

新型 *L*-苯丙氨酸桥联双卟啉的合成与光谱表征

罗国添^{*,1,2} 陈治希¹ 饶明益¹ 薛 珺¹ 滕莉丽¹

(¹ 赣南师范学院化学与生命科学学院, 赣州 341000)

(² 江西省有机药物化学重点实验室, 赣州 341000)

摘要: 用 *L*-苯丙氨酸和 5-[对-(4-溴丁氧基、己氧基、辛氧基)苯基]-10,15,20-三苯基卟啉合成 3 种新型 *L*-苯丙氨酸桥联双卟啉, 并通过质谱、¹H 核磁共振谱、元素分析、红外光谱、紫外光谱对其结构进行了表征。测试并研究了它们在 4 000~400 cm⁻¹ 范围内的傅里叶变换红外光谱, 对主要谱带进行了经验归属。

关键词: *L*-苯丙氨酸; 双卟啉; 合成; 表征

中图分类号: O614.81; O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)07-1265-06

Synthesis and Spectral Characterization of *L*-phenylalanine Bridged Bis-porphyrins

LUO Guo-Tian^{*,1,2} CHEN Zhi-Xi¹ RAO Ming-Yi¹ XUE Jun¹ TENG Li-Li¹

(¹ College of Chemistry and Life Science, Gannan Normal University, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

(² Key Laboratory of Organ-Pharmaceutical Chemistry of Jiangxi Province, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

Abstract: Three new *L*-phenylalanine bridged bis-porphyrins were designed and synthesized from *L*-phenylalanine and 5-[*p*-(*n*-bromo-butoxy, *n*-bromo-hexyloxy, *n*-bromo-octyloxy)phenyl]-10,15,20-triphenyl porphyrin. Their structures were characterized by FAB-MS, ¹H NMR, FTIR, UV-Vis, Elemental analysis and chemical analysis. The FTIR spectra (4 000~400 cm⁻¹) of the target compounds were measured and the major bands were empirically assigned.

Key words: *L*-phenylalanine; bis-porphyrins; synthesis; characterization

在自然界, 卟啉化合物构成了血红蛋白、细胞色素及叶绿素等生物大分子的活性中心, 参与生物体系一系列重要过程^[1]。卟啉及金属卟啉类化合物由于具有独特的结构和特有的性能, 它在光动力学疗法^[2-4]、催化氧化^[5-7]、非线性光学材料^[8-10]、模拟酶^[11]、抗肿瘤作用^[12]等领域受到人们的高度重视, 使得卟啉衍生物的研究非常活跃。而尾式氨基酸卟啉衍生物是一类较为接近细胞色素 P-450 和血红素活性中心的分子结构, 氨基酸又是弱的电子受体, 把不同的氨基酸作为取代基引入卟啉环, 利用他们带不同电荷、极性以及在中性溶液中两性离子的特性, 改变卟啉类化合物的电子授受性质从而使其更接近细胞色素 P-450 的催化活性^[13]。为了模拟这种生物

大分子活性中心, 作者合成了一系列氨基酸尾式卟啉并对其性质进行了研究^[14-15], 而有关手性氨基酸桥联双卟啉及其金属配合物的研究报道甚少^[16]。

双卟啉是一类具有特殊结构和性能的化合物^[17-19]。近几十年来, 科学家们在双卟啉的合成和应用方面进行了广泛深入的研究, 合成了多种刚性的和柔性的桥联双卟啉, 并深入探讨了其在分子识别和多电子催化方面的性能^[20-24]。桥联双卟啉作为主体分子有显著的优势: 两个刚性的卟啉环结构有利于控制周边官能团的方向和位置, 柔性侧链的存在还可以有效调节主体分子和客体小分子的配位构象和相互作用^[25]。双卟啉及其配合物的特殊结构使之在模拟光合作用、分子识别和多电子催化、光

