

• 研究论文 •

双过氧钒配合物与 *N*-取代皮考啉酰胺相互作用的 NMR 研究

李国斌^a 于贤勇^{a,b} 郑柏树^a 易平贵^{*,a,b} 唐臻强^a 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 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 为了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(COSY 和 DOSY) NMR 以及变温技术等谱学方法研究双过氧钒配合物[OV(O₂)₂(D₂O)]⁻/[OV(O₂)₂(HOD)]⁻ 与 *N*-取代皮考啉酰胺的相互作用. 它们反应性从强到弱的顺序为: *N*-甲基-皮考啉酰胺 ≈ *N*-(2-羟乙基)-皮考啉酰胺 > *N*-乙基-皮考啉酰胺 > *N*-丙基-皮考啉酰胺, 这说明了皮考啉酰胺 N 上取代基的电子效应影响反应. 竞争配位导致一系列新的 7 配位的过氧钒物种生成, 而利用上述谱学方法则有助于揭示此类相互作用体系的反应过程和配位机制.

关键词 双过氧钒配合物; *N*-取代皮考啉酰胺; 相互作用; 核磁共振

NMR Studies on Interactions between Diperoxovanadate and *N*-Substituted Picolinamide

LI, Guo-Bin^a YU, Xian-Yong^{a,b} ZHENG, Bai-Shu^a YI, Ping-Gui^{*,a,b}

TANG, Zhen-Qiang^a CHEN, Zhong^{*,b}

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

(^b State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract To understand the substituting effects of organic ligands on the reaction equilibrium, the interactions between diperoxovanadate complex [OV(O₂)₂(D₂O)]⁻/[OV(O₂)₂(HOD)]⁻ and a series of *N*-substituted picolinamide ligands in solution were explored using multinuclear (¹H, ¹³C, and ⁵¹V) magnetic resonance, COSY, DOSY, and variable temperature NMR in 0.15 mol/L NaCl ionic medium for mimicking the physiological conditions. The order of reactive capability of the picolinamide-like ligands with [OV(O₂)₂(D₂O)]⁻/[OV(O₂)₂(HOD)]⁻ is as follows: *N*-methylpicolinamide ≈ *N*-(2-hydroxyethyl)picolinamide > *N*-ethylpicolinamide > *N*-propylpicolinamide. The substituting group influences the reactivity by an electron effect. Competitive coordination interactions result in a series of new seven-coordinated peroxovanadate species [OV(O₂)₂L]⁻ (L = *N*-substituted picolinamide).

Keywords diperoxovanadate; *N*-substituted picolinamide; interaction; NMR

钒化合物具有重要的生物功能, 对体内各种代谢功能均有重要作用, 在体内可影响多种磷酸酶, 对酶活性具有直接的调节作用, 对酶蛋白的表达具有调控作

用, 因此对它的研究已逐步从有机合成和工业催化转向生理活性或其药理毒理方面, 成为生物和生化学科的研究热点之一^[1-4]. 例如 Abu-Omar 等^[5,6]在生理条件下进

* E-mail: yipinggui@sohu.com

Received February 3, 2007; revised May 28, 2007; accepted July 9, 2007.

973 子课题(No. 2003CB716005)、国家自然科学基金(No. 20772027)、湖南省自然科学基金(No. 06JJ30004)、中国博士后科学基金(No. 20070410805)、卫生部(福建省)卫生教育联合攻关计划(No. 3502Z20051027)、厦门市重大疾病攻关研究基金(No. Wkj2005-2-019)、固体表面物理化学国家重点实验室开放基金和湖南科技大学博士基金(No. E-55107)资助项目.

行过氧钒化合物与配体相互作用的动力学、反应机理以及切割 DNA 活性相互关系的研究. 研究表明过氧钒配位方式及其所处的环境对其生理活性影响较大^[7], 因此对过氧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. 该领域的主要研究方法有核磁共振(NMR)^[8-15]、电喷雾质谱(ESI-MS)^[11-13,15]、拉曼光谱^[16]和从头计算^[8-10,17]等.

