

2-甲酰基呋喃苯乙酰肼及其 Ni(II)配合物的晶体结构及热化学性质

杨再文 丁作成 刘向荣* 赵顺省 张润兰 杨水兰

(西安科技大学化学与化工学院, 西安 710054)

摘要: 以苯乙酸甲酯、水合肼和呋喃甲醛为原料, 合成了配体 2-甲酰基呋喃苯乙酰肼(H_2L ; $C_{13}H_{12}N_2O_2$), 再与六水氯化镍反应, 制得配合物 $Ni(HL)_2$ (**1**), 并对配体及配合物进行了元素分析和 X 射线单晶衍射结构表征, 结果表明, 配体晶体属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 晶胞参数为: $a=1.161\ 9(3)$ nm, $b=1.359\ 8(3)$ nm, $c=0.792\ 16(19)$ nm, $\beta=109.307(4)^\circ$; $Ni(II)$ 配合物晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 晶胞参数为: $a=0.455\ 70(14)$ nm, $b=1.094\ 7(3)$ nm, $c=1.204\ 8(4)$ nm, $\beta=98.302(5)^\circ$ 。利用热重实验研究了 H_2L 和 **1** 的热稳定性, 并计算了各自热分解过程的表现活化能(E_a), 发现配合物的热稳定性要远高于配体。采用微量热法研究了 H_2L 及 **1** 与小牛胸腺 DNA(CT-DNA) 的相互作用, 实验结果表明, 配合物的作用焓值(ΔH)要大于配体的焓值, 说明配合物与 CT-DNA 的作用要比配体与 CT-DNA 的作用更强。

关键词: 酰肼; $Ni(II)$ 配合物; 晶体结构; 热稳定性; 微量热

中图分类号: O614.81*3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)08-1520-09

DOI: 10.11862/CJIC.2015.196

Crystal Structures and Thermochemical Properties of Phenyl-acetic Acid Furan-2-ylmethylene-hydrazide and Its $Ni(II)$ Complex

YANG Zai-Wen DING Zuo-Cheng LIU Xiang-Rong*

ZHAO Shun-Sheng ZHANG Run-Lan YANG Shui-Lan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: The Phenyl-acetic acid furan-2-ylmethylene-hydrazide (H_2L ; $C_{13}H_{12}N_2O_2$) was synthesized from methyl phenylacetate, hydrazine hydrate and furfural, and then reacted with nickel chloride hexahydrate to form a complex $Ni(HL)_2$ (**1**). The structures of H_2L and **1** were determined by X-ray single crystal diffraction and element analysis. The X-ray single crystal diffraction showed that the crystal of H_2L belonged to monoclinic system, space group $P2_1/c$ with $a=1.161\ 9(3)$ nm, $b=1.359\ 8(3)$ nm, $c=0.792\ 16(19)$ nm, $\beta=109.307(4)^\circ$ and the crystal of the complex **1** belonged to triclinic system, space group $P\bar{1}$ with $a=0.455\ 70(14)$ nm, $b=1.094\ 7(3)$ nm, $c=1.204\ 8(4)$ nm, $\beta=98.302(5)^\circ$. Thermal gravity analyses were used to investigate the thermal stabilities of H_2L and **1**, and the apparent activation energy (E_a) of the decompositions were also calculated, and the results indicated that the complex **1** was more thermal stable than the ligand H_2L . The microcalorimetric method was used to study the interactions of H_2L and the complex **1** with calf thymus DNA (CT-DNA), and the experimental results showed that the enthalpy change (ΔH) of the complex **1** was greater than that of the ligand H_2L , indicating that the complex **1** displayed stronger interaction with CT-DNA than the ligand H_2L . CCDC: 909434, H_2L ; 949203, **1**.

Key words: acylhydrazone; $Ni(II)$ complex; crystal structure; thermal stability; microcalorimetry

收稿日期: 2014-12-25。收修改稿日期: 2015-05-10。

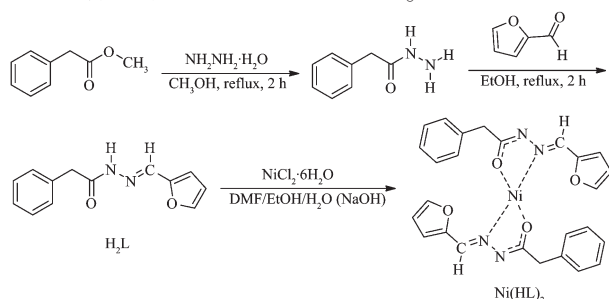
国家自然科学基金项目(No.21373158, 21301139, 21103135), 陕西省教育厅科研计划项目(No.2013JK0651)资助。

*通讯联系人。E-mail: xkchemistry@163.com; 会员登记号: S06N9491M1008。

0 引言

酰肼是一种特殊的 Schiff 碱,具有很强的配位能力、多样的配位形式和良好的生物药理活性,广泛地应用于新材料、农业、医药、分析试剂等领域^[1-7]。芳酰肼是生物活性较强的一类肼,它能与细胞中的过渡金属形成稳定的螯合物,使相关的酶无法替代它而与这些金属结合,从而影响细胞体的有关酶促反应^[8]。

