

氨基酸席夫碱镍、钴配合物的合成、晶体结构与抑菌活性

张 欣* 杜 聪 陈 丹 黄 萌

(天津师范大学化学与生命科学学院, 天津 300387)

摘要: 合成了 1-苯基-3-甲基-4-对氯苯甲酰基-5-吡唑啉酮缩 *L*-苯丙氨酸甲酯 Schiff 碱 Ni(II)、Co(II)配合物 $[\text{NiL}_2](\text{CH}_3\text{OH})$ (**1**)和 $[\text{CoL}_2](\text{CH}_3\text{OH})$ (**2**)。用元素分析、红外光谱和 X-射线单晶结构进行了表征,配合物 **1** 和 **2** 的晶体结构都同时含有两个独立子单元及一个游离的甲醇分子,各子单元都形成六配位的八面体结构。采用琼脂扩散法测定了配体和配合物对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌抗菌活性,结果表明配合物 **2** 对大肠杆菌的抑制作用最强。

关键词: 氨基酸; 席夫碱; 配合物; 晶体结构; 抑菌活性

中图分类号: O641.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)03-0489-06

Synthesis, Crystal Structures and Antibacterial Activities of Ni(II), Co(II) Complexes from Amino Acid Schiff Base

ZHANG Xin* DU Cong CHEN Dan HUANG Meng

(College of Chemistry and Life Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387)

Abstract: Two complexes $[\text{NiL}_2](\text{CH}_3\text{OH})$ (**1**) and $[\text{CoL}_2](\text{CH}_3\text{OH})$ (**2**) were synthesized, where L is a Schiff base ligand ($\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{ClN}_3\text{O}_3$) was derived from condensation of 1-phenyl-3-methyl-4-(*p*-chlorbenzyl)-5-pyrazolone with *L*-Phenylalanine methyl ester. They were characterized by elemental analysis, IR and single crystal X-ray diffraction. The complexes **1** and **2** consist of two individual fragments and a dissociative methanol. Every fragment is a distorted octahedron with four oxygen atoms and two nitrogen atoms. The Schiff base ligand and its complexes have been tested in vitro to evaluate their antibacterial activity against bacteria *Escherichia Coli* and *Staphylococcus Aureus*. It has been found that the complex **2** has higher activity than the corresponding free Schiff base ligand and complex **1** against the same bacteria. CCDC: 759690, **1**; 759691, **2**.

Key words: amino acid; Schiff base; complex; crystal structure; antibacterial activity

氨基酸是构成生物体内蛋白质、酶等生物大分子的基本结构单元,是生物体内大量存在的同时具有氨基和羰基的双官能团生命小分子配体,是生物体内重要的组成部分。近年来,由于氨基酸的特殊结构,使其形成的氨基酸 Schiff 碱及金属配合物研究领域显得尤为活跃。氨基酸 Schiff 碱具有多个氧和氮原子,是一类重要的生物配体,其分子含有活泼的氨基酸基团,通过反应又可引入其它不同的结

构和活性基团,对此类配体化合物的研究,有助于了解生物体中氨基酸与金属离子间的键合作用;氨基酸 Schiff 碱金属配合物具有催化氨基转移和外消旋作用,可作为研究维生素 B6 酶反应的优良模型, O_2 、 N_2 载体模型化合物;还具有荧光性能、抗菌、抗炎、抗癌活性,可用于金属离子的分析测定及化疗药物研究等^[1-5]。鉴于氨基酸席夫碱配合物的重要作用,本文合成了新型的 *L*-苯丙氨酸席夫碱镍、钴配

收稿日期:2009-07-16。收修改稿日期:2009-12-07。

国家自然科学基金资助项目(No.20771083)。

*通讯联系人。E-mail:zxin_tj@126.com

第一作者:张 欣,女,46 岁,教授;研究方向:功能配合物结构。

合物,通过元素分析、红外光谱及晶体结构对配合物进行表征,确定了组成和结构性质,并利用琼脂扩散法测试了配合物、配体的抑菌活性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

