

邻氨基酚 Schiff 碱钴、镍双核配合物： 合成、结构和抗癌活性及量化计算

解庆范 郭妙莉 陈延民*

(泉州师范学院化工与材料学院, 泉州 362000)

摘要: 分别采用水热法和溶剂挥发法合成了一个五配位的钴双核配合物 $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L1})_2(4,4'\text{-bipy})]$ (**1**) 和一个镍双核配合物 $[\text{Ni}_2(\text{L2})_2(4,4'\text{-bipy})]$ (**2**) ($\text{H}_2\text{L1}$ =邻氨基酚缩 5-溴水杨醛, $\text{H}_2\text{L2}$ =邻氨基酚缩水杨醛), 并经红外光谱和紫外光谱以及热重分析进行了表征。X 射线单晶衍射分析表明 **1** 的晶体结构属三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群; **2** 属于三方晶系 $R\bar{3}$ 空间群。采用 MTT 法初步研究了配体和配合物的体外抗癌活性, 结果表明, **1** 和 **2** 对人肝癌细胞 HEPG2 和人结肠癌细胞 SW620 均具有增殖抑制作用。同时利用量子化学计算对配合物 **2** 进行了理论计算。

关键词: 双核配合物; 晶体结构; 抗癌活性; 量化计算

中图分类号: O614.81⁺2; O614.81⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)02-0309-08

DOI: 10.11862/CJIC.2018.028

Binuclear Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes with *o*-Aminophenol Schiff Base: Syntheses, Structures, Antitumor Activity and Quantum Chemistry Calculation

XIE Qing-Fan GUO Miao-Li CHEN Yan-Min*

(College of Chemical Engineering and Material, Quanzhou Normal University, Quanzhou, Fujian 362000, China)

Abstract: A five-coordinated binuclear cobalt(II) complex with the formula $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L1})_2(4,4'\text{-bipy})]$ (**1**) ($\text{H}_2\text{L1}$ =2-hydroxybenzene (2-hydroxyl-5-nitro-phenyl-methyl) amine) was hydrothermally synthesized and a binuclear nickel (II) complex of general formula $[\text{Ni}_2(\text{L2})_2(4,4'\text{-bipy})]$ (**2**) ($\text{H}_2\text{L2}$ =2-hydroxybenzene (2-hydroxyl-phenyl-methyl) amine) synthesized by using evaporation method, and the complexes were characterized by IR, UV-Vis spectra and TGA. The X-ray diffraction analyses reveal that **1** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ while **2** in trigonal space group $R\bar{3}$. The antitumor activity *in vitro* of ligands and complexes were measured by MTT method, and the results show that the complexes **1** and **2** possess inhibiting effects to HEPG2 and SW620 cancer cells lines. The quantum chemical calculation for **2** was performed by means of Gaussian 09 program at UB3LYP/6-31G(d) basis set. CCDC: 1440518, **1**; 1432468, **2**.

Keywords: binuclear complex; crystal structure; antitumor activity; quantum chemistry calculation

过去数十年关于 Schiff 碱的过渡金属配合物的研究一直非常活跃, 一个重要的原因是它们在抑菌、抗病毒、消炎和抗肿瘤等方面的药理作用使之具有潜在的应用前景^[1-4]。另一方面, 过渡金属广泛存在于许多生物酶中, 作为酶的活性中心发挥着重

要的作用^[5-6]。利用简单的有机配体合成新型的配合物, 是分子结构设计的重要策略之一, 合成的关键在于金属离子和配体的选择以及反应条件^[7-8]。Schiff 碱具有双齿、三齿和多齿等多种类型, 有助于形成单核、双核和多核等各种类型的配合物, 在配合物

收稿日期: 2017-07-17。收修改稿日期: 2017-11-03。

泉州师范学院学科建设资金和福建省大学生创新创业训练计划项目(No.201610399011)资助。

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

的分子设计和合成中可以发挥更多的想象力。近年来,非贵金属配合物作为抗肿瘤药物的研究取得快速发展^[9],研究较多的是铜的配合物^[10-11]。事实上,有些锌、镉、钴、镍等的金属配合物也表现出良好的抗肿瘤活性^[12-19]。我们分别以 Schiff 碱邻氨基酚缩 5-硝基水杨醛 (H_2L1)和邻氨基酚缩水杨醛(H_2L2)为第一配体,4,4'-联吡啶为第二配体合成了一种五配位的钴双核配合物 $[Co_2(H_2O)_2(L1)_2(4,4'-bipy)]$ (**1**)和一种大平面的双核镍配合物 $[Ni_2(L2)_2(4,4'-bipy)]$ (**2**),本文主要报导它们的晶体结构和抗癌活性,并分析了它们的光谱特征和热稳定性,对镍配合物应用 Gaussian 09 程序,采用密度泛函方法 (DFT),在 UB3LYP/6-31G(d)水平进行了量化计算。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

