文章编号: 1001-3555(2007)06-0572-07

# 不对称 Salen-Mn(III) 配合物催化 PNPP 水解的动力学研究

王 莹<sup>1,2</sup>,蒋维东<sup>2,1</sup>,封雪松<sup>1</sup>,李建章<sup>1</sup>,曾宪诚<sup>2,\*\*</sup>,陈 华<sup>2,\*</sup>

(1.四川理工学院 绿色化学重点实验室,四川理工学院 化学系,四川 自贡 643000;

2. 四川大学 化学学院,四川 成都 610064)

**摘 要:**用分光光度法研究了两种不对称 Salen-Mn(III)配合物催化 α-吡啶甲酸对硝基苯酚酯(PNPP)的水解动力 学.提出了相应的 PNPP 催化水解机理,讨论了底物浓度、体系的酸碱度、温度以及配合物结构对 PNPP 催化水解 反应的影响.结果表明:此两种 Schiff 碱锰(III)配合物在催化 PNPP 水解中均表现出较好的催化活性, PNPP 水解 速率随着底物浓度、体系 pH 值的增大而增大;在15~55 ℃温度范围内,未观察到催化剂失活现象;其中,带有苯 并氮杂-15-冠-5 侧基的不对称 Salen-Mn(III)配合物比带有吗啉基的另一配合物拥有更高的催化活性,这可能主要 由这两种模拟水解酶之间较大的疏水微环境差异所引起.

关键词: PNPP水解;动力学;不对称 Salen-Mn(III)配合物;结构差异

中图分类号: 0643.12 文献标识码: A

水解金属酶在生理活动中发挥着重要作用,为 了深入认识和了解它们在生理过程中的催化机制, 人们通过研究模拟水解金属酶的催化机理来获得相 应的天然水解酶的相关特性,并取得了很大的进 展<sup>[1]</sup>.其中,对羧酸酯水解反应的研究也因其在化 学和生化领域的重要意义[2] 而备受青睐, 大量的羧 酸酯水解模拟金属酶被用于催化羧酸酯的水解<sup>[3]</sup>. 我们也曾对羧酸酯水解作过一些有益的探索<sup>[4]</sup>. Schiff 碱类金属配合物除在氢化反应、环氧化反应、 聚合反应、仿生催化氧化等方面得到广泛的应用 外<sup>[5]</sup>,近两年来, 我们发现 Schiff 碱金属配合物也 能有效地促进酯的水解或剪切<sup>[4b, 4c, 4d]</sup>. 但在这些 研究中,多采用具有对称结构的 Salen-金属配合 物<sup>[4d]</sup>或单 Schiff 碱金属配合物<sup>[4b, 4c]</sup>作为催化剂, 而被不对称 Salen-金属配合物催化的羧酸酯水解反 应报道很少.

基于以上的考虑,我们合成了两种分别带有吗 啉和苯并氮杂-15-冠-5 侧基的不对称 Salen-Mn(III) 配合物(图式1),并考察了其催化α-吡啶甲酸对硝 基苯酚酯(PNPP)水解的性能.其中,系统研究了 PNPP水解速率与底物浓度、反应温度以及体系酸 碱度之间的关系,并讨论了疏水微环境、空间效应 等因素对催化剂性能的影响.结果显示,这两种配 合物均表现出较好的催化活性,挂接苯并氮杂-15-冠-5 侧基的配合物的催化性能稍高于挂接有吗啉 侧基的配合物.同时,还获得了一条关于挂接的取 代基团所处环境对催化剂催化性能影响的有趣 信息.



图式 1 Schiff 碱锰(III)配合物 MnLCl 的结构 Scheme 1 Structures of unsymmetricalal Salen-Mn(III) complexes MnLCl (L=L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>)

# 1 实验部分

#### 1.1 主要仪器及试剂

红外光谱在 Nicolet-1705X 型红外光谱仪上进 行记录. 质谱在 Finnigan MAT 4510 型和 Finnigan LCQ-DECA 型上测定. 元素分析: 锰(III)的含量用

收稿日期: 2007-01-10;修回日期: 2007-05-03.

基金项目:国家自然科学基金(No. 20072025, 20173038)、四川省教育厅重点基金项目(No. 2005D007).

作者简介: 王 莹(1972-), 女, E-mail: HTUjwdxb@163.comUTH.