配合物的红外光谱由 IR200 FTIR 型红外光谱仪(KBr 压片法)测定,美国;核磁由美国 Bruker 300 MHz 核磁共振仪(溶剂:CDCl₃)测定;元素分析由美国 Leeman-labs 公司的 CE440 型元素分析仪测定;晶体结构在德国 Bruker 公司 APEX II CCD 单晶衍射仪测定;*L*-苯丙氨酸(生化试剂),四水醋酸镍,四水醋酸钴,无水甲醇,无水乙醚等均为分析纯。

1.2 配合物合成

1.2.1 席夫碱配体 L 的合成^[6]

1-苯基-3-甲基-4-对氯苯甲酰基-5-吡唑啉酮 (PM4ClBP)按文献^[7]方法制备。称取 5 mmol *L*-苯丙氨酸悬浮于 25 mL 无水甲醇中,通入无水 HCl 至 *L*-苯丙氨酸完全溶解,回流约 1 h 蒸出大部分甲醇,加入 30 mL 乙醚,中和,过滤,蒸出滤液中的大部分溶剂,冷却得 *L*-苯丙氨酸甲酯的乙醚溶液;加入 5 mmol PM4ClBP 的异丙醇溶液 40 mL,加热回流 3~4 h。蒸干溶剂,用石油醚:乙酸乙酯为 2:1 的混合溶剂重结晶,析出黄色絮状沉淀 L,置于干燥器中干燥,产率 61%。¹H NMR(CDCl₃): δ :1.35(s, 3H, -CH₃), 2.96~3.26(m, 2H, -CH₂), 3.79(s, 3H, -CH₃), 3.93~3.99(t, 1H, -CH), 7.10~8.02(t, 14H, Ph-H), 11.57~11.59(m, 1H, N-H)。IR(KBr 压片, ν /cm⁻¹):3 436(w), 1 750(s), 1 585(s), 1 542(m), 1 493(s), 1 440(m), 1 090(m), 1 627

(s), 1 168(m), 846(m)。元素分析(% ,按 C₂₇H₂₄ClN₃O₃ 计算,括号内为计算值):C 68.40 (68.42), H 5.13 (5.10), N 8.87 (8.87)。

1.2.2 席夫碱 Ni(II)(1)、Co(II)(2)配合物的合成

在 50 mL 的圆底烧瓶中,向含配体 L (47.4 mg, 0.1 mmol) 的无水甲醇(10 mL) 溶液中慢慢滴加四水醋酸镍(12.0 mg, 0.05 mmol)的无水甲醇(10 mL)溶液,搅拌 4h。滤液在室温下静置 7 d 后得到配合物 1 的绿色晶体。过滤,用无水乙醇洗涤 2~3 次,真空干燥,产率:70%。元素分析(% ,按 C₅₄H₄₆Cl₂N₆O₆Ni 计算,括号内为计算值):C 64.54(64.56), H 4.60(4.62), N 8.34(8.37)。

配合物 2 按类似于配合物 1 的方法合成,产率:72%。元素分析(% ,按 C₅₄H₄₆Cl₂N₆O₆Co 计算,括号内为计算值):C 64.50 (64.55), H 4.62 (4.61), N 8.33 (8.36)。

1.3 晶体结构的测定

选用合适大小的单晶用于 X-射线衍射实验。在 Bruker APEX II CCD 面探衍射仪上收集数据,利用石墨单色器单色化了的 Mo K α 射线 $\lambda=0.071\ 073$ nm,采用 ω -2 θ 扫描方式,收集一定 θ 范围内的衍射数据,利用 Saint 程序进行衍射数据的指标化和还原,采用直接法和傅立叶合成法解析结构,氢原子由理论加氢得到。利用 SHELXL 程序中 SHELXTL 对非氢原子进行最小二乘修正,氢原子不加修正,只参加计算,非氢原子采用 SHELXL 精修。有关晶体学数据详见表 1。

CCDC:759690,1;759691,2。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for 1 and 2

