

• 研究论文 •

NMR 研究 *N*-甲基咪唑与双过氧钒配合物的相互作用于贤勇^{a,b} 李国斌^a 郑柏树^a 黄昊文^a
易平贵^{*,a,b} 彭洪亮^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 为探讨过氧钒配合物上有机配体对反应平衡的影响, 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) NMR 以及变温技术等谱学方法研究双过氧钒配合物[OV(O₂)₂LL']ⁿ⁻ [*n*=1~3, LL'=oxalate (缩写为 oxa)、picolinate(缩写为 pic)、bipyridine(缩写为 bipy)和 1,10-phenanthroline(缩写为 phen), 与它们配位的含钒物种分别缩写为 bpV(oxa), bpV(pic), bpV(bipy)和 bpV(phen)]与 *N*-甲基咪唑(缩写为 *N*-Me-Im)的相互作用, 实验结果表明 *N*-Me-Im 与 4 种双过氧钒配合物的反应活性从强到弱的顺序为: bpV(oxa)>bpV(pic)>bpV(bipy)>bpV(phen). 研究表明金属中心上配体的配位能力和空间位阻都对反应平衡产生较大的影响, 同时竞争配位的结果导致新的过氧物种 [OV(O₂)₂(*N*-Me-Im)]⁻ 的生成, 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.

关键词 双过氧钒配合物; *N*-甲基咪唑; 相互作用; 核磁共振

NMR Studies on Interactions between Diperoxovanadate Complexes and 1-Methylimidazole

YU, Xian-Yong^{a,b} LI, Guo-Bin^a ZHENG, Bai-Shu^a HUANG, Hao-Wen^a
YI, Ping-Gui^{*,a,b} PENG, Hong-Liang^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 effects of organic ligands of the diperoxovanadate complexes on the reaction equilibrium, the interactions between a series of diperoxovanadate complexes [OV(O₂)₂LL']ⁿ⁻ [*n*=1~3; LL'=oxalate, abbr. oxa; picolinate, abbr. pic; 2,2'-bipyridine, abbr. bipy; and 1,10-phenanthroline, abbr. phen. The corresponding peroxovanadate species abbreviate bpV(oxa), bpV(pic), bpV(bipy), and bpV(phen)] and 1-methylimidazole (abbr. *N*-Me-Im) in solution were explored using multinuclear (¹H, ¹³C, and ⁵¹V) magnetic resonance, COSY, and variable temperature NMR in 0.15 mol/L NaCl ionic medium for mimicking the physiological conditions. The experimental results indicated the activity order of these four complexes with 1-methylimidazole as follows: bpV(oxa)>bpV(pic)>bpV(bipy)>bpV(phen). Both the coordinating capability and the steric effect of the organic ligands affect the reaction equilibrium. At the same time, a new six-coordinated peroxovanadate species [OV(O₂)₂(*N*-Me-Im)]⁻ is formed due to the competitive coordination.

Keywords diperoxovanadate; 1-methylimidazole; interaction; NMR

* E-mail: yipinggui@sohu.com

Received March 28, 2007; revised May 22, 2007; accepted June 25, 2007.

973 子课题(No. 2003CB716005)、湖南省自然科学基金(No. 06JJ30004)、湖南省教育厅青年项目(No. 06B028)、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。