近年来,酰肼类配体及其过渡金属配合物的超分子结构、结构中的氢键模式、理化性质和抗菌活性等方面的研究受到了广泛关注,相对于配体而言,金属配合物往往能够实现有机和无机的活性叠加,通常具有更好的抗菌活性^[9-11]。例如,吡啶酰肼类配体的配位化学和生物学效应可用来调控生物活性铁螯合物的抗增殖活性^[12],酚酰肼作为雌激素相关孤核受体(ERR)的选择性激动剂的构效关系也得到了研究^[13]。Marsh 研究组利用离体标本研究了生物酰化植物激素脱落酸酰肼共轭体的功能和稳定性^[14]。Sanders 研究组研究了不同取代基对甾族 N-酰肼的平衡分布和构象的影响^[15]。我们课题组对酰肼及其金属配合物的生物活性也进行了系列研究^[16-18]。为了进一步拓宽酰肼席夫碱及其配合物的研究领域,寻找具有生物和药物活性的物质,我们合成了配体 2-甲酰基呋喃苯乙酰肼(H_2L ; $C_{13}H_{12}N_2O_2$)及其 Ni(II)配合物 $Ni(HL)_2$ (**1**),利用元素分析、X 射线单晶衍射对其进行了表征和分析,利用热重技术对化合物进行了热稳定性研究,通过微量热实验研究了化合物与小牛胸腺 DNA 的相互作用。 H_2L 与配合物 **1** 的合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯乙酸甲酯、水合肼(80%)、呋喃甲醛、无水乙醇、甲醇、六水氯化镍为分析纯,使用前未经处理;

小牛胸腺 DNA 为生物试剂。

XT4-100B 熔点仪;PE-2400-II 元素分析仪;BRUKER SMART APEX II CCD 单晶衍射仪;METTLER-TOLEDO TG-DSC1 HT 热分析仪(N_2 流量为 $100.00\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$);Setaram C80 微量热仪。

1.2 配体 H_2L 的合成及单晶的培养

1.2.1 苯乙酰肼($C_8H_{10}N_2O$)的合成

将苯乙酸甲酯和水合肼按 1:1.2 的物质的量之比溶于甲醇中, $80.0\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热回流 2h, 蒸出大部分甲醇, 冷却, 室温放置待固体析出, 抽滤。然后, 将滤饼用乙醇重结晶, 得到白色针状晶体, 再抽滤、干燥, 即得苯乙酰肼, 产率 90.4%, 熔点 $116.0\sim 117.0\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.2.2 配体 H_2L 的合成及单晶的培养

称取 1.50 g (10.0 mmol) 苯乙酰肼, 溶于 50.0 mL 乙醇中, 滴加 0.83 mL (10.0 mmol) 呋喃甲醛, $80.0\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴回流 2 h, 冷却, 有白色沉淀生成, 过滤、干燥得到产品 1.75 g , 熔点 $154.0\sim 155.0\text{ }^\circ\text{C}$, 产率 76.8%, 元素分析实测值(理论值)(%): C 68.95 (68.41), H 4.96 (5.30), N 12.30(12.27)。

选择适量的、外观均匀的配体(H_2L)溶于乙醇溶液中, 搅拌溶解, 过滤到 25 mL 的小烧杯中, 静置挥发, 大约 2 d 之后得到可测试用的淡黄色条形块状晶体。

1.3 配合物 **1** 的合成及单晶的培养

称取 1 mmol $NiCl_2\cdot 6H_2O$ 溶于 10 mL DMF 中, 将 2 mmol 配体(H_2L)溶于 10 mL 乙醇中, 用 NaOH 水溶液调节 $pH=7\sim 8$, 然后向其中滴加氯化镍的 DMF 溶液, 搅拌 2 h 后静置, 过滤, 得红褐色固体, 干燥, 得到配合物 **1**。

称取 0.01 g 配合物, 将其溶于 5 mL 乙醇中, 回流 0.5 h, 趁热过滤, 室温下静置滤液, 约 1 个月后析出可供测试用的红褐色单晶, 元素分析实测值(理论值)(%): C 61.26(60.85), H 4.36(4.32), N 10.13(10.92)。

1.4 晶体结构的测定

分别选取 $0.37\text{ mm}\times 0.27\text{ mm}\times 0.14\text{ mm}$ 的配体单晶和 $0.35\text{ mm}\times 0.27\text{ mm}\times 0.20\text{ mm}$ 的配合物单晶, 其 X-射线衍射数据在 Bruker APEX II 单晶 X-射线衍射仪上完成。用经过石墨单色器单色化的 $Mo\text{ K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\text{ 073 nm}$), 于 $296(2)\text{ K}$ 下以 $\omega/2\theta$ 扫描方式收集衍射数据, 运用 SADABS 程序^[19]进行经验吸收校正。应用 SHELXS 程序^[20]利用直接法进行结构解析, 所有非氢原子采用 SHELXL 程序^[21]全矩阵最小二乘法进行各向异性精修, 与其相连接的氢原

表 1 配体 H_2L 和配合物 **1** 的晶体学数据Table 1 Crystallographic data for H_2L and its complex **1**

