

• 研究论文 •

取代吡啶与双过氧钒配合物相互作用的 NMR 和理论研究

于贤勇^{a,b} 张峻^b 易平贵^{*,a,b} 彭洪亮^a
郑柏树^a 黄昊文^{a,b} 陈忠^b

(^a湖南科技大学化学化工学院 分子构效关系湖南省普通高等学校重点实验室 湘潭 411201)

(^b厦门大学物理系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 为探讨有机配体上取代基团对反应平衡的影响, 在模拟生理条件下(0.15 mol/L NaCl 溶液), 应用多核(¹H, ¹³C 和 ⁵¹V)多维(DOSY)以及变温 NMR 技术研究双过氧钒配合物[OV(O₂)₂(D₂O)]⁻/[OV(O₂)₂(HOD)]⁻(简称为 bpV)与取代吡啶的相互作用。bpV 与有机配体的反应性从强到弱的顺序为: 皮考林酸根>异烟酸根>异烟酸甲酯>皮考林甲酯, 这说明吡啶环上同一位置上的不同取代基团和同一取代基团在不同位置上都影响反应平衡, 竞争配位导致一系列新的 6 配位(配体为异烟酸根和异烟酸甲酯)或 7 配位(配体为皮考林酸根和皮考林甲酯)的过氧钒物种[OV(O₂)₂L]ⁿ⁻ (L=取代吡啶, n=1 或 2)生成, 密度泛函计算结果较合理地解释了实验结果, 并表明溶剂化在反应中起重要作用。

关键词 双过氧钒配合物; 取代吡啶; 相互作用; 核磁共振; 理论计算

NMR and Theoretical Study on Interactions between Diperoxovanadate Complex and Substituted Pyridines

YU, Xian-Yong^{a,b} ZHANG, Jun^b YI, Ping-Gui^{*,a,b} PENG, Hong-Liang^a
ZHENG, Bai-Shu^a HUANG, Hao-Wen^{a,b} CHEN, Zhong^b

(^aHunan Province College Key Laboratory of QSAR/QSPR, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201)

(^bState Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract To understand the substitution group effects of organic ligands on the reaction equilibrium, the interactions between diperoxovanadate complex [OV(O₂)₂(D₂O)]⁻/[OV(O₂)₂(HOD)]⁻ (abbr. bpV) and a series of substituted pyridines were explored using multinuclear (¹H, ¹³C, and ⁵¹V) magnetic resonance, DOSY, and variable temperature NMR in 0.15 mol/L NaCl ionic medium for mimicking the physiological condition. The reactivity order among the substituted pyridines and bpV is picolinate>isonicotinate>methyl isonicotinate>methyl picolinate. The competitive coordination results in the formation of a series of new six-coordinated (isonicotinate and methyl isonicotinate) or seven-coordinated (picolinate and methyl picolinate) peroxovanadate species [OV(O₂)₂L]ⁿ⁻ (L=substituted pyridines, n=1 or 2). Both the different substitution groups at the same position and the same groups at the different substitution position affect these reactions. The results of density functional calculations provide somehow a reasonable explanation for the relative reactivity of the substituted pyridines. Solvation effects play an important role in these reactions.

Keywords diperoxovanadate; substituted pyridine; interaction; NMR; theoretical calculation

* E-mail: yipinggui@sohu.com

Received April 17, 2008; revised June 25, 2008; accepted July 26, 2008.

国家自然科学基金(Nos. 20772027, 20803020)、973 子课题(No. 2003CB716005)、湖南省自然科学基金(No. 06JJ30004)、中国博士后科学基金(No. 20070410805)、湖南省教育厅青年项目(No. 06B028)、固体表面物理化学国家重点实验室资助项目和湖南科技大学博士基金(No. E-55107)资助项目。

随着钒化合物具有许多重要生物化学活性的发现, 钒及其相关的钒化学引起人们的广泛关注^[1-5]. 钒化合物的生物活性大多源自于钒酸盐和磷酸盐的化学相似性, 钒化合物可抑制或激活有磷酸盐参与酶的活性, 特别是钒化合物能够抑制酪氨酸蛋白磷酸酶(PTPase), 是一类可发展成抗糖尿病和抗肿瘤的潜在药物^[1-5], 而生物体外和体内实验也均表明它们具有较强的活性. 例如, Orvig^[6]和 Posner^[7]课题组先后合成许多+3, +4 和 +5 价的含钒化合物(包括过氧钒化合物)并研究它们在生物体外和体内的类胰岛素活性; Abu-Omar 等^[8,9]在生理条件下进行过氧钒化合物切割 DNA 活性研究, 以探讨其抗肿瘤活性. 然而, 在生理条件下, 由于中心金属钒具有灵活多样的配位方式, 导致它们生物效应的机理十分复杂, 而 Crans^[10]课题组的研究也发现含钒物种的配位方式及其所处的环境对其生理活性有较大的影响. 因此, 对含钒物种与有机配体间的配位化学性质的研究已成为揭示其生物活性的重要基础.

