

Keggin 结构过渡金属杂多阴离子中配位水与奎宁的取代反应

周百斌^{*1,2} 韦永德¹ 马慧媛² 王晓光² 周宏立²

(¹ 哈尔滨工业大学应化系, 哈尔滨 150001)

(² 哈尔滨师范大学化学系, 哈尔滨 150080)

关键词: 杂多阴离子 旋光活性 奎宁 过渡元素

分类号: O632.31

Pope M. T. 等^[1]对过渡金属取代型杂多阴离子的晶体结构研究表明, 过渡金属大多占据八面体的中心, 在八面体的角顶常有配位水分子, 在相转移试剂的作用下, 这些配位水分子, 可以转移到非极性溶剂中, 形成高活性的不饱和配体, 它可活化 O₂、SO₂、NO 等无机小分子; 也可与丙酮、吡啶等 Lewis 碱, 以及 [Fe(CN)₆]³⁻、[Fe(CN)₆]⁴⁻、SO₃²⁻、S²⁻、SCN⁻ 等阴离子配位, 迅速恢复饱和^[2-4]。我们的研究表明, 在不饱和配体中加入具有旋光活性的乳酸、仲丁醇时, 亦有类似的反应^[5]。但在配位不饱和点上, 引入具有旋光活性的奎宁, 生成具有旋光活性的 Keggin 结构杂多配合物, 未见报道。而奎宁是一种治疗和预防各种疟疾, 抑制心肌和解热镇痛作用的天然手性药物^[6], 杂多配合物也具有抗病毒活性^[7], 二者配位生成的新配合物, 可能具有独具特色的药物活性, 因此, 本文报道了通式为 [XM₁₁O₃₉M'(H₂O)]⁶⁻ (X = Si, Ge, P; M = Mo 或 W, M' = Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺) 的 18 种过渡金属杂多配合物与奎宁的取代反应, 利用 UV、ESR 光谱进行了表征, 还测定了新配合物的旋光度, 初步推断了取代反应的机理。

1 实验部分

1.1 杂多配合物的合成

按文献^[8,9]合成 [XM₁₁O₃₉M'(H₂O)]⁶⁻, (X = Si, Ge, P; M = Mo 或 W, M' = Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺) 杂多配合物, 经元素分析确定组成; IR、UV 光谱确定结构, 所

有样品的热重和差热分析实验表明, 它们都含有与化学式相符的结构水。

1.2 相转移方法

将过渡金属杂多配合物制成浓度约为 10⁻² mol·L⁻¹ 的水溶液, 加入等体积浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的四庚基溴化铵 (THA) 苯溶液, 充分搅拌, 使配合物全部萃取进入有机相中, 分出有机相, 将分出的有机相蒸干溶剂, 再用新鲜干燥的苯溶解, 通入高纯氮气 3~4h, 然后加入一定量的奎宁, 即可生成具有旋光活性的杂多配合物。

1.3 主要仪器和试剂

美国 PE 公司产 1730- 付里叶变换红外光谱仪, KBr(sp 级) 制片、PE-24S 型旋光仪和 TG-7 型热重分析仪, DTA-1700 差热分析仪; 日本岛津产 UV-265 型紫可见分光仪; 日本产 JES-FEX-IG 型 ESR 光谱仪; 所用试剂均为分析纯。

2 结果与讨论

2.1 在有机溶剂苯中的配体取代反应

实验表明, 把分出的有机相蒸干溶剂, 溶于苯, 通 N₂ 3~4h 后, 即可除去杂多阴离子的配位水, 得到含有不饱和配位点的杂多阴离子, 在配位水脱去的同时, 溶液的颜色发生明显变化。当向脱去配位水的杂多阴离子中, 加入奎宁, 溶液的颜色又基本恢复, 表明奎宁参与了配位作用, 占据了分子结构中组成水的位置。表 1 列出了部分配合物的 UV 光谱和

收稿日期: 2001-11-12。收修改稿日期: 2002-02-05。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29671009)。

