

苯基-吡唑铜(II)和钴(II)配合物的合成、结构及其仿生催化溴化活性

王继彪¹ 王 澈^{*1} 高 雪¹ 王志楠¹ 张小溪¹

冯晓东¹ 韦思跃¹ 邢永恒^{*1} 施 展²

(¹ 辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029)

(² 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: 在无水乙醇体系中设计合成了 2 种配合物: $[\text{Cu}(\text{L}_1)\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (**1**) 和 $\text{Co}(\text{L}_1)\text{Cl}_2$ (**2**) ($\text{L}_1=1,4\text{-双(吡唑甲基)苯}$)。通过元素分析、红外光谱、热重、X-射线粉末和 X-射线单晶衍射方法对其结构进行了表征, 分析了其光谱及结构特征。结构分析表明, 配合物 **1** 中金属配位数为 5, 形成四角锥构型, 配合物 **2** 的中心金属配位数为 4, 形成了扭曲四面体构型, 配体 1,4-双(吡唑甲基)苯采取二齿桥联配位模式。通过仿生催化溴化动力学研究, 发现上述配合物均表现出潜在的催化溴化活性。

关键词: 1,4-双(吡唑甲基)苯; 仿生催化活性; 铜配合物; 钴配合物; 晶体结构

中图分类号: O614.121; O614.81'2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)05-0923-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.122

Copper(II) and Cobalt(II) Complexes with Arene-Linked Pyrazolyl Methane: Syntheses, Structures and Mimicking Catalytic Activity in Brominating Reaction

WANG Ji-Xiao¹ WANG Che^{*1} GAO Xue¹ WANG Zhi-Nan¹ ZHANG Xiao-Xi¹

FENG Xiao-Dong¹ WEI Si-Yue¹ XING Yong-Heng^{*1} SHI Zhan²

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian, Liaoning 116029, China)

(² State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Two complexes $[\text{Cu}(\text{L}_1)\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (**1**) and $\text{Co}(\text{L}_1)\text{Cl}_2$ (**2**) ($\text{L}_1=1,4\text{-bis}((1H\text{-pyrazol-1-yl})\text{methyl})\text{benzene}$) were designed and synthesized in the anhydrous ethanol system. The spectrum and structural characters of the two complexes were analyzed by elemental analysis, IR spectrum, thermogravimetric analysis, powder X-ray diffraction and single crystal X-ray diffraction analysis. The structural analysis shows that the coordination numbers of metal in complexes **1** and **2** are five and four to form square pyramidal and distorted tetrahedron geometry, respectively, and ligand L_1 is in bidentate coordination mode. In addition, complexes **1** and **2** had the mimic catalytic activity during brominating reaction process. CCDC: 1032364, **1**; 1032365, **2**.

Key words: 1,4-bis((1H-pyrazol-1-yl)methyl)benzene; mimic catalytic activity; copper complex; cobalt complex; crystal structure

众所周知,吡唑及其衍生物作为重要含氮杂环物质,因其具有良好的生物活性而被广泛应用于医药、农药^[1-2]。同时,在配位化学中关于吡唑及其衍生

物配合物的研究也受到广泛关注,研究结果表明其配合物在荧光材料、显影剂、催化、分子筛、探针等领域有潜在商业价值^[3-11]。最近有报道称过渡金属配

收稿日期:2014-11-17。收修改稿日期:2015-01-28。

国家自然科学基金(No.21071071、21371086),辽宁省科学事业公益基金(No.2014003019),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(No.2013-05)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xingyongheng2000@163.com, wangche126@126.com, Tel: 0411-82156987