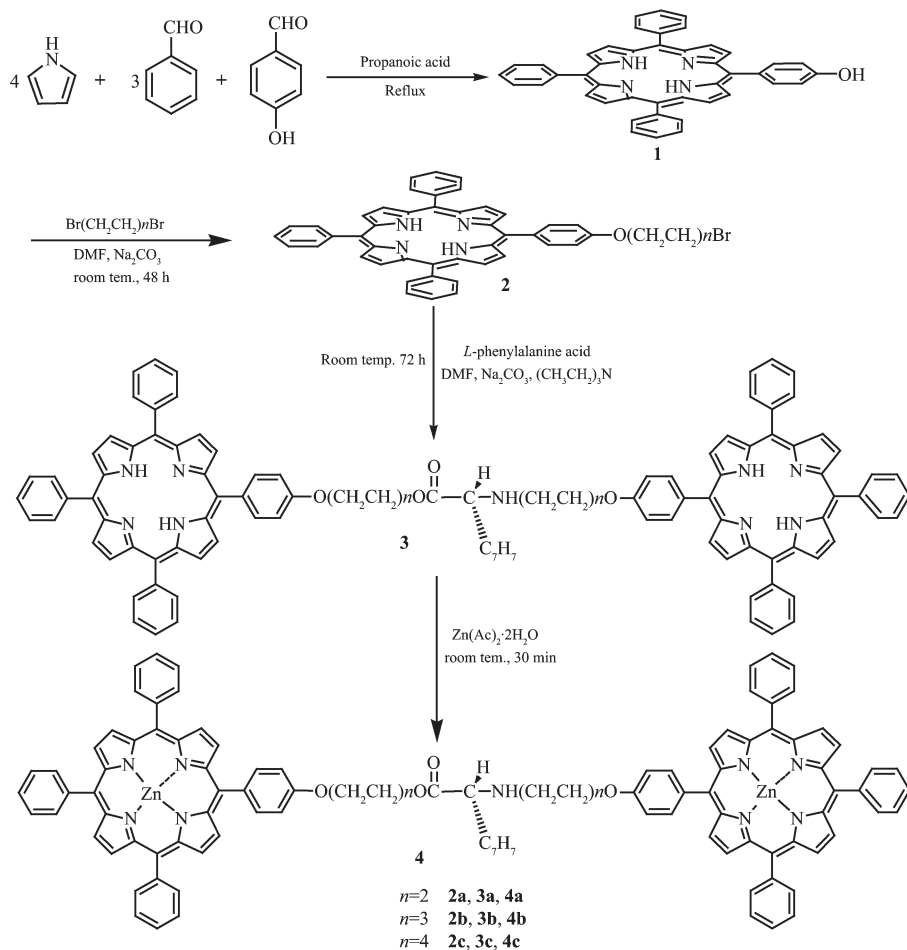
收稿日期: 2010-12-20。收修改稿日期: 2011-03-08。

国家自然科学基金(No.20761001), 江西省自然科学基金(No.0420005)和江西省教育厅科技基金(No.GJJ11588)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: luogt@yahoo.com.cn, Tel: 0797-8393536; 会员登记号: S06N5822M1003。

动力治疗等方面具有独特的性能与广阔的应用前景,一直是卟啉化学研究的热点^[26-27]。双卟啉作为光动力治疗光敏剂被用于癌细胞及 DNA 相互作用的研究^[28-29]。为了进一步研究双卟啉化合物的光敏活性与生物功能,本文设计合成了一类新型 *L*-苯丙氨

酸桥联双卟啉及锌(II)配合物(合成路线见 Scheme 1),并用质谱、核磁共振谱、元素分析、红外光谱、紫外光谱进行了结构表征,测试并研究了它们在 4 000~400 cm^{-1} 范围内的傅里叶变换红外光谱,对其主要谱带进行了经验归属。



Scheme 1 Synthesis of the *L*-phenylalanine bridged double porphyrins

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker AVANCE 400 MHz 超导核磁共振仪(以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标); FAB-MS 质谱仪:(美国 Venigen 公司); Nicolet AVATAR 360 FTIR 光谱仪:(美国 Nicolet 公司); Cintra10 紫外可见分光光度计(澳大利亚 GBC 公司); Vario EL III 元素分析仪(德国 Element 公司)。吡咯(C.P.)使用前蒸馏,收集无色的 128~131 $^{\circ}\text{C}$ 馏分。锌的测定采用 EDTA 滴定法;*L*-苯丙氨酸为生化试剂:国药集团化学试剂有限公司; Si-G 为层析纯(使用前 105 $^{\circ}\text{C}$ 活化 1 h); 青岛海洋化工集团公司; 其它为分析纯试剂。5-[对-(4-溴丁氧