Compound	H_2L	1
Chemical formula	$C_{13}H_{12}N_2O_2$	$C_{26}H_{22}N_4NiO_4$
Formula weight	228.25	513.19
Temperature / K	296(2)	296(2)
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a / nm	1.161 9(3)	0.455 70(14)
b / nm	1.359 8(3)	1.094 7(3)
c / nm	0.792 16(19)	1.204 8(4)
α / ($^\circ$)	90	92.143(5)
β / ($^\circ$)	109.307(4)	98.302(5)
γ / ($^\circ$)	90	93.101(5)
V / nm ³	1.181 2(5)	0.593 2(3)
Z	4	1
D_c / (g·cm ⁻³)	1.283	1.437
$F(000)$	480	266
Range of θ / ($^\circ$)	2.39~25.50	1.87~25.10
Reflections collected	6 028	2 933
Independent reflections, R_{int}	2 200, 0.025 0	2 087, 0.017 6
Observed reflections ($I > 2\sigma(I)$)	1 578	1 857
Final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.050$ 6, $wR_2=0.144$ 9	$R_1=0.036$ 8, $wR_2=0.102$ 6
R indices (all data)	$R_1=0.070$ 5, $wR_2=0.159$ 5	$R_1=0.042$ 6, $wR_2=0.107$ 0
Goodness of fit	1.084	1.112

子都由理论加氢法得到。晶体学数据详见表 1。

CCDC:909434, H_2L ;949203, **1**。

1.5 CT-DNA 结合性能研究(微量热的测定)

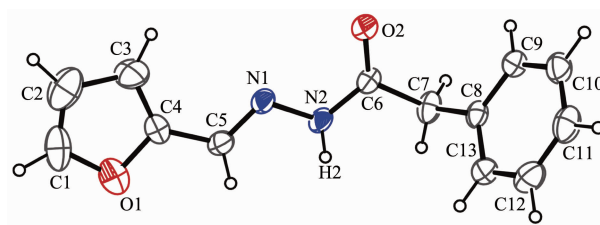
向参比池下层加入 2 mL CT-DNA 溶液, 上层加入 3 mL 缓冲溶液, 样品池下层加入 2 mL CT-DNA 溶液, 上层加入 H_2L 溶液 3 mL, 消除溶液的混合热, 在 25 $^\circ\text{C}$ 下, 用微量热仪检测并记录配体与 CT-DNA 作用的热量变化; 用同样的方法检测配合物与 CT-DNA 作用的热量变化。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

图 1、2、3 分别为 H_2L 的分子结构图、氢键图和堆积图, H_2L 的主要键长、键角和扭转角数据见表 2。

由图 1 和表 2 可知, 在该化合物中, 呋喃环和苯环二面角为 69.9° , 表明 2 个平面不平行。分子在空间上的不共平面性, 在分子的局部也体现出来。扭转角 C6-C7-C8-C9 和 C6-C7-C8-C13 分别为 $-84.1(2)^\circ$ 和 $94.5(2)^\circ$, 说明键 C6-C7 并不处于苯环所在的平

图 1 H_2L 的分子结构(椭球几率为 30%)Fig.1 Molecular structure of the ligand H_2L
(Probability of ellipsoid is 30%)

面内, 而是与该平面存在一定的夹角。分子中羰基 C6-O2(0.121 4(2) nm) 是典型的 C=O 双键, 而 C5-N1(0.126 5(3) nm) 的键长小于 C6-N2(0.133 6(3) nm) 的键长, 说明了 C5 和 N1 之间 C=N 双键的形成。

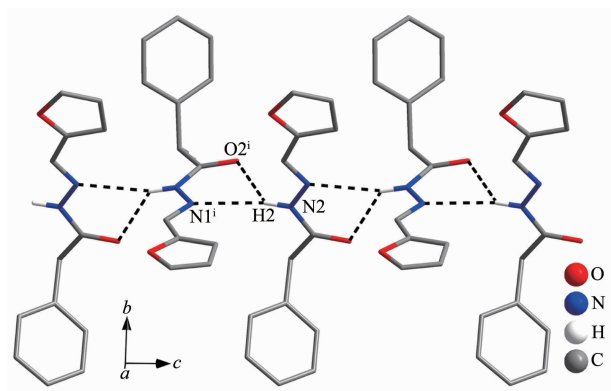
如图 2 所示, 配体分子间通过弱的 N-H $\cdots$ O 氢键 (N2-H2 $\cdots$ O2ⁱ 氢键: H2 $\cdots$ O2ⁱ 0.238 nm, N2 $\cdots$ O2ⁱ 0.300 4(2) nm, N2-H2 $\cdots$ O2ⁱ 130.2 $^\circ$) 和 N-H $\cdots$ N 氢键 (N2-H2 $\cdots$ N1ⁱ 氢键: H2 $\cdots$ N1ⁱ 0.239 nm, N2 $\cdots$ N1ⁱ 0.321 9(2) nm, N2-H2 $\cdots$ N1ⁱ 161.4 $^\circ$) (氢键参数详见表 3) 彼此连接起来, 拓展为一维的链式结构。这类

表 2 H₂L 的主要键长(nm)、键角(°)和扭转角(°)Table 2 Selected bond lengths (nm), angles (°) and torsion angles (°) for H₂L

N2-C6	0.133 6(3)	C2-C3	0.145 3(5)	C11-C12	0.136 7(4)
N1-N2	0.137 5(2)	C8-C9	0.138 0(3)	N2-H2	0.086 00
N1-C5	0.126 5(3)	C9-C10	0.136 7(3)		
O2-C6	0.121 4(2)	C10-C11	0.135 0(4)		
C10-C9-C8	121.0(2)	C8-C13-H13	119.9	N1-C5-H5	119.4
C6-N2-N1	119.48(15)	C6-C7-C8	110.65(16)	C3-C4-C5	129.1(2)
C6-N2-H2	120.3	C6-C7-H7B	109.5	C1-O1-C4	106.6(3)
N1-N2-H2	120.3	H7A-C7-H7B	108.1	O1-C1-H1	124.8
N2-C6-C7-C8	-111.8(2)	O2-C6-N2	122.60(18)	C1-C2-C3	108.5(3)
O1-C4-C5-N1	-173.2(2)	O2-C6-C7	122.6(2)	N1-N2-C6-C7	177.63(17)
C3-C4-C5-N1	6.8(4)	N2-C6-C7	114.81(18)	C6-C7-C8-C9	-84.1(2)
C4-C3-C2	103.9(3)	N1-C5-C4	121.2(2)	C6-C7-C8-C13	94.5(2)

