

两种基于酰腙配体的镍配合物:水热合成、结构、抗癌活性与量化计算

陈延民 解庆范*

(泉州师范学院化工与材料学院,泉州 362000)

摘要: 分别以吡啶和4,4'-联吡啶为第二配体采用水热法合成了2种酰腙镍配合物[Ni(Lss)(Py)](1)和[Ni₂(Lrr)₂(4,4'-bipy)](2),其中H₂Lss=5-硝基水杨醛缩噻吩-2-甲酰腙,H₂Lrr=5-溴水杨醛缩噻吩-2-甲酰腙,并通过元素分析、红外光谱和紫外光谱等进行了表征。X射线单晶衍射分析表明1和2的晶体分别属正交晶系Pbca空间群和单斜晶系P2₁/c空间群。1和2对人白血病细胞HL-60具较强的抑制活性,半数抑制浓度IC₅₀分别为0.476和3.85 μg·mL⁻¹。采用密度泛函理论(DFT)对配合物2分子的自然电荷布居和键级进行了分析。

关键词: 酰腙;镍配合物;晶体结构;抗癌活性;量化计算

中图分类号:O614.81[·]3 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2019)09-1602-07

DOI:10.11862/CJIC.2019.180

Two Nickel(II) Complexes with Hydrazone Ligands: Hydrothermal Syntheses, Structures, Antitumor Activities and Quantum Chemical Calculation

CHEN Yan-Min XIE Qing-Fan*

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

Abstract: Two nickel(II) complexes [Ni(Lss)(Py)] (1) and [Ni₂(Lrr)₂(4,4'-bipy)] (2) having different hydrazone ligand, where H₂Lss is 2-thiophenecarboxylic acid (2-hydroxyl-5-nitro-benzylidene)-hydrazide, H₂Lrr is 2-thiophenecarboxylic acid (2-hydroxyl-5-bromo-benzylidene)-hydrazide, have been hydrothermally synthesized in presence of pyridine or 4,4'-bipyridine as co-ligand and characterized by elemental analysis, FT-IR and electronic spectra. The structures of complexes have been accomplished by single crystal X-ray diffraction which results confirmed that the crystal of 1 belongs to the orthorhombic system, space group Pbca and the crystal of 2 belongs to the monoclinic system, space group P2₁/c. The antitumor activities *in vitro* of ligands and complexes were tested by MTT method, which results show that 1 and 2 have strong *in vitro* antitumor activity against human acute promyelocytic leukemia cells HL-60. The quantum chemical calculation for the complex 2 was performed by means of Gaussian 09 program at B3LYP/6-31G(d) basis set. CCDC: 1041669, 1; 1046102, 2.

Keywords: acylhydrazone; nickel complexes; crystal structure; antitumor activity; quantum chemistry calculation

酰腙类Schiff碱的热稳定性好,不易水解,与金属离子具有很强的配位能力,在催化剂、功能材料和荧光分析等方面有广泛应用,而且许多金属的酰腙配合物具有良好的抗癌、抑菌和抗病毒等生物活性,因此长期以来备受研究者的关注^[1-8]。由酰肼与水杨醛衍生

物缩合的产物是一类[ONO]三齿配体,与金属可以形成稳定的螯合物,利用咪唑、吡啶和4,4'-联吡啶等第二配体的辅助作用,可以设计合成具有大共轭平面的配合物,而这种大平面往往有利于配合物与DNA的相互作用。镍是生物体中必需的微量元素,能促进体

收稿日期:2019-04-29。收修改稿日期:2019-06-04。

国家自然科学基金(No.)资助项目。

*通信联系人。E-mail:xqf360@163.com;会员登记号:S06N5449M1311(解庆范),S06N2113M1304(陈延民)。

内铁的吸收、红细胞的增长和氨基酶的合成,而且可能是DNA和RNA的一种结构稳定剂^[9-11],有些镍配合物还表现出良好的抗癌活性^[12-15]。本文采用水热法合成了两种酰腙的镍配合物[Ni(Lss)(Py)](1)和[Ni₂(Lrr)₂(4,4'-bipy)](2),经X射线单晶衍射方法确定了它们的晶体结构,采用MTT法测试了配合物对白血病细胞HL-60体外抑制活性。同时采用密度泛函理论(DFT)对配合物2分子的自然电荷布居和键级进行了分析。