合物具有仿生催化溴化活性,可当作类卤过氧化酶用于有机物的卤化反应^[12-14]。尽管类似的吡唑及其衍生物配体的过渡金属配合物合成、结构已经被报道,但是关于此类配合物的仿生催化溴化活性研究报道较少。因此,为了探讨吡唑及其衍生物的金属配合物在仿生催化溴化动力学领域的研究,本文选用 1,4-双(吡唑甲基)苯(L₁)为配体,合成 2 种新的配合物[Cu(L₁)Cl₂]·0.5C₂H₅OH (**1**)和 Co(L₁)Cl₂ (**2**),并首次报道其分子结构、光谱性质及其仿生催化溴化动力学研究。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Bruker AXS SMART APEX II CCD 型 X 射线单晶衍射仪;Bruker Advance D8 型 X 射线粉末衍射仪;JASCO FT/IR-480 型傅里叶变换红外光谱仪(日本 JASCO 公司);KBr 压片,波数为 200~4 000 cm⁻¹;PE 2400CHN 型元素分析仪(美国 PE 公司);Perkin Elmer Diamond TG/DTA 型热分析仪;UV-1000 型单光束紫外/可见分光光度计;X-5 显微熔点测定仪(温度范围 0~320 °C,北京泰克仪器有限公司);溴素为工业级,对二甲苯、氢氧化钾、吡唑、DMSO、无水乙醇、CuCl₂·2H₂O、CoCl₂·6H₂O、苯酚红、溴化钾、30%过氧化氢、磷酸氢二钠和磷酸二氢钠均为分析纯,配体 1,4-双(吡唑甲基)苯(L₁)的合成参考文献^[15]的方法。

1.2 配合物的合成

配合物[Cu(L₁)Cl₂]·0.5C₂H₅OH (**1**)的合成:将配体 L₁(0.011 7 g, 0.05 mmol)和 CuCl₂·2H₂O(0.017 0 g, 0.1 mmol)溶于 15 mL 无水乙醇中,室温搅拌 3 h 后得到绿色溶液,将混合物移至低温反应器中,在 80 °C 条件下回流 48 h,冷却后过滤得澄清绿色溶液,室温下静置 6 d 得到绿色晶体。称重 0.013 7 g,产率:70%(以配体为基准计算),m.p.:218.1~219.7 °C。元素分析(C₁₅H₁₇N₄O_{0.5}Cl₂Cu)测定值(%):C,45.35;H,4.27;N,14.28;理论值(%):C,45.52;H,4.33;N,14.16。

配合物 Co(L₁)Cl₂ (**2**)的合成:将配体 L₁(0.012 0 g, 0.05 mmol)和 CoCl₂·6H₂O(0.012 1 g, 0.05 mmol)溶于 15 mL 无水乙醇中,室温搅拌 3 h 后得到淡粉色溶液,将混合物移至低温反应器中,在 80 °C 条件下回流 24 h,得到蓝色晶体。称重 0.015 6 g,产率 85%(以配体为基准计算),m.p.:>300 °C。元素分析(C₁₄H₁₄N₄Cl₂Co)测定值(%):C,45.26;H,3.54;N,15.09;

理论值(%):C,45.68;H,3.83;N,15.22。

配合物[Cu(L₁)Cl₂]_n (**3**)通过文献^[15]方法制备。将配体 L₁(0.023 8 g, 0.1 mmol)和 CuCl₂·2H₂O (0.017 0 g, 0.1 mmol)溶于 15 mL 无水乙醇中,回流搅拌 3 h 后得到绿色晶体。称重 0.0136 g,产率 73%(以配体为基准计算)。元素分析(C₁₄H₁₄N₄Cl₂Cu)测定值(%):C,45.03;H,3.85;N,14.96;理论值(%):C,45.11;H,3.79;N,15.03。

1.3 X-射线单晶结构测定

选择大小为 0.48 mm×0.35 mm×0.16 mm 的配合物 **1** 和 0.46 mm×0.32 mm×0.15 mm 的配合物 **2** 的晶体,在 Bruker Smart APEX II CCD 型 X 射线单晶衍射仪上,于 296 K 下使用经石墨单色化的 Mo Kα 光源(λ=0.071 073 nm),以 φ-ω 扫描方式收集衍射数据。配合物 **1** 共收集到 4 922 个衍射点,其中独立衍射点 3 545 个,强点 3 066 个(I>2σ(I))用于结构解析。配合物 **2** 共收集到 4 842 个衍射点,其中独立衍射点 3 251 个,强点 2 306 个(I>2σ(I))用于结构解析。衍射强度数据经 L_p 因子校正,晶体结构由直接法解出,部分非氢原子在随后数轮的差值 Fourier 合成中陆续确定。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,所有氢原子坐标由理论加氢程序确定。所有计算均在 Pentium(III) PC 计算机上使用 SHELX-97 程序^[16-17]处理。配合物 **1** 和 **2** 的晶体学参数列于表 1,其主要键长和键角列于表 2。配合物 **1** 和 **2** 的分子结构及分子间弱的相互作用以 Diamond 3.2 程序画出。

