

过氧钒配合物的合成、结构及模拟过氧化酶催化溴化动力学

陈晨^b 张瑞^b 王璇^b 曹运珠^b 白凤英^{a*}张晓溪^b 李光华^c 施展^c 邢永恒^b(辽宁师范大学^a生命科学学院;^b化学化工学院 大连 116029;^c吉林大学化学学院无机合成与制备化学国家重点实验室 长春 130012)

摘要 根据模拟钒卤代过氧化物酶(V-HPOs)活性中心的配位环境,设计并合成了2种新型过氧钒配合物: $\text{Na}[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**1**)和 $\text{K}_3\text{H}[(\text{VO})_2(\text{O}_2)_4(\mu_2\text{-O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**),通过元素分析、红外光谱和紫外光谱对其进行了表征,并通过X射线单晶衍射方法确定了其结构。配合物**1**晶体属于三斜晶系,空间群:P-1, $a = 0.7213(2) \text{ nm}$, $b = 1.1269(4) \text{ nm}$, $c = 1.3728(4) \text{ nm}$, $\alpha = 68.349(4)^\circ$, $\beta = 89.178(4)^\circ$, $\gamma = 88.050(4)^\circ$, $V = 1.0365(6) \text{ nm}^3$ 。配合物**2**的晶体属于单斜晶系,空间群: $\text{P}2_1/c$, $a = 0.67047(12) \text{ nm}$, $b = 0.99503(18) \text{ nm}$, $c = 1.5817(3) \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 93.739(2)^\circ$, $V = 1.0530(3) \text{ nm}^3$ 。配合物**1**和**2**分别是五角双锥和八面体配位构型。通过催化溴化反应活性研究发现,2种配合物均可作为潜在的钒卤代过氧化物酶模拟物。

关键词 钒卤代过氧化物酶,钒过氧配合物,晶体结构,催化活性

中图分类号:O614

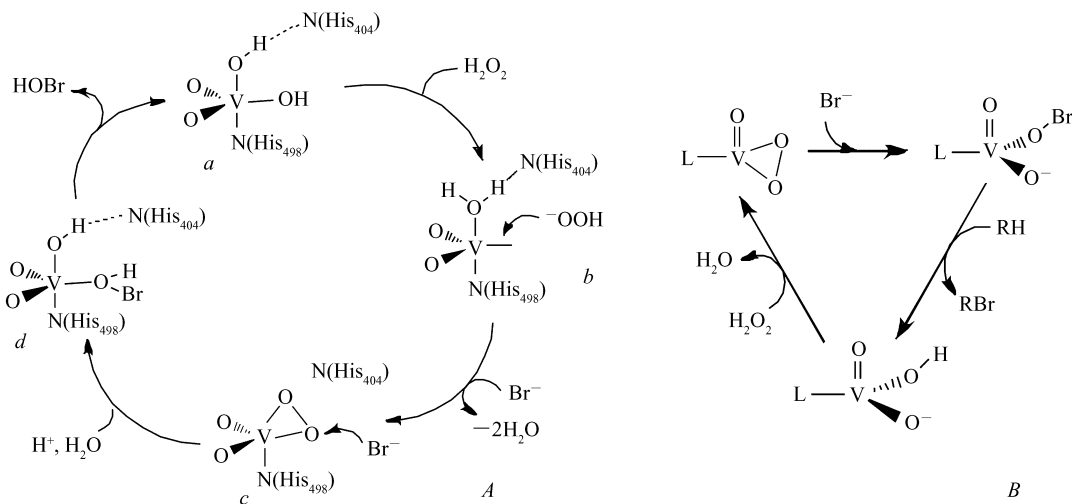
文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)12-1453-10

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20546

具有生物活性的钒在生物领域的应用一直吸引着科学家们的极大关注^[1-5]。钒是褐藻(*Ascophyllum nodosum*)中分泌的溴化过氧化物酶(V-BrPOs)的必需元素。V-BrPOs的活性中心由钒(V)与邻近的His咪唑基上的N以共价键的形式结合,以氢键形式结合钒周围的水分子,呈三角双锥构型^[6-9]。在 H_2O_2 存在的条件下, Br^- 可被V-BrPOs氧化成 Br^+ ,当存在适当的底物时,被氧化的 Br^+ 可与底物反应,使其卤化^[10-12]。

由于天然酶易变性、不稳定,化学工作者一直在致力于寻找性质稳定的模拟天然酶结构与功能的拟酶配合物^[13-16]。近20年的研究,大多已合成出的拟酶配合物的配位点为N、O和S原子,这是循环过程中最初端的配合物结构模型(Scheme 1A-a)。钒溴代过氧化物酶在催化氧化过程中的作用机理经过大



Scheme 1 The catalytic cycle proposed of V-BrPO on brominated oxidation reaction

2012-11-23 收稿,2013-04-12 修回

国家自然科学基金资助项目(21071071),无机合成与制备化学国家重点实验室(吉林大学)开放课题基金(2013-05)

通讯联系人:白凤英,副教授;Tel:0411-82156987;Fax:0411-82159362;E-mail:baifengying2000@163.com;研究方向:生物无机

量研究证实^[17],在其过程中,钒溴代过氧化物酶的活性中心会形成一种过氧结构的中间态(Scheme 1A-c),在整个催化循环中起到关键的作用。基于这点,设想如果合成出具有这种过氧结构的拟酶配合物,是否会对缩短催化时间或是提高催化效率有帮助,对进一步研究催化机制均会有一定的参考价值。过氧钒衍生物氧化溴离子的过程如 Scheme 1B 所示^[18]。

本文设计合成出了2种新型的过氧钒配合物 $\text{Na}[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (其中, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ 为 2,2'-联吡啶)和 $\text{K}_3\text{H}[(\text{VO})_2(\text{O}_2)_4(\mu_2\text{-O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**),选用苯酚红作为底物,对其进行了溴化催化活性实验,结果表明,它们可以作为具有潜在催化活性的钒卤代过氧化物酶模拟物。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

