

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

双过氧钒配合物与 *N*-乙基咪唑相互作用的 NMR 研究

于贤勇^{1,2} 彭洪亮¹ 黄昊文^{1,2} 汪朝旭¹ 郑柏树¹
李筱芳¹ 易平贵^{1,2,*} 陈忠²

(¹ 湖南科技大学化学化工学院, 理论化学与分子模拟省部共建教育部重点实验室, 分子构效关系湖南省普通高等学校重点实验室, 湖南湘潭 411201; ² 厦门大学物理系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建省等离子体与磁共振研究重点实验室, 福建厦门 361005)

摘要: 为探讨过氧钒配合物中有机配体对反应平衡的影响, 在模拟生理条件下(0.15 mol·L⁻¹ NaCl 溶液), 应用多核(¹H, ¹³C 和 ⁵¹V)多维(COSY 和 HSQC)核磁共振(NMR)以及变温技术等谱学方法研究双过氧钒配合物[OV(O₂)₂L]⁻(L=D₂O 或 HOD, 与之配位的过氧钒物种简称为 bpV)和[OV(O₂)₂LL']ⁿ⁻{*n*=1–2, LL'=3-羟基-皮考啉酸根(3-OH-pic), 2-(2'-吡啶)-咪唑(py-im), 1,10-邻菲罗啉(phen), 与它们配位的含钒物种分别简称为 bpV(3-OH-pic)、bpV(py-im)和 bpV(phen)}与 *N*-乙基咪唑(*N*-Et-im)的相互作用. 实验结果表明, *N*-Et-im 与 4 种双过氧钒配合物反应性从强到弱的顺序为 bpV>bpV(3-OH-pic)>bpV(py-im)>bpV(phen). 研究表明, 金属中心上配体的配位能力、空间位阻和分子量等因素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配位过氧物种[OV(O₂)₂(*N*-Et-im)]的生成. 利用上述谱学方法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: 核磁共振; 双过氧钒配合物; *N*-乙基咪唑; 相互作用

中图分类号: O641

NMR Studies on Interactions between Diperoxovanadate and 1-Ethyl-1*H*-Imidazole

YU Xian-Yong^{1,2} PENG Hong-Liang¹ HUANG Hao-Wen^{1,2} WANG Zhao-Xu¹
ZHENG Bai-Shu¹ LI Xiao-Fang¹ YI Ping-Gui^{1,2,*} CHEN Zhong²

(¹Key Laboratory of Theoretical Chemistry and Molecular Simulation of Ministry of Education and Hunan Province, Hunan Province College Key Laboratory of QSAR/QSPR, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, Hunan Province, P. R. China;

²State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface, Fujian Key Laboratory of Plasma and Magnetic Resonance, Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: To understand the effects of organic ligands on the reaction equilibrium, interactions between a series of diperoxovanadate complexes [OV(O₂)₂L]⁻ (L=D₂O or HOD, the corresponding peroxovanadate species (bpV)) and [OV(O₂)₂LL']ⁿ⁻ {*n*=1–2; LL'=3-hydroxyl-picolinate (3-OH-pic), 2-(2'-pyridine)-imidazole (py-im), 1,10-phenanthroline (phen), the corresponding peroxovanadate species bpV(3-OH-pic), bpV(py-im), and bpV(phen)} and 1-ethyl-1*H*-imidazole (*N*-Et-im) in solution were explored using multinuclear (¹H, ¹³C, and ⁵¹V) magnetic resonance, COSY (correlated spectroscopy), HSQC (heteronuclear single quantum coherence) and variable temperature nuclear magnetic resonance (NMR) using 0.15 mol·L⁻¹ NaCl ionic medium to mimic physiological conditions. Experimental results indicated that the reactivity

Received: February 10, 2009; Revised: April 27, 2009; Published on Web: July 8, 2009.

*Corresponding author. Email: yipinggui@sohu.com; Tel: +86-733-8290187; Fax: +86-732-8290509.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20772027, 20803020), China Postdoctoral Science Foundation (20070410805), Science Research Foundation of Ministry of Health & United Fujian Provincial Health and Education Project for Tackling the Key Research (WKJ2008-2-036), and Key Project of Health and Science and Technology of Xiamen, China (3502Z20051027).