基、己氧基、辛氧基)苯基]-10,15,20-三苯基卟啉参考文献^[30]方法合成,并经红外光谱和质谱证实。

1.2 合成

1.2.1 *L*-苯丙氨酸桥联双卟啉(3a)的合成

将 300 mg (1.8 mmol) *L*-苯丙氨酸溶于 20.0 mL DMF 中,加入无水 K_2CO_3 4.0 g,在室温下搅拌 3 h,再加入 708.0 mg(0.86 mmol) 5-[对-(4-溴丁氧基)苯基]-10,15,20-三苯基卟啉(2a)(已溶于 20.0 mL DMF 和 2.0 mL 经 NaOH 干燥过的三乙胺),在室温下搅拌反应 72 h,用薄层层析监测反应过程,反应基本完成后,将反应物倒入 150 mL 饱和食盐水中,抽滤,先用蒸馏水洗涤再用甲醇洗到无色。真空干燥,得粗产物。再用硅胶柱层析分离收集第二主色带,氯

仿-乙醇重结晶,得紫色晶体 (**3a**) 123.6 mg, 产率 18.57%。

^1H NMR(CDCl_3, δ): -2.782(s, 4H, pyrrole-NH), 1.807~1.938(m, 4H, CH_2), 2.083~2.134(m, 4H, CH_2), 2.901(s, 2H, phenyl- CH_2), 3.131~3.205(m, 1H, CH), 3.304~3.407(m, 2H, CH_2N^-), 3.841(t, 2H, CH_2O^-), 4.052(m, 1H, NH), 4.300(s, 4H, Por-O CH_2), 7.282~7.356(m, 5H, phenyl-H), 7.751~7.785(m, 6H, 5, 10, 15-Porph-*p*-H), 8.112~8.210(m, 4H, 20-Porph-*m*-H), 8.214~8.356(m, 12H, 5, 10, 15-Porph-*m*-H), 8.675~8.833(m, 16H, pyrrole-H)。FAB-MS: m/z : 1 549.21(M^+)。

3b、**3c** 两种双卟啉都按以上方法合成。

3b: 紫色晶体 134.4 mg, 产率 19.48%。 ^1H NMR(CDCl_3, δ): -2.802(s, 4H, pyrrole-NH), 1.223~1.412(m, 8H, CH_2), 1.756~1.908(m, 4H, CH_2), 2.113~2.225(m, 4H, CH_2), 2.871(s, 2H, phenyl- CH_2), 3.115~3.210(m, 1H, CH), 3.204~3.401(m, 2H, CH_2N^-), 3.782(t, 2H, CH_2O^-), 4.000(m, 1H, NH), 4.235(s, 4H, Por-O CH_2), 7.250~7.406(m, 5H, phenyl-H), 7.700~7.805(m, 6H, 5, 10, 15-Porph-*p*-H), 8.200~8.320(m, 4H, 20-Porph-*m*-H), 8.365~8.476(m, 12H, 5, 10, 15-Porph-*m*-H), 8.810~8.902(m, 16H, pyrrole-H)。FAB-MS: m/z : 1 605.32(M^+)。

3c: 紫色晶体 143.2 mg, 产率 20.05%。 ^1H NMR(CDCl_3, δ): -2.798(s, 4H, pyrrole-NH), 0.81~0.993(m, 8H, CH_2), 1.278~1.450(m, 8H, CH_2), 1.757~1.910(m, 4H, CH_2), 2.120~2.301(m, 4H, CH_2), 2.915(s, 2H, phenyl- CH_2), 3.105~3.151(m, 1H, CH), 3.304~3.402(m, 2H, CH_2N^-), 3.836(t, 2H, CH_2O^-), 4.126(m, 1H, NH), 4.436(s, 4H, Por-O CH_2), 7.201~7.325(m, 5H, phenyl-H), 7.680~7.792(m, 6H, 5, 10, 15-Porph-*p*-H), 8.212~8.310(m, 4H, 20-Porph-*m*-H), 8.414~8.556(m, 12H, 5, 10, 15-Porph-*m*-H), 8.835~8.938(m, 16H, pyrrole-H)。FAB-MS: m/z : 1 661.18(M^+)。