<sup>\*</sup> 通讯联系人, E-mail: jwdxb@ hotmail.com; \*\* 共同通讯联系人, E-mail: zengxc@ scu.edu.cn.

IRIS-Advantage ICP 发射光谱法测定;其余的元素含量在 Carlo Erba 1106 元素分析仪上测定. 摩尔电导率在  $1.0 \times 10^3$  mol·L<sup>-1</sup>DMF 溶液中用 DDS-11A 电导率仪测定. PNPP 催化水解动力学实验在配有超级恒温装置的 GBC 916 型紫外-可见分光光度计(澳大利亚)上进行.

所有的试剂除特别指出外均为分析纯试剂. 缓 冲溶液用三羟甲基胺基甲烷(Tris)配制. 缓冲试剂 三羟甲基胺基甲烷(Tris)购买于 Sigma 化学有限公 司并直接用于实验. PNPP 储备液用乙腈配制. 底 物 PNPP 按照文献方法<sup>[6]</sup>合成和纯化. 两种不对称 Salen 配体(L<sup>1</sup>或 L<sup>2</sup>)由四川大学化学学院有机化学 教研室提供.

配体 $(L = L^1, L^2)$ 的主要表征数据:

L<sup>1</sup>: 黄色固体, 收率 74%. m. p. 92~94 °C. <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 12.02(s, 1H, OH, D<sub>2</sub>O 交 换), 9.92(s, 1H, OH, D<sub>2</sub>O 交换), 8.59(s, 1H, N = CH), 8.42(s, 1H, N = CH), 7.76-6.85(m, 14H, ArH), 4.15-3.70(m, 14H, OCH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub> Ar), 2.83(t, J = 5.4Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>); IR (KBr, film) v<sub>max</sub>: 3 428, 3 226, 2 932, 2 861, 1 615, 1 599, 1 500, 1 252, 1 128, 1 052, 927 cm<sup>-1</sup>; ESI-MS m/z: 675(M<sup>+</sup> +1); C<sub>35</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Br:(理论值)C 62.31, H 5.34, N 6.23, Br 11.87.(实测值) C 62.47, H 5.52, N 6.14, Br 11.65.

 $L^2$ : 黄色固体, 收率 73%. m. p. 77~79 °C. <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 13.06(s, 1H, OH, D<sub>2</sub>O 交 换), 10.15(s, 1H, OH, D<sub>2</sub>O 交换), 8.60(s, 1H, N = CH), 8.46(s, 1H, N = CH), 7.56-6.88 (m, 10H, ArH), 3.72-3.49(m, 6H, OCH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>Ar), 2.62 (t, J = 5.2Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>); IR (KBr, film)  $v_{max}$ : 3 444, 3 231, 2 938, 2 857, 1 615, 1 600, 1 501, 1 274, 1 192, 1 040 cm<sup>-1</sup>; ESI-MS m/z: 495 (M<sup>+</sup> + 1); C<sub>25</sub> H<sub>24</sub> N<sub>3</sub> O<sub>3</sub> Br: (理论值) C 60.73, H 4.86, N 8.50, Br 16. 19. (实测值) C 60.89, H 4.72, N 8.38, Br 16.07.

配合物 MnL<sup>1</sup>Cl 和 MnL<sup>2</sup>Cl 的合成通法:将 2.0 mmol的配体(L<sup>1</sup>或L<sup>2</sup>)和2.1 mmol MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 溶于15 mL 无水乙醇中,70 ℃下,在氮气保护下搅 拌反应2 h.反应结束后,冷却,过滤,用乙醇洗涤 得棕色粗产品,最后用乙醇重结晶得纯品.

MnL<sup>1</sup>Cl: 棕色固体,收率 81%. m. p. 252 ~
253 ℃. IR (KBr 压片) v<sub>max</sub>: 2 929, 2 858, 1 607,

1 601, 1 502, 1 252, 1 130, 1 051, 931 cm<sup>-1</sup>; ESI-MS m/z: 764 (M<sup>+</sup> +1); C<sub>35</sub> H<sub>34</sub>N<sub>3</sub> ClBrO<sub>6</sub> Mn : (理 论值) C 55.08, H 4.46, N 5.51, Cl 4.66, Br 10.49, Mn 7.21; (实测值) C 54.99, H 4.37, N 5.78, Cl 4.51, Br 10.68, Mn 7.08;  $\Lambda_m$  (S · cm<sup>2</sup> · mol<sup>-1</sup>): 119.75.