* 通讯联系人。E-mail: zgzb@0451.com

第一作者: 周百斌, 男, 37 岁, 博士生, 教授; 研究方向: 多酸化学。

表 1 配合物的 UV 光谱和颜色
Table 1 UV Spectra (nm) and Colour Changes of the Complexes

heteropoly anions*	containing water	losing water	adding quinine
GeW ₁₁ O ₃₉ Co(L) (0.02)	545.0 518.0 490.0 (purple-red)	586.8 540.6 (green)	890.6 546.0 504.0 (purple-red)
GeW ₁₁ O ₃₉ Ni(L) (0.04)	883.0 793.0 (sh) 702.0 (yellow-green)	884.6 799.0 (sh) 726.4 (yellow)	806.0 (sh) 706.0 (pale-yellow)
GeW ₁₁ O ₃₉ Cu(L) (0.02)	884.4 732.8 (pale-blue)	691.8 (colourless)	740.4 (colourless)
GeMo ₁₁ O ₃₉ Co(L) (0.01)	600.0 (sh) (black-red)	579.4 (black-green)	573.0 (purple-red)
GeMo ₁₁ O ₃₉ Cu(L) (0.02)	798.8 (pale-green)	781.6 (green)	890.2 790.6 (green)
SiW ₁₁ O ₃₉ Co(L) (0.01)	539.0 518.6 492.8 (pink)	746.4 588.8 547.2 (green)	543.6 524.4 499.4 (purple-red)
SiW ₁₁ O ₃₉ Ni(L) (0.04)	891.6 780.0 (sh) 700.0 (yellow-green)	785.0 (sh) 729.4 492.0 (yellow)	795.0 (sh) 703.8 (yellow-green)
SiW ₁₁ O ₃₉ Cu(L) (0.02)	713.6 (pale-blue)	711.2 (blue-green)	897.8 711.6 (pale-blue)
SiMo ₁₁ O ₃₉ Co(L) (0.01)	595.0 (sh) (black-red)	603.8 (green)	573.0 (red)
SiMo ₁₁ O ₃₉ Ni(L) (0.04)	897.2 748.0 (yellow)	755.4 (orange-red)	699.8 (yellow)
PW ₁₁ O ₃₉ Co(L) (0.01)	529.2 543.8 608.8 (black-red)	529.4 545.6 611.0 (blue)	496.6 521.0 575 (sh) (purple-red)
PW ₁₁ O ₃₉ Cu(L) (0.02)	706.4 (green)	703.8 (blue-green)	704.8 (green)
PMo ₁₁ O ₃₉ Ni(L) (0.04)	699.4 778.2 (sh) (yellow-green)	726.6 (yellow)	705.4 792.6 (sh) (pale-yellow)

*The concentrations of complexes in bracket are molar concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), (the following is the same)

颜色变化情况。

2.2 电子光谱

从图 1 和表 1 可以看出, 过渡元素杂多配合物随着配位水的脱去, 含钨配合物电子光谱发生蓝移; 而含钼配合物则有红移的趋势。加入奎宁后, 电子光谱基本恢复原状, 但又与含水配合物的电子光谱不尽相同, 这是由于旋光配体奎宁分子与配位水分子的配体场强各异, 电子跃迁难易不同所致, 表明奎宁与杂多配体形成了化学键。

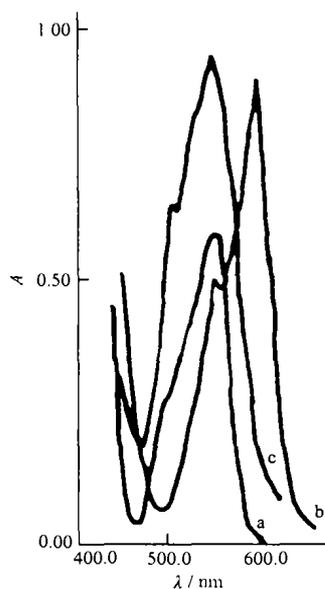


图 1 配合物的可见光谱

Fig. 1 Visible spectra of the complexes

a: $\text{K}_6\text{GeCo}(\text{OH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}$

