

一种双功能异噁唑酰肼的晶体结构、电子光谱、 抑菌活性及其量化计算

金燕仙* 钟爱国* 戴国梁 潘富友 葛昌华 杨健国
(台州学院医学院, 临海 317000)

摘要: 以水杨醛和 5-甲基-4-异噁唑甲酰肼为原料, 于中温混合溶剂热体系中合成出标题化合物水杨醛-5-甲基-4-异噁唑甲酰肼 [$C_{12}H_{11}O_3N_3$, **3**], 用单晶 X-射线衍射(XRD)、紫外及荧光和热重分析等实验方法对其进行了表征。结果表明, 晶体属正交晶系, $Pna2_1$ 空间群。晶胞参数: $a=1.287\ 83(6)$ nm, $b=1.131\ 08(6)$ nm, $c=0.865\ 35(4)$ nm, $V=1.260\ 5$ nm³, $Z=4$ 。标题物 **3** 的水溶液在 486 nm 处呈现一强蓝色荧光发射峰, 可归属于激发态分子内质子转移电荷发光; 同时, 标题物 **3** 对枯草芽孢杆菌、铜绿脓杆菌、大肠杆菌和金黄色葡萄球菌等都有明显的抑菌活性; 分子的静电势图(EPM)再现其具有较强的广谱抗菌活性。

关键词: 5-甲基-4-异噁唑甲酰肼; 荧光; 抑菌活性; 量化计算

中图分类号: O626.24

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)04-0657-06

Synthesis, Crystal Structure, Electronic Spectroscopic Properties, Antibacterial Activity and Quantum Calculation of A New Bi-functional Isoxazole-acylhydrazone

JIN Yan-Xian* ZHONG Ai-Guo* DAI Guo-Liang PAN Fu-You GE Chang-Hua YANG Jian-Guo
(School of Pharmaceutical and Chemical Engineering, Taizhou College, Linhai, Zhejiang 317000)

Abstract: The title compound was synthesized by the reaction of 5-methylisoxazole-4-carboxyl hydrazine with salicylaldehyde in ethanol. The structure and the physicochemical properties of bi-functional isoxazole-acylhydrazone **3** were characterized by thermogravimetric analysis, UV-Vis spectrum and density functional theory (DFT) calculation. The single crystal structure was determined by X-ray diffraction analysis. The results demonstrate the crystal belongs to orthorhombic, space group $Pna2_1$ with cell constants: $a=1.287\ 83(6)$ nm, $b=1.131\ 08(6)$ nm, $c=0.865\ 35(4)$ nm, $V=1.260\ 5$ nm³, $Z=4$. The absorption and fluorescence properties of compound **3** in water were investigated in detail, respectively. The results show that the title compound gives rise to a strong blue fluorescence with a peak at 486 nm, which is attributed to excited state intramolecular proton transfer (ESIPT). The biological activities of the title compound were also investigated. The results indicate that this compound has certain antibacterial activity toward *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. Electrostatic potential map supports its broad-spectrum antibacterial activity. CCDC: 730913.

Key words: 5-methyl-4-isoxazole formyl hydrazine; salicylaldehyde; fluorescence property; antibacterial activity; quantum calculation

酰肼类化合物是由酰肼类化合物改性而成的一类席夫碱化合物, 它们由醛或酮和酰肼缩合而

成, 具有较强的配位能力^[1]、多样的配位方式^[2]、良好的生物^[3]和药物活性^[4]以及非线性光学性质^[5], 在医

收稿日期: 2009-10-20。收修改稿日期: 2010-01-13。

浙江省自然科学基金(No.M203115; No.Y406049)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: shirleyj@tzc.edu.cn, zhonggaiguo@tzc.edu.cn, Tel: 0576-85365223

第一作者: 金燕仙, 女, 30 岁, 讲师; 研究方向: 催化和无机功能材料。

药、农药、材料和分析试剂等方面受到了广泛的关注^[6-7]。有关水杨醛酰肼配体及其金属离子的配合物的结构和活性已有大量报道^[8-10],但兼具荧光性质与生物活性的试验则相对较少^[11-12]。为了进一步探索高效抗菌药物,本文在以往工作基础上^[13],将异噁唑环引入酰肼,报道水杨醛-5-甲基-4-异噁唑甲酰肼的晶体结构、荧光性质、初步的生物活性以及量子化学计算结果。

