

边臂修饰的水杨醛缩邻氨基酚 Schiff 碱及其正丁基锡(IV)配合物的微波辅助合成、晶体结构及荧光性质研究

蒋伍玖 邝代治* 冯泳兰 庾江喜 张复兴 朱小明

(功能金属有机材料湖南省普通高等学校重点实验室 衡阳师范学院化学与材料科学系 衡阳 421008)

摘要 通过微波辅助方法合成了系列的边臂修饰的水杨醛缩邻氨基酚 Schiff 碱及其正丁基锡(IV)配合物, 并通过 ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR, UV-vis, 元素分析和 X 射线单晶衍射表征了化合物的结构; 测试了配体及配合物的荧光性能, 探讨了配合物的荧光发光机理。

关键词 Schiff 碱; 有机锡; 微波辅助合成; 晶体结构; 荧光

Microwave-Assisted Synthesis, Characterization and Fluorescence Properties of the Salicylaldehyde-*o*-aminophenol Schiff Base with Appended Donor Functionality and Their *n*-Butyltin(IV) ComplexesJiang, Wujia Kuang, Daizhi* Feng, Yonglan Yu, Jiangxi
Zhang, Fuxing Zhu, Xiaoming

(Key Laboratory of Functional Organometallic Materials of College of Hunan Province, Department of Chemistry and Material Science, Hengyang Normal University, Hengyang 421008)

Abstract A series of the salicylaldehyde-*o*-aminophenol Schiff base with appended donor functionality and their *n*-butyltin(IV) complexes have been synthesized and characterized by ^1H NMR and ^{13}C NMR, IR, UV-vis, elemental analysis and single-crystal X-ray study. The fluorescence spectra of ligands and complexes have been tested, and the fluorescent light-emitting mechanism has been preliminary studied.

Keywords Schiff base; organotin; microwave-assisted synthesis; crystal structure; fluorescence

Gedye 等^[1]把微波辐射技术用于有机合成以来, 微波辐射技术在化学的各个领域得到广泛应用; Baghurst 和 Mingos 等将微波法用于金属有机化合物^[2]、配合物^[3]的合成; Murugavel^[4]和 Singh 等^[5]将微波法用于有机锡配合物的合成; 与常规合成方法相比, 微波辅助合成在绿色化学中表现出巨大的优势。

众所周知, Schiff 碱是一类优良的配体^[6], 而且 Schiff 碱及其金属配合物具有杀菌、抗病毒、抗肿瘤等生物活性^[7]以及良好的光电性质^[8]。Schiff 碱与荧光基团

连接而形成的衍生物与特定金属离子发生作用时分子内的 C=N 异构化作用被抑制, 而且 N 原子上孤对电子与金属离子发生配位可使本身弱荧光或无荧光的 Schiff 碱衍生物产生荧光增强效应, 因此可作为荧光探针金属离子进行示踪及检测^[9]。有机锡化合物近年来因其有较好的抗癌活性, 引起了人们的广泛关注^[10]; 将 Schiff 碱配体键合到有机锡分子上, 可对有机锡分子进行荧光示踪, 这对于有机锡的抗癌机制研究有着潜在的应用价值。基于上述思想, 我们运用微波法合成了系列边臂修

* E-mail: hnkcq@qq.com

Received April 20, 2014; revised June 3, 2014; published online July 2, 2014.

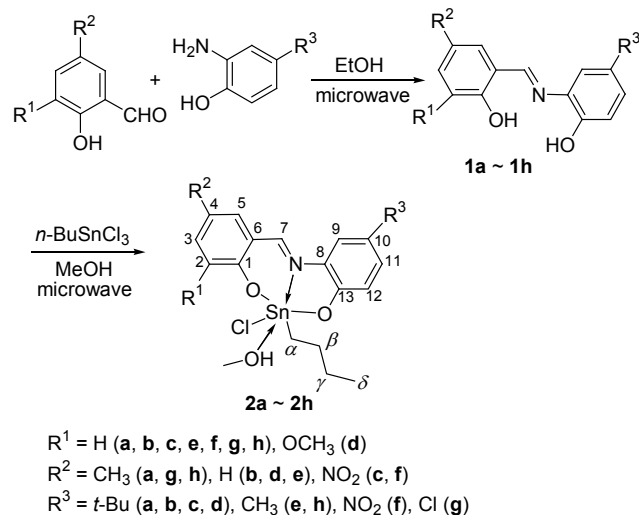
Project supported by the Hunan Provincial Natural Science Foundation of China (No. 13JJ3112), the Scientific & Technological Projects of Hunan Province of China (Nos. 2013TZZ2025, 2014NK3086, 2014FJ3060), the Open Fund Project of Key Laboratory in Hunan Universities (Nos. 13K105, 14K104), the Foundation of Key Laboratory of Functional Organometallic Materials, University of Hunan Province (Nos. 13K03, 13K04, 13K05), the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department of China (No. 14C0171) and the Science Foundation of Hengyang Normal University of China (Nos. 12C45, 13A21). 湖南省自然科学基金(No. 13JJ3112)、湖南省科技计划(Nos. 2013TZZ2025, 2014NK3086, 2014FJ3060)、湖南省普通高等学校重点实验室开放基金(Nos. 13K105, 14K104)、功能金属有机材料湖南省普通高校重点实验室开放基金(Nos. 13K03, 13K04, 13K05)、湖南省教育厅基金项目(No. 14C0171)、衡阳师范学院科学基金(Nos. 12C45, 13A21)资助项目。

饰的水杨醛缩邻氨基酚 Schiff 碱及其正丁基锡配合物, 筛选了具有较好荧光性质的正丁基锡 Schiff 碱配合物。

1 结果与讨论

1.1 合成

边臂修饰的水杨醛缩邻氨基酚 Schiff 碱是通过对应的取代水杨醛与取代邻氨基酚在微波辅助条件下缩合而成, 然后进一步与正丁基三氯化锡反应, 得到 Schiff 碱正丁基锡配合物(Scheme 1)。有机锡配合物的合成方法有搅拌回流法、溶剂热法及界面扩散法, 最常用的为搅拌回流法; 本文在合成方法上改用微波辅助合成, 相比传统加热回流方式, 微波反应的时间大幅缩短, 产率提高, 这主要是受微波介电加热效应及局部过热效应的影响^[11], 但底物的不同取代基对产率有一定影响, 在水杨醛苯环上含吸电子基团, 以及在邻氨基酚苯环上含供电子基团时, 化合物的产率相对略高。



Scheme 1

1.2 谱学表征

在 Schiff 碱的紫外图谱中, 275~308 nm 归属为取代苯环 $\pi-\pi^*$ 跃迁的 B 带吸收, 317~362 nm 归属为 $n-\pi^*$ 跃迁的 R 带吸收^[12], 与有机锡发生配位后, 吸收峰发生明显的红移, 推测其原因可能是由于有机锡中的锡原子一方面取代 Schiff 碱配体中氢原子形成共价键, 另一方面又与具有孤对电子的氮原子相连, 形成配位键; 这不仅扩大了分子中的共轭体系, 而且改变了原有配体中基团的吸电子或给电子性质, 因此配合物的形成使得吸收峰发生明显红移。