国家自然科学基金(20772027, 20803020), 中国博士后科学基金(20070410805), 卫生部科学研究基金-福建省卫生教育联合攻关计划(WKJ2008-2-036)和厦门市重大疾病攻关研究基金(3502Z20051027)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

of these four complexes with 1-ethyl-1*H*-imidazole decreased as follows: bpV > bpV(3-OH-pic) > bpV(py-im) > bpV(phen). The coordinating ability, the steric effect, and the molecular weight of these organic ligands affected the reaction equilibrium. A new six-coordinated peroxovanadate species $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{N-Et-im})]^-$ was formed because of competitive coordination.

Key Words : NMR; Diperoxovanadate; 1-Ethyl-1*H*-imidazole; Interactions

钒化合物特别是钒酸盐和过氧钒配合物具有重要的生理功能^[1,2], 对体内各种代谢功能均有重要作用, 目前人们已认识到钒是人体组织细胞生长存活所必需的微量元素之一^[3,4]. 在过去的 30 年里, 有关钒的生物活性及应用的探索一直是钒化学研究的热点和重点. 不少实验室报道了结构新颖、稳定性好的过氧钒化合物, 并发现它们可作为酪氨酸磷酸酶抑制剂, 具有很强的类胰岛素活性, 很可能发展成为一类新型口服降血糖药物. 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^[6,7]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; Ballistreri 等^[8]的研究表明过氧钒中心金属上的配体与其生理活性密切相关; 而周兴旺等^[9]发现中心金属上配体的不同, 影响了过氧钒配合物对酪氨酸磷酸酶的抑制活性. 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的研究成为揭示其生物活性的重要基础.

Pettersson^[10]和 Tracey^[11,12]等采用 NMR 等谱学方法系统研究了氧钒物种和有机小分子或小肽的相互作用, 获得体系的物种组成、分布和相互作用的平衡常数等信息. Chen 等^[13-20]也进行了过氧钒配合物与有机配体的相互作用和配位方式的研究, 详细表征了过氧物种在溶液中的结构, 发现不同含钒物种与组氨酸相互作用的难易程度与其抑制蛋白酪氨酸磷酸酶活性具有平行相关性, 因此, 研究过氧钒配合物与组氨酸类化合物的相互作用对研究它们相对活性具有重要意义. 作为该方面工作的深入和扩展, 本文拟在模拟生理条件下研究 4 种典型过氧物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^-$ {L = D₂O 或 HOD} 或 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{LL}']^{n-}$ {n = 1-2, LL' = 3-羟基-皮考啉酸根, 2-(2'-吡啶)-咪唑和 1,10-邻菲啰啉} 与 *N*-乙基咪唑的相互作用, 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, 侧重应用多维 (COSY 和 HSQC) NMR 谱进行一维谱峰 (¹H 和 ¹³C) 的准确归属, 以揭示物种配位方式、新产生物种溶液结构和相互作用的规律.

1 实验部分

主要仪器为 Bruker AVII 500 MHz 超导核磁共振仪, NMR 测试的温度为 20 °C, 溶剂为 NaCl(0.15 mol·L⁻¹)重水溶液.

实验所用的试剂, 如 2-吡啶甲醛、乙二醛、氨水、NaHCO₃、NH₄VO₃、*N*-乙基咪唑 (*N*-Et-im)、1,10-邻菲啰啉和 H₂O₂ 等均为上海国药集团化学试剂有限公司产品, 3-羟基-皮考啉酸为百灵威公司产品, 2-(2'-吡啶)-咪唑按文献方法^[15]合成, 所有试剂未经进一步纯化. 下文提及的双过氧钒配合物 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^-$ 和 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{LL}']^{n-}$ 结构式见图 1 {n = 1-2, LL' = 3-羟基-皮考啉酸根 (3-OH-pic)、2-(2'-吡啶)-咪唑 (py-im) 和 1,10-邻菲啰啉 (phen), 与它们配位的含钒物种分别为 bpV(3-OH-pic)、bpV(py-im) 和 bpV(phen)}; 其中 bpV 由 NH₄VO₃ 和 H₂O₂ 按 1:5 摩尔比混合后得到, bpV(py-im) 和 bpV(phen) 相互作用体系通过 bpV 和配体混合后得到, bpV(3-OH-pic) 则是先把 3-OH-pic 和 NaHCO₃ (摩尔比 1:1) 中和后再与 bpV 混合后得到.

