

# 二價單核銅化合物之合成,性質及類兒茶酚酶反應性研究 (Synthesis, Characterization and Catecholase-like Activity of Mononuclear Copper (II) Complexes )

鍾雲鶴<sup>1\*</sup> 方玲<sup>2</sup> 方莉<sup>3</sup> 李昭憲<sup>4</sup> 陳佳棋<sup>5</sup> 許建恩<sup>6</sup>

<sup>1</sup>美和科技大學食品營養系

副教授

<sup>3</sup>美和科技大學護理系

助理教授

<sup>4</sup>美和科技大學健康事業管理系

助理教授

<sup>5,6</sup>美和科技大學食品營養系

學生

[x00002112@meiho.edu.tw](mailto:x00002112@meiho.edu.tw)

[x00010010@meiho.edu.tw](mailto:x00010010@meiho.edu.tw)

[x00002167@meiho.edu.tw](mailto:x00002167@meiho.edu.tw)

## 摘 要

本文主要研究分成第一部分及第二部分

第一部分：二價單核銅化合物合成

CuL1：將L1(基團以1,3-diaminopropane-2-ol及salicylaldehyde經由Schiff`s base反應合成)含水過氯酸銅，分別加入溶在甲醇溶液充分緩慢攪拌，混合後反應。CuL2：Salicylaldehyde與含水過氯酸銅，分別加入溶在甲醇溶液充分緩慢攪拌，混合後反應。CuL3：將Aceylation與含水過氯酸銅，分別加入溶在甲醇溶液充分緩慢攪拌，混合後反應。CuL4：將Benzoylacetone與含水過氯酸銅，分別加入溶在甲醇溶液充分緩慢攪拌，混合後反應。

第二部分：類兒茶酚酶反應性

二價單核銅化合物在甲醇溶液中會被3,5-di-tert-butylcatechol (DTBC).迅速還原成一價單核銅化合物，3,5-di-tert-butylcatechol (dtbc).被氧化成醌類，可從UV-VIS光譜的吸收帶了解它的反應性質。

**關鍵字：**二價單核銅化合物、類兒茶酚酶

## ABSTRACT

The present studies are divided into parts of I and II :

Part I : The synthesis of mononuclear copper(II) complexes.

From CuL1 : A methanolic solution of (The ligands Schiff`s base, derived 1,3-diaminopropane -2-ol and salicylaldehyde ), was slowly added to a stirred methanolic solution of copper(II) perchlorate hexahydrate. CuL2 : A methanolic solution of salicylaldehyde was slowly added to a stirred methanolic solution of copper(II) perchlorate hexahydrate. CuL3 : A methanolic solution of acylation was slowly added to a stirred methanolic solution of copper(II) perchlorate hexahydrate. CuL4 : A methanolic solution of benzoylacetone was slowly added to a stirred methanolic solution of copper(II) perchlorate hexahydrate.

Part II : The reactive activities of catecholase-like

Theoretically, the mononuclear copper(II) complexes. will be found to be readily reduced copper(I) complexes by 3,5-di-tert-butylcatechol (dtbc). The reaction of copper(II) complexes in MeOH have been studied. The dtbc will be oxidized to quinone, and characterized by absorption band of UV-VIS spectra.

**Keyword:** mononuclear copper(II) complexes. 、 catecholase-like

## 一、前言

酪氨酸酶(Tyrosinase)廣泛存在動物體內或植物菌類<sup>1-6</sup>，是屬於偶合性雙核銅(Coupled binuclear copper)，在黑色素形成中，酪氨酸酶對酪氨酸所進行活化作用，可分為兩大步驟，第一步驟為甲酚酶活化作用(Cresolase activity)，是在含氧條件下，酪氨酸經由酪氨酸酶活化使酪氨酸進行鄰-羥化作用(Ortho-Hydroxylation)，生成二羥苯基丙氨酸(Dihydroxyphenylalanine)，簡稱多巴(DOPA)。第二步驟稱為兒茶酚酶活化作用(Cresolase activity)，將DOPA結構內含有鄰苯二酚(*O*-Diphenol)部分進行二個電子氧化作用，生成鄰苯二醌(*O*-Quinone)，簡稱多巴醌(DOPA-Quinone)，多巴(DOPA)變成多巴醌(DOPA-Quinone)，而多巴醌是製造黑色素原料。