1 实验部分

1.1 仪器与药品

所用仪器有德国Elmentar公司Vario EL型元素分析仪,美国Nicolet公司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Bruker公司Smart Apex CCD单晶衍射仪。5-硝基水杨醛缩噻吩-2-甲酰腙(H₂Lss,按文献^[16]方法自制),5-溴水杨醛缩噻吩-2-甲酰腙(H₂Lrr,按文献^[17]方法自制),其他均为市售的分析纯试剂。

1.2 配合物的合成

将0.1 mmol H₂Lss,0.1 mmol乙酸镍和20 μL吡啶(约0.25 mmol)以及2 mL蒸馏水和5 mL甲醇,置于20 mL的内衬聚四氟乙烯的不锈钢自动升压反应釜中,在140 ℃下反应2 d,得到适于X射线单晶衍射分析的1的黄色晶体。对C₁₇H₁₂N₄NiO₄S元素分析的实测

值(计算值, %): C 47.74(47.81); H 2.76(2.83); N 13.15(13.11)。IR(cm⁻¹): 1 602(s), 1 553(m), 1 512(w), 1 485(w), 1 426(w), 1 332(s), 1 313(vs), 1 219(m), 927(w), 828(w), 768(w), 725(s), 695(m)。

将0.2 mmol H₂Lrr,0.2 mmol乙酸镍和0.1 mmol4,4'-联吡啶以及3 mL蒸馏水和7 mL甲醇,同样在140 ℃下水热反应2 d,得到2的黄色晶体。对C₃₄H₂₂Br₂N₆Ni₂O₄S₂元素分析的实测值(计算值, %): C 44.31(44.39); H 2.52(2.41); N 9.22(9.14)。IR(cm⁻¹): 1 622(m), 1 594(s), 1 560(m), 1 457(vs), 1 419(m), 1 372(s), 1 300(s), 1 174(s), 948(vw), 845(w), 811(m), 722(s), 694(w)。

1.3 晶体结构测试

选取1和2的单晶置于Smart Apex CCD单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的Mo K α 射线($\lambda=0.071\text{073 nm}$)分别在 $3.14^\circ < \theta < 27.54^\circ$ 和 $3.38^\circ < \theta < 25.10^\circ$ 范围内以 $\varphi \sim \omega$ 扫描方式分别收集到65 940和25 599个衍射点,其中 $I > 2\sigma(I)$ 的可观察点分别为2 242和1 521个。晶体结构用SHELXTL和SHELXL-97程序包^[18-19]由直接法解出,全部强度数据均经Lp因子校正,并进行了经验吸收校正,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,氢原子由理论加氢法得到。晶体学数据详见表1,主要键长和键角列于表2。

CCDC: 1041669, 1; 1046102, 2。

表1 配合物1和2的主要晶体数据
Table 1 Crystal data of complexes 1 and 2

	1	2
Empirical formula	C ₁₇ H ₁₂ N ₄ NiO ₄ S	C ₃₄ H ₂₂ Br ₂ N ₆ Ni ₂ O ₄ S ₂
Formula weight	427.08	919.94
Temperature / K	296(2)	293(2)
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	Pbca	P2 ₁ /c
a / nm	0.702 95(7)	1.239 74(13)
b / nm	1.867 96(17)	0.599 26(6)
c / nm	2.595 6(2)	2.366 64(19)
$\beta / {}^\circ$		107.389(5)
V / nm ³	3.408 3(6)	1.677 9(3)
Z	8	2
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.665	1.821
Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.294	3.678
F(000)	1 744	916
Crystal size / mm	0.22×0.21×0.20	0.22×0.21×0.20
Limiting indices (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	-9~9, -24~24, -33~33	-14~14, -6~7, -28~28
Reflection collected, unique	65 940, 3 926 ($R_{\text{int}}=0.150\ 0$)	25 599, 2 990 ($R_{\text{int}}=0.170\ 8$)

续表1

Data, restraint, parameter	3 926, 0, 244	2 990, 10, 226
Goodness-of-fit on R^2	1.043	1.01
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.056$ 0, $wR_2=0.094$ 1	$R_1=0.052$ 9, $wR_2=0.084$ 4
R indices (all data)	$R_1=0.124$ 6, $wR_2=0.113$ 9	$R_1=0.143$ 3, $wR_2=0.102$ 2
Largest diff. peak and hole / ($e \cdot nm^{-3}$)	391 and -310	634 and -406