1 实验部分

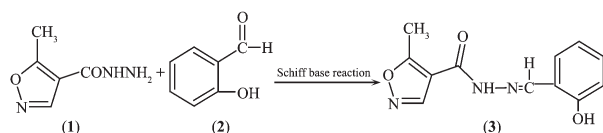
1.1 仪器与试剂

5-甲基-4-异噁唑甲酸,氯化亚砷和水杨醛为分析纯,水合肼(工业纯, $w \geq 85\%$),其他原料为市售试剂。

FTIR-8400 红外光谱仪 (KBr 压片);NMR (VARIAN Mercury 200 MHz);UV2410PC 型紫外分光光度计 (水为溶剂);VARIAN CARY Eclipse 荧光光度计。SDT Q600 同步热分析仪(TA 公司);液质联用(Micromass UK 公司)。

1.2 标题化合物的合成

标题化合物的合成路线如下,化合物(1)的制备参照文献^[13]方法进行。



三颈烧瓶中加入(1) 2.0 g(14 mmol)和 40 mL 无水乙醇,加热至完全溶解,用移液管加入(2) 1.44 mL,加热、搅拌,很快析出大量固体,80 °C 下回流 2 h,冷却、抽滤、滤饼洗涤(水洗至中性,再用氯仿洗涤,最后用少量乙醇洗涤),干燥得淡黄色固体 2.9 g,收率:84.5%。纯度:93% (HPLC),m.p.为 190.8 °C。¹H NMR (CD_3COCD_3 , 200 MHz), δ 2.68(s, 3H, $-\text{CH}_3$), 6.8~7.4(m, 4H, Ar-H), 8.4(s, 1H, $-\text{N}=\text{CH}-$), 8.8(s, 1H, 3-isoxazole-H), 11.2 (s, 1H, $-\text{CO}-\text{NH}-$), 11.4 (s, 1H, $-\text{OH}$)。IR(KBr) ν : 3 172.7(N-H), 1 654.8(C=O), 1 620.1(C=N)。MS(ESI): m/z 246.2(M+1)。

1.3 单晶制备和晶体结构测定

将 2.5 mmol 的标题化合物溶于 30 mL DMF 中,放在室温下使 DMF 自然挥发,约 20 d 后析出无色晶体。主要衍射实验条件和晶体学参数如下:选取大小合适的晶体,使用 Bruker Smart APEX-II 单晶衍射仪,在 296 K 温度下,用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)和 ω 扫描方式,

在 $2.4^\circ \leq \theta \leq 27.0^\circ$ ($-16 \leq h \leq 16$, $-12 \leq k \leq 13$, $-10 \leq l \leq 11$) 范围内收集到衍射点。其中 $I \geq 2\sigma(I)$ 的可观测点参加结构解析和修正。衍射数据经 L_p 因子和经验吸收校正。晶体结构由直接法解出,并经数轮差值 Fourier 合成,找到全部非氢原子,通过理论加氢得到所有的氢原子。对所有非氢原子坐标和各向异性温度因子用全矩阵最小二乘法进行精修。所有计算均在 PC 机上用 SHELX-97 程序完成。分子式: $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3\text{H}_2\text{O}$, 正交晶系,空间群 $Pna2_1$, $a=1.287\ 83(6)\ \text{nm}$, $b=1.131\ 08(6)\ \text{nm}$, $c=0.865\ 35(4)\ \text{nm}$, $V=1.260\ 5\ \text{nm}^3$, $Z=4$ 。

CCDC: 730913。

1.4 抑菌试验

微生物敏感性实验采用纸张琼脂扩散法,细菌菌株采用枯草芽孢杆菌、铜绿脓杆菌、大肠杆菌和金黄色葡萄球菌,实验用培养基为牛肉膏蛋白胨琼脂培养基,供试菌经斜面培养基活化,接入液体培养基,于 37 °C 摇床培养 18 h 后稀释 1 000 倍备用。将标题化合物用 N,N -二甲基甲酰胺配置成一定浓度的药液,把 5.94 mm 直径大小的滤纸片浸入上述各药液中,把浸药液的滤纸片放在已涂布微生物的琼脂板上,置 37 °C 恒温箱中 24~28 h,测量抑菌环直径,同时设立 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)阴性对照和硫酸链霉素(Streptomycin sulfate)阳性对照。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