表 3 H₂L 的氢键键长(nm)和键角(°)Table 3 Hydrogen bond lengths (nm) and bond angles (°) for H₂L

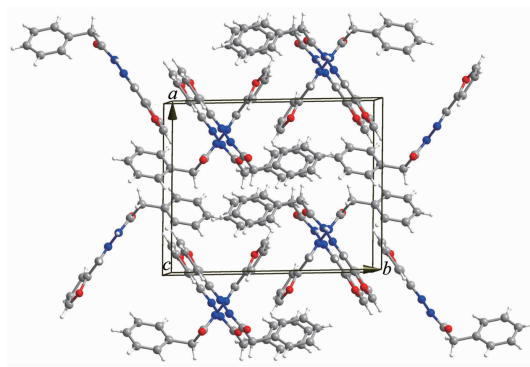
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠DHA
N2-H2...N1 ⁱ	0.086	0.239	0.321 9(2)	161.4
N2-H2...O2 ⁱ	0.086	0.238	0.300 4(2)	130.2

Symmetry code: ⁱ x, 1.5-y, -0.5+zSymmetry code: ⁱ x, 1.5-y, -0.5+z图 2 H₂L 的氢键图Fig.2 View of the hydrogen bonds of H₂L

氢键属于弱氢键范畴^[22-24]。配体分子的堆积图(图 3)展示了该分子的整体堆积情况。

图 4、5、6 分别为配合物 1 的分子结构图、C-H... π 弱作用拓展而来的一维链式结构图和堆积图,配合物 1 的主要键长、键角和扭转角数据见表 4。

在 1 的分子结构中,2 个 Schiff 碱配体的-1 价离子提供了 2 个羰基 O 配位原子和 2 个亚胺基 N 配位原子与 Ni(II)离子配位,形成了 1 个以 Ni(II)离子为中心的 2:1 配合物(图 4)。每个配体与镍原子配位形成 1 个五元螯合环平面,C6-N2-N1-Ni1

图 3 H₂L 的堆积图Fig.3 Packing diagram of H₂L

(-0.4(2)°)、N1-Ni1-O2-C6(-0.25(15)°)、O2-Ni1-N1-N2(0.35(15)°)、O2^bNi1-N1-C5(1.5(2)°)与 0°差别很小,说明 Ni(II)离子与 4 个配位原子位于同一平面上,配合物的配位中心具有较好的共面性。Ni(II)离子与 Schiff 碱配体形成的 Ni1-O2、Ni1-N1 键长值分别为 0.184 43(17) nm、0.184 8(2) nm,这与类似的配合物的键长基本一致^[25];Ni1-O2 键长短于 Ni1-N1 键长,表明 O 与 Ni(II)的配位能力强于 N 与 Ni(II)的配位能力。

如图 5 所示,单体分子之间通过 C-H... π 弱相互作用连接起来,C5-H5A 与邻近单体分子上的呋

表 4 配合物 1 的主要键长(nm)、键角(°) 和扭转角(°)

Table 4 Selected bond lengths (nm), angles (°) and torsion angles (°) of complex 1

Ni1-N1	0.184 8(2)	N1-N2	0.140 7(3)	O1-C1	0.134 9(4)
Ni1-O2	0.184 43(17)	N1-C5	0.129 1(3)	O1-C4	0.137 6(3)
N2-C6	0.130 3(3)	O2-C6	0.129 5(3)	C8-C13	0.137 0(4)
N1-Ni1-N1 ⁱ	180.000(1)	C5-N1-Ni1	127.95(19)	O2-C6-C7	117.7(2)
N1-Ni1-O2	83.41(9)	N2-N1-Ni1	114.78(16)	N2-C6-O2	124.0(2)
O2-Ni1-O2 ⁱ	180.00(8)	C6-O2-Ni1	110.70(16)	N1-C5-C4	128.0(2)
C6-N2-N1	107.1(2)	C1-O1-C4	106.1(2)		
C5-N1-N2	117.3(2)	C8-C13-C12	121.2(3)		
C6-N2-N1-Ni1	-0.4(2)	O2-Ni1-N1-N2	0.35(15)	N1-C5-C4-O1	178.2(2)
N1-Ni1-O2-C6	-0.25(15)	O2 ⁱ -Ni1-N1-C5	1.5(2)	C4-O1-C1-C2	-1.3(4)