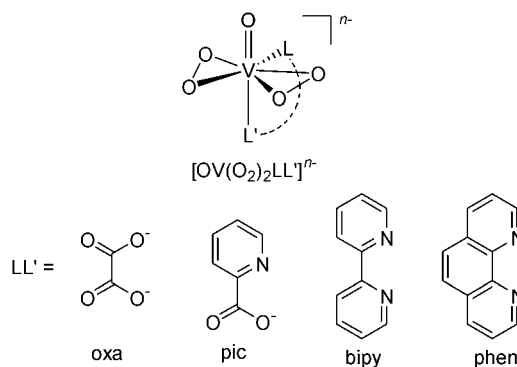
钒化合物具有重要的生理功能, 对体内各种代谢功能均有重要作用, 如 Cantley 等^[1]发现钒酸根对 ATP 酶的抑制作用, Dubyak 等^[2]报道了钒酸盐具有类胰岛素的作用, 使得人们对钒化合物生物效应的基础和应用研究激增, 因此钒化合物及其相关的钒化学已成为化学和生命科学领域的研究重点和热点之一^[3~4]. 例如, Orvig 等^[5]率先合成许多+3、+4 和+5 价的含钒化合物并研究它们的类胰岛素活性, Abu-Omar 等^[6]在生理条件下进行过氧钒化合物与配体相互作用的动力学、反应机理以及切割 DNA 活性相互关系的研究, 而 Crans 等^[7]则研究过氧钒配位方式及其所处的环境对其生理活性的影响, 因此对过氧钒物种与有机配体间的相互作用及其相关的配位化学研究成为揭示其生物活性的重要基础. 目前, 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 ⁵¹V NMR 结合电势, 系统研究过氧钒物种和咪唑或 α -丙组二肽相互作用体系的物种组成及分布; Tracey 等^[19,20]也研究了组氨酸及其衍生物和过氧钒化合物相互作用的平衡常数; 我们^[8~15]先期也进行了过氧钒化合物与不同有机配体的相互作用和配位方式的研究. 作为该方面工作的深入和扩展, 本文侧重研究不同过氧钒配合物与同一配体在生理条件下的相互作用, 考察不同的配体、配位能力和空间位阻等因素对反应平衡的影响. 为此, 本文利用多核 (¹H, ¹³C 和 ⁵¹V)、多维(COSY)和变温 NMR 等谱学方法, 在模拟生理条件下研究体系 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{LL}']^n$ ($n=1\sim3$, LL'为有机配体)与 *N*-甲基咪唑(缩写为 *N*-Me-Im)相互作用模式、物种的配位方式以及新产生物种的溶液结构, 以揭示相互作用的规律和机制.

1 实验部分

主要仪器为 Varian Unity⁺ 500 MHz 超导核磁共振仪. NMR 实验的主要测试条件: 温度为 25 °C, 溶剂为 NaCl (0.15 mol/L)重水溶液, ¹H 和 ¹³C NMR 谱以 DSS 为内标, ⁵¹V NMR 谱以 VOCl₃ 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 μ s, 采样时间 2.0 s, 谱宽 10 kHz. ¹³C NMR 谱的主要测试参数: 脉冲重复时间 2.0 s, 脉冲宽度 4.0 μ s, 采样时间 0.7 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. ⁵¹V NMR 谱的主要测试参数: 脉冲宽度 5.0 μ s, 谱宽 100 kHz, 采样时间 0.5 s, 脉冲重复时间 1.0 s, 累加 128 次, 傅立叶变换点数 128 k, 谱图采用 10 Hz 展宽因子处理.

实验所用的试剂如 NaOH, NH₄VO₃, NaC₂O₄, *N*-甲基咪唑, 2,2'-联吡啶, 1,10-邻菲罗啉和 30% H₂O₂ 均为国产分析纯试剂, 皮考啉酸为百灵威公司产品, 所有试剂未经进一步纯化. 下文提及的双过氧钒配合物 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{LL}']^n$, (Scheme 1) [$n=1\sim3$, 当 LL'分别为草酸根、皮考啉酸根、2,2'-联吡啶和 1,10-邻菲罗啉时分别缩写为 oxa, pic, bipy 和 phen, 与它们配位的双过氧钒物种分别缩写为 bpV(oxa), bpV(pic), bpV(bipy)和 bpV(phen), 文中不特地提及时用 bpV 泛指双过氧钒物种]. bpV(oxa), bpV(bipy)和 bpV(phen)通过相互作用体系 NH₄VO₃/H₂O₂/配体(物质的量的比 1:5:1)混合后在线合成得到, 而 bpV(pic)则是通过体系 NH₄VO₃/H₂O₂/皮考啉酸/NaOH(物质的量的比 1:5:1:1)混合后在线合成得到.



Scheme 1

2 结果与讨论

2.1 bpV 与 *N*-Me-Im (L^{'''})相互作用体系的 ⁵¹V 和 ¹H NMR 研究

图 1(a)为相互作用体系 NH₄VO₃/H₂O₂/oxa (物质的量的比为 1:5:1, 钒的总浓度为 0.2 mol/L, 其它的体系与此相同)的 ⁵¹V NMR 谱, 分别在 δ -738 和 -692 附近产生一个较大和较小的谱峰, 分别归属于物种 bpV(oxa)和 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{L}''')]^n$ (L^{'''}为 D₂O 或 HOD)^[12,21], 随着 *N*-Me-Im 的不断加入, bpV(oxa)和 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{L}''')]^n$ 所对应的谱峰相对面积不断削弱, 相应地在 δ -748 [归属为新产生的双过氧物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{N-Me-Im})]^-$, 缩写为 bpV(*N*-Me-Im)]附近出现新的谱峰, 且不断增强, 见图 1 和图 2(b). 同时在 δ -732 附近出现一个较小的谱峰, 归属于三过氧物种 $[\text{V}(\text{O}_2)_3]^-$ ^[12,19,20]. 当 *N*-Me-Im 与总钒的物质的量的比达到 1 时, 物种 bpV(oxa)与 $[\text{V}(\text{O}_2)_3]^-$ 在体系中的摩尔分数约为 16%; 而当 *N*-Me-Im 与总钒的物质的量的比达到 1.5 以上时, bpV(oxa)和 $[\text{V}(\text{O}_2)_3]^-$ 已基本被取代完全.

