中国科学: 化学 2014 年 第 44 卷 第 6 期: 981 ~ 988
SCIENTIA SINICA Chimica www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS
论 文 化学热力学专刊

Valen 席夫碱单核铜配合物的合成、热化学性质及其对粟酒裂殖酵母细胞作用的热动力学研究

李传华[①②], 宋相志[①*], 蒋建宏[②], 杨平[②], 姚飞虹[②], 李旭[②], 肖圣雄[②], 谢金麒[②], 彭梦娜[②], 潘兰[②], 伍锡斌[②], 彭修[②], 唐纯广[②], 张平华[②], 蒋超[②], 刘文奇[②], 李强国[②*]

① 中南大学化学化工学院, 长沙 410083
② 湘南学院化学与生命科学系, 郴州 423043
*通讯作者, E-mail: xzsong@csu.edu.cn; liqiangguo@163.com

收稿日期: 2013-12-31; 接受日期: 2014-01-26; 网络版发表日期: 2014-05-20
doi: 10.1360/N032014-00002

摘要 以甲醇为溶剂, 邻香草醛缩乙二胺席夫碱(H_2*vanen*)与一水合醋酸铜[Cu $(OAc)_2 \cdot H_2O$]反应, 合成了一种 Valen 席夫碱单核铜配合物[Cu(*vanen*)(H_2O)]. 以盖斯定律为理论基础, 设计了一个合理可行的热化学循环. 根据该热化学循环, 依次测定了各样品的标准摩尔溶解焓, 进而求得配位反应的标准摩尔反应焓($\Delta_r H_m^\theta$)为–(16.61 ± 0.54) kJ/mol. 再结合其他相关的文献值, 求得配合物的标准摩尔生成焓($\Delta_f H_m^\theta$)为–(756.5 ± 2.4) kJ/mol. 在 32℃条件下, 用热导式等温微量热仪测定了不同浓度配合物作用下粟酒裂殖酵母细胞的产热曲线, 探讨了不同浓度的配合物对酵母菌生长的影响, 分析了配合物的浓度与酵母菌代谢的生长速率常数 k、抑制率 I、最大发热功率 P_{max}、半抑制浓度 IC_{50} 以及达到最大发热功率所需时间 t_{max} 等动力学参数之间的关系. 分析结果表明, 配合物对粟酒裂殖酵母细胞的生长具有低浓度促进、高浓度抑制的 Hormesis 效应.

关键词
Valen 席夫碱
铜配合物
热力学参数
标准摩尔生成焓
微量热测定
Hormesis 效应

1 引言

稀土离子与有机分子形成的配合物现已被证实具有抗菌[1]、抗肿瘤[2]和抗病毒[3, 4]等生物活性, 这是因为稀土离子具有较强的亲合力, 能与许多生物分子结合, 参与重要的生命过程, 对多种酶或酶原具有激活或抑制作用. 近年来, 稀土配位化学的热动力学和生物活性研究, 已引起了许多研究者的兴趣, 因为其研究不仅是学术问题, 同时与实际应用紧密联系. 例如, 肖圣雄等[5]系统研究了稀土镨离子与硫代脯氨酸、水杨酸形成的三元固体配合物对粟酒裂殖酵母细胞的生物活性, 结果发现, 稀土离子对酵母细胞具有低浓度促进、高浓度抑制的 Hormesis 效应. 该课题组在进一步的研究中发现, Valen 席夫碱单核铜配合物是一类具有生物医学价值的配合物. 席夫碱由于具有碳氮双键的亚胺或甲亚胺特性基团, 能与大多数金属离子配位. 其配位作用在很大程度上降低了金属离子的极性, 从而极大增强了其亲油特性, 有利于穿过真菌的油脂层, 具有更强的脂溶性和细胞穿透性[6]. 因此, 近年来, 席夫碱及其金属配合物在医药、催化等方面应用的研究已成为配位化学研究的热点[7].

本文以邻香草醛缩乙二胺席夫碱作为配体, 使

其与 Cu^{2+}进行配位, 得到了一种单核铜配合物. 经 X 射线单晶衍射分析得知, 其结构在之前文献中已有报道[8], 但其热化学性质及其抗菌作用至今未见报道. 热化学研究可以提供反应热与化学反应的热力学函数, 揭示配合物之间的结构关系, 阐明配合物的稳定性与原子序数的密切关系. 更重要的是, 在微生物耐药性蔓延的今天, 研究配合物的抗菌活性, 可为抗菌类药物的研发和筛选提供有效的参考. 因此, 本文利用恒温溶解量热法对配合物的热化学性质展开了研究, 得到了配位反应的标准摩尔反应焓以及配合物的标准摩尔生成焓. 同时, 运用微量热法研究了配合物对粟酒裂殖酵母细胞生长代谢的影响. 研究成果对了解金属配合物的生物效应及其对细胞作用的生理特征, 寻找高效低毒的抗菌药物具有重要意义.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

甲醇、乙醇、邻香草醛、乙二胺、一水合醋酸铜和*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)等均为分析纯, 购于上海国药集团.