 $\label{eq:MnL^2Cl: 棕色固体, 收率 75%, m. p. 245 ~ 247 °CP; IR (KBr 压片) $\nu_{max}: 2\,938, 2\,859, 1\,605, $1\,697, 1\,503, 1\,276, 1\,195, 1\,044\ cm^{-1}; ESI-MS m/$z: 583 (M^+); $C_{25}\ H_{22}\ N_3\ ClBrO_3\ Mn: (理论值) $C\,51.50, H\,3.78, N\,7.21, $Cl 6.09, Br 13.73, Mn$ 9.44; (实测值) $C\,51.69, H\,3.66, N\,7.06, $Cl 6.27, Br 13.61, Mn 9.51; $\Lambda_m(S\cdot cm^2\cdot mol^{-1}): 106.92.$}$ 

#### 1.2 动力学测定

动力学测定及表观速率常数的确定按照文献 [4c]方法进行. 在设定的反应条件下,反应体系中 底物 PNPP 的浓度超过 Salen-Mn(III)配合物的浓度 20 至 47 倍,该水解反应遵从准一级反应动力学, PNPP 水解反应的表观速率常数  $k_{obs}$ 由一级反应的 速率方程  $k_{obs(t)} = Ln(A_x - A_t)/(A_x - A_0) 用 Ln(A_x - A_t)$ 对时间 t 进行线性拟合得到. 所有的表观速率 常数数据均为 3 次实验结果的平均值,并且误差控 制在 3% 以内.

## 2 结果与讨论

#### 2.1 PNPP 水解反应的表观速率常数(k<sub>obs</sub>)

表1列出了25 ℃时两种 Salen-Mn(III) 配合物 催化 α-吡啶甲酸对硝基苯酚酯(PNPP)水解的表观 速率常数. 在 25 ℃, pH 7.00 和[PNPP] = 2.0 ×  $10^4$  mol·L<sup>-1</sup>的条件下, PNPP 自水解的速率常数 P 为7.8×10<sup>-6</sup>s<sup>-1[6]</sup>.从表1可以看出,在相同的条件 下, 与 PNPP 自水解速率常数相比较, MnL¹Cl 催化 的 PNPP 水解的表观速率常数提高了 921 倍, MnL<sup>2</sup> Cl 催化的 PNPP 水解的表观速率常数提高 740 倍. 这充分说明两种不对称 Schiff 碱锰(III) 配合物能够 有效地催化 PNPP 水解. 同时也发现, 在这两种不 同的催化体系中, PNPP 催化水解速率都随着体系 的 pH 值和底物浓度的增加而增加, 呈现出正相关 性. 两种 Schiff 碱锰(III) 配合物的催化性能的差异 与其本身的结构密切相关,换句话说, MnL<sup>1</sup>Cl 比 MnL<sup>2</sup>Cl 催化性能更好的原因可能应归功于前者更 能提供有利于底物在催化中心附近浓集的疏水微环 境(在本节2.5部分专门讨论).

#### $10^2 k_{obs}$ (s<sup>-1</sup>) $10^3$ [PNPP] catalyst $(mol \cdot L^{-})$ pH 7.00 7.30 7.60 7.90 8.20 <sup>a</sup>7.80 10<sup>-4</sup> 0.200 $MnL^1Cl$ 0.200 0.719 1.42 3.07 7.76 21.11.84 10.5 24.90.2670.938 3.91 0.333 1.14 2.26 4.87 12.1 31.6 0.400 1.47 2.805.78 14.3 37.1 0.467 1.54 16.9 3.04 6.73 44.3 MnL<sup>2</sup>Cl 0.200 6.21 0.578 1.13 2.46 16.9 0.267 0.750 1.47 3.13 8.36 19.9 0.333 0.913 1.81 3.89 9.69 25.3 0.400 1.18 2.24 4.62 11.4 29.7 0.467 1.24 2.445.38 13.5 35.5

#### 表125℃条件下 PNPP 催化水解反应的表观速率常数(k<sub>obs</sub>)

Table 1 Pseudo-first-order rate constants  $(k_{abs})$  for PNPP hydrolysis mediated by unsymmetrical Salen-Mn (III) complexes

\* Conditions:  $25 \pm 0.1$  °C, pH 7.00 ~ 8.20, I = 0.1 mol · L<sup>-1</sup> (KNO<sub>3</sub>), [catalyst] =  $1.0 \times 10^{-5}$  mol · L<sup>-1</sup>.

