

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №4, 2007** Химический журнал Армении

УДК 947.973.733:543.22

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИГАНДОВ
РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ С МИКРОПОРИСТЫМИ СЛОЯМИ
МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ**

Т. С. КУРТИКЯН

Центр исследования строения молекул НАН Республики Армения, Ереван
Институт прикладной химии «АРИАК», Ереван

Аморфные микропористые слои металлопорфиринов (МП) – идеальные объекты для изучения методами оптической спектроскопии процессов, протекающих в координационной сфере металлопорфиринов, моделирующих активные центры многочисленных ферментов. В отсутствие растворителя ИК спектры состоят из довольно узких полос, что вместе с использованием изотопозамещенных соединений и низких температур дает надежную информацию о строении промежуточных соединений и помогает раскрытию механизмов реакций. Обзор состоит из двух частей. В первой части рассмотрено взаимодействие окислов азота с металлопорфиринами и особое внимание уделено железопорфиринам, моделирующим гемопротейны. Взаимодействие с ними NO и NO₂ приводит к образованию Fe(Por)(NO), Fe(Por)(ONO) и Fe(Por)(O₂NO). Описаны дальнейшие реакции этих соединений с NO и NO₂, а также с рядом льюисовских оснований. Эти системы являются простейшими моделями, обеспечивающими фундаментальной информацией о реакциях с окисью азота, нитрит-ионом и другими биологически важными окислами азота таких важных металлопротеинов, как гемоглобин. Вторая часть обзора посвящена металлопорфириновым ансамблям с жесткой микропористой структурой, содержащей координационно-ненасыщенный металлоцентр. Такие системы удалось получить благодаря самоорганизации в слое молекул мезо-монопиридилтрифенилпорфиринатов кобальта и железа, ведущей к образованию координационных олигомеров. Исследованы особенности взаимодействия простейших двухатомных молекул (CO, NO, O₂) с этими системами. Показана перспективность использования этих материалов для создания переносчиков кислорода, селективных адсорбентов малых молекул, твердофазных резервуаров для хранения окиси азота.

Библ. ссылок 43.

Металлопорфирины (МП), являясь активными центрами многочисленных ферментов, играют важную роль в живой природе. Свои функции они выполняют, в основном, посредством координации центральным ионом металла лигандов различной

природы и последующими их превращениями. Физические методы исследования дают неоценимую информацию о процессах, протекающих в координационной сфере МП, тем самым помогая раскрытию механизма действия фермента. Такая информация чрезвычайно полезна для конструирования биомиметических систем, которые могут найти эффективное применение на практике.

Колебательная спектроскопия, будучи высокоинформативным методом исследования строения молекул, широко используется в исследованиях МП. Однако из двух ее основных взаимодополняющих методов – ИК- и КР-спектроскопии – второй используется значительно чаще и дает значительно более богатую информацию, нежели первый. Это связано, в первую очередь, с тем, что эффективно используется метод резонансного комбинационного рассеяния света (РКР). При этом спектр комбинационного рассеяния возбуждается лазером с длиной волны, близкой по энергии к энергии электронного перехода в молекуле порфирина (обычно в видимой области спектра), что приводит к резкому усилению линий самого порфирина, тогда как линии, принадлежащие белковому окружению активного центра (при исследовании ферментов) и растворителю, слабы и не мешают извлечению богатой информации из РКР спектров. Ситуация с ИК-спектроскопией иная. Она, в основном, использовалась для характеристики лигандного окружения в стабильных модельных комплексах МП с аксиальными лигандами. Исследование же процессов взаимодействия различных лигандов с МП-содержащими ферментами, с одной стороны, либо синтетическими МП, с другой, было максимально ограничено из-за маскирующего действия ИК-спектра белкового окружения в первом случае, и растворителя – в первом и втором случаях. Возможности же использования техники матричной изоляции в ИК-исследованиях МП ограничены весьма узким температурным интервалом, присущим этому методу.

В случае синтетических МП это ограничение было снято благодаря методике исследования взаимодействия различных летучих лигандов с сублимированными слоями металлокомплексов *мезо*-тетраарилзамещенных (МТАП) порфиринов. Было показано, что слои МТАП, полученные сублимацией на поверхность, охлаждаемую жидким азотом, аморфны и микропористы [1]. Они обеспечивают беспрепятственную диффузию лигандов по всей толщине слоя, и процессы их взаимодействия с МТАП могут быть изучены методами ИК- и электронной абсорбционной спектроскопии без мешающего влияния растворителя. Следует однако отметить, что аморфные слои МТАП в результате стопочных π - π взаимодействий одновременно упорядочиваются, что, конечно, существенно сужает диаметр пор, затрудняя диффузию потенциальных лигандов в объем слоя.

Для нужд практики, однако, необходимо создание систем, которые обладали бы жесткой микропористой структурой, сохраняющей способность к координации при хранении в обычных условиях. Такими свойствами обладают *мезо*-пиридилзамещенные МП в результате специфической супрамолекулярной организации в слое.

Настоящий обзор состоит из двух частей. В первой рассмотрено взаимодействие окислов азота с металлопорфиринами и особое внимание уделено важным с точки зрения биологии железопорфиринам, моделирующими гемопротейны. Вторая часть посвящена микропористым металлопорфириновым ансамблям, содержащим координационно-ненасыщенный атом металла, с перспективными для использования на практике свойствами.

Взаимодействие металлопорфиринов с окислами азота и их превращения. Взаимодействие окислов азота (окись азота, нитрит- и нитрат-ионы) с гемопротейнами и их взаимопревращения в азотном цикле и физиологии млекопитающих – вопросы первостепенной важности. Несмотря на значительный прогресс в понимании этих биологических функций, многие интермедиаты и реакционные пути с участием окислов азота остаются неизвестными. Далеки от полного понимания детали окислительных и восстановительных процессов с участием этих частиц.