JASCO FT/IR-480 型傅里叶变换红外光谱仪(JASCO 日本分光公司), $200 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, KBr 压片;配合物中 C、H、N 元素采用 PE 240C 型元素分析仪(美国 PE 公司);Na、K、V 元素采用 ICP-prodigy XP 型全谱直读等离子发射光谱仪(美国利曼徕伯斯公司);Bruker AXS SMART APEX II CCD 型 X 射线单晶衍射仪(德国 Bruker 公司);紫外可见光谱用 PE Lambda 35 型光谱仪(美国 PE 公司)和 721 分光光度计(上海第三分析仪器厂)测定。 $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (上海试剂三厂),化学纯;2,2'-联吡啶(泰州迈博化工有限公司),化学纯; V_2O_5 (沈阳市兴顺化学试剂),分析纯;氢氧化钾(沈阳新兴试剂厂),分析纯;甲醇(天津市化学试剂三厂),分析纯;苯酚红(天津市化学试剂一厂),分析纯;溴化钾(自贡制药厂),分析纯;过氧化氢(辽宁永强医药器械化玻有限公司试剂一厂),分析纯;磷酸氢二钠(汕头市金砂化工厂),分析纯;磷酸二氢钠(沈阳市试剂三厂),分析纯。

1.2 配合物的合成

配合物 **1** 的合成:在冰水浴中,向 10 mL 50% 甲醇中加入 $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol, 0.2 g) 和 2,2'-联吡啶(0.5 mmol, 0.08 g) 并搅拌 1~2 h,再向其中缓慢滴加 2 mL 30% 双氧水。过滤后,滤液在 0℃ 条件下放置 4 d 得到黄色针状晶体。所得化合物晶体质量约 0.16 g,产率:70.45% (以钒为基准)。配合物的分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{NaV}$,元素分析测定值(理论值)/%:V 11.22(11.21),Na 5.04(5.06),C 26.46(26.44),H 5.28(5.33),N 6.16(6.17)。

配合物 **2** 的合成:将反应物 V_2O_5 (0.5 mmol, 0.09 g) 与 KOH (1.5 mmol, 0.084 g) 混合后,再加入 10 mL 水加热至 50℃ 搅拌反应 1 h 后为无色溶液,然后在冰水浴中将反应液温度降为 0℃ 左右,再向其中缓慢滴加 2 mL 30% 双氧水。过滤后,滤液在 0℃ 条件下放置 7 d 析出黄色块状晶体。所得化合物晶体质量约为 0.12 g,产率:57.94% (以钒为基准)。配合物的分子式为 $\text{H}_3\text{O}_{12}\text{K}_3\text{V}_2$,元素分析测定值(理论值)/%:V 24.59(24.60),K 28.30(28.32),H 0.74(0.73)。

1.3 配合物的晶体结构分析

选择晶体大小为 0.47 mm × 0.19 mm × 0.18 mm 配合物 **1** 和大小为 0.31 mm × 0.11 mm × 0.07 mm 配合物 **2** 的单晶,分别在 Bruker Smart APEX II CCD 仪器上,MoK α 光源($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$),室温下收集衍射数据。对于配合物 **1**,共收集到 5112 个衍射点,其中独立衍射点 3600 个,强点 3112 个($I > 2\sigma(I)$)用于结构解析;对于配合物 **2**,共收集到 5928 个衍射点,其中独立衍射点 2412 个,强点 1784 个($I > 2\sigma(I)$)用于结构解析,衍射强度数据经 L_p 因子校正。晶体结构由直接法和差值 Fourier 合成法解出,对所有非氢原子坐标和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正。氢原子坐标由理论加氢程序确定。所有计算均用 SHELX-97 程序^[19-20]在 Pentium(Ⅲ) PC 计算机上进行。有机骨架上的氢通过理论加氢完成,游离水上的氢原子通过差傅里叶图中找到。配合物 **1** 和 **2** 的晶体学参数列于表 1,分子结构及分子间弱的相互作用在 SHELX-97 程序和 Diamond 3.2 程序中给出。

1.4 催化活性

选用苯酚红为底物,它能在过氧化氢存在下结合溴离子形成溴酚蓝,通过测定生成物的吸光度变化可以分析配合物的催化活性。主要进行以下 2 个实验:1)在恒温条件下,将反应物溶于水溶液中,用磷酸缓冲液保持 pH = 5.8,根据苯酚红特征吸收波长 443 nm 及溴酚蓝特征吸收波长 592 nm 处吸光度的

变化来监控反应过程,实验条件为磷酸缓冲液 (pH = 5.8), KBr (0.4 mol/L), H₂O₂ (1 mmol/L), 苯酚红 (0.01 mmol/L); 2) 通过测定不同浓度钒配合物催化下, 溴酚蓝吸光度随时间的变化关系计算反应速率, 再通过反应速率与配合物浓度的关系, 求得反应级数和催化溴化动力学速率常数, 实验条件为磷酸缓冲液 pH = 5.8, KBr 0.4 mol/L, H₂O₂ 1 mmol/L, 苯酚红 0.02 mmol/L。配合物 **2** 的溴化催化活性研究方法与配合物 **1** 相同。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学及结构精修数据
Table 1 Crystallographic data and structure refinement for complexes **1** and **2**

Complex	1	2
Formula	C ₁₀ H ₂₄ N ₂ O ₁₃ NaV	H ₃ O ₁₂ K ₃ V ₂
<i>M</i> /(g·mol ⁻¹)	454.24	414.20
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	P-1	P2 ₁ /c
<i>a</i> /nm	0.721 3(2)	0.670 47(12)
<i>b</i> /nm	1.126 9(4)	0.995 03(18)
<i>c</i> /nm	1.372 8(4)	1.581 7(3)
α/(°)	68.349(4)	90.00
β/(°)	89.178(4)	93.739(2)
γ/(°)	88.050(4)	90.00
<i>V</i> /nm ³	1.036 5(6)	1.053 0(3)
<i>Z</i>	2	4
<i>D</i> _{calc}	1.456	2.613
Crystal size/mm	0.47 × 0.19 × 0.18	0.31 × 0.11 × 0.07
<i>F</i> (000)	472	808
μ(MoKα)/cm ⁻¹	0.561	0.302
θ/(°)	2.01 to 25.00	2.42 to 27.59
Reflections collected	5 112	5 928
Independent reflections(<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	3 600(3 112)	2 412(1 784)
Parameters	316	161
Goodness-of-fit	1.026	1.025
<i>R</i> ^{<i>a</i>}	0.061 8(0.067 9) ^{<i>b</i>}	0.037 3(0.059 9) ^{<i>b</i>}
<i>wR</i> ₂ ^{<i>a</i>}	0.160 1(0.167 2) ^{<i>b</i>}	0.075 6(0.087 3) ^{<i>b</i>}

a. $R = \sum \|F_o| - |F_c|\| / \sum |F_o|$, $wR_2 = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $[F_o > 4\sigma(F_o)]$; *b.* based on all data.

