

N,N,N-三齿席夫碱铜(II)配合物的合成、晶体结构及儿茶酚酶活性

白一泽, 刘睿端, 鲁秋然, 赵海燕

(河北科技大学理学院, 石家庄 050018)

摘要 选用*N,N,N*-三齿席夫碱化合物2-氨基乙基苯并咪唑缩吡啶-2-甲醛(L¹)和2-氨基丙基苯并咪唑缩吡啶-2-甲醛(L²)为配体, 与过渡金属 Cu(II)盐反应合成了4个单核铜配合物: [Cu(L¹)Cl₂] (1), [Cu(L¹)(SCN)₂] (2), [Cu(L¹)bpy](ClO₄)₂·CH₃OH (3)和[Cu(L²)bpy](ClO₄)₂ (4) (bpy=2,2'-联吡啶). 通过元素分析、红外光谱、粉末X射线衍射、单晶X射线衍射、热重分析和循环伏安分析等手段对配合物进行了表征. 结果表明, 在固体状态下, 配合物1~4均为单核 Cu(II)配合物, 中心 Cu(II)均为畸变四方锥构型, 结构参数 $\tau=0.088\sim 0.340$. 以3,5-二叔丁基邻苯二酚为底物, 研究了配合物1~4模拟儿茶酚氧化酶的催化活性, 采用 Michaelis-Menten 模型和 Lineweaver-Burk 图法计算了动力学参数. 结果表明, 配合物均具有儿茶酚氧化酶活性, 催化活性顺序为 2 > 3 ≈ 4 > 1, 氧化速率取决于 Cu(II)配位环境的畸变程度、离去基团与中心 Cu(II)的键长和配合物的空间位阻.

关键词 席夫碱; Cu(II)配合物; 晶体结构; 儿茶酚氧化酶活性

中图分类号 O614

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240063

Synthesis, Crystal Structure and Catecholase Activity of Copper(II) Complexes with *N,N,N*-Tridentate Schiff Base Ligand

BAI Yize, LIU Ruiduan, LU Qiuran, ZHAO Haiyan*

(School of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract Four complexes, [Cu(L¹)Cl₂] (1), [Cu(L¹)(SCN)₂] (2), [Cu(L¹)bpy](ClO₄)₂·CH₃OH (3) and [Cu(L²)bpy](ClO₄)₂ (4), were synthesized *via* the reaction of the *N,N,N*-tridentate Schiff base ligands, 2-[(1*H*-benzimidazol-2-yl-ethylimino)-methyl]pyridine (L¹) or 2-[(1*H*-benzimidazol-2-yl-propylimino)-methyl]pyridine (L²) with Cu(II) salts (where bpy=2,2'-bipyridine). The complexes were characterized by means of elemental analysis, infrared spectroscopy, powder X-ray diffraction, single-crystal X-ray diffraction, thermal gravimetric analysis and cyclic voltammetry. In the solid state, complexes 1~4 are mononuclear Cu(II) complexes and the Cu(II) ions exhibit distorted square pyramidal coordination geometry with τ values ranging from 0.088 to 0.340. Catecholase activity of the complexes has been studied using 3,5-di-*tert*-butyl catechol(3,5-DTBC) as model substrate, and kinetic parameters were calculated using the Michaelis-Menten model and Lineweaver-Burk plot. The results demonstrate that all complexes exhibit catecholase activity, with the catechol oxidation rates following the order of 2>3≈4>1. The oxidation rates depend on the distortion of the Cu(II) coordination environment, the bond lengths of the leaving group of Cu(II) ions and the steric hindrance of the complexes.

Keywords Schiff base; Cu(II) complex; Crystal structure; Catecholase activity

收稿日期: 2024-02-02. 网络首发日期: 2024-04-19.

联系人简介: 赵海燕, 女, 博士, 副教授, 主要从事无机配位化学方面的研究. E-mail: hbhaiyanzh@163.com

基金项目: 河北省自然科学基金重点项目(批准号: B2020208095)和河北省大学生创新创业训练计划(批准号: S202210082043)资助.

Supported by the Key Project of Hebei Natural Science Foundation, China(No.B2020208095) and the Hebei Province College Students Innovation and Entrepreneurship Training Program, China(No.S202210082043).

铜是生命中必需的微量营养元素,是胆红素氧化酶、儿茶酚氧化酶、半乳糖氧化酶、一氧化氮还原酶和超氧化物歧化酶等的重要组成部分,在氧化反应、氧气输送和电子转移等生物过程中起着关键作用^[1-4]。其中,儿茶酚氧化酶是一种普遍存在于植物、昆虫和甲壳动物中的酶,其含有羟基单氧桥连的双核铜中心,每个Cu(II)与3个组氨酸残基的咪唑氮原子配位。儿茶酚氧化酶可催化邻苯二酚及其衍生物的氧化反应,生成相应的邻苯二醌,进而聚合生成一种重要的皮肤保护色素——黑色素^[5]。通过设计合成小分子金属配合物作为儿茶酚氧化酶模型配合物可深入了解天然儿茶酚氧化酶的结构、催化活性和机理,同时,有助于设计更有效的儿茶酚氧化酶模型配合物^[6-8]。因此,设计和合成具有儿茶酚氧化酶活性的模型配合物并研究其结构和催化性质之间的关系是当前无机化学的研究热点之一。

在设计和合成模型配合物时,配体的选择至关重要。席夫碱配体能提供亚胺基和其它硬或软配位原子,有利于调节金属的氧化还原电位,这是催化过程中的关键因素,因此,在模型配合物的设计和合成中,席夫碱配体被广泛使用^[9,10]。文献[1,11~18]报道了席夫碱双核铜(II)配合物可作为儿茶酚氧化酶的结构和功能模型配合物,其催化活性取决于金属间的距离、配体结构、介质的酸碱性、溶剂的性质以及桥联接体的数目和性质等因素。以双齿(NO)、三齿(N₂O, NO₂, N₂S和NOS)和四齿(N₄和N₂O₂)席夫碱为配体的单核铜(II)配合物也具有儿茶酚氧化酶活性^[2,3,19-36]。单核席夫碱铜(II)配合物的Cu(II)/Cu(I)电位、金属中心的几何构型、配体和辅助配体的性质、离去基团与中心Cu(II)的键长以及化合物的空间位阻等对儿茶酚氧化酶活性有重要影响。此外,咪唑及其衍生物可模拟天然儿茶酚氧化酶中的组氨酸咪唑残基,以此类化合物为配体的模型配合物引起了广泛关注^[37,38]。