CCDC:1032364, **1**; 1032365, **2**。

1.4 仿生催化溴化动力学研究方法

以配体 L₁ 与不同金属盐所生成的配合物:[Cu(L₁)Cl₂]·0.5C₂H₅OH (**1**), Co(L₁)Cl₂ (**2**)和[Cu(L₁)Cl₂]_n (**3**)为催化剂,选用苯酚红为有机底物,在过氧化氢存在下结合溴离子形成溴酚蓝,通过测定不同浓度配合物作为催化剂随时间变化生成溴酚蓝的吸光度来监测反应进程,并分析配合物的催化溴化活性。苯酚红(R-H)的溴化反应方程式可以表示为:Br⁻+H₂O₂+R-H+H⁺→RBr+2H₂O^[18-19],由于整个溴化反应非常复杂,因此分析配合物的催化溴化活性将参考钒配合物的相关方法^[20-21],即固定苯酚红、溴离子、过氧化氢及氢离子浓度,苯酚红溴化反应将只受到配合物浓度的影响。在室温条件下,依次向试管中加入适量的苯酚红、溴化钾、磷酸盐缓冲溶液、待测配合物溶液和过氧化氢组成反应体系,震荡并

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学及精修数据

Table 1 Crystal data and structure refinement for complexes 1 and 2

Complex	1	2
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₇ N ₄ O _{0.5} Cl ₂ Cu	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ Cl ₂ Co
Formula weight	395.77	368.12
Temperature / K	296(2)	296(2)
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P2_1$
<i>a</i> / nm	0.788 7(3)	0.803 6(3)
<i>b</i> / nm	0.847 0(3)	1.109 9(4)
<i>c</i> / nm	1.273 2(5)	0.896 2(3)
θ / (°)	93.907(6)	100.694(7)
<i>V</i> / nm ³	0.824 2(6)	0.785 5(5)
<i>Z</i>	2	2
<i>D_c</i> / (g·cm ⁻³)	1.595	1.556
Absorption coefficient / mm ⁻¹	1.654	1.429
<i>F</i> (000)	404	374
Range of θ / (°)	2.48~27.10	2.31~28.38
Reflections collected	4 922	4 842
Independent reflections	3 545	3 251
Observed reflections (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	3 066	2 306
Data / restraints / parameters	3 545 / 2 / 218	3 251 / 1 / 191
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.051	0.987
Final <i>R</i> indices (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ =0.034 1, <i>wR</i> ₂ =0.096 1	<i>R</i> ₁ =0.046 6, <i>wR</i> ₂ =0.087 5
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.040 5, <i>wR</i> ₂ =0.100 6	<i>R</i> ₁ =0.078 9, <i>wR</i> ₂ =0.099 7
($\Delta\rho$) _{max} , ($\Delta\rho$) _{min} / (e·nm ⁻³)	574, -282	734, -365
Flack		0.28(3)

表 2 配合物 1 和 2 的主要键长(nm)和键角(°)

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

Complex 1					
Cu(1)-N(3)#1	0.198 2(2)	Cu(1)-N(1)	0.198 6(2)	Cu(1)-Cl(2)	0.227 41(9)
Cu(1)-Cl(1)#2	0.232 98(9)	Cu(1)-Cl(1)	0.265 11(11)		
N(3)#1-Cu(1)-N(1)	168.80(8)	N(3)#1-Cu(1)-Cl(2)	89.02(7)	N(1)-Cu(1)-Cl(2)	88.60(7)
N(3)#1-Cu(1)-Cl(1)#2	89.57(7)	N(1)-Cu(1)-Cl(1)#2	91.34(7)	Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)#2	172.36(3)
N(3)#1-Cu(1)-Cl(1)	95.38(6)	N(1)-Cu(1)-Cl(1)	95.81(6)	Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)	99.79(4)
Cl(1)#2-Cu(1)-Cl(1)	87.82(4)				
Complex 2					
Co(1)-N(1)	0.202 3(4)	Co(1)-N(3)#3	0.203 4(4)	Co(1)-Cl(1)	0.225 14(17)
Co(1)-Cl(2)	0.224 79(15)				
N(1)-Co(1)-N(3)#3	105.16(15)	N(1)-Co(1)-Cl(2)	116.07(12)	N(3)#3-Co(1)-Cl(2)	109.33(12)
N(1)-Co(1)-Cl(1)	108.51(13)	N(3)#1-Co(1)-Cl(1)	104.40(12)	Cl(2)-Co(1)-Cl(1)	112.49(6)