表2 配合物1和2的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles ($^\circ$) of 1 and 2

1					
Ni1-O2	0.182 3(2)	Ni1-N3	0.183 2(3)	Ni1-O1	0.184 5(2)
Ni1-N1	0.194 5(3)	N2-C10	0.130 6(4)	N3-C11	0.129 5(4)
O1-C10	0.130 0(4)	O2-C13	0.131 1(4)	N2-N3	0.140 5(4)
O2-Ni1-N3	94.84(11)	O2-Ni1-O1	177.71(10)	N3-Ni1-O1	83.51(11)
O2-Ni1-N1	90.20(11)	N3-Ni1-N1	174.92(12)	O1-Ni1-N1	91.48(11)
O1-C10-N2-N3	-1.5(4)	O2-Ni1-N3-C11	-2.1(3)	N3-C11-C12-C13	1.4(5)
O1-N1-O2-N3	1.6(1)	C1-N1-Ni1-O2	-11.3(3)	O1-Ni1-N1-C5	-10.8(2)
2					
Ni1-O2	0.181 9(4)	Ni1-N2	0.183 2(4)	Ni1-O1	0.184 3(4)
Ni1-N3	0.193 8(4)	N1-C5	0.131 2(6)	N2-C6	0.128 6(6)
O1-C5	0.130 8(6)	O2-C12	0.132 1(6)	N1-N2	0.139 8(6)
O2-Ni1-N2	95.7(2)	O2-Ni1-O1	177.64(17)	N2-Ni1-O1	83.81(19)
O2-Ni1-N3	89.69(19)	N2-Ni1-N3	173.7(2)	O1-Ni1-N3	90.91(19)
O2-Ni1-N3-C13	-17.0(5)	O1-Ni1-N3-C17	-12.7(4)	O1-Ni1-N2-N1	2.2(3)
O2-Ni1-N2-C6	8.8(5)	N1-N2-C6-C7	177.5(5)	N2-N1-C5-O1	1.5(7)

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

配合物1是一种单核配合物,分子结构见图1。它由1个酰脲配体Lss²⁻、1个吡啶配体和1个Ni²⁺离子组成,其中,中心离子Ni(II)为4配位,处于平面四边形的配位环境,4个配原子分别来自烯醇化的酰脲配体的羰基氧原子O、去质子化的羟基氧原子O、亚胺基的氮原子N和吡啶的氮原子N。Ni-O键长为0.184 5(2)和0.182 3(2) nm,Ni-N键长为0.183 2(3)和0.194 5(3) nm。由于羰基烯醇式配位,所以O(1)-C(10)键长(0.130 0 nm)与酚羟基O(2)-C(13)键长(0.131 1 nm)相近,明显比类似的酰脲配体^[20]的羰基C=O双键键长(0.122 nm)长得多。配原子N1、N3、O1和O2与中心离子Ni²⁺几乎完全共平面,键角为83.51(11) $^\circ$ ~94.84(11) $^\circ$ 和174.92(12) $^\circ$ ~177.71(10) $^\circ$,O1-N1-O2-N3扭转角为-1.71 $^\circ$ 。配合物整个分子也呈现较高的共平面性,噻吩环与苯环二面角为9.2 $^\circ$,吡啶与酰脲配体共轭面的二

面角为10.5 $^\circ$;扭转角O1-C10-N2-N3和N3-C11-C12-C13分别为-1.52 $^\circ$ 和1.37 $^\circ$,说明配合物1整个分子的共轭程度较高。

配合物2的分子结构见图2。它是由2个酰脲配

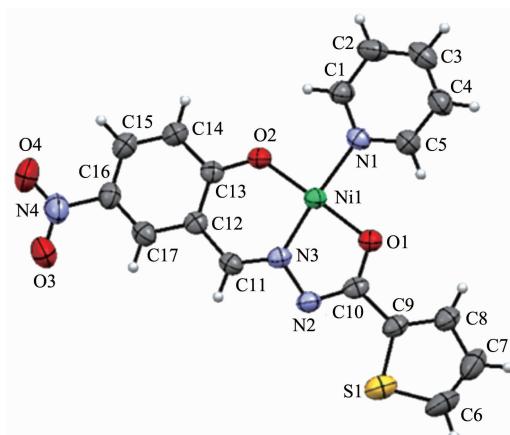


图1 配合物1的分子结构图(椭球率30%)