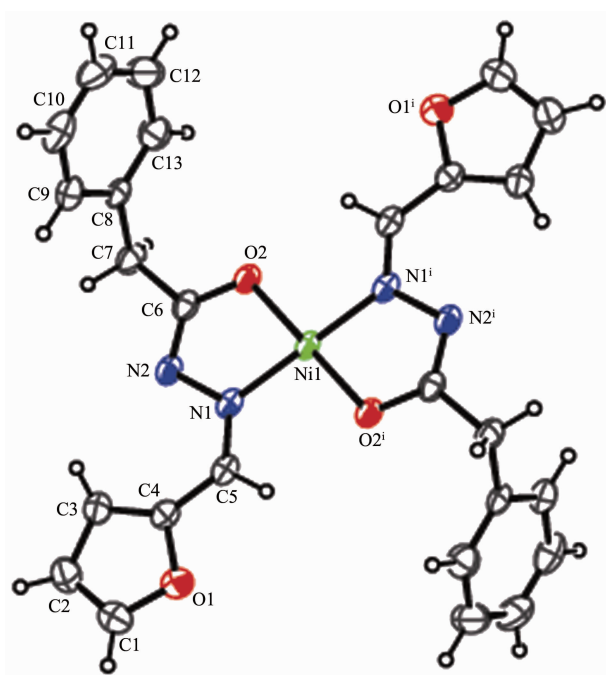
Symmetry code: ⁱ 1-x, -y, 1-zSymmetry code: ⁱ 1-x, -y, 1-z

图 4 配合物 1 的分子结构图(椭球几率为 30%)

Fig.4 Crystal structure of complex 1 (Probability of ellipsoid is 30%)

喃环之间存在 C-H $\cdots\pi$ 弱相互作用(H5A 到呋喃环中心的距离即环心距为 0.348 88(7) nm, C5-H5A 与呋喃环心的夹角为 102.303(160)°, 这种弱相互作用属于 C-H $\cdots\pi$ 弱相互作用的范畴^[26-27]。在邻近的单体分子之间, 尽管 2 个苯环平面几乎接近平行(二面角 0.005°), 但是两者之间并不存在明显的 π - π 堆积作用, 它们的环心距达到了 0.455 7 nm^[26-27]。有意思

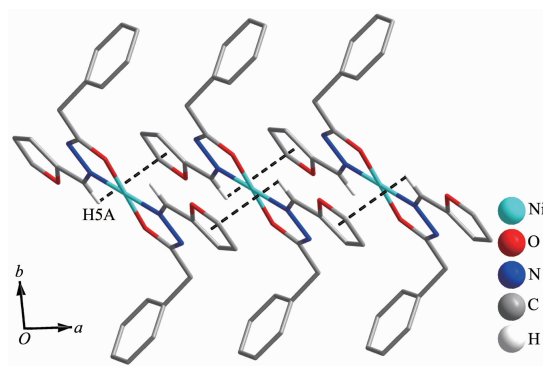


图 5 配合物 1 的拓展图

Fig.5 View of the expanded structure of complex 1

的是, 酰肼的羰基氧和氮与 Ni(II) 配位形成的五元环平面之间刚好平行(二面角 0.00°), 环心距为 0.335 08(7) nm。通过这些弱相互作用, Ni 配合物单体分子之间拓展为一维的链式结构。这些链式结构进一步通过分子间弱相互作用堆积成为三维体, 其堆积图见图 6。

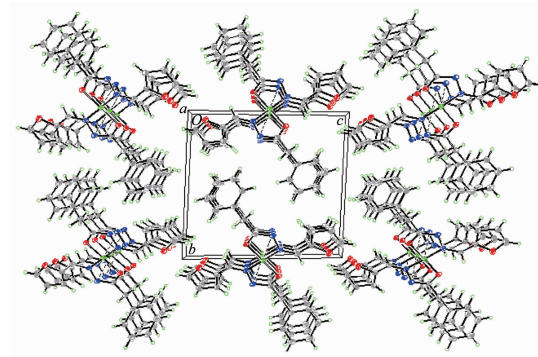


图 6 配合物 1 的堆积图

Fig.6 Packing diagram of complex 1

2.2 热重分析

2.2.1 配体 H₂L 热重分析

配体 H₂L 在 5.00 °C·min⁻¹ 下的 TG-DTG 曲线如图 7 所示,10.00 及 15.00 °C·min⁻¹ 的 TG-DTG 曲线与图 7 相似。该化合物的热分解呈现为一个过程,分解吸收峰出现在 285.58 °C,对应的失重率为 98.86%,配体的热分解较为完全。

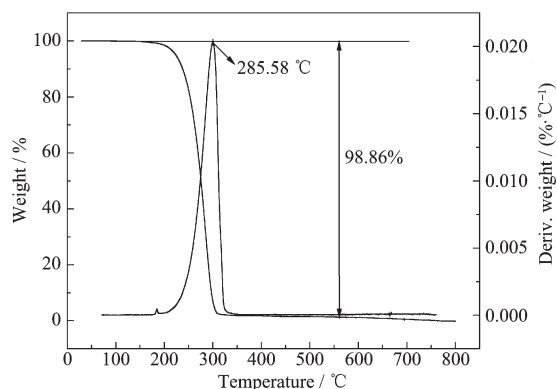


图 7 配体 H₂L 在 5.00 °C·min⁻¹ 的 TG-DTG 曲线图

Fig.7 TG-DTG curves of the ligand H₂L at the heating rate of 5.00 °C·min⁻¹

采用 Kissinger 法和 Ozawa 法^[28] 计算了配体在不同升温速率下的主要分解过程的表观活化能,计算公式分别见公式(1)和(2):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (\text{Kissinger}) \quad (1)$$

$$\lg\beta = \lg\left[\frac{AE_a}{RG(\alpha)}\right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT_p} \quad (\text{Ozawa}) \quad (2)$$