1.2.2 *L*-苯丙氨酸桥联双卟啉锌(II)配合物(**4a**)的合成

将 **3a** 120.0 mg (0.077 mmol)溶于 20 mL 氯仿和 10 mL 的冰醋酸, 倒入 50 mL 的梨形烧瓶中, 溶液显绿色。再称取醋酸锌 0.5 g 溶于 10 mL 冰醋酸后倾入反应容器中, 室温下搅拌反应, 薄层层析监测, 约 30 min 后反应完全, 溶液颜色由绿色变为暗紫红色。加入蒸馏水, 分液, 收集有机相, 反复用蒸馏水洗涤有机相, 直到水相呈微酸性或中性。收集有机相, 除去溶剂, 加入少量的石油醚, 真空干燥,

得到紫红色粗产品。将粗产品溶于氯仿中, 硅胶柱层析, 氯仿作洗脱剂。收集第一条色谱带, 浓缩真空干燥得到紫红色晶体(**4a**)116.8mg, 产率为 90.56%。

^1H NMR(CDCl_3, δ): 1.938(m, 4H, CH_2), 2.083(m, 4H, CH_2), 2.901(s, 2H, phenyl- CH_2), 3.131(m, 1H, CH), 3.304(m, 2H, CH_2N^-), 3.841(t, 2H, CH_2O^-), 4.081(m, 1H, NH), 4.300(s, 4H, Por-O CH_2), 7.282~7.356(m, 5H, phenyl-H), 7.751~7.785(m, 6H, 5, 10, 15-Porph-*p*-H), 8.112~8.210(m, 4H, 20-Porph-*m*-H), 8.214~8.356(m, 12H, 5, 10, 15-Porph-*m*-H), 8.675~8.833(m, 16H, pyrrole-H)。FAB-MS: m/z : 1 675.24(M^+)。

4b、**4c** 两种双卟啉锌配合物都按以上方法合成。

4b: 紫红色晶体 126.2 mg, 产率为 90.01%。 ^1H NMR(CDCl_3, δ): -2.782(s, 4H, pyrrole-NH), 1.938(m, 4H, CH_2), 2.083(m, 4H, CH_2), 2.901(s, 2H, phenyl- CH_2), 3.131(m, 1H, CH), 3.304(m, 2H, CH_2N^-), 3.841(t, 2H, CH_2O^-), 4.023(m, 1H, NH), 4.300(s, 4H, Por-O CH_2), 7.282~7.356(m, 5H, phenyl-H), 7.751~7.785(m, 6H, 5, 10, 15-Porph-*p*-H), 8.112~8.210(m, 4H, 20-Porph-*m*-H), 8.214~8.356(m, 12H, 5, 10, 15-Porph-*m*-H), 8.675~8.833(m, 16H, pyrrole-H)。FAB-MS: m/z : 1 731.25(M^+)。

4c: 紫红色晶体 134.4 mg, 产率为 89.2%。 ^1H NMR(CDCl_3, δ): -2.782(s, 4H, pyrrole-NH), 1.938(m, 4H, CH_2), 2.083(m, 4H, CH_2), 2.901(s, 2H, phenyl- CH_2), 3.131(m, 1H, CH), 3.304(m, 2H, CH_2N^-), 3.841(t, 2H, CH_2O^-), 4.212(m, 1H, NH), 4.300(s, 4H, Por-O CH_2), 7.282~7.356(m, 5H, phenyl-H), 7.751~7.785(m, 6H, 5, 10, 15-Porph-*p*-H), 8.112~8.210(m, 4H, 20-Porph-*m*-H), 8.214~8.356(m, 12H, 5, 10, 15-Porph-*m*-H), 8.675~8.833(m, 16H, pyrrole-H)。FAB-MS: m/z : 1 787.33(M^+)。