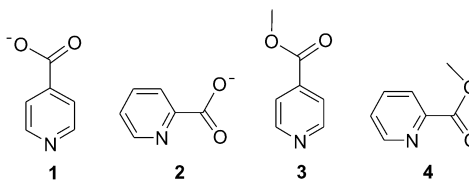
本课题组先前采用 NMR 结合理论计算研究了过氧钒配合物与组氨酸及其衍生物、咪唑及其衍生物等有机配体的相互作用和配位方式^[11-21], 特别是三元体系 $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/N$ -取代皮考林酰胺的相互作用, 详细考察了氮上取代基团对反应平衡的影响^[19]. 作为该方面工作的深入和扩展, 本文利用多核(^1H , ^{13}C 和 ^{51}V)多维(DOSY)、变温 NMR 等谱学方法结合理论计算, 侧重研究过氧钒配合物与皮考林酸根、皮考林甲酯、异烟酸根和异烟酸甲酯等在生理条件下的相互作用, 考察吡啶环上同一位置上的不同取代基团和同一取代基团在不同位置上对反应的影响, 以及过氧钒物种的配位方式和溶液结构, 以揭示相互作用的规律和机制.

1 实验部分

主要仪器为 Varian NMR System 500 MHz 超导核磁共振仪. NMR 实验的主要测试条件: 温度为 20 °C, 溶剂为 NaCl (0.15 mol/L)重水溶液, ^1H 和 ^{13}C NMR 谱以 DSS 为内标, ^{51}V NMR 谱以 VOCl_3 为外标. ^1H NMR 谱的主要测试参数: 脉冲重复时间 4.0 s, 脉冲宽度 5.0 μs , 采样时间 2.0 s, 谱宽 10 kHz. ^{13}C NMR 谱的主要测试参数: 脉冲重复时间 1.8 s, 脉冲宽度 4.0 μs , 采样时间 0.8 s, 谱宽 50 kHz, 累加 5000 次, 谱图采用 2 Hz 展宽因子处理, 傅立叶变换点数 128 k. ^{51}V NMR 谱的主要测试参数: 脉冲宽度 5.0 μs , 谱宽 100 kHz, 采样时间 0.1 s, 脉冲重复时间 0.1 s, 累加 256 次, 傅立叶变换点数 128 k, 谱图采用 10 Hz 展宽因子处理. 二维扩散排序谱(DOSY)采用脉冲序列 DBPPSTE^[22], 主要测试参数: 脉冲重复

时间 2.0 s, 采样时间 2.0 s, 梯度场脉冲持续时间 $\delta=1.5$ ms, 最大梯度场强度 60 G/cm, 扩散延迟时间 $\Delta=50$ ms, $\pi/2$ 和 π 脉冲间隔 $\tau=0.5$ ms, NMR 试验中的自扩散系数通过逐渐增强梯度场强度获得, 不同的体系自扩散时间, 一般都需要优化. DOSY 实验采用 12 组不同的梯度场强度, 每个梯度场强度下累加 16 次, 所用的时间约为 15 min.

实验所用的试剂如 NaHCO_3 、 NH_4VO_3 、 NaCl 、30% H_2O_2 、皮考林酸(picolinic acid)、异烟酸(isonicotinic acid)、异烟酸甲酯(methyl isonicotinate, 缩写: Me-*i*-nic, 3)、皮考林甲酯(methyl picolinate, 缩写: Me-pic, 4)等均为阿法埃莎公司产品, 所有试剂未经进一步纯化, 重水为北京汉威士波谱公司产品, 实验用水均为蒸馏水. 异烟酸根(isonicotinate, 缩写: *i*-nic, 1)和皮考林酸根(picolinate, 缩写: pic, 2)通过 NaHCO_3 与异烟酸或皮考林酸以 1:1(摩尔比)混合后在线合成得到, 见图式 1. 下文提及的过氧物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{D}_2\text{O})]^-/[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{HOD})]^-$ (缩写为 bpV)通过 NH_4VO_3 和 H_2O_2 以 1:5 的摩尔比在重水溶液中混合后得到.



