

2,4-二羟基苯甲醛异烟酰肼及其镉配位聚合物的合成、晶体结构和性质

陈延民 曾倩茹 李 颖 林建宁 王景梅 瞿 波 解庆范*
(泉州师范学院化工与材料学院, 泉州 362000)

摘要: 合成了一种多齿 Schiff 碱 2,4-二羟基苯甲醛异烟酰肼 ($H_3Ldis \cdot H_2O$, **1**), 采用扩散法制备了一种二维镉配位聚合物 $[Cd_2(\mu_3-HLdis)_2(CH_3OH)_2]_n$ (**2**), 通过元素分析、光谱分析和 X 射线单晶衍射对它们进行了表征。结构分析表明 **1** 和 **2** 的晶体均属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群。**1** 通过分子间氢键形成三维超分子网络。在 **2** 中 Cd^{2+} 处于畸变的八面体配位环境, H_3Ldis 以烯醇式与镉配位形成双核结构基元, 由于吡啶基氮原子配位将双核结构基元扩展为多孔的二维网络结构。MTT 法检测结果表明, 配合物 **2** 对人肝肿瘤 HEPG2 细胞和人结肠癌细胞均有良好的增殖抑制作用。

关键词: 镉配位聚合物; 晶体结构; 异烟酰肼; 抗癌活性

中图分类号: O614.24⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)08-1398-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.181

Syntheses, Crystal Structures and Properties of 2,4-Dihydroxy-benzaldehyde Isonicotinoyl Hydrazone and Its Cd(II) Coordination Polymer

CHEN Yan-Min ZENG Qian-Ru LI Ying LIN Jian-Ning WANG Jing-Mei QU Bo XIE Qing-Fan*
(College of Chemical Engineering and Material, Quanzhou Normal University, Quanzhou, Fujian 362000, China)

Abstract: A multidentate Schiff base ligand ($H_3Ldis \cdot H_2O$, **1**), derived from the condensation of 2,4-dihydroxy-benzaldehyde and isoniazide, reacted with cadmium acetate by using diffusion method, which yielded a two-dimension coordination polymer $[Cd_2(\mu_3-HLdis)_2(CH_3OH)_2]_n$ (**2**). The ligand and complex were characterized by elemental analysis, IR, UV spectra and X-ray diffraction analysis. The results show that both **1** and **2** crystallize in monoclinic system, space group $P2_1/n$. The compound **1** is linked by intermolecular H-bonds to form three-dimension supramolecular framework. In **2**, Cd(II) cations in distorted octahedron geometry are coordinated by $HLdis^{2-}$ anions to generate binuclear units which are further linked by pyridinyl nitrogen atoms into a porous network structure. The antitumor activities in vitro ligand and complexes were tested by MTT method, which results show that the complex **2** has good antitumor activity against HEPG2 and SW620 cancer cells with IC_{50} of 5.7 and 7.8 $\mu g \cdot cm^{-3}$, respectively. CCDC: 1046100, **1**; 1401693, **2**.

Keywords: cadmium coordination polymer; crystal structure; isonicotinoyl hydrazone; antitumor activity

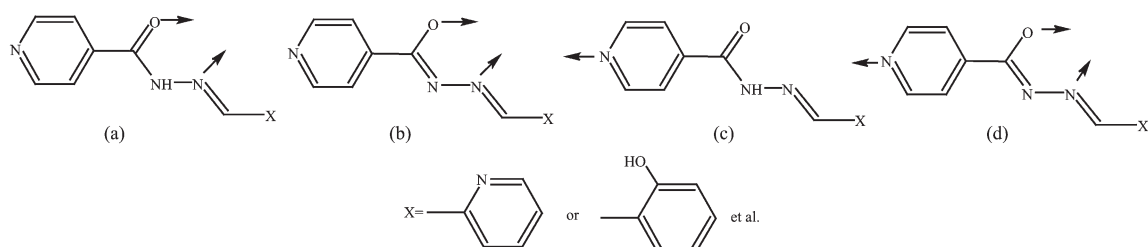
金属-有机配位聚合物作为一种新型的分子基功能材料,因其具有多样化的拓扑结构和独特的性质,在光学材料、磁性材料、催化及气体储存和生物活性等方面有着潜在的应用前景^[1-6]。根据有机配体