基于上述研究背景,本文选用不对称席夫碱2-氨基乙基苯并咪唑缩吡啶-2-甲醛(L¹)和2-氨基丙基苯并咪唑缩吡啶-2-甲醛(L²)为配体,分别以Cl⁻, SCN⁻和2,2'-联吡啶(bpy)为辅助配体,合成了4个单核铜(II)配合物:[Cu(L¹)Cl₂](**1**), [Cu(L¹)(SCN)₂](**2**), [Cu(L¹)bpy](ClO₄)₂·CH₃OH(**3**)和[Cu(L²)bpy](ClO₄)₂(**4**)。配体L¹和L²中的咪唑基团氮原子与金属中心配位,可模拟天然酶中的组氨酸的咪唑基团。配体L²比L¹多1个—CH₂—,柔性更强,更利于调节中心Cu(II)的配位构型畸变程度;不同辅助配体也可调节中心Cu(II)的畸变程度及中心Cu(II)与离去基团键长的变化,进而研究这2个结构参数对配合物催化活性的影响。采用X射线单晶衍射、元素分析、红外光谱和热重分析等手段对配合物进行了表征。研究了配合物模拟儿茶酚氧化酶的催化活性,并对配合物结构与催化活性的构效关系进行了初步讨论。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲醇,天津市大茂化学试剂厂;吡啶-2-甲醛和3,5-二叔丁基邻苯二酚,上海麦克林生化科技有限公司;Cu(ClO₄)₂·6H₂O, CuCl₂·2H₂O, β-丙氨酸和四丁基高氯酸铵(TBAP),国药集团化学试剂有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),2,2'-联吡啶和邻苯二胺,天津市津东天正精细化学试剂厂。所用试剂均为分析纯。

Perkin-Elmer 240C型元素分析仪,美国Perkin-Elmer公司;Nicolet6700/FT-Raman modules型红外-拉曼光谱仪,美国ThermoFisher公司;UV-2550型紫外-可见分光光度计,日本Shimadzu公司;STA 449F3/Tensor 27型同步热分析红外光谱联用仪,德国Netzsch公司;D8 Advance型粉末X射线衍射仪,德国Bruker AXS公司;Bruker Smart 1000 CCD型单晶X射线衍射仪,德国Bruker公司;CHI-760E型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司。

1.2 配体的合成

参照文献[39]方法合成配体L¹和L²。

1.3 配合物的合成

1.3.1 配合物[Cu(L¹)Cl₂](**1**)的合成 将5 mL CuCl₂·2H₂O(0.017 g, 0.1 mmol)的甲醇溶液在搅拌下缓慢加到5 mL配体L¹(0.025 g, 0.1 mmol)的甲醇溶液中,搅拌2 h后过滤,滤液缓慢挥发溶剂得到配合

物 **1** 的绿色晶体, 产率 69% (基于 Cu 计算). 配合物 **1** 的分子式为 $C_{15}H_{14}Cl_2CuN_4$, 元素分析 (质量分数, %) 实测值 (计算值): C 46.87 (46.83); H 3.69 (3.67); N 14.50 (14.56). 红外光谱 (KBr 压片), $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 1600 ($\nu_{C=N}$), 1452 ($\nu_{C=N-C=C}$).

1.3.2 配合物 $[Cu(L^1)(SCN)_2]$ (**2**) 的合成 将 5 mL $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.037 g, 0.1 mmol) 的甲醇溶液在搅拌下缓慢加到 5 mL 配体 L^1 (0.025 g, 0.1 mmol) 的甲醇溶液中, 再加入 1 mL KSCN (0.019 g, 0.1 mmol) 的水溶液, 搅拌 2 h 后过滤, 滤液缓慢挥发溶剂得到配合物 **2** 的绿色晶体, 产率 85% (基于 Cu 计算). 配合物 **2** 的分子式为 $C_{17}H_{14}CuN_6S_2$, 元素分析 (质量分数, %) 实测值 (计算值): C 47.51 (47.48); H 3.37 (3.28); N 19.58 (19.54). 红外光谱 (KBr 压片), $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 2076 (ν_{SCN}), 1606 ($\nu_{C=N}$), 1456 ($\nu_{C=N-C=C}$).

1.3.3 配合物 $[Cu(L^1)bpy](ClO_4)_2 \cdot CH_3OH$ (**3**) 的合成 将 5 mL $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.037 g, 0.1 mmol) 的甲醇溶液在搅拌下缓慢加到 10 mL 配体 L^1 (0.025 g, 0.1 mmol) 和 2,2'-联吡啶 (0.018 g, 0.2 mmol) 的甲醇溶液中, 搅拌 2 h 后过滤, 滤液缓慢挥发溶剂得到配合物 **3** 的蓝色晶体, 产率 83% (基于 Cu 计算). 配合物 **3** 的分子式为 $C_{26}H_{26}Cl_2CuN_6O_9$, 元素分析 (质量分数, %) 实测值 (计算值): C 44.84 (44.55); H 3.67 (3.74); N 12.35 (12.35). 红外光谱 (KBr 压片), $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 1616 ($\nu_{C=N}$), 1457 ($\nu_{C=N-C=C}$), 1103, 623 (ν_{ClO_4}).

1.3.4 配合物 $[Cu(L^2)bpy](ClO_4)_2$ (**4**) 的合成 合成步骤与配合物 **3** 的相同, 只是将配体 L^1 替换为 L^2 , 得到配合物 **4** 的紫色晶体, 产率 72% (基于 Cu 计算). 配合物 **4** 的分子式为 $C_{26}H_{24}Cl_2CuN_6O_8$, 元素分析 (质量分数, %) 实测值 (计算值): C 45.87 (45.72); H 3.79 (3.54); N 12.65 (12.31). 红外光谱 (KBr 压片), $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 1613 ($\nu_{C=N}$), 1448 ($\nu_{C=N-C=C}$), 1092, 611 (ν_{ClO_4}).

1.4 单晶结构的测定

在室温下, 利用 Bruker Smart 1000 CCD 型单晶 X 射线衍射仪进行晶体样品衍射数据的收集, 采用钨靶进行测试, 辐射波长 $\lambda=0.071073$ nm. 采用直接法解析结构, 使用 SHELX-97 软件通过全矩阵最小二乘法在 F^2 上对结构进行最终精修^[40]. 在配合物 **2** 的晶体结构中, S2 原子无序, 位置坐标分为两部分精修 [S2 和 S2' 占有度分别为 0.83(5) 和 0.17(5)]; 在配合物 **3** 的晶体结构中, O2, O3, O4, O5, O6, O7 和 O8 原子无序, 位置坐标分为两部分精修 [O2, O3 和 O4 的占有度均为 0.62(9), O2', O3' 和 O4' 的占有度均为 0.38(9), O5, O6, O7 和 O8 的占有度均为 0.67(4), O5', O6', O7' 和 O8' 的占有度均为 0.33(4)]; 在配合物 **4** 的晶体结构中, O1, O2, O3, O4, O6, O7 和 O8 原子无序, 位置坐标分为两部分精修 [O1, O2, O3 和 O4 的占有度均为 0.67(6), O1', O2', O3' 和 O4' 的占有度均为 0.33(6), O6, O7 和 O8 的占有度均为 0.75(3), O6', O7' 和 O8' 的占有度均为 0.25(3)]. 各无序原子占有度之和均为 1. 所有非氢原子均经各向异性精修. 配合物 **1-4** 的晶体数据列于表 1, 部分键长和键角列于表 S1 (见本文支持信息), 氢键、 $C-H \cdots \pi$ 和 $\pi \cdots \pi$ 堆积数据列于表 S2 和 S3 (见本文支持信息).