1.3 红外光谱测试

测试前各化合物均在室温下真空干燥处理, 样品均采用 KBr 压片, 分辨率为 4 cm^{-1} , 32 次扫描, 在 $4000\sim400\text{ cm}^{-1}$ 范围内测试。

2 结果与讨论

2.1 核磁共振谱、质谱和元素分析

从合成部分的核磁数据可知, *L*-苯丙氨酸桥联双卟啉配体(**3a~3c**)吡咯环中 N-H 键上氢原子的化学位移为 -2.80(4H)附近, 形成锌(II)配合物(**4a~4c**)后, 由于吡咯环中 N-H 键上氢原子被锌(II)离子所取代, 所以在 δ -2.80 处的峰消失, 这表明双卟啉配体已与金

属离子配位,生成了金属卟啉配合物^[31],这与红外光谱分析结果一致。其他氢配位前后位移变化不大。桥联双卟啉配体及其锌(II)配合物的元素分析

结果见表 1。从表 1 及合成部分的质谱数据可知,元素分析与质谱的实验值与理论计算值相吻合,表明所合成的是目标产物。

表 1 *L*-苯丙氨酸桥联双卟啉的元素分析结果(括号内为计算值)

Table 1 Elemental analysis data of *L*-phenylalanine bridged bis-porphyrins (calcd.)

Compounds	Molecular formula	Elemental analytical values (calcd.) / %			
		C	H	N	Zn
3a	C ₁₀₆ H ₈₆ N ₉ O ₄	82.11(82.14)	5.60(5.59)	8.15(8.13)	
3b	C ₁₁₀ H ₉₄ N ₉ O ₄	82.25(82.27)	5.88(5.90)	7.87(7.85)	
3c	C ₁₁₄ H ₁₀₂ N ₉ O ₄	82.35(82.38)	5.92(5.90)	7.84(7.85)	
4a	C ₁₀₆ H ₈₂ N ₉ O ₄ Zn ₂	75.90(75.93)	4.95(4.93)	7.50(7.52)	7.83(7.80)
4b	C ₁₁₀ H ₉₀ N ₉ O ₄ Zn ₂	76.22(76.25)	5.25(5.24)	7.30(7.28)	7.53(7.54)
4c	C ₁₁₀ H ₉₈ N ₉ O ₄ Zn ₂	76.51(76.54)	5.53(5.52)	7.07(7.05)	7.29(7.31)

2.2 紫外-可见光谱分析

L-苯丙氨酸桥联双卟啉配体及其锌(II)配合物的紫外-可见光谱数据列于表 2。由表 2 可知,*L*-苯丙氨酸桥联双卟啉的紫外-可见光谱显示 1 个强的 Soret 吸收峰和 4 个 Q 带吸收峰。与单卟啉(TPP)相比较,各吸收峰的位置基本一致,但是峰强有所减弱,这表明 *L*-苯丙氨酸通过烷氧基与四苯基卟

啉桥联形成双卟啉后,对卟啉的分子轨道能级影响不大。当桥联双卟啉与锌(II)形成配合物后,Soret 吸收峰的位移不明显,而 Q 带则发生了较大变化,Q_I、Q_{IV}带消失,Q_{II}、Q_{III}紫移 1~5 nm,显然 *L*-苯丙氨酸桥连双卟啉锌(II)配合物的 Q 带紫移与金属锌的配位作用密切相关^[32],这也是形成锌卟啉的主要特征^[33]。

表 2 *L*-苯丙氨酸桥联双卟啉的紫外可见光谱数据

Table 2 UV-Vis spectral data of *L*-phenylalanine bridged bis-porphyrins (CHCl₃, 298 K, 5.0×10⁻⁶ mol·L⁻¹)