德国 Elementar Vario EL 元素分析仪;美国 Nicolet is10 型 FT-IR 红外光谱仪;上海美普达 UV-1800PC 型紫外-可见分光光度计;德国塞驰 STA 409 PC 型综合热分析仪;美国 Varian CARY/Eclipse 型荧光分光光度计;日本理学 Rigaku Saturn724 CCD 单晶衍射仪。所用试剂均为市售分析纯试剂。

1.2 配合物的合成

1.2.1 配合物 **1** 的合成

将大约 10 mmol 的邻氨基酚和等量的 5-硝基水杨醛置于 20 mL 无水乙醇中,75 °C 下水浴加热回流 3 h,冷却、过滤,并用无水乙醇洗涤,得到黄色粉末状配体 H_2L1 ,真空干燥备用。取 0.2 mmol 乙酸钴、0.2 mmol H_2L1 、0.1 mmol 4,4'-联吡啶、6 mL 水、4 mL 乙醇和 1 mL DMF,置于内衬聚氟乙烯不锈钢自动升压反应釜中,于 120 °C 恒温 3 d,得到 **1** 的暗红色块状晶体。对 $C_{36}H_{28}Co_2N_6O_{10}$ 的元素分析计算值(%):C 52.57,H 3.43,N 10.22;测试值(%):C 52.48,H

3.51,N 10.16。IR(cm^{-1}): H_2L1 :1 616s,1 593,1 545s,1 520,1 316vs,1 240,1 201,831,793,743s;**1**:1 609vs,1 581,1 527,1 472s,1 440,1 302,1 217,830,815,737s。

1.2.2 配合物 **2** 的合成

将 10 mmol 邻氨基酚与 1.2 mL 水杨醛溶于 20 mL 无水乙醇,并加 1 mL 乙酸,在 75 °C 下水浴加热回流 3 h,冷却、过滤,并用无水乙醇洗涤,得到黄色粉末状配体 H_2L2 ,真空干燥备用。在 5 mL DMF 和 15 mL 乙醇的混合溶剂中,加入 0.4 mmol 乙酸镍、0.2 mmol 4,4'-联吡啶、0.4 mmol 配体 H_2L2 和 0.4 mmol 乙酸钠,于 60 °C 下加热回流 2 h,析出橙色粉末。过滤后用 DMF 重结晶,滤液静置 1 周后析出 **2** 的橙色棒状单晶。对 $C_{36}H_{26}N_4Ni_2O_4$ 的元素分析计算值(%):C 62.12,H 3.77,N 8.05;测试值(%):C 62.15,H 3.70,N 8.11。IR(cm^{-1}): H_2L2 :1 628vs,1 601,1 548,1 507,1 454,1 321,1 269,1 219,879,824,754vs;**2**:1 605vs,1 582,1 527,1 481vs,1 457,1 319,1 217,846,813,737。

1.3 晶体结构测试

分别选取 0.40 mm×0.32 mm×0.05 mm (**1**)和 0.38 mm×0.30 mm×0.22 mm (**2**)的单晶置于 Rigaku Saturn 724 CCD 单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda=0.071\ 073\ nm$),以 ω 扫描方式收集单晶衍射数据用于单晶结构分析。衍射数据和晶胞参数用 SAINT 程序^[20]还原,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全矩阵最小二乘法修正,有机物上的氢原子由理论加氢法得到,上水分子上的氢原子通过差值图中找出。结构精修分别采用 SHELXL-97^[21]和 Olex2 程序包^[22]。主要晶体数据列于表 1。

CCDC:1440518,**1**;1432468,**2**。

表 1 配合物的晶体数据

Table 1 Crystallographic data for the complexes

Complex	1	2
Empirical formula	$C_{36}H_{28}Co_2N_6O_{10}$	$C_{36}H_{26}N_4Ni_2O_4$
Formula weight	822.50	696.03
Temperature/K	293(2)	293(2)
Crystal system	Triclinic	Trigonal
Space group	$P\bar{1}$	$R\bar{3}$
<i>a</i> / nm	0.547 17(11)	3.743 7(11)

