

聚吡唑硼酸盐钒氧配合物的合成及对苯酚红催化溴化活性

冯晓东 林晓濛 王 杨 白凤英* 邢永恒

(辽宁师范大学化学化工学院 辽宁 大连 116029)

摘 要 在室温溶液反应中设计合成了一个新的三聚4-碘代吡唑硼酸的钒氧配合物: $[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)(\text{Tp}^{\text{4I}})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Tp^{4I} = 三聚4-碘代吡唑硼酸盐)。通过元素分析、红外光谱、紫外光谱、热重、X射线粉末和单晶衍射等技术手段对其结构进行了表征。以苯酚红为底物,在过氧化氢的存在下,进行仿生催化溴化的研究。结构分析表明,中心金属钒为6配位,与配位原子形成了一个八面体几何构型。配体三聚4-碘代吡唑硼酸盐(Tp^{4I})采取三齿螯合配位模式。在仿生催化溴化实验中,配合物对苯酚红的溴化氧化反应表现出良好的催化活性,催化该反应体系的反应速率常数达到 $k = 2.826 \times 10^2 (\text{mol/L})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。同时将此反应体系应用于过氧化氢的检测。

关键词 钒氧配合物;三聚4-碘代吡唑硼酸盐;晶体结构;仿生催化溴化

中图分类号:O614

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)11-1303-07

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.11.160033

金属钒作为生物体必需的微量元素,在胆固醇的合成、牙齿和骨骼的矿化及糖类酯类的新陈代谢等方面有重要作用^[1-2]。另外,钒化合物在催化、功能材料等领域的应用价值也日益受到关注^[3-4],具有广泛的应用前景。尤其是钒卤代过氧化物酶引起了研究者的更多关注^[5-8]。但天然的钒卤代过氧化物酶存在不稳定、易变质、耐受性差而且提取困难等问题^[9-11]。为了克服天然酶的缺陷,有必要合成具有钒卤代过氧化物酶结构特征的配合物^[12-13]。实验结果表明,我们合成的钒氧配合物具有较好的催化活性,可用在有机物的溴化氧化反应中作为催化剂^[14-17]。为传统有机化合物催化溴化开辟了一条新路,即在水溶液中、生理条件下常温合成有机溴化物。本文选用三聚4-碘代吡唑硼酸盐为配体,合成一种新的钒配合物 $[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)(\text{Tp}^{\text{4I}})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,首次报道其结构、光谱性质及其仿生催化溴化动力学研究,并进一步探究该催化反应体系在过氧化氢检测上的应用。

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(德国 Bruker 公司);Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪(德国 Bruker AXS 公司);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 $200 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$;PE 2400CHN 型元素分析仪(美国 PE 公司);Perkin Elmer Diamond TG/DTA 型热分析仪(美国 Perkin Elmer 公司);UV-1000 型单光束紫外/可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司);X-5 型显微熔点测定仪(温度范围 $0 \sim 320 \text{ }^\circ\text{C}$,北京泰克仪器有限公司);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。

1.2 配合物 $[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)(\text{Tp}^{\text{4I}})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成

将金属原料 $\text{VO}(\text{Me-acac})_2$ (0.1 mmol , 0.0295 g) 与配体三聚4-碘代吡唑硼酸盐(自制^[18-19], 0.1 mmol , 0.0630 g) 和硫脲(0.1 mmol , 0.0078 g) 溶于 10 mL 甲醇中,室温搅拌 3 h 得到黄色浑浊液,将浑浊液过滤后放置 5 d 得到了暗粉色晶体,产率 67% (以钒为基准)。配合物的分子式为:

2016-01-20 收稿,2016-03-03 修回,2016-03-30 接受

国家自然科学基金(21571091,21371086)资助项目

通讯联系人:白凤英,副教授;Tel:0411-82156987;E-mail:baifengying2003@163.com;研究方向:生物无机化学

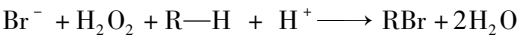
C₁₅H₁₉N₆O₅I₃BV,元素分析测定值(理论值)/%:C 22.35(22.34),H 2.43(2.36),N 10.35(10.42)。IR 主要特征峰(KBr), σ/cm^{-1} :3433,3105,2529,2367,950。UV-Vis($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$):264,302,352,532,762。