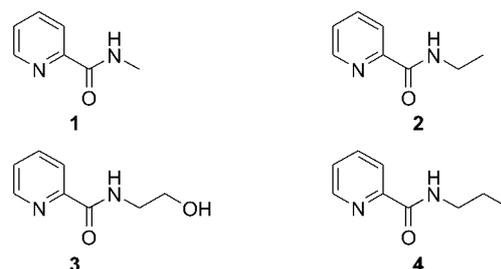
Pettersson 等^[18]采用 ^{51}V NMR 结合电势, 系统研究了相互作用体 $\text{H}^+/\text{H}_2\text{VO}_4^-/\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ (L 为配体) 中的物种组成及分布. 本课题组先前也进行了皮考啉衍生物与过氧钒化合物的相互作用研究^[8]. 作为该方面工作的深入和扩展, 本文侧重研究皮考啉酰胺之 N 上取代基团对反应平衡的影响. 为此, 本文利用多核(^1H , ^{13}C 和 ^{51}V)多维(COSY 和 DOSY)和变温 NMR 等谱学方法, 在生理条件下研究体系 $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ (L 为有考啉酰胺) 的相互作用模式、物种的配位方式以及新物种的溶液结构, 以研究不同考啉酰胺对反应平衡的影响, 揭示相互作用的规律和机制.

1 实验部分

主要仪器为 Varian Unity⁺ 500 MHz 超导核磁共振仪. NMR 实验的主要测试条件: 温度 25 °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 3.0 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 2.0 s, 脉冲宽度 4.0 μs , 采样时间 1.0 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 0.5 s, 脉冲重复时间 1.0 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, 并对谱线进行基线校正后再积分. 二维扩散排序谱采用脉冲序列 BPPSTE^[19], 主要测试参数: 脉冲重复时间 4 s, 采样时间 1.2 s, 梯度场脉冲持续时间 $\delta=1.5$ ms, 最大梯度场强度 30 G/cm, 扩散延迟时间 $\Delta=300$ ms, 脉冲间隔 $\tau=1.8$ ms. NMR 试验中的自扩散系数一般可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. 每次 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.

实验所用的试剂如 NH_4VO_3 和 30% H_2O_2 等均为国产分析纯试剂, 未经进一步纯化; 而 *N*-取代皮考啉酰胺, 如 *N*-甲基-皮考啉酰胺、*N*-乙基-皮考啉酰胺、*N*-(2-羟乙基)-皮考啉酰胺、*N*-丙基-皮考啉酰胺(分别缩写为: *N*-Me-picolinamide, *N*-Et-picolinamide, *N*-EtOH-picolinamide 和 *N*-Pro-picolinamide)均按文献方法^[20,21]合成, 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 的摩尔比在重水中混合后在线合成得到^[8,10].



图式 1 *N*-取代皮考啉酰胺的结构

Scheme 1 Structures of *N*-substituted picolinamide

1—*N*-Methyl picolinamide; 2—*N*-Ethyl picolinamide; 3—*N*-(2-Hydroxyethyl) picolinamide; 4—*N*-Propyl picolinamide

2 结果与讨论

2.1 bpV 与 *N*-取代皮考啉酰胺相互作用体系的 ^{51}V NMR 研究

当不同质量的 *N*-甲基-皮考啉酰胺分别加入双过氧钒 bpV (0.2 mol/L) 溶液后, 相应地在 $\delta -733$ 附近都出现新的谱峰, 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^[22]. 随着加入的 *N*-甲基-皮考啉酰胺物质的量不断增加, bpV 所对应谱峰的相对面积逐渐减少, 而新产生的过氧钒物种所对应的谱峰则逐渐增强. 然而, 当体系中 *N*-Me-picolinamide 与总钒的摩尔比大于 3 时, bpV 和新产生物种的 ^{51}V NMR 谱峰面积均变化不大, 即使该摩尔比达到 5, bpV 在体系中的摩尔分数仍有 13%.