酪氨酸酶(Tyrosinase)一般而言是屬於巨大分子量蛋白質，其催化活性主要表現在中心鍵結銅金屬上，因酪氨酸酶(Tyrosinase)因其分子量過於巨大，很少能在實驗室合成，故在模擬酪氨酸酶(Tyrosinase)進行催化活性實驗，常以合成具有相同活性中心金屬，而以簡單基團取代原有蛋白質所含有的巨大分子量。

近十餘年來模擬兒茶酚酶活化作用(Cresolase activity)所發表論文期刊非常多，酪氨酸酶直到目前為止沒有X-ray晶體結構被測出，但是包含EXAFS光譜顯示出其活性位置和血青素(Hemocyanin)非常類似，可確定酪氨酸酶結構是屬於Type3(T3)或蛋白質中心具有偶合性雙核銅(Coupled binuclear copper)，至於酪氨酸部分，在進行模擬兒茶酚酶活化作用(Cresolase activity)中，常以3,5-二特丁基苯鄰二酚(3,5-di-tert-butylcatechol 簡稱3,5-DTBC)代替。在反應中3,5-DTBC被氧化成3,5-二特丁基苯鄰二醌(3,5-di-tert-butylquinone 簡稱3,5-DTBQ)，以UV-VIS光譜測定3,5-DTBQ中醌官能基特定吸收為400nm附近，並比較化合物吸收度(Absorbance)大小，以決定兒茶酚酶活化作用(Cresolase activity)強弱，吸收度愈

大，表示兒茶酚酶活化作用愈大。

各種實驗證據顯示，影響兒茶酚酶活化作用，主要是二價雙核銅化合物中Cu與Cu之間距離，此距離影響活性非常重要。在1980年Nishida等人<sup>7</sup>所發表論文中，各種不同配位基的二價雙核銅化合物與3,5-DTBC催化反應，以“立體配合”(Steric match)因素來解釋，在提供電子對及接受電子對進行電子轉移之前，Cu-Cu之間需能緊密配合鄰苯二酚(*o*-diphenol)中二個羥基(Hydroxyl group)位置，二價Cu(II)原子還原成一價Cu(I)原子，鄰苯二酚(*O*-diphenol)氧化成鄰苯二醌(*O*-quinone)，此“立體配合”(Steric match)如圖一所示，從模擬兒茶酚酶活化作用得知雙核銅Cu-Cu之間最佳距離為2.75Å，其UV-VIS光譜測定吸收度最大，表現出兒茶酚酶活化作用也是最大。

二價單核銅化合物進行兒茶酚酶活化作用，在文獻提及非常少，以UV-VIS光譜測定特定吸收位置和二價雙核銅化合物並無不同，都是在400nm附近，但反應性上，二價雙核銅化合物大於二價單核銅化合物，不同的二價單核銅化合物在進行兒茶酚酶活化作用，在文獻上顯示活化作用大小與似乎二價單核銅化合物結構有關聯性，二價單核銅化合物結構愈扭曲，反應活化作用愈大，結構愈平面，反應活化作用愈小，本實驗合成四種不同結構之二價單核銅化合物，與3,5-DTBC在不同反應時間進行反應，並以UV-VIS光譜測定特定吸收，印證二價單核銅結構與兒茶酚酶活化作用大小彼此之間相關性。

## 二、研究方法

### 1. 二價單核銅化合物合成

以四種不同配位基分別與過氯酸銅(Copper(II) perchlorate hexahydrate)反應生成四種單核銅化合物，分別以代號 CuL1、CuL2、CuL3 及 CuL4 來表示。