的结构特点和金属离子的电子构型及其配位倾向,设计具有特殊构型的次级结构基元以构筑具有微孔的网络结构和特定性质的配位聚合物,是一项富有挑战性的工作。异烟酰肼是一类特殊的 Schiff

收稿日期:2016-04-03。收修改稿日期:2016-06-15。

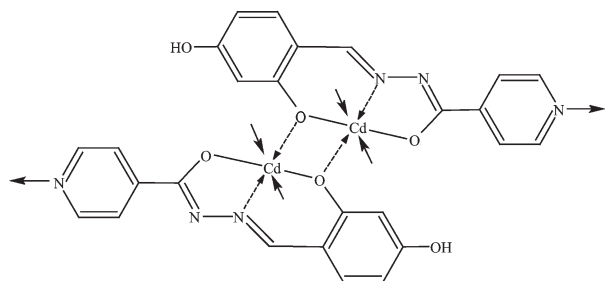
福建省教育厅科技类项目(No. JK2015035)和福建省大学生创新创业实践项目(No. 201510399025)资助。

*通信联系人。E-mail: qzucym@163.com; 会员登记号: S06N5449M1311(解庆范), S06N2113M1304(陈延民)。



Scheme 1 Coordination mode of isonicotinoyl hydrazone

碱^[7-16], 有很强的配位能力和良好的热稳定性, 其金属配合物有广泛的非线性光学性质和生物活性; 另外, 其配位方式丰富多样(Scheme 1), 不仅酰肼基团能以酮式或烯醇式与金属配位, 而且其吡啶基也可配位, 从而成为一类新型桥联配体, 可用于配位聚合物的设计与合成。我们曾报导了二维多孔的邻甲酰基苯磺酸缩异烟酰肼锌 $\{[\text{Zn}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ ^[12]、一维螺旋状的 4-(二乙胺基)水杨醛异烟酰肼锌配合物 $[\text{Zn}(\text{L})(\text{Phen})]_\infty$ ^[13]和一维 Z 形的 2-乙酰基吡啶缩异烟酰肼铜配合物 $[\text{Cu}(\text{Ac})\text{L}]_\infty$ ^[14]。Khandar 等则利用阴离子的导向作用合成了一系列 2-甲酰基吡啶缩异烟酰肼构建的二维和三维镉配位聚合物^[15]。Monfared 等利用水杨醛缩异烟酰肼合成了一种二维的 3d-4f 杂核配位聚合物 $[\text{VO}(\text{OCH}_3)(\text{OHCH}_3)(\text{L})\text{Ag}(\text{NO}_3)]_\infty$ ^[16]。在这些配位聚合物中, 异烟酰肼均以(d)方式与金属桥联配位。2,4-二羟基苯甲醛缩异烟酰肼(H_3Ldis)是一种四齿配体, 其晶体结构尚未见报导, 本文利用 H_3Ldis 的酚羟基氧的桥联配位作用设计了一种双核结构基元(Scheme 2), 该结构基元作为建筑块通过吡啶基的桥联作用形成了一种二维多孔配位聚合物 $[\text{Cd}_2(\mu_3\text{-HLdis})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$, 这里主要报道二者的合成、晶体结构、光谱性质和抗肿瘤活性。



Scheme 2 Binuclear unit

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

德国的 Elementar Vario EL 元素分析仪; 美国的 Nicolet is10 型 FT-IR 红外光谱仪; 上海美普达的

UV-1800PC 型紫外-可见分光光度计; 德国的塞驰 STA 409 PC 型综合热分析仪; 美国的 Varian CARY/ Eclipse 型荧光分光光度计; 德国的 Bruker Smart Apex II CCD 单晶衍射仪。

异烟肼、2,4-二羟基苯甲醛、乙酸镉和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 均为市售分析纯试剂。

1.2 $\text{H}_3\text{Ldis} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1) 的合成