Table 1 Crystallographic data of complexes 1–4

Complex	1	2	3	4
Formula	$C_{15}H_{14}Cl_2CuN_4$	$C_{17}H_{14}CuN_6S_2$	$C_{26}H_{26}Cl_2CuN_6O_9$	$C_{26}H_{24}Cl_2CuN_6O_8$
<i>M</i>	384.74	430.00	700.97	682.95
Temperature/K	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)
λ/nm	0.071073	0.071073	0.071073	0.071073
Crystal System	Orthorhombic	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P2_12_12_1$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
<i>a</i> /nm	0.8662(2)	0.87780(8)	0.89274(9)	1.70142(16)
<i>b</i> /nm	1.2611(3)	0.96341(9)	1.17971(12)	1.09415(9)
<i>c</i> /nm	1.4058(4)	1.23569(11)	1.54248(17)	1.61380(15)
$\alpha/^\circ$	90	97.4300(10)	108.060(2)	90
$\beta/^\circ$	90	94.2400(10)	96.0830(10)	105.806(2)
$\gamma/^\circ$	90	112.621(2)	95.6240(10)	90
Volume/nm ³	1.5357(7)	0.94774(15)	1.5210(3)	2.8907(5)
<i>Z</i>	4	2	2	4

Continued

μ/mm^{-1}	1.770	1.386	0.955	1.000
$F(000)$	780	438	718	1396
Crystal size/mm	0.48×0.45×0.43	0.23×0.16×0.11	0.45×0.44×0.41	0.23×0.15×0.09
Theta range/(°)	2.85—25.02	2.32—25.02	2.53—25.02	2.28—25.02
Index ranges	-10≤h≤8 -14≤k≤15 -14≤l≤16	-6≤h≤10 -11≤k≤10 -14≤l≤14	-10≤h≤10 -14≤k≤10 -18≤l≤17	-20≤h≤20 -3≤k≤10 -19≤l≤18
$D_{\text{calc}}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.664	1.507	1.531	1.569
Total reflections	7676	4818	7606	14014
Unique reflections	2711	3287	5232	5076
$R_1, wR_2[>2\sigma(I)]$	0.0264, 0.0565	0.0737, 0.1706	0.0602, 0.1471	0.0843, 0.1849
$R_1, wR_2(\text{all data})$	0.0331, 0.0594	0.1083, 0.1840	0.1079, 0.1726	0.1648, 0.2115
Goodness-of-fit	1.056	1.075	1.052	1.064
CCDC No.	2325617	2325377	2325376	2325375

1.5 配合物 1~4 模拟儿茶酚氧化酶的催化剂活性研究

3,5-二叔丁邻苯二酚(3,5-DTBC)的氧化还原电位低、易被氧化,苯环上叔丁基的存在可阻止苯环开环氧化,因此,选用3,5-DTBC作为研究配合物模拟儿茶酚氧化酶催化活性的模型底物^[3]. 3,5-DTBC氧化产物3,5-邻苯二醌(3,5-DTBQ)的甲醇溶液(摩尔吸光系数 ϵ 为 $1900\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$)在400 nm处有最大吸收峰.

将新配制的3,5-DTBC的甲醇溶液($1\times 10^{-2}\text{ mol/L}$)稀释成浓度分别为 2×10^{-3} , 4×10^{-3} , 6×10^{-3} 和 $8\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 的溶液. 将配合物配制成 $1\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 的DMF溶液. 在室温下,移取60 μL 配合物溶液加入到3 mL稀释后的3,5-DTBC甲醇溶液中,充分混合后倒入1 cm的比色皿中. 将比色皿放入分光光度计中,每隔1 min记录吸光度数值. 同一底物浓度重复实验6次,以确保结果的准确性和可靠性. 实验数据采用Michaelis-Menten动力学模型和Lineweaver-Burk作图法进行处理,计算得到最大反应速率(V_{max})、Michaelis-Menten常数(K_{m})和催化转化数(K_{cat}).

2 结果与讨论

2.1 配合物 1~4 的单晶结构分析

配合物 1 为正交晶系, $P2_12_12_1$ 空间群, Flack 参数值仅为0.020(14), 表明配合物 1 的单晶为纯对映体, 其结构由1个五配位的金属 Cu(II)、1个配体 L' 和2个配位的 Cl 构成[图 1(A)]. Cu(II)具有畸变四方锥的配位构型($\tau=0.088$)^[41], 四方锥底面由苯并咪唑的 N1、亚氨基的 N3、吡啶的 N4 和 Cl2 组成, 而顶端位置由 Cl1 占据. Cu—N 的平均键长为0.2038 nm. 由于 Jahn-Teller 效应, 顶端 Cu—Cl1 键长

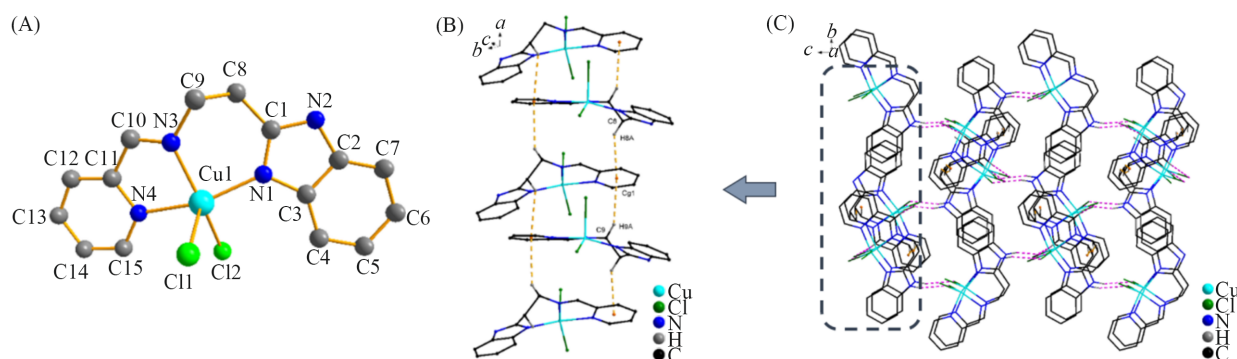


Fig. 1 Molecular structure of complex 1 with atom labels(A, hydrogen atoms are omitted for clarity), a perspective view of C—H \cdots π interactions in the crystalline architecture of complex 1(orange dashed line)(B) and a view of the 3D molecular network fabricated by N—H \cdots Cl and C—H \cdots Cl hydrogen interactions and C—H \cdots π interactions in complex 1(C)

[0.24967(10) nm] 比其它 Cu—Cl2 键长 [0.22756(9) nm] 长. 配合物 **1** 的结构与文献[3, 22]报道的 Cu(II)配合物结构类似.

