

## 含水杨酸的缩聚物对 p-硝基苯酚乙酸酯 水解反应的催化作用

### III. 温度对催化作用的影响\*

黄文强 何炳林

(南开大学化学系, 天津)

在以前的研究中我们发现: 水杨酸、甲醛和烷基伯胺的缩聚物在催化 p-硝基苯酚乙酸酯 (PNPA) 水解反应的过程中, 主链上的水杨酸羟基和叔胺氮原子之间有协同作用<sup>[1]</sup>; 聚合物侧链上的长链烷基能与底物发生疏水相互作用, 酯的水解反应表现为 Michaelis-Menten 动力学历程<sup>[2]</sup>. 本文在不同温度下测定了水杨酸及其缩聚物催化 PNPA 水解反应的速度常数及各项热力学活化参数, 讨论了温度对缩聚物催化作用的影响。

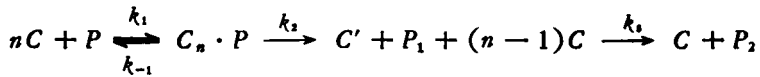
水杨酸 (SA) 和水杨酸、甲醛与甲胺的缩聚物 (SFMA), 与 n-己烷基胺的缩聚物 (SFHA), 以及与 n-十二碳烷基胺的缩聚物 (SFLA) 均取自文献[1,2]中的样品。

动力学测量: 在 20°、30° 和 40°C 下按文献[1]的方法分别测定 PNPA 催化水解反应的速度。所有催化反应都是在催化剂过量的条件下进行的。

水杨酸、甲醛分别与甲胺、n-己烷基胺和 n-十二碳烷基胺的缩聚物 (SFMA、SFHA 和 SFLA) 及水杨酸 (SA) 在 20°、30° 和 40°C 下分别催化 PNPA 的水解反应。按文献[3]的方法测得的热力学活化参数列于表 1。由表 1 可以看出, 缩聚物催化的 PNPA 水解反应的活化焓 ( $\Delta H^*$ ) 比水杨酸有显著降低。而且随缩聚物侧链烷基链长增加而减少。活化焓的变化表明缩聚物催化剂能比低分子物大大降低反应体系所需的能量。缩聚物催化反应的活化熵 ( $\Delta S^*$ ) 则同活化焓降低的趋向相反, 带长链烷基的 SFLA 的熵值增加最大。其原因可能有二: 由于催化反应是在水溶液中进行的, 任何两种非极性分子的结合一般都会引起水分子有序排列程度降低, 结果相应的体系的熵值急剧增加<sup>[4]</sup>。这一结果说明了缩聚物侧链烷基在反应体系中的疏水作用。另一方面, 在有协同作用的催化体系中, 聚合物是两个基团同酯分子反应, 本是三级反应, 但这两个基团又结合在同一个聚合物链上, 在反应速度理论上又属二级反应, 结果体系的活化焓增加<sup>[5]</sup>。因此所得的结果也证明了聚合物中各基团之间存在协同作用。生成双分子络合物的特征是  $T\Delta S^*$  在 0.6 至 6 kcal · mol<sup>-1</sup> 之间<sup>[6]</sup>。SFLA 催化体系的  $T\Delta S^*$  值约 5 kcal · mol<sup>-1</sup>。这一结果进一步支持了我们在文献[2]中提出的假设: 在催化过程中, SFLA 首先通过它的侧链烷基与酯发生络合作用的催化历程。

\* 1983 年 4 月 1 日收到, 1985 年 11 月修改完毕。

在 20°、30° 和 40°C 下分别测得的 SFLA 催化 PNPA 水解反应的速度 ( $V_0$ ) 与催化剂浓度 ( $[SFLA]$ ) 关系后得图 1 的曲线。所有曲线都表现出饱和作用。据研究<sup>[7]</sup>, 异柠檬酸脱氢酶在催化反应中反应速度与酶的浓度之间表现出 S 型曲线, 催化过程与酶的活性部位数目有关。聚合物是多部位的催化剂, 在催化过程中也涉及与底物结合部位的数目问题<sup>[8]</sup>。根据 Overberger-Smith 方法, 如果反应是按下面的历程进行的:



式中假定一个底物分子能同时、迅速地结合到  $n$  个聚合物的催化部位上, 那么由总的速度方程式可推得如下的关系式:

$$\ln \left[ \frac{V_0}{V_{\max} - V_0} \right] = n \ln C - \ln K_m$$

由  $\ln [V_0/(V_{\max} - V_0)]$  对  $\ln C$  作图(其中  $V_{\max}$  由修正的 Lineweaver-Burk 方程作图法<sup>[9]</sup> 近似求出)则可得斜率为  $n$  的直线, 在横轴上的截距是  $-\ln K_m$  (图 2)。由图 2 求得的结果列于表 2。从这些数据可以看出, 米氏常数  $K_m$  随温度增加而增大, 相应的一个酯分子结合的催化部位的平均数目  $n$  则随温度升高而减少。这意味着温度升高后聚合物分子能