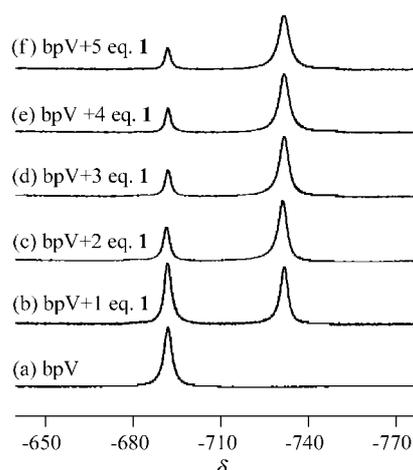


图 1 bpV 与不同摩尔比 *N*-甲基-皮考啉酰胺相互作用体系的 ^{51}V NMR 谱

Figure 1 ^{51}V NMR spectra of the interaction systems between bpV (0.20 mol/L) and *N*-Me-picolinamide

(a)~(f) corresponding to the molar ratio of *N*-Me-picolinamide/bpV=0, 1, 2, 3, 4, and 5, respectively

与此类似, 当 1 个当量的 *N*-乙基-皮考啉酰胺、*N*-(2-羟乙基)-皮考啉酰胺、*N*-丙基-皮考啉酰胺分别加入 bpV (0.2 mol/L) 溶液后, 相应地在 $\delta = -732$ 或 -733 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钒物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^-$ (L 为 *N*-Me-picolinamide, *N*-Et-picolinamide, *N*-EtOH-picolinamide 或 *N*-Pro-picolinamide). 根据图 2 中 4 种皮考啉酰胺与 bpV 相互作用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: *N*-甲基-皮考啉酰胺 \approx *N*-(2-羟乙基)-皮考啉酰胺 $>$ *N*-乙基-皮考啉酰胺 $>$ *N*-丙基-皮考啉酰胺.

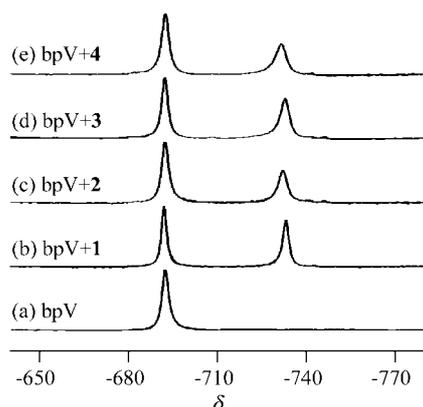


图 2 bpV 与 *N*-取代皮考啉酰胺相互作用体系的 ^{51}V NMR 谱
Figure 2 ^{51}V NMR spectra of the interaction systems $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{N}$ -substituted picolinamide with a 1 : 5 : 1 molar ratio in NaCl (0.15 mol/L) D_2O solution

The total concentration of vanadate species is 0.2 mol/L

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 *N*-Et-picolinamide 以 1 : 2 摩尔比混合后在 25~55 $^\circ\text{C}$ 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, 可得如下结论: (1) 随着温度的上升, 所有物种的化学位移都朝着低场方向移动, 且新生成的过氧物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{N-Et-picolinamide})]^-$ 的相对量也逐渐减少, 这可能是由于随着温度的上升, 中心金属的 V—N 键逐渐被削弱, 进而逐渐转化为物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{D}_2\text{O})]^-/[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{HOD})]^-$, 例如在 55 $^\circ\text{C}$ 时, 物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{N-Et-picolinamide})]^-$ 大约有 49% 转化为物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{D}_2\text{O})]^-/[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{HOD})]^-$; (2) 温度下降时谱峰化学位移和相对面积的变化趋势与升温时恰好相反, 而且同一温度下各个谱峰的化学位移和相对面积不变; (3) 所有双过氧钒物种在实验温度范围内都是稳定的.

2.2 bpV 与 *N*-取代皮考啉酰胺相互作用体系的 ^1H 和 ^{13}C NMR 研究

表 1 列出了体系 $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ (L=*N*-取代皮考啉酰胺, 各物种的摩尔比为 1 : 5 : 2) 的 ^1H 和 ^{13}C NMR 数据. 从表中可以看出: 相互作用体系的 ^1H 和 ^{13}C NMR

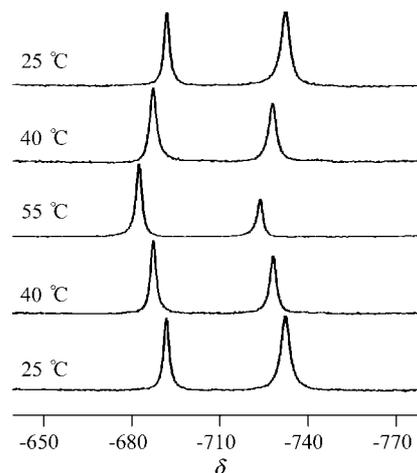


图 3 bpV 与 *N*-Et-picolinamide 相互作用体系在不同温度下的 ^{51}V NMR 谱(自下而上先升温后降温)