图式 1 取代吡啶的结构

Scheme 1 Structures of substituted pyridines

1—isonicotinate; 2—picolinate; 3—methyl isonicotinate; 4—methyl picolinate

计算方法采用自旋限制的密度泛函 B3LYP 方法^[23,24], 对金属中心 V 采用 Lan12dz 赝势基组, 对 C, H, O 和 N 则采用 6-31+G*基组. 所有物种都进行了结构优化(其中过氧钒物种 bpV(pic)按晶体结构^[25], 固定其主要键长进行优化)和振动频率计算, 以确保稳态结构没有虚频. 在每个物种优化的气相结构基础上, 采用 PCM 模型^[26,27](Polarizable Continuum Model)进行单点能计算, 以描述溶剂化影响. 所有计算都在 Gaussian 03 程序包^[28]上进行, 报道的所有能量均为 $\Delta G(298 \text{ K})$ 并以 kcal/mol 为单位.

2 结果与讨论

2.1 bpV 与取代吡啶相互作用体系的 ^{51}V NMR 研究

当不同物质的量的异烟酸根分别加入双过氧钒 bpV (0.2 mol/L)溶液后, 相应地都在 $\delta -710$ 附近出现新的谱峰, 归属于新产生的物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{i-nic})]^{2-}$ (缩写

为 bpV(*i*-nic), 见图 1 所示. 图 1(a)为底物 bpV 的 ^{51}V NMR 谱, 它在 $\delta -692$ 附近产生一个较大的谱峰^[11-14]. 随着加入的异烟酸根物质的量不断增加, bpV 所对应谱峰的相对面积逐渐减少并逐渐移向高场, 而新产生的过氧物种 bpV(*i*-nic)所对应谱峰的强度亦逐渐增强. 当体系中 *i*-nic 与总钒的摩尔比达到 0.5 时, 在 $\delta -732$ 和 $\delta -756$ 附近可观察到两个小峰, 分别归属于物种 $[\text{V}(\text{O}_2)_3]^-$ ^[12] 和 $[\{\text{OV}(\text{O}_2)_2\}_2]^{2-}$ ^[12]; 而当体系中 *i*-nic 与总钒的摩尔比达到 2 时, bpV 基本已被 *i*-nic 取代, 但 $[\text{V}(\text{O}_2)_3]^-$ 在总钒中所占的百分数仍有 12%.

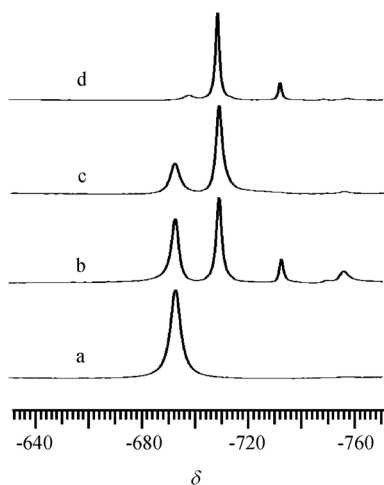


图 1 bpV 与 *i*-nic 相互作用体系的 ^{51}V NMR 谱

Figure 1 ^{51}V NMR spectra of the interaction systems between bpV and *i*-nic

(a)~(d) corresponding to the molar ratio of *i*-nic/bpV=0, 0.5, 1.0, and 2.0, respectively. The total concentration of vanadate species is 0.20 mol/L, respectively

与此类似, 当等物质的量的皮考林酸根、异烟酸甲酯和皮考林甲酯分别加入 bpV (0.2 mol/L)溶液后, 相应地在 $\delta -746$, $\delta -702$ 或 $\delta -727$ 附近出现新的谱峰, 见图 2 所示, 这些谱峰归属为新生成的过氧物种, 分别归属于 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{pic})]^{2-}$ (缩写为 bpV(pic), 化学位移 $\delta -746$)、 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{Me-}i\text{-nic})]^-$ (缩写为 bpV(Me-*i*-nic), 化学位移 $\delta -702$)和 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{Me-pic})]^-$ (缩写为 bpV(Me-pic), 化学位移 $\delta -727$). 根据图 2 中 4 种取代吡啶与 bpV 相互作用前后各谱峰相对面积变化情况, 可以观察到它们相互作用从强到弱的顺序为: 皮考林酸根 > 异烟酸根 > 异烟酸甲酯 > 皮考林甲酯.