其中 T_p 为分解峰温值, A 为指前因子, E_a 为表观活化能, β 为恒定升温速率, $G(\alpha)$ 为积分机理函数。将不同升温速率 β (5.00, 10.00, 15.00 °C·min⁻¹) 及相应 DTG 曲线上峰温值 T_p 带入公式(1)和(2)。利用 Kissinger 法,以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 做图,直线斜率为 $-E_a/R$,截距为 $\ln(AR/E_a)$,可求得表观活化能 E_a 及指

前因子 A 。利用 Ozawa 法,以 $\lg\beta$ 对 $1/T_p$ 做图,直线斜率为 $-0.4567E_a/R$,截距为 $\lg[AE_a/(RG(\alpha))]-2.315$,由于 $G(\alpha)$ 未知,所以 Ozawa 法只能求得表观活化能 E_a 。

图 8 为配体 H₂L 在 3 个不同升温速率(5.00、10.00 和 15.00 °C·min⁻¹)下的 DTG 曲线,从图 8 可以看出 3 个升温速率 DTG 曲线上相应的峰温值 T_p 分别为 285.58、295.30、310.98 °C,利用 Kissinger 法和 Ozawa 法求得了该化合物的线性相关系数(r)、指前因子($\lg A$)和表观活化能(E_a),具体计算结果见表 5。

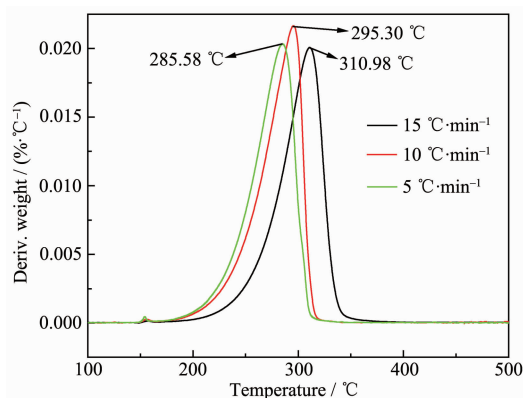


图 8 配体 H₂L 在 5.00、10.00、15.00 °C·min⁻¹ 下的 DTG 曲线图

Fig.8 DTG graph of the ligand H₂L at the heating rate of 5.00, 10.00 and 15.00 °C·min⁻¹

2.2.2 配合物 1 的热重分析

配合物在 5.00 °C·min⁻¹ 下的 TG-DTG 曲线如图 9 所示,10.00 及 15.00 °C·min⁻¹ 的 TG-DTG 曲线与图 9 相似。该配合物的热分解呈现为一个过程,分解吸收峰出现在 294.37 °C,对应的失重率为 90.22%。

图 10 为配合物 1 在 3 个不同升温速率(5.00、10.00 和 15.00 °C·min⁻¹)下的 DTG 曲线,从图 10 可以看出 3 个升温速率 DTG 曲线上相应的峰温值 T_p

表 5 配体 H₂L 及配合物 1 的热分解动力学参数

Table 5 Kinetic parameters of thermal decomposition of the ligand H₂L and complex 1

Compound	β / (°C·min ⁻¹)	T_p / °C	Kissinger			Ozawa	
			E_a / (kJ·mol ⁻¹)	$\lg A$	r	E_a / (kJ·mol ⁻¹)	r
H ₂ L	5.00	285.58	103.95	9.06	-0.956 3	107.89	-0.963 0
	10.00	295.30					
	15.00	310.98					
1	5.00	294.37	179.38	16.03	-0.999 9	179.68	-0.999 9
	10.00	304.25					
	15.00	310.40					

分别为 294.37、304.25、310.40 °C, 利用 Kissinger 法和 Ozawa 法求得了该化合物的线性相关系数 (r)、指前因子 ($\lg A$) 和表观活化能 (E_a), 具体计算结果见表 5。

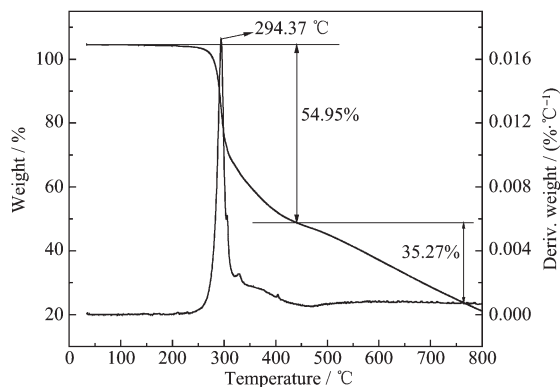


图 9 配合物 **1** 在 5.00 °C·min⁻¹ 的 TG-DTG 图

Fig.9 TG-DTG curves of the complex **1** at the heating rate of 5.00 °C·min⁻¹

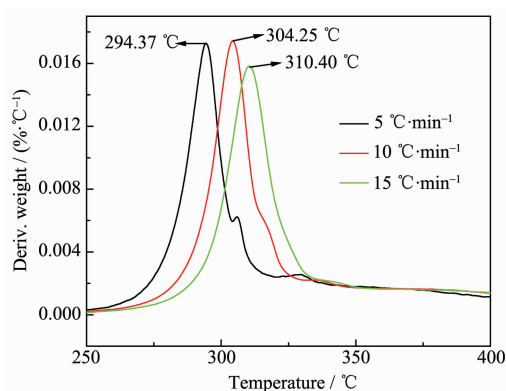


图 10 配合物 **1** 在 5.00、10.00、15.00 °C·min⁻¹ 下的 DTG 曲线图

Fig.10 DTG graph of the complex **1** at the heating rate of 5.00, 10.00 and 15.00 °C·min⁻¹