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成及性质

配合物 **1** 和 **2** 均是在冰水浴中合成的,使用正五价钒源(Na₃VO₄·12H₂O 和 V₂O₅);由于双氧水的加入,配合物 **1** 和 **2** 均是钒的过氧化配合物;2 种配合物晶体均是在 0 ℃ 条件下得到的;配合物 **1** 和 **2** 在干燥空气中比较稳定,较易溶于水,能溶于甲醇,不溶于醚类。

2.2 配合物的红外光谱

在 3463 和 3411 cm⁻¹波数处的吸收峰归属为游离水的 O—H 的振动峰。配合物 **1** 中 2,2-联吡啶配体的 ν(C=N) 特征峰出现在波数为 1641 cm⁻¹处,在波数为 1156 cm⁻¹的吸收峰归属为 C—N 的伸缩振动峰。配合物 **1** 和 **2** 的 V=O 的伸缩振动吸收峰分别出现在 926 和 970 cm⁻¹处^[21],双过氧基 O—O 的伸缩振动吸收峰出现在 886 ~ 859 cm⁻¹范围内,过氧基氧与金属配位的 V—O 的振动峰出现在 644 ~ 585 cm⁻¹;413 cm⁻¹波数范围内则归属为配合物 **1** 中 V—N 的伸缩振动峰(表 2)。

表 2 配合物 **1** ~ **2** 的红外特征峰 (cm⁻¹)
Table 2 Characteristic IR bands (cm⁻¹) for complexes **1** and **2**

Complex	ν(O—H)	ν(C=N)	ν(V=O)	ν(C—N)	ν(O—O)	ν(V—O)	ν(V—N)
1	3 463	1 641	926	1 156	874, 859	621, 585	413
2	3 411	—	970	—	886, 866	644, 611	—

2.3 配合物的紫外光谱

配合物 **1** 和 **2** 的紫外吸收光谱均是在固体状态下测定的:过氧根或吡啶的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁吸收峰的波长范围在 256 ~ 260 nm 内,而电子由配体到金属 d 轨道的荷迁移(LMCT)的强吸收峰出现在 398 ~ 418 nm 内。由于配合物 **1** 和 **2** 没有 d 电子,所以没有出现中心金属钒的 $d-d$ 电子跃迁吸收峰,这与它们的晶体结构相吻合。配合物 **1** 的 LMCT 吸收峰比配合物 **2** 稍红移是因为配合物 **1** 中 2,2'-联吡啶的配位使配体的共轭性增大,从而使跃迁能量降低所致。

2.4 配合物的结构描述

配合物 **1** 分子是由阳离子 Na^+ 和配阴离子 $[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]^-$ 构成的化合物。配阴离子 $[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]^-$ 结构如图 1 所示,主要键长、键角列于表 3。从图 1 可以看出,中心钒原子与 2 个过氧根上的 O 原子(O2,O3,O4,O5)、端氧原子(O1)及 2,2-联吡啶中的 2 个氮原子(N1,N2)配位。以中心钒原子、端氧原子(O1)及 2,2-联吡啶中的 2 个氮原子(N1,N2)为轴形成 VN_2O_5 五角双锥配位构型。其中,O2、O3、O4 和 O5 4 个氧原子及 N2 位于赤道平面,分别偏离赤道平面距离为 0.00162、-0.00305、-0.00362、0.00244 和 0.00262 nm,中心 V 原子偏离赤道平面 0.03228 nm,而 O1 和 N1 分别位于配位平面两侧的 0.19280 和 -0.19501 nm 处。配合物 **1** 的中心 V 原子与赤道平面的 5 个原子所形成的 V—O2、V—O3、V—O4、V—O5 和 V—N2 键长分别为 0.1880(2)、0.1916(2)、0.1918(2)、0.1882(2)和 0.2150(2) nm,表明这 5 个键均为单键;而轴向 V—O1 的键长为 0.1612(2) nm,表明此键

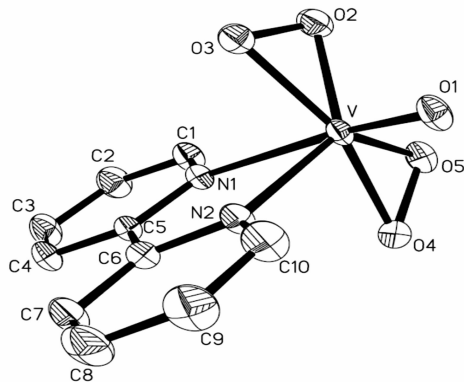


图 1 $[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]^-$ 的结构

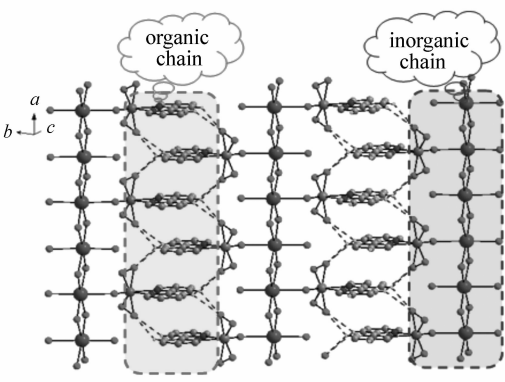


图 2 配合物 **1** 的氢键连接方式

Fig. 1 Structure of $[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)]^-$ (all H atoms are omitted for clarity)

Fig. 2 Connectivity of hydrogen bonding for complex **1**

具有双键特征,N1 原子由于受端氧的反位作用影响,使 V—N1 的键长明显大于 V—N2 键长,具体为 0.2306(2) nm。配位平面上的 5 个键角 O2—V—O3、O2—V—O5、O3—V—N2、O4—V—N2 和 O4—V—O5 分别为 45.11(9)°、89.63(10)°、87.06(10)°、87.36(9)°和 45.05(9)°,轴向 O1—V—N1 键角为 164.91(10)°,可见,配合物 **1** 中,钒原子处于畸变的五角双锥配位环境中。配合物 **1** 中还存在大量的分子内及分子间的氢键(表 4)。配合物 **1** 中还存在 8 个游离水分子,其中 3 个游离水中的 O 原子和端氧原子(O1)与钠离子配位,每个钠离子又与相邻钠离子共用 2 个游离水从而形成六配位的八面体构型,并通过桥氧连接形成无限延伸的无机链。配合物 **1** 中的阴离子通过离子间 C—H \cdots O 型氢键连接,在 a 方

表 3 配合物 **1** 的主要键长(nm)和键角(°)