10 mmol 异烟肼和 10 mmol 2,4-二羟基苯甲醛溶解于 50 mL 无水乙醇中, 在 70 °C 下加热回流 3 h, 然后冷却至室温, 抽滤, 得到 **1** 的黄色粉末, 产率约 79%。滤液静置 1 d 后, 得到适于 X 射线单晶衍射分析的针状单晶。对 $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ 元素分析的实测值(理论值, %): C 56.66(56.73); H 4.71(4.76); N 15.38(15.26)。IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3 446, 3 226, 3 088; 1 647, 1 632; 1 601, 1 585, 1 552, 1 504, 1 474; 1 418, 1 373; 1 328, 1 300, 1 240, 1 169, 1 131; 973; 856, 810, 751。

1.3 配合物 $[\text{Cd}_2(\mu_3\text{-HLdis})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]_n$ (2) 的合成

0.1 mmol 配体(**1**)的 DMSO(5 mL)溶液置于试管底层, 中间层先后加入 5 mL DMF 和 5 mL 甲醇, 上层缓慢移入 0.1 mmol 乙酸镉的甲醇(5 mL)溶液, 试管用保鲜膜密封, 5 d 后析出 **2** 的黄色块状单晶。对 $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{CdN}_3\text{O}_4$ 元素分析的实测值(理论值, %): C 42.11(42.07); H 3.22(3.28); N 10.56(10.51)。IR(KBr 压片, cm^{-1}): 3 419; 1 598; 1 536, 1 501, 1 443; 1 414, 1 351; 1 294, 1 216, 1 133; 955; 842, 800, 753。

1.4 晶体结构的测试

分别选取 0.60 mm×0.17 mm×0.11 mm (**1**) 和 0.20 mm×0.16 mm×0.12 mm (**2**) 的单晶置于 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$)分别在 2.33°~28.34° (**1**) 和 3.11°~25.01° (**2**) 范围内以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式收集单晶衍射数据。全部强度数据均经 Lp 因子校正, 并进行了经验吸收校正, 晶体结构由直接法解出, 对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行

表 1 1 和 2 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for the compounds 1 and 2

Compound	1	2
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₄	C ₁₄ H ₁₃ CdN ₃ O ₄
Formula weight	275.26	399.67
Temperature / K	273(2)	296(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / nm	0.825 43(15)	1.189 50(13)
<i>b</i> / nm	1.264 1(2)	1.300 04(14)
<i>c</i> / nm	1.224 9(2)	1.480 65(16)
β / (°)	99.764(3)	91.633(3)
<i>V</i> / nm ³	1.259 6(4)	2.288 7(4)
<i>Z</i>	4	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.451 4	1.160
Absorption coefficient / mm ⁻¹	0.110	0.968
<i>F</i> (000)	576.3	792
Limiting indices (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	-10~-10, -16~-16, -16~-16	-14~-14, -15~-15, -17~-17
Reflections collected	10 620	28 958
Independent reflections	3 143	4 037
Observed reflections (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	2 854	3 550
Data, restraints, parameters	3 143, 0, 185	4 037, 299, 201
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.055	1.153
Final <i>R</i> indices (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0.051 8, 0.128 8	0.055 6, 0.199 8
<i>R</i> indices (all data)	0.053 4, 0.130 2	0.062 1, 0.211 4
($\Delta\rho$) _{max} , ($\Delta\rho$) _{min} / (e·nm ⁻³)	240, -320	1 951, -625

全矩阵最小二乘法修正, 有机物的氢原子由理论加氢法得到, 结构解析采用 SHELXS 程序包^[17], 结构精修采用 Olex2 程序包^[18]完成。晶体学数据详见表 1。

CCDC: 1046100, **1**; 1401693, **2**。

1.5 MTT 法检测抗肿瘤活性

在无菌条件下, 取对数生长期的人结肠癌 SW620 细胞和肝癌 HEPG2 细胞, 用 2.5 g·L⁻¹ 胰酶消化, 调整细胞密度为 2.5×10⁴ mL⁻¹。参照文献^[17]方法初步测试了配体和配合物的抗肿瘤活性, 按以下公式计算细胞增殖抑制率: 抑制率 $\eta = (1 - OD_{\text{experiment}} / OD_{\text{comparison}}) \times 100\%$ 。以同一药物不同浓度对肿瘤细胞生长抑制率作图, 根据线性回归方程求出化合物的半数抑制浓度 IC₅₀。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