Реакция избытка окиси азота (NO) с Fe(II)-порфиринами была предметом острой дискуссии. Одни исследователи утверждали [2, 3], что она ведет к реакции диспропорционирования с образованием нитро-нитрозильного комплекса (NO)Fe(Por)(NO₂) и выделению N₂O, тогда как другие [4] придерживались точки зрения, что единственным продуктом такого взаимодействия является при комнатных температурах Fe(Por)(NO). Согласно последним, за образование (NO)Fe(Por)(NO₂) ответственны следовые количества кислорода, которые окисляют NO. Эта полемика была исчерпана, когда было показано [5], что в идентичных экспериментальных условиях низкотемпературное взаимодействие NO с сублимированными слоями Ru(TPP) и Fe(TPP) (TPP-*мезо*-тетрафенилпорфиринитодианион) ведет к образованию Ru(TPP)(NO) (ONO) и Fe(TPP)(NO), указывая на то, что диспропорционирование NO имеет место только в случае рутениевого аналога. Более того, добавление малой порции O₂ в систему Fe(Por) + NO ведет к образованию (NO)Fe(Por)(NO₂), как это имело место в растворах [4].

В отличие от Fe-порфиринов, порфирины Mn(II) инициируют реакцию диспропорционирования NO [6]. Низкотемпературное взаимодействие NO с сублимированными слоями Mn(II)-порфиринов ведет в итоге к образованию Mn(Por)(η¹-ONO) и выделению N₂O. При низких температурах, однако, был спектрально охарактеризован [7] нитрито-нитрозильный комплекс (NO)Mn(Por)(η¹-ONO), подобный Ru-аналогу, который терял координированный NO при нагреве до комнатной температуры. На основе *in situ* спектральных измерений в процессе нагрева системы была выявлена последовательность реакции, основные стадии которой представлены схемой 1.

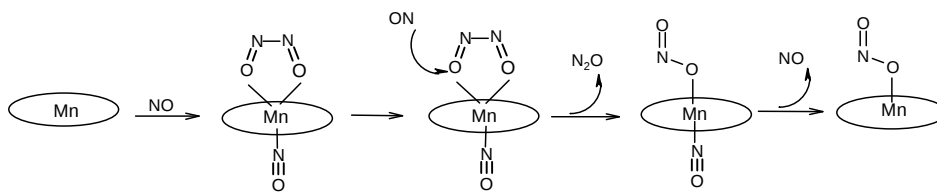


Схема 1

Недавно путем действия малых количеств NO_2 газа на аморфные слои различных железопорфиринов были впервые получены [8] и спектрально охарактеризованы «иллюзорные» 5-координационные нитритокомплексы $\text{Fe}(\text{Por})(\eta^1\text{-ONO})$ (Por -*мезо*-тетрафенилпорфиринато- и *мезо*-тетра-*p*-толилпорфиринато-дианионы) (схема 2).

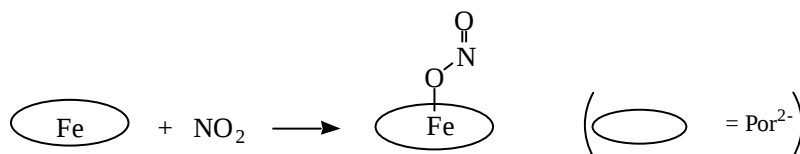


Схема 2

Нитрит связан с ионом железа через кислородный атом, а железо(III) находится в высокоспиновом состоянии. Комплекс в твердом состоянии довольно устойчив и в вакууме разлагается в течение нескольких дней, образуя, в основном, нитрозильный комплекс $\text{Fe}(\text{Por})(\text{NO})$.

Были исследованы реакции этого комплекса с NO и дополнительными порциями NO_2 , а также с различными N-донорными лигандами.

Взаимодействие NO с нитритокомплексами железопорфиринов $\text{Fe}(\text{Por})(\eta^1\text{-ONO})$ при комнатных температурах ведет к образованию известного нитро-нитрозильного комплекса $(\text{NO})\text{Fe}(\text{Por})(\text{NO}_2)$ [2]. Однако при низких температурах удается получить нитрито-нитрозильный комплекс $(\text{NO})\text{Fe}(\text{Por})(\eta^1\text{-ONO})$ [9], который изомеризуется в нитро-нитрозильный при повышении температуры по схеме 3.

Спектральные данные свидетельствуют о том, что в обоих комплексах металл находится в низкоспиновом состоянии, в отличие от высокоспинового исходного состояния.

Существование нитрито-нитрозильного комплекса $(\text{NO})\text{Fe}(\text{Por})(\eta^1\text{-ONO})$ было ранее предложено на основании измерений дифференциальных ИК-спектров образца $(\text{NO})\text{Fe}(\text{Por})(\text{NO}_2)$ в виде таблетки с бромистым калием до и после ее облучения при 25 К [10]. Доля нитрито-изомера в облученном образце не превышала при этом нескольких процентов, тогда как в случае работы с сублимированными слоями выход нитрито-нитрозильного комплекса близок к количественному.

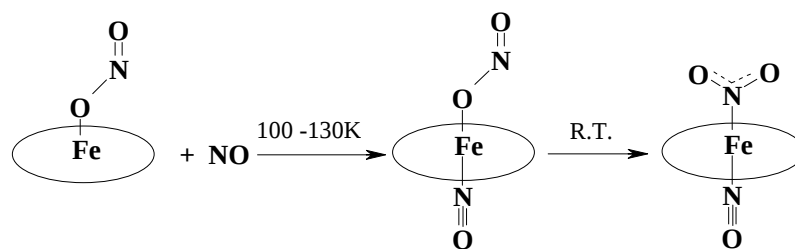


Схема 3

Действием ^{15}NO газа на слои, содержащие Fe(Por)(ONO) , и, наоборот, действием NO на $\text{Fe(Por)(O}^{15}\text{NO)}$ можно получить комплексы с различно изотопозамещенными окислами азота в аксиальных положениях комплекса, а именно, $(^{15}\text{NO})\text{Fe(Por)(ONO)}$ и $(\text{NO})\text{Fe(Por)(O}^{15}\text{NO)}$. Такие комплексы, вследствие изотопного обмена, невозможно получить в чистом виде при работе в растворах. В то же время такие изотопно-смешанные комплексы дают возможность описать механизмы реакций с их участием. В частности, было показано [9], что процесс изомеризации нитрито-нитрозильного комплекса в нитро-нитрозильный протекает без отрыва нитритного лиганда, как бы «кувырком» этой группы вдоль связи N-O , согласно схеме 4.