Fig.1 Molecular structure of 1 with 30% probability ellipsoids

体 Lrr²⁻、1 个 4,4'-联吡啶和 2 个中心离子 Ni(II)组成的具有对称中心的双核配合物。与配合物 1 相似,烯醇化的酰胺配体去质子化,提供 2 个氧原子和 1 个氮原子与吡啶环的氮原子构成平面四边形的配位环境,Ni-O 键长为 0.181 9(4) 和 0.184 3(4) nm, Ni-N 键长为 0.183 2(3) 和 0.193 8(4) nm; 键角为 83.81(19)°~95.7(2)° 和 173.7(2)°~177.64(17)°。酰胺配体 Lrr²⁻的所有原子与 Ni(II)共平面程度高,噻吩环与苯环二面角为 5.4°, O1-

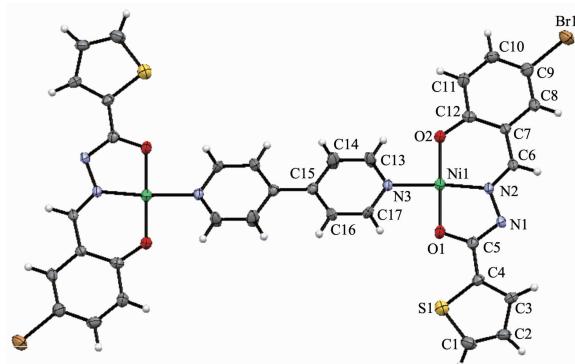
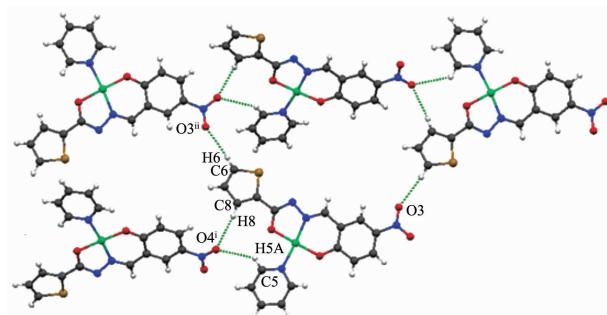


图 2 配合物 2 的分子结构图(椭球率 30%)

Fig.2 Molecular structure of **2** with 30% probability ellipsoids

Ni1-N2-N1 和 N2-N1-C5-O1 扭转角分别为 2.2 (3)° 和 1.5(7)°, O1-N3-O2-N2 扭转角为 3.8(3)°。4,4'-联吡啶的所有原子完全共平面,它与酰胺配体共轭平面的二面角为 16.1°。

在 **1** 的晶体中,每个配合物分子的噻吩环的 C-H 和吡啶环的 C-H 与相邻配合物分子的硝基氧原子 O 之间形成氢键(表 3),从而将整个配合物扩展为二维超分子体系(图 3),而这些氢键对于稳定晶体结构起着重要作用。而 **2** 则通过芳环堆积作用形成层状超分子体系。



Symmetry codes: ⁱ x, 0.5-y, 0.5+z; ⁱⁱ 0.5-x, -y, 0.5+z

图 3 配合物 1 中的分子间氢键

Fig.3 Intermolecular C-H...O hydrogen bonds in the crystal of **1**

表 3 配合物 1 中的氢键键长(nm)和键角(°)