Complex	1	2
Empirical formula	C ₅₅ H ₅₀ Cl ₂ N ₆ NiO ₇	C ₅₅ H ₅₀ Cl ₂ CoN ₆ O ₇
Formula weight	1 036.62	1 036.84
Temperature / K	296(2)	296(2)
Crystal size / mm	0.30×0.24×0.22	0.38×0.36×0.32
Crystal system	Trigonal	Trigonal
Space group	<i>P</i> 3 ₂ 1	<i>P</i> 3 ₂
<i>a</i> / nm	1.304 9(4)	1.307 0(2)
<i>b</i> / nm	1.304 9(4)	1.307 0(2)
<i>c</i> / nm	5.281 2(2)	5.275 8(17)
α / (°)	90	90
β / (°)	90	90
γ / (°)	120	120

续表 1

V / nm^3	7.788 3(4)	7.805(3)
Z	6	6
$D_{\text{calc}} / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.326	1.324
θ range / ($^\circ$)	$1.80^\circ \leq \theta \leq 25.01^\circ$	$1.80^\circ \leq \theta \leq 25.03^\circ$
Absorption coefficient / mm^{-1}	0.534	0.49
$F(000)$	3 240	3 234
Reflections collected	39 349	37 976
Independent reflections	9 160	9 191
R_{int}	0.031	0.061 6
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Parameters	623	636
Goodness-of-fit	1.051	1.092
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.054\ 7$, $wR_2=0.136\ 0$	$R_1=0.066\ 0$, $wR_2=0.156\ 5$
R indices (all data)	$R_1=0.060\ 2$, $wR_2=0.139\ 3$	$R_1=0.083\ 4$, $wR_2=0.165\ 3$
Largest diff. peak and hole/ ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	501, -422	1 146, -346

Final weighting scheme: $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.065\ 3P)^2+8.229\ 1P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ for **1**; $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.074\ 5P)^2+7.064\ 4P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ for **2**.

1.4 抑菌活性测定

利用琼脂扩散法^[8]分别测定配体及配合物 **1**、**2** 对革兰氏阴性菌大肠杆菌(*Escherichia coli*)、革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)的抑菌作用。将牛肉膏蛋白琼脂培养基、实验器皿和牛津杯放在高压锅中灭菌,压力达 110 kPa 后,持续加热 30 min。将融化并冷却至 50 $^\circ\text{C}$ 的培养基,在灭菌室内倒入培养皿中均匀铺平,待琼脂培养基凝固后,将配成的浓度为 $10^8\ \text{mL}^{-1}$ 的菌液 0.15 mL 加入到培养皿中,用弯玻璃棒铺平。将灭菌后的牛津杯在酒精灯上烧热后粘在制备的培养皿中,注射 DMF 配制的不同浓度的药液 0.15 mL 到牛津杯内,置于 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的温箱中 24 h 后,测量抑菌环直径。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱表征

在镍配合物 **1** 和钴配合物 **2** 的红外光谱中, $3\ 392\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收为甲醇中 -OH 的吸收峰, $1\ 683$ 、 $1\ 680\ \text{cm}^{-1}$ 为参与配位的酯羰基的伸缩振动峰,与自由配体 L 酯羰基峰 $1\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 比较已发生明显蓝移; $1\ 602$ 、 $1\ 604\ \text{cm}^{-1}$ 处为参与配位的吡唑啉酮环的 C=O 伸缩振动峰;配合物无 $\nu_{\text{N-H}}$ 、 $\delta_{\text{N-H}}$ 、 $\nu_{\text{C-N}}$ ($1\ 168\ \text{cm}^{-1}$) 吸收峰,在 $1\ 522$ 、 $1\ 528\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 $\nu_{\text{C=N}}$ 吸收,说明配合物为亚胺烯醇式结构^[9],并且亚胺 N 原子参与配位成键,相应基团键的力常数受到影响,振动频率发生变化^[10]。