Figure 3 ^{51}V NMR spectra of the interaction system between bpV (0.2 mol/L) and *N*-Et-picolinamide with 1 : 2 molar ratio at different temperatures (From bottom to top, the temperature increases, and then decreases)

谱中出现两组谱峰, 其中一组归属为游离的配体, 另一组归属为与中心金属钒配位的配体. 根据体系中各物种的 ^1H 和 ^{51}V NMR 谱的化学位移和各谱峰的相对面积, 我们认为中心金属钒在物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^-$ 中的配位数为 7, 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)^[11]; (2) 过氧物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^-$ 的 ^{51}V 化学位移较物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{Py})]^-$ 移向高场, 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, 因此可以判定酰胺上的羰基氧也参与配位(和 N 原子一起可形成一个 7 配位的螯合物). 综上所述, 物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^-$ 的配位数为 7^[8].

由于皮考啉酰胺存在如图 4 所示的共振极限式^[23], 即羰氧上带一定量的负电荷而氮上带一定量的正电荷, 这使得它与中心金属钒配位时, 以其羰氧与钒配位, 但由于烷基具有弱的给电效应, 这使得当 R 分别为 Me, Et 和 Pro 时, 酰胺 N 上的正电荷量依次减弱, 此时羰氧所带负电荷量和酰胺 N 上的相同, 故而它们和双过氧钒相互作用的强弱顺序为: *N*-Me-picolinamide $>$ *N*-Et-picolinamide $>$ *N*-Pro-picolinamide; 同时对于配体 *N*-EtOH-picolinamide 而言, 由于存在吸电的羟基, 它通过远程的诱导作用使得 *N*-EtOH-picolinamide N 上所带的正电荷量要比 *N*-Et-picolinamide 相应 N 上所带的正电荷量多, 恰巧使得它与双过氧钒物种的反应性与 *N*-Me-picolinamide 的相差不多. 因此它们相互作用从强到弱的顺序为: *N*-甲基-皮考啉酰胺 \approx *N*-(2-羟乙基)-皮考啉酰胺 $>$ *N*-乙基-皮考啉酰胺 $>$ *N*-丙基-皮考啉酰胺, 这与 NMR 实验结果(图 2)完全一致.

表 1 相互作用体系 $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/N$ -substituted picolinamide 的 ^1H 和 ^{13}C NMR 数据
 Table 1 ^1H and ^{13}C NMR spectral data of the interaction systems of $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/N$ -substituted picolinamide (1 : 5 : 2)