1.3 X 射线单晶结构测定

选择大小为 0.33 mm×0.24 mm×0.13 mm 的配合物,在 X 射线单晶衍射仪上,于 293 K 下用经石墨单色化的 MoK α 光源($\lambda=7.1073\text{ nm}\times10^{-3}$),以 φ - ω 扫描方式收集衍射数据。配合物共收集到 14951 个衍射点,其中独立衍射点 14951 个,强点 3204 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,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^[20]处理。配合物的晶体学参数列于表 1(CCDC:1443612)。该配合物的分子结构及分子间弱的相互作用用 Diamond 3.2 程序画出。

1.4 仿生催化溴化动力学

以该配合物为催化剂,以苯酚红为底物,在过氧化氢存在下与溴离子反应形成溴酚蓝,通过测定配合物作为催化剂的条件下,产物溴酚蓝的吸光度随时间变化趋势来表现反应进程,分析配合物的催化溴化活性。苯酚红(R-H)的溴化反应可以表示为:



固定苯酚红、溴离子、过氧化氢和缓冲液的浓度,苯酚红溴化反应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,震荡并使之均匀混合后,将其放置在 30℃ 恒温水浴中,进行以下两个实验:1)以配合物溶液($4\times10^{-4}\text{ mol/L}$)为催化剂,用单光束紫外/可见分光光度计在波长 350~650 nm 范围内每隔 5 min 扫描 1 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)以配合物溶液为催化剂,用单光束紫外/可见分光光度计在波长 592 nm 处每隔 5min 扫描 1 次,得到溶液吸光度随时间变化的曲线,将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分析配合物的催化溴化反应活性。

表 1 标题配合物的晶体学数据和结构参数*
Table 1 Crystallographic data and refinement for the title complex*

Formula	C ₁₅ H ₁₉ N ₆ O ₅ I ₃ BV	Crystal size/mm	0.33×0.24×0.13
M/(g·mol ⁻¹)	805.81	F(000)	1 512
Crystal system	Orthorhombic	$\mu(\text{MoK}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	4.156
Space group	Pnma	$\theta/(\circ)$	2.17~28.28
a/nm	1.644 0(3)	Reflections collected	14 951
b/nm	1.323 2(2)	Independent reflections($I>2\sigma(I)$)	3 204
c/nm	1.144 34(17)	Parameters	157
$\alpha/(\circ)$	90	R(int)	0.046 8
$\beta/(\circ)$	90	$\Delta\rho/(\text{e}\cdot\text{nm}^{-3})$	1 565, -2 150
$\gamma/(\circ)$	90	Goodness-of-fit	1.031
V/nm ³	2.489 3(6)	R ^a	0.059 2(0.097 9) ^b
Z	4	wR ₂ ^a	0.173 6(0.200 6) ^b
D _{calc}	2.150		

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

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构分析

配合物[VO(C₆H₅O₂)(Tp⁴¹)]·2H₂O属于正交晶系,Pnma 空间群,如图 1 所示。配合物的不对称单元是由一个钒原子,一个三聚-4 碘代吡唑硼酸盐配体和一个 3-甲基乙酰丙酮基团组成。六配位的中心 V(Ⅳ)原子与配体三聚-4-碘代吡唑硼酸盐中的 3 个 N 原子(N1,N1A,N4),3-甲基乙酰丙酮基团中的

2 个 O 原子(O10,O10A)和 1 个 O 原子配位形成了扭曲的 VN_3O_3 八面体几何构型。N1、N1A、O10 和 O10A 等 4 个原子在赤道平面上,钒距离平面 -0.05454 nm 处;而 O、N4 两个原子位于平面两侧($173.4(3)^\circ$)。V—N 键范围在 $0.2112(6) \sim 0.2303(8)\text{ nm}$ 之间,其中 V—N4 在端氧的反位作用下键长被拉长($0.2303(8)\text{ nm}$),比其它 V—N 键长要长。双键 $\text{V}=\text{O}$ 键长为 $0.1600(7)\text{ nm}$,短于 V—O10 单键长度($0.1946(6)\text{ nm}$)。键角 O—V—O、O—V—N 和 N—V—N 范围分别为 $87.4(4) \sim 100.4(2)^\circ$ 、 $84.3(2) \sim 173.4(3)^\circ$ 和 $79.9(2) \sim 85.0(3)^\circ$ 。主要键长和键角列于表 2 中。