为探讨温度对生成过氧钒物种的影响, 变温 ^{51}V NMR 技术也应用于相互作用体系研究. 图 3 为 bpV (0.2 mol/L)和皮考林酸根[图 3(A)]及皮考林甲酯[图 3(B)]以 1 : 1 摩尔比混合后在 20~50 °C 范围内的 ^{51}V NMR 谱, 根据图中各谱峰的化学位移和相对面积变化情况, 就图

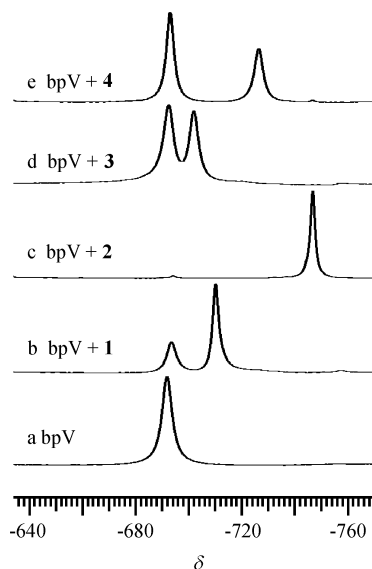


图 2 bpV 与取代吡啶相互作用体系的 ^{51}V NMR 谱

Figure 2 The ^{51}V NMR spectra of the interaction systems between bpV and substituted pyridines

(b)~(e) corresponding to the molar ratio between bpV and substituted pyridines with 1 : 1. The total concentration of vanadate species is 0.20 mol/L, respectively

3(A)和图 3(B)分别做一讨论. 对于 bpV (0.2 mol/L)和皮考林酸根相互作用体系, 由图 3(A)可知: (1)物种 bpV(pic)的相对含量基本不受温度的影响, 唯随着温度的上升, 不断朝低场方向移动, 温度每升高 10 °C, 移动幅度约 3.0 ppm; (2)在体系中, 温度下降时 bpV(pic)的化学位移变化趋势和升温时相反且只和温度有关. 而对于 bpV (0.2 mol/L)和皮考林甲酯相互作用体系, 由图 3(B)可知: (1)随着温度的上升, 物种 bpV 和 bpV(Me-pic)的都朝着低场方向移动, 且速度几乎相同, 温度每升高 10 °C, 约移动 3.3 ppm; (2)随着温度的上升, 物种 bpV(Me-pic)相对含量也减少. 这可能是由于温度上升, bpV(Me-pic)的 V—N 键逐渐被削弱, 逐渐转化为 bpV (在 50 °C 时约有 42%的 bpV(Me-pic)转化为 bpV); (3)温度下降时谱峰相对面积的变化趋势和升温时相反, 且同一体系各物种的谱峰面积只与温度有关.

比较图 3(A)和(B), 可见: 就稳定性而言, bpV(pic) > bpV(Me-pic), 这和取代吡啶与双过氧钒相互作用的强弱顺序相一致(皮考林酸根 > 皮考林甲酯).

2.2 bpV 与取代吡啶相互作用体系的 ^1H 和 ^{13}C NMR 研究

为进一步研究 bpV 与取代吡啶相互作用体系溶液中物种的组成情况, 对体系进行 ^1H 和 ^{13}C NMR 研究 (bpV 与取代吡啶摩尔比为 1 : 2, 钒的总浓度为 0.2 mol/L), 各物种的化学位移见表 1, 从表中可以看出体

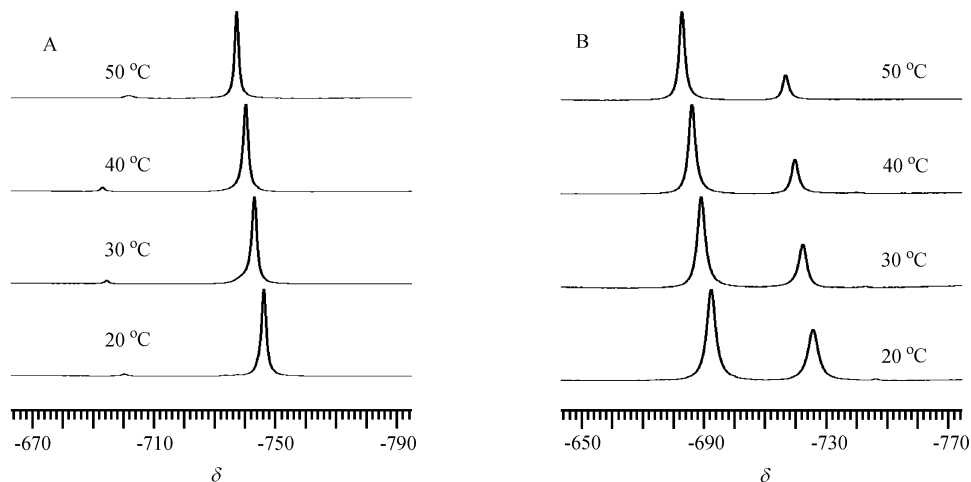


图3 bpV 与 pic (A)或 Me-pic (B)相互作用体系在不同温度下的 ^{51}V NMR 谱

Figure 3 ^{51}V NMR spectra of the interaction systems between bpV and pic (A) or Me-pic (B) at different temperatures
The molar ratios between bpV and pic or Me-pic is 1 : 1. The total concentration of vanadate species is 0.2 mol/L, respectively