<sup>a</sup>Pseudo-first-order-rate constant ( $k_0$ ) of PNPP spontaneous hydrolysis under the condition of pH 7.00, 25 ± 0.1 °C and

 $[PNPP] = 2.0 \times 10^4 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}.$ 

#### 2.2 PNPP 催化水解的假设机理

我们以  $MnL^1$ Cl 为例, 提出了 PNPP 催化水解 的假设机理(图式2). 首先,因为底物分子 PNPP 中具有较强配位能力的吡啶氮原子与水合金属配合 物(MnL(H,O))通过 Mn(III)…N 配位键结合形成 一个三元复合物中间体( $MnL(H_2O)S$ )<sup>+</sup>(step I), 这是一个由分子间亲核进攻转化为一准分子内亲核 进攻的关键步骤<sup>[7]</sup>.这样,底物与中心金属的结合 使底物在催化活性中心的有效浓度得以较大程度的 增加,从而加快了 PNPP 水解反应的进程.紧接着, 结合在中心金属上的水分子通过中心金属的路易斯 酸活化及苯并氮杂-15-冠-5 (或吗啉环)上的氧原子 与配位水分子间的氢键协同作用而去质子化生成一 个真正亲核的金属 - 羟基物种(MnL(OH)S)(step II-1), 金属键连的羟基作为一个分子内广义碱进攻 底物分子中正性的羰基碳原子,从而促使了对硝基 酚氧负离子的离去(step II-2),此为整个反应的决 速步骤<sup>[8]</sup>(step II). 最后, 另一分子的水结合在中 心金属上, 吡啶甲酸(HA) 快速地从中心金属上离 去(step III),催化剂再生而进入下一催化循环.

在图式2中,"PNP"为水解产物之一的对硝基 酚负离子,"K<sub>s</sub>"是底物与水合金属配合物之间的结 合常数,"k"表示与体系 pH 值有关的、三元复合物 内亲核反应生成产物的一级速率常数,K<sub>a</sub>为与金属 结合的配位水的酸性电离常数,k<sub>1</sub>表示三元复合物 内金属配位的羟基亲核进攻正性的羰基碳生成产物 的速率常数(其与体系酸碱度无关).

据以前的报道<sup>[4b]</sup>,我们可得到以下的公式:

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{K_s k [S]} \tag{1}$$

作出 1/k<sub>obs</sub> - 1/[S] 双倒数关系图(见图 1), 由这些直线的截距计算出 k 值并列于表 2. 图 1 中 的所有回归直线的相关系数均大于 0.99,证明了所 提出的 PNPP 催化水解的假设机理是合理的. 同 时,从表 2 也可以看出 k 值随着催化体系的碱性增 强而增大,这暗示了在反应的决速步骤中可能存在 一个酸碱平衡过程.

### 表 2 三元复合物内亲核取代反应生成产物 的一级速率常数(k)

Table 2 First-order-rate constants of PNPP hydrolysis induced by Salen-Mn(III) complexes at 25°CP\*

| $_{\rm pH}$ | $k(MnL^1Cl)$ | $k(MnL^2Cl)$ |
|-------------|--------------|--------------|
| 7.00        | 0.191        | 0.147        |
| 7.30        | 0.305        | 0.267        |
| 7.60        | 0.550        | 0.441        |
| 7.90        | 1.03         | 0.826        |
| 8.20        | 1.96         | 1.61         |

\* Reaction conditions are same as in Table 1.



图式 2 PNPP 催化水解的假设机理(以 MnL<sup>1</sup>Cl 为例) Scheme 2 Proposed mechanism of PNPP catalytic hydrolysis by Salen-Mn(III)

complexes (MnL<sup>1</sup>Cl acts as an example)





 $(L = L^{1}, L^{2})$  over a pH range of 7.00 ~ 8.20 at 25 ± 0.1 °C.