2.1.1 化合物 1 的晶体结构

化合物 **1** 的晶体由 1 个酰脲配体 H₃Ldis 和 1

个结晶水 H₂O 组成, 它的分子结构见图 1, 主要键长和扭转角列于表 2。整个分子呈现线型结构, 吡啶环与苯环两面夹角约为 8.0°; 扭转角 O3-C8-C9-C10 和 O3-C8-N2-N1 分别为 7.44° 和 -0.70°, 扭转角 N1-C7-C4-C5 和 N1-N2-C8-C9 分别为 179.80° 和 179.05°, 说明整个分子存在较强的共轭作用。N1-C7 键长 0.127 52(19) nm, 属典型双键, 说明形成亚胺基, 这与红外光谱一致; O3-C8 键长 0.122 00(18) nm, 说明酰脲为酮式构型。H₃Ldis 通过羟基 O1-H1

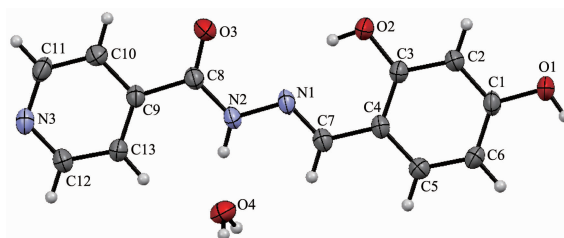


图 1 化合物 **1** 的分子结构(椭球率 50%)

Fig.1 Molecular structure of **1** with 50% probability ellipsoids

表 2 化合物 1 的主要键长及扭转角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and torsion angles (°) for compound 1

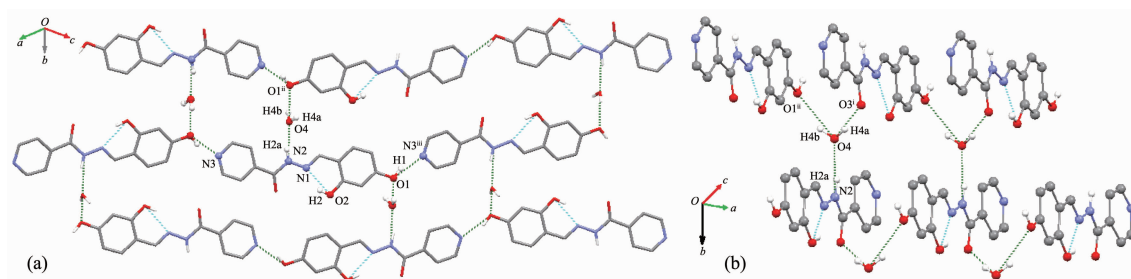
N1-N2	0.137 3(2)	N1-C7	0.127 5(2)	O1-C1	0.134 7(2)
C8-N2	0.133 7(2)	C8-O3	0.122 0(2)	O2-C3	0.133 6(2)
C8-C9	0.149 2(2)	C4-C7	0.144 3(2)	N3-C12	0.132 7(2)
O2-C3-C4-C7	1.39	N1-C7-C4-C5	179.80	C7-N1-N2-C8	176.67
N1-N2-C8-O3	-0.70	N1-N2-C8-C9	179.05	N2-C8-C9-C13	8.60

表 3 化合物 1 中的氢键参数

Table 3 Parameters of hydrogen bonds in compound 1

D-H...A	d(D-H) / nm	d(H...A) / nm	d(D...A) / nm	∠(DHA) / (°)
N2-H2a...O4	0.086	0.196 0	0.280 3(2)	165.6
O2-H2...N1	0.082	0.188 0	0.259 7(2)	146.0
O4-H4a...O3 ⁱ	0.085	0.189 1	0.273 0(2)	169.2
O4-H4b...O1 ⁱⁱ	0.085	0.204 6	0.284 4(2)	156.2
O1-H1...N3 ⁱⁱⁱ	0.082	0.183 7	0.261 4(3)	157.6

Symmetry codes: ⁱ $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; ⁱⁱ $-x-1/2, y-1/2, -z+3/2$; ⁱⁱⁱ $x-1, y, z$