在 Schiff 碱的红外图谱中, 3225~3580 cm^{-1} 处的宽吸收归属为 O—H 键伸缩振动; 1586~1645 cm^{-1} 处的吸收归属为 C=N 的振动吸收峰, 1207~1248 cm^{-1} 处的吸收归属为 C—O 的振动吸收峰, 1308~1517 cm^{-1} 处的吸

收归属为 C—NO₂ 的振动吸收峰; 1146 cm^{-1} 处的吸收归属为 C—Cl 的振动吸收峰; 与 Schiff 碱的红外图谱相比, 配合物在 2922~2965 cm^{-1} 处出现中等强度丁基 C—H 键特征吸收峰, 在低频区出现了 Sn—C (419~448 cm^{-1}), Sn—N (457~505 cm^{-1}), Sn—O (538~554 cm^{-1}) 的振动吸收峰^[13], C=N 的振动吸收峰比 Schiff 碱配体均往低波数移动了 15~30 cm^{-1} , C—O 的振动吸收峰比 Schiff 碱配体往高波数移动 15~45 cm^{-1} , 表明正丁基锡 Schiff 碱配合物的生成。

在 ¹H NMR 谱中, 其各组峰的积分面积之比与理论推测结构的各组质子数相对吻合^[14]; Schiff 碱配体出现在 δ 13.08~15.81 和 9.42~11.83 处的两个酚羟基氢质子峰在有机锡 Schiff 碱配合物中消失, 而有机锡 Schiff 碱配合物在高场出现丁基氢质子的吸收峰, 且在 ¹³C NMR 谱中, 其各组峰与理论推测结构碳原子数相吻合^[14a,14b], 说明正丁基锡与 Schiff 碱发生配位。

1.3 晶体结构

化合物 1e 的主要键长键角数据列于辅助材料表 S3, 分子结构见图 1。

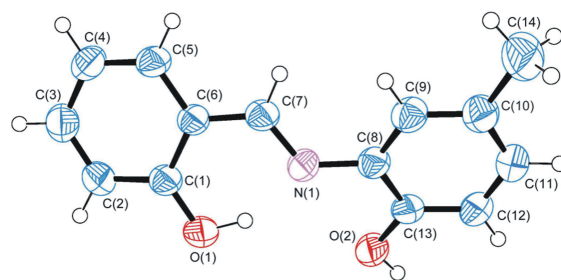


图 1 化合物 1e 的分子结构图

Figure 1 Molecular structure of compound 1e

在 Schiff 碱 1e 的分子结构中, 可以发现两个苯环经过 C(7)—N(1) 键连接后并不在同一平面上, 二面角大小为 24.4°; C(1)—O(1) 的键长为 1.289(2) Å, C(13)—O(2) 的键长为 1.355(2) Å, 与 Ar—O 键键长(1.30~1.39 Å)相比差异不大; C(7)—N(1) 键长为 1.308(2) Å, 与 C—N 单键键长(1.47 Å)和 C=N 双键键长(1.27 Å)比较发现, C(7)—N(1) 键长介于两类键长之间, 且 C(6)—C(7) 键长(1.403(3) Å)与 C(8)—N(1) 键长(1.413(2) Å)也较正常 Ar—C 单键键长(1.51 Å)和 C—N 单键键长(1.47 Å)短, 说明 C(7)—N(1) 的 π 键与两端苯环的大 π 键发生共轭, 形成了 Ar—C=N—Ar 大共轭体系^[15]。

配合物 2a~2f 的主要键长键角数据列于辅助材料表 S4, 分子结构见图 2。

正丁基锡 Schiff 碱配合物 2a~2f 均为单锡核分子, 配位形式相似, 锡原子除与一个丁基、一个氯原子和一个配位甲醇分子连接外, 还与 Schiff 碱配体上的两个酚氧原子及一个氮原子发生配位, 形成六配位八面体构