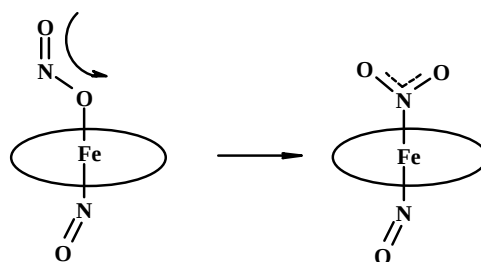


Схема 4

Известно, что нитро-нитрозильный комплекс $(\text{NO})\text{Fe(Por)(NO}_2)$ при комнатных температурах устойчив лишь в присутствии NO . В ее отсутствие он претерпевает ряд превращений, которые были детально исследованы и описаны ниже, с образованием нитрозильного Fe(Por)(NO) , нитратного $\text{Fe(Por)(NO}_3)$ и самого нитро-нитрозильного $(\text{NO})\text{Fe(Por)(NO}_2)$ комплексов. Примечательно, что если нагрев $(\text{NO})\text{Fe(Por)(NO}_2)$ до комнатной температуры ведется при интенсивной откачке, образуются два продукта – нитрозильный Fe(Por)(NO) и нитрито- $\text{Fe(Por)(}\eta^1\text{-ONO)}$ комплексы [9], как это продемонстрировано в схеме 5.

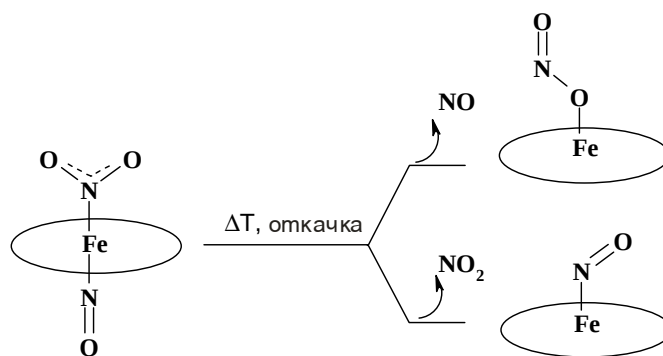


Схема 5

Таким образом, имеет место конкурентная диссоциация нитрозильного и нитритного лигандов. Примечательно, что диссоциация нитрозильного лиганда сопровождается нитро-нитритоизомеризацией нитритного лиганда, подтверждая тем самым, что в 5-координационном комплексе О-связанный изомер устойчивее N-связанного. Расчеты, проведенные в рамках теории функционала плотности, также прогнозируют несколько более глубокий минимум энергии для О-изомера [9].

Выдержка сублимированных слоев, содержащих нитритокомплексы порфиринов $\text{Fe(Por)}(\eta^1\text{-ONO})$, в парах азотистых оснований ведет к быстрой координации последних в 6-ом аксиальном положении [11] с образованием нитрокомплексов общей формулы $(\text{B})\text{Fe(Por)}(\text{NO}_2)$ (где В – аммиак, пиридин и 1-метилимидазол), проявляющих различную термическую стабильность в зависимости от природы N-донорного лиганда. Комплекс с 1-Melm весьма стабилен, с пиридином – медленно, в течение нескольких дней теряет в вакууме пиридиновый лиганд, тогда как для существования аммиачного комплекса необходимо присутствие в газовой фазе порядка 20 *Торр* аммиака. Из-за реактивной природы координированного нитрита и реакциями между свободным и координированным нитрит-ионом подобные комплексы были получены лишь для пространственно-защищенных порфиринов, в которых координированная нитрогруппа находится в окружении 4-х пиваламидных групп. Твердофазная методика позволяет получить их и для незащищенных порфиринов, используя в качестве прекурсора 5-координационный нитритокомплекс. Существенно, что координация 6-го *транс*-лиганда сопровождается нитрито-нитроизомеризацией, как это имело место в упомянутом выше случае с окисью азота. Имея это ввиду, была предпринята попытка получить нитрито-изомеры с льюисовскими основаниями в *транс*-положении. Такая попытка оказалась успешной для аммиачного комплекса, в процессе взаимодействия NH_3 с $\text{Fe(Por)}(\eta^1\text{-ONO})$. В зависимости от температуры имели место последовательные реакции, представленные схемой 6.

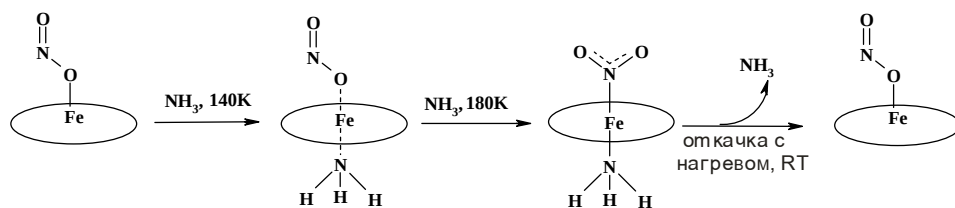
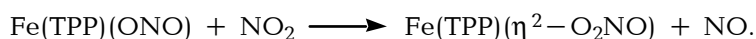


Схема 6

Попытки получить 6-координационные нитритокомплексы с пиридином и 1-метилимидазолом не увенчались успехом. При очень низких температурах, при которых такой комплекс предположительно мог бы существовать, было невозможно обеспечить диффузию лигандов с относительно высокой по сравнению с NH_3 температурой плавления в объем слоя. В итоге при повышенных температурах с этими основаниями были получены только нитрокомплексы.