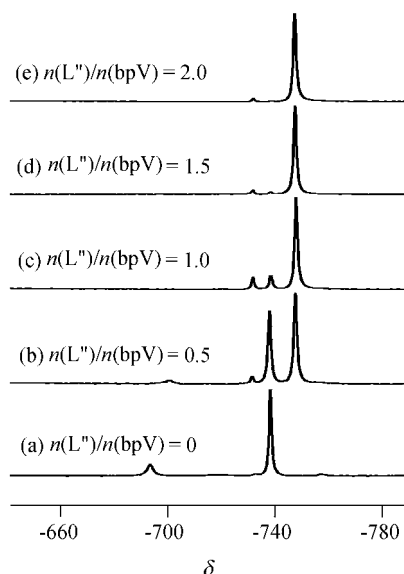


图1 bpV(oxa)与 *N*-Me-Im 相互作用的 ^{51}V NMR 谱

Figure 1 ^{51}V NMR spectra of the interaction system between bpV(oxa) and *N*-Me-Im

(a)~(e) corresponding to the molar ratio of *N*-Me-Im (L'')/bpV=0, 0.5, 1.0, 1.5, and 2.0, respectively. The bpV means both bpV(oxa) and $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(L''')]^-$ ($L'''=\text{D}_2\text{O}$ or HOD). The total concentration of vanadate species is 0.20 mol/L

同理, bpV(pic)、bpV(bipy)和 bpV(phen) (0.2 mol/L) 可通过类似体系在线生成, 其 ^{51}V 化学位移分别为 δ -744, -747 和 -742, 见图 2(a). 对于含有物种 bpV(pic)和 bpV(phen)的重水溶液而言, 当相同物质的量的 *N*-Me-Im 分别加入其中时, 也相应地在 δ -748 附近出现新的谱峰, 见图 2(b). 而对于 bpV(bipy)和 *N*-Me-Im 相互作用体系, 其 ^{51}V NMR 谱未见明显变化, 但其谱峰的半峰宽却从 218 Hz 增加到 279 Hz, 若把该体系升温至 50 $^\circ\text{C}$, 则其 ^{51}V NMR 谱中仍是一个峰, 但其半峰宽却高达 452 Hz, 这是由于 bpV(bipy)与 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{N-Me-Im})]^-$ 化学位移受温度影响程度不尽相同, 所以温度升高它们化学位移差变大, 导致谱峰变得

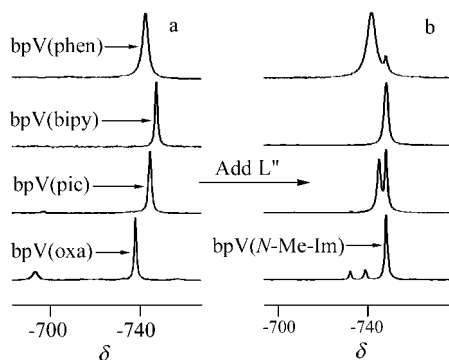


图2 bpV 与 *N*-Me-Im 相互作用的 ^{51}V NMR 谱

Figure 2 The ^{51}V NMR spectra of the interaction systems between bpV and *N*-Me-Im (L'')

The total concentration of vanadate species is 0.20 mol/L, respectively

更宽, 因此从这些实验现象可推断新生成的过氧物种谱峰与原有的重叠.