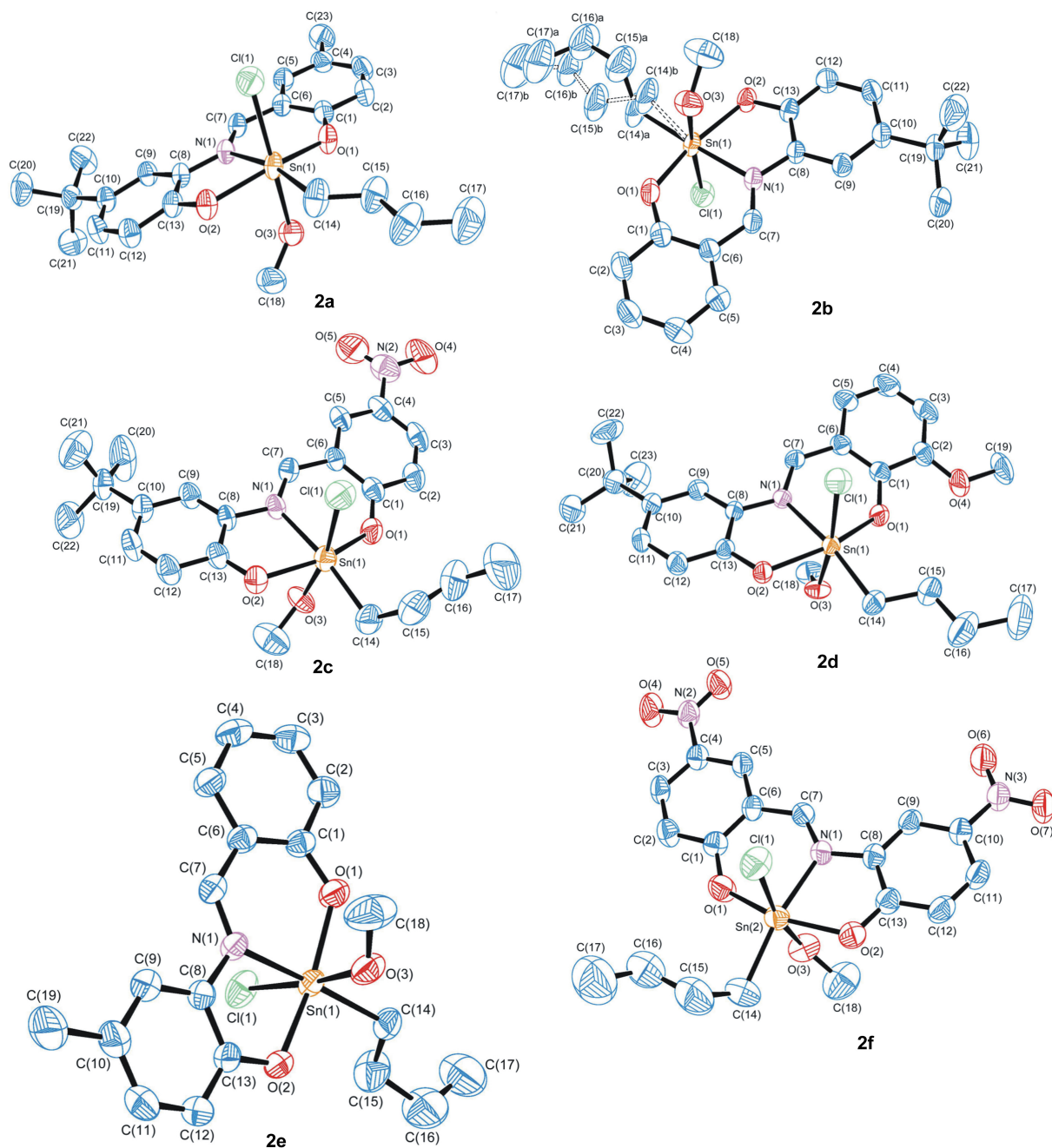


图 2 配合物 **2a**~**2f** 的分子结构图
Figure 2 Molecular structure of complexes **2a**~**2f**

型.

从配合物 **2a** 的分子结构可以看出, 在中心锡原子 Sn(1) 周围, Schiff 碱配体的两个酚氧原子 O(1), O(2) 及一个氮原子 N(1) 连同丁基碳原子 C(14) 占据了赤道平面的四个位置, 氯原子 Cl(1) 及配位甲醇氧原子 O(3) 占据了两个轴向位置. 配位原子与 Sn(1) 原子发生配位作用, 形成不同的键参数, 中心锡原子与处于赤道位置的 4 个原子之间的键角分别为: O(2)—Sn(1)—N(1): 76.99(5)°, O(1)—Sn(1)—N(1): 86.18(6)°, O(1)—Sn(1)—C(14): 102.27(8)°, O(2)—Sn(1)—C(14): 92.56(8)°, 与 90° 有较

大偏差; 赤道位置的 4 个原子与中心锡原子形成的二面角为 7.33~14.80°; Sn(1) 原子与赤道位置的 4 个原子之间的键长有明显差异, 差值为 0.054~0.163 Å. 处于轴向位置的氯原子及氧原子与赤道位置的 4 个原子的键角分别为: O(1)—Sn(1)—Cl(1): 93.86(5)°, C(14)—Sn(1)—Cl(1): 100.27(8)°, O(2)—Sn(1)—Cl(1): 97.91(4)°, N(1)—Sn(1)—Cl(1): 88.48(4)°, O(1)—Sn(1)—O(3): 79.97(6)°, C(14)—Sn(1)—O(3): 90.46(9)°, O(2)—Sn(1)—O(3): 85.35(6)°, N(1)—Sn(1)—O(3): 81.58(6)°, 均与 90° 有一定偏差; 轴向位置的键角 O(3)—Sn(1)—Cl(1) 为:

168.59(5)°, 偏差 180.0°线性较大. 由它们的键角和键长可知, 中心锡原子与配位原子构成畸变八面体构型. 配合物 **2b**~**2f** 与 **2a** 分子类似, 键参数差异不大, 也为畸变八面体构型.

在正丁基锡 Schiff 碱配合物 **2a**~**2f** 中, 两个苯环的二面角差值为在 8.0°~23.3°之间, 其中配合物 **2e** 的两个苯环的二面角(14.1°)比其配体 **1e** 的两个苯环的二面角(24.4°)小了 10.3°, 说明配体 **1e** 与正丁基三氯化锡形成配合物后分子的共平面性增加. Sn—N 键键长在 2.177(2)~2.222(3) Å 之间, Sn—Cl 键键长在 2.4043(12)~2.4382(6) Å 之间, Sn—O 键键长在 2.062(3)~2.308(2) Å 之间, 均与文献[16]报道相近; 配体中 C(7)—N(1)键在氮原子与锡原子发生配位作用后, 键长略有缩短, 说明氮原子上的部分电子向锡原子转移, 与文献[17]报道的结果一致.

1.4 荧光性能

用 DMSO 分别配置 1×10^{-4} mol/L 的 Schiff 碱配体及正丁基锡 Schiff 碱配合物溶液, 用 F-7000 荧光分光光度计, 激发和发射光谱扫描狭缝宽度均为 5.0 nm, 光电倍增管负高压为 400 V, 室温下测定荧光光谱. 荧光测试表明: Schiff 碱配体为荧光效率很低的物质, 分子本身无荧光; 正丁基锡 Schiff 碱配合物与 Schiff 碱配体相比荧光强度均有增大, 配合物分子中由于锡原子的配位使得配体分子中的两个苯环的共平面性增加, 且平面刚性增强, 其中配合物 **2f** 分子中的两个苯环的二面角(8.0°)远小于其他配合物, 故荧光强度远大于其他配合物; 配合物因配体的边臂取代基不同, 荧光强度及发射波长也不同, 随着芳环共轭体系的增大, 取代基的影响相应减少, 两种性质不同的取代基共存时, 可能其中一个取代基起主导作用; 在邻氨基酚苯环上的取代基对荧光的强度及发射波长影响较为明显, 配合物 **2f** 的邻氨基酚苯环上含吸电子基硝基荧光强度最大, 配合物 **2g** 由于含有重原子氯, 故荧光也较强, 且发射波长相应向长波方向移动, 而其他配合物的邻氨基酚苯环上由于饱和烷基的取代效应, 增大了荧光体的振动和转动自由度, 因而削弱了荧光发射光谱, 且荧光峰亦略向长波方向移动(图 3), 配合物的强荧光发射光谱可能主要来自 π - π^* 跃迁^[18]. 正丁基锡发生配位后所引起的荧光变化可能是由于以下几点原因: (1) Schiff 碱配体分子中由于存在 C=N 双键异构化, 处于激发态的分子由于分子变形, 能带易于发生交叉, 因而通过无辐射跃迁回到基态的几率很大, 与正丁基锡发生配位后, 由于 C=N 参与配位, 阻碍了 C=N 双键异构化, 引起荧光增强^[9]; (2) Schiff 碱配体存在着酚羟基质子转移(ESPT)(图 4), ESPT 效应导致 Schiff 碱配体分子不发荧光, 当与正丁基锡配位后,

由于 ESPT 引起的异构体的数量减少, 所以引起荧光增强; (3) 正丁基锡与 Schiff 碱配体整合产生的整合效应也是引起荧光增强的一个重要原因^[19].