#### (1). CuL1 單核銅化合物合成：

各取水楊醛 (Salicylaldehyde) 2 mmol 及 1,3-二氨基丙烷-2-醇(1,3-Diaminopropane) 1mmol，分別溶於 20 ml 甲醇，再將兩者混合，立即產生黃色溶液，在室溫攪拌 45 分鐘，靜置數天產生黃色晶體在真空下乾燥備用。合成配位基為 1,3-Bis(salicylideneamino)propane-2-ol，以 L1 符號代表之。

各取 L1 配位基及過氯酸銅(Copper(II) perchlorate hexahydrate) 1 mmol，分別溶於 20ml 甲醇，再將兩者混合，立即產生綠色溶液，在室溫攪拌 60 分鐘，靜置數天產生綠色晶體在真空下乾燥備用。

#### (2). CuL2 單核銅化合物合成：

各取水楊醛 (Salicylaldehyde) 及過氯酸銅 (Copper(II) perchlorate hexahydrate) 1 mmol，分別溶於 20ml 甲醇，再將兩者混合，立即產生綠色溶液，在室溫攪拌 45 分鐘，靜置數天產生綠色晶體在真空下乾燥備用。

#### (3). CuL3 單核銅化合物合成：

各取乙酰基丙酮 (Acetylaceton) 及過氯酸銅 (Copper(II) perchlorate hexahydrate) 1 mmol，分別溶於 20ml 甲醇，再將兩者混合，立即產生綠色溶液，在室溫攪拌 45 分鐘，靜置數天產生綠色晶體在真空下乾燥備用。

#### (4). CuL4 單核銅化合物合成：

各取苯基丙酮 (Benzolaceton) 及過氯酸銅 (Copper(II) perchlorate hexahydrate) 1 mmol，分別溶於 20ml 甲醇，再將兩者混合，立即產生綠色溶液，在室溫攪拌 45 分鐘，靜置數天產生深綠色晶體在真空下乾燥備用。

### 2. 二價單核銅化合物 CuL1、CuL2、CuL3 及 CuL4 空白實驗及分別與 3,5-DTBC 進行催化反應

#### (1). 空白實驗

二價單核銅 CuL1、CuL2、CuL3 及 CuL4 在甲醇溶液，分別配製成  $2 \times 10^{-3} \text{M}$ ，在未添加其他反應物情況下，各自以 UV-VIS 光譜測定四個二價單核銅化合物之特定吸收。

#### (2). 二價單核銅 CuL1、CuL2、CuL3 及 CuL4 分別與 3,5-DTBC 進行催化反應

CuL1 在甲醇溶液中配置成  $5 \times 10^{-3} \text{M}$ ，3,5-DTBC 在甲醇配置成  $5 \times 10^{-3} \text{M}$ ，將兩者互相混合，在  $20^\circ \text{C}$  溫度下進行反應，在反應時間 40、50、60、70 分鐘、各自取出部份溶液以 UV-VIS 儀器測量其吸收光譜。

CuL2、CuL3 及 CuL4 測定方法與 CuL1 相同。

## 三、實驗結果

### 1. 元素分析結果如下：

化合物	計算值			實驗值		
	C%	N%	H%	C%	N%	H%
L1	68.3	9.3	6.0	68.2	9.4	6.1
CuL1	56.6	7.7	4.4	56.3	7.5	4.3
CuL2	54.9		3.2	54.6		3.5
CuL3	45.4		6.0	45.1		6.2
CuL4	62.1		4.6	62.4		4.3

### 2. 單晶結構解析

#### (1). 配位基 L1

分子式為  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ ，分子量 298.33，晶體為單斜晶系(Monoclinic)，晶格常數  $a = 35.697(4)\text{\AA}$ ， $b = 11.27970(10)\text{\AA}$ ， $c = 16.3207(2)\text{\AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$ ， $\beta = 109.1322(6)^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ ，空間群(Spacegroup)為 Cc，測得密度為  $1.277 \text{ Mg/m}^3$ 。