Ранее было показано, что взаимодействие двуокиси азота NO_2 с аморфными слоями $\text{Fe}(\text{TPP})$ ведет в конечном итоге к образованию нитратного комплекса $\text{Fe}(\text{TPP})(\eta^2\text{-O}_2\text{NO})$ [12]. Аналогичное поведение демонстрировал $\text{Mn}(\text{TPP})$ [13], тогда как в тех же экспериментальных условиях Co -порфирин образовывал ожидаемый нитрокомплекс $\text{Co}(\text{TPP})(\text{NO}_2)$ [14, 15]. Таким образом, реакция железо- и марганецпорфиринов с двуокисью азота носила более сложный характер, нежели простая координация NO_2 -лиганда, как в случае порфиринов кобальта. С открытием 5-координационного нитритокомплекса железопорфирина [8] стало ясно, что образование нитратного комплекса железа $\text{Fe}(\text{TPP})(\eta^2\text{-O}_2\text{NO})$ протекает через две четко выраженные стадии. Первая, характеризующаяся малыми давлениями и временами контакта NO_2 со слоем металлопорфирина, приводит к образованию 5-координационного нитритокомплекса $\text{Fe}(\text{Por})(\eta^1\text{-ONO})$. Во второй, более медленной стадии, характеризующейся большими давлениями NO_2 и временами контакта, вторая молекула NO_2 атакует нитритокомплекс, приводя к образованию конечного продукта и выделению NO , согласно уравнению



Использование различных изотопомеров двуокиси азота на первой и второй стадиях реакции позволило прийти к выводу [9], что наиболее вероятный механизм реакции включает атаку свободной молекулы диоксида через атом азота по координированному атому кислорода нитритогруппы с образованием новой связи азот-кислород и отщеплением NO -группы. Образовавшаяся при этом монодентатная нитратогруппа затем быстро переходит в бидентатно-связанную форму, как это представлено в схеме 7.

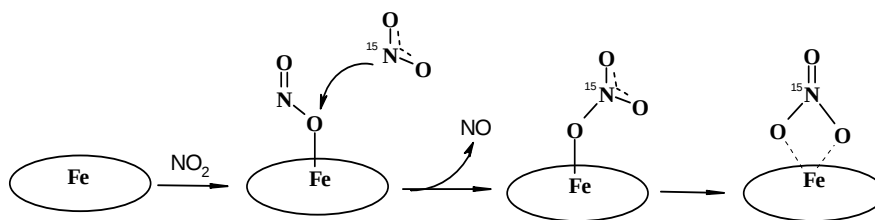


Схема 7

В растворах нитрокомплексов Со- и Fe-порфиринов [16-18], а для Со аналога и в твердой фазе [18], имели место реакции с переносом кислорода, которые вели к окислению, в том числе каталитическому, различных соединений – акцепторов кислорода. В результате такой реакции наблюдалось образование соответствующих нитрозильных комплексов металлопорфиринов и различных окисленных продуктов. Наши исследования показали, что и в твердом состоянии, а именно, в виде сублимированных слоев, нитритокислотный комплекс Fe(TPP)(ONO) окисляет, в частности, триметилфосфин, сам при этом восстанавливаясь в нитрозильный комплекс. Следует полагать, что механизм этой реакции схож с приведенным в схеме 7, с той лишь разницей, что окись триметилфосфина координируется очень слабо и, как показали специально поставленные эксперименты, легко замещается окисью азота, как это представлено в схеме 8.

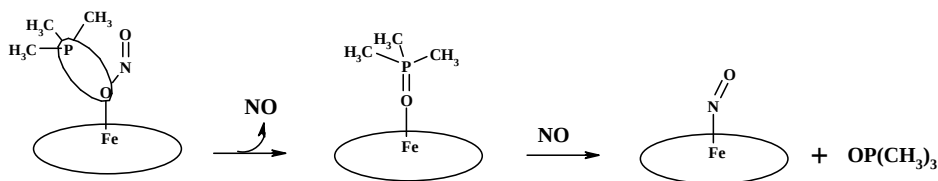


Схема 8

Нитратокислотные комплексы Fe-порфиринов, полученные в аморфном слое посредством их взаимодействия с двуокисью азота – удобные объекты для изучения координационных свойств нитратокислотных комплексов, а также их участия в различных реакциях.

В бидентатном нитратном комплексе железопорфирина для образования связи с нитратным лигандом ион железа выходит из плоскости порфирина на значительное расстояние (более 0,6Å) [19], что создает значительные стерические препятствия для образования 6-координационных комплексов с дополнительным лигандом в *транс*-положении. До недавнего времени 6-координационные нитратокислотные комплексы железопорфиринов не были характеризованы. Исключение составлял 6-координационный аква-нитратокислотный комплекс, упомянутый в обзоре Шайда [19], с ссылкой на неопубликованное исследование.

Низкотемпературное спектральное исследование взаимодействия NO с сублимированными слоями, содержащими нитратокомплекс $\text{Fe}(\text{TPP})(\eta^2\text{-O}_2\text{NO})$, позволило обнаружить и охарактеризовать методами ИК- и электронной спектроскопии 6-координационный нитрато-нитрозильный комплекс $(\text{NO})\text{Fe}(\text{TPP})(\eta^1\text{-ONO}_2)$ [20]. В отличие от исходного высокоспинового бидентатного нитратного комплекса, в нем реализуется монодентатная координация нитратного лиганда, а сам комплекс – низкоспиновый (схема 9).

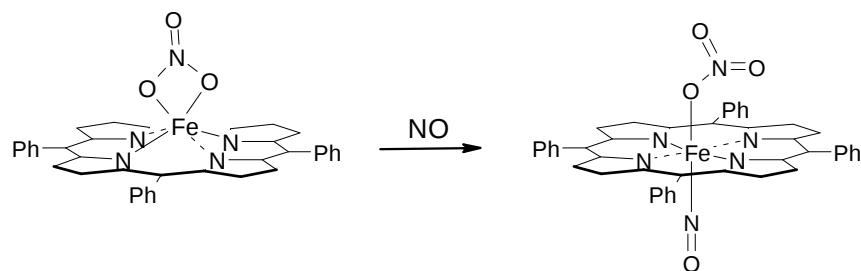


Схема 9

Полученный комплекс термически нестабилен и при откачке в процессе нагрева до комнатной температуры отщепляет нитрозильный лиганд, восстанавливая исходный бидентатный нитратокомплекс.