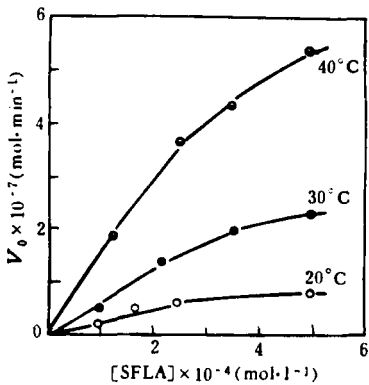


图 1 不同温度下, SFLA 催化 PNPA 水解反应的速度 ( $V_0$ ) 与催化剂浓度的关系

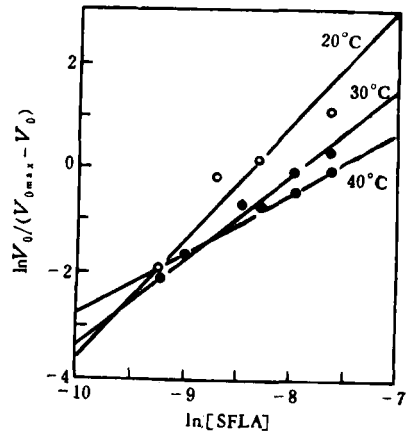


图 2 温度对 SFLA 催化 PNPA 水解反应速度的影响(条件同表 2)。

表 1 水杨酸及其缩聚物催化 PNPA 水解反应的热力学活化参数\* (30°C)

催化 剂	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$T\Delta S^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
SA	44.1	43.5	19.8	-23.8	-78.4
SFMA	31.4	30.8	18.6	-12.3	-40.5
SFHA	27.8	27.2	18.2	-8.9	-29.5
SFLA	23.6	23.0	18.1	-4.9	-16.0

\* 测定条件:  $[Cat] 5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[PNPA] 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $[KCl] 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; pH 9.07  
表中  $\Delta S^\ddagger$  的单位是 c. u., 其余活化参数的单位是  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

与更多的酯分子结合。尽管它与底物生成的中间络合物的稳定性降低( $K_m$ 增大), 最终的结果还是更有利于催化反应的进行。

表2 SFLA 催化 PNPA 的水解反应与温度的关系\*

$t$ (°C)	$V_{max}$ ( $\times 10^7$ mol·min <sup>-1</sup> )	$n$	$K_m$ (mole)
20	1.0	1.75	$4.7 \times 10^{-7}$
30	4.0	1.50	$7.3 \times 10^{-6}$
40	11.0	1.12	$2.0 \times 10^{-4}$

\* 测定条件: [PNPA]  $2 \times 10^{-3}$  mol·l<sup>-1</sup>; pH 9.07; [KCl] 0.5mol·l<sup>-1</sup>.

### 参 考 文 献

- [1] 何炳林、黄文强、郭贤权、俞耀庭, 高分子通讯, 1982(6), 416.
- [2] 何炳林、黄文强、赵书燕, 高分子通讯, 1982(6), 423.
- [3] Piskiewicz, D., "Kinetics of Chemical and Enzyme-Catalyzed Reactions", Oxford University Press, New York, 1977, p34.
- [4] Nemethy, G., *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 1967, 6, 195.
- [5] Overberger, C. G., Pierre, T. St., Yaroslavsky, C., Yarosiavsky, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88, 1184.
- [6] Leffer, J. E., Grunwald, E., "Rates and Equilibria of Organic Reactions", John Wiley, New York, 1963, p52.
- [7] Malcolm, A. D. B., "Methuen Studies in Science, Enzymes", Methuen Education Ltd., London, 1971.
- [8] Overberger, C. G., Smith, T. W., *Macromolecules*, 1975, 8, 416.
- [9] Lineweaver, H., Burk, D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 658.

## CATALYSIS OF CONDENSATION POLYMERS CONTAINING SALICYLIC ACID FOR HYDROLYSIS OF p-NITROPHENYL ACETATE IN AQUEOUS SOLUTION

### III. Effect of Temperature on Catalysis of Polymers

HUANG Wenqiang and HE Binglin

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjing)

#### ABSTRACT

Thermodynamically active parameters of hydrolysis of p-nitrophenyl acetate (PNPA) catalyzed by salicylic acid and its condensation polymers with formaldehyde and alkyl primary amines (alkyl=methyl, n-hexyl, or n-dodecyl) were determined under different temperature and the effect of temperature on catalysis of condensation polymers was discussed.