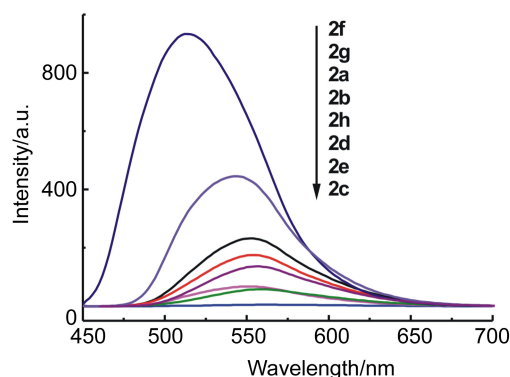


图 3 配合物 **2a**~**2h** 的荧光光谱图

Figure 3 Fluorescence spectra of complexes **2a**~**2h**

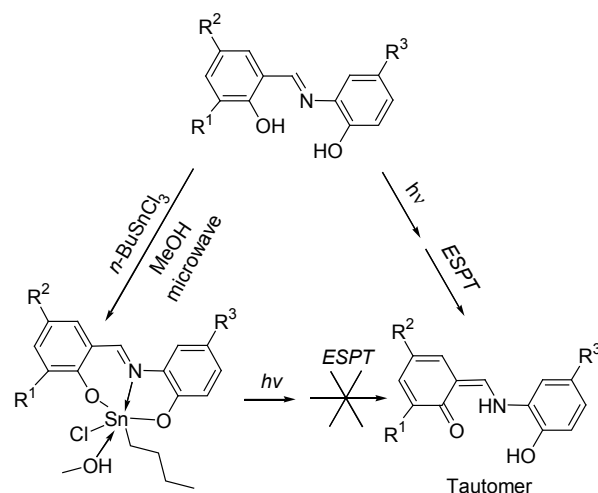


图 4 Schiff 碱配体中的质子转移

Figure 4 The proton transfer of Schiff base ligand

2 结论

以取代水杨醛及取代邻氨基酚为原料, 通过微波辅助方法合成了系列的边臂修饰的水杨醛缩邻氨基酚 Schiff 碱, 再将其与正丁基三氯化锡(IV)通过微波辅助方法反应, 得到了系列的正丁基锡 Schiff 碱配合物. 通过 ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR, UV-vis, 元素分析和 X 射线单晶衍射表征了化合物的结构; 测试了配体及配合物的荧光性能, 探讨了配合物的荧光发光机理.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

IR 用日本岛津 Prestige-21 红外光谱仪(400~4000 cm^{-1} , KBr 压片)测定; ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 用 Bruker

AVANCE-400 核磁共振仪(TMS 内标)测定;元素分析用 PE-2400(II) 元素分析仪测定;晶体结构用 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪测定;紫外-可见光谱用日本岛津 UV-2550 光谱仪测定;荧光光谱用日本日立 F-7000 荧光光谱仪测定;熔点用北京泰克 X-4 双目体视显微熔点测定仪测定(温度计未经校正);微波合成用意大利 MILESTONE 微波合成仪。

5-硝基水杨醛参考文献[20]合成,正丁基三氯化锡为 Sigma-Aldrich 公司产品,其它试剂均为国产市售分析纯或化学纯,溶剂在使用前参考文献[21]纯化处理。

3.2 Schiff 碱的合成

在 100 mL 微波反应罐中加入 5 mmol 水杨醛或取代水杨醛、5 mmol 取代邻氨基酚以及 20 mL 无水乙醇,在 100 °C 下密闭反应 20 min,冷却至室温,旋转蒸发除去溶剂,用无水乙醇重结晶,即得到 Schiff 碱产物 **1a**~**1h**。

5-甲基水杨醛缩 4-叔丁基邻氨基酚 Schiff 碱(**1a**): 1232 mg, 桔黄色微晶, 收率 87%. m.p. 153~155 °C; UV-vis (DMSO) $\lambda_{\max}$: 281, 362 nm; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 13.45 (s, 1H, C-1-OH), 6.87 (d, $J=8.2$ Hz, 1H, H-2), 6.83 (d, $J=8.3$ Hz, 1H, H-3), 2.28 (s, 3H, C-4-CH₃), 7.29 (s, 1H, H-5), 8.93 (s, 1H, H-7), 7.43 (s, 1H, H-9), 2.25 (s, 9H, *t*-Bu-10-H), 7.13 (d, $J=8.12$ Hz, 1H, H-11), 7.18 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, H-12), 9.45 (s, 1H, C-13-OH); IR (KBr) ν : 3503 (O—H), 2963, 2905, 2864 (C—H), 1632, 1607 (C=N), 1244 (C—O) cm^{-1} . Anal. calcd for C₁₈H₂₁NO₂: C 76.29, H 7.47, N 4.94; found C 76.18, H 7.35, N 4.88.

水杨醛缩 4-叔丁基邻氨基酚 Schiff 碱(**1b**): 1090 mg, 橘红色块状晶体, 收率 81%. m.p. 152~154 °C; UV-vis (DMSO) $\lambda_{\max}$: 286, 358 nm; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 13.87 (s, 1H, C-1-OH), 7.63 (d, $J=7.0$ Hz, 1H, H-2), 7.38 (t, $J=7.4$ Hz, 1H, H-3), 6.95 (t, $J=8.2$ Hz, 1H, H-4), 7.76 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, H-5), 8.99 (s, 1H, H-7), 7.33 (s, 1H, H-9), 1.29 (s, 9H, *t*-Bu-H), 6.90 (d, $J=8.2$ Hz, 1H, H-11), 6.88 (d, $J=8.2$ Hz, 1H, H-12), 9.49 (s, 1H, C-13-OH); IR (KBr) ν : 3458 (O—H), 2955, 2905, 2864 (C—H), 1630, 1597 (C=N), 1219 (C—O) cm^{-1} . Anal. calcd for C₁₇H₁₉NO₂: C 75.81, H 7.11, N 5.20; found C 75.77, H 7.06, N 5.18.

5-硝基水杨醛缩 4-叔丁基邻氨基酚 Schiff 碱(**1c**): 1414 mg, 黄色微晶, 收率 90%. m.p. 298~302 °C; UV-vis (DMSO) $\lambda_{\max}$: 302, 362, 450 nm; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 15.81 (s, 1H, C-1-OH), 6.83 (d, $J=9.2$ Hz, 1H, H-2), 8.15 (dd, $J=9.2, 2.0$ Hz, 1H, H-3), 8.64 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, H-5), 9.39 (s, 1H, H-7), 7.62 (d,

$J=1.5$ Hz, 1H, H-9), 1.31 (s, 3H, C-10-C(CH₃)₃), 7.23 (dd, $J=8.4, 1.5$ Hz, 1H, H-11), 6.95 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, H-12), 10.19 (s, 1H, C-13-OH); IR (KBr) ν : 3580 (O—H), 3067, 2955 (C—H), 1645, 1614, 1591 (C=N), 1517, 1308 (C—NO₂), 1238 (C—O) cm^{-1} . Anal. calcd for C₁₇H₁₈N₂O₄: C 64.96, H 5.77, N 8.91; found C 64.92, H 5.73, N 8.86.

