

含咪唑基的铜配合物催化蔗糖水解研究

张 平 孟祥光* 杜 娟* 李建梅 曾伟鹏 胡常伟
(绿色化学与技术教育部重点实验室, 四川大学化学学院, 成都 610064)

摘要: 合成了一种含双咪唑功能团的铜配合物, 研究了双咪唑、组氨酸以及咪唑-丙氨酸铜配合物在较温和条件下(70 °C, pH=7.0)的 Tris(三羟基氨基甲烷)-H⁺缓冲溶液中对蔗糖水解的催化作用。研究了金属铜离子、咪唑、氨基酸 3 类功能团的组分配比以及实验条件如温度、pH 值、反应时间等因素对催化反应的影响。结果表明: 咪唑、氨基酸与铜离子在物质的量的配比为 1:1:1 时, 催化效果最好; pH=7.0 的中性溶液中, 组氨酸铜配合物在 70 °C 反应 6 h 后蔗糖的水解率可达 80% 以上。该论文也研究了十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)、十二烷基硫酸钠(SDS)、聚氧乙烯月桂醚(Brij35)。3 种表面活性剂胶束对催化反应的影响, 阳离子 CTAB 胶束对催化反应起到了较明显的促进作用。

关键词: 咪唑; 铜配合物; 蔗糖; 胶束; 纤维素

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)08-1371-04

Hydrolysis of Sucrose Catalyzed by Copper(II) Complexes with Imidazole Group

ZHANG Ping MENG Xiang-Guang* DU Juan* LI Jian-Mei ZENG Wei-Peng HU Chang-Wei
(The Key Laboratory of Green Chemistry and Technology, Ministry of Education, College
of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract: A copper(II) complex containing dual-imidazole functional groups was synthesized. The hydrolysis of sucrose catalyzed by the dual-imidazole, histidine and imidazole-alanine copper(II) complexes was investigated in TRIS(tris(hydroxymethyl) aminomethane)-H⁺ buffer solution with pH value of 7.0 at 70 °C. Effects of copper ions, imidazole, amino acid functional groups temperature, pH values, and reaction time were studied on the catalytic reaction. The results indicate that the catalytic efficiency reach the maximum at the molar ratio of 1:1:1 for imidazole, amino acids and copper(II) ions. The degradation of sucrose catalyzed by the histidine-copper complex is more than 80% after six hours at 70 °C. The influence of three kinds of surfactant micelles (cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB), sodium dodecyl sulfate(SDS) and polyoxyethylene lauryl ether(Brij35)) on the hydrolysis of sucrose was also investigated. The anionic CTAB micelle shows obvious promotion for the catalytic reactions.

Key words: imidazole; copper(II) complex; sucrose; micelle; cellulose

纤维素是目前地球上最丰富的可再生资源, 如何将其进行合理有效的利用, 对解决目前人类社会面临的资源和能源匮乏这一瓶颈具有重要现实意义。目前通用的纤维素利用技术是将其水解后得到葡萄糖, 再进一步通过微生物法或高温脱水加氢法

转化为乙醇、呋喃类、乙酰丙酸等化学品^[1,2]。而纤维素的低成本水解, 尤其是无污染的绿色化水解为葡萄糖的技术是目前需要解决的难题。将纤维素转化为葡萄糖的常规方法主要有酸水解和酶水解^[2,3]。酸催化水解会产生设备要求高、环境污染和产物复杂

收稿日期: 2009-04-08。收修改稿日期: 2009-06-08。

国家自然科学基金(No.20803050)和国家基础研究计划(973)(No.2007CB210203)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: mengxgchem@163.com, lxdj@vip.sina.com