考虑到 *N*-Me-Im 之 *N*-甲基在 ^1H NMR 谱上是个单峰, 故可通过比较不同体系(bpV 与 *N*-Me-Im 物质的量的比为 1 : 1)中配位和游离的 *N*-甲基相对面积大小, 来考察它与过氧物种相互作用的强弱, 见图 3. 图 3(a)中只出现一组谱峰, 这是由于配位和游离配体上之 *N*-甲基恰巧重合(改变 *N*-Me-Im 与 bpV(oxa)物质的量比, 可在该谱峰附近观察到游离 *N*-Me-Im 之甲基谱峰), 所以观察不到配位和游离的 *N*-Me-Im 比例; 图 3(b), (c)和 (d)中位于较高场的谱峰归属为游离 *N*-Me-Im 之 *N*-甲基, 较低场的则为配位的 *N*-Me-Im, 因此由图可知: 三种 bpV 与 *N*-Me-Im 反应活性从强到弱的顺序为: bpV(pic) > bpV(bipy) > bpV(phen). 同时, 从 ^{51}V NMR 谱中可观察到 *N*-Me-Im 与三种 bpV 反应活性为: bpV(oxa) > bpV(pic) > bpV(phen). 因此二者结合可得: bpV(oxa) > bpV(pic) > bpV(bipy) > bpV(phen).

值得一提的是, 不同体系中配位和游离的 *N*-甲基咪唑化学位移略有不同, 这可能与它们所处具体的化学环境有关. 但对于相同体系, 如 bpV(phen)和 *N*-Me-Im(物质的量的比 1 : 1), 即使增加 *N*-Me-Im 与 bpV 的物质的量的比到 5, 体系中各物种的化学位移变化值也在 0.01~0.08 之间.

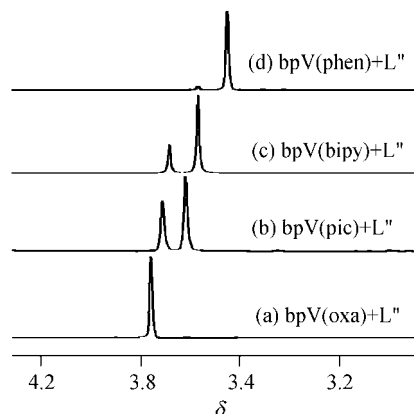


图3 bpV 与 *N*-Me-Im 相互作用的 ^1H NMR 谱

Figure 3 The ^1H NMR spectra of the interaction systems between bpV and *N*-Me-Im (L'')

The total concentration of vanadate species is 0.20 mol/L, respectively

为探讨温度对生成过氧物种的影响, 变温 ^{51}V NMR 技术也应用于相互作用体系的研究. 图 4 为 bpV(phen) (0.2 mol/L)和 *N*-Me-Im 以 1 : 5 物质的量的比混合后在 25~55 $^\circ\text{C}$ 范围内的 ^{51}V NMR 谱, 从图可以观察到: (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, 不同物种移动的速度不尽相同, 每升高 10 $^\circ\text{C}$ 物种 bpV(phen)化学位移约移动 2.7, 而 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2-$

$(N\text{-Me-Im})^-$ 的约为 2.0. 因此在 55 °C 时, 二者谱峰才可较完全地分开. 此外, 温度升高也分别使得 $\text{bpV}(\text{phen})$ 与新生成的 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(N\text{-Me-Im})]^-$ 半峰宽从 25 °C 时的 430 与 175 Hz 降低到 55 °C 时的 238 与 120 Hz; (2) 随着温度的上升, 物种 $\text{bpV}(\text{phen})$ 相对量逐渐减少, 而新生成的 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(N\text{-Me-Im})]^-$ 量逐渐增多, 这可能由于是随着温度上升, 中心金属与 phen 配位作用渐被削弱而 $N\text{-Me-Im}$ 又过量, 进而逐渐转化为物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(N\text{-Me-Im})]^-$, $\text{bpV}(\text{phen})$ 在体系中所占有的比例由 25 °C 时的 63% 下降为 55 °C 时的 57%; (3) 温度下降时各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相同, 但温度下降后物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(N\text{-Me-Im})]^-$ 在体系中的比例略有上升, 见图 4(d) 和 (e), 但温度再次上升然后再次下降, 则 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(N\text{-Me-Im})]^-$ 在体系中的比例不再变化. 这可能是由于 phen 强的配位能力和空间位阻作用(见 2.3 节部分), 使得 $N\text{-Me-Im}$ 取代 phen 需要较长的时间达到平衡(升温可加速到达平衡), 而 phen 取代 $N\text{-Me-Im}$ 能迅速达到平衡. 当温度上升到 55 °C 时, 反应加速且达到平衡, $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(N\text{-Me-Im})]^-$ 在体系中所占比例上升($N\text{-Me-Im}$ 过量), 此时若降温, $N\text{-Me-Im}$ 与 phen 对金属中心的取代又达到新的平衡, 但 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(N\text{-Me-Im})]^-$ 在体系中的比例比升温前同一温度下要多一些. 当温度再次上升然后再次下降, 由于反应已达到平衡了, 所以 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(N\text{-Me-Im})]^-$ 在体系中的比例不再变化.