粟酒裂殖酵母(ATCC8739), 由广东省微生物研究所微生物菌种保藏中心提供. EMM 培养基的配制过程为: 取 NH_4Cl 5.0 g、K_2HPO_4 3.0 g、Na_2HPO_4 2.2 g、葡萄糖 20 g、无机盐 20 mL、维生素 1.0 mL 和矿质元素 0.1 mL 溶于 1000 mL 二次蒸馏水中, 120℃高压灭菌 30 min, 放置冰箱中备用.

傅里叶红外光谱仪(Avatar360, Nicolet 公司, 美国); 紫外可见光谱仪(U-3010, Hitachi 公司, 日本); WAY-IS 数字阿贝折射仪(上海精密科学仪器有限公司, 中国); Smart-1000 CCD X 射线衍射仪(Bruker 公司, 德国); 恒温溶解-反应量热仪(SRC-100, 武汉大学, 中国); 八通道热导式等温微量热仪(Thermometric AB 公司, 瑞典), 测量范围为 0~600 mW, 测量精度为± 2 μW.

2.2 配合物的合成

邻香草醛缩乙二胺席夫碱及其配合物的合成方法在之前的文献中[8]已有报道. 以乙醇作为溶剂, 将邻香草醛与乙二胺按 2:1 的比例在常温下反应 1~2 h 得到席夫碱. 分别称取 1×10^{-3} mol 席夫碱与 1×10^{-3} mol 醋酸铜溶于 30 mL 甲醇中, 常温下搅拌反应 2 h, 得到深蓝色的配合物, 产物用重结晶的方法进行提纯. 所得配合物用无水乙醇洗涤 5~6 次, 然后置于 50℃恒温箱中干燥至恒重, 得深蓝色粉末.

2.3 热化学循环的设计

溶解量热法是经典的量热方法. 只需选用合适的量热溶剂, 并设计能使反应物和产物溶解后达到相同终态的热化学循环, 则能得到比较可靠的标准生成焓数据. 以盖斯定律为理论基础, 根据针对配位反应设计了如图 1 所示的热化学循环, 其中量热溶剂 S 为 DMF. 按照该热化学循环的顺序溶解各待测样品, 其溶解效果很好.

为了确保所设计的热化学循环的合理性以及数据的可靠性, 我们测定了溶液 B 和溶液 D (图 1)的紫外光谱及其折光率. 结果显示, 溶液 B 与溶液 D 的紫外光谱几乎重合(图 2), 折光率也完全相等, 这表明溶液 B 与溶液 D 的性质基本一致, 即处于相同的热力

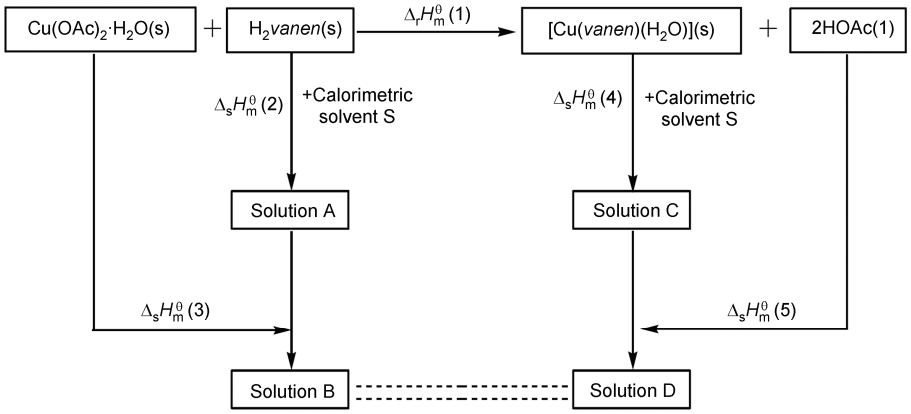


图 1 配位反应的热化学循环

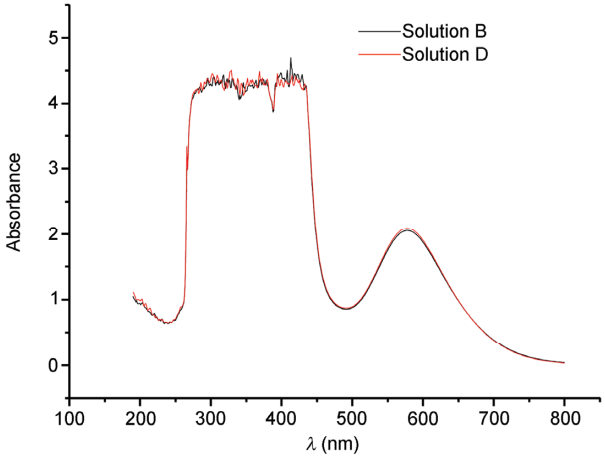


图 2　溶液 B 与溶液 D 的紫外光谱图

学状态. 因此, 设计的该热化学循环合理.