配合物 **1** 中, L' 中的 2 个 —CH₂— 基团参与了 2 个晶体学独立的 C8—H8A...Cg1 和 C9—H9A...Cg1 相互作用. 2 个 C—H... π 键将相邻的 [Cu(L')Cl₂] 分子沿 *a* 轴方向连成一维链[图 1(B)]. 此外, 通过分子间氢键 N2—H2...Cl1 和 C10—H10...Cl2, 一维链形成三维超分子网状结构[图 1(C)].

配合物 **2** 为三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 其结构由 1 个五配位的金属 Cu(II)、1 个 L' 和 2 个配位的 SCN⁻ 构成[图 2(A)]. Cu(II) 处于畸变四方锥的几何构型中^[41]($\tau=0.27$), L' 的 3 个 N 原子(N1, N3 和 N4) 和 1 个 SCN⁻ 的 N6 原子占据了四方锥的底面, 而另一个 SCN⁻ 的 S1 原子占据了四方锥的顶端位置. Cu—N 键长为 0.1991(6)~0.2066(5) nm, Cu—S1 键长为 0.2605(2) nm. 配合物 **2** 结构中存在着 2 个晶体学独立的分子间 $\pi\cdots\pi$ 相互作用[图 2(B)]. 首先, 相邻吡啶(Cg2) 间存在着 $\pi\cdots\pi$ 堆积, 质心间的距离为 0.38706 nm. 其次, 苯并咪唑环(Cg3 和 Cg4) 间存在着头对尾 $\pi\cdots\pi$ 堆积, 质心间的距离分别为 0.37585 和 0.38395 nm. 配合物 **2** 的分子通过 $\pi\cdots\pi$ 堆积相互作用沿 *c* 轴形成一维链. NCS⁻ 的 S1 分别与 L' 的 1 个 —CH₂— 基团和吡啶环的 —CH— 基团形成了分子间氢键 C2—H2B...S2 和 C14—H14...S2. 这些氢键将一维链延伸成三维超分子网状结构[图 2(C)].

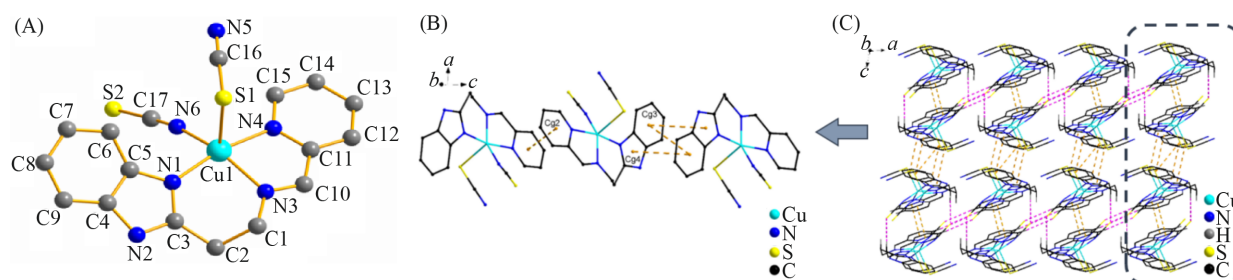


Fig. 2 Molecular structure of complex **2** with atom labels(A, hydrogen atoms are omitted for clarity), a perspective view of $\pi\cdots\pi$ interactions in the crystalline architecture of complex **2**(orange dashed line)(B) and a view of the 3D molecular network fabricated by C—H...S hydrogen interactions and $\pi\cdots\pi$ interactions in complex **2**(C)

配合物 **3** 为三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群, 配合物 **4** 为单斜晶系 $P2_1/c$ 空间群. 配合物 **3** 由 1 个五配位的 Cu(II)、1 个 L¹、1 个配位的 bpy、2 个未配位的 ClO₄⁻ 和 1 个游离的 CH₃OH 分子组成[图 3(A)]; 配合物 **4** 由 1 个五配位的 Cu(II)、1 个 L²、1 个配位的 bpy 和 2 个未配位的 ClO₄⁻ 组成[图 4(A)]. 配合物 **3** 和 **4** 中的 Cu(II) 均与席夫碱的 3 个 N 原子和 bpy 的 2 个 N 原子配位, 且均处于畸变四方锥的配位环境中, τ 值分别为 0.18 和 0.34^[41], 表明配合物 **4** 的畸变程度比配合物 **3** 大. 在配合物 **3** 中, 四方锥的底面被 L¹ 的 N1, N2 和 N4 以及 bpy 的 N5 占据, 顶端位置被 bpy 的 N6 占据. 而在配合物 **4** 中, 四方锥底面被 L² 的 N1 和 N2 以及 bpy 的 N5 和 N6 占据, 顶端位置被 L² 的吡啶环的 N4 占据. 在配合物 **3** 中, 四方锥底面 Cu—N 键长为 0.1975(4)~0.2097(4) nm, 而在配合物 **4** 中, 底面 Cu—N 键长为 0.1974(7)~0.2007(9) nm. 在配合物 **3** 中, 顶端 Cu1—N6 键长为 0.2182(4) nm, 而在配合物 **4** 中, Cu1—N4 键长为 0.2317(9) nm, 这些键长与文献[26]报道的类似配合物数据相近.

在配合物 **3** 中, 相邻的苯并咪唑环形成了头对尾(Cg5 和 Cg6)的 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用, 环质心间的距离分别为 0.3940 和 0.3644 nm. 苯环(Cg5) 与邻近 [CuL¹bpy]²⁺ 单元中吡啶环的 —CH— 之间存在 C—H... π 相互作用. 配合物 **3** 的 Cu(II) 离子通过 $\pi\cdots\pi$ 和 C—H... π 相互作用连接, 沿 *a* 轴形成一维链状结构[图 3(B)]. 此外, 未配位 ClO₄⁻ 的 O 原子与苯并咪唑环的 NH 基团、甲醇分子和吡啶环的 —CH— 基团形成 N—H...O, O—H...O 和 C—H...O 分子间氢键. 一维链通过氢键相互作用进一步形成三维超分子网状结构[图 3(C)].

在配合物 **4** 中, 相邻的苯并咪唑环参与形成了头对头 $\pi\cdots\pi$ 堆积作用, 环质心(Cg7...Cg7) 间的距离为 0.4096 nm. 吡啶环(Cg8) 与邻近 [CuL²bpy]²⁺ 中苯环的 —CH— 之间形成了 C—H... π 相互作用. 配