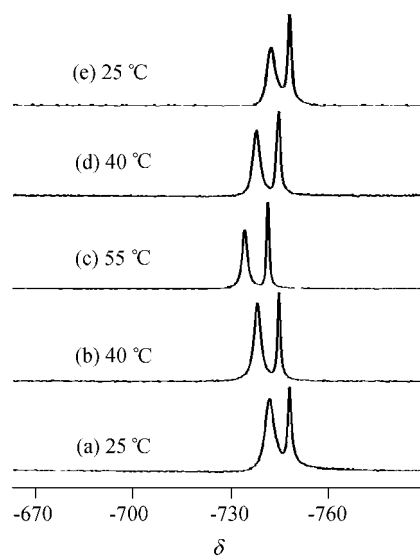


图 4 $\text{bpV}(\text{phen})$ 与 $N\text{-Me-Im}$ 相互作用体系在不同温度下的 ^{51}V NMR 谱

自下而上先升温后降温

Figure 4 ^{51}V NMR spectra of the interaction system between $\text{bpV}(\text{phen})$ and $N\text{-Me-Im}$ at different temperatures

From bottom to top, the temperature increases, and then decreases

2.2 bpV 与 $N\text{-Me-Im}$ 相互作用体系的 ^1H 和 ^{13}C NMR 研究

表 1 列出了 4 种双过氧钒化合物和 $N\text{-Me-Im}$ 相互作用后体系中各物种的化学位移, 从表中可以看出: 不同体系中配位的 $N\text{-Me-Im}$, 其化学位移相差甚小; 而游离的却有一定的差别, 这可能与前者受不同的化学环境影响较小有关. 对于相互作用体系 $\text{bpV}(\text{oxa})$ 和 $N\text{-Me-Im}$, 由于 oxa 没有 ^1H 信号, 所以只出现两组 ^1H NMR 谱峰. 对于其它体系, 在 ^1H 或 ^{13}C NMR 谱中共有 4 组谱峰, 其中两组对应于游离或配位的 $N\text{-Me-Im}$, 另外两组对应于游离或配位的 pic , bipy 或 phen . 需要指出的是, 溶液中双过氧钒物种 $\text{bpV}(\text{pic})$, $\text{bpV}(\text{bipy})$ 和 $\text{bpV}(\text{phen})$ 金属中心的配位数均为 7 [它们的 ^{51}V 化学位移较物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{Py})]^-$ (Py 为吡啶, $\delta = -712$) 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^[11], 这和它们的晶体结构相一致, 也说明对于那些螯合能力较强的配体, 比如 pic , bipy 和 phen , 当以它们为配体的双过氧钒化合物溶于水时, 并不改变其配位方式; 而对那些螯合能力较弱的配体, 比如 oxa , 当以它们为配体的双过氧钒化合物溶于水时, 它的配位方式有可能从晶体中的双齿配位变为溶液中的单齿配位^[12]. 对于 $\text{bpV}(\text{bipy})$ 与 $N\text{-Me-Im}$ (物质的量的比为 1 : 1) 相互作用体系, 其 ^1H 谱图较为复杂, 需采用二维 NMR 辅以分析、归属. 图 5 是该体系芳环部分的 ^1H - ^1H COSY 图, 图中 a 为配位的 bipy 交叉峰, 由于 bipy 与金属中心配位时两个 V-N 键不等长^[22], 故为不对称的配位, 在 COSY 谱中出现 6 个交叉峰; b 为游离的 bipy ; c

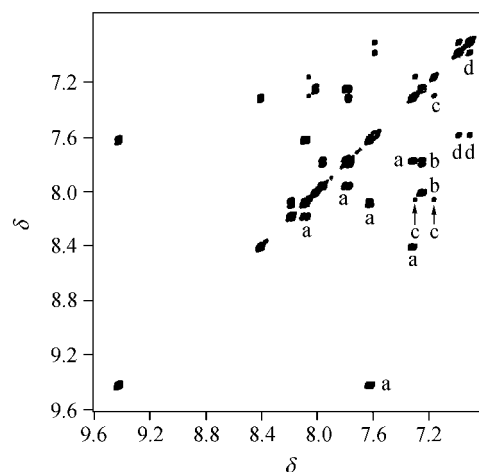


图 5 相互作用体系 $\text{bpV}(\text{bipy})$ 与 $N\text{-Me-Im}$ 芳环部分的 ^1H - ^1H COSY 谱

Figure 5 The ^1H - ^1H COSY spectrum of aromatic ring of the interaction systems of $\text{bpV}(\text{bipy})$ and $N\text{-Me-Im}$