2.4　溶解焓的测定

在测定样品的溶解焓之前, 有必要对所使用的恒温溶解-反应量热仪进行标定, 具体标定方法及仪器的原理、构造见文献[9]. 在温度为 298.15 K 的条件下, 测定基准 KCl 在三重蒸馏水(100 mL)中的溶解焓, 5 次平行测定后求其平均值, 得 $\Delta_s H_m^\theta$ (KCl (s), 298.15 K) = (17568 ± 13) J/mol. 该值与相同条件下测得的文献值[9]相比, 误差小于 0.5%, 这说明所使用的量热仪可靠.

待测样品一水合醋酸铜和冰醋酸均为分析纯, 制备的席夫碱及其配合物使用重结晶的方法进行提纯, 通过 EDTA 滴定法对配合物进行分析, 结果显示, 其纯度大于 99%. 待测的固体样品均进行充分干燥(50℃)、研磨, 以免造成不必要的误差. 在测量过程中, 恒温水槽的温度保持为(298.150 ± 0.001) K, 杜瓦瓶中的加热电阻为 1212.3 Ω, 通过的电流为 11.714 mA, 温度的控制精度和测量精度分别为 ± 0.001 和 ± 0.0001 K. 溶解反应在杜瓦瓶中进行, 每次测量的溶剂用量均为 100 mL. 当温度稳定在(298.150 ± 0.001) K 时, 将待测样品加入量热溶剂中, 测定的顺序遵循图 1 所示的热化学循环, 每种样品测定 5 次, 测定结果列于表 1.

2.5　粟酒裂殖酵母菌热谱曲线的测定

在温度为 32℃的环境下, 采用安瓿瓶法检测粟酒裂殖酵母菌热谱曲线. 将 5 mL EMM 培养基置于 25 mL 玻璃安瓿瓶中, 酵母菌接种于 YES 培养基中, 接种量为 1 × 10^6 cells/mL, 配合物按一定的浓度制成溶液后, 加入到接种了酵母菌的溶液中, 编号, 摇匀, 盖上瓶盖并用专用钳压紧. 然后将安瓿瓶依次放入仪器的通道, 进行数据采集, 连续记录 32℃酵母菌生长的发热功率, 绘制其功率-时间(*P*-*t*)曲线. 相同条件下重复实验 3 次.

3　结果与讨论

3.1　晶体结构及红外光谱分析

X 射线单晶衍射研究表明, 配合物属于斜方晶系, 空间群为 P_{nma}[8]. 其晶体结构如图 3 所示, Cu^{2+}为 5 配位, 分别与配体的两个 N 原子和 2 个酚羟基 O 原子配位, 同时, 与 1 个水分子上的 O 也发生了配位.

同样, 从配体和配合物的红外谱(图 4)亦可得知, 配体在 3424 cm^{-1} 左右存在一个宽而弱的吸收峰, 该峰为存在分子内氢键的 O–H 伸缩振动峰. 配合物在 3459 cm^{-1} 处的吸收峰强而尖锐, 这是因为配合物的形成使得酚羟基的 O–H 键断裂, 这个强而尖锐的峰则是配合物中结晶水的 O–H 伸缩振动所致. Cu^{2+}的配位使得分子内氢键消失, C=N 键的强度也受到了影响, 其伸缩振动峰由 1632 cm^{-1} 蓝移至 1644 cm^{-1}. 同时, Cu^{2+}的引入对整个共轭体造成了较大影响, 其中, 苯环骨架的吸收峰大幅度红移, 氧原子和与其相连的苯环上碳原子间的 Ph–O 伸缩振动也由原来的 1252 cm^{-1} 红移至 1242 cm^{-1}, 而甲基与氧原子之间的 C–O 伸缩振动并未发生移动(1083 cm^{-1}), 这说明 Cu^{2+}的配位并未对非共轭体系造成影响. 综合考虑 Cu^{2+}属于软路易斯酸, 容易与含一对孤对电子的氮原子配位[10],