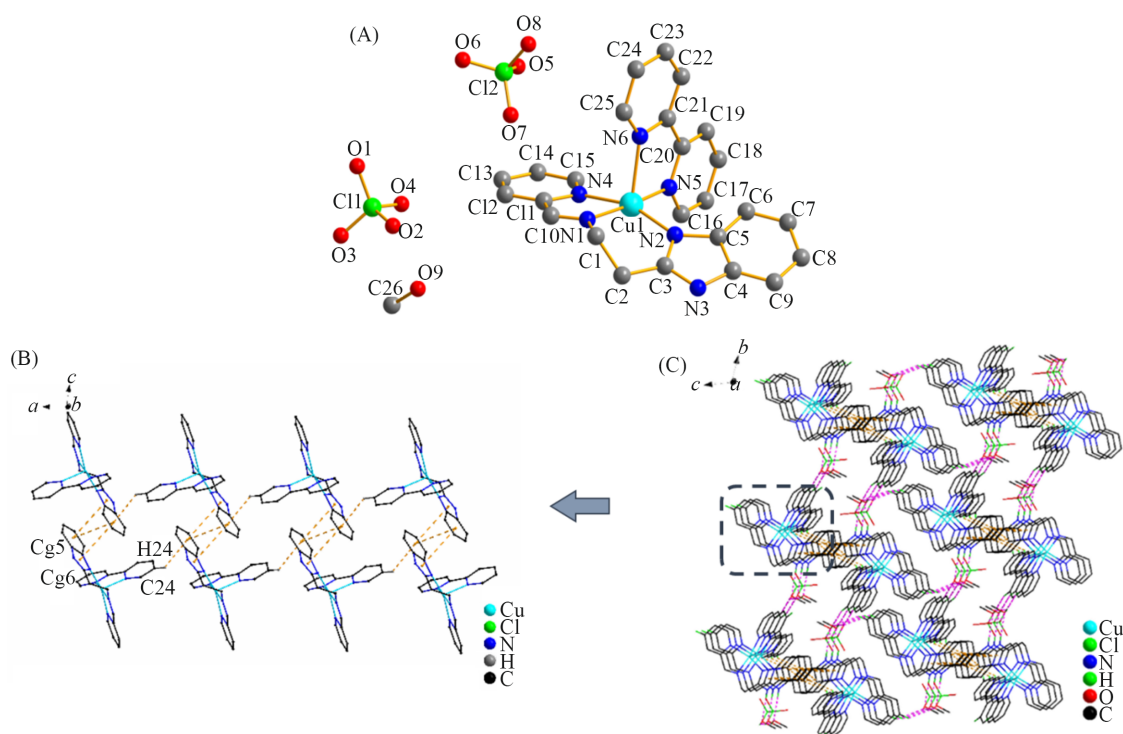


Fig. 3 Molecular structure of complex 3 with atom labels(A, hydrogen atoms are omitted for clarity), a perspective view of C—H... π and π ... π interactions in the crystalline architecture of complex 3 (orange dashed line) (B) and a view of the 3D molecular network fabricated by N—H...O, O—H...O and C—H...O hydrogen interactions and π ... π interactions in complex 3(C)

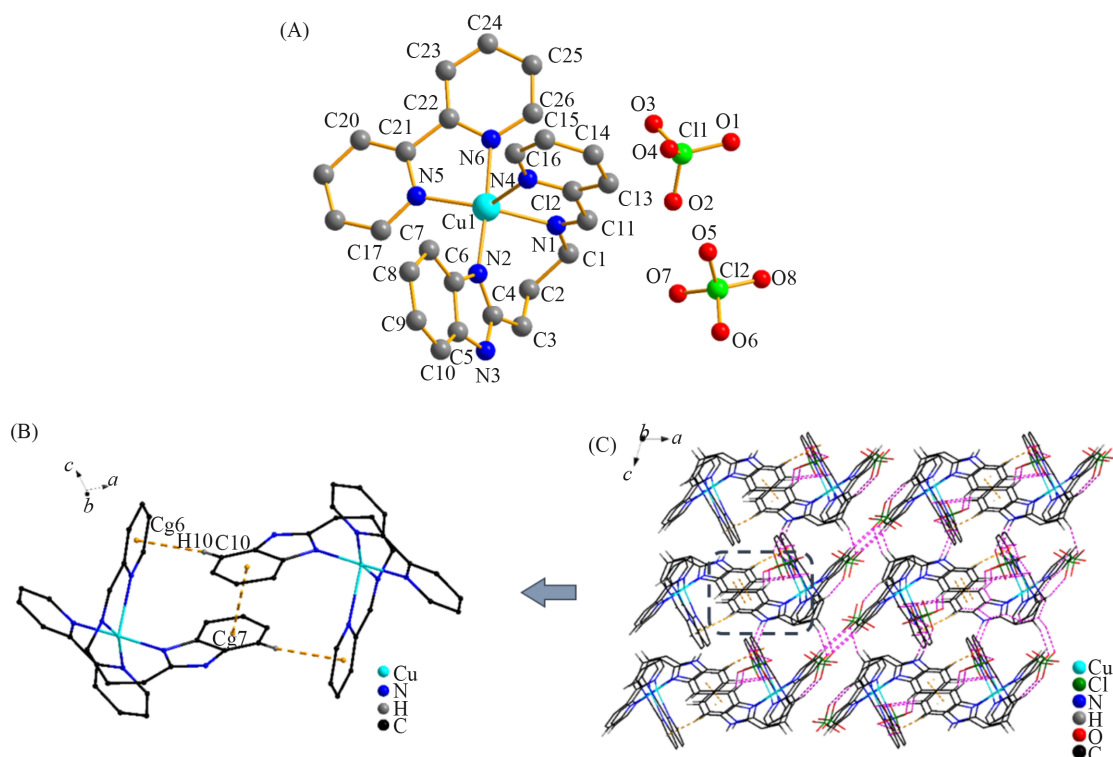


Fig. 4 Molecular structure of complex 4 with atom labels(A, hydrogen atoms are omitted for clarity), a perspective view of C—H... π and π ... π interactions in the crystalline architecture of complex 4 (orange dashed line) (B) and a view of the 3D molecular network fabricated by N—H...O and C—H...O hydrogen interactions and π ... π interactions in complex 4(C)

合物**4**通过 $\pi\cdots\pi$ 和 $C-H\cdots\pi$ 相互作用连接,形成了由2个 $[Cu(L^2)(bpy)]^{2+}$ 阳离子组成的二聚体结构[图4(B)].此外,未配位 ClO_4^- 的O原子与苯并咪唑环的NH基团、席夫碱 L^2 的 $-CH_2-$ 以及苯环和吡啶环的 $-CH-$ 基团形成 $N-H\cdots O$ 和 $C-H\cdots O$ 分子间氢键.二聚体通过氢键相互作用进一步形成三维超分子网状结构[图4(C)].

2.2 配合物的红外光谱和紫外-可见光谱分析

采用KBr压片法测得配合物**1-4**的红外光谱(图S1,见本文支持信息).在配合物**1-4**中,1616~1600和1457~1448 cm^{-1} 处的强吸收峰可分别归属于亚胺的 $C=N$ 和苯并咪唑环的 $-C=N-C=C-$ 伸缩振动.与配体相比, $\nu_{C=N}$ 向低波数方向移动,而 $\nu_{-C=N-C=C-}$ 向高波数方向移动,表明席夫碱和苯并咪唑的氮原子均与Cu(II)离子配位^[39].在配合物**2**的谱图中,2076 cm^{-1} 处的尖峰可归属于 SCN^- 的伸缩振动.配合物**3**和**4**在1103和1092 cm^{-1} 处分别有1个强峰,在623和611 cm^{-1} 处分别有1个中等强度的峰,表明 ClO_4^- 未与Cu(II)配位.

