

基于酰肼类 Schiff 碱的锌和镉配合物的合成、晶体结构和性质

陈延民 冯英健 蔡明瑜 方雅倩 解庆范*

(泉州师范学院化工与材料学院, 泉州 362000)

摘要: 采用溶剂挥发法合成了配合物 $[M(HBrsth)_2]$ ($M=Zn$ (**1**), Cd (**2**), $H_2Brsth=5$ -溴水杨醛缩噻吩-2-甲酰肼)和配合物 $[Cd(L)_2]$ (**3**, $HL=2$ -乙酰基吡啶缩异烟酰肼), 并经元素分析、红外光谱、紫外光谱和热重分析等对它们进行了表征。用 X 射线单晶衍射分析确定了配合物 **1** 和 **3** 的晶体结构, **1** 属单斜晶系, $C2/c$ 空间群, 呈现一维链状配位聚合结构; **3** 属正交晶系, $C2cb$ 空间群。用 MTT 法测试了配合物对人肝肿瘤细胞 HEPG2 和人结肠癌细胞 SW620 的增殖抑制作用。还研究了配合物的发光性质。

关键词: 酰肼; 配合物; 晶体结构; 发光性质; 抗癌活性

中图分类号: O614.24¹; O614.24²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)01-0123-06

DOI: 10.11862/CJIC.2018.008

Syntheses, Crystal Structures and Properties of Zn(II) and Cd(II) Complexes with Acylhydrazone Schiff Base

CHEN Yan-Min FENG Ying-Jian CAI Min-Yu FANG Ya-Qian XIE Qing-Fan*

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

Abstract: The complexes of hydrazone Schiff base, $[M(HBrsth)_2]$ ($M=Zn$ (**1**), Cd (**2**)) and $[Cd(L)_2]$ (**3**), where H_2Brsth is 2-thiophenecarboxylic acid (2-hydroxly-5-bromo-benzylidene)-hydrazide, HL is pyridine-4-carboxylic acid (pyridine-2-yl ethylidene)-hydrazide, were respectively synthesized by slow evaporation methods in mixed-solvent, and characterized by elemental analysis, IR, UV-Vis, FL spectra and TGA. The structure of **1** and **3** has been accomplished by single crystal X-ray diffraction, which results confirm that the crystal of **1** belongs to the monoclinic system, space group $C2/c$ with cell parameters $a=2.315\ 4(4)$ nm, $b=0.603\ 0(1)$ nm, $c=1.911\ 2(4)$ nm, $\beta=108.5(3)^\circ$ and the crystal of **3** belongs to the orthorhombic system, space group $C2cb$ with cell parameters $a=0.988\ 6(2)$ nm, $b=1.950\ 2(4)$ nm, $c=1.244\ 0(2)$ nm. The antitumor activities *in vitro* against HEPG2 and SW620 cancer cells lines of complexes were tested by MTT method. In addition, fluorescent properties of three complexes were investigated. CCDC: 1432467, **1**; 1450427, **3**.

Keywords: acylhydrazone; complexes; crystal structure; fluorescence properties; antitumor activity

0 引言

Schiff 碱金属配合物在催化剂、医药和发光材料等方面具有广阔的应用前景,因而备受研究者关注^[1-3]。Zn(II)和 Cd(II)等具有 d^{10} 特征的金属离子不仅有稳定的电子构型,而且当它们与共轭程度较大的

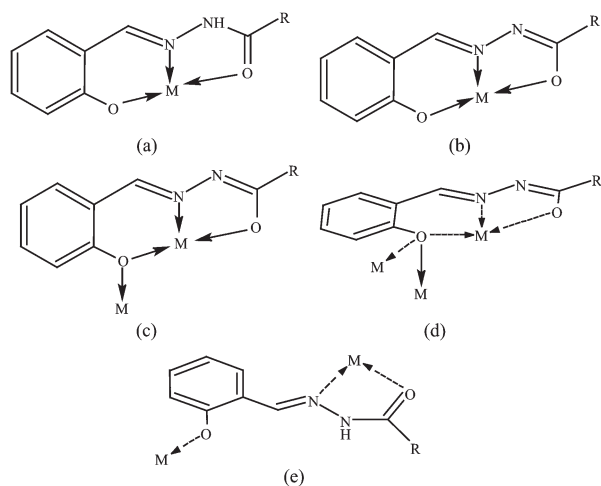
有机配体形成配合物时,有可能引发金属到配体或配体到金属的电荷转移跃迁,从而改变配体的发光性能。尤其是镉配合物的激发态能级较低,更有利于能量的传递^[4]。在生物活性方面,锌是多种酶的活性中心,在生理活动中起着重要的作用。随着对 Schiff 碱金属配合物的研究,已经发现许多锌配合