Symmetry codes: ⁱⁱ $-x-1/2, y-1/2, -z+3/2$; ⁱⁱⁱ $x-1, y, z$ in (a); ⁱ $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; ⁱⁱ $-x-1/2, y-1/2, -z+3/2$ in (b)

图 2 化合物 1 晶体中的氢键

Fig.2 Hydrogen bonds in compound 1

与吡啶基的 N3 之间的氢键形成 2 种取向的一维链(图 2a);而水分子分别与次氨基 N2-H2a、羰基 O3 和羟基 O1 之间的氢键(图 2b)则将化合物扩展为三维超分子网络。氢键 O...H-N 和 O-H...O 键长(表 3)为 0.261 4(3)~0.284 4(2) nm,键角为 156.2°~169.2°。

2.1.2 配合物 2 的晶体结构

配合物 2 的晶体属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 主要键长和键角列于表 4。晶体结构分析表明, 配合物是一种二维网箱状结构。Cd(II) 的配位环境见图 3。配合物的不对称结构基元(图 3a)由 1 个 Cd(II) 离子、1 个负二价的酰胺配阴离子 $HLdis^{2-}$ 和 1 个甲醇分子组成, 烯醇式配位的酰胺配体(羰基 O(3)-C(8) 键长 0.125 8(8) nm, 比游离配体相应键长 0.122 0(2) nm 明显增加)以羰基氧 O3、酚盐氧 O2 和亚胺基氮 N1 原子与镉离子配位形成几乎完全共平面五元环和六元环, 其中酚盐氧以 μ 桥联方式同时与另一个

Cd(II) 配位, 从而形成一种具有 $[Cd_2O_2]$ 簇的中心对称的双核结构基元(图 3b), $Cd(II) \cdots Cd(II)^i$ 间距 0.346 1(8) nm。中心离子 Cd(II) 的配位数为 6, 处于 N_2O_4 构成的畸变的八面体配位环境; 羰基氧 O3、亚胺基氮 N1 和酚盐氧 O2 及 $O2^i$ 位于赤道, Cd-O 和 Cd-N 键长为 0.221 3(4)~0.228 8(5) nm, 键角为 78.66(15)°~158.57(16)°; 轴向两端位置分别被甲醇的氧原子 O4 和另一双核基元的吡啶基的氮原子 $N3^{ii}$ 占据, Cd(1)-O(4) 键长为 0.233 3(7) nm, Cd(1)-N(3)ⁱⁱ 键长为 0.238 5(5) nm, 均比赤道上的 Cd-O 和 Cd-N 长; O(4)-Cd(1)-N(3)ⁱⁱ 键角为 166.0(3)°。正是由于吡啶基桥联配位的作用, 使得双核结构基元作为建筑块形成了一种具有 1.306 7 nm×0.953 5 nm 长方形孔洞的二维网箱状配位聚合物(图 4)。除吡啶基外, 酰胺基、2,4-二羟基苯和 Cd(II) 所有的原子几乎完全共平面, 双核基元的大平面间夹角为 87.8°。而层间酚羟基 O1-

表 4 配合物 2 的主要键长及键角

Table 4 Selected bond lengths (nm) and bond angles ($^{\circ}$) for complex 2

Cd(1)-O(2) ⁱ	0.221 3(4)	Cd(1)-O(3)	0.226 6(5)	Cd(1)-O(4)	0.233 3(7)
Cd(1)-O(2)	0.226 1(4)	Cd(1)-N(1)	0.228 8(5)	Cd(1)-N(3) ⁱⁱⁱ	0.238 5(5)
N(3)-Cd(1) ⁱⁱⁱ	0.238 5(5)	O(2)-Cd(1) ⁱ	0.221 3(4)	Cd(1)···Cd(1) ⁱ	0.346 1(8)
N(1)-C(7)	0.127 2(8)	N(2)-C(8)	0.131 5(8)	O(2)-C(1)	0.132 2(7)
N(1)-N(2)	0.139 4(7)	O(1)-C(3)	0.135 7(8)	O(3)-C(8)	0.125 8(8)
O(2) ⁱ -Cd(1)-O(2)	78.66(15)	O(2) ⁱ -Cd(1)-N(1)	158.57(16)	O(2) ⁱ -Cd(1)-O(4)	87.7(2)
O(2) ⁱ -Cd(1)-O(3)	129.88(15)	O(2)-Cd(1)-N(1)	80.07(15)	O(2)-Cd(1)-O(4)	95.1(3)
O(2)-Cd(1)-O(3)	151.33(15)	O(3)-Cd(1)-N(1)	71.50(16)	O(3)-Cd(1)-O(4)	84.9(3)
N(1)-Cd(1)-O(4)	96.8(3)	O(2) ⁱ -Cd(1)-N(3) ⁱⁱⁱ	88.03(18)	O(2)-Cd(1)-N(3) ⁱⁱⁱ	97.2(2)
O(3)-Cd(1)-N(3) ⁱⁱⁱ	87.6(2)	N(1)-Cd(1)-N(3) ⁱⁱⁱ	92.04(18)	O(4)-Cd(1)-N(3) ⁱⁱⁱ	166.0(3)