从图 7 和 9 提供的分解温度的角度来看, 配体的分解(大量失重时)温度低于配合物, 说明配合物 **1** 比配体具有更好的热稳定性; 根据图 8 和 10 呈现的不同升温速率下的分解峰温值 T_p , 利用 Kissinger 法和 Ozawa 法求得了配体和配合物的指前因子 ($\lg A$) 和表观活化能 (E_a) (数据详见表 5), 配体和配合物热分解各自所需的表观活化能, 分别为 103.95 和 179.38 kJ·mol⁻¹。

2.3 CT-DNA 结合性能研究(微量热分析)

从配体 H₂L 及配合物 **1** 的热谱图(图 11、图 12) 可以看出, 配体和配合物与 CT-DNA 混合后均有明显的热效应, 所有曲线都包含有吸热阶段, 说明了配体和配合物与 CT-DNA 均发生了相互作用。图 13 和图 14 分别为不同质量(1.000~3.000 mg)的配体和

配合物 **1** 与 CT-DNA 发生相互作用的热谱图, 从图 13 和图 14 可以看出, 随着质量的增加, 配体和配合物与 CT-DNA 的作用焓增加。在中性水溶液中, DNA 分子通常是被水分子包围的双螺旋形式。根据

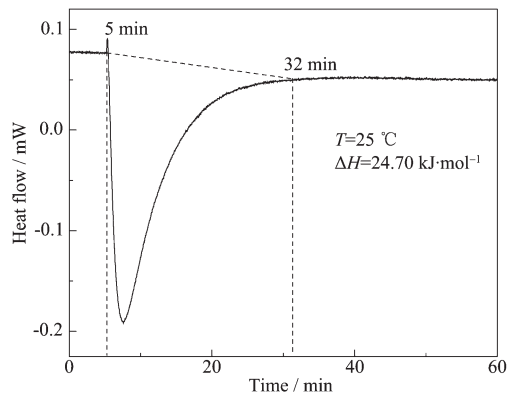


图 11 配体 H₂L 与 CT-DNA 作用热谱图

Fig.11 Thermogenic curve for CT-DNA interaction with the ligand H₂L

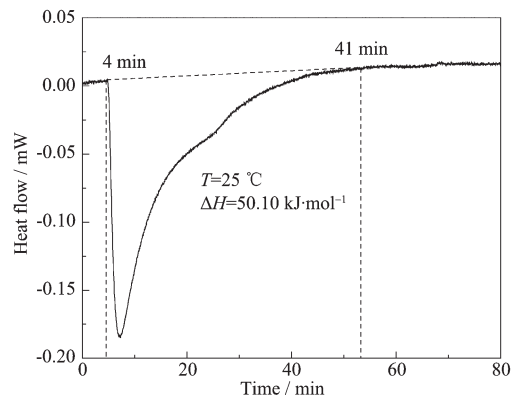
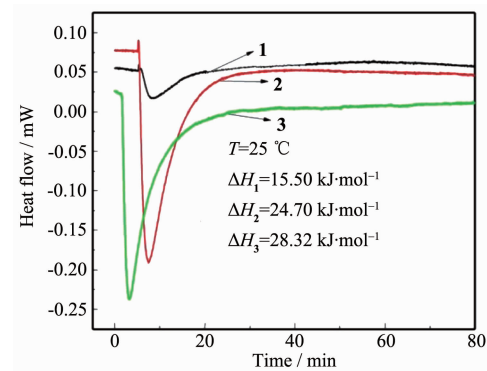


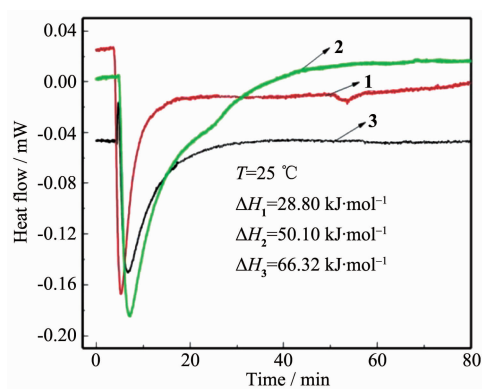
图 12 配合物 **1** 与 CT-DNA 相互作用热谱图

Fig.12 Thermogenic curve for CT-DNA interaction with the complex **1**



1: 1.000 mg; 2: 2.000 mg; 3: 3.000 mg

图 13 不同质量的配体 H₂L 与 CT-DNA 作用热谱图
Fig.13 Thermogenic curves for CT-DNA interaction with the ligand H₂L with different weight



1: 1.000 mg; 2: 2.000 mg; 3: 3.000 mg

图 14 不同质量的 Ni(II)配合物与 CT-DNA 作用热谱图

Fig.14 Thermogenic curves for CT-DNA interaction with complex **1** with different weight