(a) Coordinated bipy ; (b) free bipy ; (c) coordinated $N\text{-Me-Im}$; (d) free $N\text{-Me-Im}$

表 1 bpV 和 *N*-Me-Im 相互作用体系的 ¹H 和 ¹³C NMR 数据
 Table 1 ¹H and ¹³C NMR spectral data of the interaction systems of bpV and *N*-Me-Im

Systems	Species	Chemical shifts	
		¹ H δ	¹³ C δ
bpV(oxa)+ <i>N</i> -Me-Im ^a	[OV(O ₂) ₂ (oxa)] ⁻		175.8, 170.4
	Oxa		175.8
	[OV(O ₂) ₂ (<i>N</i> -Me-Im)] ⁻	3.76 (s, 3H, CH ₃), 7.23 (s, 1H, Im-H), 7.34 (s, 1H, Im-H), 8.11 (s, 1H, Im-H)	141.6, 129.7, 125.0, 36.8
	<i>N</i> -Me-Im	3.76 (s, 3H, CH ₃), 7.18 (s, 1H, Im-H), 7.23 (s, 1H, Im-H), 8.17 (s, 1H, Im-H)	138.9, 129.7, 125.0, 37.1
bpV(pic)+ <i>N</i> -Me-Im ^a	[OV(O ₂) ₂ (pic)] ⁻	7.73 (s, 1H, Py-H), 8.01 (s, 1H, Py-H), 8.16 (s, 1H, Py-H), 9.27 (s, 1H, Py-H)	171.7, 155.1, 153.5, 144.6, 130.7, 128.0, 175.7, 155.6,
	Pic	7.40 (s, 1H, Py-H), 7.76~7.84 (m, 2H, Py-H), 8.45 (s, 1H, Py-H)	150.9, 140.2, 128.4, 126.3
	[OV(O ₂) ₂ (<i>N</i> -Me-Im)] ⁻	3.72 (s, 3H, CH ₃), 7.20 (s, 1H, Im-H), 7.32 (s, 1H, Im-H), 8.09 (s, 1H, Im-H)	141.5, 129.8, 125.0, 36.8
	<i>N</i> -Me-Im	3.63 (s, 3H, CH ₃), 7.00 (s, 1H, Im-H), 7.06 (s, 1H, Im-H), 7.76 (s, 1H, Im-H)	140.7, 128.0, 124.3, 36.2
bpV(bipy)+ <i>N</i> -Me-Im ^a	[OV(O ₂) ₂ (bipy)] ⁻	7.32 (s, 1H, Py-H), 7.60~7.65 (m, 1H, Py-H), 7.74~7.82 (m, 1H, Py-H), 7.95 (d, <i>J</i> =7.63 Hz, 1H, Py-H), 8.06~8.11 (m, 1H, Py-H), 8.19 (d, <i>J</i> =7.63 Hz, 1H, Py-H), 8.41 (s, 1H, Py-H), 9.43 (s, 1H, Py-H)	157.0, 156.1, 151.3, 148.6, 144.2, 141.6, 129.0, 128.3, 125.3, 123.5
	Bipy	7.22~7.27 (m, 2H, Py-H), 7.74~7.82 (m, 4H, Py-H), 7.99~8.04 (m, 2H, Py-H)	157.3, 151.4, 140.7, 127.1, 124.7
	[OV(O ₂) ₂ (<i>N</i> -Me-Im)] ⁻	3.68 (s, 3H, CH ₃), 7.16 (s, 1H, Im-H), 7.29 (s, 1H, Im-H), 8.06 (s, 1H, Im-H)	141.5, 129.7, 124.9, 36.7
	<i>N</i> -Me-Im	3.57 (s, 3H, CH ₃), 6.90 (s, 1H, Im-H), 6.98 (s, 1H, Im-H), 7.58 (s, 1H, Im-H)	141.0, 129.2, 124.1, 35.8
bpV(phen)+ <i>N</i> -Me-Im ^b	[OV(O ₂) ₂ (phen)] ⁻	7.27 (d, <i>J</i> =8.85 Hz, 1H, Phen-H), 7.32 (dd, <i>J</i> =7.93, 4.27 Hz, 1H, Phen-H), 7.37 (d, <i>J</i> =8.85 Hz, 1H, Phen-H), 7.62 (dd, <i>J</i> =8.24, 4.58 Hz, 1H, Phen-H), 7.75 (d, <i>J</i> =7.93 Hz, 1H, Phen-H), 8.06~8.12 (m, 1H, Phen-H), 8.68 (d, <i>J</i> =4.27 Hz, 1H, Phen-H), 9.59 (d, <i>J</i> =4.58, 1H, Phen-H)	156.5, 148.7, 146.2, 143.1, 142.6, 139.7, 131.7, 130.8, 129.3, 128.2, 127.3, 127.2
	Phen	7.04 (s, 2H, Phen-H), 7.49 (dd, <i>J</i> =7.93, 4.58 Hz, 2H, Phen-H), 8.06~8.12 (m, 2H, Phen-H), 8.34 (d, <i>J</i> =3.96 Hz, 2H, Phen-H)	151.9, 146.3, 139.3, 130.7, 128.6, 125.9
	[OV(O ₂) ₂ (<i>N</i> -Me-Im)] ⁻	3.59 (s, 3H, CH ₃), 7.06 (s, 1H, Im-H), 7.24 (s, 1H, Im-H), 7.99 (s, 1H, Im-H)	141.4, 129.7, 124.8, 36.6
	<i>N</i> -Me-Im	3.46 (s, 3H, CH ₃), 6.80 (s, 1H, Im-H), 6.86 (s, 1H, Im-H), 7.42 (s, 1H, Im-H)	140.8, 129.7, 123.9, 35.6