续表 1

b / nm	1.155 5(2)	3.743 7(11)
c / nm	1.420 9 (3)	0.604 90(12)
$\alpha / (^{\circ})$	104.63(3)	
$\beta / (^{\circ})$	98.75(3)	
$\gamma / (^{\circ})$	102.51(3)	
Volume / nm^3	0.828 0(3)	7.342(3)
Z	1	9
$D_c / (\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.650	1.417
Absorption coefficient / mm^{-1}	1.074	1.199
$F(000)$	420	3 222
Range of $\theta / (^{\circ})$	3.04~25.01	2.88~25.01
Limiting indices (h, k, l)	-6~-6, -13~13, -16~16	-44~-44, -44~-43, -7~7
Reflection collected	13 760	32 457
Unique reflection	2 917 ($R_{\text{int}}=0.051$ 4)	2 875 ($R_{\text{int}}=0.110$ 5)
Data, restraint, parameter	2 918, 0, 245	2 875, 3, 208
Goodness-of-fit on F^2	1.040	1.115
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.042$ 8, $wR_2=0.112$ 3	$R_1=0.096$ 6, $wR_2=0.205$ 7
R indices (all data)	$R_1=0.051$ 7, $wR_2=0.117$ 8	$R_1=0.159$ 3, $wR_2=0.234$ 8
Largest diff. peak and hole/ ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	553 and -440	1 121 and -621

1.4 体外抗癌活性的检测

采用 MTT 法,参照文献^[23]方法,考查了配合物对人肝癌细胞 HEPG2 和人结肠癌细胞 SW620 的体外增殖抑制作用,以同一药物不同浓度对抑制率作图,根据线回归方程求出半数抑制浓度 IC_{50} 。

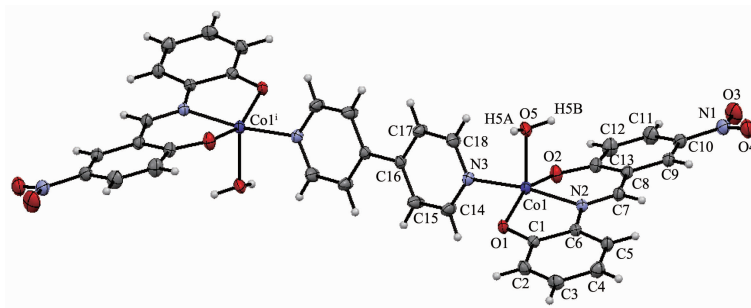
2 结果与讨论

2.1 晶体结构

2.1.1 配合物 1 的晶体结构

配合物 1 的分子结构见图 1, 主要键长和键角列于表 2。1 属三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群, 它由 2 个中心离子 Co^{2+} 、2 个 Schiff 碱配体 L1^{2-} 、1 个 4,4'-联吡啶和 2 个配位水组成, 是一种中心对称的双核配合

物。其中,中心离子的配位环境呈现四方锥几何构型 $[\text{CoN}_2\text{O}_3]$ 。 Co^{2+} 的这种配位构型在许多配合物中都曾出现过,这主要源自该离子的 d^7 电子构型。Schiff 碱 L1^{2-} 以三齿螯合配位, 它提供的 2 个氧原子和 1 个亚胺基的氮原子与联吡啶的 1 个氮原子构成锥底, Co^{2+} 偏离锥底平面约 0.021 nm, 配位水位于锥顶, $\text{Co}-\text{O}$ 键长为 0.195 8(2)~0.207 8(2) nm, $\text{Co}-\text{N}$ 键长 0.205 1(2)~0.209 8(3) nm, 键角为 $81.30(9)^{\circ}$ ~ $171.43(10)^{\circ}$ 。配体 $\text{H}_2\text{L1}$ 配位时酚羟基脱除质子, $\text{C1}-\text{O1}$ 和 $\text{C13}-\text{O2}$ 键长分别为 0.135 3(4)和 0.129 5(4) nm, 比正常的 C-O 单键的略短, 说明酚羟基氧原子与苯环存在共轭作用。借助 Diamond 3.2 计算出 L1^{2-} 的 2 个苯环($\text{C1} \sim \text{C6}$ 和 $\text{C8} \sim \text{C13}$)的二面角为 11° ,