Symmetry code: #1: -x+1, -y, -z+1; #2: -x+1, -y, -z; #3: -x+1, y+1/2, -z+1

使之均匀混合后,将其放置在 30 ℃恒温水浴中,进行以下 2 个实验:(1) 待测配合物溶液分别为配合

物 1~3 的溶液,用 UV-1000 型单光束紫外/可见分光光度计在波长 350~650 nm 范围内每隔 5 min 扫

描一次,得到溶液吸光度随波长变化的曲线,根据苯酚红特征吸收波长 443 nm 和溴酚蓝特征吸收波长 592 nm 处吸光度的变化来监测反应体系的进程;(2) 待测配合物溶液为系列不同浓度的配合物 **1~3** 的溶液,用 UV-1000 型单光束紫外/可见分光光度计在波长 592 nm 处每隔 5 min 扫描一次,得到溶液吸光度随时间变化的曲线,将 3 种配合物同一浓度溶液的吸光度随时间变化的曲线绘制成图,通过比较同一时间内 3 种配合物溶液的吸光度,即可分析配合物的催化溴化反应活性。

2 结果与讨论

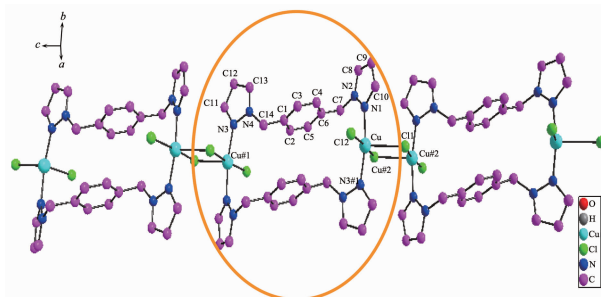
2.1 配合物的合成及性质

配合物 **1** 和 **2** 都是在 80 °C 下以无水乙醇为溶剂通过自组装方法合成的,配合物 **1** 是在室温下反应溶液自然挥发得到的,而配合物 **2** 是在 80 °C 回流条件下直接获得的。配合物 **1** 和 **2** 均易溶于 DMF 和 DMSO,微溶于甲醇、乙醇和水。配合物 **1** 和 **2** 通过粉末 X 射线衍射(PXRD)分析以确认配合物样品的纯度。实验测得的峰位与配合物模拟的峰位是一致的(Supporting Information Fig.S1~2),表明配合物均是纯相。

2.2 配合物的晶体结构分析

配合物 $[\text{Cu}(\text{L}_1)\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (**1**) 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群。如图 1 所示,五配位的中心 $\text{Cu}(\text{II})$ 原子与配体 L_1 中 2 个 N 原子 ($\text{N1}, \text{N3}\#1$) 和 3 个氯原子 ($\text{Cl1}, \text{Cl2}, \text{Cl1}\#2$) (Symmetry code: #1: $-x+1, -y, -z+1$; #2: $-x+1, -y, -z$) 形成扭曲的四角锥配位构型 (CuN_2Cl_3), 其中 Cu-N 和 Cu-Cl 键长范围分别是 0.198 2(32)~0.198 6(2) nm 和 0.227 41(9)~0.265 11(11) nm。N-Cu-N 键角为 168.80(8)°, N-Cu-Cl 键角范围是 88.60(7)°~95.81(6)°, Cl-Cu-Cl 键角范围是 87.82(4)°~172.36(3)°。相邻的 2 个 Cu 原子 ($\text{Cu}, \text{Cu}\#1$) 通过 2 个 L_1 配体分别采用二齿桥联配位模式形成 1 个“口”字形的结构单元, 其中 $\text{Cu}\cdots\text{Cu}\#1$ 之间的距离是 0.948 08(36) nm, 同一配体 L_1 中的 2 个吡唑环与苯环之间的二面角分别为 81.34(0.10)° 和 89.91(0.09)°, 2 个吡唑环之间的二面角为 29.76(0.18)°。相邻的 2 个“口”字形结构单元通过 2 个桥氯原子 ($\text{Cl1}, \text{Cl1}\#2$) 连接形成一条“串”字形的一维链状结构, 其中 $\text{Cu}\cdots\text{Cu}\#2$ 之间的距离是 0.359 53(13) nm。配合物 **1** 与王欣羽等^[14]报道的配合物 $[\text{Cu}(\text{L}_1)\text{Cl}_2]_n$ (**3**) 具有相似的键长和键角, 但是由于它们的配位数不同导致它们