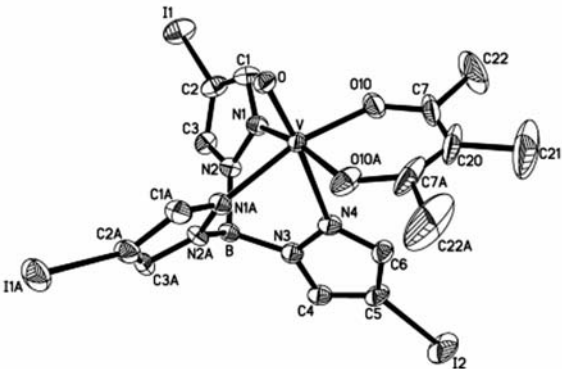


图 1 配合物的配位环境
Fig.1 Coordination environment of the complex

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

V—O	0.160 0(7)	V—O10	0.194 6(6)
V—N1	0.211 2(6)	V—N4	0.230 3(8)
O—V—O10	100.4(2)	O10#1—V—O10	87.4(4)
O—V—N1	95.3(2)	O10#1—V—N1	164.2(2)
O10—V—N1	91.7(3)	C7—O10—V	128.0(8)
N1—V—N1#1	85.0(3)	O—V—N4	173.4(3)
O10—V—N4	84.3(2)	N1—V—N4	79.9(2)
C1—N1—V	129.8(5)	N2—N1—V	122.4(4)
C6—N4—V	132.3(7)	N3—N4—V	121.1(6)

Symmetry code: #1:0.5 + x, 1.5 - y, 1.5 - z.

另外,配合物通过 $\text{C4—H4A} \cdots \text{O}^{\#1}$ 氢键($0.33733(5)\text{ nm}$, 178.0° , $\#1:0.5 + x, 1.5 - y, 1.5 - z$)形成了一条无限一维链,如图 2A 所示。又在氢键 $\text{C21—H21B} \cdots \text{I2}^{\#2}$ ($0.33733(5)\text{ nm}$, 140.0° , $\#2:0.5 + x, 1.5 - y, 0.5 - z$)的作用下,连接相邻的链扩展形成一个二维面状结构,如图 2B 所示。具体的键长键角数据列于表 3。

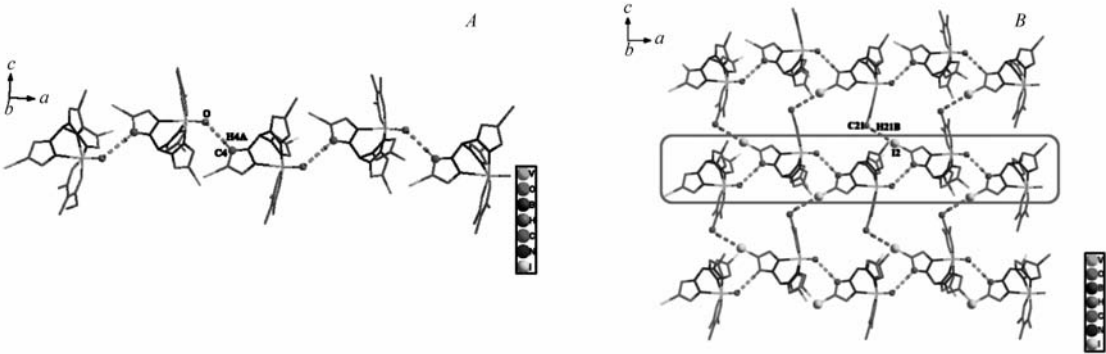


图 2 配合物的一维链状结构(A)和二维网状结构(B)
Fig.2 Views of 1D chain(A) and 2D network(B) structures of the complex

表 3 配合物的氢键键长 (nm) 和键角 (°)
Table 3 Selected hydrogen bond lengths (nm) and angles (°) of the complex

D—H $\cdots$ A	<i>d</i> (D—H)/nm	<i>d</i> (H $\cdots$ A)/nm	<i>d</i> (D $\cdots$ A)/nm	$\angle$ D—H $\cdots$ A/(°)
C4—H4A $\cdots$ O ^{#1}	0.093	0.244	0.337 33(5)	178.0
C21—H21B $\cdots$ I2 ^{#2}	0.096	0.287	0.366 13(6)	140.0

Symmetry code:#1:0.5 + x, 1.5 - y, 1.5 - z; #2:0.5 + x, 1.5 - y, 0.5 - z.