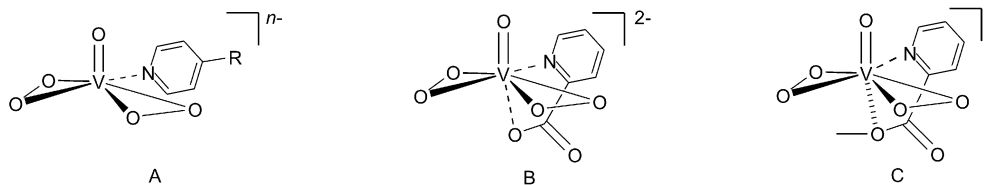
系中出现两组 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱峰, 其中一组归属为游离的有机配体, 另一组归属为与金属中心配位的取代吡啶. 根据体系 ^1H 和 ^{51}V NMR 的化学位移及谱峰相对面积大小, 可确定新生成的过氧钒物种的形式为

$[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^{n-}$ (L 为取代吡啶, $n=1$ 或 2). 对于 4 位(对位)取代的吡啶而言, 由于吡啶上 N 原子的配位能力强于羧基和酯基团, 金属中心优先与异烟酸根和异烟酸甲酯中 N 原子生成 V—N 键^[14], 进而形成 6 配位的物种,

表1 bpV 与取代吡啶相互作用体系的 ^1H 和 ^{13}C NMR 数据

Table 1 ^1H and ^{13}C NMR spectra data of the interaction systems of bpV and substituted pyridines

System	Species	Chemical shift	
		$^1\text{H}/\delta$	$^{13}\text{C}/\delta$
bpV + <i>i</i> -nic	$[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\textit{i}\text{-nic})]^{2-}$	7.91 (s, 2H, Py-H), 8.80 (s, 2H, Py-H)	174.2, 150.7, 147.6, 127.5
	<i>i</i> -nic	7.61 (s, 2H, Py-H), 8.47 (s, 2H, Py-H)	175.9, 152.6, 151.7, 125.7
bpV + pic	$[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{pic})]^{2-}$	7.77 (s, 1H, Py-H), 8.03 (s, 1H, Py-H), 8.17 (s, 1H, Py-H), 9.28 (s, 1H, Py-H)	171.9, 155.3, 153.7, 144.8, 131.0, 128.5
	pic	7.44 (s, 1H, Py-H), 7.79~7.90 (m, 2H, Py-H), 8.47 (s, 1H, Py-H)	175.5, 155.4, 150.8, 141.4, 128.8, 126.7
bpV + Me- <i>i</i> -nic	$[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{Me-}\textit{i}\text{-nic})]^-$	3.96 (s, 3H, CH ₃), 8.08 (s, 2H, Py-H), 8.93 (s, 2H, Py-H)	168.3, 153.2, 143.2, 127.9, 56.2
	Me- <i>i</i> -nic	3.91 (s, 3H, CH ₃), 7.74 (s, 2H, Py-H), 8.58 (s, 2H, Py-H)	169.5, 152.1, 140.4, 125.9, 55.8
bpV + Me-pic	$[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{Me-pic})]^-$	3.95 (s, 3H, CH ₃), 8.11~8.14 (m, 1H, Py-H), 8.38~8.42 (m, 1H, Py-H), 8.46 (t, $J=7.60$ Hz, 1H, Py-H), 9.57 (s, 1H, Py-H)	166.2, 154.0, 144.7, 142.4, 130.4, 127.5, 54.4
	Me-pic	4.02 (s, 3H, CH ₃), 7.68 (t, $J=5.32$ Hz, 1H, Py-H), 8.02 (t, $J=7.31$ Hz, 1H, Py-H), 8.05~8.08 (m, 1H, Py-H), 8.61 (d, $J=3.15$ Hz, 1H, Py-H)	166.3, 148.9, 145.8, 138.5, 128.1, 125.3, 53.0