Table 3 Selected bond lengths(nm) and angles(°) for complex **1**

V—O1	0.161 2(2)	V—N2	0.2150(2)	O3—V—O4	158.41(10)
V—O2	0.188 0(2)	O2—V—O3	45.11(9)	O2—V—N2	131.30(10)
V—O3	0.191 6(2)	O5—V—O3	132.85(9)	O5—V—N2	131.63(10)
V—O4	0.191 8(2)	O2—V—O4	132.61(10)	O3—V—N2	87.06(10)
V—O5	0.188 2(2)	O5—V—O4	45.05(9)	O4—V—N2	87.36(9)
V—N1	0.230 6(2)	O2—V—O5	89.63(10)	O1—V—N1	164.91(10)

向形成无限延伸的有机链。无机链与有机链通过钒原子相连接并在 *ac* 平面内形成二维层状结构(图 2)。配合物 **1** 中的各游离水并非独立存在,而是通过氢键相互作用形成水簇(图 3),*ac* 平面内形成的二维层状结构与水簇通过氢键作用进一步形成三维结构。

表 4 配合物 **1** 的氢键*
Table 4 Hydrogen bonds of complex **1***

D—H⋯A	<i>d</i> (D—H)/nm	<i>d</i> (H⋯A)/nm	<i>d</i> (D⋯A)/nm	∠D—H⋯A/(°)
O6—H6A⋯O5 ^a	0.085 97	0.199 01	0.279 98	156.56
O6—H6B⋯O12 ^g	0.084 89	0.201 11	0.285 94	177.62
O7—H7B⋯O3 ^b	0.085 06	0.188 92	0.273 59	173.30
O7—H7C⋯O4 ^a	0.084 41	0.193 39	0.276 23	166.74
O8—H8B⋯O2	0.086 12	0.194 88	0.280 36	171.61
O8—H8C⋯O11 ^b	0.084 07	0.202 15	0.286 21	179.21
O9—H9B⋯O2 ^l	0.084 03	0.191 23	0.274 64	171.67
O9—H9C⋯O10	0.084 99	0.204 53	0.276 94	142.65
O10—H10B⋯O5 ⁿ	0.084 98	0.188 09	0.272 74	173.84
O10—H10C⋯O10 ^o	0.084 10	0.214 44	0.284 43	140.52
O11—H11A⋯O12 ^g	0.083 51	0.198 81	0.281 50	170.48
O11—H11B⋯O9	0.082 21	0.201 30	0.280 38	161.21
O12⋯H12A⋯O10	0.084 34	0.196 92	0.279 88	167.58
O12—H12B⋯O13	0.083 88	0.194 30	0.276 93	168.19
O13—H13A⋯O7 ^d	0.081 25	0.196 84	0.277 14	169.57
O13—H13B⋯O11	0.074 51	0.212 05	0.285 20	167.29
C3—H3A⋯O13 ^d	0.093 00	0.259 94	0.352 45	173.15
C4—H4A⋯O3 ^d	0.093 00	0.250 80	0.325 57	137.60
C4—H4A⋯O4 ^f	0.093 00	0.247 55	0.319 76	134.58
C10⋯H10A⋯O1	0.095 06	0.237 71	0.294 36	117.85

* Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: *a* = 2 - *x*, 1 - *y*, - *z*; *b* = 1 - *x*, 1 - *y*, - *z*; *d* = 1 - *x*, - *y*, 1 - *z*; *f* = 2 - *x*, - *y*, 1 - *z*; *g* = 1 + *x*, *y*, *z*; *l* = *x*, 1 + *y*, *z*; *n* = - 1 + *x*, 1 + *y*, *z*; *o* = - *x*, 2 - *y*, - *z*.

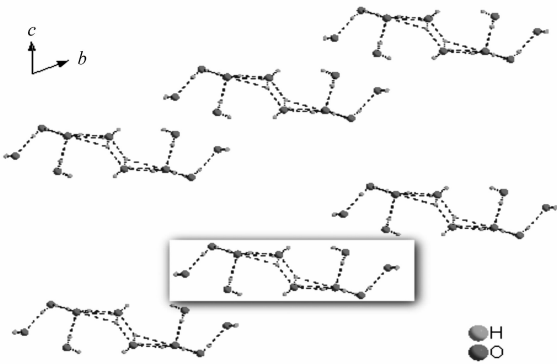


图 3 配合物 **1** 由氢键连接的水簇
Fig. 3 Water cluster connected by hydrogen bonding in complex **1**

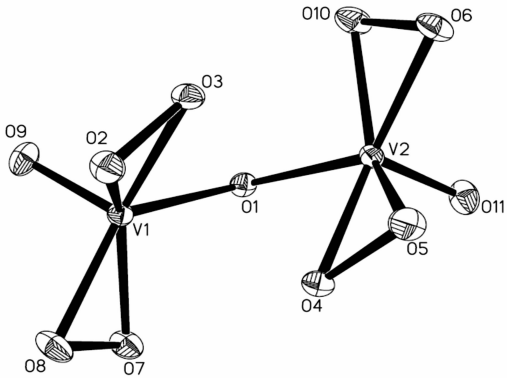


图 4 $[(VO)_2(\mu_2-OH)(O_2)_4]^{3-}$ 的结构
Fig. 4 Structure of $[(VO)_2(\mu_2-OH)(O_2)_4]^{3-}$ (all H atoms are omitted for clarity)

配合物 **2** 分子结构是由 3 个阳离子 K^+ 和配阴离子 $[(VO)_2(\mu_2-OH)(O_2)_4]^{3-}$ 构成的离子对化合物。配阴离子 $[(VO)_2(\mu_2-OH)(O_2)_4]^{3-}$ 结构如图 4 所示,主要键长、键角列于表 5。从图 4 可以看出,每个中心钒原子与 2 个过氧根上的 O 原子、端氧原子及桥氧原子配位,形成双核配合物。从表 5 可以看出,中心钒原子虽然与 6 个氧原子配位,但其并非形成 VO_6 八面体配位构型,而是形成以端氧原子和中心钒原子为轴,其它 5 个氧原子位于赤道平面的五角锥构型,2 个五角锥以桥氧为公共顶点相连接。在 V1 配位环境中,V1 原子偏离赤道平面 0.04467 nm,5 个氧原子(O1,O2,O3,O7,O8)分别偏离赤道平面

表 5 配合物 2 的主要键长 (nm) 和键角 (°)
Table 5 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complex 2