标题化合物的分子结构图、分子间氢键图和分子间 $\pi-\pi$ 堆积示意图分别见图 1a~c, 部分键长及键角的计算值与实验值列于表 1。

由图 1a 可以看出,不对称单元由一分子标题化合物和一分子结晶水组成。在每一个标题化合物,苯环(C6-C11)和异噁唑环(C1, C2, N1, O1, C3)与 C12 和 C5 连接的键长分别为 0.144 8 nm 和 0.147 4

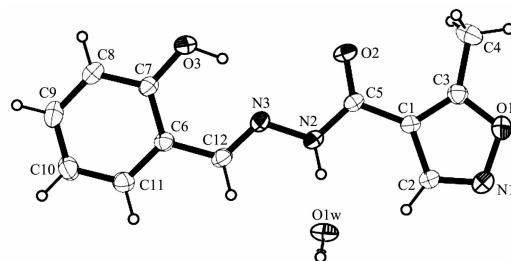
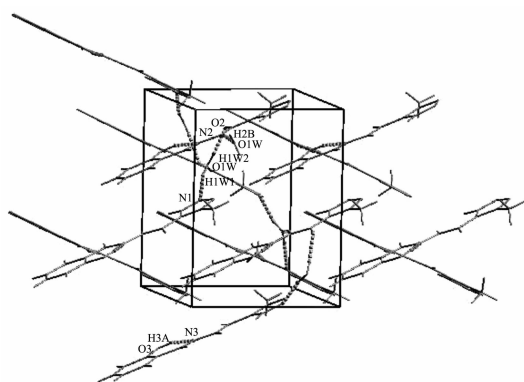


图 1a 标题化合物分子结构图

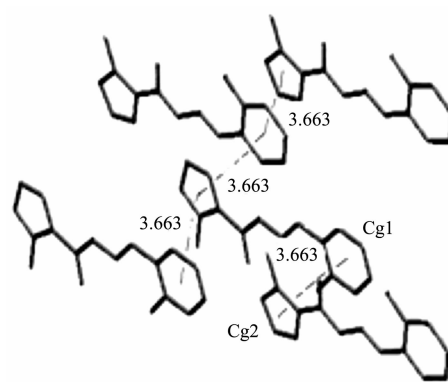
Fig.1a Molecular structure of the title compound (ellipsoids correspond to 30% probability)



Symmetry codes: $-x, -y, z+1/2$; $x-1/2, -y+1/2, z$

图 1b 分子间氢键图(虚线为氢键)

Fig.1b A view of hydrogen-bonding interactions in the title compound(to be shown as dashed line)



Symmetry codes: $-x+1/2, y-1/2, z-1/2$

图 1c 分子间 π - π 堆积示意图

Fig.1c A view of π - π interactions in the title compound

表 1 标题化合物键长和键角的计算值与实验值比较

Table 1 Calculated values of bond length (nm) and bond angle ($^{\circ}$) of the title compound compared with the experimental data

Parameters	Exp.	Cal.	Parameters	Exp.	Cal.
O(1)-N(1)	0.140 5(3)	0.140 4	C(1)-C(3)	0.135 6(3)	0.137 6
O(1)-C(3)	0.133 8(3)	0.133 9	C(1)-C(5)	0.147 4(3)	0.147 6
O(2)-C(5)	0.122 4(2)	0.121 7	C(6)-C(7)	0.140 6(3)	0.142 0
O(3)-C(7)	0.135 3(3)	0.134 5	C(6)-C(11)	0.139 3(3)	0.140 8
N(1)-C(2)	0.129 4(3)	0.130 4	C(6)-C(12)	0.144 8(3)	0.145 0
N(2)-C(5)	0.134 1(3)	0.138 6	C(7)-C(8)	0.138 6(3)	0.140 0
N(2)-N(3)	0.137 2(2)	0.135 7	C(8)-C(9)	0.137 7(4)	0.138 7
N(3)-C(12)	0.127 4(3)	0.128 6	C(9)-C(10)	0.136 8(4)	0.140 0
C(1)-C(2)	0.141 2(3)	0.142 8	C(10)-C(11)	0.137 9(4)	0.140 0
C(5)-N(2)-N(3)	118.78(15)	120.19	C(6)-C(7)-O(3)	122.3(2)	123.17
O(1)-C(3)-C(4)	116.5(2)	117.23	N(3)-C(12)-C(6)	120.83(18)	121.82
C(1)-C(3)-C(4)	133.7(2)	133.58	C(1)-C(5)-N(2)	115.76(15)	114.68

