

轴向有机配体对 Schiff 碱配合物模拟酶催化性能的影响

陈新斌*

(湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

摘要 研究了 13 种轴向有机中性配体(咪唑、吡啶、吡唑、吡嗪、哌啶、4-甲基吡啶、3-甲基吡啶、2-甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、三苯基膦、噻吩、呋喃、吡咯)对 Schiff 碱双锰配合物在模拟酶催化 PhIO 单加氧化环己烷反应中催化性能的影响. 结果表明, 这些轴向有机配体均能提高 Schiff 碱金属配合物的催化活性; 一般轴向配体碱性愈强, 催化剂的催化活性愈高.

关键词 Schiff 碱配合物, 模拟酶催化, 轴向有机配体影响

Study on the Influence of Axial Organo - ligands on the Biomimetic Catalytic Character of a Schiff Base Complex

CHEN Xin - Bin *

(College of Chemistry & Chemical Engineering , Hunan University , Changsha , 410082)

Abstract The influences of 13 axial organo - ligands——imidazole, pyridine, pyrazole, pyrazine, piperidine, 2 - methylpyridine, 3 - methylpyridine, 4 - methylpyridine, 2, 6 - dimethylpyridine, pyrrole, furan, thiophene and Ph_3P on the biomimetic catalytic character of a Schiff base dimanganese complex in the monooxygenation of cyclohexane with PhIO were studied. The results show that all of these axial organo - ligands can increase the catalytic activity of the dimanganese complex, and the influences of the ligands on the catalytic character of the dimanganese complex increase with the increase of the value of $\text{p}K_{\text{a}}$ of the ligands without steric effect.

Keywords Schiff base complex, biomimetic catalysis, influence of axial organo - ligands

生物体中存在许多双金属酶(如甲烷单加氧酶)^[1]. 这些双金属酶的结构及作用机制目前还很不清楚. 为了模拟双金属单加氧酶的催化作用, 我们曾用新型 Schiff 碱双核配合物催化亚碘酰苯 PhIO 单加氧化环己烷反应^[2,3], 并发现其催化活性及抗氧化稳定性类似于四苯基金属卟啉. 一些生物酶的金属活性中心区有轴向配体(如细胞色素 P-450)^[4]. 文献报道^[5]咪唑类有机配体的加入可提高环己烷在抗坏

血酸 - O_2 - 铁卟啉催化反应体系中的单加氧反应产率. 我们曾研究发现^[6]一定量有机配体吡啶的加入可明显提高钴卟啉在催化 PhIO 单加氧化环己烷反应中的催化活性. 但未见系统研究有关轴向配体对 Schiff 碱配合物模拟单加氧酶催化体系影响的报道. 为了探讨生物酶中轴向配体的作用及较系统地研究轴向有机中性配体对 Schiff 碱双核配合物模拟酶催化性能的影响, 本文按前文方法^[7]合成了双[N, N'

* E - mail: chenxinbin@km169.net

收稿日期: 1999 - 11 - 29, 修回日期: 2000 - 03 - 14, 定稿日期: 2000 - 04 - 13, 国家自然科学基金(29472055)资助项目
(Received November 29, 1999. Revised March 14, 2000. Accepted April 13, 2000)

-亚乙基-2,2'-(苯亚甲基)二(3,4-二甲基吡咯-5-醛缩亚胺)]合双锰配合物 Mn_2L (见图1). 其结构经 UV-vis, IR, 元素分析, ICP 确证(与文献[2]值一致). 并研究了 13 种轴向有机中性配体[咪唑(1)、吡啶(2)、吡唑(3)、吡嗪(4)、哌啶(5)、4-甲基吡啶(6)、3-甲基吡啶(7)、2-甲基吡啶(8)、2,6-二甲基吡啶(9)、三苯基胺(10)、噻吩(11)、呋喃(12)、吡咯(13)]对此配合物在模拟酶催化 PhIO 单加氧化环己烷反应中催化性能的影响. 结果表明, 这些有机配体均能提高 Schiff 碱金属配合物的催化活性; 并且在没有明显立体阻碍的情况下, 轴向配体碱性愈强, 提高催化剂催化活性的程度愈大.

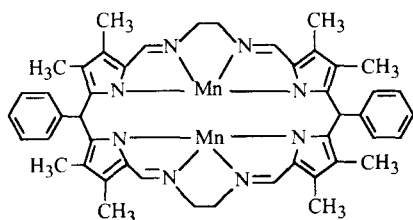


图1 Schiff 碱双锰配合物 Mn_2L 的结构

1 实验

1.1 仪器与试剂

UV-240 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司); PE 783 型红外光谱仪(美国); PE 2400 型元素分析仪(美国); ICP-9000 型等离子体发射光谱仪(美国); 5012 型超级恒温槽(上海微型电机厂); GC-9A 型气相色谱仪(日本岛津公司).