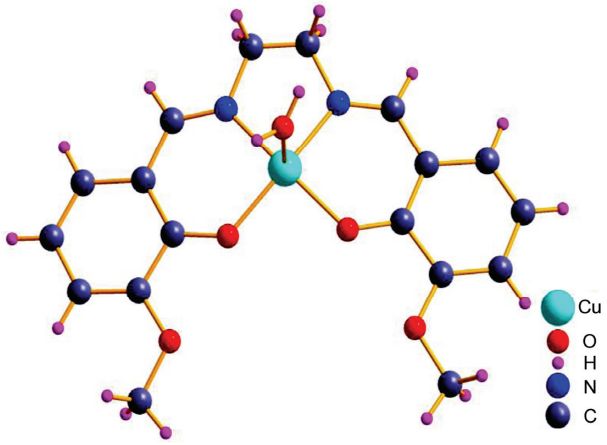


图 3　配合物的分子结构

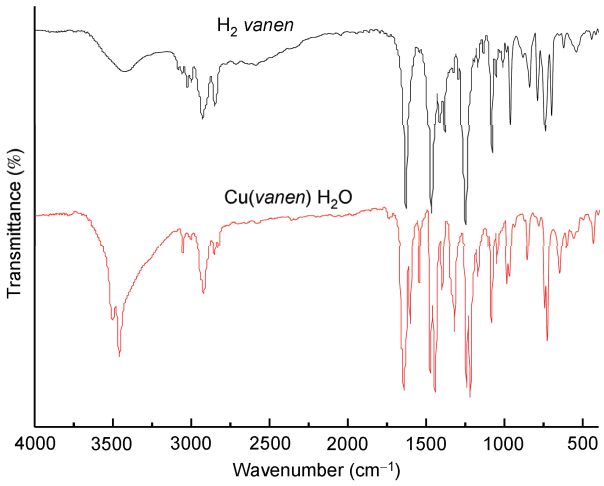


图 4 席夫碱(H_2*vanen*)和配合物[Cu(*vanen*)(H_2O)]的红外谱图

此外, 其较小的离子半径也使得它更有可能配位于配体的内配位中心 N_2O_2 位.

3.2 配合物的标准摩尔生成焓

根据所设计的热化学循环(图 1), 依次对各样品的标准摩尔溶解焓进行测定, 其测定结果见表 1. 根据盖斯定律以及热化学原理, 配位反应的标准摩尔反应焓可根据实验测得的溶解焓得出:

$$\begin{aligned}&\Delta_r H_m^\theta(1)\\&=\Delta_s H_m^\theta(2)+\Delta_s H_m^\theta(3)-\Delta_s H_m^\theta(4)-2\Delta_s H_m^\theta(5)\\&=[27.52+(-27.39)-31.34-2\times(-7.30)]\\&\pm\sqrt{(0.16)^2+(0.36)^2+(0.15)^2+(2\times0.17)^2}\\&=-(16.61\pm0.54)\ \text{kJ/mol}\end{aligned}$$

根据盖斯定律, 标准摩尔反应焓与反应中各物质的标准摩尔生成焓有如下关系:

表 1 温度为 298.15 K 时, [H_2*vanen* (s)]、[$Cu(OAc)_2{\cdot}H_2O$ (s)]、[Cu(*vanen*)(H_2O) (s)]和[HOAc (l)]在量热溶剂 S 或相关溶液(100 mL)中的溶解焓

System	NO.	m [a] (g)	t [b] (s)	$\Delta_s H_m^\theta$ (kJ/mol)
H_2*vanen*(s) in S	1	0.1640	79.37	27.5725
	2	0.1640	77.58	27.4814
	3	0.1639	77.53	27.4120
	4	0.1641	77.40	27.3582
	5	0.1640	77.75	27.7642
$\Delta_s H_m^\theta$ [H_2*vanen* (s), 298.15 K] = (27.52 ± 0.16 [c]) kJ/mol				
$Cu(OAc)_2{\cdot}H_2O$(s) in the solution A	1	0.0998	97.18	–27.0816
	2	0.0999	95.51	–27.6101
	3	0.0999	96.04	–27.8151
	4	0.1001	96.32	–27.4717
	5	0.0998	96.73	–26.9489
$\Delta_s H_m^\theta$ [$Cu(OAc)_2{\cdot}H_2O$ (s), 298.15 K] = –(27.39 ± 0.36) kJ/mol				
[Cu(*vanen*)(H_2O)] (s) in S	1	0.2040	83.74	31.3524
	2	0.2039	91.04	31.5755
	3	0.2040	90.53	31.3294
	4	0.2040	90.58	31.1472
	5	0.2041	90.76	31.3010
$\Delta_s H_m^\theta$ [Cu(*vanen*)(H_2O) (s), 298.15 K] = (31.34 ± 0.15) kJ/mol				
HOAc in the solution C	1	0.0598	40.48	–7.4954
	2	0.0603	41.58	–7.3825
	3	0.0604	41.30	–7.1237
	4	0.0603	42.82	–7.1180
	5	0.0601	42.37	–7.3626
$\Delta_s H_m^\theta$ (HOAc) = –(7.30 ± 0.17) kJ/mol				