室温下,在甲醇溶液中测试了配合物**1-4**的紫外-可见光谱(图S2,见本文支持信息).配合物**1-4**在270~280 nm处的吸收峰可归属于苯并咪唑基团的 $\pi-\pi^*$ 跃迁^[39],320~400 nm处的吸收峰可归属于配体中的苯并咪唑到Cu(II)离子的LMCT跃迁.配合物**1-4**均在550~800 nm处出现宽且弱的吸收带,为四方锥配位构型的Cu(II)离子的 $d-d$ 跃迁所致,表明在甲醇溶液中配合物仍为四方锥的配位构型,与文献[22,24,32]报道的类似配合物一致.将配合物**1-4**的甲醇溶液静置72 h后,对其进行紫外-可见光谱测试,发现谱图与静置前相比无明显变化,表明配合物在甲醇溶液中稳定性高^[3].

2.3 配合物的X射线粉末衍射分析

对配合物**1-4**进行了X射线粉末衍射测试(图S3,见本文支持信息),模拟结果与实验结果吻合得较好,说明配合物的相纯度较高.

2.4 配合物的热重分析

为了表征配合物**1-4**的热稳定性,采用热重分析研究了其在 N_2 气氛下的热行为(图S4,见本文支持信息).配合物**1**在200~782 $^{\circ}C$ 下分解,失去了2个配位 Cl^- 、苯并咪唑基团和 L^1 的1个亚甲基(实验值53.27%,理论值52.80%).配合物**2**的第一次失重发生在179~386 $^{\circ}C$,失去了2个配位的 SCN^- (实验值30.03%,理论值28.84%);第二次失重发生在386~785 $^{\circ}C$,失去了吡啶环和 L^1 中的亚甲基(实验值23.16%,理论值24.65%).配合物**3**在216~782 $^{\circ}C$ 下失去了1个甲醇分子、1个游离 ClO_4^- 和1个bpy配体(实验值52.38%,理论值55.19%).配合物**4**的热稳定性和配合物**3**类似,在165~838 $^{\circ}C$ 下失去了2个未配位的 ClO_4^- 和1个bpy(实验值52.51%,理论值51.99%).

2.5 配合物的循环伏安分析

分别以玻碳电极、Ag/AgCl电极和铂丝作为工作电极、参比电极和辅助电极,以0.1 mol/L TBAP的DMF溶液为电解液,在室温下,以110 mV/s的扫描速率在-0.6~0.6 V的电位范围内对配合物**1-4**进行电化学测试(图S5,见本文支持信息).

配合物**1**的CV曲线中出现了1个氧化峰,没有相应的还原峰,氧化峰电位为0.28 V,该过程完全不可逆,归属于Cu(II)/Cu(III)氧化.配合物**2**的CV曲线中出现了1对氧化还原峰($E_{pc}=-0.25$ V, $E_{pa1}=-0.03$ V)和1个额外的氧化峰($E_{pa2}=0.43$ V),2组峰分别归属于Cu(II)/Cu(I)的准可逆氧化还原和Cu(II)/Cu(III)的不可逆氧化.配合物**3**和**4**的CV曲线中均显示1对氧化还原峰(配合物**3**: $E_{pc}=-0.32$ V, $E_{pa}=0.16$ V;配合物**4**: $E_{pc}=-0.21$ V, $E_{pa}=0.11$ V),归属于Cu(II)/Cu(I)准可逆氧化还原.配合物**1**和**2**比配合物**3**和**4**多出现了1个Cu(II)/Cu(III)的氧化峰,这是因为单齿配体 Cl^- 和 SCN^- 比双齿配体bpy更易采取不同的取向以适应半径更小的Cu(III)离子^[42,43].配合物**3**和**4**的电化学性质相似,这与2个配合物的结构类似相一致.此外,配合物**4**比配合物**3**更易被还原,这是因为随着亚胺氮原子和苯并咪唑环之间的亚甲基基团数量(链长度)增加,配合物**4**的螯合环柔性更强,从而使其更易被还原^[44].

2.6 配合物的催化活性和催化动力学

将浓度为 1×10^{-4} mol/L的配合物的DMF溶液加入到浓度为 1×10^{-2} mol/L的3,5-DTBC的甲醇溶液

中, 该混合溶液在 400 nm 附近的吸光度随时间延长逐渐增加(图 5 和图 S6, 见本文支持信息), 说明生成了氧化产物 3,5-DTBQ, 配合物具有儿茶酚氧化酶活性.

通过改变底物浓度来研究模型配合物催化氧化反应的动力学(图 6、图 S7 和 S8, 见本文支持信息). 反应速率与底物浓度的关系图[图 6(A)]显示, 当底物浓度较低时, 反应速率与底物浓度成正比, 表现为一级反应. 当底物浓度达到一定值时, 几乎所有的酶均与底物结合, 反应速率达到最大值, 线性关系变差, 表现为零级反应. 这表明该氧化反应是通过一个相对稳定的中间体, 即配合物-底物加合物进行的, 然后, 通过速率决定步骤中的不可逆氧化还原反应生成 3,5-DTBQ, 这与 Michaelis-Menten 模型相符^[28]. 以此模型利用 Lineweaver-Burk 图确定米氏常数 K_m 与 V_{max} [图 6(B)]. 配合物 1~4 和其它类似模型配合物的动力学参数列于表 2.

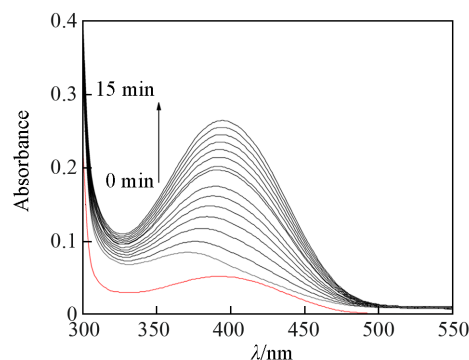


Fig. 5 UV-Vis spectra showing the increase of 3,5-DTBQ band after addition of 1×10^{-4} mol/L DMF solution of complex 1 to 100 fold methanolic solution of 3,5-DTBC. The spectra were recorded at an interval of 1 min.