收稿日期:2017-06-08。收修改稿日期:2017-10-19。

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: xqf360@163.com; 会员登记号: S06N2113M1304(陈延民), S06N5449M1311(解庆范)。

物具有抗癌活性^[5-7]。酰肼类 Schiff 碱稳定性好,其配位环境与生物体相似,与金属的配位能力强,形成的配合物往往呈现比配体更强的生物活性^[8];配位方式具有多样性,既能以烯醇式配位,也可以酮式配位,通过对取代基团的修饰,可以获得结构和性质各异的配合物。例如, $R_2-C(O)NH-N=C-R_1$, 当其中 R_1 为水杨基时,其羟基能以单齿参与螯合配位 (Scheme 1, a 或 b), 或 μ_2 -螯合/桥联配位 (c), 或 μ_3 -螯合/桥联配位 (d), 从而形成单核、双核和多核配合物^[9-11]。而本文合成的锌配合物 $[Zn(HBrsth)_2]$ 中,酚羟基以少见的单齿桥联方式配位,羟基和酰肼基分别与不同的金属锌离子结合,形成一种一维配位聚合物。当 R_2 为 4-吡啶基时,吡啶基是否参与配位,酰肼是以酮式构型配位,还是以烯醇式构型配位,这些不仅与金属离子的电子构型及性质、介质的酸碱度、第二配体等因素有关,还与 R_1 的结构有关^[11-13]。因此,为了进一步理清酰肼配体可能的配位方式,为分子设计提供重要的信息,作为前期研究工作的延续,本文主要报导 5-溴水杨醛缩噻吩-2-甲酰肼的锌配合物 $[Zn(HBrsth)_2]$ 和 2-乙酰基吡啶缩异烟酰肼的镉配合物 $[Cd(L)_2]$ 的晶体结构,分析它们的光谱特征,初步研究了它们的发光性能;同时,用 MTT 法测试了它们的抗癌活性,结果显示 $[Zn(HBrsth)_2]$ 对肝癌细胞 HEPG2 呈现良好的抑制作用。



Scheme 1 Coordination modes of acylhydrazone

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Elmentar Vario EL 元素分析仪 (德国); Nicolet 公司 is10 型 FT-IR 红外光谱仪 (美国); 美普达 UV-1800PC 型紫外-可见分光光度计 (上海); 塞驰 STA

409 PC 型综合热分析仪 (德国); Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪 (德国); Varian CARY/ Eclipse 型荧光分光光度计 (美国)。所用试剂均为分析纯。

1.2 配合物的合成

1.2.1 配合物 $[Zn(HBrsth)_2]$ (1) 和 $[Cd(HBrsth)_2]$ (2) 的合成

5-溴水杨醛缩噻吩-2-甲酰肼 (H_2Brsth) 合成方法参考文献^[11]进行。取 0.1 mmol H_2Brsth 溶于 20 mL 甲醇和 5 mL DMF 的混合溶剂中, 再加入 0.1 mmol 乙酸锌和 0.2 mmol 乙酸钠, 在 70 °C 左右水浴加热搅拌回流 90 min, 析出黄色粉末。冷却、过滤, 取少量固体产物用 2 mL 甲醇、3 mL DMF 和 1 mL DMSO 混合溶剂重结晶, 15 d 后析出适合 X 射线单晶衍射分析的淡黄色针状晶体。元素分析按 $C_{24}H_{16}Br_2N_4O_4S_2Zn$ 的计算值 (%): C 40.39, H 2.26, N 7.85; 实测值 (%): C 40.33, H 2.19, N 7.89。IR (cm^{-1}): 1 653w, 1 605w, 1 559vs, 1 525vs, 1 423s, 1 383vs, 1 161s, 1 059s, 835m, 743s, 704s, 631m。