2.2 红外光谱

图3为配合物的红外光谱图。从图3可以看出, 3433 cm^{-1} 处的峰为游离水中O—H伸缩振动($\nu_{\text{O—H}}$); 3105 cm^{-1} 处出现的峰指认为三聚4-碘代吡唑硼酸盐上C—H单键伸缩振动($\nu_{\text{C—H}}$); 分别在 2529 和 2367 cm^{-1} 处出现的特征峰为三聚4-碘代吡唑硼酸盐上B—H单键伸缩振动($\nu_{\text{B—H}}$); 950 cm^{-1} 位置处特征峰为V=O双键伸缩振动($\nu_{\text{V=O}}$)。

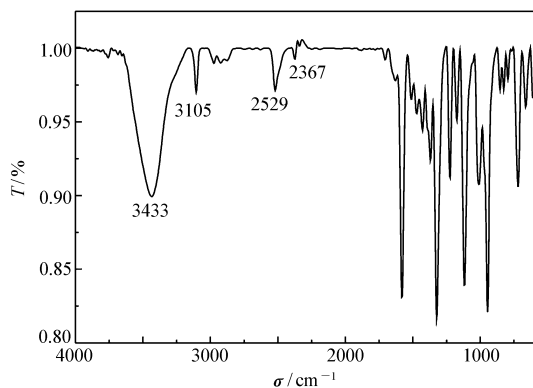


图3 配合物的红外光谱

Fig. 3 IR spectra of the complex

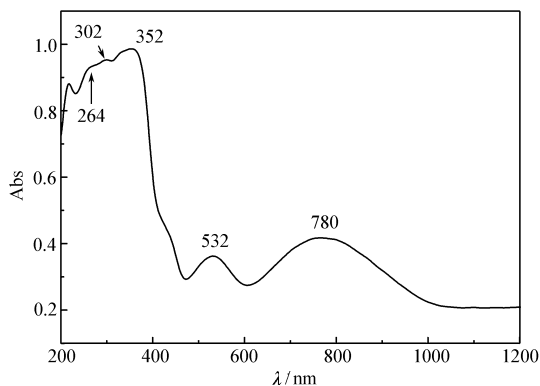


图4 配合物的紫外光谱

Fig. 4 UV-Vis spectra of the complex

2.3 配合物的紫外光谱表征

配合物的紫外光谱以固体状态下测定,如图4所示。谱图分析表明, 264 nm 处的吸收峰归属为主要配体 Tp^{41} 的 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁; 302 nm 处吸收峰归属为 Tp^{41} 配体上 $n\text{-}\pi^*$ 电子跃迁; 352 nm 处的吸收峰归属为配体到金属的 LMCT 跃迁;在 $532\sim 780\text{ nm}$ 波长范围内吸收峰归属中心原子钒的 $d\text{-}d^*$ 跃迁。

2.4 热重分析

在 $30\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内配合物的失重分3个阶段,如图5所示。在 $30\sim 279\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内失重率为 4.32% , 归属为失掉两个游离水(理论计算值: 4.47%); 第二阶段发生在 $279\sim 745\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内失重率为 73.28% , 归属为配体三聚4-碘代吡唑硼酸盐的骨架坍塌, 符合理论计算值 73.18% ; 第三阶段 $745\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内归属为剩余的有机配体骨架坍塌。