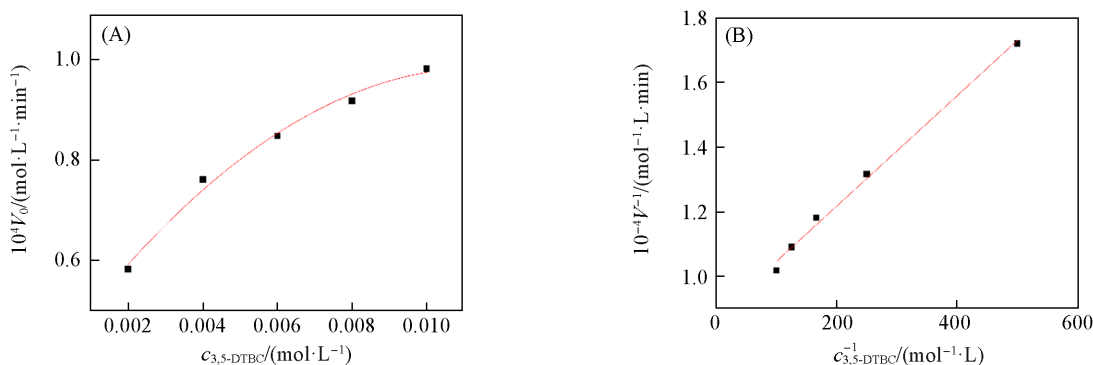


Fig. 6 Plots of the initial reaction rates vs. catechol concentration(A) and reciprocal Lineweaver-Burk(B) for complex 1

Table 2 Kinetic parameters and structure parameters for the oxidation of 3,5-DTBC catalyzed by Cu(II) complexes

Complex ^a	τ	d_{Cu-X}/nm	$v_{max}/(mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1})$	$K_m/(mol \cdot L^{-1})$	$K_{cat}/(h^{-1})$	Ref.
1	0.088	0.24967(10)	1.14×10^{-4}	1.95×10^{-3}	12.56	This work
2	0.270	0.2605(2)	3.40×10^{-4}	1.49×10^{-2}	37.41	This work
3	0.180	0.2182(4)	2.35×10^{-4}	9.13×10^{-3}	25.90	This work
4	0.340	0.2317(9)	2.31×10^{-4}	3.54×10^{-3}	25.45	This work
[Cu(HL ₁)Cl ₂]	0.043	0.25719(8)	4.54×10^{-4}	0.5221	163.30	[3]
[Cu(sal-ppzH)Cl ₂]	0.015	0.2694	1.64×10^{-4}	0.53	11.82	[22]
[Cu(L ₂)(phen)]	0.44	0.2251(4)	5.67×10^{-7}	2.4×10^{-3}	62	[25]
[Cu(L ₂)(phen)]·5H ₂ O	0.68	0.2118(3)				
[Cu(L ₃)(phen)](ClO ₄)	0.56	0.2195(15)	4.67×10^{-7}	2.3×10^{-3}	52	[25]
[Cu(L ₄)(bipy)]ClO ₄	0.67	0.21423(19)	1.16×10^{-8}	4.64×10^{-3}	83.59	[26]
[Cu(L ₄)(phen)]ClO ₄	0.62	0.21911(19)	1.02×10^{-8}	2.95×10^{-3}	73.57	[26]

^a HL₁ derived by reacting 4-oxo-4H-chromene-3-carbaldehyde with thiosemicarbazides; sal-ppzH derived by reacting 1-(2-aminoethyl) piperazine with salicylaldehyde; H₂L₂=3-[(2-hydroxy-benzylidene)-amino]-propionic acid; HL₃=2-methoxy-6-[(3-methylamino-propylimino)-methyl]-phenol; HL₄=2-[(3-methylamino-propylimino)-methyl]-phenol, respectively.

文献[1, 2, 22, 45]研究表明, 在模拟儿茶酚氧化酶的催化反应中, 模型配合物需要具有空余配位点来与底物配位, 因此, 离去基团离去的难易程度直接影响了模型配合物的催化效率. 离去基团和中心铜(II)的配位键越长, 越容易断开, 催化效率越高. 同时, 中心离子的畸变程度越高, 催化效率越

高^[20,26]. 此外, 配合物的空间位阻也会影响其催化效率^[29]. 由表2可见, 配合物模拟儿茶酚氧化酶的 K_{cat} (12.56~37.41 h⁻¹)与文献[3, 22, 25, 26]报道的席夫碱单核铜(II)配合物的相似, 催化活性顺序为**2** > **3** ≈ **4** > **1**. 由配合物**1**~**4**的结构参数可见, 配合物**2**的离去基团SCN⁻与Cu(II)的键长最长[Cu1—S1键长为0.2605(2) nm]且畸变程度较大($\tau=0.270$), 因此, 催化效率最高. 配合物**3**和**4**的辅助配体均为bpy, 配合物**4**($\tau=0.340$)的畸变程度比配合物**3**($\tau=0.180$)大, 且配合物**4**的Cu1—N4键长[0.2317(9) nm]比配合物**3**的Cu1—N6[0.2182(4) nm]长, 但是, 配合物**4**中L²的扭曲程度比配合物**3**中L¹的大(配合物**3**中L¹的苯环和吡啶环的二面角为33.5°; 配合物**4**中L²的苯环和吡啶环的二面角为81.8°), 因此, 配合物**4**的空间位阻更大, 从而导致配合物**3**和**4**的催化效率接近. 而配合物**1**的Cu1—Cl1键长[0.24967(10) nm]虽较长, 但畸变程度最小($\tau=0.088$), 因此, 配合物**1**的催化效率最低.

比较配合物**1**~**4**和类似席夫碱单核铜(II)配合物的结构参数和催化效率后, 发现其具有相同的催化构效关系(表2). 催化活性顺序[Cu(HL₁)Cl₂] > **2** > **1** > [CuII(sal-ppzH)Cl₂]可归因于配合物[Cu(HL₁)Cl₂]较长的离去基团与中心Cu(II)的键长和较小的空间位阻; 催化活性顺序[Cu(L₄)(bipy)]ClO₄ > [Cu(L₄)(phen)]ClO₄ > [Cu(L₂)(phen)] [Cu(L₂)(phen)] · 5H₂O > [Cu(L₃)(phen)](ClO₄) > **3** ≈ **4**可归因于配合物的畸变程度, 畸变程度越大, 催化效率越高. 上述结果为建立更精确和完整的模型配合物催化构效关系提供了数据支撑.

3 结 论

设计合成了4个席夫碱Cu(II)配合物并进行了表征. 配合物**1**~**4**均为五配位的单核铜(II)配合物, 通过 $\pi \cdots \pi$ 堆积作用、C—H $\cdots\pi$ 相互作用和氢键等形成三维超分子网状结构. 4个配合物均可将3,5-DTBC氧化为3,5-DTBQ, 可作为天然儿茶酚氧化酶的模型化合物. 对比配合物**1**~**4**的动力学参数发现, 中心Cu(II)的畸变程度、离去基团与中心Cu(II)的键长以及配合物的空间位阻是影响儿茶酚氧化酶活性的主要因素. 配合物**2**具有最长的离去基团与中心Cu(II)的键长和较高的畸变程度, 因而活性最高, 而配合物**1**的离去基团与中心Cu(II)的键长虽较长, 但畸变程度小, 因而活性最低.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20240063>.