第一作者: 张 平, 女, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 化学模拟酶与热化学。

等问题。利用生物酶来降解纤维素制糖是目前世界范围内研究热点^[4,5]。酶对纤维素降解具有反应条件温和、过程操作简单、对环境无污染等优点。但是目前所了解的纤维素酶体系复杂,多种酶之间的协同作用并不清楚,且天然酶也具有价格高以及对大分子纤维素物质的降解速率并不理想等问题。因此,寻找具有酶的温和使用条件、无环境污染,又具有化学稳定性的高效催化剂,研究其催化纤维素模型物如蔗糖^[6]、纤维二糖^[7]对大分子纤维素的降解具有重要的理论和实际意义。在纤维素酶的活性部位含有组氨酸官能团^[8],但是在该官能团中咪唑基团,氨基酸基团是如何影响催化水解,其中的机理不是很清楚。为了考察咪唑、氨基酸等基团在官能团中的影响,本文合成了乙醇胺配体,讨论了咪唑、氨基酸等基团对蔗糖催化水解反应的影响,以及它们之间的协同作用。本文以蔗糖这一二糖分子作为纤维素的模型物,研究一系列金属配合物对糖苷键的催化断裂情况,以期了解影响糖苷键的关键因素。

表面活性剂及其胶束具有两亲性质,并能模拟天然酶的疏水微环境^[9],近年来,我们曾研究了金属胶束模拟水解酶催化酯类物质的水解反应^[10,11],发现这类体系具有高效而独特的性质。本文研究金属胶束体系用于蔗糖的催化水解,同时考察活性中心、微环境以及静电作用对糖苷键断裂的影响。

1 实验部分

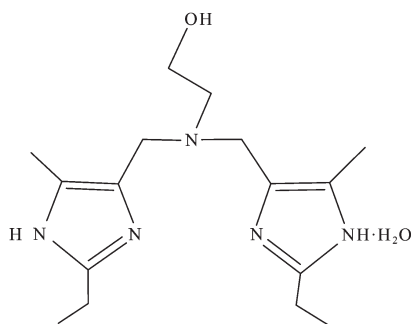
1.1 试剂和仪器

HCl、CuCl₂·H₂O、组氨酸、咪唑、丙氨酸、无水乙醇、乙醇胺和三羟甲基氨基甲烷(TRIS)等均为市售分析纯试剂;十二烷基硫酸钠(SDS),十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),聚氧乙烯月桂醚(Brij35),2-乙基-5-甲基咪唑等是 Sigma 公司分析纯产品。

吸光度采用 UV-5300PC 型紫外可见分光光度计(上海元析仪器有限公司)检测。元素分析采用意大利 Carlo Erba 公司 MOD1106 型元素分析仪测量。

1.2 双咪唑乙醇胺配体的合成

配体(Scheme 1)N,N-二(2-乙基-5-甲基-咪唑-4-亚甲基)乙醇胺(简称咪唑乙醇胺)按参考文献方法^[12]合成,得到白色固体,即目标产物。配体(C₁₆H₂₇N₃OH₂O)的元素分析结果理论值:C,59.44;H,8.36;N,21.67%。实测值:C,59.36;H,8.27;N,21.54%。配体结构式如下:



Scheme 1 Chemical structure of dual-imidazole ethanolamine

1.3 方法

往蔗糖溶液中加入相应的催化剂,在 70 ℃密闭并搅拌反应。6 h 后,抽取少量反应溶液用 3,5-二硝基水杨酸比色法(The Dinitrosalicylic Colorimetric Method,简称 DNS 法)^[13]于检测蔗糖水解生成的葡萄糖和果糖的总量。