以乙酸镉代替乙酸锌, 20 d 后析出黄色块状晶体 2, 但不适合 X 射线单晶衍射分析。元素分析按 $C_{24}H_{16}Br_2N_4O_4S_2Cd$ 的计算值 (%): C 37.89, H 2.12, N 7.37; 实测值 (%): C 37.76, H 2.16, N 7.33。IR (cm^{-1}): 1 614s, 1 592vs, 1 559s, 1 523m, 1 456vs, 1 418s, 1 376s, 1 168s, 846m, 816m, 719s, 692m, 638w。

1.2.2 配合物 $[Cd(L)_2]$ (3) 的合成

2-乙酰基吡啶缩异烟酰肼 (HL) 的合成方法参考文献^[13]进行。取 0.2 mmol HL 和 0.2 mmol 硝酸镉, 溶解于 20 mL 甲醇, 用氢氧化钠调 pH $\approx$ 6.5, 用水浴在 70 °C 左右加热搅拌回流 2 h, 冷却至室温, 过滤, 滤液静置 1 个月后析出 3 的浅黄色块状单晶。元素分析按 $C_{26}H_{22}CdN_8O_2$ 的计算值 (%): C 52.85, H 3.75, N 18.96; 实测值 (%): C 52.79, H 7.81, N 18.88。IR (cm^{-1}): 1 592s, 1 570s, 1 501vs, 1 459s, 1 360s, 1 160s, 1 063s, 843w, 783s, 711s。

1.3 晶体结构测试

选取 0.46 mm $\times$ 0.10 mm $\times$ 0.09 mm (1) 和 0.36 mm $\times$ 0.24 mm $\times$ 0.18 mm (3) 的单晶置于单晶衍射仪上, 用经石墨单色器单色化的 Mo $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\ 073$ nm), 以 $\varphi\sim\omega$ 扫描方式收集单晶衍射数据。全部强度数据均经 L_p 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, 氢原子由理论加氢法得到。结构解析采用 SHELXS 程序

表 1 配合物的晶体学数据
Table 1 Crystallographic data for the complexes

	1	3
Empirical formula	C ₂₄ H ₁₆ Br ₂ N ₄ O ₄ S ₂ Zn	C ₂₆ H ₂₂ CdN ₈ O ₂
Formula weight	713.72	590.93
Temperature / K	293	273
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	C2/c	C2cb
<i>a</i> / nm	2.315 4(5)	0.988 6(2)
<i>b</i> / nm	0.603 0(1)	1.950 2(4)
<i>c</i> / nm	1.911 2(4)	1.244 0(2)
β / (°)	108.5(3)	
<i>V</i> / nm ³	2.530 6(9)	2.398 5(8)
<i>Z</i>	4	4
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.873	1.636 3
μ / mm ⁻¹	4.334	0.953
<i>F</i> (000)	1 408	1 192
2 θ range for data collection / (°)	7.0~55.16	5.3~49.98
Index ranges (<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>)	-30~29; -7~7; -24~24	-11~11; -23~23; -14~14
Reflection collected	18 571	8 184
Independent reflection	2 920 (<i>R</i> _{int} =0.044 0)	2 087 (<i>R</i> _{int} =0.029 2)
Data, restraint, parameter	2 920, 0, 169	2 087, 1, 169
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.024	1.093
Final <i>R</i> indexes [<i>I</i> ≥2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.040 0, <i>wR</i> ₂ =0.084 7	<i>R</i> ₁ =0.032 1, <i>wR</i> ₂ =0.079 5
Final <i>R</i> indexes (all data)	<i>R</i> ₁ =0.067 9, <i>wR</i> ₂ =0.094 3	<i>R</i> ₁ =0.035 5, <i>wR</i> ₂ =0.082 1
Largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	600 and -390	998 and -252