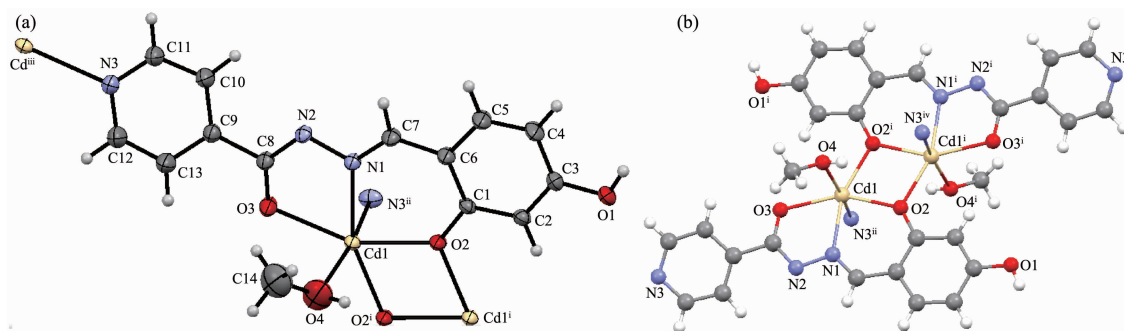
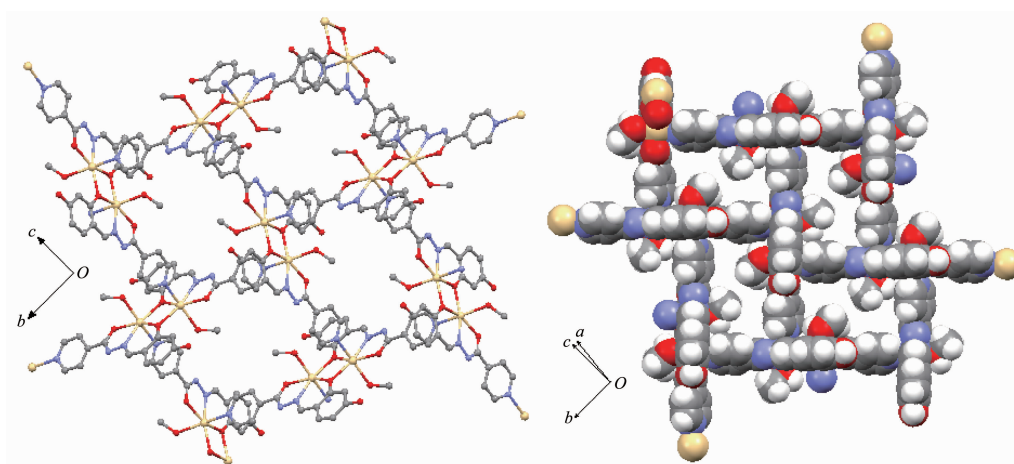
Symmetry codes: ⁱ $-x+2, -y, -z$; ⁱⁱ $-x+5/2, y-1/2, -z+1/2$; ⁱⁱⁱ $-x+5/2, y+1/2, -z+1/2$ Symmetry codes: ⁱ $-x+2, -y, -z$; ⁱⁱ $-x+5/2, y-1/2, -z+1/2$; ⁱⁱⁱ $-x+5/2, y+1/2, -z+1/2$ in (a);ⁱ $-x+2, -y, -z$; ⁱⁱ $-x+5/2, y-1/2, -z+1/2$; ^{iv} $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ in (b)