2.2 配合物的晶体结构描述

配合物 **1** 和 **2** 的晶体结构如图 1、2 所示,主要键长和键角列在表 2 中。配合物 **1** 结晶于三方手性

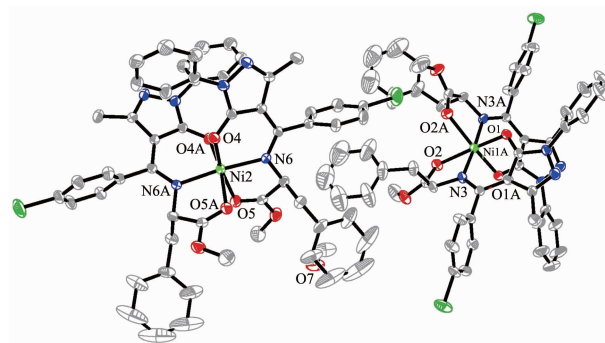


图 1 配合物 **1** 的分子结构(热椭球率为 30%)

Fig.1 Molecular structure of the complex **1** with 30% probability ellipsoid

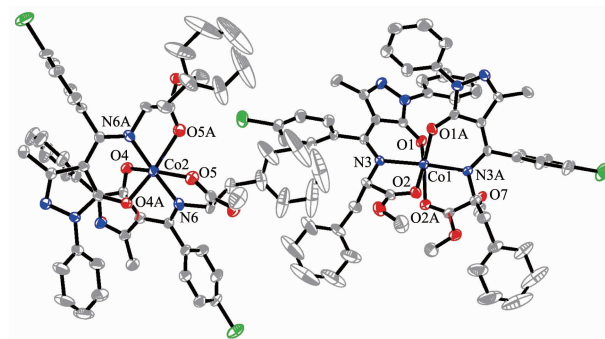


图 2 配合物 **2** 的分子结构(热椭球率为 30%)

Fig.2 Molecular structure of the complex **2** with 30% probability ellipsoid

表 2 配合物 1、2 的部分键长和键角

Table 2 Select bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for complexes 1 and 2