#### 2.3 pH 与水解速率的关系

通常地,催化体系的酸碱度对酶促反应的速率 影响很大<sup>[9]</sup>.为此,我们在 pH 7.00~8.20 范围内 考察了两种不对称 Salen-Mn(III)配合物催化 PNPP 水解的性能与体系酸碱度的关系.结果发现,它们 所催化的 PNPP 水解反应的速率都随着体系的 pH 值升高而增大.研究表明,在金属促进的 PNPP 水 解机理中与中心金属配位的水分子通过一电离过 程<sup>[4,6,8]</sup>产生亲核的、活泼的金属 - 羟基物种.从图 式 2 中 II-1 步骤可知,体系的碱性增强有利于此电 离平衡向正向进行,则活性物种(MnL(OH)S)更易 形成,从而大大地促进了 PNPP 的催化水解过程. 所以,适度的碱性环境有利于 PNPP 催化水解速率的提高.

通过电离平衡以及物料平衡可推导出一级反应 速率常数 k 与溶液中氢离子浓度[H<sup>+</sup>]之间关 系<sup>[4b,10]</sup>:

$$\frac{1}{k_{\rm obs}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_1 K_a} [H^+]$$
(2)

作出  $1/k - [H^+]$ 的关系图(图 2),由直线的 斜率和截距相结合可求得两种催化体系中的  $K_a$ 和  $k_1$ 值:在 MnL<sup>1</sup>Cl 体系中, $K_a$ 和  $k_1$ 分别为 8.4×10<sup>-9</sup> 和 2.38 mol<sup>-1</sup> · L<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>;在 MnL<sup>2</sup>Cl 体系中, $K_a$ 和  $k_1$ 分别为 6.3×10<sup>-9</sup>和 2.42 mol<sup>-1</sup> · L<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>.我们可得 到两种催化体系中配位水的  $pK_a$ 值分别为 8.07 ( $MnL^1Cl$ )和 8.20( $MnL^2Cl$ ). 很显然,前者拥有稍小的  $pK_a$ 值,所以在相同的 pH 值条件下,前者能更 便利地生成亲核的活性物种(金属 - 羟基物种),可 获得更高的活性物种浓度[ $MnL^1(OH)S$ ],从而表 现出比后者更好的催化性能.



图 2 1/k - [H+]关系图

Fig. 2 Plots of  $k^{-1}$  vs.  $[H^+]$  for PNPP hydrolysis promoted by MnLCl  $(L = L^1, L^2)$  at 25 ± 0.1 °C. Solid triangle denotes MnL<sup>1</sup>Cl. Solid rhombus displays MnL<sup>2</sup>Cl.

2.4 反应温度对 PNPP 催化水解速率的影响

众所周知,反应温度对酶的活性有着重要的影响<sup>[11]</sup>.通常地,天然酶在一定条件下都具有其发挥最佳效能的温度范围<sup>[7(b)]</sup>.为获得我们所述两种 Schiff 碱锰(Ⅲ)催化剂的最适宜温度,我们考察了 15~55℃范围内 PNPP 催化水解速率随温度变化的 情况(表3).结果表明,PNPP 催化水解速率均随温 度的升高而增大,这可能是较高的温度可为克服反 应能垒提供能量补偿,可增加活化分子数量和提高 反应分子间碰撞频率,从而加速了此水解反应.另

表 3 不同温度下 PNPP 催化水解反应的表观速率常数  $(k_{obs})$ Table 3 Pseudo-first-order rate constants  $(k_{obs})$  for PNPP hydrol-

ysis mediated by unsymmetrical Salen-Mn (III) complexes over a range of 15-55  $^\circ\!\mathrm{C}$  \*

| Т(°С) | $10^2 k_{obs}$ ( MnL <sup>1</sup> Cl) | $10^2 k_{obs}$ (MnL <sup>2</sup> Cl) |
|-------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 15    | 2.57                                  | 1.51                                 |
| 25    | 3.07                                  | 2.45                                 |
| 35    | 4.42                                  | 3.00                                 |
| 45    | 5.64                                  | 3.79                                 |
| 55    | 6.68                                  | 4.78                                 |
|       |                                       |                                      |

\* Conditions: pH 7.60,  $I = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} (\text{KNO}_3)$ , [catalyst] =  $1.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot L^{-1}$ , [PNPP] =  $2.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot L^{-1}$ . 一方面,两种催化剂在本实验所设定的温度范围内 均能有效地催化 PNPP 水解,并没出现有如生物酶 催化的典型 υ - T(℃)钟形曲线<sup>[7(b)]</sup>,即没有发现 催化剂失活的现象.所用的两种催化剂在温度升高 时仍能保持较高的催化活性,表明这两种催化剂都 具有较好的热耐受性,因此具有较宽的温度适用 范围.