形成不同的配位构型及一维链状结构: 配合物 **3** 中心金属 $\text{Cu}(\text{II})$ 原子配位数为 4, 形成扭曲四面体的配位构型, 通过配体 L1 连接形成一条曲折的一维链。

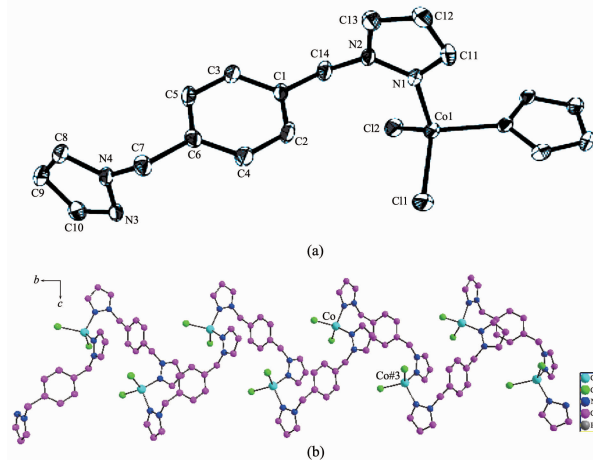


Hydrogen atoms are omitted for clarity; Symmetry code: #1: $-x+1, -y, -z+1$; #2: $-x+1, -y, -z$

图 1 配合物 **1** 中 $\text{Cu}(\text{II})$ 的配位环境及一维链状结构

Fig.1 Local coordination environment of the $\text{Cu}(\text{II})$ atom in the complex **1** and a view of a chain structure of the complex **1**

配合物 $\text{Co}(\text{L}_1)\text{Cl}_2 \cdot 2$ 属于单斜晶系, $P2_1$ 空间群。它的不对称单元是由 1 个 $\text{Co}(\text{II})$ 原子、1 个 L_1 配体和 2 个 Cl 原子组成。中心金属 $\text{Co}(\text{II})$ 原子与来自配体 L_1 的 2 个氮原子 ($\text{N1}, \text{N3}\#3$, Symmetry code: #3: $-x+1, y+1/2, -z+1$) 和 2 个氯原子 ($\text{Cl1}, \text{Cl2}$) 形成扭曲的四面体配位构型 (CoN_2Cl_2) (图 2(a))。对配体 L_1 而言, 它的 2 个氮原子采取二齿桥联配位模式与 2 个 Co 原子相连。Co-N 和 Co-Cl 键长范围分别是 0.202 3(4)~



hydrogen atoms are omitted for clarity; Symmetry code: #3: $-x+1, y+1/2, -z+1$

图 2 (a) 配合物 **2** 中 $\text{Co}(\text{II})$ 的配位环境; (b) 配合物 **2** 的一维链状结构

Fig.2 (a) Local coordination environment of the $\text{Co}(\text{II})$ atom in the complex **2**; (b) A view of a chain structure of the complex **2**