3-甲氧基水杨醛缩 4-叔丁基邻氨基酚 Schiff 碱(**1d**): 1332 mg, 橘红色微晶, 收率 89%. m.p. 146~147 °C; UV-vis (DMSO) $\lambda_{\max}$: 283, 351, 469 nm; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 14.17 (s, 1H, C-1-OH), 3.81 (s, 9H, C-2-OCH₃), 7.14 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, H-3), 6.87 (dd, $J=9.2, 8.4$ Hz, 1H, H-4), 6.84 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, H-5), 8.99 (s, 1H, H-7), 7.34 (s, 1H, H-9), 3.81 (s, 3H, C-10-C(CH₃)₃), 7.21 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, H-11), 7.07 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, H-12), 9.54 (s, 1H, C-13-OH); IR (KBr) ν : 3568 (O—H), 2955, 2899, 2860 (C—H), 1632 (C=N), 1232 (C—O) cm^{-1} . Anal. calcd for C₁₈H₂₁NO₃: C 72.22, H 7.07, N 4.68; found C 72.15, H 6.98, N 4.65.

水杨醛缩 4-甲基邻氨基酚 Schiff 碱(**1e**): 943 mg, 红色块状晶体, 收率 83%. m.p. 258~261 °C; UV-vis (DMSO) $\lambda_{\max}$: 286, 362, 460 nm; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 13.82 (s, 1H, C-1-OH), 6.93 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, H-2), 6.94 (t, $J=7.6$ Hz, 1H, H-3), 7.4 (t, $J=7.2$ Hz, 1H, H-4), 7.60 (s, 1H, H-5), 8.96 (s, 1H, H-7), 7.18 (s, 1H, H-9), 2.25 (s, 3H, C-10-CH₃), 6.86 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, H-11), 6.93 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, H-12), 9.46 (s, 1H, C-13-OH); IR (KBr) ν : 3509 (O—H), 2911, 2855 (C—H), 1630, 1599 (C=N), 1231 (C—O) cm^{-1} . Anal. calcd for C₁₄H₁₃NO₂: C 73.99, H 5.77, N 6.16; found C 73.88, H 5.68, N 6.23.

5-硝基水杨醛缩 4-硝基邻氨基酚 Schiff 碱(**1f**): 1349 mg, 橘红色微晶, 收率 89%. m.p. >300 °C; UV-vis (DMSO) $\lambda_{\max}$: 275, 317 nm; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 14.66 (s, 1H, C-1-OH), 7.16 (d, $J=8.8$ Hz, 1H, H-2), 8.13 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, H-3), 8.72 (s, 1H, H-5), 9.36 (s, 1H, H-7), 8.41 (s, 1H, H-9), 8.26 (d, $J=9.2$ Hz, 1H, H-11), 7.10 (d, $J=8.2$ Hz, 1H, H-12), 11.83 (s, 1H, C-13-OH); IR (KBr) ν : 3439 (O—H), 3084, 3059 (C—H), 1630, 1593 (C=N), 1499, 1337 (C—NO₂), 1234 (C—O), cm^{-1} . Anal. calcd for C₁₃H₉N₃O₆: C 51.49, H 2.99, N 13.86; found C 50.47, H 2.86, N 13.84.

5-甲基水杨醛缩 4-氯邻氨基酚 Schiff 碱(**1g**): 1099 mg, 红棕色微晶, 收率 84%. m.p. 181~184 °C; UV-vis (DMSO) $\lambda_{\max}$: 308, 342 nm; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 13.08 (s, 1H, C-1-OH), 6.85 (d, $J=8.1$ Hz, 1H,

H-2), 7.15 (dd, $J=8.6, 1.8$ Hz, 1H, H-3), 2.28 (s, 3H, C-4-CH₃), 7.42 (s, 1H, H-5), 8.92 (s, 1H, H-7), 7.42 (s, 1H, H-9), 6.95 (d, $J=8.3$ Hz, 1H, H-11), 7.22 (d, $J=7.6$ Hz, 1H, H-12), 9.95 (s, 1H, C-13-OH); IR (KBr) ν : 3225 (O—H), 2911, 2859 (C—H), 1626, 1586 (C=N), 1207 (C—O), 1146 (C—Cl) cm^{-1} . Anal. calcd for C₁₄H₁₂ClNO₂: C 64.25, H 4.62, N 5.35; found C 64.10, H 4.57, N 5.28.

5-甲基水杨醛缩 4-甲基邻氨基酚 Schiff 碱(**1h**): 977 mg, 橘红色微晶, 收率 81%. m.p. 199~202 °C; UV-vis (DMSO) λ_{max} : 283, 361 nm; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 13.45 (s, 1H, C-1-OH), 6.92 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, H-2), 7.19 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, H-3), 2.28 (s, 3H, C-4-CH₃), 7.14 (s, 1H, H-5), 8.88 (s, 1H, H-7), 7.40 (s, 1H, H-9), 2.25 (s, 3H, C-10-CH₃), 6.83 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, H-11), 6.83 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, H-12), 9.42 (s, 1H, C-13-OH); IR (KBr) ν : 3561 (O—H), 2913, 2859 (C—H), 1634, 1613 (C=N), 1248 (C—O) cm^{-1} . Anal. calcd for C₁₅H₁₅NO₂: C 74.67, H 6.27, N 5.81; found C 74.48, H 6.36, N 5.75.

3.3 Schiff 碱正丁基锡配合物的合成

在 100 mL 微波反应罐中加入 1 mmol Schiff 碱、1 mmol 正丁基三氯化锡以及 20 mL 无水甲醇, 在 110 °C 下密闭反应 30 min, 冷却至室温, 旋转蒸发除去溶剂, 用无水甲醇重结晶, 即得到 Schiff 碱产物 **2a**~**2h**.

氯·正丁基·[(5-甲基水杨醛缩 4-叔丁基邻氨基酚)根(2-)]·甲醇合锡(IV) (**2a**): 441 mg, 浅褐色块状晶体, 收率 84%. m.p. 248~252 °C; UV-vis (DMSO) λ_{max} : 316, 442 nm; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 7.24 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, H-2), 7.20 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, H-3), 7.75 (d, $J=1.6$ Hz, 1H, H-5), 9.13 (s, 1H, H-7), 7.50 (d, $J=1.6$ Hz, 1H, H-9), 6.71 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, H-11), 6.72 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, H-12), 2.57 (s, 3H, ArCH₃), 3.16 (s, 2H, CH₃OH), 1.32 (s, 9H, *t*-Bu-H), 1.70~1.77 (m, 2H, H- α), 1.41~1.74 (m, 4H, H- β , H- γ), 0.93 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, H- δ); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 13.44 (C- δ), 19.48 (ArCH₃), 25.26 (C- α), 26.99 (C- γ), 27.03 (C- β), 31.30 (ArC(CH₃)₃), 33.98 (ArC(CH₃)₃), 111.91, 117.15, 117.87, 121.66, 125.24, 126.22, 128.73, 134.75, 136.32, 138.95, 153.63, 165.18 (ArC), 158.63 (C-7); IR (KBr) ν : 2953, 2922 (C—H), 1620, 1597 (C=N), 1256 (C—O), 542 (Sn—O), 480 (Sn—N), 442 (Sn—C) cm^{-1} . Anal. calcd for C₂₃H₃₂ClN—O₃Sn: C 52.65, H 6.15, N 2.67; found C 52.54, H 6.06, N 2.55.