Ligand	Species	Chemical shift	
		^1H (δ)	^{13}C (δ)
<i>N</i> -Me-picolinamide	$[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{N-Me-picolinamide})]^-$	2.80 (s, 3H, CH ₃), 7.88~7.92 (m, 1H, Py-H), 8.16 (d, $J=7.50$ Hz, 1H, Py-H), 8.32 (t, $J=7.50$ Hz, 1H, Py-H), 9.45 (s, 1H, Py-H)	164.6, 153.9, 147.4, 142.0, 128.8, 123.5, 26.5
	<i>N</i> -Me-picolinamide	2.95 (s, 3H, CH ₃), 7.56 (t, $J=5.64$ Hz, 1H, Py-H), 7.92~7.99 (m, 2H, Py-H), 8.54 (s, 1H, Py-H)	167.2, 148.6, 148.5, 138.3, 127.0, 122.0, 25.9
<i>N</i> -Et-picolinamide	$[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{N-Et-picolinamide})]^-$	1.05 (t, $J=7.00$ Hz, 3H, CH ₃), 3.18 (q, $J=7.00$ Hz, 2H, CH ₂), 7.85~7.89 (m, 1H, Py-H), 8.13 (d, $J=7.50$ Hz, 1H, Py-H), 8.24 (t, $J=7.50$ Hz, 1H, Py-H), 9.37 (s, 1H, Py-H)	166.5, 156.1, 150.3, 144.7, 131.5, 126.2, 38.1, 15.8
	<i>N</i> -Et-picolinamide	1.15 (t, $J=7.00$ Hz, 3H, CH ₃), 3.34 (q, $J=7.00$ Hz, 2H, CH ₂), 7.45~7.51 (m, 1H, Py-H), 7.81~7.85 (m, 2H, Py-H), 8.46 (s, 1H, Py-H)	169.1, 151.4, 151.2, 141.0, 129.7, 124.9, 37.3, 16.3
<i>N</i> -EtOH-picolinamide	$[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{N-EtOH-picolinamide})]^-$	3.34 (t, $J=5.00$ Hz, 2H, CH ₂), 3.61 (t, $J=5.00$ Hz, 2H, CH ₂), 7.82~7.87 (m, 1H, Py-H), 8.15 (d, $J=7.50$ Hz, 1H, Py-H), 8.22 (t, $J=7.50$ Hz, 1H, Py-H), 9.37 (s, 1H, Py-H)	167.3, 156.4, 150.0, 144.7, 131.7, 126.5, 62.3, 44.9
	<i>N</i> -EtOH-picolinamide	3.49 (t, $J=5.50$ Hz, 2H, CH ₂), 3.71 (t, $J=5.50$ Hz, 2H, CH ₂), 7.45 (t, $J=6.00$ Hz, 1H, Py-H), 7.79~7.82 (m, 2H, Py-H), 8.44 (t, $J=4.50$ Hz, 1H, Py-H)	169.7, 151.3, 151.3, 141.0, 129.8, 125.0, 62.6, 44.2
<i>N</i> -Pro-picolinamide	$[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{N-Pro-picolinamide})]^-$	0.80 (t, $J=7.00$ Hz, 3H, CH ₃), 1.40~1.50 (m, 2H, CH ₂), 3.12 (s, 2H, CH ₂), 7.82~7.92 (m, 1H, Py-H), 8.16 (d, $J=7.50$ Hz, 1H, Py-H), 8.26 (t, $J=7.50$ Hz, 1H, Py-H), 9.37 (s, 1H, Py-H)	166.8, 156.3, 150.3, 144.7, 131.5, 126.3, 44.8, 24.1, 13.2
	<i>N</i> -Pro-picolinamide	0.88 (t, $J=7.00$ Hz, 3H, CH ₃), 1.51~1.62 (m, 2H, CH ₂), 3.25~3.34 (m, 2H, CH ₂), 7.46~7.53 (m, 1H, Py-H), 7.82~7.92 (m, 2H, Py-H), 8.49 (s, 1H, Py-H)	169.5, 151.6, 151.3, 141.0, 129.7, 125.0, 44.0, 24.6, 13.3

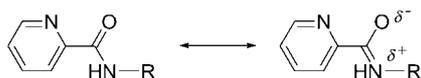


图 4 皮考啉酰胺的共振式极限式

Figure 4 The resonant structure of *N*-substituted picolinamide

从体系 $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$ 的 ^1H NMR 谱来看, 在芳环部分共出现两组谱峰(为说明问题方便, 我们以 $\text{L} = \text{N-EtOH-picolinamide}$ 为例, 而其它的类似), 其中一组积分面积比为 1.00 : 2.45 : 1.01, 归属于游离的

N-EtOH-picolinamide, 另一组积分面积比为 0.43 : 0.45 : 0.45, 归属于配位的 *N*-EtOH-picolinamide. 从各谱峰的相对面积来看, 可以看出配位或游离的配体有一谱峰重叠, 为进一步证实以上设想, 我们对体系 $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{N-EtOH-picolinamide}$ (比例为 1 : 5 : 2) 做 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 加以研究, 见图 5. 从 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 谱图中可以看到配位配体吡啶环上之 5-H 与游离配体吡啶环上之 3-H 或 4-H 重叠, 从而证实了我们的推测.