#### (2). CuL1 化合物

分子式為  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{CuN}_2\text{O}_3$ ，分子量 359.86，晶體為三斜晶系(Triclinic)，晶格常數  $a = 7.7821(2)\text{\AA}$ ， $b = 9.6252(3)\text{\AA}$ ， $c = 10.6811(4)\text{\AA}$ ， $\alpha = 91.6674^\circ$ ， $\beta = 104.5829(13)^\circ$ ， $\gamma = 95.4890(13)^\circ$ ，空間群(Space group)為 P1，測得密度為  $1.553 \text{ Mg/m}^3$ ，CuL1 之結構，二價單

核銅與 N(1)、N(2)、O(1)、O(2)產生四配位鍵結，N(1)- Cu- N(2) 鍵角為  $91.49^\circ$ ，O(1)- Cu- O(2) 鍵角為  $91.62^\circ$ ，O(1)- Cu- N(1) 鍵角為  $94.06^\circ$ ，O(2)- Cu- N(2) 鍵角為  $94.40^\circ$ ，由於 O(1)- Cu- N(2) 鍵角為  $153.69^\circ$ ，O(2)- Cu- N(1) 鍵角為  $154.59^\circ$ ，兩者並非直線  $180.00^\circ$ ，故判斷 CuL1 化合物應是扭曲平面四方形。如圖二所示。

### (3).CuL2 化合物

分子式為  $C_{14}H_{19}CuO_4$ ，分子量 305.78，晶體為單斜晶系(Monoclinic)，晶格常數  $a=11.834(4)\text{Å}$ ， $b=4.008(2)\text{Å}$ ， $c=12.564(5)\text{Å}$ ， $\alpha=90^\circ$ ， $\beta=90.698(9)^\circ$ ， $\gamma=90^\circ$ ，空間群(Space group)為 P21/C，測得密度為  $0.969\text{Mg/m}^3$ ，CuL2 之結構，二價單核銅與 O(1)、O(2)、O(1A)、O(2A) 產生四配位鍵結，O(1A)- Cu- O(2) 鍵角為  $86.91^\circ$ ，O(1)- Cu- O(2A) 鍵角為  $86.91^\circ$ ，O(1)- Cu- O(2) 鍵角為  $93.09^\circ$ ，O(1A)- Cu- O(2A) 鍵角為  $93.09^\circ$ ，由於 O(1)- Cu- O(1A) 鍵角為  $180.00^\circ$ ，O(2)-Cu-O(2A) 鍵角為  $180.00^\circ$ ，由於兩條直線為  $180.00^\circ$ ，故判斷 CuL2 化合物應是扭曲很小平面四方形。如圖三所示。

### (4).CuL3 化合物

分子式為  $C_{10}H_{16}CuO_2$ ，分子量 263.78，晶體為單斜晶系(Monoclinic)，晶格常數  $a=10.369(4)\text{Å}$ ， $b=4.727(3)\text{Å}$ ， $c=11.435(5)\text{Å}$ ， $\alpha=90^\circ$ ， $\beta=91.87(2)^\circ$ ， $\gamma=90^\circ$ ，空間群(Space group)為 P21/C，測得密度為  $1.710\text{Mg/m}^3$ ，CuL2 之結構，二價單核銅與 O(1)、O(2)、O(1A)、O(2A) 產生四配位鍵結，O(1A)-Cu-O(2) 鍵角為  $86.51^\circ$ ，O(1)- Cu- O(2A) 鍵角為  $86.51^\circ$ ，O(1)- Cu- O(2) 鍵角為  $93.49^\circ$ ，O(1A)- Cu- O(2A) 鍵角為  $93.49^\circ$ ，由於 O(1)- Cu- O(1A) 鍵角為  $180.00^\circ$ ，O(2)- Cu- O(2A) 鍵角為  $180.00^\circ$ ，由於兩條直線為  $180.00^\circ$ ，故判斷 CuL3 化合物結構與 CuL2 相似，應是扭曲很小平面四方形。如圖四所示。

