

双核铜蛋白模型化合物的合成、氧合和催化苯偶姻的氧化

鄢家明, 谢如刚, 赵华明

四川大学化学系

收稿日期 修回日期 网络版发布日期 接受日期

摘要 在碱的作用下, 2,4-双(N-咪唑甲基)-6-取代苯酚(1)和2,6-双(N-咪唑甲基)-4-氯苯酚(2)与1,2-二溴乙烷、1,3-二溴丙烷、1,4-二溴丁烷或 α,α' -二溴间二甲苯反应, 合成了新型的模型配体(3~9)。配体与 $[\text{Cu}(\text{CH}_2\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ 反应, 得到两个咪唑基与铜配位的双核铜蛋白模型化合物(10~16)。研究了模型物的氧合作用, 发现模型物15和氧气反应, 发生分子内的羟化, 生成 μ -酚氧基- μ -羟基的双核铜(II)配合物, 其它模型与氧气反应, 生成双(μ -羟基)双核铜(II)配合物。以4为例, 详细研究了其模型物催化氧化苯偶姻的反应及反应动力学。考查了碱、外加配体、金属离子等对氧化反应的影响, 发现模型物的活性是铜盐或单核铜配合物活性的近六倍。求出了反应的动力学参数 $V_{\text{m-a-x}}$ 、 k_{m} 分别为 $9.47 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $0.0418 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 表明模型物催化的苯偶姻反应, 遵从Michaelis-Menten动力学规律。

关键词 [苯酚 P](#) [咪唑 P](#) [反应动力学](#) [铜络合物](#) [双核络合物](#) [催化氧化](#) [金属蛋白](#) [模型化合物](#)
[国家教委高等学校博士学科点专项科研基金](#) [苯偶姻](#) [双核铜蛋白](#) [氯苯酚 P](#)

分类号 [0627](#) [0611.662](#)

The synthesis of binuclear copper protein models, oxygenation and catalytic oxidation of benzoin

YAN JIAMING, XIE RUGANG, ZHAO HUAMING

Abstract New ligands (3~9) containing four imidazolyls have been prepared efficiently by 2,6-bis(imidazolylmethyl)-4-chlorophenol reaction with 1,2-dibromoethane, 1,3-dibromopropane, 1,4-dibromobutane or α,α' -dibromo-m-xylene. New binuclear copper protein models (10~16) in which two imidazolyls coordinate with each copper ion have been prepared also from the reaction of $[\text{Cu}(\text{CH}_2\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ with ligands. The oxygenation of models has been studied. It's discovered that 13 complexes O₂ and inserts one of oxygen atoms into the 2-position of m-xylyl spacer to form a phenolate and hydroxide bridge binuclear copper (II) complex, the others react via four electrons reduction of the dioxygen molecule to give bis(μ -hydroxy) copper (II) complexes. The oxidation reaction of benzoin under the catalysis of the mimic system composed of the ligand and cuppric salt has been studied kinetically, the influence of basicities, additives and metal ions on reaction rate being examined. It's found that the model composed of 4 in admixture with copper salt partakes efficiency 6 fold higher than that under the catalysis of copper salt alone. The reaction follows Michaelis-Menten saturation kinetic behavior and the kinetic parameters $V_{\text{m-a-x}}$, k_{m} are $9.47 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ and $0.0418 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ respectively.

Key words [PHENOL P](#) [IMIDAZOLE P](#) [REACTION KINETICS](#) [COPPER COMPLEX](#) [DINUCLEAR COMPLEX](#) [CATALYTIC OXIDATION](#) [METALLOPROTEIN](#) [MODEL COMPOUND](#) [BENZOIN](#)

DOI:

通讯作者

扩展功能

本文信息

▶ [Supporting info](#)

▶ [PDF\(667KB\)](#)

▶ [\[HTML全文\]\(0KB\)](#)

▶ [参考文献](#)

服务与反馈

▶ [把本文推荐给朋友](#)

▶ [加入我的书架](#)

▶ [加入引用管理器](#)

▶ [复制索引](#)

▶ [Email Alert](#)

▶ [文章反馈](#)

▶ [浏览反馈信息](#)

相关信息

▶ [本刊中 包含“苯酚 P”的 相关文章](#)

▶ 本文作者相关文章

· [鄢家明](#)

· [谢如刚](#)

· [赵华明](#)