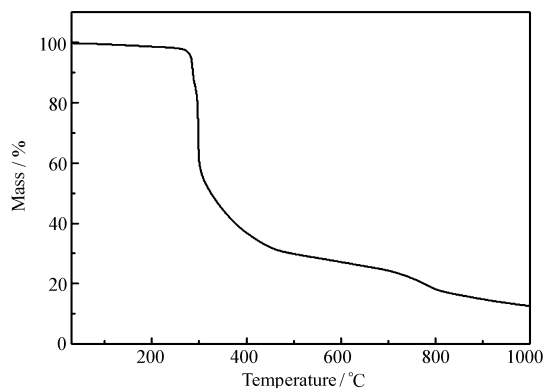


图5 配合物的热重曲线

Fig. 5 TG curve of the complex

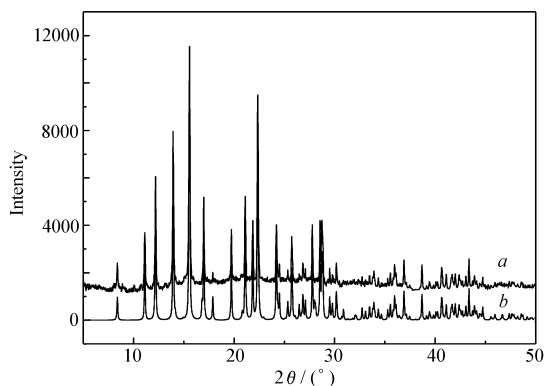


图6 配合物的实验(a)和模拟(b)的粉末XRD谱

Fig. 6 Experimental (a) and simulation (b) XRD patterns of the complex

2.5 配合物的粉末XRD光谱

图6为配合物的实验粉末XRD光谱和模拟粉末XRD光谱图。由图6可以看出,配合物的实验和模拟谱图中的出峰位置基本一致,虽然峰强度略有不同,也足以证明配合物为纯相。

2.6 仿生催化溴化

用 $\text{DFM-H}_2\text{O}$ (体积比 $2:23$) 混合溶液配成一定浓度的配合物溶液为催化剂,在波长 $350\sim 650\text{ nm}$

范围内每隔 5 min 扫描 1 次反应体系的吸光度,得到了溶液吸光度随波长变化的曲线,如图 7 所示。从紫外光谱可以看出,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,说明该配合物可以促进反应向生成苯酚蓝的方向进行,具有明显的催化活性。

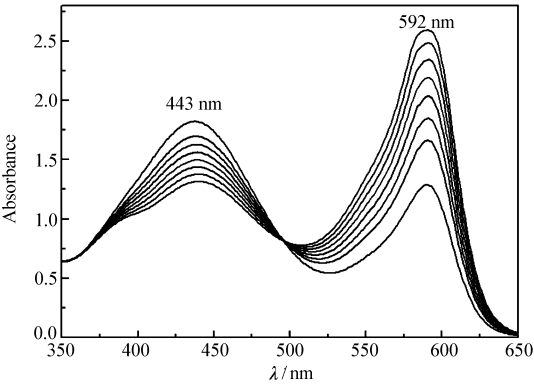


图 7 配合物催化苯酚红的溴化氧化反应过程
Fig. 7 Oxidative bromination of phenol red catalyzed by the complex

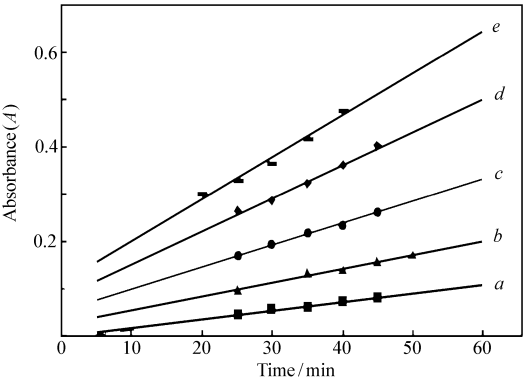


图 8 不同浓度配合物的吸光度与时间的关系
Fig. 8 A series of linear calibration plots of the absorbance dependence of time for different concentration of the complex
 $10^5 c / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 2; b. 4; c. 6; d. 8; e. 10