^a bpV(oxa)或 bpV(pic)或 bpV(bipy)和 *N*-Me-Im 的物质的量的比为 1 : 1, ^b bpV(phen)与 *N*-Me-Im 的物质的量的比为 1 : 5.

和 d 分别是配位和游离的 *N*-Me-Im 环上 H 的交叉峰. 图 6 则是该体系的 ¹³C NMR 谱, 综合分析图 5, 图 6, 可以明显观察到 bpV(bipy)与 *N*-Me-Im 相互作用体系中存在 4 组谱峰.

2.3 bpV 与 *N*-Me-Im 相互作用的可能模式

结合先前的研究^[9,12,13,15,23]和体系的 NMR 谱, 体系最可能的相互作用模式如图式 2 所示. 对于 bpV(oxa), bpV(pic)或 bpV(bipy)和 *N*-Me-Im 相互作用体系而言, 其

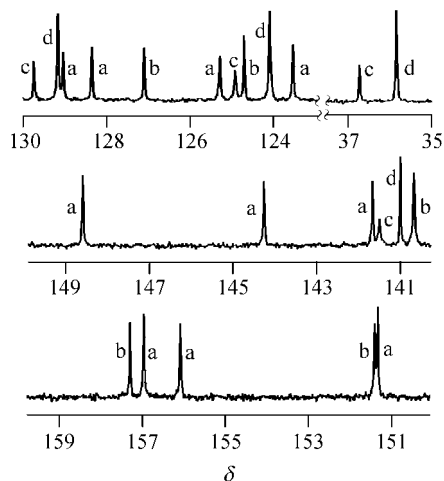


图6 相互作用体系 bpV(bipy)与 *N*-Me-Im 的 ^{13}C 谱

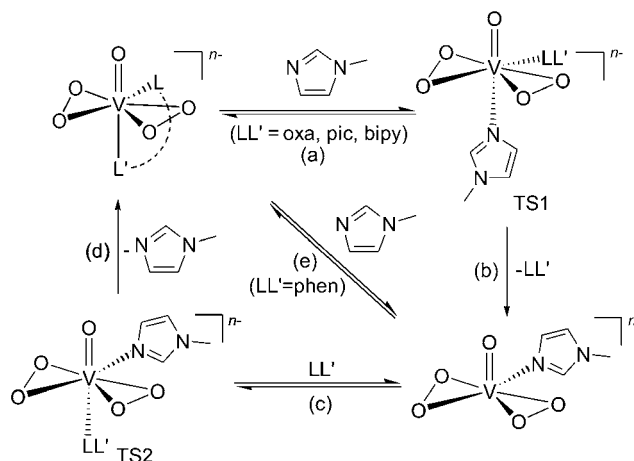
Figure 6 ^{13}C spectrum of the interaction system of bpV(bipy) and *N*-Me-Im

(a) Coordinated bipy; (b) free bipy; (c) coordinated *N*-Me-Im; (d) free *N*-Me-Im