参 考 文 献

- [1] Mondal S., Chakraborty M., Mondal A., Pakhira B., Blake A. J., Sinn E., Chattopadhyay S. K., *New J. Chem.*, **2018**, 42(12), 9588—9597
- [2] Chhabra V., Kundu B. K., Ranjan R., Pragti, Mobin S. M., Mukhopadhyay S., *Inorg. Chim. Acta*, **2020**, 502, 119389
- [3] Balakrishnan N., Haribabu J., Dhanabalan A. K., Swaminathan S., Sun S., Dibwe D. F., Bhuvanesh N., Awale S., Karvembu R., *Dalton Trans.*, **2020**, 49(27), 9411—9424
- [4] Thio Y., Yang X., Vittal J. J., *Dalton Trans.*, **2014**, 43(9), 3545—3556
- [5] Dey S. K., Mukherjee A., *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 310, 80—115
- [6] Ramadan A. E. M. M., Shaban S. Y., Ibrahim M. M., Abdel-Rahman A. A. H., Sallam S. A., Al-Harbi S. A., Omar W., *New J. Chem.*, **2020**, 44(16), 6331—6345
- [7] Dasgupta S., Chakraborty P., Kundu P., Kara H., Aullón G., Zangrando E., Das D., *CrystEngComm*, **2019**, 21(46), 7094—7107
- [8] Marcon M., Crespi S., Pielmeier A., König B., *Chem. Commun.*, **2023**, 59(7), 948—951
- [9] Das K., Dolai S., Vojtišek P., Manna S. C., *Polyhedron*, **2018**, 149, 7—16
- [10] Kahrović E., Zahirović A., Višnjevac A., Osmanković I., Turkušić E., Kurtagić H., *Croat. Chem. Acta*, **2018**, 91(2), 195—207
- [11] Magherusan A. M., Nelis D. N., Twamley B., McDonald A. R., *Dalton Trans.*, **2018**, 47(43), 15555—15564
- [12] Dede B., Özen N., Görgülü G., *J. Mol. Struct.*, **2018**, 1163, 357—367
- [13] Ghosh A. K., Ali A., Singh Y., Purohit C. S., Ghosh R., *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, 474, 156—163
- [14] Das M., Afsan Z., Basak D., Arjmand F., Ray D., *Dalton Trans.*, **2019**, 48(4), 1292—1313
- [15] Mandal A., Sarkar A., Adhikary A., Samanta D., Das D., *Dalton Trans.*, **2020**, 49(43), 15461—15472
- [16] Chakraborty M., Mondal A., Chattopadhyay S. K., *New J. Chem.*, **2020**, 44(30), 12916—12925
- [17] Jana N. C., Ghorai P., Brandão P., Jagličić Z., Panja A., *Dalton Trans.*, **2021**, 50(42), 15233—15247
- [18] Chatterjee A., Seikh M. M., Chowdhury S., Ghosh R., *Inorg. Chim. Acta*, **2021**, 521, 120345

- [19] Shyamal M., Mandal T. K., Panja A., Saha A., *RSC Adv.*, **2014**, 4(96), 53520—53530
- [20] Bhunia A., Manna S., Mistri S., Paul A., Manne R. K., Santra M. K., Bertolasi V., Manna S. C., *RSC Adv.*, **2015**, 5(83), 67727—67737
- [21] Beyazit N., Çatıkkaş B., Bayraktar Ş., Demetgül C., *J. Mol. Struct.*, **2016**, 1119, 124—132
- [22] Kumari S., Mahato A. K., Maurya A., Singh V. K., Kesharwani N., Kachhap P., Koshevoy I. O., Haldar C., *New J. Chem.*, **2017**, 41(22), 13625—13646
- [23] Selvakumaran B., Murali M., Sathya V., *Inorg. Chim. Acta*, **2023**, 553, 121514
- [24] Das M., Kundu B. K., Tiwari R., Mandal P., Nayak D., Ganguly R., Mukhopadhyay S., *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, 469, 111—122
- [25] Bhunia A., Vojtišek P., Bertolasi V., Manna S. C., *J. Mol. Struct.*, **2019**, 1189, 94—101
- [26] Bhunia A., Vojtišek P., Manna S. C., *J. Mol. Struct.*, **2019**, 1179, 558—567
- [27] Castro K. A. D. F., Figueira F., Paz F. A. A., Tomé J. P. C., da Silva R. S., Nakagaki S., Neves M. G. P. M. S., Cavaleiro J. A. S., Simões M. M. Q., *Dalton Trans.*, **2019**, 48(23), 8144—8152
- [28] Santra A., Brandao P., Mondal G., Bera P., Jana A., Bhattacharyya I., Pramanik C., Bera P., *Polyhedron*, **2020**, 176, 114277
- [29] Biswas B. K., Saha S., Biswas N., Chowdhury M., Frontera A., Rizzoli C., Choudhury R. R., Choudhury C. R., *J. Mol. Struct.*, **2020**, 1217, 128398
- [30] Sarkar S., Kim M., Lee H. I., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2021**, 42(7), 1037—1046
- [31] Mukherjee S., Pal C. K., Kotakonda M., Joshi M., Shit M., Ghosh P., Choudhury A. R., Biswas B., *J. Mol. Struct.*, **2021**, 1245, 131057
- [32] Selvakumaran B., Murali M., *Inorg. Chim. Acta*, **2022**, 534, 120819
- [33] Sýs M., Kocábová J., Klikarová J., Novák M., Jirásko R., Obluková M., Mikysek T., Sokolová R., *Dalton Trans.*, **2022**, 51(36), 13703—13715
- [34] Mandal S., Naskar R., Mondal A. S., Bera B., Mondal T. K., *Dalton Trans.*, **2023**, 52(18), 5983—5998
- [35] Maity R., Maity M., Jana K., Maity T., Sepay N., Samanta B. C., *New J. Chem.*, **2023**, 47(5), 2673—2681
- [36] Roy B. C., Dutta B., Basak D., Debnath S., Ray D., Mahapatra T. S., *New J. Chem.*, **2023**, 47(25), 11928—11944
- [37] Chirinos J., Ibarra D., Morillo Á., Llovera L., González T., Zárraga J., Larreal O., Guerra M., *Polyhedron*, **2021**, 203, 115232
- [38] Zhang Q., Han Y., Jiao Y. H., *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 32(1), 131—138(张前, 韩燕, 焦元红. 无机化学学报, **2016**, 32(1), 131—138)
- [39] Zhao H. Y., Yang F. L., Li N., Wang X. J., *J. Mol. Struct.*, **2017**, 1148, 62—72
- [40] Sheldrick G. M., *Program for Crystal Structures Refinement: SHELXL-97*, University of Göttingen, Göttingen, **1997**
- [41] Addison A.W., Rao T. N., Reedijk J., van Rijn J., Verschoor G. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, (7), 1349—1356
- [42] Mukherjee T., Pessoa J. C., Kumar A., Sarkar A. R., *Dalton Trans.*, **2013**, 42(7), 2594—2607
- [43] Franco E., López-Torres E., Mendiola M. A., Sevilla M. T., *Polyhedron*, **2000**, 19(4), 441—451
- [44] Sreedaran S., Bharathi K. S., Rahiman A. K., Jagadish L., Kaviyaran V., Narayanan V., *Polyhedron*, **2008**, 27(13), 2931—2938
- [45] Kundu B. K., Ranjan R., Mukherjee A., Mobin S. M., Mukhopadhyay S., *J. Inorg. Biochem.*, **2019**, 195, 164—173

(Ed.: X, K, N, M)