2 结果与讨论

2.1 过氧钒配合物与 *N*-Et-im 相互作用体系的

⁵¹V NMR 研究

图 2 曲线 (a) 为相互作用体系 NH₄VO₃/H₂O₂ (摩尔比 1:5, 钒的总浓度为 0.20 mol·L⁻¹, 其它的体系与此相同的) 的 ⁵¹V NMR 谱, δ 在 -692 附近产生一个较大的

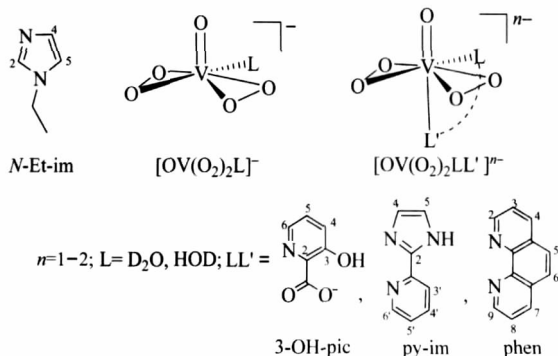


图 1 *N*-乙基咪唑和 4 种过氧钒物种的结构
Fig.1 Structures of 1-ethyl-1*H*-imidazole and four peroxovanadate species

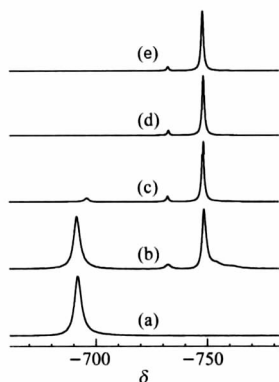


图2 bpV与不同摩尔比 *N*-Et-im 相互作用的 ^{51}V NMR 谱
Fig.2 ^{51}V NMR spectra of interaction systems of bpV and *N*-Et-im with different molar ratios

(a)–(e) corresponding to the molar ratio of $c_{N\text{-Et-im}}/c_{\text{V}}=0, 0.5, 1.0, 1.5,$ and $2.0,$ respectively. The bpV means $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^-$ ($\text{L}=\text{D}_2\text{O}$ or HOD). The total concentration of vanadate species is $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

谱峰, 归属于过氧钒物种 $\text{bpV}\{[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^-, \text{L}$ 为 D_2O 或 HOD ^[13–16], 随着 *N*-Et-im 的不断加入, bpV 所对应谱峰的相对面积不断削弱且逐渐向高场移动, 这与体系的 pH 值增大有关^[10], 见图 2 曲线(c), 相应地在 $\delta=-748$ 附近出现新的谱峰且不断增强(归属为新产生的双过氧物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{N-Et-im})]^-$, 缩写为 $\text{bpV}(\text{N-Et-im})$), 见图2. 同时在 $\delta=-732$ 附近出现一个较小的谱峰, 归属于三过氧物种 $[\text{V}(\text{O}_2)_3]^-$ ^[14]. 当 *N*-Et-im 与总钒的摩尔比达到 1.0 时, 物种 bpV 与 $[\text{V}(\text{O}_2)_3]^-$ 在体系中的摩尔分数约为 13%; 而当加入的 *N*-Et-im 量继续增大时, bpV 可被取代完全, 而 $[\text{V}(\text{O}_2)_3]^-$ 却基本不变.

同理, $\text{bpV}(3\text{-OH-pic})$ 、 $\text{bpV}(\text{py-im})$ 和 $\text{bpV}(\text{phen})$ 可通过 bpV 与相应配体混合后生成, 其 ^{51}V 化学位移 δ 分别为 -742 、 -784 和 -742 , 见图 3(A). 当等摩尔比的 *N*-Et-im 分别加入其中时, 也相应地在 -748 附近出现新的谱峰, 见图 3(B). 对于 $\text{bpV}(3\text{-OH-pic})$ 、 $\text{bpV}(\text{py-im})$ 和 *N*-Et-im 相互作用体系, ^{51}V NMR 谱变化明显; 而对于 $\text{bpV}(\text{phen})$ 和 *N*-Et-im 相互作用体系, 新生成的过氧物种很少, δ 在 -748 附近只出现一个强度很弱的小峰. 比较不同过氧物种与等摩尔量的 *N*-Et-im 相互作用前后的 ^{51}V NMR 谱图可知, 4 种过氧钒配合物与 *N*-Et-im 反应性从强到弱的顺序为 $\text{bpV} > \text{bpV}(3\text{-OH-pic}) > \text{bpV}(\text{py-im}) > \text{bpV}(\text{phen})$.