包^[14],结构精修采用 SHELXL 程序包^[15]完成。晶体学数据详见表 1。

CCDC: 1432467, 1; 1450427, 3。

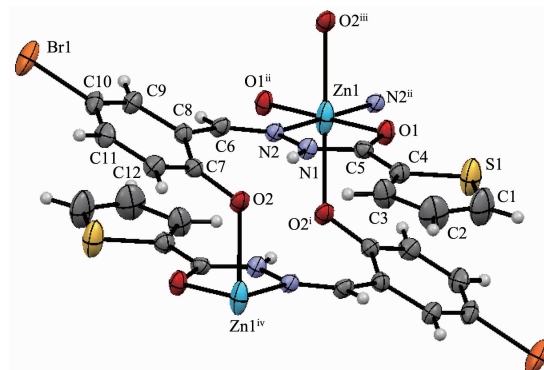
2 结果与讨论

2.1 晶体结构

2.1.1 配合物 1 的晶体结构描述

配合物[Zn(HBrsth)₂]_n (1)的晶体结构见图 1, 1 属单斜晶系 C2/c 空间群,它的基本结构单元由 1 个中心离子 Zn(II)和 2 个带一个负电荷的 5-溴水杨醛缩噻吩-2-甲酰肼配体 HL⁻组成。其中酰肼配体以酮式构型参加配位,羰基 C5-O1 键长 0.124 9 nm,亚胺基 C6-N2 键长 0.128 8 nm; 由于 N1 与亚胺基和羰基 *p*- π 共轭的结果,N1-N2 和 N1-C5 的键长较单键短得多,分别为 0.137 5 和 0.133 5 nm。酚羟基脱除质子参加配位而使配体带一个负电荷。中心离子 Zn(II)的配位数为 6, 处于 ZnN₂O₄ 的八面体配位环境。其中,位于赤道上的 4 个配位原子分别来自 2 个配

体的羰基氧原子和亚胺基的氮原子,酰肼基团与锌配位形成五元环,键角 79.1(9)°~100.9(9)°,Zn-O 和 Zn-N 键长分别为 0.205 0(2)和 0.206 2(2) nm。来自第三和第四个配体的酚盐氧原子 O2 则位于轴向,O(2)ⁱ-Zn(1)-O(2)ⁱⁱⁱ 的键角为 180°,O(2)ⁱ-Zn(1)键长为



50% probability displacement ellipsoids; Symmetry codes: ⁱ 1.5-*x*, 0.5-*y*, 1-*z*; ⁱⁱ 1.5-*x*, 1.5-*y*, 1-*z*; ⁱⁱⁱ *x*, 1+*y*, *z*; ^{iv} *x*, -1+*y*, *z*

图 1 配合物 1 中 Zn(II)的配位环境

Fig.1 Coordination environment of the Cd(II) in 1

表 2 配合物 1 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) of 1

Zn(1)-O(1) ⁱ	0.205 0(2)	Zn(1)-N(2)	0.206 2(2)	Zn(1)-O(2)	0.229 3(2)
Zn(1)-O(1)	0.205 0(2)	Zn(1)-N(2) ⁱ	0.206 2(2)	Zn(1)-O(2) ⁱ	0.229 3(2)
O(1) ⁱ -Zn(1)-N(2)	100.9(9)	O(1)-Zn(1)-O(2) ⁱ	87.8(8)	N(2)-Zn(1)-O(2)	91.4(8)
O(1) ⁱ -Zn(1)-N(2) ⁱ	79.1(9)	N(2) ⁱ -Zn(1)-O(2) ⁱ	91.4(8)	O(1) ⁱ -Zn(1)-O(2) ⁱ	92.2(8)
N(2)-Zn(1)-N(2) ⁱ	180.0(11)	O(1)-Zn(1)-N(2)	79.1(9)	N(2)-Zn(1)-O(2) ⁱ	88.6(8)
O(1)-Zn(1)-O(2)	92.2(8)	O(1)-Zn(1)-N(2) ⁱ	100.9(9)	O(2)-Zn(1)-O(2) ⁱ	180.0(1)
N(2) ⁱ -Zn(1)-O(2)	88.6(8)	O(1) ⁱ -Zn(1)-O(2)	87.8(8)		