nm,表明它们都是通过 sp^2 杂化相连^[14]。C5=O2 的键长为 0.122 4 nm,接近正常碳氧双键 0.120 nm 的键长^[15]。C12=N3 的键长为 0.127 4 nm,这是个典型的双键^[16]。C1=C3 和 C2=N1 键长分别为 0.135 6 nm 和 0.129 4 nm,比都正常的碳碳双键和碳氮双键长^[16],而 C1-C2 键长为 0.141 2 nm,小于正常 C-C 键长 0.153 0(3) nm,表明这几个原子之间存在共轭作用。C5-N2 的键长为 1.341 nm,为典型的碳氮单键键长(0.133 6~0.141 6 nm)。而 N1-O1 和 C3-O1 键长为 0.140 5 nm 和 0.133 8 nm,属于典型的氮氧单键和碳氧单键^[15]。苯环(C6-C11)和异噻唑环(C1,C2,N1,O1,C3)形成的二面角为 2.03(8) $^{\circ}$,表明该化合物分子几乎是平面结构。从表 1 还可以看出,除 C(9)-

C(10)、C(10)-C(11)键长外,其余的理论值均与其实验值吻合较好,说明量子化学 DFT B3LYP/6-311+g(d)方法适合该标题分子的基态构型研究。

由图 1b 中可以看出,通过 O(1W)-H(1W1) $\cdots$ N(1)和 N(2)-H(2A) $\cdots$ O(1W)三条分子间氢键和 π - π 堆积(图 1c 所示),质心 Cg1 和 Cg2 之间的距离为 0.366 3(2) nm,对称码: $-x+1/2, y-1/2, z-1/2$,将整个分子连接成二维层状超分子结构。另外,通过 O(1W)-H(1W2) $\cdots$ O(2)氢键,将层与层连接在一起,形成了三维网状超分子结构。由此可见,在形成超分子的过程中,晶格中的水分子与其他原子的弱相互作用,对超分子的形成起到了关键作用。分子间氢键数据见表 2。

表 2 标题化合物的氢键数据

Table 2 Hydrogen bond geometry for the title compound

D-H...A	<i>d</i> (D-H) / nm	<i>d</i> (H...A) / nm	<i>d</i> (D...A) / nm	∠DHA / (°)
O(3)-H(3A)···N(3)	0.087(3)	0.189 0(18)	0.261 7(2)	145(2)
N(2)-H(2B)···O(1W)	0.086	0.204	0.288 5(2)	169
O(1W)-H(1W1)···N(1) ⁱ	0.085(3)	0.209 7(15)	0.293 0(2)	166(2)
O(1W)-H(1W2)···O(2) ⁱⁱ	0.083(2)	0.195 5(15)	0.278 5(2)	176(2)

Symmetry codes: ⁱ -*x*, -*y*, *z*+1/2; ⁱⁱ *x*-1/2, -*y*+1/2, *z*.

2.2 紫外-可见吸收光谱和前线轨道分析

为了探讨标题物前线分子轨道与其电子传输性能关系,采用 Gaussian 03W 程序^[17],以标题物晶体结构作为分子模型,用 TD pbepbe/6-311+g(d)-water//DFT 6-311+g(d)方法对 **3** 的基态分子进行了垂直跃迁模拟,结果如表 3 所示。