30% probability displacement ellipsoids; Symmetry codes: $i -x, -y, -z$

图 1 配合物 1 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of 1

4,4'-联吡啶的整个分子呈现共平面, 其吡啶环(C14~C18,N3)与L¹²的硝基苯酚片段(N1,C8~C13,O2)的二面角为73.5°, 吡啶环与苯酚片段(O1,C1~C6)的二面角是65°。

配位水的氢原子H5A和H5B分别与另外2个相邻的配合物基元的酚羟基氧原子O1形成强烈的

氢键,O5-H5A...O1ⁱⁱ和O5-H5B...O1ⁱⁱⁱ氢键键长分别为0.238 nm和0.189 nm,键角111°和156°。由于氢键的作用,配合物联接形成梯形层状超分子(图2),而层与层之间C7-H7与硝基的氧原子O4之间存在弱的氢键(0.312 9 nm)。这些氢键共同稳定了配合物的晶体结构。

表 2 配合物 1 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) for the complex 1

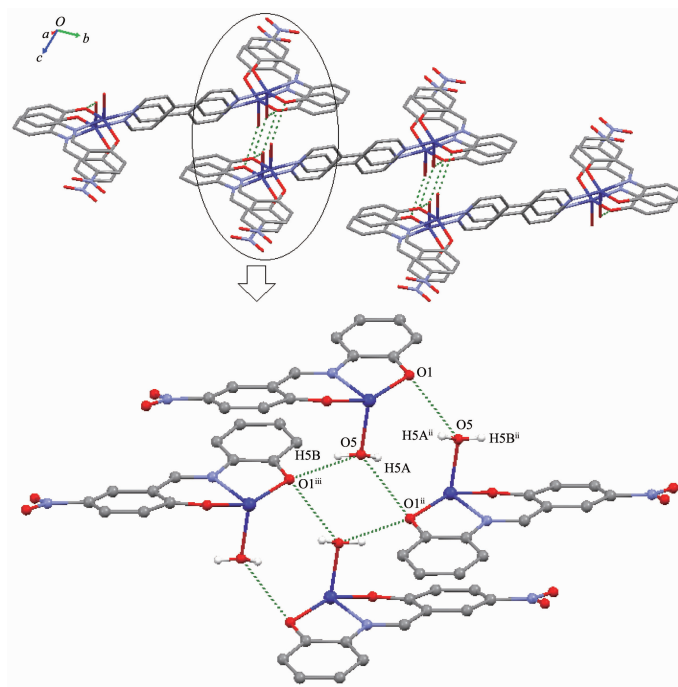
Co1-O2	0.195 8(2)	Co1-O1	0.201 1(2)	Co1-N2	0.205 1(2)
Co1-O5	0.207 8(2)	Co1-N3	0.209 8(3)	O1-C1	0.135 3(4)
N2-C6	0.140 9(4)	N2-C7	0.128 7(4)	O2-C13	0.129 5(4)
O2-Co1-O1	155.03(10)	O5-Co1-N3	95.25(9)	O1-Co1-N3	96.27(9)
O2-Co1-O5	100.38(10)	O2-Co1-N2	89.35(9)	O1-Co1-N2	81.30(9)
O2-Co1-N3	89.56(10)	O1-Co1-O5	103.23(9)	N2-Co1-O5	93.31(9)
N2-Co1-N3	171.43(10)				

表 3 配合物 1 中的氢键参数

Table 3 Parameters of hydrogen bonds in the complex 1

D-H...A	d(D-H) / nm	d(H...A) / nm	d(D...A) / nm	∠DHA / (°)
O5-H5A...O1 ⁱⁱ	0.086	0.239	0.281 02	111
O5-H5B...O1 ⁱⁱⁱ	0.082	0.189	0.269 41	157
C7-H7...O4	0.093	0.243	0.333 90	164