为探讨温度对生成过氧物种的影响, 变温 ^{51}V NMR 技术也应用于此相互作用体系的研究. 图4为 $\text{bpV}(3\text{-OH-pic})$ 和 *N*-Et-im 以 1:1 摩尔比以及 $\text{bpV}(\text{phen})$ 和 *N*-Et-im 以 1:7 摩尔比(此时 $\text{bpV}(\text{phen})$ 在

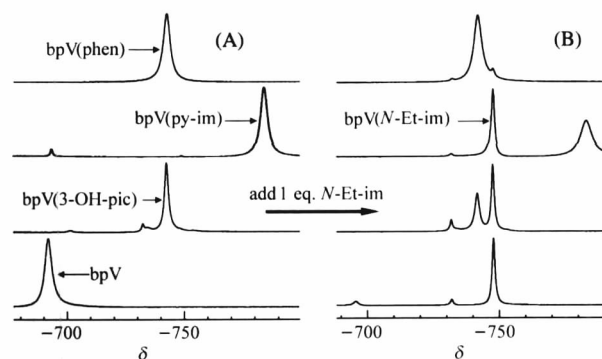


图3 过氧钒配合物与 *N*-Et-im 相互作用前后的 ^{51}V NMR 谱

Fig.3 ^{51}V NMR spectra of the interaction systems between diperoxovanadate complexes and *N*-Et-im

(A) the ^{51}V NMR spectra of bpV, $\text{bpV}(3\text{-OH-pic})$, $\text{bpV}(\text{py-im})$, and $\text{bpV}(\text{phen})$; (B) the ^{51}V NMR spectra of the interaction systems between bpV, $\text{bpV}(3\text{-OH-pic})$, $\text{bpV}(\text{py-im})$, or $\text{bpV}(\text{phen})$ and *N*-Et-im with a 1:1 molar ratio in solution. The total concentration of vanadate species is $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

体系中的摩尔分数约为 56%) 混合后在 $20\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$ 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, 因为含不同配体的金属中心钒, 其电子云密度不尽相同, 所以温度上升对化学位移的影响也不同; 每升高 $10\text{ }^\circ\text{C}$, 物种 $\text{bpV}(3\text{-OH-pic})$ 化学位移约移动 4.0 , $\text{bpV}(\text{phen})$ 约移动 3.7 , 而 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{N-Et-im})]^-$ 的化学位移约移动 4.0 . 因此在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 相互作用体系中底物与新生成物种的谱峰可较完全地分开; (2) 随着温度的上升, 底物 bpV -

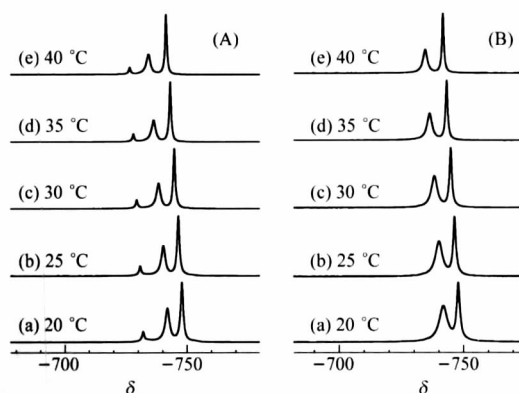


图4 $\text{bpV}(3\text{-OH-pic})$ (A) 和 $\text{bpV}(\text{phen})$ (B) 与 *N*-Et-im 相互作用体系在不同温度下的 ^{51}V NMR 谱

Fig.4 ^{51}V NMR spectra of the interaction systems between $\text{bpV}(3\text{-OH-pic})$ (A), $\text{bpV}(\text{phen})$ (B) and *N*-Et-im at different temperatures

The total concentration of vanadate species is $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $n(\text{bpV}(3\text{-OH-pic})):n(\text{N-Et-im})=1:1$; $n(\text{bpV}(\text{phen})):n(\text{N-Et-im})=1:7$

(3-OH-pic)和 bpV(phen)相对量逐渐减少,而新生成的[OV(O₂)₂(N-Et-im)]⁻量逐渐增多,这可能是随着温度上升,N-Et-im与底物的有效碰撞增加,促使N-Et-

im取代中心金属的原有配体,进而逐渐转化为物种[OV(O₂)₂(N-Et-im)]⁻,bpV(phen)和bpV(3-OH-pic)在体系中占有的摩尔分数由20℃时的56%和44%分