中主要的过程有: (1) *N*-Me-Im 从过氧物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{-}(\text{LL}')]$ 端氧的对位进攻中心金属原子钒, 形成一个过渡态 TS1, 此时原先的配体 LL'与中心金属钒只有一个配位点, 伴随着LL'的离去, 经重排转化为6配位的目标产物 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{N-Me-Im})]$, 此对应于路径(a)~(b); (2)对于物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{N-Me-Im})]$ 和 LL'而言, 也可经历相似的历程, 形成TS2, 最后转化为物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{LL}')]$, 此对应于路径(c)~(d). 对于 bpV(phen)和 *N*-Me-Im 相互作用体系而言, 由于 phen 的刚性结构, 使得它无法形成类似 TS1 这样的过渡态, 那么 *N*-Me-Im 要取代 phen 只能通过它与物种 bpV(phen)之间的“强烈碰撞”, 这导致只有少数具有较高能量的 *N*-Me-Im 才能顺利取代 bpV(phen)中的配体, 所以 bpV(phen)的反应活性要比其它的过氧物种低.

另一方面, 先前的研究表明, bpV(oxa)在溶液中其配位数由晶体中的 7 变为 6^[12], 而配位不饱和的双过氧物种与活性密切相关, 这可能是 bpV(oxa)反应活性高的原因之一. 当然 oxa 体积较其它的配体小, 也有利于 *N*-Me-Im 进攻而形成过渡态 TS1. 对于 pic, 其配位的原子为吡啶上的 N 和酸根上的 O, 根据 Pettersson 等^[18]的研究, 在与过氧物种配位的有机配体中, 芳香氮配位能力要大于氧原子, 所以 pic 的配位能力大于 oxa 而小于 bipy. 同时 bpV(pic)和 bpV(bipy)中与端氧对位的基团分别是酸根和吡啶基, 由于酸根体积比吡啶基小, 这也有利于 *N*-Me-Im 进攻. 对于 bipy 和 phen, 虽然它们都是含双氮的螯合配体, 但 phen 存在比 bipy 更大的 π 电子体系, 也就是 phen 具有更多的 π 反键空轨道, 这使得它有可能接受更多来自中心金属反馈过来的电子(bipy 和 pic

类似), 所以 phen 配位能力比 bipy 强. 同时, phen 刚性结构引起的空间位阻作用也成为影响 *N*-Me-Im 与金属中心配位的另一因素. 所以, 就配位能力、空间位阻和接受反馈过来的电子能力而言, 都有 $\text{oxa} < \text{pic} < \text{bipy} < \text{phen}$. 这与 4 种双过氧钒配合物与 *N*-Me-Im 相互作用强弱顺序是平行的.



图式2 bpV与 *N*-Me-Im 相互作用的可能模式

Scheme 2 The possible interaction modes between bpV(oxa), bpV(pic), bpV(bipy) or bpV(phen) and *N*-Me-Im

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 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{LL'}]^{n-}$ 与 *N*-甲基咪唑的相互作用. 实验结果表明 *N*-甲基咪唑与 4 种双过氧钒配合物的反应活性从强到弱的顺序为: $\text{bpV}(\text{oxa}) > \text{bpV}(\text{pic}) > \text{bpV}(\text{bipy}) > \text{bpV}(\text{phen})$. 研究表明中心金属上配体的配位能力和空间位阻等因素都对反应平衡产生影响. 竞争配位的结果导致新的过氧物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{N-Me-Im})]$ 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反应过程和配位方式.

谨以此文敬贺张滂先生九十华诞.

References

- 1 Cantley, L. C. Jr.; Resh, M. D.; Guidotti, G. *Nature* **1978**, 272, 552.
- 2 Dubyak, G. R.; Kleinzeller, A. *J. Biol. Chem.* **1980**, 255, 5306.
- 3 Thompson, K. H.; Orvig, C. *Science* **2003**, 300, 936.
- 4 Crans, D. C.; Smee, J. J.; Gaidamauskas, E.; Yang, L. Q. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 849.
- 5 Thompson, K. H.; Orvig, C. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219, 1033.
- 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 A* **2006**, *64*, 255.
- 15 Cai, S.-H.; Yu, X.-Y.; Chen, Z.; Wan, H.-L. *Chin. J. Chem.* **2003**, *21*(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 Tracey, A. S.; Jaswal, J. S. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4235.
- 20 Jaswal, J. S.; Tracey, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5600.
- 21 Buhl, M.; Parrinello, M. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4487.
- 22 Szentivanyi, H.; Stomberg, R. *Acta Chem. Scand.* **1983**, *A37*, 553.
- 23 Conte, V.; Bortolini, O.; Carraro, M.; Moro, S. *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *80*, 41.

(A0703287 QIN, X. Q.; DONG, H. Z.)