PhIO 按文献[8]方法合成, 用碘量法滴定测得其纯度为 99%; 环己烷在使用前用 GC 分析不含环己醇及环己酮; 其余试剂均为市售分析纯, 未作进一步处理.

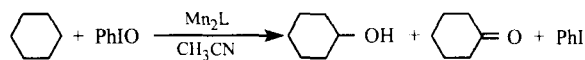
1.2 有机中性配体 1~13 作用下 Schiff 碱配合物催化反应

在恒温(25℃)的夹套反应器中, 依次加入 4mL CH_3CN , 1mL 内标液(含内标物质对二氯苯 1.0×10^{-2} mmol, 溶剂为 CH_3CN), 0.5mL 环己烷, 5.0×10^{-3} mmol 催化剂和 1.0×10^{-2} mmol 有机中性配体, 电磁搅拌 20min 后, 加入 20mg PhIO, 电磁搅拌反应混合物, 每隔一段时间用微量注射器从反应体系中取样进行 GC 分析. 分析条件见文献[2]. 以投入的 PhIO 量为基础计算产率^[6].

2 结果与讨论

2.1 含氮有机配体 1~5 对催化反应的影响

在无轴向有机配体及有轴向有机配体 1~5 作



用下, 双锰配合物 Mn_2L 催化 PhIO 单加氧化环己烷反应产物总量 n (环己醇 + 环己酮) 随反应时间 t 变化情况见图 2a. 由图 2a 可知, 在反应前期 (10min 内), 反应产物总量 n 与反应时间 t 呈良好的线性关

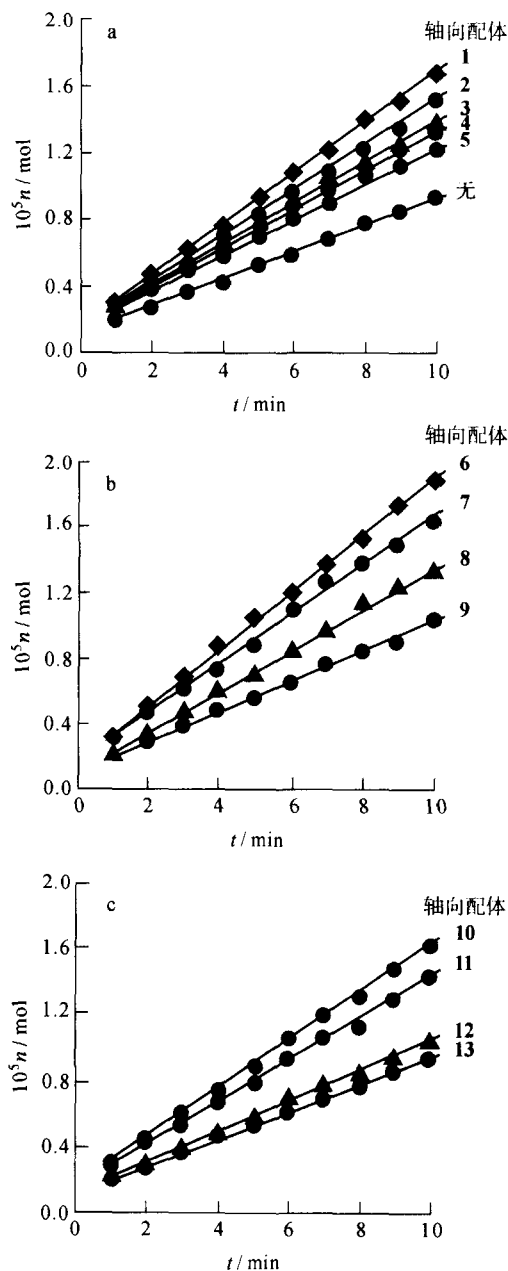
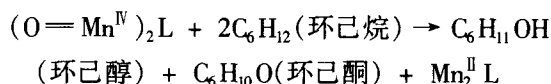
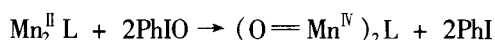


图2 轴向配体 1~13 作用下催化反应产物总量 n (环己醇 + 环己酮) 与反应时间 t 的关系

系: $n = kt + a$, 与一般酶催化反应动力学关系相符^[9]. 表观速率常数 k 列于表 1. 由表 1 可见, 加入有机中性配体 **1**~**5**, 均能提高配合物的催化活性. 有机中性配体 **1**~**5** 作用下, 配合物催化活性高低顺序为: 咪唑 > 吡啶 > 吡唑 > 吡嗪 > 哌啶 > 无配体. 除哌啶以外, 随着有机中性配体碱性增强, 催化剂的催化活性依次提高, 也许因为有机中性配体与催化剂中金属离子配位后, 由于有机中性配体的供电子性, 有利于高价金属-氧活性中间体 $(O=Mn^{IV})_2L$ 的形成, 以致提高催化反应速率^[12]. 根据文献报道^[13,14] 及实验结果, 我们认为其催化反应机理可简单表示为:



有机中性配体的碱性越强, 与催化剂中金属离子配位程度越大, 越有利于高价金属-氧活性中间体的形成, 催化反应速率越大, 则催化剂的催化活性越高. 吡啶和哌啶均为含 N 六元环, 且均存在 H 原子的立体位阻效应, 但是, 吡啶的碳为 sp^2 杂化态, 具有平面型结构, 故作为轴向配体时, 其供电子效应起主导作用; 而哌啶的碳为 sp^3 杂化态, 椅式构象中直立 H 原子的立体位阻效应较大, 故作为轴向配体时, 其立体位阻效应起主导作用. 因此, 尽管哌啶是强碱, 但其助催化作用比弱碱吡啶小.

表 1 轴向配体 **1**~**13** 作用下催化反应表观速率常数 $k(\text{mol} \cdot \text{min}^{-1})$ 及轴向配体的 pK_a

轴向配体	无	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$10^7 k$	8.19	15.35	13.48	12.31	11.61	10.65	17.29	14.99	12.69	9.11	14.56	12.66	9.10	8.25
$pK_a^{[10,11]}$		7.08	5.17	2.48	0.68	11.20	6.02	5.68	5.97	6.75				

表 2 轴向配体 **1**~**13** 作用下催化反应总产率(环己醇+环己酮)(%)^{*}

轴向配体	无	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
环己醇	18.41	23.08	21.69	20.58	19.70	19.25	21.53	22.01	19.72	18.80	22.17	21.08	18.51	18.11
环己酮	10.02	16.18	15.14	13.16	13.21	13.36	18.49	16.09	13.07	11.47	15.98	14.11	12.94	10.95
总产率	28.43	39.26	36.83	33.74	32.91	32.61	40.02	38.10	32.79	30.27	38.15	35.19	31.45	29.06
选择性	1.83	1.43	1.43	1.56	1.49	1.44	1.16	1.37	1.51	1.64	1.39	1.49	1.43	1.65

* 反应温度为 25℃, 反应时间为 4h, 选择性为环己醇生成量: 环己酮生成量.

上述催化反应 4h 后, 反应产率无明显变化. 反应总产率列入表 2. 由表 2 可见, 有机中性配体 **1**~**5** 均能提高催化反应总产率. 有机中性配体 **1**~**5** 作用下, 催化反应总产率高低顺序为: 咪唑 > 吡啶 > 吡唑 > 吡嗪 > 哌啶 > 无配体, 与在这些有机配体作用下配合物的催化活性高低顺序一致.

2.2 取代吡啶 **6**~**9** 对催化反应的影响

在取代吡啶 **6**~**9** 作用下, 双锰配合物催化 PhIO 单加氧化环己烷反应产物总量 n 随反应时间 t 变化情况见图 2b. 在反应前期 (10min 内), 催化反应也呈 $n = kt + a$ 零级动力学反应特征. 由图 2b 得到的表观速率常数 k 列入表 1. 表 1 表明有机中性配体 **6**~**9** 均能提高配合物的催化活性. 吡啶 **2** 及取代吡啶 **6**~**9** 对提高配合物催化活性影响大小顺序为: 4-甲基吡啶 > 3-甲基吡啶 > 吡啶 > 2-甲基吡啶 > 2,6-二甲基吡啶. 一般来说, 随着吡啶及取代吡啶碱性增强, 配合物的催化活性依次提高. 吡啶环上甲基的取

代虽能增强其供电子性能, 但又会增大其立体位阻效应. 取代位置不同, 其立体位阻效应差别较大. 4-甲基吡啶及 3-甲基吡啶的供电子效应起主导作用, 故其助催化作用比吡啶大. 而 2-甲基的立体位阻效应较大, 故 2-甲基吡啶作为轴向配体时, 其立体位阻效应起主导作用, 以致其助催化作用比吡啶小. 而 2,6-二甲基吡啶的这种立体位阻效应更明显, 以致 2,6-二甲基吡啶的助催化作用比 2-甲基吡啶小, 尽管 2,6-二甲基吡啶的碱性比 4-甲基吡啶强.