Symmetry codes: ⁱⁱ 1-x, 1-y, 1-z; ⁱⁱⁱ 1+x, y, z



Symmetry codes: ⁱⁱ 1-x, 1-y, 1-z; ⁱⁱⁱ 1+x, y, z

图 2 配合物 1 中的氢键

Fig.2 Hydrogen bands in the complex 1

2.1.2 配合物 2 的晶体结构

配合物 **2** 也是一种双核结构, 属于三方晶系, $R\bar{3}$ 空间群, 它由 2 个中心离子 Ni^{2+} 、1 个 4,4'-联吡啶和 2 个 Schiff 碱 L^{2-} 组成(图 3), 主要键长和键角列于表 4。在 **2** 中 H_2L^{2-} 脱除羟基质子, 同样以 -2 价配体形式采用三齿螯合方式与 $\text{Ni}(\text{II})$ 配位, $\text{Ni}(\text{II})$ 的配位数为 4, 处于平面四边形的配位环境, 键角为 $82.50(3)^\circ \sim 177.90(3)^\circ$ 。整个分子的所有原子几乎完全共平面, 呈现巨大的平面结构, 2 个苯酚片段($\text{O}1$, $\text{C}1 \sim \text{C}6$ 和 $\text{O}2$, $\text{C}13 \sim \text{C}8$) 的二面角为 1.8° , Schiff 碱 L^{2-} 的分子平面与吡啶环($\text{N}2$, $\text{C}14 \sim \text{C}18$) 的二面角为 3.9° 。由此可见, **2** 的分子内存在很强共轭作用, 从

而导致各种化学键均比一般的 Schiff 碱镍配合物的化学键要短。 $\text{Ni}-\text{O}$ 键长为 $0.183\ 6(6) \sim 0.179\ 3(6)$ nm, $\text{Ni}-\text{N}$ 键长为 $0.192\ 9(8) \sim 0.194\ 9(5)$ nm。键长也明显比 **1** 中化学键 $\text{Co}-\text{O}$ 或 $\text{Co}-\text{N}$ 短, 亚胺基 $\text{C}=\text{N}$ 键长 $0.109\ 3(12)$ nm 明显比 **2** 中相应的键($0.128\ 7(4)$ nm) 短得多。相邻的配合物分子相互平行, 吡啶环之间存在较强的 $\pi-\pi$ 相互作用, 质心间距 $0.335\ 8$ nm(图 4)。由于分子间的 $\pi-\pi$ 相互作用, 配合物堆积形成一种一维超分子链。

2.2 电子吸收光谱

以 DMF 为溶剂, 将配合物配制成浓度大约为 $5\ \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 并以 DMF 为参比液, 用 UV-

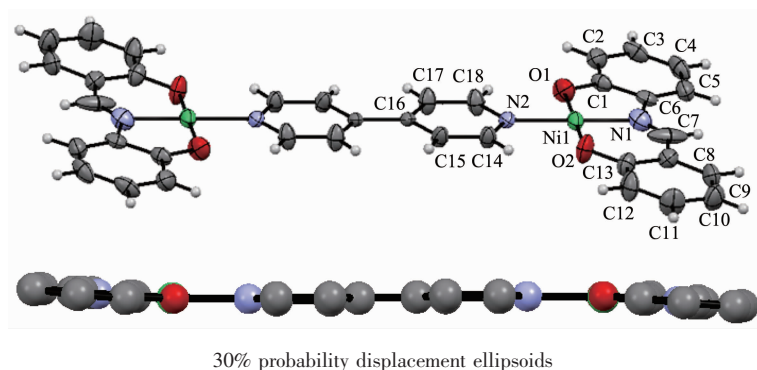


图 3 配合物 **2** 的分子结构

Fig.3 Molecular structure of the complex **2**

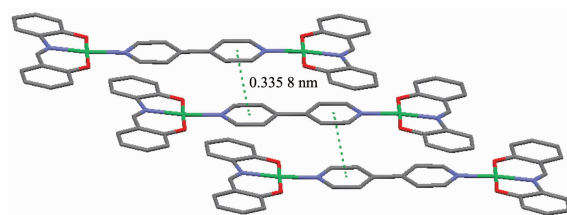


图 4 配合物 **2** 晶体中的芳环 $\pi-\pi$ 堆积作用

Fig.4 $\pi-\pi$ stacking interactions in the crystal of complex **2**

表 4 配合物 **2** 的主要键长、键角和扭转角

Table 4 Selected bond lengths (nm), bond angles and torsion angles ($^\circ$) for the complex **2**