表1 过氧钒和N-Et-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 diperoxovanadate and N-Et-im

| System | Species | Chemical shift (δ) ^d | |
|------------------------------------|---|--|--|
| | | ¹ H | ¹³ C |
| bpV+N-Et-im ^a | [OV(O ₂) ₂ (N-Et-im)] ⁻ | 1.26–1.34(t, J=7.3 Hz, 3H, CH ₃), 3.95–4.05 (q, J=7.3 Hz, 2H, CH ₂), 7.18–7.22 (m, 1H, 5-H), 7.22–7.28(m, 1H, 4-H), 8.05–8.09(m, 1H, 2-H) | 137.8, 127.2, 120.7, 43.1, 15.1 |
| | N-Et-im | 1.19–1.26(t, J=7.3 Hz, 3H, CH ₃), 3.80–3.94 (q, J=7.3 Hz, 2H, CH ₂), 6.84–6.90(m, 1H, 5-H), 6.99–7.05(m, 1H, 4-H), 7.56–7.64(m, 1H, 2-H) | 136.9, 126.4, 119.9, 42.2, 15.3 |
| bpV(3-OH-pic)+N-Et-im ^b | [OV(O ₂) ₂ (3-OH-pic)] ²⁻ | 7.33–7.47(m, 2H, 4-H, 5-H), 8.55–8.62 (m, 1H, 6-H) | 171.1, 157.5, 144.2, 134.0, 129.4, 129.1 |
| | 3-OH-pic | 7.02–7.13(m, 2H, 4-H, 5-H), 7.77–7.84 (m, 1H, 6-H) | 173.1, 156.7, 139.9, 134.8, 128.2, 125.5 |
| | [OV(O ₂) ₂ (N-Et-im)] ⁻ | 1.14–1.20(t, J=7.3 Hz, 3H, CH ₃), 3.83–3.92 (q, J=7.3 Hz, 2H, CH ₂), 7.07–7.10(m, 1H, 5-H), 7.13–7.17(m, 1H, 4-H), 7.94–8.00(m, 1H, 2-H) | 137.6, 127.0, 120.5, 43.0, 15.0 |
| | N-Et-im | 1.06–1.13(t, J=7.3 Hz, 3H, CH ₃), 3.71–3.79 (q, J=7.3 Hz, 2H, CH ₂), 6.72–6.79(m, 1H, 5-H), 6.87–6.93(m, 1H, 4-H), 7.48–7.55(m, 1H, 2-H) | 136.7, 126.2, 119.7, 42.1, 15.2 |
| bpV(py-im)+N-Et-im ^b | [OV(O ₂) ₂ (py-im)] ⁻ | 6.92–6.96(m, 1H, 5'-H), 7.09–7.11(m, 1H, 5-H), 7.28–7.32(d, J=7.8 Hz, 1H, 3'-H), 7.40–7.46 (m, 1H, 4-H), 7.46–7.50(m, 1H, 4'-H), 7.70–7.80(m, 1H, 6'-H) | 146.3, 144.8, 142.5, 138.4, 130.2, 124.3, 120.4, 118.4 |
| | py-im | 6.90–6.92(m, 2H, 4-H, 5-H), 7.04–7.07 (m, 1H, 5'-H), 7.50–7.58(m, 2H, 3'-H, 4'-H), 8.15–8.20 (d, J=4.7 Hz, 1H, 6'-H) | 148.8, 146.8, 145.3, 138.1, 123.8, 123.7, 120.2 |
| | [OV(O ₂) ₂ (N-Et-im)] ⁻ | 1.14–1.20(t, J=7.3 Hz, 3H, CH ₃), 3.83–3.90 (q, J=7.3 Hz, 2H, CH ₂), 7.06–7.09(m, 1H, 5-H), 7.12–7.16(m, 1H, 4-H), 7.94–7.99(m, 1H, 2-H) | 137.6, 127.0, 120.6, 43.0, 15.0 |
| | N-Et-im | 1.06–1.13(t, J=7.3 Hz, 3H, CH ₃), 3.71–3.79 (q, J=7.3 Hz, 2H, CH ₂), 6.73–6.79 (m, 1H, 5-H), 6.88–6.90(m, 1H, 4-H), 7.50–7.53(m, 1H, 2-H) | 136.7, 126.2, 119.8, 42.1, 15.2 |
| bpV(phen)+N-Et-im ^c | [OV(O ₂) ₂ (phen)] ⁻ | 7.13–7.17(d, J=8.6 Hz, 1H, 5-H), 7.17–7.20 (m, 1H, 8-H), 7.22–7.26(d, J=8.6 Hz, 1H, 6-H), 7.45–7.50 (m, 1H, 3-H), 7.62–7.68(d, J=7.4 Hz, 1H, 7-H), 7.95–8.00(d, J=7.8 Hz, 1H, 4-H), 8.54–8.60(m, 1H, 9-H), 9.42–9.50(m, 1H, 2-H) | 153.8, 149.2, 143.5, 140.3, 139.8, 136.6, 129.0, 128.0, 126.6, 125.5, 124.5, 123.2 |
| | phen | 6.95–6.98(m, 2H, 5-H, 6-H), 7.30–7.35 (m, 2H, 3-H, 8-H), 7.90–7.95(d, J=7.8 Hz, 2H, 4-H, 7-H), 8.17–8.22(m, 2H, 2-H, 9-H) | 145.9, 143.6, 136.9, 128.0, 125.9, 124.4 |
| | [OV(O ₂) ₂ (N-Et-im)] ⁻ | 1.00–1.07(t, J=7.3 Hz, 3H, CH ₃), 3.69–3.76 (q, J=7.3 Hz, 2H, CH ₂), 6.90–6.95(m, 1H, 5-H), 7.08–7.11(m, 1H, 4-H), 7.87–7.90(m, 1H, 2-H) | 137.5, 127.0, 120.4, 42.8, 14.9 |
| | N-Et-im | 0.94–1.00(t, J=7.3 Hz, 3H, CH ₃), 3.54–3.64 (q, J=7.3 Hz, 2H, CH ₂), 6.60–6.65(m, 1H, 5-H), 6.70–6.77(m, 1H, 4-H), 7.27–7.31(m, 1H, 2-H) | 136.8, 127.0, 119.4, 41.6, 15.3 |