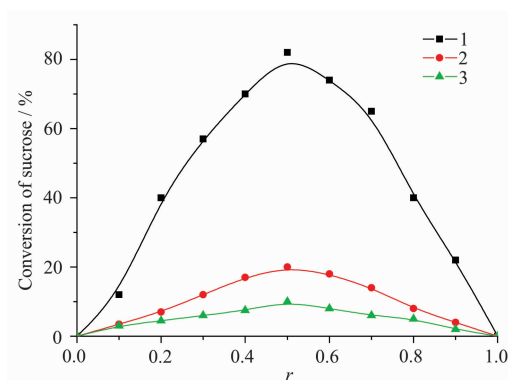
2 结果与讨论

2.1 不同官能团对蔗糖催化水解的影响

纤维素水解酶的活性部位含有咪唑和氨基酸等功能团,这些功能团在催化过程中所起的作用,尚没有定论。因此本工作设计了 3 种不同配位体系,以此来比较它们对蔗糖催化水解的影响:咪唑-丙氨酸-铜配合物 CuL¹;咪唑乙醇胺-丙氨酸-铜配合物 CuL²;组氨酸-铜配合物 CuL³。利用 Job 图可了解各组分不同的配位比对蔗糖催化水解反应的影响。图 1 是在配体和金属离子浓度之和保持不变的情况下,以蔗糖的转化率对溶液中配体(或金属离子)的物质的量分数作图,由蔗糖转化率最大时所对应的物质的量分数值获得配位比^[14,15]。由图 1 可以看出:铜离子、咪唑和氨基酸基团对反应具有明显的协同效应,单独的铜离子、丙氨酸、咪唑或组氨酸在中性溶液都没有催化作用,而这些基团在蔗糖转化率最大时对应的物质的量分数均为 0.5,确定其活性物种为 1:1 型(金属离子:配体)金属配合物;这也说明最佳活性时只需要 1 个配位的咪唑基和氨基酸基,如图 1 中的曲线 1 和 2,双咪唑配位(CuL²)反而效果不好(如图 1 中的曲线 3);组氨酸铜配合物比另 2 种配合物具有更高的催化活性,这归结于它特有的化学组成和空间结构。这也进一步解释了天然纤维素酶选择组氨酸作为其活性基团的原因。

2.2 pH 值对蔗糖催化水解的影响

在本文中,我们以 CuL³ 为催化剂,研究了 70 ℃



$c_{\text{Sucrose}}=0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

1. $r=c_{\text{alanine}}/(c_{\text{alanine}}+c_{\text{imidazole}})$, $c_{\text{alanine}}+c_{\text{imidazole}}=0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{Cu}^{2+}}=0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

2. $r=c_{\text{L}}/(c_{\text{L}}+c_{\text{Cu}^{2+}})$, $c_{\text{L}}+c_{\text{Cu}^{2+}}=0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

3. $r=c_{\text{alanine}}/(c_{\text{alanine}}+c_{\text{dual-lm ethanolamine}})$, $c_{\text{alanine}}+c_{\text{dual-lm ethanolamine}}=0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c_{\text{Cu}^{2+}}=0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 1 pH=7.00, 70 °C 下不同配比的铜配合物对蔗糖水解的影响

Fig.1 Effect of the stoichiometric composition of copper complexes on the hydrolysis of sucrose at pH value of 7.00 and 70 °C

时在 pH 值 6~8 的近中性溶液中 pH 值对蔗糖催化水解反应 6 h 后的转化率的影响。由图 2 可以看出在 $\text{pH} \leq 7$ 时,随着 pH 值的升高,蔗糖的转化率也在逐渐增加。但 $\text{pH} > 7$ 后,随着 pH 值的升高,蔗糖的转化率却在逐渐减少。催化水解的最佳 pH 值为 7,这显然与酸(碱)催化的机理不同,这说明催化过程中可能涉及到质子转移步骤以及与金属配合物的酸碱电离平衡常数 K_a 有关,更详细的催化机理我们将在以后的文章中进行深入讨论。

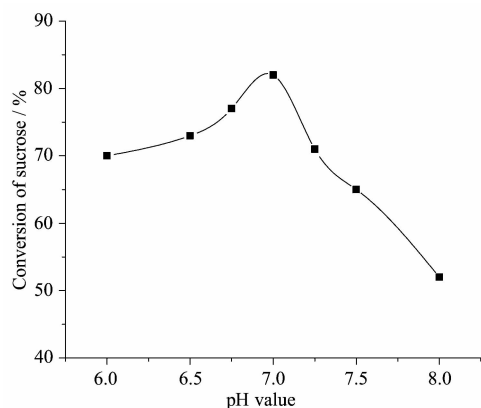


图 2 pH 值对蔗糖催化水解的影响

Fig.2 Effect of pH value on the hydrolysis of sucrose Conditions: $c_{\text{Sucrose}}=0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{CuL}}=0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.3 温度和时间对蔗糖催化水解的影响