### (5).CuL4 化合物

分子式為  $C_{20}H_{18}CuO_4$ ，分子量 385.88，晶體為單斜晶系(Monoclinic)，晶格常數  $a=4.4089(4)\text{Å}$ ， $b=10.4446(3)\text{Å}$ ， $c=18.4784(5)\text{Å}$ ， $\alpha=90^\circ$ ， $\beta$

$=96.4016(12)^\circ$ ， $\gamma=90^\circ$ ，空間群(Space group)為 P21/n，測得密度為  $1.516\text{Mg/m}^3$ ，CuL4 之結構，二價單核銅與 O(1)、O(2)、O(1A)、O(2A) 產生四配位鍵結，O(1A)- Cu- O(2) 鍵角為  $86.67^\circ$ ，O(1)- Cu- O(2A) 鍵角為  $86.67^\circ$ ，O(1)- Cu- O(2) 鍵角為  $93.33^\circ$ ，O(1A)- Cu- O(2A) 鍵角為  $93.33^\circ$ ，由於 O(1)- Cu- O(1A) 鍵角為  $180.00^\circ$ ，O(2)- Cu- O(2A) 鍵角為  $180.00^\circ$ ，由於兩條直線為  $180.00^\circ$ ，故判斷 CuL4 化合物結構與 CuL2、CuL3 相似，應是扭曲很小平面四方形。如圖五所示。

2.二價單核銅 CuL1、CuL2、CuL3 及 CuL4 分別與 3,5-DTBC 在不同時間下進行催化反應，並以 UV-VIS 儀器測量其吸收光譜，其吸收度 Abs 數據整理如下：

反應時間 化合物	40 分	50 分	60 分	70 分
CuL1	0.814	1.105	1.295	1.425
CuL2	0.826	1.228	1.615	1.926
CuL3	1.450	2.056	2.561	2.922
CuL4	1.156	1.613	2.028	2.326

## 四、討論

二價單核銅與 3,5-DTBC 反應，二價單核銅化合物還原生成一價單核銅化合物，3,5-DTBC 氧化成 3,5-DTBQ，3,5-DTBC 中的鄰苯二酚變成鄰苯二醌，鄰苯二醌中的 C=O 雙鍵在 UV-VIS 儀器測量測定特定吸收光譜，有  $n \rightarrow \pi^*$  電子躍遷，理論正常吸收位置應在波長 400nm 附近有一個大吸收波峰，但本實驗吸收位置約在 373~389nm 之間，推測二價單核銅化合物中銅所接的氮或氧配位基，由於氮或氧配位基的負電荷造成溶劑甲醇極性增加，使 3,5-DTBQ 上的  $n \rightarrow \pi^*$  電子躍遷有藍移(Blue shift)現象，使吸收位置往短波長方向移動。

二價單核銅 CuL1、CuL2、CuL3 及 CuL4 分別與 3,5-DTBC 在不同時間下(40、50、60、70 分鐘)進行催化反應，並以 UV-VIS 儀器測量其吸收光譜，得到不同吸收度 Abs 的數據。CuL1 在

不同時間下(40、50、60、70 分鐘)進行催化反應，以 UV-VIS 儀器測量其吸收光譜，得到不同吸收度 Abs 的數據如圖六所示。隨著各個反應之催化反應時間增加，Abs 的數據也隨之增加，表示 3,5-DTBC 生成量隨著催化反應時間增加而增加，由表的 Abs 的數據得知，各反應物催化反應大小為  $\text{CuL3} > \text{CuL4} > \text{CuL2} > \text{CuL1}$ 。