Compounds	UV-Vis, λ _{max} / nm; lg[ε / (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)]				
	Soret	Q _{IV}	Q _{III}	Q _{II}	Q _I
TPP ^[14]	417.9; 5.36	514.9; 4.01	549.5; 4.40	590.1; 4.38	646.9; 3.80
3a	420.1; 5.18	516.9; 4.00	552.4; 3.88	591.4; 3.69	648.4; 3.60
3b	419.8; 5.11	516.7; 3.94	552.5; 3.84	590.8; 3.64	647.3; 3.34
3c	420.7; 5.11	515.4; 3.67	552.3; 3.38	588.4; 3.02	646.5; 3.00
ZnTPP ^[14]	418.3; 5.09		547.1; 4.23	582.9; 4.26	
4a	420.9; 5.14		549.0; 3.96	589.9; 3.36	
4b	419.8; 5.09		547.8; 3.44	587.5; 3.03	
4c	419.8; 5.04		547.8; 3.46	585.8; 3.16	

2.3 红外光谱分析

L-苯丙氨酸桥联双卟啉及其锌(II)配合物的红外光谱数据和经验归属见表 3。从表 3 可以看出自由双卟啉配体的 N-H 伸缩振动吸收带出现在 ~3 321、~966、~730 cm⁻¹ 左右^[34],在其对应的锌(II)配

合物中,这 3 条谱带消失,同时在~999 cm⁻¹ 左右出现的强吸收峰,归属为 ν_{N-M} 振动模式^[35],这表明卟啉环上的 N-H2 个 H 质子被锌(II)取代,也就是说锌(II)与苯丙氨酸桥联双卟啉形成了稳定的配合物,这与核磁共振分析结果一致。

表 3 *L*-苯丙氨酸桥联双卟啉的傅里叶变换红外光谱数据

Table 3 FTIR spectral data of *L*-phenylalanine bridged bis-porphyrins (KBr, cm⁻¹)

3a	3b	3c	4a	4b	4c	Assignment
3 422.58s	3 446.06s	3 426.20s	3 428.22s	3 419.93s	3 433.22s	ν _{N-H} (amino)
3 318.92w	3 322.81w	3 321.12w				ν _{N-H} (pyrole)
3 024.96w	3 021.91w	3 021.91w	3 021.91w	3 030.80w	3 015.36w	ν _{C-H} (phenyl)

续表 3

2 922.30m	2 927.26m	2 928.27m	2 925.84m	2 929.73m	2 923.57m	$\nu_{\text{asC-H}}(-\text{CH}_2)$
2 858.00 w	2 855.78w	2 851.89w	2 851.89w	2 847.80w	2 852.92w	$\nu_{\text{sC-H}}(-\text{CH}_2)$
1 727.14m	1 751.92m	1 719.35m	1 727.14m	1 751.92m	1 736.56m	$\nu_{\text{C=O}}$
1 645.41s	1 623.90s	1 639.26s	1 633.73s	1 629.02s	1 633.73s	$\nu_{\text{C=C}}(\text{phenyl})$
1 509.19m	1 516.97m	1 508.77m	1 509.69m	1 520.86m	1 526.60m	$\nu_{\text{C=C}}(\text{phenyl})$
1 467.74m	1 465.15m	1 470.80m	1 439.88w	1 475.39w	1 485.63w	$\nu_{\text{C=N}}(\text{pyrrole})$
1 353.51s	1 345.73s	1 350.97s	1 339.70m	1 337.95m	1 337.13m	$\nu_{\text{C-H}}(\text{pyrrole})$
1 283.46w	1 287.35w	1 286.59w	1 279.57w	1 283.94m	1 279.57w	$\nu_{\text{C-N}}(\text{amino})$
12 43.23s	1 239.83s	1 242. 07s	1 241.78m	1 240.28m	1 239.83m	$\nu_{\text{C-O}}(\text{phenyl-o})$
1 174.60s	1 178.38s	1 177.99s	1 178.38m	1 176.31m	1 173.26m	$\delta_{\text{C-H}}(\text{pyrrole})$
1 048.04w	1 030.49w	1 060.60w	1 069.67m	1 070.84m	1 053.84m	$\nu_{\text{C-H}}(\text{pyrrole})$
			997.86s	999.15s	999.35s	$\nu_{\text{N-Zn}}$
965.84s	964.32s	967.46s				$\delta_{\text{N-H}}(\text{pyrrole})$
799.45s	793.08s	799.41s	797.58m	796. 97m	799.43m	$\pi(\text{P})$
			749.47m	750.25m	748.22 m	$\delta(\text{pyrrole ring})$
730.97s	729.10s	738.43s				$\delta_{\text{N-H}}(\text{pyrrole})$
701.10s	707.46s	699.68s	702.33m	707.25m	707.25m	$\delta_{\text{C-H}}(\text{phenyl ring})$