V1—O1	0.200 6(3)	V2—O5	0.187 4(3)	O8—V1—O1	129.94(12)
V1—O2	0.187 6(3)	V2—O6	0.186 9(3)	O5—V2—O10	130.47(12)
V1—O3	0.191 5(3)	V2—O10	0.188 4(3)	O6—V2—O1	131.37(12)
V1—O7	0.190 6(3)	V2—O11	0.160 9(3)	O5—V2—O1	124.92(12)
V1—O8	0.187 4(3)	O7—V1—O3	151.76(12)	O6—V2—O4	131.60(12)
V1—O9	0.160 0(3)	O2—V1—O1	125.05(11)	O10—V2—O4	150.74(12)
V2—O1	0.200 4(3)	O2—V1—O7	129.62(12)	O8—V1—O3	132.49(12)
V2—O4	0.190 7(3)				

距离为 0.00075、-0.00479、0.00287、-0.00459 和 0.00576 nm,而 O9 位于赤道平面 0.20454 nm 处;在 V2 配位环境中,V2 原子偏离赤道平面 0.04360 nm,5 个氧原子 (O1,O4,O5,O6,O10) 分别偏离赤道平面距离为 0.00265、-0.00149、-0.00057、0.00414 和 -0.00473 nm,而 O11 位于赤道平面 0.20480 nm 处。2 个赤道平面夹角为 56.71°。由于配合物 2 中含有游离水所以形成了沿 *a* 方向无限延伸的氢键链如图 5 所示,具体键长、键角列于表 6。配合物 2 中含有 3 个钾离子,分别与钒氧簇中的氧配位。每个钾离子所形成配位构型均不相同,其中,K₁⁺ 处于六配位的畸变八面体构型中,K₂⁺ 和 K₃⁺ 分别处于三配位的三角锥型和三配位的平面三角形构型中。

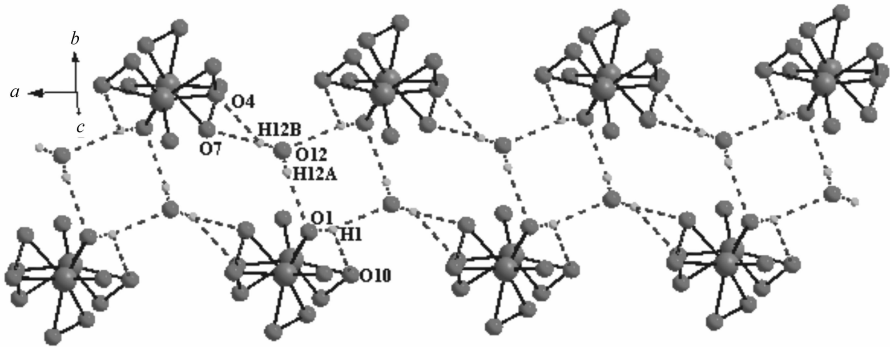


图 5 配合物 2 的氢键连接
Fig. 5 Connectivity of hydrogen bonding for complex 2

配合物 1 和 2 在晶体结构中均存在[VO(O₂)]部分,不同的是配合物 1 中与[VO(O₂)]部分相连接的是 2,2'-联吡啶配体,而配合物 2 中[VO(O₂)]部分则是通过氧桥连接形成中心对称的双核的晶体结构。配合物 1 和 2 中的V=O双键键长分别为 0.1600(3)和 0.1612(2) nm,这是由于配合物 2 中V=O双键的反位存在着共轭配体 2,2'-联吡啶,使得V=O 双键周围的电子云密度降低,导致配合物 2 中的V=O双键键长较配合物 1 中的略长。

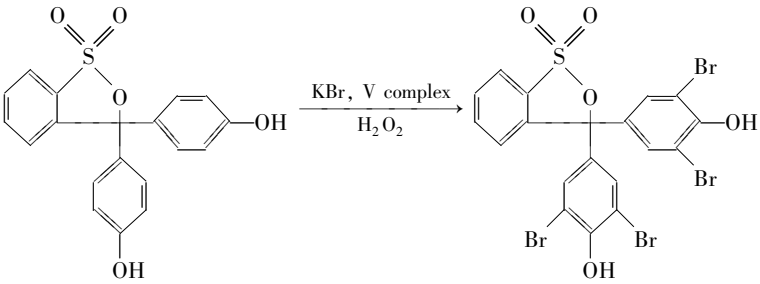
表 6 配合物 2 的氢键
Table 6 Hydrogen bonds of complex 2

D—H⋯A	<i>d</i> (D—H)/nm	<i>d</i> (H⋯A)/nm	<i>d</i> (D⋯A)/nm	∠D—H⋯A/(°)
O1—H1⋯O12 ^a	0.073 12	0.194 6	0.265 39	163.01
O12—H12A⋯O1 ^b	0.070 99	0.199 63	0.270 11	172.01
O12—H12B⋯O4 ^c	0.077 88	0.251 76	0.292 99	114.71
O12—H12B⋯O7 ^c	0.077 88	0.198 95	0.275 73	168.63

* Symmetry transformation used to generate equivalent atoms;*a* = 1 - *x*, -1/2 + *y*, 1/2 - *z*; *b* = *x*, 3/2 - *y*, -1/2 + *z*; *c* = -*x*, 1/2 + *y*, 1/2 - *z*.

2.5 钒氧配合物的催化溴化反应动力学

选用苯酚红为底物,它能在过氧化氢存在下结合溴离子形成溴酚蓝,反应过程如下:



将一定量的配合物 **1** 加入到含有溴离子的苯酚红溶液中,加入磷酸缓冲液使反应液保持 pH = 5.8,待反应液在常温下反应 30 min 后,每隔 10 min 测定一次吸光度。从紫外光谱可观察到在 592 nm 处产物溴酚蓝的吸收峰逐渐增强,而在 443 nm 处反应物苯酚红的吸收峰逐渐减小,表明催化反应已经发生(图 6)^[22]。配合物 **2** 代替配合物 **1** 也得到相同变化的曲线图,说明配合物 **2** 同样具有催化性质。

苯酚红(R-H)的溴化反应方程式可以表示为:
 $\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{R} - \text{H} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{RBr} + 2\text{H}_2\text{O}$ ^[23-24]。当有钒配合物存在时,将提高过氧化氢的活性,从而起到催化作用。不同钒配合物受配位环境、价态及空间构象等因素影响,在活化过氧键时体现出不同的催化活性。由于整个溴化反应非常复杂,导致研究不同钒配合物对催化反应的影响难度增大,但是当固定苯酚红、溴离子、过氧化氢及氢离子浓度时,苯酚红溴化反应的反应速率只受钒配合物的浓度影响,其反应速率表达式可以简化为: $\text{dc}_{\text{RBr}}/\text{dt} = kc_v^x b$ (式中, c 代表浓度, v 代表钒配合物, x 表示钒配合物的反应级数, k 为反应速率常数, b 值的大小由苯酚红、溴离子、过氧化氢及氢离子浓度共同决定)^[17,25],将该式取对数得: $\lg(\text{dc}_{\text{RBr}}/\text{dt}) = \lg k + x\lg c_v + \lg b$,因此,反应速率只是钒配合物浓度的函数。配制系列不同浓度的钒配合物溶液(由于钒配合物在纯水中溶解度不佳,故采用混合溶剂 DMF- H_2O 进行配制,DMF 用量一般在 2 ~ 3 mL),以 $\lg(\text{dc}_{\text{RBr}}/\text{dt})$ 对配合物浓度的对数作图,所得直线的斜率