在我们的实验条件下,一分子蔗糖水解转化为一分子葡萄糖和一分子果糖,其定量关系明确,经分析我们没有发现葡萄糖和果糖进一步反应的产物。而蔗糖水解反应程度随温度和反应时间变化较大。如图 3 所示为组氨酸铜配合物在不同温度下催化蔗糖水解反应随时间的变化情况。从图中可以发现,温度越高反应越快。值得注意的是在 60 和 70 °C 时,反应过程中似乎有一个诱导期,反应在初始阶段速率较慢;而在 80 °C 的条件下,整个反应都表现出标准的一级反应动力学特征,其一级反应速率常数可计算为 $5.55 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。这说明温度对本实验条件下的催化反应表现出了复杂的性质,温度对反应的影响不仅体现在反应速率上,还表现在机理或过程的变化上。

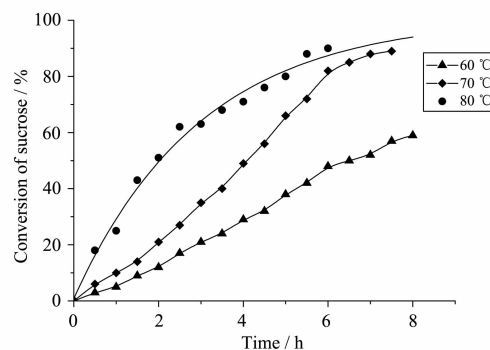


图 3 pH=7.00 时不同温度对催化反应的影响

Fig.3 Effect of temperature on hydrolysis of sucrose at pH of 7.00 Conditions: $c_{\text{Sucrose}}=0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{CuL}}=0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.4 胶束环境对蔗糖催化水解的影响

相对于一般的催化剂而言,天然酶表现出的特异性质不仅是由其活性中心的独特结构和协同效应所决定,还受它所处的生理条件的特殊微环境所决定。表面活性剂具有两亲性,由于其端基所携带不同性质电荷所引起的静电效应、极性效应等因素可导致化学反应速率甚至反应途径发生很大变化^[9,16]。在以前的工作中,我们也曾发现胶束环境对化学反应产生了显著的影响^[17,18]。本文中我们研究了在金属胶束体系中蔗糖的催化水解反应,主要考察微环境和静电作用对糖苷键断裂的影响。表 1 为 70 °C、pH=7.00、反应 6 h 条件下,阳离子表面活性剂 CTAB、阴离子表面活性剂 SDS 和非离子表面活性剂 Brij35 所形成胶束的环境对蔗糖催化反应的影响。

由表 1 数据可以看出,表面活性剂的加入对蔗糖水解本身没有催化作用,然而对金属配合物的催

表 1 CTAB、SDS 和 Brij35 胶束对蔗糖转化率(%)的影响

Table1 Influences of CTAB, SDS and Brij35 micelles on the conversion ratio(%) of sucrose

System	Buffer	CTAB	SDS	Brij35
buffer	0	0	0	0
CuL ¹	19*	23	14	18
CuL ²	10*	15	7	11
CuL ³	82*	91	73	81

*The conversion of sucrose catalyzed by copper(II) complexes in pure buffer solution.