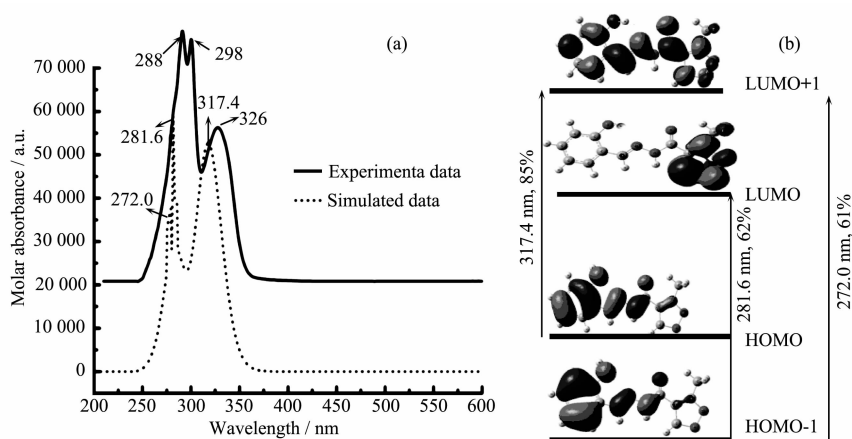
对比计算结果(表 3 和图 2a)和实验测定结果,发现第 1 个吸收峰(272.0 nm,计算值)和第 2 个吸收峰(281.6 nm,计算值)分别校正为 288.0 nm(实验值)

和 298.0 nm(实验值),这 2 个峰对应目标物分子中的电子由 HOMO→LUMO+1 轨道之间的跃迁(分别为 61%和 62%),可归属为标题物中苯环的 E₂ 和 B 吸收带 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁所致。第 3 个吸收峰(317.4 nm,计算值)应校正为 326.0 nm(实验值),对应为电子由 HOMO→LUMO 轨道之间的跃迁(85%),可归属为标题物中 C=N 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁所致,这与文献^[15]推测的结果相符。

表 3 目标化合物模拟的紫外吸收光谱波长

Table 3 Electronic absorption data obtained by TD-pbepbe/6-311+g(d)-water method

States	$\lambda_{\text{cal.}}$ / nm	ΔE / eV	<i>f</i> / a.u.	Component / %	Assignment	$\lambda_{\text{ex.}}$ / nm
$S_0 \rightarrow S_1$	272.0	4.42	0.203 1	H-1>L+1 (61), H-1>L+0 (25)	$\pi \rightarrow \pi^*$	288.0
$S_0 \rightarrow S_1$	281.6	4.40	0.206 1	H-1>L+1 (62), H-1>L+0 (22)	$\pi \rightarrow \pi^*$	298.0
$S_0 \rightarrow S_2$	317.4	3.90	0.717 5	H-0>L+1 (85)	$\pi \rightarrow \pi^*$	326.0



(a) UV-Vis absorption spectra; (b) Frontier molecular orbitals

图 2 标题物的电子吸收光谱

Fig.2 Electronic absorption spectra of the title compound

2.3 荧光发射光谱和热稳定性

为探讨标题物的发光机理,用 HF CIS/6-31+g(d)优化了标题物(醇式)和酮式最低激发态 S_1 的几何结构,用 TD-pbepbe/6-311+g(d)-water 模拟了标题

物酮式的发射光谱波长(图 3)。

由图 3 可知,标题物 **3** 水溶液中的荧光发射峰的理论计算值(450.4 nm)和实验值(486.0 nm)基本能对应。荧光光谱发生变化的原因可能是经过光照,

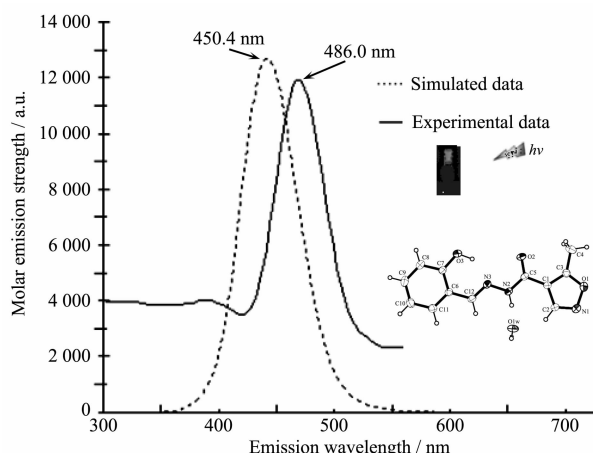


图3 标题物3的荧光光谱(水为溶剂)