Ni1-O1	0.183 6(6)	Ni1-O2	0.179 3(6)	Ni1-N1	0.192 9(8)
Ni1-N2	0.194 9(5)	C7-N1	0.109 3(12)	C6-N1	0.149 2(11)
O1-C1	0.132 2(8)	O2-C13	0.131 1(9)		
O2-Ni1-O1	177.9(3)	O2-Ni1-N1	98.9(3)	O1-Ni1-N1	82.5(3)
O2-Ni1-N2	89.0(2)	O1-Ni1-N2	89.6(3)	N1-Ni1-N2	171.7(3)
N1-Ni1-O1-C1	0.5(5)	N2-Ni1-O1-C1	178.0(5)	O1-Ni1-N2-C18	-2.4(6)
N1-Ni1-O2-C13	2.3(7)	N2-Ni1-O2-C13	-175.5(7)	O2-Ni1-N2-C14	0.4(6)
C15 ⁱ -C16 ⁱ -C16 ^j -C15	180	N1-C6-C1-O1	3.5(10)	O2-Ni1-N1-C7	-1.4(9)

Symmetry codes: ⁱ $-x+1/3$, $-y+2/3$, $-z+5/3$

1800PC 型紫外-可见分光光度计在 200~600 nm 范围扫描,结果见图 5。 H_2L1 在 294、364 和 434 nm 处的吸收分别来自配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁、 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁和分子内的电荷转移跃迁(ILCT);与 Co(II)形成配合物 **1** 后 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁蓝移 ($\Delta\lambda=24$ nm)至 270 nm, $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁则消失,而 ILCT 蓝移($\Delta\lambda=20$ nm)至 414 nm 处,发生蓝移的原因可能是配体的共平面程度减小,共轭作用减弱。 H_2L2 的电子吸收特征与 H_2L1 存在较大差别, $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁出现在 264 nm 处,而 348 nm 处极强的 ILCT 吸收带掩盖了 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁。形成配合物 **2** 后,配体的共平面程度增大, $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁红移至 270 nm;与 H_2L2 比较可见,ILCT 吸收带消失,而在 432 nm 处出现了 1 个新的吸收带,根据量化计算结果,可以将它指认为配体 H_2L2 到配体 4,4'-bipy 的电荷转移跃迁(LLCT)。

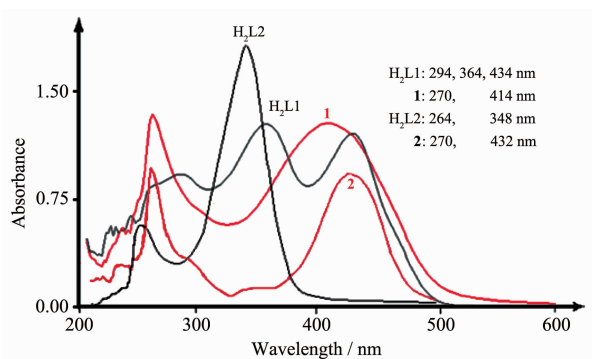


图 5 配合物的紫外-可见光谱
Fig.5 UV-Vis spectra of the complexes

2.3 配合物的热稳定性

在 N_2 气氛中,以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率观察了配合物的热稳定性(图 6)。**1** 和 **2** 的热分解行为均分 2 阶段完成,**1** 在 127~160 $^\circ\text{C}$ 失去 2 个配位水,失重 4.84%(计算值 4.38%);305 $^\circ\text{C}$ 开始配合物骨架崩塌,有机物快速分解并挥发,在 305~339 $^\circ\text{C}$ 快速失重

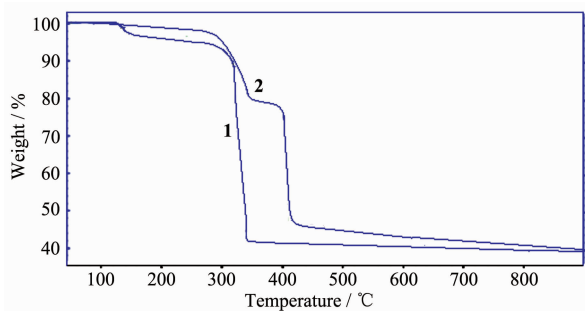


图 6 配合物的热重分析图
Fig.6 TGA curves of the complexes

52.41%,之后基本恒重,至 900 $^\circ\text{C}$ 残重 39.37%。**2** 在 276~333 $^\circ\text{C}$ 失重 22.02%,相当于失去 1 个 4,4'-联吡啶(计算值 22.71%),第二阶段在 398~419 $^\circ\text{C}$ 失重 33.11%,至 900 $^\circ\text{C}$ 残重 40.02%。