Symmetry codes: ⁱ $x, -1+y, z$

0.229 3(2) nm。C7-O2-Zn1^{iv} 键角为 124.36°, 说明酚羟基氧原子以 sp^3 杂化轨道与锌离子配位。正是由于酰脲配体的酚羟基氧原子的桥联作用, 使得整个配合物沿 b 轴方向形成一维链状配位聚合物(图 2)。水杨醛类 Schiff 碱的酚羟基通常采用螯合方式配位, 而采用这种单纯的桥联配位方式实属罕见。苯环与噻吩环的二面角为 22.2°, N2-C6-C7-C12 扭转角为 26.4°, 可见酚羟基的这种配位作用减小了苯环与亚胺基的共轭作用。C3-C4-C5-O1 扭转角为 179.2°, 说明羰基与噻吩环保持较好的共平面。

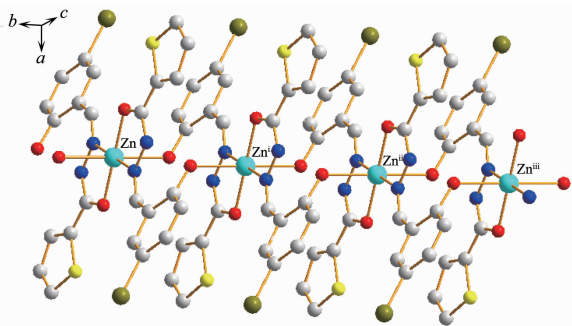
Symmetry codes: ⁱ $x, -1+y, z$; ⁱⁱ $x, -2+y, z$; ⁱⁱⁱ $x, -3+y, z$

图 2 配合物 1 的一维配位聚合结构

Fig.2 One-dimensional coordination polymer structure of 1

2.1.2 配合物 3 晶体结构描述

配合物[Cd(L)₂] (3)的分子结构见图 3, 晶体属正交晶系, $C2cb$ 空间群, 由 1 个 Cd(II)离子和 2 个 2-乙酰基吡啶缩异烟酰脲配体组成。其中, 酰脲 HL 以烯醇式构型并去质子化与金属配位, Cd(II)与羰基的氧原子, 亚胺基的氮原子和吡啶环上的氮原子配位,

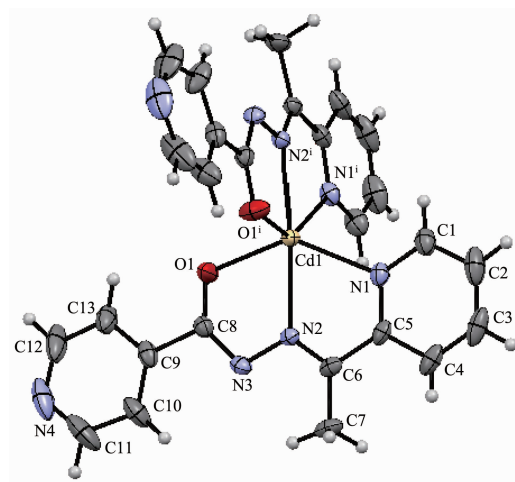
30% probability displacement ellipsoids; Symmetry codes: ⁱ $x, -y, -z$