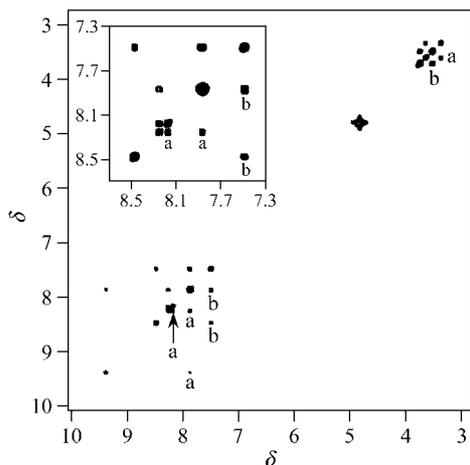


图 5 相互作用体系 $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{N-EtOH-picolinamide}$ 的 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 谱

Figure 5 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY spectrum of the interaction systems of $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{N-EtOH-picolinamide}$ (1 : 5 : 2) in solution

a—Coordinated ligands; b—free ligands

2.3 bp(V)与 *N*-EtOH-picolinamide 相互作用体系的 DOSY 谱

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. 由于皮考啉酰胺类化合物与中心金属配位后形成的物种与游离的配体不论在分子大小上还是在结构上都有明显的差别, 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 *N*-EtOH-picolinamide 相互作用体系(以 1 : 2 的摩尔比混合)为例, 对体系中各组分依据自扩散系数的不同进行“虚”分离, 见图 6, 其中横坐标对应于化学位移, 而纵坐标对应于自扩散系数. 在图 6

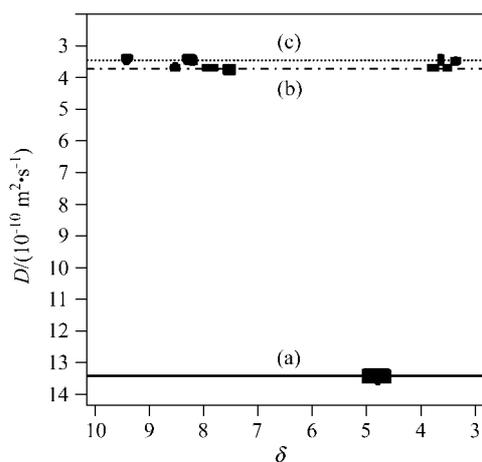


图 6 相互作用体系 $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{N-EtOH-picolinamide}$ 的 DOSY 谱

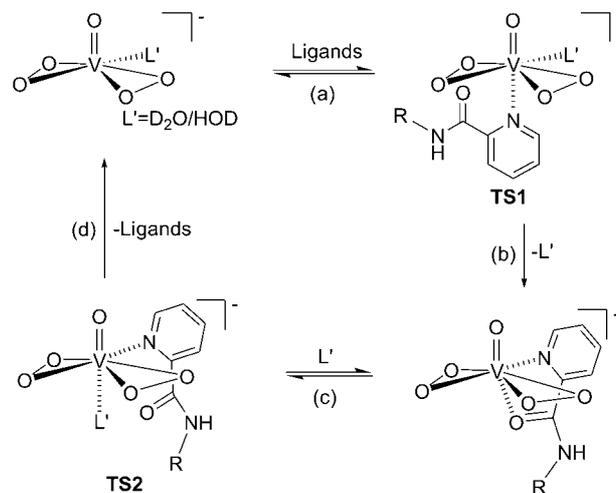
Figure 6 DOSY spectrum of the interaction systems of $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{N-EtOH-picolinamide}$ (1 : 5 : 2) in solution

a—Solvent; b—free ligands; c—coordinated ligands

中沿着纵坐标方向明显观察到体系的 ^1H NMR 信号被“虚”分离为三种组分: (a)组分的自扩散系数最大, 为分子量最小的溶剂(用实线标出); (b)组分的自扩散系数较小, 归属为游离的有机配体 *N*-EtOH-picolinamide(用点划线标出); (c)组分自扩散系数最小, 归属于新物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{N-EtOH-picolinamide})]^-$ (用虚线标出). 然而, 由于配位配体吡啶环上之 5-H 与游离配体吡啶环上之 3-H 或 4-H 重叠严重, 所以 δ 7.95 的 5-H 无法被分离出来, 导致在虚线上少一个点. 但 DOSY 作为一种新的谱学技术, 可辅助常规 ^1H NMR 的归属, 且具有简捷直观等优点.