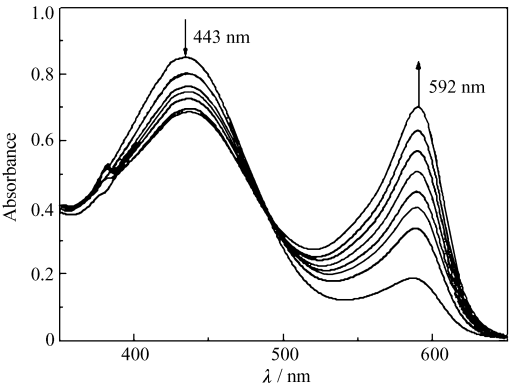


图 6 配合物 **1** 对苯酚红的催化溴化作用
Fig.6 Oxidative bromination of phenol red catalyzed by complex **1**
The spectra were recorded with a 10 min interval
The reaction mixture contained phosphate buffer (pH = 5.8), KBr(0.4 mol/L), phenol red(0.01 mmol/L) and complex **1** (0.2 μmol/L)

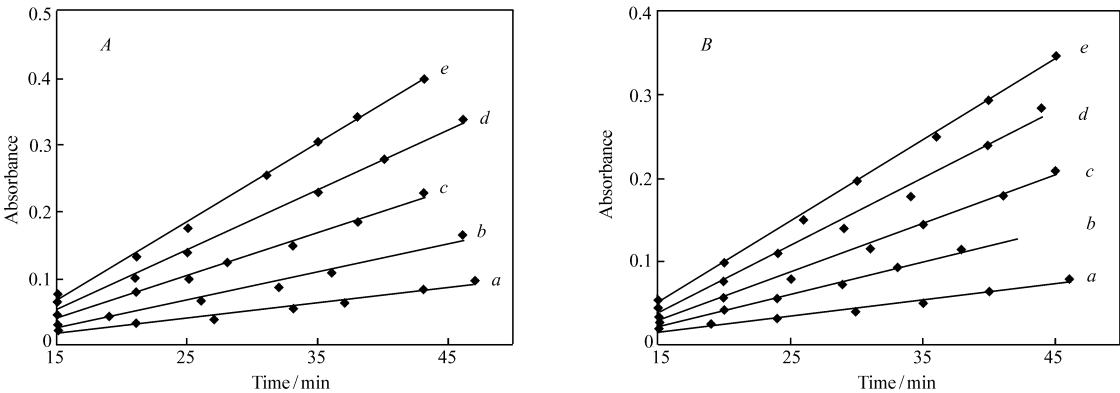


图 7 配合物 **1**(A) 和 **2**(B) 不同浓度催化时吸光度与时间的关系

Fig.7 Absorbance dependence on time for reactions catalyzed by complexes **1**(A) and **2**(B) with different concentrations
Conditions: pH = 5.8, $c(\text{KBr}) = 0.4 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ mmol/L}$, $c(\text{phenol red}) = 0.02 \text{ mmol/L}$; $c(\text{complex } 1)/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$:
a. 1.76×10^{-2} ; b. 3.52×10^{-2} ; c. 5.29×10^{-2} ; d. 7.05×10^{-2} ; e. 8.81×10^{-2} . $c(\text{complex } 2)/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 1.93×10^{-2} ;
b. 3.86×10^{-2} ; c. 5.80×10^{-2} ; d. 7.73×10^{-2} ; e. 9.66×10^{-2}

即钒配合物的反应级数。根据比尔定律: $A = \varepsilon dc$ (式中, ε 为吸光系数, d 为样品池光径长度),以吸光度 A 对时间 t 作图,其斜率应为 $\varepsilon d(\text{dc}_{\text{RBr}}/\text{dt})$,测得 592 nm 处溴酚蓝的 ε 为 14500 L/(mol·cm) (pH = 5.8), d 为 1 cm,计算得出反应速率。用 Origin 7.0 程序,根据配合物 **1** 的吸光度(A)与时间(t)的变化关系,利用线性回归函数计算直线的斜率,得出配合物 **1** 在此浓度下的反应速率 $\text{dc}_{\text{RBr}}/\text{dt}$ 。对每一种浓度的配合物 **1**,测定吸光度与时间的变化关系,得到一条直线,则直线斜率为此反应的反应速率($\text{d}A/\text{d}t$)。通过改变配合物 **1** 的浓度,得到了一系列直线(图 7)。以 $\lg(\text{d}A/\text{d}t)$ 对配合物 **1** 的浓度的对数($\lg c_v$)作图(图 8),所得直线的斜率即为配合物 **1** 在此反应中的反应级数,而截距 $b = \lg k + y\lg c_2 + z\lg c_3$,根据文献 y 和 z 均等于 1^[7,26], c_2 和 c_3 分别等于 0.4×10^{-5} 和 1×10^{-5} mol/L。经上述方法计算得出,配合物 **1** 的直线截距 2.2026,求得反应速率常数 $k = 1.5754 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 。用同样方法对配合物 **2** 也进行了动力学研究,动力学数据如表 7 所示。

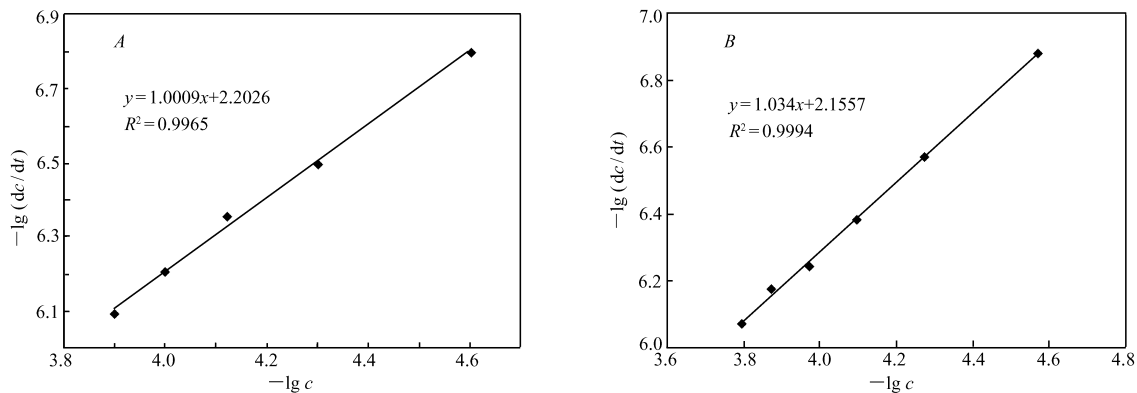


图 8 配合物 **1**(A)和 **2**(B)催化时 $\lg(\text{dc}_{\text{RBr}}/\text{dt})$ 与 $\lg c_v$ 的关系