a) 样品质量; b) 电标时间; c) 相对标准偏差

$$\Delta_r H_m^\theta(1)=\Delta_f H_m^\theta[\mathrm{Cu}(vanen)(\mathrm{H_2O})(s), 298.15\ \mathrm{K}] + 2\Delta_f H_m^\theta[\mathrm{HOAc(l)}, 298.15\ \mathrm{K}] - \Delta_f H_m^\theta[\mathrm{H_2}vanen(s), 298.15\ \mathrm{K}] - \Delta_f H_m^\theta[\mathrm{Cu(OAc)_2\cdot H_2O(s)}, 298.15\ \mathrm{K}]$$

配体的标准摩尔生成焓在本课题组之前的研究[11]中已得出, 再结合其他相关的文献值[12, 13]:

$$\Delta_f H_m^\theta[\mathrm{HOAc(l)}, 298.15\ \mathrm{K}] = -483.50\ \mathrm{kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_m^\theta[\mathrm{Cu(OAc)_2\cdot H_2O(s)}, 298.15\ \mathrm{K}] = -1189.1\ \mathrm{kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_m^\theta[\mathrm{H_2}vanen(s), 298.15\ \mathrm{K}] = -(517.75\pm 2.36)\ \mathrm{kJ/mol}$$

即可推算出配合物的标准摩尔生成焓:

$$\Delta_f H_m^\theta[\mathrm{Cu}(vanen)(\mathrm{H_2O})(s), 298.15\ \mathrm{K}] = [(-16.61)-2\times(-483.50)+(-517.75) + (-1189.1)]\pm\sqrt{(0.54)^2+(2.36)^2} = -(756.5\pm 2.4)\ \mathrm{kJ/mol}$$

3.3　配合物对粟酒裂殖酵母细胞的作用

3.3.1　粟酒裂殖酵母细胞的生长代谢热曲线

在 32℃条件下, 测定了不同浓度配合物作用下粟酒裂殖酵母细胞的生长代谢热谱曲线, 各组除加入的配合物浓度不同外, 其他条件均保持一致. 作为对照, 还测定了一组不加入配合物的酵母菌的代谢热谱曲线, 得到的热谱曲线如图 5 所示. 从该图中可以获取各组酵母菌的最大发热功率(P_{max})和时间(t_{max})(表 2), 其分别表示酵母菌繁殖到最大数目时的总发热功率和所需的时间.

3.3.2　粟酒裂殖酵母细胞的生长速率常数 k 和传代时间 t_G

如图 5 所示, 图中的产热曲线依次对应粟酒裂殖酵母细胞的生长停滞期、指数生长期、稳定期和衰减期. 在指数增长期内, 酵母菌的繁殖规律符合如下公式[5]:

$$n_t = n_0\exp[k(t-t_0)] \quad (1)$$

式中, $t-t_0$ 为指数生长期开始后的某一段时间, n_t 和 n_0 分别为 t 和 t_0 时所对应的细菌数量, k 为酵母菌的生长速率常数. 假设每个细菌在代谢过程中的热输出功率恒为 w, 则:

$$n_t w = n_0 w\exp[k(t-t_0)] \quad (2)$$

令 $P_t = n_t w$, $P_0 = n_0 w$, 则:

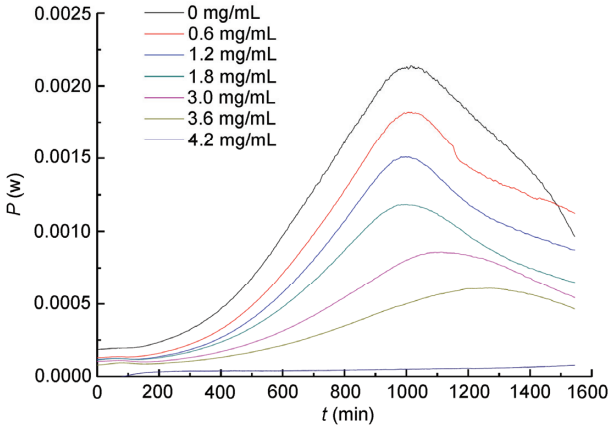


图 5　配合物作用于粟酒裂殖酵母细胞生长代谢的产热曲线

$$P_t = P_0\exp[k(t-t_0)] \quad (3)$$

两边同时取对数,得:

$$\ln P_t = \ln P_0 - kt_0 + kt \quad (4)$$

将图 5 中各组曲线转换成 ln$P$-t 曲线, 其中呈线性递增的区间所对应的即为酵母菌的指数生长期. 截取该段作为研究对象, 对其进行线性拟合, 得到的斜率即为对应条件下酵母细胞的生长速率常数(k). 酵母菌的传代时间 t_G 直接决定了其增长速率, 通过实验得到的生长速率常数便可推算出酵母菌在指数生长期的传代时间, 具体过程如下:

令 $t-t_0 = t_G$, 则 $n_t/n_0 = 2$, 即 $P_t/P_0 = 2$

将式(4)变形, 得:

$$\ln(P_t/P_0) = k(t-t_0) \quad (5)$$

显然:

$$t_G = \ln 2/k \quad (6)$$

不同配合物浓度作用下得到的各组酵母菌的生长速率常数 k 及传代时间 t_G 均列于表 2 中.

3.3.3　配合物浓度对酵母菌生长的影响

生长速率常数(k)的大小直接反映了酵母菌在指数生长期内繁殖速度的快慢. 若药物的存在使得 k 值变大, 则说明该药物对酵母菌的生长有促进作用; 若使得 k 值变小, 则表现为抑制作用. 定义如下公式, 以便于体现和比较不同药物抗菌能力的大小:

$$I = (k_0 - k_c)/k_0\times 100\% \quad (7)$$

式中, k_0 表示细菌在未受到药物作用时的生长代谢速率常数, k_c 表示细菌在浓度为 c 的药物作用下的生长代谢速率常数, 而 I 则定义为药物的抑制率. 显然, I

表 2 32℃时粟酒裂殖酵母细胞在不同浓度配合物作用下生长代谢的热动力学参数

c [a] (g/L)	t_{max} (min)	P_{max} (W)	k [b] (min^{-1})	t_G [c] (min)	R [d]	I [e]
0.00	1014.8	0.00214	0.00334 ± 2×10^{-5} [f]	207.5	0.9991	0
0.60	1007.8	0.00182	0.00347 ± 1×10^{-5}	199.8	0.9987	–3.89 ± 0.05
1.20	998.8	0.00151	0.00358 ± 2×10^{-5}	193.6	0.9990	–7.19 ± 0.05
1.80	1000.4	0.00118	0.00320 ± 3×10^{-5}	216.6	0.9987	4.19 ± 0.03
3.00	1112.1	0.00086	0.00285 ± 2×10^{-5}	243.2	0.9993	14.67 ± 0.07
3.60	1267.2	0.00061	0.00230 ± 1×10^{-5}	301.4	0.9990	31.14 ± 0.09
4.20	–	–	0	–	–	100

a) 配合物浓度; b) 酵母细胞的生长速率常数; c) 传代时间; d) 线性匹配相关系数; e) 抑制率; f) 平均值 ± 相对标准偏差, n = 3

越大, 其抗菌能力则越强. 根据以上定义, 我们计算了裂殖酵母细胞在不同浓度的药物作用下的抑制率 I (表 2).

以未加配合物作用的酵母菌的生长速率常数作为参比, 随着加入配合物浓度的增加, 酵母菌的生长速率常数先缓慢增大, 后急剧减小(图 6). 这意味着低浓度的配合物对酵母细胞的生长有一定的刺激作用, 而浓度相对较高的该配合物则对酵母细胞的生长表现为抑制作用. 这表明, 该配合物对粟酒裂殖酵母细胞具有低浓度促进、高浓度抑制的 Hormesis 效应[14].

当抑制率为 50%时, 所对应的药物浓度称为该药物的半抑制浓度(IC_{50}), 其是衡量药物抗菌活性高低的标准. 药物的 IC_{50} 越大, 说明该药物的抗菌能力越弱, 反之则越强. 图 6 中 I-c 曲线的后阶段为配合物抑菌阶段, 将该段数据拟合可得到如下方程:

$$I = 0.01629\exp(c/0.48423) + 4.6366 \quad (8)$$

其中 1.80 g/L ⩽ $c_{配合物}$ ⩽ 4.20 g/L, R = 0.9984. 由此可求出该配合物的 IC_{50} 为 3.84 g/L, 即 9.41 × 10^{-3} mol/L.