^an(bpV):n(N-Et-im)=1:2; ^bn(bpV(3-OH-pic) or n(bpV(py-im))):n(N-Et-im)=1:1; ^cn(bpV(phen))):n(N-Et-im)=1:7; ^ds: singlet, d: doublet, t: triplet, q: quartet, m: multiplet

别下降为 40 °C 时的 45% 和 38%; 可见 bpV(phen) 的变化程度要小于 bpV(3-OH-pic)(加入的 *N*-Et-im 与总钒的摩尔比为 7, 而 3-OH-pic 的才为 1), 这与二者与 *N*-Et-im 的反应性相一致, 即 bpV(3-OH-pic) > bpV(phen).

2.2 过氧钒与 *N*-Et-im 相互作用体系的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 研究

表 1 列出了 4 种双过氧钒配合物和 *N*-Et-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 *N*-Et-im(无论配位与否), 其 ^1H NMR 化学位移有一定差别, 而 ^{13}C NMR 化学位移相差甚小. 这可能因为 H 原子处在分子最外围, 受周围的化学环境影响较大; 而 C 原子处在分子的骨架上, 受周围的化学环境影响较小. 对于相互作用体系 bpV 和 *N*-Et-im, 由于 bpV 没有 ^{13}C 信号和独立的 ^1H 信号(配位水的谱峰与溶剂峰重合), 所以只出现两组 ^1H NMR 或 ^{13}C NMR 谱峰(对应于配位或游离的 *N*-Et-im). 对于其它体系, 在 ^1H NMR 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*-Et-im, 另外两组对应于游离或配位的 3-OH-pic、py-im 或 phen. 需要指出的是, 溶液中双过氧钒物种 bpV(3-OH-pic)、bpV(py-im) 和 bpV(phen) 金属中心的配位数均为 7^[18,15,19,21], 这和它们的晶体结构相一致. 对于 bpV(py-im) 或 bpV(phen) 与 *N*-Et-im 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 bpV(py-im) 与 *N*-Et-im 相互作用体系(二者摩尔比为 1:1) 芳环部分的 COSY 和 HSQC 谱图(烷基部分很容易归属). 图 5(A) 中 a 为配位的 py-im 交叉峰, 由于 py-im 与金属中心配位时, 两个 im-H 由原先的化学等价变为化学不等价^[15], 故较游离的 py-im 多出现一个交叉峰; c 和 d 分别是配位和游离的 *N*-Et-im 环上 ^1H 的交叉峰, 因此根据 COSY 谱, 可归属出体系中各 ^1H NMR 谱峰的归属. 根据图 5(A) 中归属的 ^1H 谱峰, 可从 HSQC 谱中(图 5(B)) 找出与之对应 ^{13}C 谱峰(a、b、c 和 d 所代表的意义与 COSY 谱相同). 至于余下无法归属的季碳, 可由 HMBC(异核多键相关谱) 谱图加以确定, 这样联合使用多种谱学方法, 可方便地归属出相互作用体系各物种的 ^1H 和 ^{13}C 谱峰.