根据阿仑尼乌斯公式可以计算出反应活化能, 将阿仑尼乌斯公式变形如下:

$$-\ln k_{obs} = E_a / RT - \ln A$$
 (3)

由  $ln(1/k_{obs}) - T^{-1}$ 关系图(图3)和式(3)可计 算出两种催化体系中 PNPP 水解反应的活化能:在 MnL<sup>1</sup>Cl 催化体系中,  $E_a$ 为 19.91 kJ·mol<sup>-1</sup>;而在 MnL<sup>2</sup>Cl 催化体系中,  $E_a$ 为 21.73 kJ·mol<sup>-1</sup>.活化能 越低,反应越易进行.显然,在前一催化体系中, PNPP 水解反应具有较低的活化能,所以其反应速 率大于后者.



图 3 ln(1/kBobsB)-TP-1P 关系图

Fig. 3 Profiles of  $\ln(1/kobs)$  vs.  $T^{-1}$  for PNPP catalytic hydrolysis by the title complexes over a range of 15  $^{\circ}C$  – 55  $^{\circ}C$ . Solid triangle denotes MnL<sup>1</sup>Cl, and solid rhombus displays MnL<sup>2</sup>Cl.

### 2.5 配合物结构与催化活性之间的关系

在我们先前的研究中<sup>[12]</sup>,曾发现带有吗啉环 取代基团的中心对称单 Schiff 碱锰(III)配合物1 (金属:配体=1:2)比带苯并氮杂-15-冠-5 的相似配 合物2更能催化 PNPP 水解 P. 比较这两种配合物 的结构,配合物2 的两个苯并氮杂-15-冠-5 取代基 虽能通过疏水作用对底物 PNPP 产生较大的浓聚作 用,但从另一角度看,它们所拥有的较大的空间体 积可能作为一个占优势的因素阻挡了底物与中心金 属的实际结合,导致了较小的三元复合物浓度,从 而使配合物2显示更小的催化活性.相反,在配合 物1中,吗啉环更小的空间位阻对三元复合物的形 成的影响较之苯并氮杂-15-冠-5 更弱, 三元复合物 浓度较含配合物 1 的催化体系中更高, 从而使连有 吗啉环的中心对称单 Schiff 碱锰(III) 配合物的催化 能力高于苯并氮杂-15-冠-5 取代的另一配合物.

有趣的是,在本研究中,连有苯并氮杂-15-冠-5 基团的不对称 Salen-Mn(III) 配合物(MnL<sup>1</sup>Cl)比 带吗啉环的 MnL<sup>2</sup>Cl 更能催化 PNPP 水解. 这充分 证实了即便是相同的取代基,但当其处在不同配合 物的结构环境中时所发挥的作用大小不尽相同. 从 本文所用的两种催化剂的结构来看,两种悬垂侧基 (苯并氮杂-15-冠-5和吗啉环)对中心金属虽有一定 的屏蔽作用,但这种作用并不显著,即这两种体积 大小悬殊的取代基团对底物和中心金属的结合的影 响差异不大,在中心金属附近均有一定开放程度的 空间利于底物分子与金属离子的键连. 与文献[12] 中所提及配合物的催化活性相对照,本研究所用两 种配合物的活性提高了 0.8~2.3 倍, 这也为一个 相对开放的环境利于底物分子与活性中心配位生成 高反应性的三元复合物提供了佐证. 另一方面, 与 两种取代基团的体积因素对催化性能较小的影响差 别相比, 两种挂接基团所产生的疏水效应之间的差 异却比较显著,其对催化剂的催化活性起到了主要 的调控作用. 换言之, 苯并氮杂-15-冠-5 所提供的 疏水微环境对底物的浓集作用比吗啉环更大,导致 在 MnL<sup>1</sup>Cl 附近有较大的 PNPP 局部浓度, 增加了 底物分子与催化剂的有效结合机会, 使三元复合物 的浓度增加,从而 MnL<sup>1</sup>Cl 显示了更好的催化性能. 从本实验结果可看出,相同的取代基团在不同结构 的催化剂中, 它对催化剂活性的影响取决于取代基 团所拥有的占优势的影响因素.同时,也印证了底 物与催化物种有效的结合、高反应性的三元复合物 浓度的增加将大大促进底物的水解.