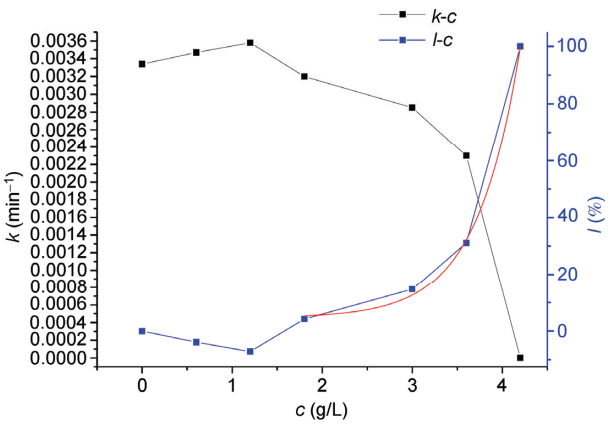


图 6 粟酒裂殖酵母细胞生长代谢速率常数 k 和抑制率 I 与配合物浓度 c 的关系

同时, 我们还探讨了配合物的浓度与酵母菌繁殖的最大发热功率 P_{max} 以及达到该值所需的时间 t_{max} 之间的关系. 对应图 5 中各组细菌产热曲线的峰值, 可得到如图 7 所示的 P_{max}-c 和 t_{max}-c 两条拟合曲线. 其中, P_{max} 随配合物浓度的增加呈线性趋势减小, 这说明尽管低浓度的配合物对酵母细胞的生长有一定的促进作用, 但酵母菌的最大繁殖数目却有所减少, 即配合物的存在限制了酵母菌的进一步繁殖, 其中的作用机理还有待进一步研究. 从图 7 的 t_{max}-c 曲线可看出, 在较低配合物浓度的前阶段, t_{max} 基本保持稳定, 而在后阶段, t_{max} 则大幅度增加. 这说明, 相对较高的配合物浓度有延长酵母菌生长期的作用.

4 结论

邻香草醛缩乙二胺席夫碱与 Cu^{2+}以 1:1 进行配位形成配合物[Cu(*vanen*)(H_2O)], Cu^{2+}配位于席夫碱的内配位中心 N_2O_2 位. 通过恒温溶解-反应量热法得到了配位反应的标准摩尔反应焓为–(16.61 ± 0.54) kJ/mol, 进而求出该配合物的标准摩尔生成焓为–(756.5 ± 2.4) kJ/mol. 同时, 通过紫外光谱和折光率实验进一步证

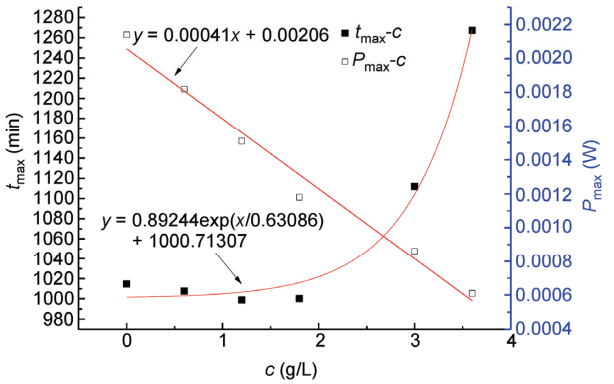


图 7 粟酒裂殖酵母细胞 P_{max} 和 t_{max} 与配合物浓度 c 的关系

实了热化学循环的合理性. 微量热实验结果表明, 配合物对粟酒裂殖酵母细胞的生长具有低浓度促进、高浓度抑制的Hormesis效应. 同时, 求得该配合物的半抑制浓度 IC_{50} 为 9.41×10^{-3} mol/L.

致谢　本工作得到中南大学博士后资金、国家自然科学基金(21273190, 20973145)、湖南省重点实验室开放课题重点项目(2012XGJSYB02)、湖南省科技厅省级科技计划项目(2014FJ3011、2013FJ3033、2012TP4021-5)、湘南学院科研课题立项资助项目(2013YJ36, 2013YJ37, 2013YJ38)、应用化学湖南省重点学科和 2012 年度湘南学院大学生研究性学习和创新性实验计划项目(地沟油专用检测笔的制备)、湖南省普通高校“十二五”专业综合改革试点项目(湘教通[2012] 266 号)和湖南省普通高校实践教学建设项目(湘教通[2013] 295 号)资助, 特此一并致谢.