1					
Ni(1)-O(1)	0.201 7(3)	Ni(1)-N(3)	0.202 9(3)	Ni(1)-O(2)	0.218 2(3)
Ni(1)-O(1)#1	0.201 7(3)	Ni(1)-N(3)#1	0.202 9(3)	Ni(1)-O(2)#1	0.218 2(3)
Ni(2)-O(4)	0.200 3(3)	Ni(2)-N(6)	0.203 9(3)	Ni(2)-O(5)	0.217 8(3)
Ni(2)-O(4)#2	0.200 3(3)	Ni(2)-N(6)#2	0.203 9(3)	Ni(2)-O(5)#2	0.217 8(3)
O(1)-Ni(1)-O(1)#1	92.44(17)	O(1)-Ni(1)-N(3)#1	91.11(13)	O(1)#1-Ni(1)-N(3)#1	91.14(13)
O(1)-Ni(1)-N(3)	91.15(13)	O(1)#1-Ni(1)-N(3)	91.11(13)	N(3)#1-Ni(1)-N(3)	176.7(2)
O(1)-Ni(1)-O(2)	169.39(11)	O(1)#1-Ni(1)-O(2)	91.61(12)	N(3)#1-Ni(1)-O(2)	98.61(13)
N(3)-Ni(1)-O(2)	78.97(13)	O(1)-Ni(1)-O(2)#1	91.62(12)	O(1)#1-Ni(1)-O(2)#1	169.38(11)
N(3)-Ni(1)-O(2)#1	98.62(13)	O(2)-Ni(1)-O(2)#1	86.11(18)	N(3)#1-Ni(1)-O(2)#1	78.97(13)
O(4)-Ni(2)-O(4)#2	90.60(17)	O(4)-Ni(2)-N(6)#2	91.89(13)	O(4)#2-Ni(2)-N(6)#2	91.92(13)
O(4)-Ni(2)-N(6)	91.92(13)	O(4)#2-Ni(2)-N(6)	91.89(13)	O(4)#2-Ni(2)-O(5)#2	170.02(12)
N(6)#2-Ni(2)-N(6)	174.6(2)	O(4)-Ni(2)-O(5)#2	92.89(12)	N(6)#2-Ni(2)-O(5)#2	78.63(12)
N(6)-Ni(2)-O(5)#2	97.33(13)	O(4)#2-Ni(2)-O(5)	92.88(12)	O(4)-Ni(2)-O(5)	170.03(12)
N(6)#2-Ni(2)-O(5)	97.37(13)	N(6)-Ni(2)-O(5)	78.63(13)	O(5)#2-Ni(2)-O(5)	85.24(18)
2					
Co(1)-O(1)	0.201 1(3)	Co(1)-N(3)	0.208 3(4)	Co(1)-O(2)	0.219 2(4)
Co(1)-O(1)#1	0.201 1(3)	Co(1)-N(3)#1	0.208 3(4)	Co(1)-O(2)#1	0.219 2(4)
Co(2)-O(4)	0.202 6(3)	Co(2)-N(6)	0.206 3(4)	Co(2)-O(5)	0.220 7(4)
Co(2)-O(4)#2	0.202 6(3)	Co(2)-N(6)#2	0.206 3(4)	Co(2)-O(5)#2	0.220 7(4)
O(1)-Co(1)-O(1)#1	92.6(2)	O(1)-Co(1)-N(3)#1	92.68(15)	O(1)#1-Co(1)-N(3)#1	90.11(15)
O(1)-Co(1)-N(3)	90.11(15)	O(1)#1-Co(1)-N(3)	92.68(15)	N(3)#1-Co(1)-N(3)	176.0(2)
O(1)-Co(1)-O(2)	166.21(14)	O(1)#1-Co(1)-O(2)	93.63(14)	N(3)#1-Co(1)-O(2)	99.62(15)
N(3)-Co(1)-O(2)	77.30(15)	O(1)-Co(1)-O(2)#1	93.63(14)	O(1)#1-Co(1)-O(2)#1	166.21(14)
N(3)-Co(1)-O(2)#1	77.30(15)	O(2)-Co(1)-O(2)#1	83.1(2)	N(3)#1-Co(1)-O(2)#1	77.30(15)
O(4)-Co(2)-O(4)#2	94.3(2)	O(4)-Co(2)-N(6)#2	91.34(15)	O(4)#2-Co(2)-N(6)#2	90.41(15)
O(4)-Co(2)-N(6)	90.41(15)	O(4)#2-Co(2)-N(6)	91.34(15)	O(4)#2-Co(2)-O(5)#2	166.28(13)
N(6)#2-Co(2)-N(6)	177.4(2)	O(4)-Co(2)-O(5)#2	92.32(14)	N(6)#2-Co(2)-O(5)#2	77.42(15)
N(6)-Co(2)-O(5)#2	100.63(15)	O(4)#2-Co(2)-O(5)	92.32(14)	O(4)-Co(2)-O(5)	166.28(13)
N(6)#2-Co(2)-O(5)	100.63(15)	N(6)-Co(2)-O(5)	77.42(15)	O(5)#2-Co(2)-O(5)	83.9(2)

Symmetry codes for 1: #1 $y, x, -z$; #2 $x-y, -y, -z+1/3$; Symmetry codes for 2: #1 $x-y, -y, -z+1/3$; #2 $y, x, -z$.

空间群 $P3_221$, 在每个不对称的单元中, 有 2 个独立子单元($Z=6$)(图 1)。配合物 2 结晶于三方手性空间群 $P3_2$, 在每个不对称的单元中, 也同时有 2 个独立子单元($Z=6$)(图 2)。配合物具有手性是由于配体具有手性造成的。配合物 1、2 体系中均同时存在晶体学上不同而化学组成相同的 2 个独立子单元, 1 个独立子单元对应 1 个游离的甲醇分子。以 Ni(1)、Co(1)所在单元分别为子单元 I, Ni(2)、Co(2)所在单元分别为子单元 II, 每个独立子单元均为六配位化合物, Ni(1)、Co(1)分别与 2 个配体分子中吡唑啉酮

上的羰基氧原子 O(1)、O(1)A, L-苯丙氨酸甲酯的羰基氧原子 O(2)、O(2)A 以及席夫碱亚胺上的氮原子 N(3)、N(3)A 6 个原子配位, 分别形成了 2 个五元螯合环和 2 个六元螯合环; Ni(2)、Co(2)分别与 2 个配体分子中吡唑啉酮上的羰基氧原子 O(4)、O(4)A, L-苯丙氨酸甲酯的羰基氧原子 O(5)、O(5)A 以及席夫碱亚胺上的氮原子 N(6)、N(6)A 6 个原子配位, 也分别形成 2 个五元螯合环和 2 个六元螯合环。