图 3 配合物 2 中 Cd(II) 的配位环境: (a) 不对称结构单元(椭球率 30%); (b) 双核基元

Fig.3 Coordination environment of the Cd(II) in 2: (a) asymmetric structure unit with 30% probability ellipsoids;

(b) binuclear unit (Cd···Cdⁱ 0.346 1 nm)

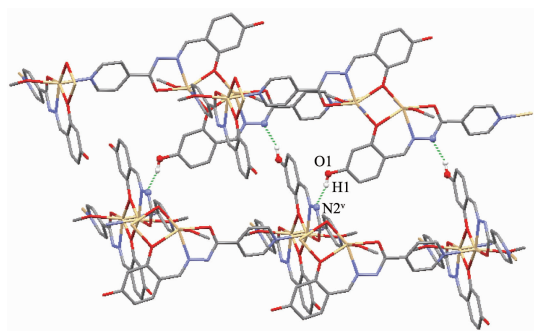
Hydrogen atoms are omitted for clarity

图 4 2 的二维网箱结构

Fig.4 Two-dimension net cage shape structure of 2

H1 与次氨基 N2^v (Symmetry codes: ^v $3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$) 之间的氢键(O1-H1···N2^v: 0.189 1 nm, 0.268 1

nm, 161.58 $^{\circ}$) 则进一步增加了配合物结构的稳定性。



O1-H1...N2': 0.189 1 nm, 0.268 1 nm, $\angle$ 161.6°; Symmetry codes: $\frac{3}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$

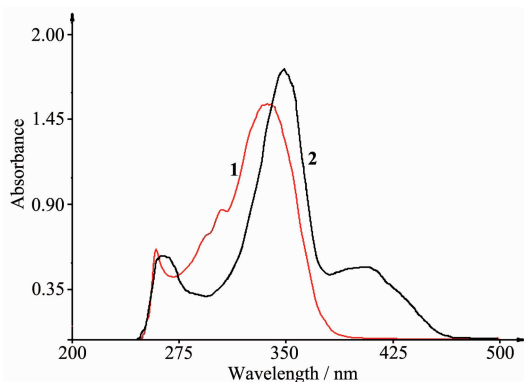
图 5 2 中的氢键

Fig.5 Hydrogen bonds in 2

2.2 红外光谱和电子光谱

在 **1** 的 IR 中 3446 cm^{-1} 宽吸收峰归属于结晶水和酰胺配体的羟基缔合氢键的伸缩振动; 3226 cm^{-1} 归属于酰胺的 N-H 伸缩振动; 1647 和 1632 cm^{-1} 处极强的吸收峰分别归属于酰基和亚胺基的伸缩振动 $\nu_{\text{C=O}}$ 和 $\nu_{\text{C=N}}$; $1601\sim 1418\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰由苯环和吡啶环 C=C 骨架伸缩振动产生。形成配合物后, ν_{NH} 和 $\nu_{\text{C=O}}$ 均消失, 说明配体以烯醇式配位; 由于亚胺基配位导致 $\nu_{\text{C=N}}$ 红移至 1598 cm^{-1} ; 而 N-N 键产生的吸收峰由配体的 973 cm^{-1} 红移至 955 cm^{-1} ; 同时 $1300\sim 1130\text{ cm}^{-1}$ 范围由酚羟基的 C-O 伸缩振动产生的吸收峰也发生一定程度的红移。

化合物以 DMF 为溶剂的电子光谱见图 6。酰胺配体 **1** 在 259 nm 处的吸收带来自芳环的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 电子跃迁, 即所谓的 K 带。 290 和 305 nm 则可能与羰基、亚胺基和羟基的 $n\rightarrow\pi^*$ 电子跃迁有关。 339 nm 处的强吸收带归属于配体内的荷移跃迁(ILCT)。形成配合物 **2** 后 $\pi\rightarrow\pi^*$ 电子跃迁红移 5 nm 至 264