6-Координационные нитратокомплексы Fe-порфиринов не ограничиваются случаями, когда в *транс*-положении к нитратогруппе находятся молекулы очень малых размеров, подобные воде или окиси азота. При низких температурах спектрально был охарактеризован 6-координационный нитратный комплекс с молекулой ТГФ в *транс*-положении. Как и в случае с NO, координация ТГФ ведет к изомеризации нитратного лиганда из бидентатного в монодентатную форму. Однако комплекс остается высокоспиновым. Хотя и нестабильные, такие нитратные комплексы вполне могут присутствовать в качестве интермедиатов в ферментативных реакциях, осуществляемых гемопroteинами.

Взаимодействие нитратных комплексов железорпорфиринов с NO не ограничивается образованием при низких температурах 6-координированных нитрато-нитрозильных комплексов. В присутствии NO как в сублимированном слое, так и в растворе протекают реакции, которые ведут к образованию ряда комплексов с различными окислами азота в качестве аксиальных лигандов [21]. Конечными продуктами твердофазной реакции являются нитрозильный $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{NO})$, нитро-нитрозильный $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{NO}_2)(\text{NO})$ и сам нитратный комплексы, относительные количества которых являются функцией парциального давления NO. Эксперименты с изотопной окисью азота показывают, что нитратный комплекс не является исходным непрореагировавшим соединением, а результат серии превращений, имеющих место в слое. Так, нитратокомплекс,

образованный из $\text{Fe}(\text{TPP})(\eta^2\text{-O}_2\text{NO})$ в атмосфере ^{15}NO , представляет собой изотопный аналог $\text{Fe}(\text{TPP})(\eta^2\text{-O}_2^{15}\text{NO})$.

Использование изотопной окиси азота позволило описать механизм реакции образования нитро-нитрозильного комплекса $\text{Fe}(\text{TPP})(\text{NO}_2)(\text{NO})$, который представляет собой атаку NO по координированному с железом кислородному атому нитратной группы, с последующим элиминированием N_2O_4 и одновременным переносом электрона на металлокомплексный центр [21] по схеме 10.

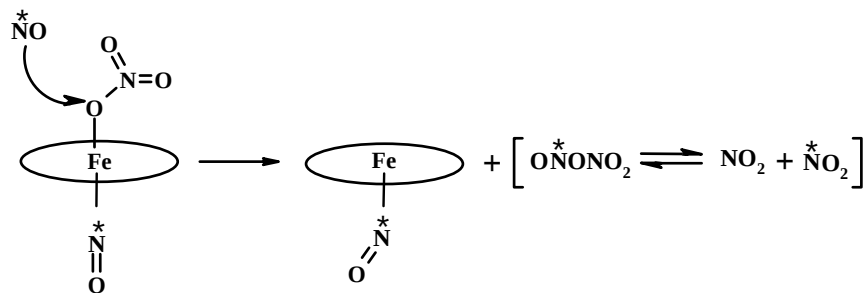
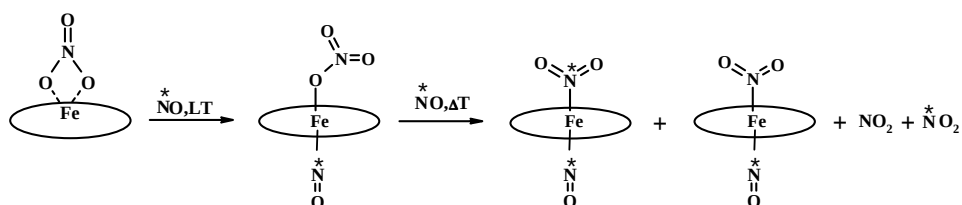


Схема 10

Образовавшийся димер двуокиси азота распадается на мономеры, которые быстро реагируют с нитрозильным комплексом и приводят к образованию нитро-нитрозильного комплекса и свободной NO_2 (N_2O_3 в присутствии избытка NO).

Эти превращения, приведенные в схеме 11, демонстрируют, что нитрат-ион, рассматриваемый ранее как относительно безвредный и инертный, в присутствии железопорфирина и NO может быть активирован с образованием реакционной молекулы NO_2 , которая, являясь сильным окисляющим и нитрующим агентом, способен инициировать деструктивные процессы в живых системах [22].



Схема

11

Становится понятной необходимость присутствия избытка NO для стабильности нитро-нитрозильных комплексов железопорфиринов. В ее отсутствие конкурентная диссоциация NO и NO_2 лигандов ведет, с одной стороны, к образованию нитрозильного, а с другой, нитритокомплекса (схема 5), который при встрече с другой молекулой NO_2 образует нитратный комплекс (схема 7). В отсутствие избытка NO в системе накапливался бы нитратокомплекс, и в равновесном состоянии она состояла бы из трех –

нитрозильного, нитро-нитрозильного и нитратного комплексов железопорфирина. В присутствии же NO образующийся нитратоксидный комплекс расходуется по вышеописанной реакции и основным соединением в системе является нитро-нитрозильный комплекс $\text{Fe(Por)(NO}_2\text{)(NO)}$, поскольку быстрая реакция высвободившегося NO_2 с нитрозильным комплексом также ведет к его образованию. В общей сложности система, содержащая нитро-нитрозильный комплекс железопорфирина, в присутствии NO находится в сложном динамическом равновесии вследствие химических превращений, приведенных в схеме 12.