b: $\text{K}_6\text{GeCoW}_{11}\text{O}_{39}$

c: $\text{K}_6\text{GeCo}(\text{L})\text{W}_{11}\text{O}_{39}$

2.3 ESR 测试谱

室温下, 失水的杂多阴离子与脱水前饱和型和杂多阴离子 g 值基本相似 (2.103, 2.106), 但含旋光配体的杂多阴离子却出现 ESR 超精细结构谱线, 如图 2。从图上可以看出, $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}(\text{L})]^{6-}$ 的 g 值分别为 $g_1 = 2.208$, $g_2 = 2.303$, $g_3 = 2.407$, $g_4 = 2.514$ 。从 ESR 谱上, 得到过渡元素离子几何结构并非八面体结构, 而发生了明显的畸变。由此, 也证实了杂多阴离子的不饱和点与奎宁的配位作用。

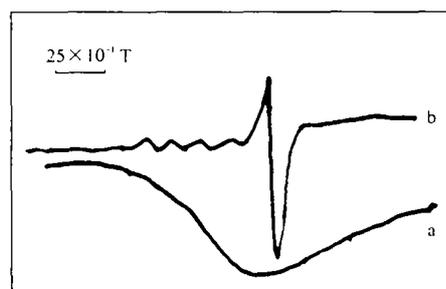


图 2 配合物的 ESR 谱

Fig. 2 ESR spectra of the complexes

a: $\text{K}_6\text{SiCu}(\text{OH}_2)\text{W}_{11}\text{O}_{39}$

b: $\text{K}_6\text{SiCu}(\text{L})\text{W}_{11}\text{O}_{39}$

2.4 旋光性

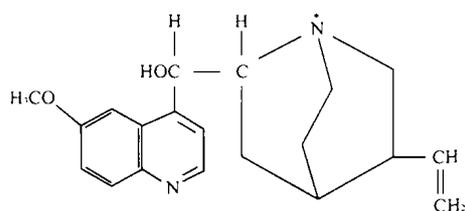
含过渡元素奎宁杂多配合物的旋光度列于表 2。从表 2 可以看出, 只有 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 的奎宁杂多配合物有旋光性, 而 Co^{2+} 的奎宁杂多配合物却没有旋光性, 是由于 Co^{2+} 的奎宁杂多配合物的颜色较深, 透光率太少之故。研究还发现, Cu^{2+} 的奎宁杂多配合物的旋光度为左旋, 而 Ni^{2+} 的奎宁杂多配合物的旋光度为右旋, 这可能是由于含 Cu^{2+} 杂多阴离子与奎

表 2 配合物的旋光度

Table 2 Optical Property of Complex(°)

heteropoly anions	optical property	heteropoly anions	optical property
GeW ₁₁ O ₃₉ Ni(L)(0.04)	+ 4.35	GeW ₁₁ O ₃₉ Cu(L)(0.02)	- 0.95
GeMo ₁₁ O ₃₉ Ni(L)(0.04)	+ 2.55	GeMo ₁₁ O ₃₉ Cu(L)(0.02)	- 1.25
SiW ₁₁ O ₃₉ Ni(L)(0.04)	+ 3.40	SiW ₁₁ O ₃₉ Cu(L)(0.02)	- 0.85
SiMo ₁₁ O ₃₉ Ni(L)(0.04)	+ 2.25	SiMo ₁₁ O ₃₉ Cu(L)(0.02)	- 0.85
PW ₁₁ O ₃₉ Ni(L)(0.04)	+ 0.45	PW ₁₁ O ₃₉ Cu(L)(0.02)	- 0.90
PMo ₁₁ O ₃₉ Ni(L)(0.04)	+ 0.65	PMo ₁₁ O ₃₉ Cu(L)(0.02)	- 0.75
quinine(0.04)	- 1.6	quinine(0.02)	- 0.35