固定波长 592 nm, 每 5 min 测一次加入不同浓度催化剂时反应过程中溶液的吸光度,可以得到一系列不同浓度吸光度变化与时间变化关系的直线(图 8 所示),直线斜率就是反应速率 dA/dt 。改变配合物浓度测得 dA/dt 系列数据,作 $-\lg(dA/dt)$ vs. $-\lg c$ (c 为配合物浓度, mol/L) 直线。将此反应的速率方程 $dc/dt = kc_1^x c_2^y c_3^z$ 做对数处理得到 $\lg(dc/dt) = \lg k + x \lg c_1 + y \lg c_2 + z \lg c_3$, 整理得到 $-\lg(dc/dt) = -x \lg c_1 - b$ ($b = \lg k + y \lg c_2 + z \lg c_3$), 根据朗伯-比尔定律 $A = \varepsilon \cdot d \cdot c$ 变形为 $dA/dt = \varepsilon \cdot d \cdot (dc/dt)$, 式中, ε 为溴酚蓝在 592 nm 处的摩尔吸光系数 ($14500 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$), d 为样品池长度 ($d = 1 \text{ cm}$), 将 $-\lg(dA/dt)$ 对催化剂浓度的 $-\lg c$ 的作图变化 $-\lg(dc/dt)$ 对 $-\lg c$ 的作图(图 9)。 y 与 z 分别对应 KBr 与苯酚红的反应级数 1, c_2 和 c_3 是 KBr 和苯酚红的浓度, 分别为 0.4 mol/L 和 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 再根据公式 $b = \lg k + y \lg c_2 + z \lg c_3$, 即可求得反应速率常数 $k = 2.826 \times 10^2 (\text{mol/L})^{-2} \cdot \text{s}^{-1[21]}$ 。

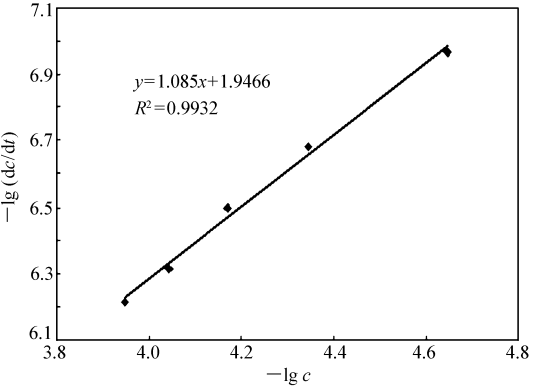


图 9 配合物在 DMF-H₂O 中的 $-\lg(dc/dt)$ 与 $-\lg c$ 的关系
Fig. 9 $-\lg(dc/dt)$ dependence of $-\lg c$ for the complex in DMF-H₂O

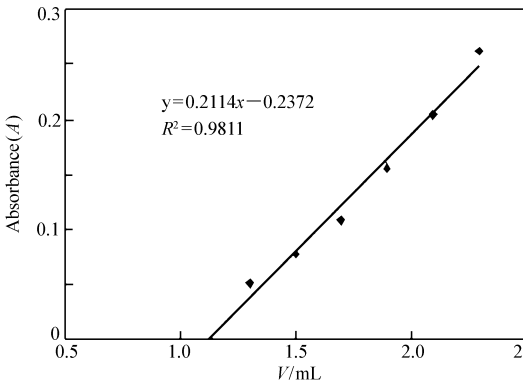


图 10 反应过程中 H₂O₂ 浓度变化与吸光度的变化的关系
Fig. 10 Absorbance as a function of the concentration of H₂O₂ in the reaction

我们以配合物为催化剂,固定催化剂用量 1 mL ($4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$),利用上述配合物催化溴化反应体系,使用紫外分光光度计,改变 H₂O₂ (30%) 的体积 (1.1, 1.3, 1.5...2.1 mL),每 5 min 测定一次吸光度的值,反应至 25 min 时, H₂O₂ 浓度变化与吸光度的变化的关系(图 10)。由图 10 可以看出,测试范围内,

过氧化氢的浓度与吸光度之间存在明显的线性关系,且相关性非常好。因此,我们可以利用此反应进行过氧化氢的浓度检测。通过计算得到过氧化氢的最低检测浓度为 1.098 mol/L 。