Fig. 8 $\lg(\text{dc}_{\text{RBr}}/\text{dt})$ dependence on $\lg c_v$ for reactions catalyzed by complexes **1**(A) and **2**(B)

表 7 配合物 **1** 和 **2** 的动力学研究数据

Table 7 Kinetic data for complexes **1** and **2** in DMF-H₂O at (30 ± 0.5) °C*

Complex	x	b	k/s^{-1}
1	1.000 9	2.202 6	$1.575\ 4 \times 10^3$
2	1.034	2.155 7	$1.755\ 1 \times 10^3$

* Conditions used: c (phosphate buffer) = 50 mmol/L, pH = 5.8; c (KBr) = 0.4 mol/L; c (phenol red) = 1×10^{-4} mol/L; “ x ” is the reaction order of the oxovanadium complex; “ b ” is the intercept of the line; “ k ” is the reaction rate constant for the oxovanadium complexes.

通过配合物 **1** 和 **2** 的催化溴化反应的动力学数据可以看出,钒配合物在溴化反应中的 x 接近于 1,可认定为反应级数为 1,属一级反应;配合物 **1** 和 **2** 的反应速率很接近。1) 它们的晶体结构中均存在 $[\text{VO}(\text{O}_2)_2\text{L}]$ 部分,这与钒过氧化物酶在 H_2O_2 条件下产生的中间态 $[\text{VO}(\text{O}_2)_2\text{L}]$ 的结构极为相似^[27]; 2) 配合物 **2** 在结构中存在多个过氧键,且为双核结构,可能存在两个催化中心;3) 配合物 **1** 中存在共轭较大的 2,2'-联吡啶配体,可能会导致在催化过程中催化剂反应活性降低;4) 分子间的弱作用力也是可能影响催化活性高低的诱因之一^[28],配合物 **1** 中存在着大量丰富的氢键,使其形成了三维网络超分子结构,而配合物 **2** 则是通过氢键形成一维链状结构,这些均可能是导致配合物 **2** 的反应速率略大于配合物 **1** 的原因。

3 结 论

用以五价钒源为反应物,向其滴加 H_2O_2 的方法合成了 2 种新型的过氧钒配合物。以苯酚红为有机底物对过氧钒配合物进行仿生催化溴化活性研究,动力学数据分析表明,合成的类酶活性的过氧钒配合物具有很大的催化活性。为进一步研究催化溴化反应机制提供了有价值的信息。

参 考 文 献

[1] Lodyga-Chruscinska E, Micera G, Garribba E. Complex Formation in Aqueous Solution and in the Solid State of the Potent

- Insulin-Enhancing $V^{IV}O^{2+}$ Compounds Formed by Picolinate and Quinolate Derivatives[J]. *Inorg Chem*,2011,**50**(3): 883-899.
- [2] Wikete C, Wu P, Zampella G, *et al.* Glycine- and Sarcosine-Based Models of Vanadate-Dependent Haloperoxidases in Sulfoxxygenation Reactions[J]. *Inorg Chem*,2007,**46**(1):196-207.
- [3] Plass W. Chiral and Supramolecular Model Complexes for Vanadium Haloperoxidases:Host-Guest Systems and Hydrogen Bonding Relays for Vanadate Species[J]. *Coord Chem Rev*,2011,**255**(19/20):2378-2387.
- [4] Plass W. Supramolecular Interactions of Vanadate Species:Vanadium(V) Complexes with *N*-Salicylidenehydrazides as Versatile Models[J]. *Coord Chem Rev*,2003,**237**(1/2):205-212.
- [5] Marchetti F, Pettinari C, Nicola C D, *et al.* Synthesis and Characterization of Novel Oxovanadium(IV) Complexes with 4-Acyl-pyrazolone Donor Ligands:Evaluation of Their Catalytic Activity for the Oxidation of Styrene Derivatives[J]. *Appl Catal*,2010,**378**(2):211-220.
- [6] Rehder D. The Coordination Chemistry of Vanadium as Related to Its Biological Functions[J]. *Coord Chem Rev*,1999,**182**(1):297-322.
- [7] Pohlmann A, Nica S, Luong T K K, *et al.* Dioxovanadium(V) Complexes with Side Chain Substituted *N*-Salicylidenehydrazides Modelling Supramolecular Interactions in Vanadium Haloperoxidases[J]. *Inorg Chem Commun*,2005,**8**:289-292.
- [8] Messerschmidt A, Prsde L, Wever R. Implications for the Catalytic Mechanism of the Vanadium-Containing Enzyme Chloroperoxidase from the Fungus *Curvularia Inaequalis* by X-Ray Structures of the Native and Peroxide Form[J]. *Biol Chem*,1997,**378**(3/4):309-315.
- [9] Winter G E M, Butler A. Inactivation of Vanadium Bromoperoxidase: Formation of 2-Oxohistidine[J]. *Biochemistry*,1996,**35**(36):11805-11811.
- [10] Rehder D. Bioinorganic Vanadium Chemistry[M]. Hamburg, John Wiley & Sons, Germany, 2008.
- [11] Xing Y H, Aoki K, Bai F Y, *et al.* Synthesis and Structure of Di- μ -oxo-bistripyrazolylborato Dioxo Vanadium(V) Complex with Lattice of Diacetoneitrile[J]. *J Chem Crystallogr*,2008,**38**:327-331.
- [12] Romanowski G, Wera M. Mononuclear and Dinuclear Chiral Vanadium(V) Complexes with Tridentate Schiff Bases Derived from *R*(-)-1,2-diaminopropane:Synthesis, Structure, Characterization and Catalytic Properties[J]. *Polyhedron*, 2010,**29**(13):2747-2754.
- [13] Ligtenbarg A G J, Hage R, Feringa B L. Catalytic Oxidations by Vanadium Complexes[J]. *Coord Chem Rev*,2003,**237**(1/2):89-101.
- [14] Santoni G, Rehder D. Structural Models for the Reduced Form of Vanadate-dependent Peroxidases:Vanadyl Complexes with Bidentate Chiral Schiff Base Ligand[J]. *J Inorg Biochem*,2004,**98**(5):758-764.
- [15] Rehder D. Biological and Medicinal Aspects of Vanadium[J]. *Inorg Chem Commun*,2003,**6**(5):604-617.
- [16] Maurya M R, Khan A A, Azam A, *et al.* Vanadium Complexes Having $[V^{IV}O]^{2+}$ and $[V^VO_2]^+$ Cores with Binucleating Dibasic Tetradentate Ligands:Synthesis, Characterization, Catalytic and Antiamoebic Activities[J]. *J C C Dalton Trans*, 2010,**39**(5):1345-1360.
- [17] Colpas G J, Hamstra B J, Kampf J W, *et al.* Functional Models for Vanadium Haloperoxidase:Reactivity and Mechanism of Halide Oxidation[J]. *J Am Chem Soc*,1996,**118**(14):3469-3478.
- [18] Conte V, Coletti A, Floris B, *et al.* Mechanistic Aspects of Vanadium Catalysed Oxidations with Peroxides[J]. *Coord Chem Rev*,2011,**255**(19/20):2165-2177.
- [19] Sheldrick G M. SADABS, Program for Area Detector Adsorption Correction[M]. Institute for Inorganic Chemistry, University of Göttingen; Göttingen, Germany, 1996.
- [20] Sheldrick G M. SHELX-97, Program for Crystal Structure Analysis[M]. University of Göttingen; Göttingen, Germany, 1997.
- [21] LI Zhangpeng, XING Yongheng, ZHANG Yuanhong, *et al.* Synthesis, Structure and Quantum Chemistry Calculation of Scorpionate Oxovanadium Complexes with Benzoate[J]. *Acta Phys Chim Sin*,2009,**25**:741-746 (in Chinese).
李章朋, 邢永恒, 张元红, 等. 蝎型钒氧苯甲酸配合物的合成、结构及量子化学计算[J]. 物理化学学报,2009,**25**:741-746.
- [22] Sarmah S, Kalita D, Hazarika P, *et al.* Synthesis of New Dinuclear and Mononuclear Peroxovanadium(V) Complexes Containing Biogenic Co-ligands: A Comparative Study of Some of Their Properties[J]. *Polyhedron*,2004,**23**(7):1097-1107.
- [23] Reis P M, Silva J A L, Silva J J R F D, *et al.* Amavadinine as a Catalyst for the Peroxidative Haloperoxidative Halogenation, Hydroxylation and Oxygenation of Alkanes and Benzene[J]. *Chem Commun*,2000,**19**:1845-1846.
- [24] Conte V, Bortolini O, Carraro M, *et al.* Models for the Active Site of Vanadium-dependent Haloperoxidases:Insight into the Solution Structure of Peroxo Vanadium Compounds[J]. *J Inorg Biochem*,2000,**80**(1/2):41-49.
- [25] Zampella G, Kravitz J Y, Webster C E, *et al.* Quantum Mechanical Models of the Resting State of the Vanadium-Dependent Haloperoxidase[J]. *Inorg Chem*,2004,**43**(14):4127-4136.