0.203 4(4) nm 和 0.224 79(15)~0.225 14(17) nm。N-Co-N 键角为 $105.16(15)^\circ$, N-Co-Cl 键角范围是 $104.40(12)^\circ \sim 116.07(12)^\circ$, Cl(1)-Co-Cl(2) 键角为 $112.49(6)^\circ$ 。分子内 2 个吡唑环与苯环之间的二面角分别为 $82.96(0.14)^\circ$ 和 $85.51(0.14)^\circ$, 2 个吡唑环之间的二面角为 $10.33(0.36)^\circ$ 。在配合物 **2** 的堆积结构中, 相邻的两个 Co 原子(Co, Co#3)通过配体 L_1 连接形成一条曲折的一维链(图 2(b)), 链内相邻的 Co...Co#3 之间的距离是 0.783 61(19) nm。从表 1 中配合物 **2** 的 Flack 值为 0.28(3) 可知, 该配合物是一个外消旋体系, 且由于没做手性分离, 它不是光学纯。

2.3 红外光谱

配合物 **1** 中, 配体 L_1 的苯环和吡唑环上不饱和的 C-H 伸缩振动出现在 $3\ 111\text{ cm}^{-1}$ 处; 亚甲基的 C-H 伸缩振动出现在 $2\ 937$ 、 $2\ 868\text{ cm}^{-1}$ 处; $1\ 639$ 、 $1\ 515$ 和 $1\ 411\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰归属为 C=C、C=N 特征伸缩振动峰; $1\ 068\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰归属为吡唑环上的 C-N 特征伸缩振动峰。配合物 **2** 中, 配体 L_1 的苯环和吡唑环上不饱和的 C-H 伸缩振动出现在

$3\ 120\text{ cm}^{-1}$ 处; 亚甲基的 C-H 伸缩振动出现在 $2\ 925$ 、 $2\ 856\text{ cm}^{-1}$ 处; $1\ 635$ 、 $1\ 517$ 和 $1\ 411\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰归属为 C=C、C=N 特征伸缩振动峰; $1\ 072\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰归属为吡唑环上的 C-N 特征伸缩振动峰。

2.4 热重分析

如图 3 所示, 配合物 **1** 在 $20\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内失重有 2 个阶段: 第一阶段为 $110\sim 199\text{ }^\circ\text{C}$, 失重率为 5.90%, 与失去 0.5 个游离水的理论失重值(5.82%)基本吻合; 第二阶段为 $199\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$, 失重率为 53.06%, 与配体 L_1 的理论失重值(53.13%)相一致, 最终残余物以 Cu 的氮化物和氯化物的形式存在。配合物 **2** 在 $30\sim 1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内失重有 2 个阶段: 第一阶段为 $294\sim 663\text{ }^\circ\text{C}$, 失重率为 56.77%, 与配体 L_1 的理论失重值(57.12%)相一致; 第二阶段为 $663\sim 1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$, 失重率为 19.98%, 与失去 2 个氯离子的理论失重值(19.07%)相吻合, 最终残余物以 Cu 的含氮化合物的形式存在。

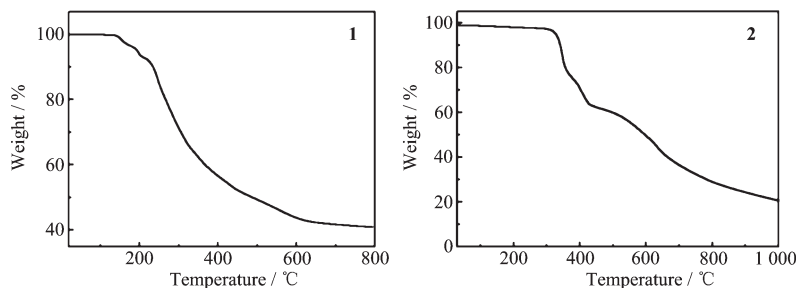


图 3 配合物 **1** 和 **2** 的 TG 曲线

Fig.3 TG curves of complexes **1** and **2**

2.5 仿生催化溴化动力学研究

图 4 为配合物 **2** 的溶液在波长 $350\sim 650\text{ nm}$ 范围内每隔 5 min 扫描一次, 得到溶液吸光度随波长变化的曲线。从图中可以观察到在 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弱, 说明配合物 **2** 存在催化溴化反应活性。同样, 分别用配合物 **1** 和 **3** 代替配合物 **2** 可以得到类似变化的曲线图, 说明配合物 **1** 和 **3** 均具有催化溴化活性。