Table 3 Hydrogen bonds in the crystal of **1**

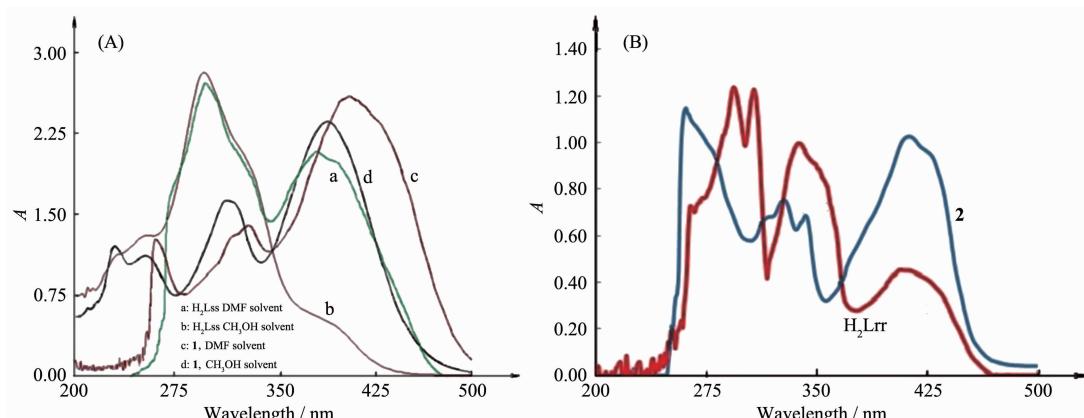
D-H...A	d(D-H) / nm	d(H...A) / nm	d(D...A) / nm	∠ DHA / (°)
C5-H5A...O4 ⁱ	0.093 0	0.267 6	0.335 6	130.5
C8-H8...O4 ⁱ	0.093 0	0.255 0	0.342 0	156.0
C6-H6...O3 ⁱⁱ	0.093 0	0.252 0	0.344 2	171.6

Symmetry codes: ⁱ x, 0.5-y, 0.5+z; ⁱⁱ 0.5-x, -y, 0.5+z.

2.2 电子光谱特征

配体和配合物溶液($21.8 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的电子光谱见

图 4。由图 4(A)可见,在 DMF 溶剂中 H₂Lss 有 2 个很宽的强吸收带,其中 297 nm 可指认为共轭体系的 π -



(A) H₂Lss and **1** in methyl alcohol or DMF; (B) H₂Lrr and **2** in DMF

图 4 配体和配合物的紫外-可见光谱

Fig.4 UV-Vis spectra of ligands and complexes

π^* 电子跃迁即 K 带和 $n-\pi^*$ 电子跃迁即 R 带叠加的结果, 395 nm 处则归属于配体内部的电荷转移跃迁(ILCT); 而形成配合物 **1** 后, K 带红移到 328 nm, 这是因为酰胺以烯醇式配位, 共轭体系增大的结果, ILCT 则红移至 402 nm, 在 260 nm 处出现的新吸收带可能来自第二配体吡啶环的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁即 B 带。溶剂对电子光谱的吸收特征有很大的影响, 由于甲醇与配合物可形成氢键, 有可能改变分子轨道的能级, 从而使 **1** 的 B 带、K 带和 ILCT 分别蓝移至 230、312 和 386 nm; 同时在 252 nm 处可以观察到 R 带。 H_2Lrr 在 265 nm 处的肩峰归属芳环的 B 带, 294、306 和 339 nm 可能来自不同共轭片段的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁(即 K 带吸收峰), 405 nm 则来自 ILCT; 由于配合物 **2** 中 4,4'-联吡啶参与配位, 所以在图 4(B)中 261 nm 处明显可观察到 **2** 的 B 带; 而酰胺以烯醇式配位导致 K 带红移至 328~342 nm, 电荷转移跃迁红移了 8 nm 至 413 nm。

表 4 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 4 Frontier molecular orbital energy and molecular fragment contribution to molecular orbitals of **2**

Orbital	Energy / eV	Molecular fragment contribution / %			
		$C_8N_2O_2Br$	C_4S	C_5N	Ni
LUMO+1	-1.838	68.9	21.5	4.2	0.0
LUMO	-2.857	0.0	0.0	95.7	0.0
HOMO	-5.368	76.5	15.4	0.0	0.0
HOMO-1	-5.372	76.2	15.7	0.0	0.0

表 5 配合物 **2** 的 NBO 电荷分布Table 5 NBO charges populations of **2**

Atom	Charge	Atom	Charge	Atom	Charge	Atom	Charge
Ni1	0.668	O1	-0.674	O2	-0.653	N1	-0.382
N3	-0.451	N2	-0.283	C1	-0.480	C2	-0.279
C3	-0.222	C4	-0.292	C5	0.593	C6	0.113
C7	-0.188	C8	-0.201	C9	-0.159	C10	-0.216
C11	-0.279	C12	0.411	C13	0.069	C14	-0.241
C15	-0.015	C16	-0.241	C17	0.069	Br1	0.004 4
S1	0.476						