- [26] Mandal T N, Roy S, Barik A K, *et al.* Synthesis and Structural Characterization of Copper (II) and Vanadium (V) Complexes of Pyridyl/pyrimidyl-pyrazole Derived Schiff Base Ligands-Metal Specific Adjustment of Ligand Binding Mode [J]. *Polyhedron*, 2008, **27**(15):3267-3274.
- [27] Chen C, Bai F Y, Xing Y H, *et al.* Synthesis, Structure and Mimicking Catalytic Bromination of Supramolecular Oxovanadium Complexes Containing Oxalate Ligand[J]. *J Coord Chem*, 2013, **66**(4):671-688.
- [28] Khan M I, Chang Y D, Chen Q, *et al.* Synthesis and Characterization of Binuclear Oxo-vanadium Complexes of Carbon Oxoanion Ligands. Crystal Structures of the Binuclear Vanadium(IV) Complex $(\text{NH}_4)[\text{V}_2\text{O}_2(\text{OH})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, of the Mixed-Valence Vanadium(V)/Vanadium(IV)-Squarate Species $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{V}_4\text{O}_6(\text{C}_4\text{O}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and of the Binuclear Vanadium(IV)-Oxalate Species $[\text{V}_2\text{O}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CH}_3\text{O})_4] \cdot 2\text{Ph}_4\text{Cl}$ [J]. *Inorg Chem*, 1994, **33**(26):6340-6350.

Synthesis, Structure and Mimic Haloperoxidase Catalytic Activity of Peroxovanadium Complexes

CHEN Chen^b, ZHANG Rui^b, WANG Xuan^b, CAO Yunzhu^b, BAI Fengying^{a*},

ZHANG Xiaoxi^b, LI Guanghua^c, SHI Zhan^c, XING Yongheng^b

(^aCollege of Life Science, Liaoning Normal University;

^bCollege of Chemistry and Chemical Engineering, Dalian 116029, China;

^cState Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry,

College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract Based on mimicking the environment of the active center of vanadium haloperoxidase (V-HPOs), we designed and synthesized two kinds of peroxovanadium complexes: $\text{Na}[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and $\text{K}_3\text{H}[(\text{VO})_2(\text{O}_2)_4(\mu_2\text{-O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**), which were structurally characterized by X-ray single crystal diffraction, elemental analysis, IR and UV-Vis spectroscopies. Structural analyses reveal that complex **1** crystallized in an triclinic system with space group P-1, $a = 0.7213(2)$ nm, $b = 1.1269(4)$ nm, $c = 1.3728(4)$ nm, $\alpha = 68.349(4)^\circ$, $\beta = 89.178(4)^\circ$, $\gamma = 88.050(4)^\circ$, $V = 1.0365(6)$ nm³ and the complex **2** crystallized in an monoclinic system with space group $\text{P}2_1/c$, $a = 0.67047(12)$ nm, $b = 0.99503(18)$ nm, $c = 1.5817(3)$ nm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 93.739(2)^\circ$, $V = 1.0530(3)$ nm³. Complex **1** has a distorted pentagonal bipyramidal geometry, while complex **2** has a distorted octahedron geometry. In addition, by studying the bromination reaction activity, it shows that the peroxovanadium complexes can be considered as a potential functional model of bromoperoxidase.

Keywords vanadium haloperoxidase, peroxovanadium complex, crystal structure, catalytic activity