图式2 新生成过氧物种的结构

Scheme 2 Structures of newly-formed peroxovanadate species

结构如图式 2(A)所示. 而对于皮考林酸根和皮考林甲酯而言, 它们与 bpV 作用生成的却是 7 配位的过氧钒物种, 结构如图式 2(B)和(C)所示, 理由如下: (1)新生成的过氧物种中至少存在一个 V—N 键(吡啶环上 N 原子与中心金属配位)^[14]; (2)过氧物种 bpV(pic)和 bpV(Me-pic)的 ⁵¹V 化学位移较物种 bpV(*i*-nic)或 bpV(Me-*i*-nic)的来得高场, 这意味着除吡啶环上 N 原子外, 尚有其它基团对中心金属钒的电荷有贡献, 因此唯一的可能是其 α -取代基和 N 原子一起形成一个 7 配位的螯合物.

2.3 bpV 与异烟酸根或皮考林酸根相互作用体系的 DOSY 谱研究

分子在溶液中的自扩散速度与分子的大小、结构等因素密切相关, 同一分子不同基团的自扩散系数基本相同. 因此可采用二维扩散排序谱对相互作用体系进行研究, 如以 bpV 和异烟酸根或皮考林酸根(bpV 与 *i*-nic 或 pic 摩尔比为 1 : 2)相互作用体系的 DOSY 谱为例, 见图 4(A)和(B), 对体系中各组分依据自扩散系数的不同进行“虚”分离. 在此, 我们以图 4(A)为例加以说明, 图 4(B)的情形也是类似的. 图 4(A)中纵坐标 F1 对应于自扩散系数, 而横坐标 F2 对应于化学位移. 在沿着 F1 方向明显观察到体系的 ¹H NMR 信号被“虚”分离为两种组分: (a)组分的自扩散系数较大(约 $3.34 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 归属为游离的异烟酸根(用实线标出); (b)组分自扩散系数较小(约 $2.48 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 归属于新物种

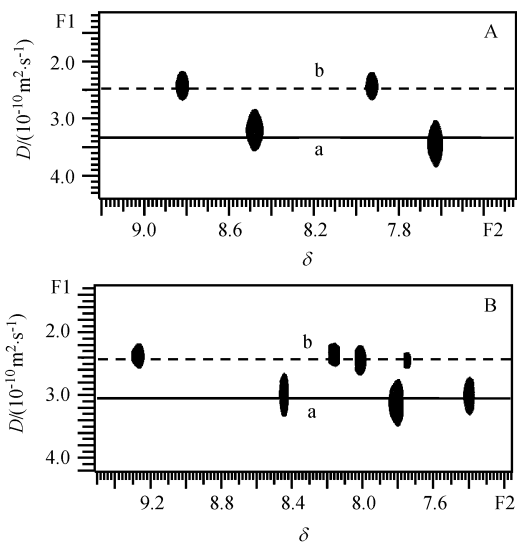


图 4 bpV 和 *i*-nic (A)或 pic (B)相互作用体系的 DOSY 谱
Figure 4 DOSY spectra of the interaction system between bpV and *i*-nic (A) or pic (B)

The molar ratios between bpV and pic or Me-pic is 1 : 2. The total concentration of vanadate species is 0.2 mol/L, respectively. Figure 4(A): (a) free *i*-nic; (b) coordinated *i*-nic; Figure 4(B): (a) free pic; (b) coordinated pic

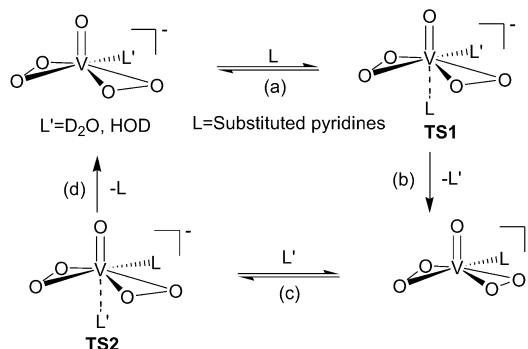
$[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\textit{i}\text{-nic})]^{2-}$ (用虚线标出). (a)组分或(b)组分对应的化学位移与常规 ¹H NMR 实验得到的完全一致, 且具有简捷、直观等优点. 特别对于 bpV 和 pic 相互作用体系[图 4(B)], 由于配位和游离的配体比例为 1 : 1, 每个 H 的谱峰面积十分接近而无法判断哪些谱峰是配位的还是游离配体的, 而借助 DOSY 谱, 可十分方便地做出判断.