表 6 配合物 **2** 的 Wiberg 键级Table 6 Wiberg bond order of **2**

Ni1-N2	0.529 0	Ni1-O2	0.533 0	Ni1-O1	0.495 1	Ni1-N3	0.365 6
C6-N2	1.546 5	C5-N1	1.497 4	N1-N2	1.104 9	C5-O1	1.194 7
C12-O2	1.188 7	C1-C2	1.603 8	C2-C3	1.297 2	C3-C4	1.526 6
C4-C5	1.074 3	C6-C7	1.192 6	C7-C8	1.297 8	C8-C9	1.483 3
C9-C10	1.333 7	C9-Br1	1.012 7	C10-C11	1.496 3	C11-C12	1.290 2
C13-N3	1.343 9	C17-N3	1.342 9	C13-C14	1.453 0	C14-C15	1.367 0
C15-C16	1.367 5	C16-C17	1.453 2	S1-C1	1.223 0	S1-C4	1.160 0

2.3 量化计算

用 Gaussian 09 程序包^[21], 应用密度泛函理论(DFT)^[22], 在 B3LYP 水平上对 C,H,O,N,S 原子选用 6-31G(d)基组, Ni 原子选用 lanl2dz 基组, 计算了配合物 **2** 的分子的碎片对前线分子轨道的贡献、Wiberg 键级和自然电荷布居(表 4~6)。计算中收敛精度采用程序的默认值。

配合物 **2** 的最高占据分子轨道的能量 E_{HOMO} 为 -5.368 eV, 最低空轨道的能量 E_{LUMO} 为 -2.857 eV, 能量较低, E_{LUMO} 与 E_{HOMO} 的差值(2.511 eV)较大, 说明配合物的稳定性较好。最高占据轨道(HOMO)电子云主要集中在酰胺 $C_8N_2O_2Br$ (76.5%)片段和噻吩 C_4S (15.4%)片段, 最低空轨道(LUMO)电子云主要集中在吡啶配体 C_5N (95.7%), 表明电子由 HOMO 向 LUMO 跃迁时主要发生酰胺配体向 4,4'-联吡啶配体的配体间电荷转移跃迁(LLCT), 最大吸收波长的计算值为 493 nm, 实验

值为 413 nm。而 LUMO+1 电子云的分布是 C₈N₂O₂Br 片段 68.9%、C₄S 片段 21.5% 和 C₅N 片段 4.2%，可见电子由 HOMO 向 LUMO+1 跃迁时主要发生的是酰脲共轭体系的 π - π^* 电子跃迁(即所谓的 K 带)，最大吸收波长的计算值为 351 nm，实验值为 328~342 nm。

镍在配合物 **2** 中的化合价为 +2，由表 5 可见，Ni1-O1、O2、N2 和 N3 的净电荷分别为 0.668、-0.674、-0.653、-0.283 和 -0.451，说明配原子的部分负电荷转向了中心离子，这从理论上证明了配位键的存在。电荷转移的结果使得与配原子相连的 C5、C6、C12、C13 和 C17 成为正电荷较为集中的原子。从表 6 可知，C5-N1 和 C6-N2 的 Wiberg 键级分别为 1.497 和 1.546 5，属典型的双键；C5-O1 的键级为 1.194 7，明显小于 1.500，证明羰基以烯醇式配位。Ni1-O1、Ni1-O2、Ni1-N2 和 Ni1-N3 的键级分别为 0.495 1、0.533 0、0.529 0 和 0.365 6，说明配位能力大小顺序为：酚羟基氧 O2>亚胺基 N2>羰基 O1>吡啶基 N3；同时说明 Ni1-N1 在热分解时可能优先断裂，成为热解引发键。

2.4 体外抗癌活性

在无菌条件下，分别取对数生长期的人体急性早幼粒白血病细胞 HL-60，用 2.5 g·L⁻¹ 胰酶消化，调整细胞密度为 2.5×10⁴ mL⁻¹，培养 24 h，用全自动酶标仪在 570 nm 处测定它的吸光度值并计算细胞的增殖抑制率，根据线性回归方程求出化合物的半数抑制浓度 IC₅₀。结果表明，配体 H₂Lss 和 H₂Lrr 的抗癌活性较弱，而配合物 **1** 和 **2** 对白血病细胞 HL-60 有较强的增殖抑制作用，且与浓度呈现正相关性(图 5)。**1** 和 **2** 对 HL-60 半数抑制浓度 IC₅₀ 分别为 0.476 和 3.85 μg·mL⁻¹(即 1.11 和 4.19 μmol·L⁻¹)。根据 Shier^[23]的建议，当 IC₅₀ 小于 5 μg·mL⁻¹ 时化合物的抑制活性为强效。从而进一步证明，大平面结构的过渡金属配合物具有潜