2.4 抗肿瘤活性

在无菌的条件下,取对数生长期人结肠癌细胞 SW620 和人肝癌细胞 HEPG 细胞, $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 胰酶消化,调整细胞密度为 $2.5\times 10^4\text{ mL}^{-1}$,培养时间为 24 h,用全自动酶标仪在 570 nm 处测定它的吸光度值(OD 值)并计算细胞的增殖抑制率。根据不同浓度对肿瘤细胞生长抑制率作图(图 7 和 8),结果表明,配体 H_2L1 和 H_2L2 均不具有抗肿瘤活性;而配合物 **1** 和 **2** 均表现出一定的抗肿瘤活性,配合物的抗肿瘤活性可能来自金属离子配位的不饱和性和双核结构以及大型的平面结构,这些因素均有利于配合物分子与 DNA 发生作用。相比较而言,镍配合物的活性略高于钴配合物,**1** 和 **2** 对人结肠癌细胞 SW620 的半数抑制浓度 IC_{50} 分别为 13.75 和 9.96 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,对人肝癌细胞 HEPG2 的 IC_{50} 分别为 18.75 和 11.51 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

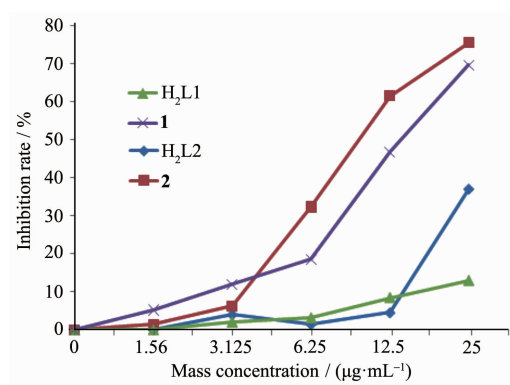


图 7 配合物对 SW620 的抑制作用
Fig.7 Inhibition effects of the complexes on cell SW620

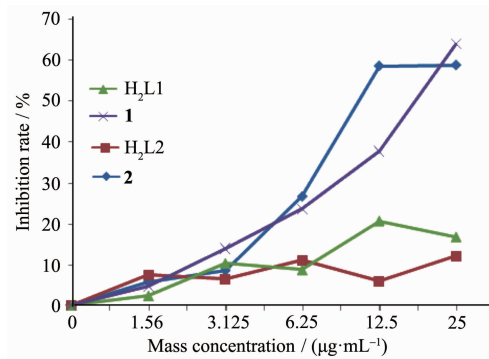


图 8 配合物对 HEPG2 的抑制作用
Fig.8 Inhibition effects of the complexes on cell HEPG2

2.5 量子化学计算

用 Gaussian 09 程序包^[24], 采用密度泛函理论 (DFT)^[25], 在 B3LYP 水平对 C, H, O, N 原子用 6-31G (d) 基组, Ni 原子用 lanl2dz 基组, 将分子分为吡啶 C₅N、Schiff 碱 C₁₃NO₂ 和金属原子 Ni 三部分, 计算了分子的碎片对前线分子轨道的贡献, 同时计算了配合物 **2** 的 Wiberg 键级, 结果列于表 5 和 6。

由表 5 可见, 在最高占据分子轨道 HOMO 中, 电子云主要分布在 Schiff 碱配体 C₁₃NO₂ (86.6%), 而在最低空轨道 LUMO 中电子云主要集中在吡啶配体 (96.2%), 说明电子由 HOMO 向 LUMO 跃迁时, 主

要发生的是电子由 Schiff 碱配体向吡啶配体的电荷转移跃迁, 即 LLCT 电子跃迁 (最大吸收波长计算值为 483 nm, 实验值为 432 nm)。

由于共轭作用, 芳环上的电子云均一化, 导致 C-C/N 的平均键级 (1.367) 小于 1.500, 而酚羟基 C1-O1, C13-O2 和 C7-C8 的键级分别为 1.141、1.204 和 1.218, 大于单键键级。Ni1-O1、Ni1-O2、Ni1-N1、Ni1-N2 的键级分别为 0.548、0.512、0.496 和 0.367, 表明配位能力酚羟基>亚胺基>吡啶基, 热分解时 Ni1-N2 将优先断裂, 这从理论上证明了 **2** 的热分解第一阶段的失重属于脱除 4,4'-联吡啶行为。

表 5 配合物 **2** 的前线分子轨道能量和分子碎片对该分子轨道贡献

Table 5 Frontier molecular orbital energy and molecular fragment contribution to the molecular orbitals of complex **2**