通过实验和参考大量文献^[13-17],推测出苯酚红催化溴化反应机理如图 11 所示。加入过氧化氢后,钒配合物 VOL_1L_2 被氧化成过氧化物 $\text{VO}_2\text{L}_1\text{L}_2$,然后 $\text{VO}_2\text{L}_1\text{L}_2$ 快速氧化 X^- 从而生成 VOL_1L_2 和氧化产物 X^+ 。在混合溶液中与底物苯酚红发生溴化反应,生成溴酚蓝。

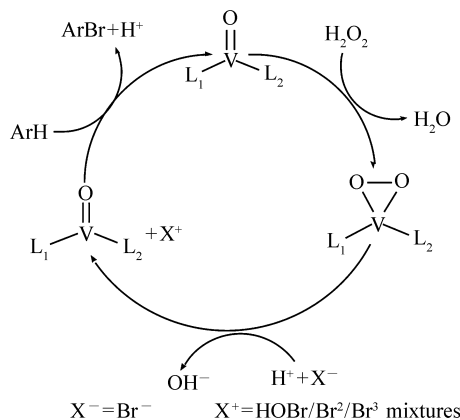


图 11 配合物的催化溴化反应机理

Fig. 11 Catalytic bromination mechanism of the complex

3 结 论

本文以三聚-4-碘代吡唑硼酸盐为配体,室温条件下在无水甲醇体系反应得到标题配合物,并首次报道了它的晶体结构及光谱性质。结构分析表明,配合物可通过氢键连接形成一个无限的二维面状结构。以苯酚红为底物对配合物进行仿生催化溴化活性研究,实验结果表明配合物具有明显的催化活性,同时我们研究了其在过氧化氢检测方面的应用,为进一步拓展钒卤代过氧化物酶模型配合物的仿生催化溴化研究提供了重要的参考价值。

辅助材料(Supporting Information)[晶体结构 CIF 数据]可以免费从本刊网站(<http://yyhx. ciac. jl. cn/>)下载。

参 考 文 献

- [1] Crans D C, Smee J J, Gaidamauskas E, *et al.* The Chemistry and Biochemistry of Vanadium and the Biological Activities Exerted by Vanadium Compounds[J]. *Chem Rev*, 2004, **104**(2):849-902.
- [2] Rehder D. The Bioinorganic Chemistry of Vanadium[J]. *Angew Chem Int Ed*, 1991, **30**(2):148-167.
- [3] Zhu J, Cao L, Wu Y, *et al.* Building 3D Structures of Vanadium Pentoxide Nanosheets and Application as Electrodes in Supercapacitors[J]. *Nano Lett*, 2013, **13**(11):5408-5413.
- [4] Muster J, Kim G T, Krstić V, *et al.* Electrical Transport Through Individual Vanadium Pentoxide Nanowires[J]. *Adv Mater*, 2000, **12**(6):420-424.
- [5] La Barre S, Potin P, Leblanc C, *et al.* The Halogenated Metabolism of Brown Algae(Phaeophyta), Its Biological Importance and Its Environmental Significance[J]. *Mar Drugs*, 2010, **8**(4):988-1010.
- [6] Butler A, Carter-Franklin J N. The Role of Vanadium Bromoperoxidase in the Biosynthesis of Halogenated Marine Natural Products[J]. *Nat Prod Rep*, 2004, **21**(1):180-188.
- [7] Winter J M, Moore B S. Exploring the Chemistry and Biology of Vanadium-Dependent Haloperoxidases[J]. *J Biol Chem*, 2009, **284**(28):18577-18581.
- [8] Butler A. Mechanistic Considerations of the Vanadium Haloperoxidases[J]. *Coord Chem Rev*, 1999, **187**(1):17-35.
- [9] Almeida M, Filipe S, Humanes M, *et al.* Vanadium Haloperoxidases from Brown Algae of the Laminariaceae Family[J]. *Phytochemistry*, 2001, **57**(5):633-642.
- [10] Natalio F, André R, Hartog A F, *et al.* Vanadium Pentoxide Nanoparticles Mimic Vanadium Haloperoxidases and Thwart Biofilm Formation[J]. *Nat Nanotechnol*, 2012, **7**(8):530-535.
- [11] De Boer E, Tromp M G M, Plat H, *et al.* Vanadium(V) as an Essential Element for Haloperoxidase Activity in Marine