参考文献

1 Yang L, Tao D, Yang X, Li Y, Guo Y. Synthesis, characterization, and antibacterial activities of some rare earth metal complexes of pipemidic acid. *Chem Pharm Bull (Tokyo)*, 2003, 51: 494–502
2 Zhou J, Wang LF, Wang JY , Tang N. Synthesis, characterization, antioxidative and antitumor activities of solid quercetin rare earth (III) complexes. *J Inorg Biochem*, 2001, 83: 41–49
3 De Gusseme B, Du Laing G, Hennebel T, Renard P, Chidambaram D, Fitts JP, Bruneel E, Van Driessche I, Verbeken K, Boon N, Verstraete W. Virus removal by biogenic cerium. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 6350–6356
4 Liu YN, Shi S, Mei WJ, Tan CP, Chen LM, Liu J, Zheng WJ, Ji LN. *In vitro* and *in vivo* investigations on the antiviral activity of a series of mixed-valence rare earth borotungstate heteropoly blues. *Eur J Med Chem*, 2008, 43: 1963–1970
5 肖圣雄, 李强国, 李旭, 胡吉林, 杨德俊, 肖福兵. 镨配合物的热化学及其对酵母菌作用的动力学研究. 中国科学: 化学, 2010, 40: 1422–1429
6 雷亮, 熊国宣, 王银柱. 席夫碱及其金属配合物性能研究进展. 化工新型材料, 2012, 40: 16–20
7 钟霞, 刘雯清. Schiff 碱金属配合物研究进展. 海南医学院学报, 2010, 16: 1524–1527
8 Saha PK, Dutta B, Jana S, Bera R, Saha S, Okamoto K, Koner S. Immobilization of a copper-Schiff base complex in a Y-zeolite matrix: preparation, chromogenic behavior and catalytic oxidation. *Polyhedron*, 2007, 26: 563–571
9 Yu HG, Liu Y, Tan ZC, Dong JX, Zou TJ, Huang XM, Qu SS. A solution-reaction isoperibol calorimeter and standard-molar enthalpies of formation of $Ln(hq)_2Ac$ (Ln = La, Pr). *Thermochim Acta*, 2003, 401: 217–224
10 杨帆. 邻苯二胺缩邻香兰素多核稀土配合物的合成、结构及性能研究. 硕士学位论文. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2012
11 Li CH, Song XZ, Jiang JH, Gu HW, Tao LM, Yang P, Li X, Xiao SX, Yao FH, Liu WQ, Xie JQ, Peng MN, Pan L, Wu XB, Jiang C, Wang S, Xu MF, Li QG. Synthesis, crystal structure and thermodynamic properties of a new praseodymium Schiff-base complex. *Thermochim Acta*, 2014, 581: 118–122
12 Li CH, Tao LM, Xiao SX, Li AT, Jiang JH, Li X, Yao FH, Luo WP, Xie JQ, Peng MN, Pan L, Li QG. Thermochemical study on the Schiff base [H_2salen = *N*,*N*-bis(salicylidene) ethylendiamine] and its binuclearcopper (II) complex. *Thermochim Acta,* 2013, 569: 97–103
13 Cox JD, Wagman DD, Medvedev VA. *Codata Key Values for Thermodynamics*. New York: Hemisphere Publishing Corp, 1984
14 张信连, 杨维东, 刘洁生, 申治国. 稀土元素生物效应中的 Hormesis 现象. 生物技术, 2004, 14: 82–84

Synthesis, thermochemical and thermokinetic studies on the mononuclear copper Valen Schiff base complex

LI ChuanHua[1,2], SONG XiangZhi[1*], JIANG JianHong[2], YANG Ping[2], YAO FeiHong[2], LI Xu[2], XIAO ShengXiong[2], XIE JinQi[2], PENG MengNa[2], PAN Lan[2], WU XiBin[2], PENG Xiu[2], TANG ChunGuang[2], ZHANG PingHua[2], JIANG Chao[2], LIU WenQi[2], LI QiangGuo[2*]

1 School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China
2 Department of Chemistry and Life Science, Xiangnan University, Chenzhou 423043, China
*Corresponding authors (email: xzsong@csu.edu.cn; liqiangguo@163.com)

Abstract: A mononuclear salen-type complex [Cu(*vanen*)(H_2O)] was synthesized from the ligand [H_2*vanen* = *N*,*N*′-ethylene-bis(3-methoxysalicylideneimine)] and $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$. Based on Hess' law, a reasonable thermochemical cycle was designed. According to the cycle, the standard molar enthalpies of dissolution of samples in the calorimetric solvent of DMF (*N*,*N*-dimethylformamide) were determined, respectively. The standard molar enthalpy change of the coordination reaction ($\Delta_r H_m^\theta$) was calculated to be –(16.61 ± 0.54) kJ/mol. Combined with some relevant literature data, the standard molar enthalpy of formation ($\Delta_f H_m^\theta$) of the complex was obtained to be –(756.5 ± 2.4) kJ/mol. At the temperature of 32 °C, the metabolic thermogenetic curves of *S. pombe* under the influence of the complex with different concentration were determined by using a TAM air isothermal calorimeter. The relationships of the concentration of the complex with the microbial growth rate constant (*k*) of *S. pombe*, inhibition ratio (*I*), the half inhibition concentration (IC_{50}), the maximum heat output power (P_{max}) and the time it took (t_{max}) were analyzed. The results indicated that the complex possessed the Hormesis effect, which promoted the growth of *S. pombe* at lower concentration, but inhibited the growth at higher concentration.

Keywords: Valen Schiff base, copper complex, thermokinetic parameters, standard molar enthalpy of formation, microcalorimetry, Hormesis effect