2.4 bpV 与取代吡啶相互作用的可能模式和理论研究

通过对 bpV 与取代吡啶配体相互作用体系 ¹H, ¹³C 和 ⁵¹V NMR 谱的分析和比较, 我们推测体系最有可能的相互作用模式如图式 3 所示, 其中主要的过程有:

(1) 取代吡啶从过氧钒物种 bpV 端氧的对位进攻中心原子钒, 形成过渡态 TS1, 对应于路径(a), 此时配体 L (L 为取代吡啶)与中心原子钒只有一个配位点, 伴随着水分子的离去, TS1 经重排转化为目标产物 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^{n-}$, 此对应于路径(b).

(2) 对于物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^{n-}$ 和水分子而言, 也可经过相似的历程, 形成 TS2, 最后转化为物种 bpV, 分别对应于路径(c)~(d).

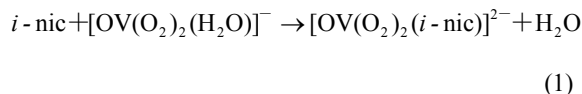


图式 3 bpV 与取代吡啶配体相互作用的可能模式

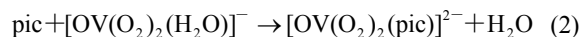
Scheme 3 The possible interaction modes between bpV and substituted pyridines

采用密度泛函 B3LYP 方法对反应体系进行理论研究. 优化的结果再次表明: 对不同的配体 L 而言, 生成的过氧物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^{n-}$ 之中心金属钒的配位数为 6(异烟酸根和异烟酸甲酯)或 7(皮考林酸根和皮考林甲酯), 且为一个扭曲的五角锥结构. 对于不同的取代吡啶, 新物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^{n-}$ 中 V—N 键长都落在 2.13~2.22 Å 范围内, 这和先前报道的过氧钒化合物相应的键长相一致^[12,21].

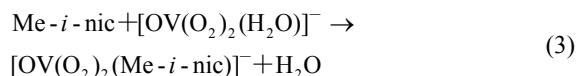
取代吡啶在溶液中与 bpV 的反应性决定于物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2]^-$ 与配体 L 间成键强弱和溶剂化对它们的影响程度. 因此, 反应(1)~(4)的自由能变化情况如下:



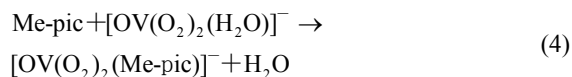
$\Delta G(298 \text{ K}): 38.18 \text{ kcal/mol}$ (气相中), -7.68 kcal/mol (溶液中)



$\Delta G(298 \text{ K}): 73.93 \text{ kcal/mol}$ (气相中), -7.03 kcal/mol (溶液中)



$\Delta G(298 \text{ K}): 3.15 \text{ kcal/mol}$ (气相中), -5.97 kcal/mol (溶液中)



$\Delta G(298 \text{ K}): 6.37 \text{ kcal/mol}$ (气相中), -1.86 kcal/mol (溶液中)

上述计算表明: 对于反应(1)~(4)而言, 在气相中取代吡啶取代 bpV 中的 H_2O 在热力学是不利的, 而在溶液中却是有利的. 在考虑溶剂化影响后, 它们自由能变化分别为 45.86, 80.96, 9.12 和 8.23 kcal/mol. 这表明溶剂化效应对反应起着重要的作用, 特别是对反应(1)和(2)而言. 这个可能与它带有负电荷的羧酸根有关. 考察溶液中反应(1)~(4)自由能变化的大小, 有:

$$\Delta G[\text{反应}(1)] < \Delta G[\text{反应}(2)] < \Delta G[\text{反应}(3)] < \Delta G[\text{反应}(4)]$$

这虽然与实验中观察到取代吡啶和 bpV 的反应性有些差别 { $\Delta G[\text{反应}(2)] < \Delta G[\text{反应}(1)] < \Delta G[\text{反应}(3)] < \Delta G[\text{反应}(4)]$, 见 2.1 节}, 但反应(1)与(2)的 ΔG 十分接近且比反应(3)与(4)来得低 { $\Delta G[\text{反应}(3)] < \Delta G[\text{反应}(4)]$ }, 这说明计算结果能与实验事实较好相符, 在一定程度上较好地支持了实验结果.