## 3 结 论

考察了两种分别键连有苯并氮杂 15-冠-5 和吗 啉取代基团的不对称 Salen-Mn(III)配合物催化水 解 PNPP 的动力学.结果发现,两种配合物均能有 效地加速 PNPP 的水解,且它们的催化活性随体系 的 pH 值和温度的升高而增大.同时,在这种不对 称的 Salen-Mn(III)配合物结构中,苯并氮杂 15-冠-5 和吗啉环这两种取代基所提供的疏水效应较之空 间位阻对 PNPP 水解速率的影响更大,从而导致了 MnL<sup>1</sup>Cl 拥有比 MnL<sup>2</sup>Cl 更高的催化活性.从本实验 和我们以前的研究可以看出,同一取代基团在不同 空间结构的配合物中,它所拥有的不同的影响因素 会出现主次完全转换的可能,因此,其对某种反应 的影响力可能会表现出较大差异.

#### 致 谢

感谢国家自然科学基金(No. 20072025, 20173038)及四川省教 育厅重点基金(No. 2005D007)的资金支持.同时,对四川大学化学 学院有机化学教研室提供本研究所用的相关 Schiff 碱配体表示衷心 感谢.

#### 参考文献:

- [1] Dai Qiu-yun (戴秋云), Deng Yun-du (邓云度).
   Chemistry (Chinese Chemical Society) (化学通报)
   [J], 1998, 6:1~5
- [2] Jencks W P. Chem. Rev. [J], 1972, 72(6): 705 ~718
- [3] (a) THampl F, Liska F, Mancin F, et al. Langmuir [J], 2000, **15**(2): 405 ~ 412 (b) Breslow R. Acc. Chem. Res. [J], 1995, 28(3): 146 ~ 153 (c) Jairam R, Lau M L, Adorante J. Inorg. Biochem. [J], 2001, **84**(1~2): 113~118 (d) Paolo S, Paolo T, Umberto T. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects [J], 1998, 144  $(1 \sim 3): 71 \sim 79$ (e) You J S, Yu X Q, Liu K, et al. Tetrahedron: Asymmetry [J], 1999, 10(2): 243 ~ 254 (f) Rawji G H, Yamada M, Sadler N P, et al. Inorganica Chimica Acta [J], 2000, **303**(2): 168 ~ 174 [4] (a) Zeng X C, Zang Y Q, Yu X Q, et al. Langmuir [J], 1999, **15**(5): 1 621 ~ 1 624 (b) Jian-zhang Li, Shen-xin Li, Jia-qing Xie, et al. J.

Chem. Res. [J], 2004, **10**: 654 ~ 657 (c) Jiang W D, Xu B, Li J Z, et al. J. Disper. Sci.

Tech. [J], 2006, 27(6): 879 ~ 886
(d) Hu W, Li J Z, Wang Y, et al. Chin. J. Chem.

[J], 2006, **24** (11): 1 498 ~ 1 504

- [5] (a) Dai Hui-cong (戴慧聪), Hu Xiang-ping (胡向平), Chen Hui-lin (陈惠麟), et al. J. Mol. Catal. (China) (分子催化) [J], 2004, 18(1): 1~4
  (b) Zheng Xin-mei (郑欣梅), Qi Yan-xing (齐彦兴), Zhang Xiao-ming (张小明), et al. J. Mol. Catal. (China) (分子催化) [J], 2003, 17(6): 461~464
  (c) Zeng W, Li J Z, Mao Z H, et al. Adv. Synth. Catal. [J], 2004, 346: 1 385~1 391
  (d) Krishnan R, Vancheesan S. J. Mol. Catal.
  - A-Chem. [J], 1999, 142(3): 377 ~ 382