1980 年 Nishida 等人所發表論文中提及二價單核銅化合物如具有扭曲之四面體 (Tetrahedral) 或三角雙椎體 (Trigonal bipyramidal) 結構，則與 3,5-DTBC 較容易進行催化反應，如果二價單核銅化合物為平面 (Planar) 結構，則不易與 3,5-DTBC 進行催化反應，1985 年 Jeffery S. Thompson 等人<sup>8</sup>提到  $\text{Cu}(\text{DTBSQ})_2$  結晶結構，一個銅離子與二個 DTBSQ 基團所提供四個氧原子配位鍵接，結構由平面扭曲成四面體 (Tetrahedral) 呈現較穩定結構，為何會如此？主要是 3,5-DTBC 二個羥基接在二價單核銅化合物，二價單核銅化合物如果屬於平面 (Planar) 或剛性 (Rigid) 結構，則無法扭曲進行“立體配合” (Steric match)，而使催化反應活性減小或不易進行催化反應。圖七-1 及圖七-2 為二價單核銅  $\text{CuL1}$ 、 $\text{CuL2}$ 、 $\text{CuL3}$  及  $\text{CuL4}$  分別與 3,5-DTBC 進行催化反應，推測為反應進行所形成中間介在物為二價銅半醌類 ( $\text{Cu}(\text{II})$ -Semiquinone)，由二價銅半醌類結構形成的難易，推測催化反應活性的大小，通常二價銅半醌類結構愈難形成，催化反應活性愈小，反之亦然。

(1).  $\text{CuL1}$  催化反應活性：與其他二價單核銅化合物比較， $\text{CuL1}$  在各種反應時間所測到吸收度 Abs 是最小的，意即  $\text{CuL1}$  催化反應活性最小，主要  $\text{L1}$  配位基團具有兩個剛性  $\text{C}=\text{N}$  雙鍵，且兩個剛性  $\text{C}=\text{N}$  雙鍵間被含有羥基 (Hydroxyl group) 的丙烷所固定，另外苯環相鄰  $\text{C}=\text{N}$  雙鍵及羥基 (Hydroxyl group) 則緊緊的與銅離子鍵結，所以  $\text{CuL1}$  平面結構，無法或很困難扭曲與 3,5-DTBC 產生鍵結，使催化反應活性減小或不易進行催化反應。

(2).  $\text{CuL3}$  及  $\text{CuL4}$  催化反應活性： $\text{CuL3}$  及  $\text{CuL4}$  是四個化合物測定吸收度 Abs 是最大的， $\text{CuL3}$  及  $\text{CuL4}$  各以  $\text{C}=\text{O}$  基與銅離子鍵結，但  $\text{CuL3}$  中的乙醯基丙酮 (Acetylacetone) 或  $\text{CuL4}$  中的苯基丙酮 (Benzoyacetone) 配位基，其中丙烷部份具有三

個碳距離較遠，較易扭曲與 3,5-DTBC 產生鍵結，剛性 (Rigid) 平面結構因素較小，故易進行催化反應。 $\text{CuL3}$  吸收度 Abs 大於  $\text{CuL4}$ ，推測主要原因是  $\text{CuL3}$  中的乙醯基丙酮 (Acetylacetone) 中的甲基 (Methyl group) 比  $\text{CuL4}$  中的苯基丙酮 (Benzoyacetone) 配位基中的苯基 (Benzyl group) 立體阻礙比較小，故易扭曲與 3,5-DTBC 產生鍵結，使催化反應活性減大或易進行催化反應。