Fig.3 Emission spectra of the title compound 3 in water

标题物3中酚环(Ph-OH, 醇式)质子氢转移到邻位N原子上(酮式),属激发态分子内酮式与醇式之间质子转移-互变异构发光^[18]。这与配体2'-(4-氟苯亚甲基)-3,5-二羟基苯甲酰肼无荧光而其金属镍配合物有荧光现象有所不同^[19]。热重-差热分析在N₂气氛下25~1 000℃下进行,升温速率10℃·min⁻¹。结果表明,化合物在150℃有一失重峰,可能对应为标题物中结晶水的脱出。温度继续升高,有机部分开

始分解,在200℃有一放热峰。

2.4 反应活性与抗菌作用位点

对标题物3进行了抑菌试验,其结果见表4。表4显示:该标题物对枯草芽孢杆菌(*B. Subtilis*)、铜绿脓杆菌(*P. Aeruginosa*)、大肠杆菌(*E. Coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. Aureus*)都有明显的抑菌活性,其中,对铜绿脓杆菌具有中性抑菌活性,对其他3种菌种具有弱抑菌活性。与文献^[19]中报道的配体和金属配合物的抑菌活性相比,标题物3具有更好的广谱抑菌活性。

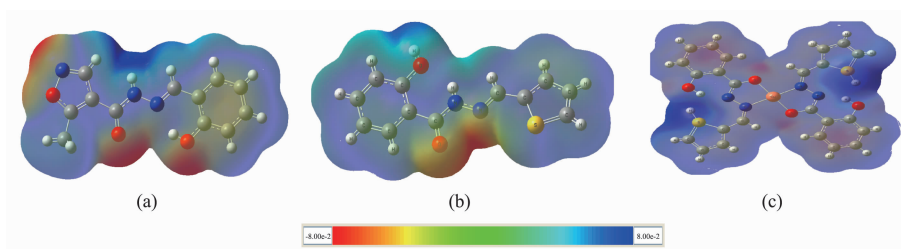
配体(配合物)和细菌相互作用具有较大的静电特征,对其分子的静电势计算,将有助于加深了解活性与功能。为进一步确定分子与细菌可能的作用位点,应用Gaussian 03 W程序模拟了标题分子的静电势(EPM)。分子上负静电势部位应该是反应中的亲电试剂的进攻部位,而正的静电势则意味着亲核进攻位点。与两种结构类似的配体(图4(b))和金属配合物(图4(c))的静电势表明,标题物3表面C=O原子周围的静电势更负些(红颜色);N-H原子周围的静电势更正些(蓝颜色),支持了标题物3具有相对强的广谱抗菌活性^[20-21]。

表4 标题物3的抑菌活性对比

Table 4 Antibacterial activities of the title compound 3 and contrast materials
(Diameter of antibacterial halo in mm)

Compounds	<i>B. Subtilis</i>	<i>P. Aeruginosa</i>	<i>E. Coli</i>	<i>S. Aureus</i>
Title compound	11.00	13.67	8.67	11.00
DMF	5.94	5.94	5.94	5.94
Streptomycin sulfate	22.0	20.7	24.0	23.5
Ligand ^[19]	6.0	6.0	9.5	8.5
Coordination compound ^[19]	6.0	6.0	17.0	13.5

Note: 6~8, 8~12, 12~16 and 16~20 mean the faint antibacterial activity, weak antibacterial activity, moderate antibacterial activity, strong antibacterial activity, respectively. The concentration of the compound used in the sensitive test was 7 mg·mL⁻¹. Strains of streptomycin sulfate concentration was 100 units·mL⁻¹.



Red color for the negative and blue color for positive charge

图4 分子的静电势图, (a) 标题物; (b)和(c)对比物^[19]Fig.4 Electrostatic potential maps (a): the title molecular; (b) and (c): Contrast materials in ref.^[19]

3 结 论

合成了一种双功能异噻唑酰肼,通过实验和理论相结合的方法,研究了该化合物的晶体结构、光谱、抑菌活性,并推测了其活性位点。结果表明,(1)采用量子化学 TD pbepbe/6-311+g(d)-water//DFT 6-311+g (d) 方法模拟所得的3个紫外吸收光谱峰(272.0;281.6;317.4 nm) 与其实验值(288.0;298.0;326.0 nm) 基本相符;用 TD-pbepbe/6-311+g(d)-water//HF CIS/6-31+g(d)方法模拟所得其荧光发射光谱(450.3 nm)与实验荧光发射峰(486.0 nm,蓝绿色)也基本对应,可归属于激发态分子内质子转移电荷发光(ESIPT);(2)体外抗菌实验表明,标题物对铜绿脓杆菌具有中性抑菌活性,对其他3种菌种具有弱抑菌活性;(3)静电势图表明,标题物具有比相似的配体以及金属配合物较强的广谱抗菌活性。有望在材料科学、光动力学疗法等领域得到应用。