*s: Strong; m: Middle; w: Weak.

由表 3 数据可知双卟啉及其锌(II)配合物在 3 426~3 446 cm^{-1} 处出现一弱吸收峰, 归属为 *L*-苯丙氨酸上的 N-H 伸缩振动^[35]。自由配体与锌配合物在~3 050、~2 922、~1 060 cm^{-1} 左右出现的谱带基本没有发生大的变化, 分别归属为苯环、亚甲基、吡咯的 C-H 伸缩振动^[34], 这说明苯环、亚甲基、吡咯环上的电子效应不明显。然而锌(II)配合物在~750 cm^{-1} 出现强吸收是吡咯环发生变形的结果^[35]。

3 结 论

本文以简单的原料、简易的方法合成了 3 种以手性 *L*-苯丙氨酸为桥联的双卟啉及其锌(II)配合物, 并用质谱、 ^1H 核磁共振谱、元素分析、红外光谱、紫外光谱进行了结构表征。有关这些化合物的 CD 性质、非线性光学性质与光敏活性等研究正在进行中。

参考文献:

- [1] JIN Xiao-Min(金晓敏), WU Jian(吴健). *J. Zhejiang Univ. (Zhejiang Daxue Xuebao)*, **2003**, **30**(2):180-187
- [2] CHEN Gang(程刚), ZHONG Qiu-Hai(钟秋海), LIU Fan-Guang(刘凡光), et al. *Chin. J. Lasers (Zhongguo Jiguang)*, **2005**, **32**(6):864-868
- [3] Wu D Q, Li Z Y, Li C, et al. *Pharmaceut. Res.*, **2010**, **27**(1):187-199
- [4] Soloviveva A B, Melik-Nubarov N S, Zhiyentayev T M, et al.

Laser Phys., **2009**, **19**(4):817-824

- [5] REN Qi-Zhi(任奇志), LIU Shuang-Yan(刘双艳), WANG Ai-Qin(王爱琴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(9):1438-1443
- [6] YU Han-Cheng(余汉城), CHEN Xian-Li(陈鲜丽), JI Liang-Nian(计亮年). *Acta Naturae Univ. Sunyatseni (Zhongshan Daxue Xuebao)*, **2006**, **45**(1):61-63
- [7] ZHANG Xian-Yao(张宪尧), BIAN Yong-Zhong(边永忠), JIANG Jian-Zhuang(姜建壮). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(10):1719-1728
- [8] Hailu G, Tessema G, Ngon B D, et al. *Appl. Phys. A*, **2009**, **96**:685-689
- [9] Yan L K, Pomogaeva A, Gu F L, et al. *Theor. Chem. Acc.*, **2010**, **125**:511-520
- [10] WANG Shu-Jun(王树军), PENG Yu-Ling(彭玉苓), FU Li(傅丽). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(1):54-59
- [11] LI Mei-Lin(李美林), CHEN Ting-Ting(陈婷婷), LU Tian-Hong(陆天虹), et al. *J. Nanjing Normal Univ. (Nanjing Shifan Daxue Xuebao)*, **2005**, **28**(1):66-68
- [12] HUANG Qi-Mao(黄齐茂), WEN Xue-Jing(闻雪静), PAN Zhi-Quan(潘志权), et al. *J. Wuhan Inst. Chem. Tech. (Wuhan Huagong Xueyuan Xuebao)*, **2006**, **28**(1):1-4
- [13] LU Xiao-Quan(卢小泉), GEN Zai-Xin(耿再新), KANG Jing-Wan(康敬万). *Spectrosc. Spectr. Anal. (Guangpoxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2001**, **21**(4):512-514
- [14] LUO Guo-Tian(罗国添), XU Qing-Bing(徐庆兵), CHEN Zhi-Xi(陈治希), et al. *Chinese J. Org. Chem. (Youji Huaxue*