图 3 配合物 3 的分子结构

Fig.3 Molecular structure of complex 3

表 3 配合物 3 的主要键长和键角

Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles (°) of 3

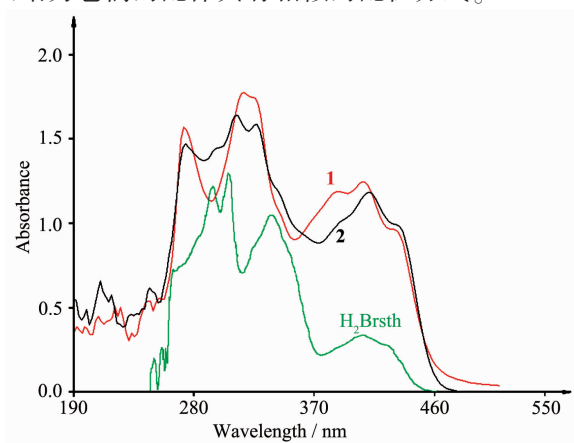
Cd-N(2)	0.223 7(2)	Cd-O(1)	0.227 3(4)	Cd-N(1) ⁱ	0.233 7(3)
Cd-N(1)	0.233 7(3)	Cd-N(2) ⁱ	0.223 7(2)	Cd-O(1) ⁱ	0.227 3(4)
N(2) ⁱ -Cd(1)-N(2)	173.5(2)	O(1)-Cd(1)-N(1)	138.82(10)	N(1)-Cd(1)-N(1) ⁱ	96.44(17)
N(1) ⁱ -Cd(1)-N(2)	114.53(11)	O(1) ⁱ -Cd(1)-N(1) ⁱ	138.82(10)	O(1) ⁱ -Cd(1)-N(2)	106.57(11)
N(1)-Cd(1)-N(2) ⁱ	114.53(11)	O(1) ⁱ -Cd(1)-O(1)	101.7(3)	O(1)-Cd(1)-N(2) ⁱ	106.57(11)
O(1)-Cd(1)-N(2)	69.12(10)	N(1)-Cd(1)-N(2)	70.12(11)	O(1) ⁱ -Cd(1)-N(1)	95.06(14)
O(1) ⁱ -Cd(1)-N(2) ⁱ	69.12(10)	N(1) ⁱ -Cd(1)-N(2) ⁱ	70.12(11)	O(1)-Cd(1)-N(1) ⁱ	95.06(14)

Symmetry codes: ⁱ $x, -y, -z$

形成畸变的 CdN_4O_2 配位八面体。 Cd1-N1 和 Cd1-N2 键长分别为 0.233 7(3) 和 0.223 7(2) nm; Cd1-O1 键长为 0.227 3(4) nm。键角为 $69.12(10)^\circ \sim 173.5(2)^\circ$ 。配体的非氢原子几乎都处于同一平面, 2 个吡啶环的二面角为 6.1° 。由于酰肼片段的共轭程度增大, 相应的化学键的键长与配合物 **1** 相比变短, C8-O1 键长 0.124 0 nm, C6-N2 键长 0.127 3 nm, N2-N3 键长 0.136 2 nm, N3-C8 键长 0.131 4 nm。

2.2 紫外光谱分析

如图 4 所示, 配体 H_2Brsth 在 265 nm 处的吸收带归属 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁, 即所谓的 B 带; 在配合物 **1** 和 **2** 中分别红移至 270 和 272 nm。 H_2Brsth 在 294 和 306 nm 处的吸收带来自亚胺基和羰基的 $n \rightarrow \pi$ 电子跃迁, 形成配合物 **1** 后红移至 314 nm, 形成 **2** 后则红移至 310 及 324 nm。 H_2Brsth 在 339 和 405 nm 处的吸收带可能来自分子内不同能级间的荷移跃迁(ILCT), 而在配合物 **1** 和 **2** 中, 382、402 和 424 nm 与 406 和 425 nm 处的强吸收带, 则归属配体到金属的荷移跃迁(LMCT)。**2** 与 **1** 相似的光谱特征可以归结为它们的配体具有相似的配位方式。



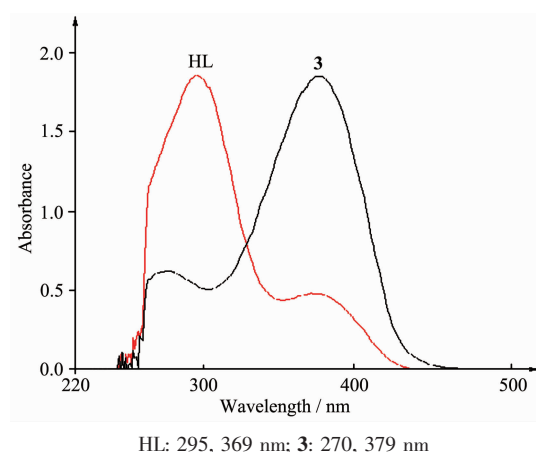
H_2Brsth : 265, 294, 306, 339, 405 nm; **1**: 270, 314, 382, 402, 424 nm; **2**: 272, 310, 324, 406, 425 nm