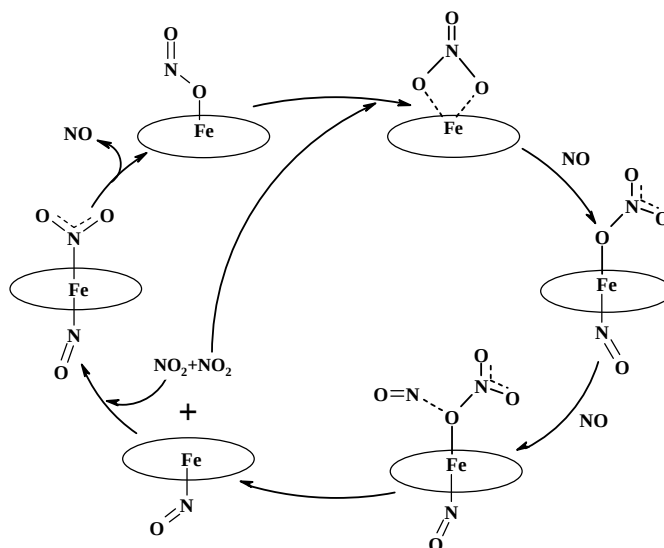


Схема 12

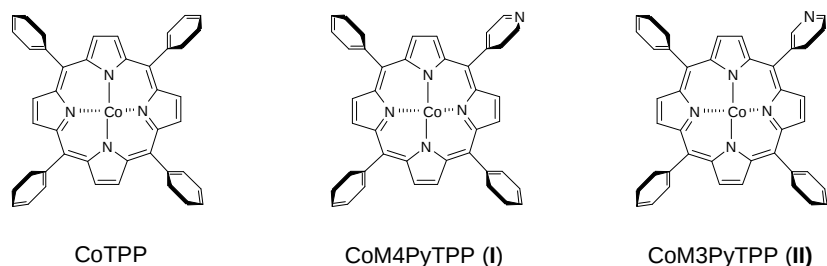
Таким образом, спектральные исследования взаимодействия окислов азота с гем-моделирующими железопорфиринами в виде их аморфных слоев привели к ряду важных результатов, из которых особо следует выделить следующие. Показано существование «иллюзорных» 5-координационных нитритоксидных комплексов железопорфиринов и их трансформация в нитрозильные комплексы, что приобретает особое значение в свете недавних биологических исследований, приписывающих нитрит-иону сосудорасширяющие свойства. Нитритоксидные комплексы железопорфиринов изомеризуются в 6-координационные нитрооксидные комплексы в результате присоединения *транс*-электронодонорных лигандов. Взаимодействие двуокиси азота с нитритным комплексом железопорфиринов приводит к образованию их нитратных комплексов и выделению NO. Сами нитратные комплексы оказываются способными к образованию 6-координационных комплексов, а в присутствии окиси азота подвержены реакциям, которые сопровождаются высвобождением двуокиси азота – сильного окисляющего и

нитрующего агента. В свете полученных результатов сложившиеся представления об относительной безвредности и инертности нитрат-иона нуждаются в пересмотре.

Исследования металлокомплексов мезо-пиридилзамещенных порфиринов. Пленки порфириноподобных соединений вызывают большой интерес как чувствительные к электромагнитным полям и химическим частицам материалы и нашли потенциальное применение в фотовольтаических ячейках, селективных адсорбентах, газовых сенсорах, фотосенсибилизаторах и т. д. Для создания материалов селективно-реагирующих на присутствие определенных частиц должны быть созданы поры, либо центры связывания молекулярных размеров, и в настоящее время мезо-пиридилзамещенные порфирины находятся в центре внимания вследствие своей способности к формированию микропористых самоорганизующихся ансамблей [23, 24]. Создание микропористых материалов, содержащих координационно-ненасыщенные ионы металла в своей структуре, обещает стать привлекательным для конструирования материалов, которые могли бы функционировать в качестве селективных адсорбентов малых молекул и катализаторов, избирательных к форме и размерам молекул [23, 25]. Ранее было показано, что низкотемпературные сублимированные слои МТАП, которые проявляют способность координировать лиганды в аморфном состоянии, со временем при кристаллизации теряют эту способность [1] вследствие драматического уменьшения сечения пор в отсутствие лигандов и сольватированных молекул в этих слоях. Напротив, пиридилпорфирины недавно широко исследовались как строительные блоки для конструирования нанопористых материалов. В этих исследованиях пиридилные группы порфиринов обычно координированы с металлоцентрами других металлсодержащих соединений [23, 26]. С другой стороны, следовало ожидать, что металлокомплексы мезо-пиридилзамещенных порфиринов с металлами, способными к аксиальной координации, могут создать супрамолекулярные ансамбли сами по себе. Лин [27] наблюдал такую самоорганизацию в процессе гидротермального синтеза металл-мезо-тетрапиридилпорфиринов MeTPyP (Me = Co, Mn), ведущих к уникальным металлопорфириновым гексамерам с порами больших размеров. В этих ансамблях, однако, металл координационно-насыщен.

Было показано [28-30], что в отличие от слоев CoTPP, быстро теряющих при хранении способность к связыванию лигандов, сублимированные слои мезо-тетра-4(3)-пиридилпорфиринатов кобальта (CoT4(3)PyP) являются переносчиками кислорода в течение длительного времени. При этом частота валентных колебаний координированного O₂ указывала на то, что в *транс*-положении к нему находится пиридилная группа соседней молекулы, что было свидетельством самоорганизации молекул CoT4(3)PyP с образованием в слое координационных олигомеров. Однако со временем доля координированных молекул O₂ уменьшалась вследствие роста в слое структур, в которых оба аксиальных положения были заняты пиридилными группами соседних молекул, и ион металла становился координационно-насыщенным. Этого следовало ожидать, поскольку число пиридилных групп в молекуле значительно