上述催化反应 4h 后, 反应产率已无明显增加. 总产率见表 2. 由表 2 可知, 吡啶 **2** 及取代吡啶 **6**~**9** 作用下, 催化反应总产率高低顺序为: 4-甲基吡啶 > 3-甲基吡啶 > 吡啶 > 2-甲基吡啶 > 2,6-二甲基吡啶 > 无轴向配体, 与在这些有机配体作用下催化剂的催化活性高低顺序一致.

2.3 有机配体 **10**~**13** 对催化反应的影响

有机配体 **10**~**13** 作用下, 配合物催化 PhIO 单加

氧化环己烷反应产物总量 n 随反应时间 t 变化结果见图 2c. 在反应前期 (10min 内), 催化反应也呈 $n = kt + a$ 关系, 由图 2c 所得的表现零级动力学反应速率常数 k 列入表 1. 由表 1 可知, 在配体 **10** ~ **13** 作用下, 配合物催化活性高低顺序为: $\text{Ph}_3\text{P} > \text{噻吩} > \text{呋喃} > \text{吡咯} \sim \text{无轴向配体}$.

上述催化反应 4h 后, 反应产率不再明显增加, 结果见表 2. 表 2 表明, 在轴向配体 **10** ~ **13** 作用下, 催化反应总产率高低顺序为: $\text{Ph}_3\text{P} > \text{噻吩} > \text{呋喃} > \text{吡咯} \sim \text{无轴向配体}$, 与在这些有机配体作用下催化剂的催化活性高低顺序一致. 因为 Schiff 碱双锰配合物中 Mn^{II} 是较软的酸, Ph_3P 是较软的碱, 噻吩次之, 呋喃是较硬的碱. 根据软硬酸碱理论, Ph_3P 与 Mn^{II} 配位程度较大, 噻吩次之, 呋喃与 Mn^{II} 配位程度较小, 故对提高催化剂的催化活性及催化反应总产率影响大小顺序是: $\text{Ph}_3\text{P} > \text{噻吩} > \text{呋喃}$. 吡咯 N 原子上没有能与 Mn^{II} 配位的孤对电子, 所以吡咯对催化反应速率及产率几乎无影响.

总之, 轴向有机中性配体能提高 Schiff 碱双锰配合物的催化活性及催化反应总产率. 这种助催化作用与轴向有机配体的电子效应及立体效应有关. 一般轴向有机配体的碱性越强, 与配合物中 Mn^{II} 配位程度越大, 这种助催化作用越大.

References

- 1 H. Josie, M. Brian, N. Jane, *J. Chem. Educ.*, **1991**, 68, 59.
- 2 CHEN Xin - Bin, ZHU Shen - Jie, GUI Ming - De, *Chem. J. Chin. Univ.*, **1998**, 19, 385 (in Chinese).
- 3 CHEN Xin - Bin, GUI Ming - De, ZHU Shen - Jie, GUO Can - Cheng, *Chem. J. Chin. Univ.*, **1998**, 19, 1065 (in Chinese).
- 4 I. Tabushi, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 86, 1.
- 5 HONG Hua - Hua, WANG Rou, WANG Zhu - Yuan, *Chin. J. Appl. Chem.*, **1986**, 4, 64 (in Chinese).
- 6 CHEN Xin - Bin, GUO Can - Cheng, LIANG Ben - Xi, RAO Zong - Hai, YANG Zhi - Guo, *Chem. J. Chin. Univ.*, **1995**, 16, 1051 (in Chinese).
- 7 CHEN Xin - Bin, GUI Ming - De, ZHU Shen - Jie, YANG Yan, GUO Can - Cheng, *Chem. J. Chin. Univ.*, **1999**, 20, 1238 (in Chinese).
- 8 H. J. Lucas, E. R. Kennedy, J. R. Johnson, M. W. Formo, "Organic Synthesis", Vol. 3, ed. by E. C. Horning, John Wiley and Sons, New York, **1955**, p. 482.
- 9 GUO Can - Cheng, ZHU Shen - Jie, GUI Ming - De, *Acta Chimica Sinica*, **1992**, 50, 129 (in Chinese).
- 10 W. Martha, B. Susan, "The Merck Index", 10th ed., Merck & Co., Inc., New Jersey, **1983**.
- 11 H. C. Brown, X. R. Mihm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 1723.
- 12 D. D. Agarwal, R. P. Bhatnagar, R. Jain, S. Srivastava, *J. Mol. Catal.*, **1990**, 59, 385.
- 13 J. T. Groves, G. A. McClusky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 859.
- 14 M. - D. Gui, R. - H. Zhang, H. Yan, H. - M. Wang, X. - B. Chen, S. - J. Zhu, *Synth. React. Inorg. Met. - Org. Chem.*, **1998**, 28, 1381.

(Ed. PAN Bing - Feng)

(DONG Hua - Zhen)