图 4 H_2Brsth 、配合物 **1** 和 **2** 的紫外可见光谱图

Fig.4 UV-Vis spectra of compounds H_2Brsth , **1** and **2**

配合物 **3** 中配体采用烯醇式构型配位, 而游离的酰肼配体通常以酮构型存在。因此, **3** 与 HL 光谱特征存在显著的差异。由图 5 可见, HL 在 295 nm 处出现宽而强的吸收带, 它可能是亚胺基与吡啶、羰基与吡啶两个片段共轭体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁 (即 K 带) 与亚胺基和羰基的 $n \rightarrow \pi$ 电子跃迁 (即 R 带) 共同叠加的结果; 369 nm 处的吸收带来自配体内部的荷移跃迁。配合物 **3** 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁位

于 270 nm, 而 379 nm 处的强吸收属于配体至金属的荷移跃迁(LMCT)。



HL: 295, 369 nm; **3**: 270, 379 nm

图 5 配体 HL 和配合物 **3** 的紫外光谱

Fig.5 UV-Vis spectra of ligand HL and complex **3**

2.3 荧光光谱

以 DMF 为溶剂考查了化合物的光致发光性质, 结果见图 6 和 7。由图 6 可见, H_2Brsth 的锌配合物在 429 nm 波长的入射光激发下可发射蓝色荧光, 荧光最大发射波长位于 477 nm。发光行为与配体 H_2Brsth ^[13] 相似, 但 **1** 的斯托克斯位移 ($\lambda_{\text{em}} - \lambda_{\text{ex}} = 48$ nm) 比 H_2Brsth (70 nm) 小, 这是因为形成配合物后, 配体分子的刚性增强, 减少了分子的振动, 一定程度上避免了激发能因热运动而以热能形式损失。镉配合物 **2** 在 446 nm 波长光激发下, 则发射绿色荧光, 最大发射波长为 502 nm, 斯托克斯位移为 56 nm。

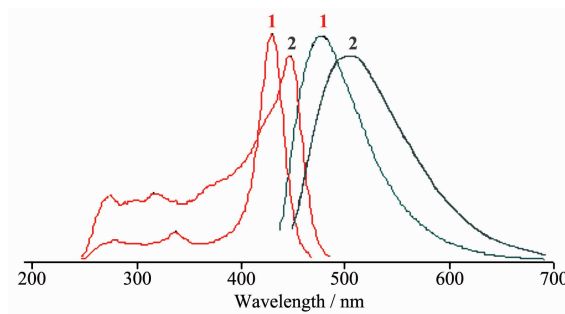


图 6 配合物 **1** 和 **2** 的荧光光谱

Fig.6 FL spectra of complexes **1** and **2**

配体 HL 没有发光性质, 可能是因为甲基的空间位阻导致分子的共平面程度小, 电子流动性差。形成配合物后配体的非氢原子几乎完全共平面, 分子的共轭程度增大且分子的刚性增强, 量子化效率增大, 从而表现出较强的发光性能, 在 426 nm 光激发下, 可发射蓝色荧光 ($\lambda_{\text{em}} = 471$ nm) (图 7)。

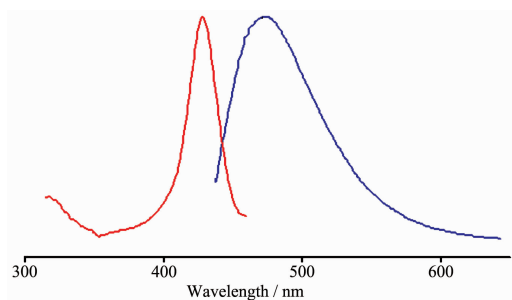


图 7 配合物 3 的荧光光谱

Fig.7 FL spectrum of complex 3

2.4 抗肿瘤活性

以 DMSO 为溶剂, 采用 MTT 法初步考查了配合物对癌细胞的体外增殖抑制作用。根据 Shier^[10] 的建议, 当 IC_{50} 值小于 $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 属强抑制活性; 在 $5 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 之间, 属中等抑制活性; 在 $10 \sim 25 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 之间时, 抑制活性较弱; 大于 $25 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 则没有活性。结果(图 8)表明, 配合物 1 和 2 对人肝癌细胞 HEPG2 均有很强的抑制活性, IC_{50} 分别为 2.53 和 $5.07 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。同时, 1 对人结肠癌细胞 SW620 呈现中等抑制活性, IC_{50} 为 $6.10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