| (e) Tsumaki T. Bull. Chem. Soc. Jpn. [J], 1938,      |  |  |
|--|--|--|
| <b>13</b> : 252                                      |  |  |
| (f) Chen D, Martell A E. Inorg. Chem. $[J],1987,$    |  |  |
| <b>26</b> : 1 026                                    |  |  |
| (g) Sun Wei (孙 伟), Chen Min-dong (陈敏东),              |  |  |
| Xia Chun-gu (夏春谷). J. Mol. Catal. (China) (分         |  |  |
| 子催化) [J], 2002, 16(2):144~146                        |  |  |
| (h) Samsel E G, Srinivasan K, Kochi J K. J. Am.      |  |  |
| Chem. Soc. [J], 1985, 107: 7 606                     |  |  |
| (i) Srinivasan K, Kochi J K. Inorg. Chem. [J], 1985, |  |  |
| <b>24</b> : 4 671                                    |  |  |
| (j) Nan Guang-ming (南光明), Chen Jun-ru (陈骏            |  |  |
| 如), Shi Ying (施 颖)等, et al. J. Mol. Catal.           |  |  |
| (China)(分子催化)[J],2002,16(3):166~170                  |  |  |
| (k) Du Xiang-dong (杜向东), Yu Xian-da (余贤达).           |  |  |
| Chem. J. Chin. Univer. (高等学校化学学报)[J],                |  |  |
| 1997, <b>18</b> : 567                                |  |  |
| (1) Takai T, Hata E, Yorozu K, Mukaiyama T. Chem.    |  |  |
| Lett. [J], 1992, 2 077                               |  |  |
| (m) Zhang W, Loebach J L, Wilson S R, Jacobsen E     |  |  |
| N. J. Am. Chem. Soc. [J], 1990, 112: 2 801           |  |  |
| (n) Jacobsen E N, Deng L, Tetrahedron $[J],1994,$    |  |  |
| <b>50</b> : 4 323                                    |  |  |
|  |  |  |

(o) Yamada T, Inagawa K, Nagata T, Mukaiyama T.

Chem. Lett. [J], 1992, 2 231

- [6] Sigman D S, Jorgensen C T. J. Am. Chem. Soc. [J], 1972, 94(5): 1 724 ~ 1 730
- [7] (a) John G J, Weijnen, Arie Koudijs, Schellekens G A, et al. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II [J], 1992, 829 ~834
  - (b) Wang Jing-yan (王镜岩), Zhu Sheng-geng (朱圣 庚), Xu Chang-fa (徐长法). Biochemistry (third edition)[生物化学(第三版)][M], China Higher Education Press (高等教育出版社), 2004, Chapter 10 (第 10 章), 378
- [8] Fife T H, Przystas T J. J. Am. Chem. Soc. [J], 1985, 107(4): 1 041 ~ 1 047
- [9] Olivera-Nappa A, Andrews B A, Asenjo J A. Biotechnol. Bioeng. [J], 2004, 86(5): 573 ~ 586
- [10] Senay Tascioglu. Tetrahedron [J], 1996, 52 (34): 11 113 ~ 11 152
- [11] (a) Daniel R M. Enzyme Microb. Technol. [J], 1996, 19(1): 74~79;
  (b) Dong Ya-qin (董亚琴), Meng Chun (孟 春), Shi Xian-ai (石贤爱). J. Mol. Catal. (China) (分子 催化)[J], 2006, 20(8): 351~354
- [12] Jiang W D, Xu B, Li J Z, et al. Prog. React. Kinet. Mech. [J], 2006, 31(1): 11~28

# Studies on the Kinetics of PNPP Hydrolysis Promoted by Unsymmetrical Salen-Mn(III) Complexes

WANG Ying<sup>1, 2</sup>, JIANG Wei-dong<sup>1, 2</sup>, FENG Xue-song<sup>1</sup>, LI Jian-zhang<sup>1</sup>, ZENG Xian-cheng<sup>2, \*\*</sup>, CHEN Hua<sup>2,\*</sup>
(1 Key Laboratory of Green Chemistry and Technology Sichuan University of Science & Engineering; Department of Chemistry, Sichuan University of Science & Engineering, Sichuan Zigong 643000, P. R China;
2 College of Chemistry, Sichuan University, Sichuan Chengdu 610064, P. R China)

Abstract: The hydrolysis kinetics of p-nitrophenol picolinate (PNPP) induced by two kinds of unsymmetrical Salen-Mn(III) complexes have been investigated under a series of conditions. The mechanism of PNPP catalytic hydrolysis has been proposed. Effects of acidity, temperature and structure of catalyst on the hydrolytic rate of PNPP have been discussed. The observations reveal that both complexes exhibit better catalytic activity, and the hydrolytic rate of PNPP increases with the increasing pH and temperature values. In the range of 15 ~ 55  $^{\circ}$ C, the deactivation of catalysts has not been observed. In addition, the one complex containing benzoaza-15-crown-5 pendant has a relatively higher catalytic activity over another one containing morpholine, which may be due to the preponderant effect of hydrophobic environment of the former.

Key words: PNPP hydrolysis, kinetics, unsymmetrical Salen-Mn(III) complexes, structural differences