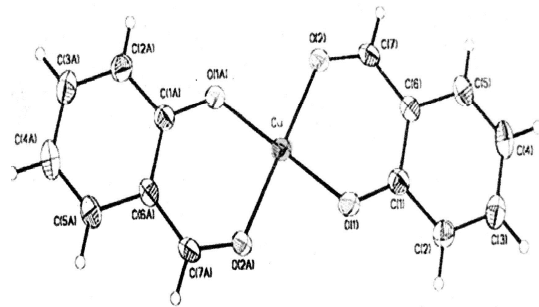
(3).  $\text{CuL2}$  催化反應活性： $\text{CuL2}$  化合物以水楊醛 (Salicylaldehyde) 中的羥基 (Hydroxyl group) 及羰基 (Carbonyl group) 與與銅離子鍵結，其中羥基 (Hydroxyl group) 及羰基 (Carbonyl group) 在苯環是相鄰結構 (Ortho-Structure)，故與銅離子鍵結仍具有很強剛性平面的結構，但羰基 (Carbonyl group) 與苯環之間尚有一個碳原子間隔，故可紓解剛性平面的結構，故催化反應活性比  $\text{CuL1}$  要大，但比  $\text{CuL3}$  及  $\text{CuL4}$  催化反應活性要小

## 五、結論

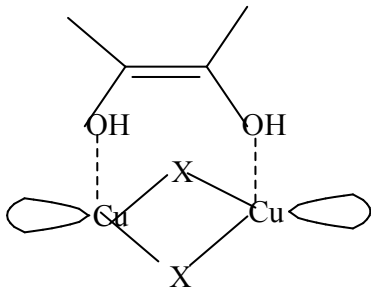
氨酸酶 (Tyrosinase) 中心具有偶合性雙核銅 (Coupled binuclear copper) 化合物，故文獻模擬兒茶酚酶活化作用 (Cresolase activity) 大多以雙核銅化合物為主，文獻期刊顯示催化反應活性大小主要決定雙核銅化合物之  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  之間距離，而單核銅化合物亦可進行兒茶酚酶活化作用 (Cresolase activity)，但在文獻期刊發表較少，本實驗合成四種二價單核銅化合物  $\text{CuL1}$ 、 $\text{CuL2}$ 、 $\text{CuL3}$  及  $\text{CuL4}$ ，分別與 3,5-DTBC 進行模擬茶酚酶活化作用，分別與 3,5-DTBC 進行，在反應時間 40、50、60、70 分鐘、各自取出部份溶液以 UV-VIS 儀器測量其吸收光譜。由吸收度 Abs 數據大小得知，催化反應大小為  $\text{CuL3} > \text{CuL4} > \text{CuL2} > \text{CuL1}$ ，印證二價單核銅化合物催化反應大小決定在結構扭曲 (Distort) 程度，如果屬於平面 (Planar) 或剛性 (Rigid) 結構，則無法扭曲進行“立體配合” (Steric match)，而使催化反應活性減小或不易進行催化反應，反之扭曲 (Distort) 程度愈大，催化反應活性則愈大。

## 六、參考資料

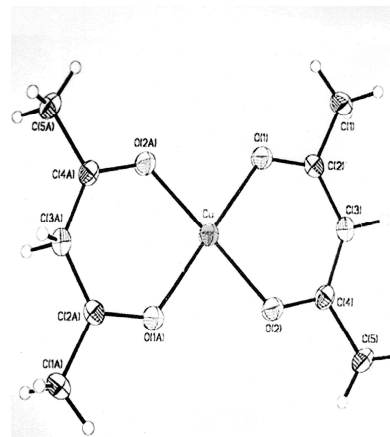
1. M. Huber, G. Hintermann, and L. Lerch, *Biochemistry*, 1985, 24, 6038.
2. K. Lerch, and L. Ettliger, *Eur. J. Biochem.*, 1972, 31, 427.
3. R. S. Himmelwright, N. C. Eickman, C. D. Lubein, and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 27, 5610.
4. M. Huber, and K. Lerch, *Biochemistry*, 1985, 24, 6038.
5. K. Lerch, *J. Biol. Chem.*, 1982, 257, 6414.
6. K. Lerch, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1978, 75, 3635.
7. Yuzo, Nishida, Naouas Oishi, Kazulda, and Sigeokida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1980, 53, 2847.
8. Jeffery S. Thompson, and Jospe C. Calabreses, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 108, 1903.