3 结论

本文在模拟生理条件下利用多核、多维 NMR 以及变温技术等谱学方法研究物种 bpV 与取代吡啶的相互作用. 实验结果表明 bpV 与有机配体反应性从强到弱的顺序为: 皮考林酸根 > 异烟酸根 > 异烟酸甲酯 > 皮考林

甲酯, 这说明吡啶环上同一位置上的不同取代基团和同一取代基团在不同位置上都影响反应平衡, 竞争配位导致一系列新的 6 配位(配体为异烟酸根和异烟酸甲酯)或 7 配位(配体为皮考林酸根和皮考林甲酯)的过氧钒物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^{n-}$ (L=取代吡啶, $n=1$ 或 2)生成, 密度泛函计算结果较合理地解释了实验结果, 并表明溶剂化在反应中起重要作用, 而利用上述谱学方法则有助于揭示此类相互作用体系反应过程和配位方式.

References

- 1 Thompson, K. H.; Orvig, C. *Science* **2003**, *300*, 936.
- 2 Thompson, K. H.; McNeill, J. H.; Orvig, C. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2561.
- 3 Butler, A.; Walker, J. V. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1937.
- 4 Crans, D. C.; Smee, J. J.; Gaidamauskas, E.; Yang, L. Q. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 849.
- 5 Pettersson, L.; Andersson, I.; Gorzsas, A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 77.
- 6 Thompson, K. H.; Orvig, C. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 1033.
- 7 Posner, B. I.; Faure, R.; Burgess, J. W.; Bevan, A. P.; La-chance, D.; Zhang-Sun, G. Y.; Fantus, I. G.; Ng, J. B.; Hall, D. A.; Lum, B. S.; Shaver, A. *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 4596.
- 8 Hwang, J. H.; Larson, R. K.; Abu-Omar, M. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7967.
- 9 Sam, M.; Hwang, J. H.; Chanfreau, G.; Abu-Omar, M. M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8447.
- 10 Crans, D. C. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *80*, 123.
- 11 Cai, S.-H.; Yu, X.-Y.; Chen, Z. *Spectrochim. Acta Part A* **2006**, *65*, 616.
- 12 Yu, X.-Y.; Cai, S.-H.; Xu, X.; Chen, Z. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6755.
- 13 Yu, X.-Y.; Cai, S.-H.; Chen, Z. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1945.
- 14 Yu, X.-Y.; Cai, S.-H.; Chen, Z. *Spectrochim. Acta Part A* **2004**, *60*, 391.
- 15 Yu, X.-Y.; Cai, S.-H.; Chen, Z.; Huang, P.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 994 (in Chinese). (于贤勇, 蔡淑惠, 陈忠, 黄培强, 化学学报, **2003**, *61*, 994.)
- 16 Zeng, B.-R.; Yu, X.-Y.; Cai, S.-H.; Chen, Z.; Wan, H.-L. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 230 (in Chinese). (曾碧榕, 于贤勇, 蔡淑惠, 陈忠, 万惠霖, 化学学报, **2004**, *62*, 230.)
- 17 Huang, T.; Cai, S.-H.; Yu, X.-Y.; Chen, Z. *Spectrochim. Acta Part A* **2006**, *64*, 255.
- 18 Cai, S.-H.; Yu, X.-Y.; Chen, Z.; Wan, H.-L. *Chin. J. Chem.* **2003**, *21*, 746.
- 19 Li, G.-B.; Yu, X.-Y.; Zheng, B.-S.; Yi, P.-G.; Tang, Z.-Q.; Chen, Z. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 2357 (in Chinese).

- (李国斌, 于贤勇, 郑柏树, 易平贵, 唐臻强, 陈忠, 化学学报, **2007**, 65, 2357.)
- 20 Yu, X.-Y.; Li, G.-B.; Zheng, B.-S.; Huang, H.-W.; Yi, P.-G.; Peng, H.-L.; Chen, Z. *Acta Chim. Sinica* **2007**, 65, 1548 (in Chinese).
(于贤勇, 李国斌, 郑柏树, 黄昊文, 易平贵, 彭洪亮, 陈忠, 化学学报, **2007**, 65, 1548.)
- 21 Yu, X.-Y.; Xu, X.; Chen, Z. *Int. J. Mass Spectrom.* **2008**, 269, 138.
- 22 Stamps, P.; Ottink, B.; Visser, J. M.; van Duynhoven, J. P. M.; Hulst, R. *J. Magn. Reson.* **2001**, 151, 28.
- 23 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- 24 Vosco, S. H.; Wilk, L.; Nusiair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- 25 Shaver, A.; Ng, J. B.; Hall, D. A.; Lum, B. S.; Posner, B. I. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3109.
- 26 Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1981**, 55, 117.
- 27 Barone, V.; Cossi, M.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 3210.
- 28 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr. J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.

(A0804173 SUN, H. P.; LU, Z. S.)