превосходило число металлоцентров, и вероятность такого процесса была велика. Следовало также ожидать, что в металлокомплексах *мезо*-монопиридилтрифенилпорфиринов (I, II), в которых число ионов металла и пиридилльных групп равно, вероятность формирования 6-координированных насыщенных структур с обоими аксиальными положениями, занятыми пиридилльными группами соседних молекул, будет мала. Структурно охарактеризованные одномерные полимерные цепи зигзагообразной формы были действительно получены для ZnM4PyTPP [31]. Однако, принимая во внимание тенденцию Zn(II) к образованию 5-координационных комплексов, такую систему следует рассматривать как координационно-насыщенную. Другую картину следует ожидать для биологически важных Fe(II) и Co(II) порфиринов, которые склонны к образованию 6-координационных комплексов. В этих случаях образование одномерных координационных полимеров оставит 6-ое координационное положение свободным. Действительно, взаимодействие O₂ с сублимированными слоями I ведет к образованию двух типов обратимо связанных молекул кислорода [32, 33]. Два типа стабильных нитрокомплексов было также обнаружено в результате взаимодействия газообразного NO₂ с той же системой [34]. Полученные результаты были интерпретированы с точки зрения образования олигомеров, формируемых координацией пиридилльной группы одной молекулы с ионом кобальта соседней, но со значительной фракцией свободных кобальтовых центров. В результате в подобной системе имеются как 5-, так и 6-координированные комплексы, т. е. вместе с обычными 5-координированными кислородными и нитрокомплексами, подобными тем, которые наблюдаются с *мезо*-тетрафенилпорфиринами кобальта (CoTPP) [35, 14], образуются также 6-координационные комплексы, содержащие пиридилную группу в *транс*-аксиальном положении. При хранении пленок доля 6-координационных комплексов растет за счет 5-координационных, что связано с ростом длины олигомерных цепей.



Образование координационных олигомеров (схема 13) было также обнаружено в сублимированных слоях *мезо*-монопиридилтрифенилпорфиринов железа(II) (FeM4PyTPP) в процессе их взаимодействия с простейшими двухатомными лигандами (O₂, CO, NO) [36-39]. Отмеченная система обладала рядом свойств, делающих ее весьма перспективным материалом для использования в практических целях. В обычных условиях она эффективно схватывала и прочно удерживала монооксид углерода из газовой

смеси, содержащей менее 1% CO, так что эта система может быть использована для извлечения газовых смесей от этого токсичного компонента.

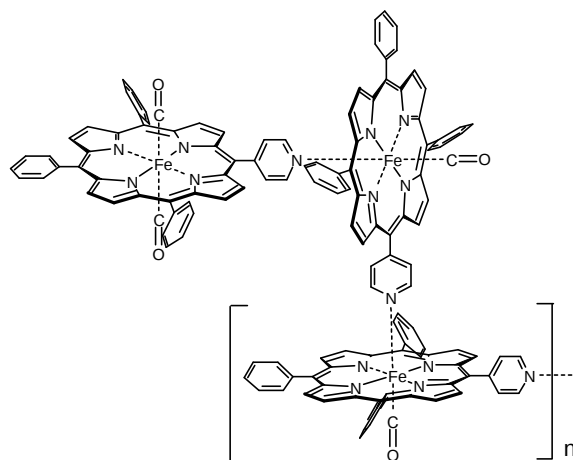


Схема 13

Совершенно по иному ведут себя по отношению к CO пленки Со-монопиридилтрифенилпорфиринов. Если СоTPP проявляет примерно равное слабое сродство к кислороду и монооксиду углерода, координируя их при очень низких температурах [40, 41], пленки СоM4PyTPP связывают кислород значительно прочнее, не проявляя при этом сродства к окиси углерода. Это дает возможность создать на основе СоM4PyTPP систему, освобождающую CO от следовых количеств O₂.

В 6-координированных нитрозильных комплексах железопорфиринов с пиридинной группой соседней молекулы в *транс*-положении NO достаточно лабилен и может быть удален из системы при умеренном нагреве. Принимая во внимание повышенное внимание к окиси азота как к сосудорасширяющему средству, применяемому в медицине, создание твердотельных источников NO – вопрос перво-степенной важности. В этом плане пленки FeM4PyTPP и FeM3PyTPP нужно рассматривать как весьма перспективный материал.

Еще более перспективными в плане создания твердотельных резервуаров для хранения NO представляются пленки СоM3PyTPP. Недавно было показано существование при низких температурах 6-координационных нитрозильных комплексов типа (B)CoTPP(NO), где B – пиридин и пиперидин [42]. 6-Координационные нитрозильные комплексы были обнаружены и для пленок СоM4PyTPP и СоM3PyTPP [43], которые по-разному ведут себя в процессе нагрева слоя до комнатной температуры. Нагрев пленок СоM4PyTPP приводит к образованию исключительно 5-координированных нитрозильных комплексов, тем самым свидетельствуя о разрыве координационных связей между молекулами порфирина. В пленках же СоM3PyTPP нагрев пленки до комнатной температуры приводит к частичному отщеплению молекул

NO, координированных в 6-ом положении (схема 14), но без существенного разрыва олигомеров. Новая порция NO, поданная на охлажденную пленку, снова координируется в 6-ом координационном положении и высвобождается при нагреве до комнатной температуры. Таким образом, имеется реальная предпосылка для создания на основе этой системы твердотельного резервуара для хранения NO.

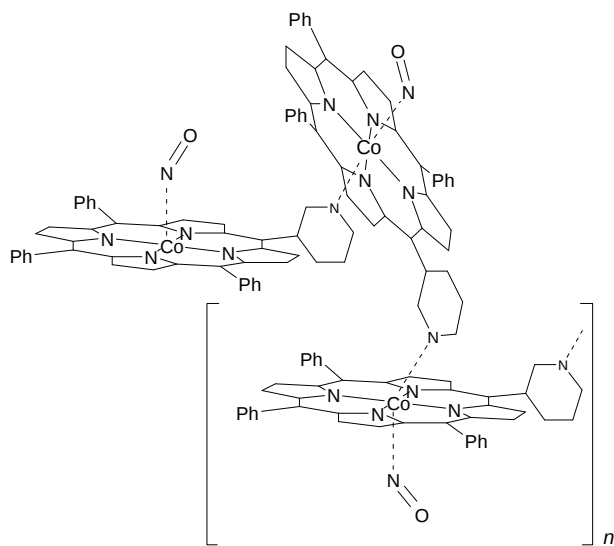


Схема 14

Таким образом, самоорганизация молекул *моно*-пиридилтрифенилпорфиринов железа и кобальта в твердой фазе ведет к образованию микропористых супрамолекулярных ансамблей, содержащих координационно-ненасыщенный ион металла. Проведенные исследования показывают перспективность использования этих материалов для создания переносчиков кислорода, селективных адсорбентов малых молекул, твердофазных резервуаров для хранения окиси азота. Представляется реальным использование отмеченных систем в качестве газовых сенсоров и в гетерогенном катализе, и в этом направлении ведутся интенсивные исследования.