λ_{max} : 259, 290, 305, 339 nm for **1**; 264, 349, 406 for **2**

图 6 化合物 **1** 和配合物 **2** 的紫外可见吸收光谱

Fig.6 UV-Vis spectra of **1** and **2**

nm ; $n\rightarrow\pi^*$ 电子跃迁消失, 同时在 406 nm 处出现了一个新的吸收带, 它可归因为配体与金属离子间的荷移跃迁(LMCT 或 MLCT); 而 ILCT 在 349 nm 处, 相比配体红移 10 nm 。

2.3 抗癌活性

MTT 法检测结果表明(图 7), 配体 **1** 对癌细胞 SW620 和 HEPG2 的体外抑制能力很弱, 半数抑制浓度 IC_{50} 超过 $30\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 几乎没有活性。而配合物 (即化合物 **2**) 对人结肠癌 SW620 细胞和人肝癌 HEPG2 细胞的抑制活性均比配体强得多, 且与浓度的增大呈正相关性, IC_{50} 分别为 5.7 和 $7.8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 即 1.4×10^{-5} 和 $2.0\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 与硝酸镉相应的 IC_{50} (1.4×10^{-5} 和 $2.1\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 基本一致, 由此可见配体在此过程中可能主要起到载体的作用。

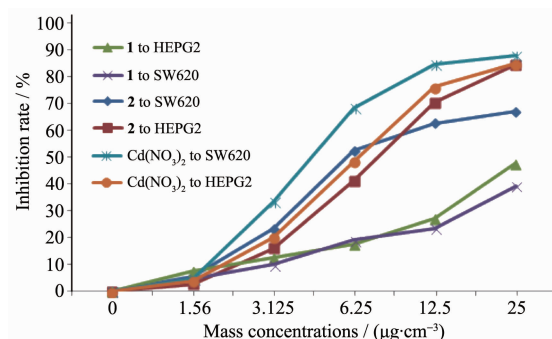


图 7 配体 **1** 和配合物 **2** 对癌细胞的抑制作用

Fig.7 Inhibition effects of ligand **1** and complex **2** on cancer cells

参考文献:

- [1] Yadav P K, Kumari N, Pachfule P, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, **12**:5311-5319
- [2] Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, et al. *Science*, **2003**, **300**: 1127-1130
- [3] Wang X L, Chen N L, Liu G C, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2015**, **432**(1):128-135
- [4] Nfor E N, Burrows A D, Keenan L L. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, **46**:180-183
- [5] Jiang G Q, Li S J, Zhang Y Q, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, **46**:172-175
- [6] Hazra S, Karmakar A, Silva M F C G, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, **46**:113-117
- [7] Sutradhar M, Pombeiro A J L. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, **265**: 89-124
- [8] Naskar S, Naskar S, Butcher R J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, **363**:3641-3646
- [9] Sedaghat T, Yousefi M, Bruno G, et al. *Polyhedron*, **2014**, **79**

- (5):88-96
- [10]Naskar S, Naskar S, Mondal S, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**,**371**:100-106
- [11]Richardson D R, Becker E, Bernhardt P V. *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1999**,**C55**:2102-2105
- [12]CHEN Yan-Min(陈延民), XIE Qing-Fan(解庆范), WEI Zan-Bin(魏赞斌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(6):1243-1249
- [13]CHEN Yan-Min(陈延民), CHU Zhao-Hua(储召华), HAO Gui-Xia(郝桂霞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(2):317-322
- [14]CHEN Yan-Min(陈延民), XIE Qing-Fan(解庆范), LIU Jin-Hua(刘金花), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(1):74-80
- [15]Khandar A A, Afkhami F A, Hosseini-Yazdi S A, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2015**,**427**:87-96
- [16]Monfared H H, Alavi S, Farrokhi A, et al. *Polyhedron*, **2011**, **30**(11):1842-1848
- [17]Sheldrick G M. *Acta Crystallogr. Sect. A*, **2008**,**A64**:112-122
- [18]Bourhis L J, Dolomanov O V, Gildea R J, et al. *Acta Crystallogr. Sect. A*, 2015,**A71**:59-75
- [19]XIE Qing-Fan(解庆范), GAO Ping-Zhang(高平章), CHEN Yan-Min(陈延民). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(10):2382-2388