宁的亲核取代反应, 是 Cu²⁺ 离子与奎宁分子中 N* 原子 (见奎宁分子) 孤电子对成键, Cu²⁺ 的配合物易形成平面正方形, 因而与奎宁 N* 原子的配位距离较远, 构型不发生偏转^[10], 与 ESR 测试谱结果一致, 因而旋光性没有改变, 但产生了一个新的手性原子, 因此, 旋光度增大; 而含镍的杂多阴离子与奎宁的亲核取代反应, 也是 Ni²⁺ 离子与奎宁分子中 N* 原子孤电子对成键, 但 Ni²⁺ 形成八面体配合物比 Cu²⁺ 强, 由于空间位阻, 使构型发生反转^[10], 因而由左旋变为右旋, 其旋光性发生改变, 进一步证明了奎宁与杂多阴离子中过渡金属离子键合生成了一种新的旋光性的杂多配合物。这为奎宁药物活性机理的研究提供了基础数据。



Quinine

参 考 文 献

- [1] Katsoulis D. E., Pope M. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, **106**, 2373.
- [2] LIU Jing-Fu(刘景福), GUO Jun(郭 军), ZHAO Ben-Liang(赵本良) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1993**, **9**(2), 155.
- [3] LIU Jin-Fu(刘景福), ZHAO Ben-Liang(赵本良), WANG Fu-Quan(王富权) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1994**, **10**(1), 25.
- [4] WANG En-Bo(王恩波), LIU Xia(刘 霞), WANG Zuo-Ping(王作屏) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. of Chin. Univer)*, **1994**, **15**(6), 1285.
- [5] ZHOU Hong-Li(周宏立), MA Hui-Yuan(马慧媛), ZHOU Bai-Bin(周百斌) et al *Proceedings of Third Chinese Coordination Chemistry Abstracts(第三届全国配位化学会议论文集)*, Xi'an, **1997**, p9.
- [6] WANG Zhen(王 箴) *Chemical Industry and Engineering Dictionary, Second Edition(化工辞典, 第二版)*, Beijing: Chemistry Industry Press, **1989**, p393.
- [7] WANG En-Bo(王恩波), HU Chang-Wen(胡长文), XU Lin(许 林) *Introduction of Polyacid Chemistry(多酸化学导论)*, Beijing: Chemistry Industry Press, **1998**, p153.
- [8] Weakly T. J. K. et al *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, **29**, 2935.
- [9] Journe C. M. et al *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, **32**, 3875.
- [10] Shriver D. F., Atkins P. W., Langford C. H., Translated by GAO Yi-Ci(高忆慈), SHI Qi-Zhen(史启祯), ZENG Ke-Wei(曾克慰) et al *Inorganic Chemistry, Second Edition(无机化学, 第二版)*, Beijing: Higher Education Press, **1997**, p576.

The Study on the Replaced Reaction of Coordination Water in Transition Elements Heteropoly Anions with Keggin Structure by Quinine

ZHOU Bai-Bin^{*,1,2} WEI Yong-De¹ MA Hui-Yuan² WANG Xiao-Guang² ZHOU Hong-Li²

(¹ Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(² Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150080)

The substitution reaction of quinine by the 18 types of heteropoly complexes, for these formed compounds are Keggin structure and the molecular formulas are $[XM_{11}O_{39}M'(OH)_2]^{6-}$ ($X = Si, Ge, P; M = Mo \text{ or } W; M' = Co, Ni, Cu$), was studied by the means of phase transfer. The results of characterization that were accomplished by UV and ESR indicated that the quinine does form the chemical bond with the hetropoly ligands. Spectral experiment demonstrated that the structure held the same when the heteropoly complex contained Cu^{2+} was reacted with quinine, while the heteropoly complex contained Ni^{2+} resulted in the changing of the structure. Such a result of optical rotatory opticity testified that quinine reacting with heteropoly acid contained transitional metals could form a kind of new complexes which were optical rotation.

Keywords: heteropoly anions optical activity quinine transition element