Conditions: $c_{\text{CTAB}}=0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{SDS}}=0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{Brij35}}=6.010^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{Sucrose}}=0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{Cat}}=0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 70°C , $\text{pH}=7.00$, 6 h

化性能却有较明显的影响: 非离子 Brij35 胶束基本无催化作用, 阳离子 CTAB 胶束对催化水解起促进作用, 而阴离子胶束 SDS 对催化反应起抑制作用。上面的实验现象说明胶束的疏水效应和浓聚效应并不是影响催化反应的因素, 而静电效应是重要的影响因素。本文合成的双咪唑铜配合物(CuL^2)催化效果不太理想, 这可能是由于双咪唑基团较大的空间位阻阻碍了二糖分子与金属配合物的有效结合所致。然而值得指出的是 CuL^2 却表现出对微环境的最大敏感性, 同样条件下, 在 CTAB 胶束中 CuL^2 对蔗糖的催化降解增加了 50%; 而 SDS 对它的抑制也是最明显的, 这可能与催化过程中涉及到的质子转移步骤有关。从前面研究的金属配合物的结构、配比、pH 值效应等对蔗糖催化水解反应的影响, 我们认为在催化过程中可能的机理步骤: 首先金属配合物中铜离子与糖苷上的氧原子结合后诱导相邻的碳原子使它带有一定程度的正电性, 随后与铜离子配位的氢氧根离子进攻此正碳原子, 接着咪唑基团上的氢质子转移至糖苷氧原子上, 最后导致了糖苷 C-O 键的断裂。在这一系列步骤中, OH⁻进攻正碳原子而形成负电性的中间体是催化过程中的速率决定步骤, 阳离子胶束 CTAB 由于可以稳定催化过程中的负电性中间体而对反应起促进作用, 而阴离子胶束 SDS 的负电效应则抑制了负电性中间体的形成, 从而对反应起抑制作用。

3 结 论

本研究表明咪唑基铜配合物能在中性溶液和较温和条件下对蔗糖水解表现出较好的催化作用。金属配合物的结构不同导致催化效果差异极大, 组氨酸铜配合物具有良好的催化效果。组氨酸铜配合物在 70°C 反应 6 h 后催化蔗糖的转化率可达 80% 以上。咪唑、氨基酸与铜离子在物质的量之比为 1:1:1 时, 催化效果最好。阳离子、阴离子和非离子胶束环

境对催化反应有不同的影响。CTAB 胶束对铜配合物催化蔗糖水解有较好的促进作用, 而 SDS 胶束对反应有抑制作用。

参考文献:

- [1] Rostrup-Nielsen J R. *Science*, **2005**, **308**:1421~1422
- [2] Stephanopoulos G. *Science*, **2007**, **315**:801~804
- [3] Himmel M E, Ding S Y, Johnson D K, et al. *Science*, **2007**, **315**:804~807
- [4] Ahola S, Turon X, Osterberg M, et al. *Langmuir*, **2008**, **24**: 11592~11599
- [5] Xavier T, Orlando J R, Randall S D. *Langmuir*, **2008**, **24**: 3880~3887
- [6] Bower S, Wickramasinghe R, Nagle N J, et al. *Bioresource Technol.*, **2008**, **99**:7354~7362
- [7] Bootsma J A, Shanks B H. *Appl. Catal. A Gen.*, **2007**, **327**: 44~51
- [8] Davies G J, Dauter M, Brzozowski A M, et al. *Biochemistry*, **1998**, **37**:1926~1932
- [9] Dwars T, Paetzold E, Oehme G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**:7174~7199
- [10] Kou D, Meng X G, Liu Y, et al. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect.*, **2008**, **324**:189~193
- [11] Li M, Meng X G, Du J, et al. *J. Disper. Sci. Technol.*, **2009**, **30**:7~21
- [12] Elisabeth B, Bénédicte D, Lucia G S, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, **304**:250~259
- [13] Miller G L. *Anal. Chem.*, **1959**, **31**:426~428
- [14] Fujita T, Inaba Y, Ogino K et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, **61**:1661~1667
- [15] Bhattacharya S, Snehalatha K, Kumar V P. *J. Org. Chem.*, **2003**, **68**:2741~2747
- [16] Cerichelli G, Mancini G, Luchetti L, et al. *J. Phys. Org. Chem.*, **1991**, **4**:71~75
- [17] Meng X G, Guo Y, Hu C W, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2004**, **98**:2107~2113
- [18] KOU Xing-Ming(寇兴明), ZENG Xiang-Cheng(曾宪诚). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(9): 892~896