Orbital	Energy / eV	Contribution of molecular fragment / %		
		C ₅ N	C ₁₃ NO ₂	Ni
LUMO+1	-1.734	96.4	0.0	0.0
LUMO	-2.563	96.2	0.0	0.0
HOMO	-5.127	0.0	86.6	8.4
HOMO-1	-5.132	0.0	86.5	8.5

表 6 配合物 **2** 的 Wiberg 键级

Table 6 Wiberg bond order of the complex **2**

Ni1-O1	0.548	C6-N1	1.053	C4-C5	1.457	C9-C10	1.516
Ni1-O2	0.512	C7-N1	1.527	C5-C6	1.359	C10-C11	1.334
Ni1-N1	0.496	C1-C2	1.317	C6-C1	1.260	C11-C12	1.514
Ni1-N2	0.367	C2-C3	1.471	C7-C8	1.218	C12-C13	1.284
C1-O1	1.141	C3-C4	1.384	C8-C9	1.293	C14-N2	1.348
C13-O2	1.204	C14-C15	1.449	C15-C16	1.373	C16-C17	1.374
C17-C18	1.448	C18-N2	1.346	C8-C13	1.216		

参考文献:

- [1] Rollas S, Küçükgülçel Ş G. *Molecules*, **2007**,**12**:1910-1939
- [2] SUN Xiao-Hong(孙晓红), BAI Yan(白燕), LIU Yua-Fa(刘源发), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2008**,**68**(8):788-792
- [3] Suvarapu L N, Seo Y K, Baek S O, et al. *Eur. J. Chem.*, **2012**,**9**(3):1288-1304
- [4] Hu G Q, Hou L L, Xie S Q, et al. *Chin. J. Chem.*, **2008**,**26**(6):1145-1149
- [5] LIANG Fang-Zhen(梁芳珍), DU Ming(杜鸣), REN Jian-Cheng(任建成). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **1999**,**15**(3):393-396
- [6] Garbutcheon-singh K B, Grant M P, Harper B P, et al. *Curr. Top. Med. Chem.*, **2011**,**11**:521-542
- [7] Huang Y Q, Chen H Y, Li Z G, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2017**,**466**:71-77
- [8] Huang Y Q, Wan Y, Chen H Y, et al. *New J. Chem.*, **2016**,**40**(9):7587-7595
- [9] Jungwirth U, Kowol C R, Keppler B K, et al. *Antioxid. Redox Signaling*, **2011**,**15**(4):1085-1127
- [10] Li X, Fang C, Zong Z, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2015**,**432**:198-207
- [11] Zhang Y H, Zhang L, Liu L, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2010**,**363**(2):289-293
- [12] Dai C H, Mao F L. *J. Struct. Chem.*, **2013**,**54**(3):624-629
- [13] Chen C L, Zhu X F, Li M X, et al. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2011**,**37**(6):435-438
- [14] Akbayeva D N, Gonsalvi L, Oberhauser W, et al. *Chem. Commun.*, **2003**:264-265
- [15] Chellaian J D, Johnson J. *Spectrochim. Acta A*, **2014**,**127**:396-404
- [16] Wang R M, He N P, Song P F, et al. *Pure Appl. Chem.*, **2009**,**81**(12):2397-2405

- [17]Adhikary J, Kundu P, Dasgupta S, et al. *Polyhedron*, **2015**, **101**:93-102
- [18]MIN Rui(闵睿), FAN Xiao-Rui(范晓瑞), ZHOU Pan(周攀), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(8): 1771-1777
- [19]Kareem A, Zafar H, Sherwani A, et al. *J. Mol. Struct.*, **2014**, **1075**:17-25
- [20]Bruker AXS Inc., *SAINT Ver.8.34A*, Madison, WI, USA, **2013**.
- [21]Sheldrick G M. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2008**,**A64**:112-122
- [22]Dolomanov O V, Bourhis L J, Gildea R J, et al. *J. Appl. Cryst.*, **2009**,**42**:339-341
- [23]GAO Ping-Zhang(高平章), ZHENG Min-Min(郑敏敏), CHEN Ya-Xin(陈雅心), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(9):1572-1578
- [24]Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 09, Revision A. 02*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [25]Dreizler R M, Gross E U K. *Density Functional Theory*. Heidelberg: Springer-Verlag, **1990**.