- Brown Algae; Purification and Characterization of a Vanadium (V)-Containing Bromoperoxidase from *Laminaria Saccharina* [J]. *Biochim Biophys Acta*, 1986, **872**(1):104-115.
- [12] Littlechild J, Rodriguez E G, Isupov M. Vanadium Containing Bromoperoxidase Insights into the Enzymatic Mechanism Using X-ray Crystallography [J]. *J Inorg Biochem*, 2009, **103**:617-621.
- [13] Feng X D, Zhang R, Wang X Y, *et al.* Mimicing Bromoperoxidase Bromoperoxidase for Copper Complexes: Synthesis, Structures and Properties of Cu(II) Triazine Pyrazolyl Complex [J]. *Polyhedron*, 2015, **90**:69-76.
- [14] Chen C, Sun Q, Ren D X, *et al.* Bromoperoxidase Mimic as Catalysts for Oxidative Bromination-Synthesis, Structures and Properties of the Diversified Oxidation State of Vanadium(III , IV and V) Complexes with Pincer N-heterocycle Ligands [J]. *CrystEngComm*, 2013, **15**(27):5561-5573.
- [15] Feng X D, Zhang X X, Wang Z N, *et al.* Mimicking Vanadium Haloperoxidases: Vanadium (III) Carboxylic Acid Complexes and Their Application in H₂O₂ Detection [J]. *New J Chem*, 2016, **40**:1222-1229.
- [16] Ren D X, Cao Y Z, Chen C, *et al.* Vanadium Haloperoxidases Model Compounds: Synthesis, Structural Characterization and Mimic Catalytic Bromination Activity of [VO(C₂O₄)(2,2'-bipy)(H₂O)]·C₂H₅OH and VO(C₂O₄)(phen)(H₂O) [J]. *Chem Res Chinese Univ*, 2012, **28**(5):768-774.
- [17] Zhang R, Liu J, Chen C, *et al.* Synthesis, Structures and Properties of the Catalytic Bromination Reaction of a Series of Novel Scorpionate Oxidovanadium Complexes with the Potential Detection of Hydrogen Peroxide in Water [J]. *Spectrochim Acta, Part A*, 2013, **115**(11):476-482.
- [18] Trofimenko S. Boron-pyrazole Chemistry [J]. *J Am Chem Soc*, 1966, **88**(8):1842-1844.
- [19] Trofimenko S. Boron-pyrazole Chemistry. II. Poly(1-pyrazolyl)-borates [J]. *J Am Chem Soc*, 1967, **89**(13):3170-3177.
- [20] Sheldrick G M. Program for Crystal Structure Refinement [M]. University of Göttingen; Göttingen, Germany, 1997.
- [21] 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.

Synthesis and Phenol Red Catalytic Bromination Activity of Polypyrazole Borate Oxovanadium Complex

FENG Xiaodong, LIN Xiaomen, WANG Yang, BAI Fengying*, XING Yongheng
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian, Liaoning 116029, China)

Abstract Oxovanadium complex [VO(C₆H₉O₂)(Tp⁴¹)]·2H₂O (Tp⁴¹ = tri-(4-iodopyrazole) borate) was designed and synthesized. The spectral and structural characters of the complex were analyzed by elemental analysis, IR spectroscopy, UV spectroscopy, thermogravimetric analysis, X-ray powder diffraction and single crystal X-ray diffraction analysis. The structural analysis shows that the complex has an octahedron geometry with hexa-coordinated metal. Ligand tri-(4-iodopyrazole) borate adopts a tridentate chelating coordination mode. The complex exhibits good catalytic activity in the mimic bromination of phenol red, and the reaction rate constant is $2.424 \times 10^2 \text{ (mol/L)}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Meanwhile, the reaction system was applied in the hydrogen peroxide determination.

Keywords oxovanadium complex; tri-(4-iodopyrazole) borate; crystal structure; mimic catalytic bromination

Received 2016-01-20; Revised 2016-03-03; Accepted 2016-03-30

supported by the National Natural Science Foundation of China (No.21571091, No.21371086)

Corresponding author: BAI Fengying, associate professor; Tel: 0411-82156987; E-mail: baifengying2003@163.com; Research interests: bioinorganic chemistry.