bhatta, S. R.; Bheemireddy, V.; Thakur, A. *Organometallics* **2017**, 36, 829.
- [12] Wang, Z.; Dai, B.; Qiu, J.; Cao, Q.; Ge, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 2383 (in Chinese). (王智成, 戴博娜, 丘继芳, 曹迁永, 葛金柱, 有机化学, **2015**, 35, 2383.)
- [13] Cheng, H.; Ma, C.; Chen, Y.; Ni, H.; Feng, C.; Wang, B.; Zhao, K.; Yu, W.; Hu, P. *Liq. Cryst.* **2017**, 44, 1450.
- [14] Zhao, H. Y.; Guo, L.; Chen, S. F.; Bian, Z. X. *J. Mol. Struct.* **2013**, 1054~1055, 164.
- [15] Zhao, H. Y.; Liu, X. Y.; Chuo, L. P.; Chen, S. F.; Bian, Z. X. *J. Mol. Liq.* **2015**, 206, 213.
- [16] Xu, J.; Wang, S.; Li, Y.; Zhao, H.; Li, B.; Bian, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2015**, 35, 1526 (in Chinese). (徐建伟, 王绍辉, 李旻, 赵海英, 李保国, 边占喜, 有机化学, **2015**, 35, 1526.)
- [17] Zhao, H. Y.; Zhu, Y. Z.; Chen, C.; He, L.; Zheng, J. Y. *Carbon* **2012**, 50, 4894.
- [18] Joubert, C. C.; van As, L.; Jakob, A.; Speck, J. M.; Lang, H.; Swarts, J. C. *Polyhedron* **2013**, 55, 80.
- [19] Kadkin, O. N.; Kim, E. H.; Kim, S. Y.; Choi, M.-G. *Polyhedron* **2009**, 28, 1301.
- [20] Kadkin, O. N.; Kim, E. H.; Rha, Y. J.; Kim, S. Y.; Tae, J.; Choi, M.-G. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 10343.
- [21] Otón, F.; González, M. D. C.; Espinosa, A.; Tárraga, A.; Molina, P. *Organometallics* **2012**, 31, 2085.
- [22] Dawson, W. R.; Windsor, M. W. *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 3251.

(Li, L.; Fan, Y.)