参考文献:

- [1] Reiter J, Somoral T, Dvortsak P. *Heterocycl. Chem.*, **1985**, **22**:385-394
- [2] Labouta I M, Hassom A M, Aboulwafa O M, et al. *Monatsh. Chem.*, **1989**, **120**:571-573
- [3] Molina P, Almendros O, Fresneda P M. *Tetrahedron*, **1994**, **50**:2241-2243
- [4] Sato H, Tsuda M, Watanabe K. *Tetrahedron*, **1998**, **54**:8687-8689
- [5] Yang J G, Pan F Y. *Acta Cryst.*, **2004**, **E60**:o2009-o2010
- [6] Mohan K, Yag D. *Talanta*, **1975**, **22**:151-166
- [7] Edwards E I, Epton R, Marr G. *J. Organometal. Chem.*, **1975**, **85**:23-25
- [8] Iskander M, El-Sayed L, Salem N M H, et al. *Polyhedron*, **2004**, **23**:23-31
- [9] Lal R A, Adhidari S, Pal A, et al. *J. Chem. Res.*, **1997**, **78**(5): 122-123
- [10] YANG Jian-Guo(杨健国), PAN Fu-You(潘富友), LI Jun-Min(李钧敏). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(10):1593-1596
- [11] Qin D D, Yang Z Y, Qi G F. *Spectrochim. Acta Part A*, **2009**, **74**(2):415-420
- [12] Zhong X, Yi J, Sun J, et al. *Eur. J. Med. Chem.*, **2006**, **41**(9): 1090-1092
- [13] (a) JIN Yan-Xian(金燕仙), PAN Fu-You(潘富友), JIA Wen-Ping(贾文平), et al. *Sci. Technol. Eng. (Kexue Jishu Yu Gongcheng)*, **2008**(8):1015-1017
- (b) TANG Hui(唐 晖), JIN Yan-Xian(金燕仙), PAN Fu-You(潘富友). *Sci. Technol. Eng. (Kexue Jishu Yu Gongcheng)*, **2007**, **4**:2934-2936
- (c) HU Ping-Hong(胡平红), JIN Yan-Xian(金燕仙). *Sci. Technol. Eng. (Kexue Jishu Yu Gongcheng)*, **2009**, **9**(11): 3036-3038
- [14] LIU Sheng-Li(刘胜利), DAI Jing-Fang(戴静芳), CHEN Yong(陈 勇), et al. *Chin. J. Org. Chem. (Youji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **24**(12):1583-1586
- [15] (a) YANG, Jian-Guo(杨健国), PAN Fu-You(潘富友), LI Jun-Min(李钧敏). *Chem. Res. Appl. (Huaxue Yanjiu Yu Yingyong)*, **2006**, **18**(1):89-92
- (b) Yang J G, Pan F Y. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2005**, **24**(12): 1403-1407
- [16] John A D. *Lang's Handbook of Chemistry*. New York: McGraw-Hill, **1998**.39-41
- [17] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel D, et al. *Gaussian 03, Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc.* **2003**.
- [18] (a) Kownacki K, Mordzinski A, Wilbrant R, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, **227**:270-276
- (b) Zhong A G, Chen D B, Lei M, et al. *J. Theoret. Comput. Chem.*, **2008**, **7**(5):1071-1084
- [19] JIA Wen-Ping(贾文平), YANG Jian-Guo(杨健国), LI Fang(李 芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(4):627-630
- [20] Gehad G M, Carmen M S. *Spectrochim. Acta Part A*, **2007**, **66**(4/5):949-958
- [21] (a) Sucharita B, Deepak C, Kajal K R. *J. Organometal. Chem.*, **2008**, **693**(16):2649-2656
- (b) SONG Fa-Hui(宋发辉), ZHU Xin-De(祝心德), HU Zong-Qiu(胡宗球), et al. *Chem. Reag. (Huaxue Shiji)*, **2006**, **28**: 587-589