氯·正丁基·[(水杨醛缩 4-叔丁基邻氨基酚)根(2-)]·甲醇合锡(IV) (**2b**): 383 mg, 红棕色针状晶体, 收率 75%. m.p. 238~242 °C; UV-vis (DMSO) λ_{max} : 313, 435 nm; ¹H

NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 7.93 (dd, $J=7.2$ Hz, 1H, H-2), 7.41 (t, $J=7.2$ Hz, 1H, H-3), 6.85 (d, $J=7.2$ Hz, 1H, H-4), 6.79 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, H-5), 9.17 (s, 1H, H-7), 7.75 (d, $J=1.2$ Hz, 1H, H-9), 7.22 (dd, $J=1.6, 7.8$ Hz, 1H, H-11), 6.73 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, H-12), 4.06 (s, 1H, CH₃OH), 3.17 (s, 3H, CH₃OH), 1.32 (s, 9H, *t*-Bu), 1.71~1.78 (m, 2H, H- α), 1.32~1.49 (m, 4H, H- β , H- γ), 0.94 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, H- δ); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 13.43 (C- δ), 25.23 (C- α), 26.97 (C- γ), 27.05 (C- β), 31.30 (ArC(CH₃)₃), 33.98 (ArC(CH₃)₃), 111.98, 116.84, 117.20, 118.40, 121.80, 126.36, 128.67, 135.06, 135.46, 139.01, 153.06, 167.09 (Ar—C), 158.77 (C-7); IR (KBr) ν : 2953, 2926 (C—H), 1605, 1543 (C=N), 1256 (C—O), 546 (Sn—O), 492 (Sn—N), 442 (Sn—C) cm^{-1} . Anal. calcd for C₂₂H₃₀ClNO₃Sn: C 51.75, H 5.92, N 2.74; found C 51.63, H 5.87, N 2.68.

氯·正丁基·[(5-硝基水杨醛缩 4-叔丁基邻氨基酚)根(2-)]·甲醇合锡(IV) (**2c**): 439 mg, 桔黄色针状晶体, 收率 79%. m.p. 248~250 °C; UV-vis (DMSO) λ_{max} : 321, 349, 434 nm; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 6.91 (d, $J=9.2$ Hz, 1H, H-2), 8.22 (dd, $J=2.4, 9.2$ Hz, 1H, H-3), 8.84 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, H-5), 9.42 (s, 1H, H-7), 7.83 (d, $J=1.8$ Hz, 1H, H-9), 7.30 (dd, $J=1.6, 8.8$ Hz, 1H, H-11), 6.80 (d, $J=8.8$ Hz, 1H, H-12), 3.16 (s, 3H, CH₃OH), 1.33 (s, 9H, *t*-Bu-H), 1.53~1.57 (m, 2H, H- α), 1.71~1.80 (m, 2H, H- β), 1.40~1.50 (m, 2H, H- γ), 0.94 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, H- δ); ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ : 13.42 (C- δ), 25.14 (C- α), 26.87 (C- γ), 27.34 (C- β), 31.25 (ArC(CH₃)₃), 334.06 (ArC(CH₃)₃), 112.56, 117.51, 117.62, 122.87, 127.61, 128.22, 129.13, 132.38, 137.40, 139.69, 153.83, 171.97 (ArC), 157.71 (C-7); IR (KBr) ν : 2953, 2926 (C—H), 1607, 1551 (C=N), 1508, 1337 (C—NO₂), 1260 (C—O), 552 (Sn—O), 505 (Sn—N), 444 (Sn—C) cm^{-1} . Anal. calcd for C₂₂H₂₉ClN₂O₅Sn: C 47.56, H 5.26, N 5.04; found C 47.52, H 5.20, N 5.00.

氯·正丁基·[(2-甲氧基水杨醛缩 4-叔丁基邻氨基酚)根(2-)]·甲醇合锡(IV) (**2d**): 394 mg, 棕黄色块状晶体, 收率 73%. m.p. 263~265 °C; UV-vis (DMSO) λ_{max} : 324, 441 nm; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400MHz) δ : 7.29 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, H-3), 6.77 (t, $J=8.0$ Hz, 1H, H-4), 7.07 (d, $J=7.2$ Hz, 1H, H-5), 9.15 (s, 1H, H-7), 7.75 (d, $J=1.30$ Hz, 1H, H-9), 7.21 (dd, $J=1.52, 8.4$ Hz, 1H, H-11), 6.73 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, H-12), 3.77 (s, 3H, 3-OCH₃), 3.16 (s, 3H, CH₃OH), 1.32 (s, 9H, *t*-Bu-H), 1.72~1.80 (m, 2H, H- α), 1.42~1.51 (m, 4H, H- β , H- γ), 0.94 (t, $J=7.2$ Hz, 3H,

H- δ); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 13.56 (C- δ), 25.25 (C- α), 26.99 (C- γ), 27.40 (C- β), 31.36 ($\text{ArC}(\text{CH}_3)_3$), 34.04 ($\text{ArC}(\text{CH}_3)_3$), 56.01 (ArOCH_3), 112.03, 116.08, 117.06, 117.24, 118.29, 126.35, 127.05, 128.77, 139.08, 151.04, 153.65, 158.99 (ArC), 158.99 (C-7); IR (KBr) ν : 2955, 2930 (C—H), 1599, 1549 (C=N), 1254 (C—O), 538 (Sn—O), 457 (Sn—N), 419 (Sn—C) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{ClNO}_4\text{Sn}$: C 51.09, H 5.97, N 2.59; found C 50.98, H 5.86, N 2.48.

氯·正丁基·[(水杨醛缩 4-甲基邻氨基酚)根(2-)]·甲醇合锡(IV) (**2e**): 323 mg, 桔黄色针状晶体, 收率 69%. m.p. 240~243 $^{\circ}\text{C}$; UV-vis (DMSO) λ_{max} : 314, 435 nm; ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 7.61~7.63 (m, 2H, H-2, H-9), 6.84 (t, $J=7.3$ Hz, 1H, H-3), 7.41 (td, $J=1.2$, 8.2 Hz, 1H, H-4), 6.99 (d, $J=8.2$ Hz, H-5), 9.10 (s, 1H, H-7), 6.71 (d, $J=8.2$ Hz, 1H, H-11), 6.79 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, H-12), 3.16 (s, 3H, CH_3OH), 2.28 (s, 3H, 10- CH_3), 1.70~1.78 (m, 4H, H- α), 1.40~1.49 (m, 2H, H- β , H- γ), 0.93 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, H- δ); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 13.51 (C- δ), 20.37 (ArCH_3), 25.31 (C- α), 27.04 (C- γ), 27.31 (C- β), 115.57, 117.01, 117.69, 118.43, 121.89, 125.14, 129.11, 130.22, 135.20, 135.46, 153.80, 167.18 (ArC), 158.88 (C-7); IR (KBr) ν : 2965, 2928 (C—H), 1601, 1539 (C=N), 1256 (C—O), 540 (Sn—O), 480 (Sn—N), 442 (Sn—C) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{ClNO}_3\text{Sn}$: C 48.70, H 5.16, N 2.99; found C 48.65, H 5.12, N 2.94.