其特点,小分子化合物与 DNA 之间存在的非共价键作用主要有^[29]:小分子带正电的基团与 DNA 双螺旋链上带负电的磷酸之间的静电作用;小分子进入 DNA 螺旋结构的沟区与碱基对之间的疏水作用及氢键作用;芳香性化合物进入 DNA 双螺旋的沟区与芳香族碱基之间的 π 电子相互作用及疏水作用;van der Waals 引力作用。配体 H_2L 及配合物 **1** 与 DNA 之间的作用摩尔焓变均为上述几种作用的综合,配体以及配合物与 CT-DNA 作用为吸热反应且是熵驱动的自发过程。这是由于当化合物以沟槽方式与 CT-DNA 结合时,化合物所带正电荷与核苷酸磷脂所带负电荷间的静电作用及 CT-DNA 沟槽中所束缚的水分子被释放出来的综合结果。

由于 Ni(II)离子的存在,配合物 **1** 与 CT-DNA 作用反应热值不同于配体。从图 11 和图 12 以及表 6 中的焓值(ΔH)可以看出,配合物与 CT-DNA 作用产生的热量比配体与 CT-DNA 作用产生的热量大,说明配合物 **1** 与 CT-DNA 的作用比配体更强烈。

表 6 配体 H_2L 及配合物 **1** 与 CT-DNA 相互作用的
热力学参数Table 6 Thermodynamic parameters of the ligand
 H_2L and complex **1** with CT-DNA

Compound	$\Delta H_1 /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H_2 /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H_3 /$ (kJ·mol ⁻¹)
H_2L	15.50	24.70	28.32
1	28.80	50.10	66.32

3 结 论

以苯乙酸甲酯为起始原料,经过腈解和缩合反

应,合成了配体 H_2L 及其 Ni(II)配合物 **1**,利用 X-射线单晶衍射和元素分析确定了其结构,采用热重分析考察了配体及其配合物的热稳定性,并计算了各自热分解过程的表观活化能(E_a),发现配合物的热稳定性要远高于配体。利用微量热法研究了配体及其配合物与 CT-DNA 的相互作用,从相互作用的焓值(ΔH)来看,配合物与 CT-DNA 的相互作用要强于配体与 CT-DNA 的相互作用。

参考文献:

- [1] WANG Jian-Ping(王建平), FU Yong-Ju(付永举), YIN Wei-Ping(尹卫平), et al. *Chinese J. Org. Chem.*(有机化学), **2007**, *27*(4):524-527
- [2] WANG Ming-Ming(王明明), XIE A-Gui(谢阿贵), WANG Hui(王慧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**, *25*(5):942-945
- [3] Despaigne A A R, Silva J G D, Carmo A C M D, et al. *J. Mol. Struct.*, **2009**, *920*(1):97-102
- [4] WANG Hui(王慧), GAN Guo-Qing(甘国庆), QU Yang(瞿阳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, *28*(6):1217-1221
- [5] ZHAO Yue(赵月), HAN Xiao(韩笑), ZHOU Xiao-Xia(周晓霞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, *29*(4):867-874
- [6] LI Heng-Xin(李恒欣), LI Zhuo(李卓), TIAN Zhong(田忠), et al. *Chem. Eng.(China)*(化学工程), **2013**, *41*(1):5-8
- [7] YANG Zi-Yuan(杨滋渊), SONG Bin(宋斌), XU Shou-Wei(徐守卫), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, *30*(3):585-590
- [8] Katyal M, Dutt Y. *Talanta*, **1975**, *22*(2):151-166
- [9] Ainscough E W, Brodie A M, Dobbs A J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *267*:27-38
- [10] Hu X, Zhang L, Liu L, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*:633-641
- [11] Saini R P, Kumar V, Gupta A K, et al. *Med. Chem. Res.*, **2014**, *23*:690-698
- [12] Bernhardt P V, Wilson G J, Sharpe P C, et al. *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2008**, *13*:107-119
- [13] Zuercher W J, Gaillard S, Orband-Miller L A, et al. *J. Med. Chem.*, **2005**, *48*:3107-3109
- [14] Smith T R, Clark A J, Napier R, et al. *Bioconjugate Chem.*, **2007**, *18*(4):1355-1359
- [15] Simpson M G, Watson S P, Feeder N, et al. *Org. Lett.*, **2000**, *2*(10):1435-1438
- [16] Liang B, Liu X, Chen J, et al. *J. Coord. Chem.*, **2010**, *63*(11):1951-1959

- [17]Wang J, Liu X, Sun Y, et al. *J. Coord. Chem.*, **2011**,**64**(9): 1554-1565
- [18]Ren J, Liu X, Yang Z, et al. *Thermochim. Acta*, **2014**,**582**: 17-24
- [19]Sheldrick G M. *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, 1996
- [20]Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [21]Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [22]Jia C, Wu B, Li S, et al. *Chem. Commun.*, **2010**,**46**:5376-5378
- [23]Yang Z, Wu B, Huang X, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47**: 2880-2882
- [24]Yang Z, Huang X, Zhao Q, et al. *CrystEngComm*, **2012**,**14**: 5446-5453
- [25]YIN Hua(尹华), LIU Shi-Xiong(刘世雄). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2002**,**18**(3):269-274
- [26]Janiak C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**:3885-3896
- [27]Hunter C A, Sanders J K M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**,**112**: 5525-5534
- [28]HU Rong-Zu(胡荣祖), GAO Sheng-Li(高胜利), ZHAO Feng-Qi(赵凤起), et al. *Thermal Analysis Kinetics. 2nd*(热分析动力学.2 版). Beijing: Science Press, **2008**:79-120
- [29]ZHANG Lin(张琳), SHAO Sheng-Yu(邵晟宇), WEN Hong-Yu(温红宇). *Life Sci. Instrum.*(生命科学仪器), **2008**,**6**:28-31