在的生物活性。H₂Lss 和 H₂Lrr 的结构相似，但 **1** 的抗癌活性明显高于 **2**，可能与酰脲的取代基有关，因为硝基是强吸电子共轭基团，而溴是供电子共轭基团，吸电子效应有助于提高药物的抗癌活性^[24]。

参考文献：

- Ainscough E W, Brodie A M, Dobbs A J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, *267*:27-38
- Pouralimardan O, Chamayou A C, Janiak C, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *360*:1599-1608
- HUANG Zhi-Wei(黄志伟), LIU Xing(刘星), LI Zhong-Liang(黎中良). *Chemical Research and Application(化学研究与应用)*, **2011**, *23*(4):457-461
- Jungwirth U, Kowol C R, Keppler B K, et al. *Antioxid. Redox Signaling*, **2011**, *15*(4):1085-1127
- Zheng C Z, Wang L, Liu J. *J. Mol. Struct.*, **2012**, *1018*:78-83
- Savarapu L N, Seo Y K, Baek S O, et al. *E-J. Chem.*, **2012**, *9*(3):1288-1304
- Jena H S, Manivannan V. *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, *394*:210-219
- WANG Jian-Hui(王建辉), GUO Li-Qin(郭莉芹), RUAN Wen-Juan(阮文娟). *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*, **2014**, *31*(3):303-309
- Alexiou M, Tsivikas I, Dendrinou-Samara C, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2003**, *93*:256-264
- JIA Wen-Ping(贾文平), YANG Jian-Guo(杨健国), LI Fang(李芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2008**, *24*(4):627-630
- Barone G, Terenzi A, Lauria A, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, *257*(19/20):2848-2862
- Prabbakaran P, Kalaivani P. *J. Inorg. Biochem.*, **2013**, *118*(2):233-247
- Eswaran R, Karuppannan N. *RSC Adv.*, **2012**, *2*(46):8515-8525
- Krishnamoorthy P, Dharmaraj N. *RSC Adv.*, **2012**, *2*(56):12190-12203
- Adhikary J, Kundu P, Dasgupta S, et al. *Polyhedron*, **2015**, *101*:93-102
- GAO Ping-Zhang(高平章), CHEN Ya-Xin(陈雅心), ZHENG Min-Min(郑敏敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2016**, *32*(9):1572-1578
- CHEM Yan-Min(陈延民), WANG Jing-Mei(王景梅), CHEN Fei-Peng(陈飞鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2016**, *32*(3):434-440
- Sheldrick G M. *SHELXTL, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, Germany,

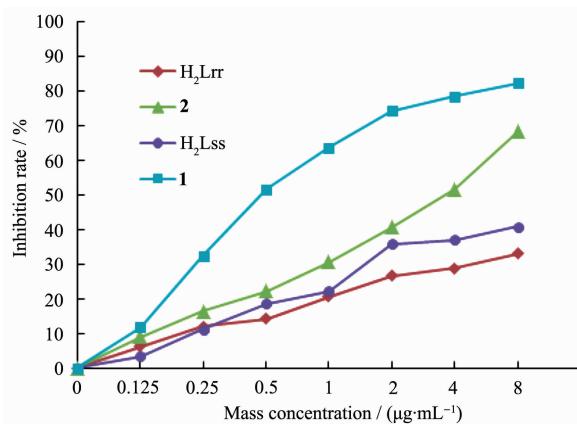


图 5 化合物对癌细胞 HL-60 的抑制作用

Fig.5 Inhibition effects of compounds on cell HL-60

1997.

- [19]Sheldrick G M. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2015**,*A71*:3-8
- [20]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
- [21]Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian* 09, Revision A. 02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [22]Dreizler R M, Gross E U K. *Density Functional Theory*. Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, **1990**.
- [23]Shier W T. *Mammalian Cell Culture on \$5 a Day, A Laboratory Manual of Low Cost Methods*. Los Baos: University of the Philippines, **1991**.
- [24]Hodnett E M, Dunn W J. *J. Med. Chem.*, **1970**,*13*:768-780