2.3 过氧钒配合物与 *N*-Et-im 相互作用的可能模式

结合先前的研究^[13-19] 和体系的 NMR 谱, 体系可能的相互作用模式如图 6 所示. 先前的研究表明, bpV 在溶液中其配位数为 6^[13], 而配位不饱和(最多

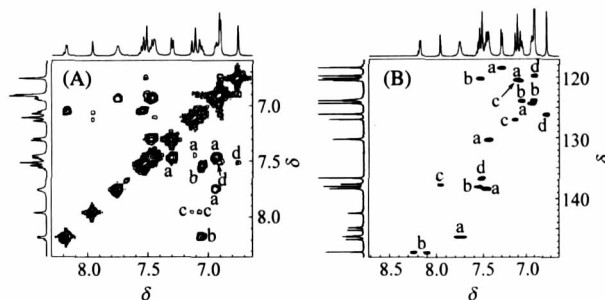


图 5 bpV(py-im) 与 *N*-Et-im (摩尔比为 1:1) 相互作用体系芳环部分的 COSY (A) 和 HSQC (B) 谱

Fig.5 COSY (A) and HSQC (B) spectra of aromatic ring of the interaction system of bpV(py-im) and *N*-Et-im with 1:1 molar ratio

The total concentration of vanadate species is $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; a) coordinated py-im; b) free py-im; c) coordinated *N*-Et-im; d) free *N*-Et-im

可以 7 配位) 的双过氧物种与活性密切相关^[22], 这可能是 bpV 反应性高的原因之一. 对于 3-OH-pic 和 py-im, 由于前者的配位原子为吡啶上的 N 和酸根上的 O, 根据 Pettersson 等^[10] 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 3-OH-pic 的配位能力大于 $\text{D}_2\text{O}/\text{HOD}$ 而小于 py-im(存在两个可配位的芳香杂环). 另一方面, 由于 bpV(3-OH-pic) 和 bpV(py-im) 中与端氧对位的基团分别是酸根^[21] 和吡啶基^[15], 由于酸根体积比吡啶基小, 这也有利于 *N*-Et-im 进攻.

对于 py-im 和 phen, 虽然它们都是含双氮的螯合配体, 但 phen 存在比 py-im 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(py-im 和 3-OH-pic 类似), 所以 phen 配位能力比 py-im 强. 同时, phen 刚性结构引起的空间位阻作用也成为影响 *N*-Et-im 与金属中心配位的另一因素.

由图 6 可知, 当离去的分子质量逐渐增大时, 根据碰撞理论, *N*-Et-im 进攻金属中心所需要的能量

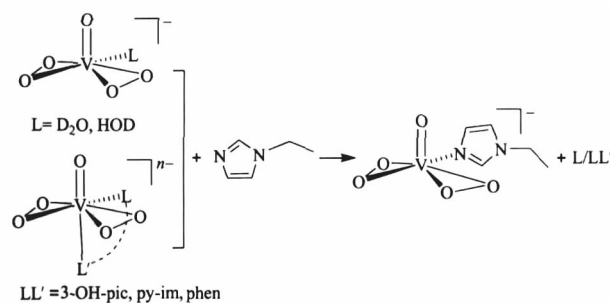


图 6 过氧钒配合物与 *N*-Et-im 相互作用的可能模式
Fig.6 One possible interaction mode between diperoxovanadate and *N*-Et-im

也需逐渐增大才能顺利取代过氧钒中的原先配体。所以,就配位能力、空间位阻和接受反馈过来的电子能力和 *N*-Et-im 进攻金属中心所需要的能量而言,都有 $D_2O/HOD < 3-OH-pic < py-im < phen$ 的顺序。这与 4 种双过氧钒配合物与 *N*-Et-im 相互作用强弱顺序是一致的。