配合物 1 中 Ni(1)与配位氮原子之间的键长 Ni(1)-N(3)、Ni(1)-N(3)A 为 0.202 9(3) nm, Ni(2)与配位氮原

子之间的键长 Ni(2)-N(6)、Ni(2)-N(6)A 为 0.203 9(3) nm,说明 Ni(1)N 的平均键长略短;Ni(1)与配位氧原子之间的键长 Ni(1)-O(1)、Ni(1)-O(1)A 为 0.201 7(3) nm, Ni(1)-O(2)、Ni(1)-O(2)A 为 0.218 2(3) nm,其平均键长为 0.209 95 nm,Ni(2)与配位氧原子之间的键长 Ni(2)-O(4)、Ni(2)-O(4)A 为 0.200 3(3) nm,Ni(2)-O(5)、Ni(2)-O(5)A 为 0.217 8(3) nm,其平均键长为 0.209 05 nm,说明 Ni(2)-O 的平均键长略短^[11]。由此还可看出吡唑啉酮上的氧原子及席夫碱亚胺上的氮原子与 Ni 离子的距离,比苯丙氨酸甲酯的羰基氧原子与 Ni 离子的距离要短得多,表明席夫碱亚胺上的氮原子和吡唑啉酮上的氧原子配位能力强于苯丙氨酸甲酯的羰基氧原子^[12]。Ni(1)与各配位原子之间的键角在 78.97(13)°~98.62(13)°之间,Ni(2)与各配位原子之间的键角在 78.63(13)°~97.33(13)°之间,而 PMBP 缩 DL-苯丙氨酸乙酯合镍配合物的分子结构中,中心镍离子与各配位原子之间的键角在 80.32(14)°~95.75(14)°范围内,说明 PM4ClBP 缩 L-苯丙氨酸甲酯合镍配合物中镍离子与各配位原子之间的键角与 90°偏离程度较大。每个独立子单元中中心镍离子与 2 个配体中 4 个氧原子、2 个氮原子形成六配位的扭曲八面体结构,镍离子位于八面体结构的中心,每一个配体分别为-1 价。

配合物 **2** 分子配位环境与 **1** 相似,Co(1)-N 的平均键长为 0.208 3(4) nm,Co(2)-N 的平均键长为 0.206 3(4) nm,说明 Co(2)-N 的平均键长略短;Co(1)-

O 的平均键长为 0.210 2 nm,Co(2)-O 的平均键长为 0.211 7 nm,说明 Co(1)-O 的平均键长略短。由键长数据还可看出吡唑啉酮上的氧原子及席夫碱亚胺上的氮原子与 Co 离子的距离,比苯丙氨酸甲酯的羰基氧原子与 Co 离子的距离要短得多,说明席夫碱亚胺上的氮原子和吡唑啉酮上的氧原子配位能力强于苯丙氨酸甲酯的羰基氧原子。Co(1)与各配位原子之间的键角在 77.30(15)°~99.62(15)°之间,Co(2)与各配位原子之间的键角在 77.42(15)°~100.63(15)°之间,与配合物 **1** 相比,配合物 **2** 与 90°偏离程度更大。配合物 **2** 中每个独立子单元中中心钴离子与 2 个配体中 4 个氧原子、2 个氮原子也形成六配位的扭曲八面体结构^[13],钴离子位于八面体结构的中心,每一个配体分别为负一价。手性金属配合物作为研究反应机理的理想模型化合物,对于筛选具有优良生物活性的药物,开发具有高选择性和高催化性的催化剂等,都具有较大的理论和实际意义。在手性药物、农药、香料、食品添加剂等方面也展现出了广阔的应用前景,从而引起了从事有机合成、不对称催化、手性结构研究的化学家们的广泛兴趣。

2.3 抑菌活性结果^[14-17]