氯·正丁基·[(5-硝基水杨醛缩 4-硝基邻氨基酚)根(2-)]·甲醇合锡(IV) (**2f**): 441 mg, 棕黄色块状晶体, 收率 81%. m.p. 265~266 $^{\circ}\text{C}$; UV-vis (DMSO) λ_{max} : 338, 416 nm; ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 7.02 (d, $J=9.2$ Hz, 1H, H-2), 8.17 (dd, $J=2.0$, 9.2 Hz, 1H, H-3), 8.90 (d, $J=2.0$ Hz, 1H, H-5), 9.69 (s, 1H, H-7), 8.88 (d, $J=2.4$ Hz, 1H, H-9), 8.29 (dd, $J=2.4$, 9.2 Hz, 1H, H-11), 6.98 (d, $J=9.2$ Hz, 1H, H-12), 3.16 (s, 3H, CH_3OH), 1.62~1.66 (m, 2H, H- α), 1.73~1.81 (m, 2H, H- β), 1.42~1.51 (m, 2H, H- γ), 0.95 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, H- δ); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 13.39 (C- δ), 25.02 (C- α), 26.76 (C- γ), 27.79 (C- β), 113.36, 117.09, 118.32, 123.17, 125.81, 129.16, 130.27, 133.27, 137.48, 137.86, 160.27, 172.21 (ArC), 160.12 (C-7); IR (KBr) ν : 2957, 2928 (C—H), 1613, 1593 (C=N), 1549, 1333 (C— NO_2), 1250 (C—O), 554 (Sn—O), 478 (Sn—N), 444 (Sn—C) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_7\text{Sn}$: C 39.70, H 3.70, N 7.72; found C 39.65, H 3.62, N 7.18.

氯·正丁基·[(5-甲基水杨醛缩 4-氯邻氨基酚)根(2-)]·甲醇合锡(IV) (**2g**): 337 mg, 浅褐色微晶, 收率 67%. m.p. 147~150 $^{\circ}\text{C}$; UV-vis (DMSO) λ_{max} : 312, 443 nm; ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 6.73 (d, $J=8.2$ Hz, 1H, H-2), 7.17 (dd, $J=1.6$, 8.4 Hz, 1H, H-3), 7.91 (d, $J=1.6$ Hz, 1H, H-5), 9.15 (s, 1H, H-7), 7.41 (s, 1H, H-9), 7.08 (dd, $J=1.8$, 8.4 Hz, 1H, H-11), 6.81 (d, $J=8.4$ Hz, 1H, H-12), 2.26 (s, 3H, C-4- CH_3), 3.16 (s, 3H, CH_3OH), 1.71~1.75 (m, 2H, H- α), 1.39~1.50 (m, 4H, H- β , H- γ), 0.93 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, H- δ); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 13.420 (C- δ), 19.32 (ArCH_3), 24.97 (C- α), 26.69 (C- γ), 26.94 (C- β), 115.38, 117.48, 118.91, 119.72, 121.60, 125.36, 128.41, 130.46, 134.75, 136.94, 154.49, 165.38 (ArC), 160.39 (C-7); IR (KBr) ν : 2953, 2924 (C—H), 1601, 1589 (C=N), 1256 (C—O), 1121 (C—Cl), 548 (Sn—O), 492 (Sn—N), 444 (Sn—C) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{NO}_3\text{Sn}$: C 45.37, H 4.61, N 2.78; found C 45.28, H 4.54, N 2.64.

氯·正丁基·[(5-甲基水杨醛缩 4-甲基邻氨基酚)根(2-)]·甲醇合锡(IV) (**2h**): 338 mg, 桔黄色块状晶体, 收率 70%. m.p. 138~142 $^{\circ}\text{C}$; UV-vis (DMSO) λ_{max} : 317, 444 nm; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.18 (d, $J=8.0$ Hz, 1H, H-2), 6.65 (t, $J=8.0$ Hz, 1H, H-3), 6.87 (s, 1H, H-5), 8.27 (s, 1H, H-7), 6.93 (s, 1H, H-9), 6.81 (d, $J=10.2$ Hz, 1H, H-11), 6.83 (d, $J=8.9$ Hz, 1H, H-12), 2.25 (s, 3H, C-4- CH_3), 2.23 (s, 3H, C-10- CH_3), 3.48 (s, 3H, CH_3OH), 1.88~1.96 (m, 4H, H- α , H- β), 1.45~1.54 (m, 2H, H- γ), 0.97 (t, $J=7.2$ Hz, 3H, H- δ); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz) δ : 13.51 (C- δ), 19.61 (Ar-4- CH_3), 20.36 (Ar-10- CH_3), 25.32 (C- α), 27.04 (C- γ), 27.09 (C- β), 115.50, 117.63, 117.88, 121.76, 125.06, 125.37, 129.16, 130.07, 134.70, 136.46, 153.75, 165.27 (ArC), 158.72 (C-7); IR (KBr) ν : 2953, 2922 (C—H), 1620, 1597 (C=N), 1256 (C—O), 542 (Sn—O), 475 (Sn—N), 448 (Sn—C) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{ClNO}_3\text{Sn}$: C 49.78, H 5.43, N 2.90; found C 49.70, H 5.35, N 2.78.

3.4 晶体结构测定

选取大小合适的晶体, 在 Bruker SMART APEX II CCD 单晶衍射仪上, 采用经石墨单色化的 Mo $\text{K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071073$ nm), 以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式收集衍射数据. 可观察衍射点 [$I>2\sigma(I)$] 用于结构分析和精修. 全部数据经 Lp 因子和经验吸收校正. 晶体结构由直接法解出, 全部非氢原子坐标在差值 Fourier 合成中陆续确定, 理论加氢法及差值 Fourier 合成给出氢原子在晶胞中的位置坐标. 对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性