图 5a~f 为系列不同浓度的配合物 **1**~**3** 溶液吸光度随时间变化的曲线。配合物 **1** 和 **3** 中心金属均为铜原子但它们却有不同配位环境, 实验数据表明配合物 **1** 和 **3** 在同一时间段内同一浓度溶液的吸光度随时间变化的曲线基本相似, 说明配合物 **1**

和 **3** 具有相似的催化动力学趋势, 即当配合物中心金属离子相同但其配位环境不同时, 配位环境对催

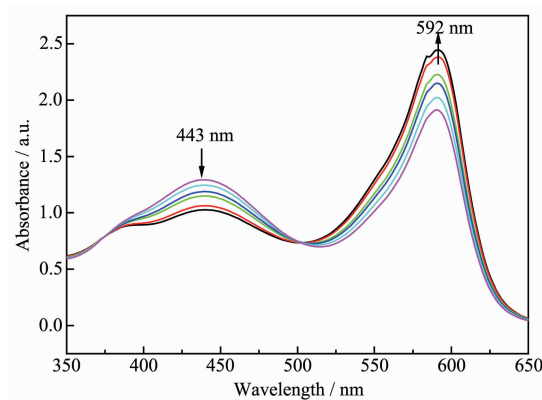


图 4 配合物 **2** 对苯酚红溴化的催化作用

Fig.4 Bromination of phenol red catalyzed by complex **2**

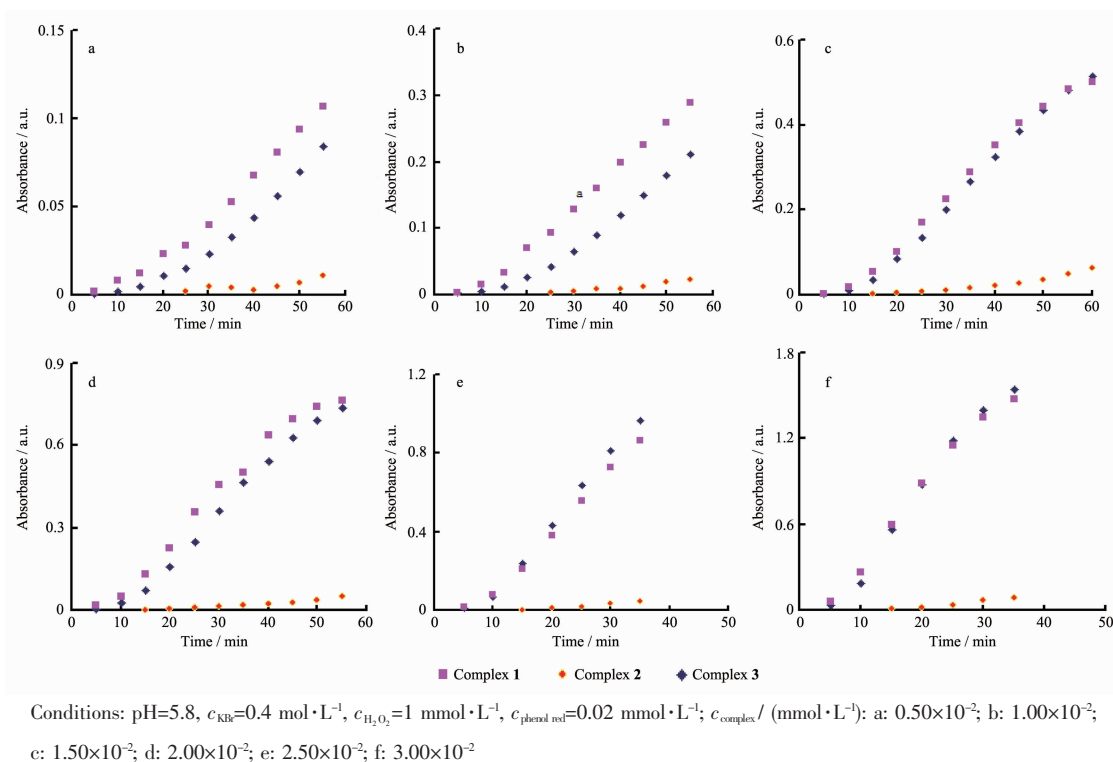


图 5 配合物 1~3 不同浓度下的催化溴化反应活性

Fig.5 Activity of the complexes 1~3 during the mimic catalytic brominating reaction process