2.4 bpV 与 *N*-取代皮考啉酰胺相互作用的可能模式

结合我们先前的研究和体系的 NMR 谱, 体系最可能的相互作用模式如图式 2 所示, 其中主要的过程有: (1)配体从过氧化物 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^-$ ($\text{L}'=\text{D}_2\text{O}$ 或 HOD)端氧的对位进攻中心金属原子钒, 形成一个过渡态 **TS1**, 伴随着水分子(D_2O 或 HOD)的离去, 经重排转化为 7 配位的目标产物 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^-$ (L 为皮考啉酰胺衍生物), 此对应于路径(a)~(b); (2)对于物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^-$ 和 L' 而言, 也可经历相似的历程, 形成 **TS2**, 最后转化为物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^-$, 此对应于路径(c)~(d); (3)由于羰氧参与配位, 所以 N 上取代基通过电子效应影响反应的平衡.



图式 2 bpV 与 *N*-取代皮考啉酰胺相互作用的可能模式

Scheme 2 The possible interaction modes between bpV and *N*-substituted picolinamide

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双过氧钒配合物 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{D}_2\text{O})]^-/[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{HOD})]^-$ 与系列 *N*-取代皮考啉酰胺的相互作用, 它们反应性从强到弱的顺序为: *N*-甲基-皮考啉酰胺 \approx *N*-(2-羟乙基)-皮考啉酰胺 $>$ *N*-乙基-皮考啉酰胺 $>$ *N*-丙基-皮考啉酰胺. 研究结果表明: 皮考啉

酰胺 N 上取代基的电子效应影响反应, 当取代基团表现出给电效应时候, 不利于反应的进行, 而取代基团表现出给吸电效应时候, 则能够促进反应进行. 竞争配位导致一系列新的 7 配位的过氧钒物种生成, 而利用上述谱学方法则有助于揭示此类相互作用体系的反应过程和配位方式, 特别是复杂体系的谱峰归属. 值得一提的是, 应用核磁共振新技术 DOSY 可以较好地分离多组分溶液的 NMR 信号, 进而方便、直观地得出各组分所对应的 NMR 信号, 是研究混合反应体系值得注意的手段之一.

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 Hwang, J. H.; Larson, R. K.; Abu-Omar, M. M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7967.
- 6 Sam, M.; Hwang, J. H.; Chanfreau, G.; Abu-Omar, M. M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8447.
- 7 Crans, D. C. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *80*, 123.
- 8 Cai, S.-H.; Yu, X.-Y.; Chen, Z. *Spectrochim. Acta A* **2006**, *65*, 616.
- 9 Yu, X.-Y.; Cai, S.-H.; Xu, X.; Chen, Z. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6755.
- 10 Yu, X.-Y.; Cai, S.-H.; Chen, Z. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1945.
- 11 Yu, X.-Y.; Cai, S.-H.; Chen, Z. *Spectrochim. Acta A* **2004**, *60*, 391.
- 12 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.)
- 13 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.)
- 14 Huang, T.; Cai, S.-H.; Yu, X.-Y.; Chen, Z. *Spectrochim. Acta Part A* **2006**, *64*, 255.
- 15 Cai, S.-H.; Yu, X.-Y.; Chen, Z.; Wan, H.-L. *Chin. J. Chem.* **2003**, *7*, 746.
- 16 Campbell, N. S.; Dengel, A. C.; Griffith, W. P. *Polyhedron* **1989**, *8*, 1379.
- 17 Bagon, A.; Conte, V.; Furia, F. D.; Moro, S. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4637.
- 18 Pettersson, L.; Andersson, I.; Gorzsas, A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 77.
- 19 Stamps, J. P.; Ottink, B.; Visser, J. M.; van Duynhoven, J. P. M.; Hulst, R. *J. Magn. Reson.* **2001**, *151*, 28.
- 20 Zhang, F.; Yu, X.-Y.; Chen, Z.; Lin, S.; Liu, S. X. *Chin. J. Struct. Chem.* **2003**, *22*, 287.
- 21 Wu, W.-S.; Liu, S.-X.; Huang, T.-T.; Lan, X.-R. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1014 (in Chinese).
(吴文士, 刘士雄, 黄婷婷, 篮心仁, 化学学报, **2003**, *61*, 1014.)
- 22 Buhl, M.; Parrinello, M. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4487.
- 23 Glendening, E. D.; Hrabal, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12940.

(A0702036 ZHAO, X. J.; ZHENG, G. C.)