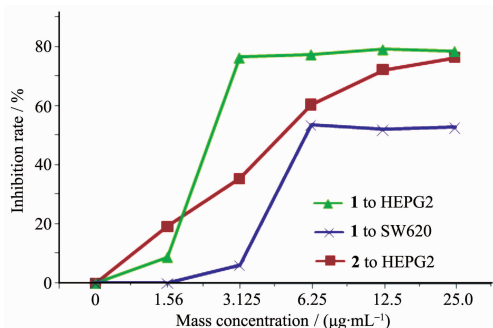


图 8 配合物对癌细胞的抑制作用

Fig.8 Inhibition effects of complexes 1 and 2 on cancer cells

2.5 配合物的热稳定性

在 N_2 气氛中, 初步研究了配合物的热分解行为(图 9)。1 的分解分两阶段, $355.8 \sim 399.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ 快速失重 28.5%, $399.1 \sim 511.0 \text{ } ^\circ\text{C}$ 失重 50.2%。600 $^\circ\text{C}$ 后基本恒重, 残重 16.1%。2 从 344.1 到 $400.2 \text{ } ^\circ\text{C}$ 快速失重 35.3%, 500 $^\circ\text{C}$ 后持续失重, 至 800 $^\circ\text{C}$ 残重 31.9%。可见配合物的分解温度明显高于配体 H_2Brst 的分解温度 ($252 \text{ } ^\circ\text{C}$)^[11]。3 的分解分 3 个阶段, $255.5 \sim 310.4 \text{ } ^\circ\text{C}$ 快速失重 28.0%, 相当于失去异烟肼片段的吡啶环; $359.2 \sim 422.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ 失重 17.7%; 之后缓慢失重, 至 800 $^\circ\text{C}$ 残重 22.6%, 主要残余物可能是 CdO(理论残重 21.7%)。

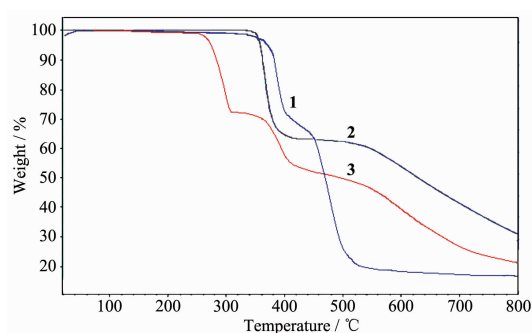


图 9 配合物的热重分析图

Fig.9 TGA curves of complexes 1-3

参考文献:

- [1] Pattanayak P, Pratihar J L, Patra D, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2014**, **418**(1):171-179
- [2] Saadeh H A, Shaireh E A A, Mubarak M S, et al. *Med. Chem. Res.*, **2012**, **21**:2969-2974
- [3] Zheng C Z, Wang L, Liu J. *J. Mol. Struct.*, **2012**, **1018**:78-83
- [4] Sun F, Yin Z, Sun C G, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, **43**:78-80
- [5] HUO Hong-Yue(霍红月), LI Zhong-Qing(李仲庆), QIN Qi-Pin(覃其品), et al. *Journal of Guangxi Normal University: Natural Science Edition*(广西师范大学学报:自然科学版), **2014**, **32**(3):65-73
- [6] Chellaian J D, Johnson J. *Spectrochim. Acta A*, **2014**, **127**:396-404
- [7] Wang R M, He N P, Song P F, et al. *Pure Appl. Chem.*, **2009**, **81**(12):2397-2405
- [8] Jungwirth U, Kowol C R, Keppler B K, et al. *Antioxid. Redox Signaling*, **2011**, **15**(4):1085-1127
- [9] Das K, Mondal T K, Garribba E, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2014**, **413**(1):194-202
- [10] Monfared H H, Sanchiz J, Kalantari Z, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, **362**(10):3791-3795
- [11] CHEN 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
- [12] 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
- [13] 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
- [14] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, **1990**.
- [15] Sheldrick G M. *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structure*, University of Göttingen, Germany, **1990**.
- [16] Shier W T. *Mammalian Cell Culture on \$5 a Day: A Laboratory Manual of Low Cost Methods*. Los Baños: University of Philippines, **1991**.