热参数进行全矩阵最小二乘法修正, 全部结构分析计算工作采用 SHELX-97 程序系统完成^[22]. 晶体学数据见辅助材料表 S1 和 S2. 化合物 **1e**, **2a~2f** 的 CCDC 号分别是 973439, 962008, 962009, 962010, 962012, 962007, 962011.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **1e**, **2a~2f** 的晶体学数据、主要键长键角数据. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Gedye, R.; Smith, F.; Westaway, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Laberge, L.; Rousell, J. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 279.
- [2] (a) Baghurst, D. R.; Michael, D.; Mingos, P.; Watson, M. J. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 368, C43.
(b) Baghurst, D. R.; Mingos, D. M. P. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 384, C57.
- [3] (a) Baghurst, D. R.; Cooper, S. R.; Greene, D. L.; Mingos, D. M. P.; Reynolds, S. M. *Polyhedron* **1990**, 9, 893.
(b) Greene, D.; Mingos, D. M. *Transition Met. Chem.* **1991**, 16, 71.
- [4] Murugavel, R.; Gogoi, N. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3111.
- [5] (a) Singh, R. V.; Chaudhary, P.; Chauhan, S.; Swami, M. *Spectrochim. Acta A* **2009**, 72, 260.
(b) Singh, R. V.; Chaudhary, P.; Poonia, K.; Chauhan, S. *Spectrochim. Acta A* **2008**, 70, 587.
- [6] Salmon, L.; Thuéry, P.; Rivière, E.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2005**, 45, 83.
- [7] Wang, M.; Wang, L. F.; Li, Y. Z.; Li, Q. X.; Xu, Z. D.; Qu, D. M. *Transition Met. Chem.* **2001**, 26, 307.
- [8] Padhyé, S.; Kauffman, G. B. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 63, 127.
- [9] Hu, Y.; Li, Q. Q.; Li, H.; Guo, Q. N.; Lu, Y. G.; Li, Z. Y. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 11344.
- [10] (a) Yin, H. D.; Liu, H.; Hong, M. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 713, 11.
(b) Hanif, M.; Hussain, M.; Ali, S.; Bhatti, M. H.; Ahmed, M. S.; Mirza, B.; Stoeckli-Evans, H. *Polyhedron* **2010**, 29, 613.
(c) Kaluderović, G. N.; Paschke, R.; Prashar, S.; Gómez-Ruiz, S. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1883.
(d) Kang, W.; Wu, X.; Huang, J. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2402.
(e) Shang, X.; Ding, N.; Xiang, G. *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, 48, 305.
(f) Lin, S.; Fu, Z. F.; He, X. L.; Liu, H. Y.; Sun, X. Q.; Wang, X.; Lu, L. D. *Chin. J. Org. Chem.* **2006**, 26, 856 (in Chinese).
(林森, 付志飞, 何小立, 刘环宇, 孙小强, 汪信, 陆路德, 有机化学, **2006**, 26, 856.)
(g) Gong, G. F.; Song, R.; Zou, Y. B.; Lin, S. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 803 (in Chinese).
(龚根飞, 宋冉, 邹引波, 林森, 有机化学, **2013**, 33, 803.)
- [11] Xu, R. R.; Pang, W. Q.; Huo, Q. S. *Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry*, Higher Education Press, Beijing, **2009**, pp. 316~320 (in Chinese).
(徐如人, 庞文清, 霍启升, 无机合成与制备化学, 高等教育出版社, 北京, **2009**, pp. 316~320.)
- [12] Chang, J. H.; Dong, Q. G. *Spectral Theory and Analysis*, Science Press, Beijing, **2012**, pp. 15~19 (in Chinese).
- (常建华, 董绮功, 波谱原理及解析, 科学出版社, 北京, **2012**, pp. 15~19.)
- [13] (a) Jiang, W. J.; Kuang, D. Z.; Yu, J. X.; Feng, Y. L.; Zhang, F. X.; Wang, J. Q. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2012**, 28, 2363 (in Chinese).
(蒋伍玖, 邝代治, 庾江喜, 冯泳兰, 张复兴, 王剑秋, 无机化学学报, **2012**, 28, 2363.)
(b) Kobakhidze, N.; Farfán, N.; Romero, M.; Méndez-Stivalet, J. M.; Gabriela Ballinas-López, M.; García-Ortega, H.; Domínguez, O.; Santillan, R.; Sánchez-Bartéz, F.; Gracia-Mora, I. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1189.
(c) Kuang, D. Z.; Feng, Y. L.; Zhang, F. X.; Wang, J. Q. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2010**, 26, 2160 (in Chinese).
(邝代治, 冯泳兰, 张复兴, 王剑秋, 无机化学学报, **2010**, 26, 2160.)
(d) Yin, H. D.; Hong, M.; Li, G.; Wang, D. Q. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3714.
(e) Yu, J. X.; Feng, Y. L.; Kuang, D. Z.; Yin, D. L.; Zhang, F. X.; Wang, J. Q. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2012**, 28, 279 (in Chinese).
(庾江喜, 冯泳兰, 邝代治, 尹笃林, 张复兴, 王剑秋, 无机化学学报, **2012**, 28, 279.)
(f) Jiang, W. J.; Yang, N. F.; Kuang, D. Z.; Feng, Y. L.; Zhang, F. X.; Wang, J. Q.; Liu, M. Q.; Yu, J. X. *Chin. J. Struct. Chem.* **2011**, 30, 1327 (in Chinese).
(蒋伍玖, 阳年发, 邝代治, 冯泳兰, 张复兴, 王剑秋, 刘梦琴, 庾江喜, 结构化学, **2011**, 30, 1327.)
- [14] (a) Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. *Structure Determination of Organic Compounds*, 4th ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2009**.
(b) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, 29, 2176.
(c) Clark, H. C.; Jain, V. K.; Mehrotra, R. C.; Singh, B. P.; Srivastava, G.; Birchall, T. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, 385.
- [15] Yin, H. D.; Hong, M.; Xue, S. C.; Wang, D. Q. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2005**, 21, 1073 (in Chinese).
(尹汉东, 洪敏, 薛绳才, 王大奇, 无机化学学报, **2005**, 21, 1073.)
- [16] Hong, M.; Yin, H. D.; Chen, S. W.; Wang, D. Q. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 653.
- [17] Zhang, F. X.; Wang, J. Q.; Kuang, D. Z.; Feng, Y. L.; Xu, Z. F.; Yu, J. X. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2005**, 21, 1073 (in Chinese).
(张复兴, 王剑秋, 邝代治, 冯泳兰, 许志锋, 庾江喜, 无机化学学报, **2013**, 29, 537.)
- [18] (a) Shi, S. M.; Le, F. F. *Adv. Fine Petrochem.* **2011**, 27, 51 (in Chinese).
(施少敏, 乐飞飞, 精细石油化工进展, **2011**, 27, 51.)
(b) Shi, S. M.; Lü, Y. H.; Xu, J. G.; Le, F. F. *Chem. Intermed.* **2011**, 36 (in Chinese).
(施少敏, 吕银华, 徐金光, 乐飞飞, 化工中间体, **2011**, 36.)
- [19] Wang, Y. N. *Ph.D. Dissertation*, Lanzhou University, Lanzhou, **2011** (in Chinese).
(王丽娜, 博士论文, 兰州大学, 兰州, **2011**.)
- [20] Wei, Q.; Chen, S. P.; Pan, R. Q. *Fine Chem.* **2000**, 17, 178 (in Chinese).
(魏青, 陈三平, 潘瑞琪, 精细化工, **2000**, 17, 178.)
- [21] Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals*, 6th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, **2009**.
- [22] Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, A Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

(Lu, Y.)