- Xuebao*, **2009**,**29**(9):1434-1439
- [15]LUO Guo-Tian(罗国添), LI Lei(李蕾), LIAN Ping(练萍), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2000**, **16**(5):843-845
- [16]GUO Xi-Ming(郭喜明), SHI Tong-Shun(师同顺). *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2006**,**64**(12):1218-1222
- [17]GUO Xi-Ming(郭喜明), SU Lian- Jiang(苏连江), YU Lian-Xiang(于连香), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2006**,**27**:410-413
- [18]HUANG Jin-Wang(黄锦汪), TAN Qiao(谭俏), JI Liang-Nian(计亮年). *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1992**,**13**(1):115-116
- [19]Tong R. *Chem. Rev.*, **2008**,**108**(10):4185-4207
- [20]GUO Can-Cheng(郭灿城), LIU Lian-Ying(刘莲英). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1993**,**14**(8):1083-1086
- [21]XIE Zheng(谢征), WANG Kai(王凯), FU Shi-Tao(付世涛), et al. *J. Wuhan Univ.: Nat. Sci. Ed.(Wuhan Daxue Xuebao: Lixueban)*, **2005**,**51**:435-438
- [22]LIU Hai-Yang(刘海洋), HU Xi-Ming(胡希明), YING Xiao(应晓), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1999**,**20**:849-851
- [23]French R R, Holzer P, Leuenberger M. *J. Inorg. Biochem.*, **2002**,**88**:295-302
- [24]AN Qing-da(安庆大), GONG Wen(龚雯), YANG Qi-Fa(杨启发), et al. *J. Dalian Polytech. Univ.(Dalian Gongye Daxue Xuebao)*, **2010**,**29**(1):24-26
- [25]Byrne C J, Cooper M A, Cowled P A, et al. *Aus. J. Chem.*, **2004**,**57**:1091-1098
- [26]Huang Q M, Pan Z Q, Chen Z P, et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2006**,**16**:3030-3036
- [27]WANG Kai(王凯), ZHANG Zhi(张智), GUO Qian-Ni(郭茜妮), et al. *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2007**,**65**:2597-2603
- [28]Barragan E, Gordillo B, Vargas G. *Appl. Organomet. Chem.*, **2004**,**18**:311-318
- [29]HUANG Qi-Mao(黄齐茂), XIAO Xing(肖欣), PAN Zhi-Quan(潘志权), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2009**,**30**(5):923-927
- [30]JI Liang-Nian(计亮年), QIN Xia(覃夏), HUANG Jin-Wang(黄锦汪). *Acta Naturae Univ. Sunyatseni(Zhongshan Daxue Xuebao)*, **1993**,**32**(2):1-7
- [31]ZANG Na(臧娜), DAI Fang(戴放), YAN Wei-Wei(阎伟伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(5):781-786
- [32]LIU Hai-Yang(刘海洋), HUANG Jin-Wang(黄锦汪), LEI Heng-Yi(雷衡毅), et al. *Spectrosc. Spectr. Anal.(Guangpoxue Yu Guangpu Fenxi)*, **1999**,**19**(2):151-153
- [33]WU Yin-Su(吴银素), LIU Yan-Qin(刘彦钦), HAN Shi-Tian(韩士田). *Chem. World(Huaxue Shijie)*, **2002**(3):155-157
- [34]JI Sheng-Fu(季生福), JI Wei-Jie(季伟捷), KOU Yuan(寇元). *Spectrosc. Spectr. Anal. (Guangpoxue Yu Guangpu Fenxi)*, **1996**,**16**(3):43-50
- [35]NING Yong-Cheng(宁永成). *Structural Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy(有机化合物结构鉴定与有机光谱学)*. Beijing: Science Press, **2000**:485