化溴化反应影响不大。配合物 2 和 3 具有相同的配位环境,但它们却有不同中心金属离子,在每组浓度图中,通过比较配合物 2 和 3 在同一时间段内溶液的吸光度随时间变化的曲线可以看出,配合物 3 的溶液吸光度要大于 2,说明配合物 3 的催化溴化活性要大于配合物 2,即当不同的金属配合物具有相同的配位环境时,中心金属离子是影响催化溴化的主要因素。实验结果表明铜配合物的催化溴化活性要优于钴配合物的催化溴化活性。

3 结 论

本文以 1,4-双(吡唑甲基)苯为配体,低温条件下在无水乙醇体系分别与铜盐和钴盐反应得到不同金属的配合物,并报道了它们的晶体结构及光谱性质。结构分析表明,配合物 1 和 2 均可形成一维链状结构。选用苯酚红为有机底物分别对配合物 1~3 进行仿生催化溴化活性研究,实验结果表明配合物 1 和 3 均具有明显的催化溴化活性,且铜配合物的活性要优于钴的配合物,为进一步研究不同金属配合物的仿生催化动力学提供了参考信息。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参考文献:

- [1] Chukwu J U, López C, González A, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2014**,**766**(1):13-21
- [2] WANG Sai-Rong(王赛荣), XIE Feng(谢峰), LIU Ting-Ting(刘婷婷), et al. *Chinese J. Pesticide Sci.* (农药学学报), **2014**,**16**(1):97-101
- [3] WANG Xin-Yu(王欣羽), LI Zhen(李桢), SUN Qiao(孙巧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**,**28**(3): 483-490
- [4] WEI Dong-Ming(魏东明), DONG Bin(董斌), LI Zhang-Peng(李章鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2011**,**27**:891-897
- [5] ZHANG Rui(张瑞), XING Yong-Heng(邢永恒), TIAN Chun-Yan(田春燕), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2014**,**30**(2):264-270
- [6] Liu J, Yee K, Lo K K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**,**136**: 2818-2824
- [7] Yum J, Moehl T, Yoon J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2014**,**118** (30):16799-16805
- [8] Silva T F S, Martins L M D R S, Guedes da Silva M F C, et al. *Chem. Asian J.*, **2014**,**9**(4):1132-1143
- [9] WAN Fu-Xian(万福贤), YU Kai-Chao(俞开潮). *Chinese. J.*

- Org. Chem.*(有机化学), **2014**,**34**:613-629
- [10]Moura N M M, Nunez C, Santos S M, et al. *Inorg. Chem.*, **2014**,**53**(12):6149-6158
- [11]Yang Z, Zhang K, Gong F, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2011**,**217**(1):29-34
- [12]Zhang R, Liu J, Chen C, et al. *Spectrochim. Acta Part A*, **2013**,**115**:476-482
- [13]Ren D, Xing N, Shan H, et al. *Dalton Trans.*, **2013**,**42**:5379-5389
- [14]ZHANG Guo-Fu(张国富), WANG Yong(王涌), DING Cheng-Rong, et al. *Chinese J. Org. Chem.*(有机化学), **2011**,**31**(6): 804-813
- [15]Wang X, Liu S, Zhang C, et al. *Polyhedron*, **2012**,**47**:151-164
- [16]Sheldrick G M. *SADABS: Program for Empirical Absorption Correction for Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, **1996**.
- [17]Sheldrick G M. *SHELX-97: Program for Crystal Structure Analysis*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [18]Reis P M, Silva J A L, Silva J J R F D, et al. *Chem. Commun.*, **2000**:1845-1846
- [19]Conte V, Bortolini O, Carraro M, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2000**,**80**:41-49
- [20]CAO Yun-Zhu(曹运珠), WEI Dong-Ming(魏东明), REN Dong-Xue(任冬雪), et al. *Acta Phys.-Chim. Sinica*(物理化学学报), **2011**,**27**(3):539-546
- [21]Chen C, Sun Q, Ren D, et al. *CrystEngComm*, **2013**,**15**:5561-5573