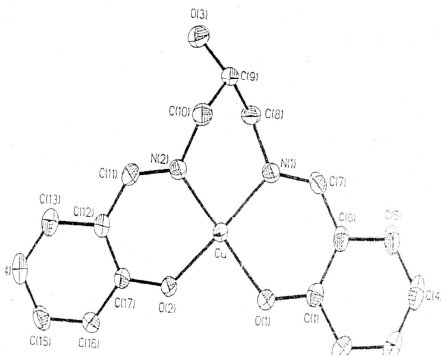
圖三：CuL2 單核銅化合物



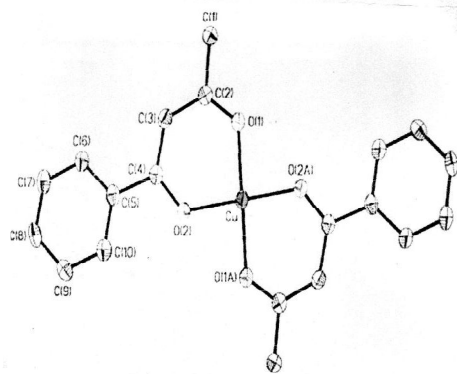
圖一：“立體配合”(Steric match)模型



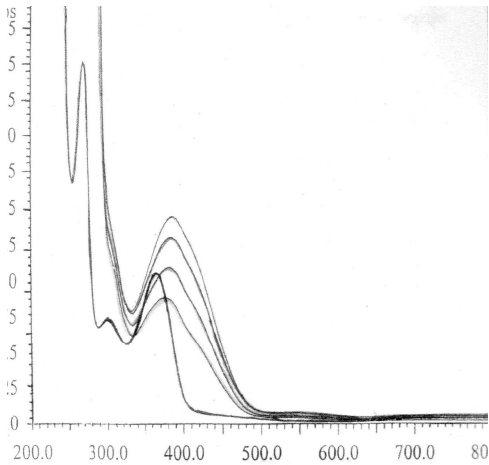
圖四：CuL3 單核銅化合物



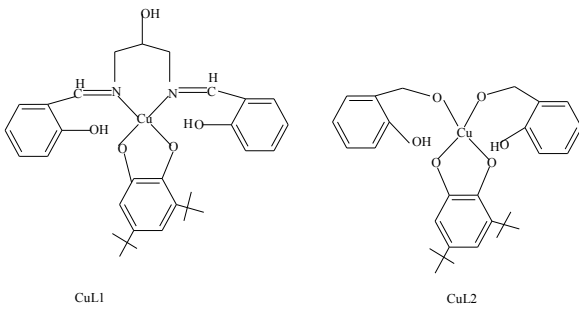
圖二：CuL1 單核銅化合物



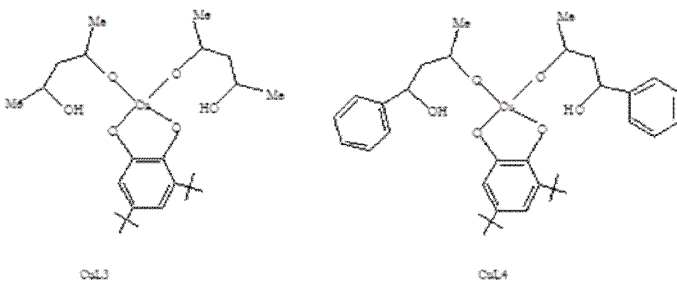
圖五：CuL4 單核銅化合物



圖六：CuL1 在不同時間下(40、50、60、70 分鐘)進行催化反應，以 UV-VIS 儀器測量其吸收光譜



圖七-1：二價單核銅 CuL1、CuL2 與 3,5-DTBC 進行催化反應，推測為反應進行所形成半醌類中間介在物



圖七-2：二價單核銅 CuL1、CuL2 與 3,5-DTBC 進行催化反應，推測為反應進行所形成半醌類中間介在物