从表 3 中可以看出,配合物 **1**、**2** 和配体都有一定的抑菌活性,但抑菌效果随浓度的变化不成线性关系,3 种化合物对大肠杆菌的抑制作用明显强于金黄色葡萄球菌,配合物 **1**、**2** 的抑菌活性大多强于配体,其中配合物 **1** 对大肠杆菌的抑制作用最强。

表 3 抗菌活性的有关数据

Table 3 Antibacterial activity data of the ligand and the title complex

Compound	Concentration / (g·L ⁻¹)	Bacterial species	
		<i>Escherichia.coli</i>	<i>Staphylococcus.aureus</i>
L	5.0	19.5	12.8
	2.5	16	14
	1.25	14.8	12.2
	0.5	16	13.2
	0.25	18	15.2
1	5.0	19	15.6
	2.5	20.3	14.5
	1.25	20.3	15
	0.5	18	17
	0.25	19	18
2	5.0	17	15.5
	2.5	18.3	17
	1.25	14.5	16.5
	0.5	14.5	14.8
	0.25	15.5	15.5
DMF	A.R	8.0	8.3

参考文献:

- [1] Sharma P K, . Handa R N, Dubey S N. *Synth. React. Inorg. Met.-Org., Nano-Met. Chem.*, **1996**,**26**(7):1219-1230
- [2] Angoso A, Martin-Llorente J M, Manzano J L, et al. *Inorg. Chimica Acta*, **1992**,**195**(1):45-49
- [3] Parmar V S, Singh A, Bisht K S, et al. *J. Organic. Chem.*, **1996**,**61**:1223-1227
- [4] FENG Xiao-Zhen(冯小珍), XIA Jin-Hong(夏金虹), LIU Zheng(刘 峥). *Chemical Research and Application(Huaxue Yanjiu Yu Yingyong)*, **2007**,**19**(3):1155~1158
- [5] LI Jian-Ping(李建平), JI Yan(吉 彦), LIU Rui-Jie(刘锐杰). *Chemical Research and Application (Huaxue Yanjiu Yu Yingyong)*, **2008**,**20**(1):87-89
- [6] SONG Yu-Jing(宋玉晶). *Thesis for the Master of Tianjin Normal University(天津师范大学硕士论文)*. **2007**.
- [7] Jenson B S. *Acta Chem. Scand.***1959**,**13**(8):1668-1670
- [8] ZHAO Sheng-Min(赵胜民), ZHENG Lai-Jiu(郑来久), DU Bing(杜 冰). *Science & Technology Review(Keji Daobao)*, **2009**,**27**(7):37-40
- [9] DING Feng(丁 峰). *Thesis for the Master of Tianjin Normal University(天津师范大学硕士论文)*. **2003**.
- [10] Wang J L, Zhang X, Yu M, et al. *Polish J. Chem.*, **2001**,**75**:1367-
- [11] Zhou D J, Li Q, Huang C H, et al. *Polyhedron.*, **1997**,**16**:1381-1389
- [12] WANG Juan(王 娟), TANG Xia(唐 霞), WANG Xiao-Yu(王 小 玉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(6):1115-1119
- [13] HU Xi-Lan(胡喜兰), SHI Peng-Fei(施鹏飞), JIANG Qin(姜 琴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(2):373-376
- [14] HU Xi-Lan(胡喜兰), SHI Peng-Fei(施鹏飞), XU Xing-You(许兴友), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(2):241-245
- [15] MO Mei-Hua(莫美华), ZHANG Qian-Mian(张倩勉). *Science and Technology of Food Industry. (Shipin Gongye Keji)*, **2009**,**30**(5):151-153
- [16] WANG Yu-Jun(王玉君), CUI Jin-Long(崔晋龙), SU Hong(苏 红), et al. *Microbiology(Weishengwu Xue Tongbao)*, **2009**,**36**(3):404-411
- [17] GONG Yan-Ling(公衍玲), JIN Hong(金 宏), WANG Hong-Bo(王宏波). *Chemistry & Bioengineering (Huaxue Yu Shengwu Gongcheng)*, **2009**,**26**(2):36-38