3 结 论

在模拟生理条件下利用多核、多维 NMR 以及变温 NMR 技术等谱学方法研究物种 $[OV(O_2)_2L]^-$ 或 $[OV(O_2)_2LL']^{n-}$ 与 *N*-Et-im 的相互作用,实验结果表明, *N*-Et-im 与 4 种双过氧钒配合物的反应性从强到弱的顺序为 $bpV > bpV(3-OH-pic) > bpV(py-im) > bpV(phen)$ 。研究表明,中心金属上配体的大小、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 $[OV(O_2)_2(N-Et-im)]^-$ 生成。利用上述谱学方法有助于揭示此类相互作用体系反应过程和配位方式。

References

- Cantley Jr., L. C.; Resh, M. D.; Guidotti, G. *Nature*, **1978**, **272**: 552
- Dubyak, G. R.; Kleinzeller A. *J. Biol. Chem.*, **1980**, **255**: 5306
- Thompson, K. H.; Orvig, C. *Science*, **2003**, **300**: 936
- Crans, D. C.; Smee, J. J.; Gaidamauskas, E.; Yang, L. Q. *Chem. Rev.*, **2004**, **104**: 849
- Thompson, K. H.; Orvig, C. *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, **219**: 1033
- Hwang, J. H.; Larson, R. K.; Abu-Omar, M. M. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**: 7967
- Sam, M.; Hwang, J. H.; Chanfreau, G.; Abu-Omar, M. M. *Inorg. Chem.*, **2004**, **43**: 8447
- Ballistreri, F. P.; Barbuizi, E. G. M.; Tomaselli, G. A.; Toscano, R. *M. J. Inorg. Biochem.*, **2000**, **80**: 173
- Zhou, X. W.; Chen, Z.; Chen, Q. X.; Ye, J. L.; Huang, P. Q.; Wu, Q. Y. *Acta Biochim. Biophys. Sin.*, **2000**, **32**: 133 [周兴旺, 陈忠, 陈清西, 叶剑良, 黄培强, 吴钦义. 生物化学与生物物理学报, **2000**, **32**: 133]
- Pettersson, L.; Andersson, I.; Gorzsas, A. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, **237**: 77
- Tracey, A. S.; Jaswal, J. S. *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**: 4235
- Jaswal, J. S.; Tracey, A. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**: 5600
- Cai, S. H.; Yu, X. Y.; Chen, Z. *Spectrochim. Acta A*, **2006**, **65**: 616
- Yu, X. Y.; Cai, S. H.; Xu, X.; Chen, Z. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**: 6755
- Yu, X. Y.; Cai, S. H.; Chen, Z. *J. Inorg. Biochem.*, **2005**, **99**: 1945
- Yu, X. Y.; Zhang, J.; Zeng, B. R.; Yi, P. G.; Cai, S. H.; Chen, Z. *Spectrochim. Acta A*, **2008**, **71**: 644
- Yu, X. Y.; Li, G. B.; Zheng, B. S.; Huang, H. W.; Yi, P. G.; Zeng, Y. L.; Chen, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**: 1765 [于贤勇, 李国斌, 郑柏树, 黄昊文, 易平贵, 曾云龙, 陈忠. 物理化学学报, **2007**, **23**: 1765]
- Li, G. B.; Yu, X. Y.; Zheng, B. S.; Yi, P. G.; Tang, Z. Q.; Chen, Z. *Acta Chim. Sin.*, **2007**, **65**: 2357 [李国斌, 于贤勇, 郑柏树, 易平贵, 唐臻强, 陈忠. 化学学报, **2007**, **65**: 2357]
- Yu, X. Y.; Zhang, J.; Yi, P. G.; Peng, H. L.; Zheng, B. S.; Huang, H. W.; Chen, Z. *Acta Chim. Sin.*, **2008**, **66**: 2476 [于贤勇, 张峻, 易平贵, 彭洪亮, 郑柏树, 黄昊文, 陈忠. 化学学报, **2008**, **66**: 2476]
- Yu, X. Y.; Xu, X.; Chen, Z. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2008**, **269**: 138
- Shaver, A.; Ng, J. B.; Hall, D. A.; Lum, B. S.; Posner, B. I. *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**: 3109
- Conte, V.; Furia, F. D.; Moro, S. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, **272**: 62