Работы выполнены при финансовой поддержке INTAS, CRDF, CRDF/NFSAT, ISTC (гранты #911, AC2-2520-TB-03, CH-053-02, A-484).

**ՄԻԿՐՈԾԱԿՈՏԿԵՆ ՄԵՏԱՂԱՊՈՐՖԻՐԻՆԱՅԻՆ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ՀԵՏ ՏԱՐԲԵՐ
ԲՆՈՒՅԹԻ ԼԻԳԱՆԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՍՊԵԿՏՐԱԼ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Տ. Ս. ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ

Օպտիկական սպեկտրալ եղանակներով հարուստ ինֆորմացիա է ստացված այն պրոցեսների վերաբերյալ, որոնք տեղի են ունենում բազմաթիվ ֆերմենտների ակտիվ կենտրոնը մոդելավորող մետաղապորֆիրինների կոորդինացիոն ոլորտում: Այդ ինֆորմացիան հասանելի է դարձել ի շնորհիվ եղանակի, որը ապահովում է լիզանդների փոխազդեցությունը մետաղապորֆիրինային ամորֆ, միկրոձակոտկեն թաղանթների հետ: Ակնարկի առաջին մասում դիտարկված է ազոտի օքսիդների փոխազդեցությունը մետաղապորֆիրինների հետ, ընդ որում հատուկ ուշադրություն է դարձված հեմոպրոտեիններ մոդելավորող երկաթ-պորֆիրիններին: Երկրորդ մասը նվիրված է կիրառական հեռանկար ունեցող կոորդինացիոն չհագեցած մետաղաիոն պարունակող պորֆիրինային միկրոձակոտկեն կառուցվածքներին և ցույց է տրված նրանց կիրառական պոտենցիալը ծառայելու որպես փոքր մոլեկուլների սելեկտիվ կլանիչ և ազոտի օքսիդի պնդաֆազ ամբարիչ:

**SPECTROSCOPIC STUDIES OF THE REACTIONS
OF METALLOPORPHYRINS WITH VARIOUS LIGANDS IN POROUS LAYERED
SOLIDS**

T. S. KURTIKYAN

Porous layered solids prepared by the vacuum sublimation of the metalloporphyrin (MP) complexes onto low temperature substrate generate the opportunity to investigate the interactions of these enzymes' models with volatile reactants. The solvent-free medium gives relatively sharp bands in the FTIR spectra, which combined with isotopic labeling experiments, provides reasonable assignment of the structures of intermediates and key insight into reaction mechanisms. Two types of questions are considered. The first one reviewed here are investigations using such techniques of the reactions between various MP and the nitrogen oxides NO and NO₂ to give such species as Fe(Por)(NO), Fe(Por)(ONO) and Fe(Por)(O₂NO). Also described are subsequent reactions of these with NO and other NO_x as well as with various Lewis bases. These systems are simple models providing fundamental information and insight relevant to the reactions of key metalloproteins such as hemoglobin with nitric oxide, nitrite ion and other potentially biologically important nitrogen oxides. The second part of review describes investigations that pursue the goal to create metalloporphyrins' assemblies with robust microporous network containing unsaturated metallocenter. It is shown that self-assembly of meso-monopyridyltriphenylporphyrinato metallocomplexes MeM-4(3)-PyTPP (Me – Fe, Co) in layers leads to formation of such type of coordination oligomers. The application potential of these systems to function as selective adsorbents of small molecules and solid state NO storage devices is demonstrated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Куртиян Т. С., Гаспарян А. В., Мартиросян Г. Г., Жамкочян Г. А. // Журнал прикладной спектроскопии, 1995, т. 62, с. 62.
- [2] Yoshimura T. // Inorg. Chim. Acta, 1984, p. 83.
- [3] Lin R., Farmer P. // J. Amer. Chem. Soc., 2001, v. 123, p. 1143.
- [4] Lorković I. M., Ford P. C. // J. Amer. Chem. Soc., 2000, v. 122, p. 632.
- [5] Kurtikyan T. S., Martirosyan G. G., Lorkovic' I. M., Ford P. C. // J. Amer. Chem. Soc., 2002, v. 124, p. 10124.
- [6] Martirosyan G. G., Azizyan A. S., Kurtikyan T. S., Ford P. C. // Inorg. Chem., 2006, v. 45, p. 4079.
- [7] Martirosyan G. G., Azizyan A. S., Kurtikyan T. S., Ford P. C. // Chem. Commun., 2004, p. 1488.
- [8] Kurtikyan T. S., Ford P. C. // Angew. Chem. Int. Edit., 2006, v. 45, p. 492.
- [9] Kurtikyan T. S., Hovhannisyan A. A., Hakobyan M. E., Patterson J. C., Iretskii A., Ford P. C. // J. Amer. Chem. Soc., 2007, v. 129, p. 3576.
- [10] Novozhilova I. V., Coppens P., Lee J., Richter-Addo G. B., Bagley K. A. // J. Am. Chem. Soc., 2006, v. 128, p. 2093.
- [11] Kurtikyan T. S., Hovhannisyan A. A., Gulyan G. M., Ford P. C. // Inorg. Chem., 2007, v. 46, p. 7024.
- [12] Куртиян Т. С., Степанян Т. Г., Акопян М. Е. // Координационная химия, 1999, т. 25, с. 772.
- [13] Куртиян Т. С., Степанян Т. Г., Мартиросян Г. Г., Казарян Р. К., Мадакян В. Н. // Координационная химия, 2000, т. 26, с. 368.
- [14] Куртиян Т. С., Степанян Т. Г., Гаспарян А. В. // Координационная химия, 1997, т. 23, с. 604.
- [15] Куртиян Т. С., Степанян Т. Г. // Изв. РАН, Сер. хим., 1998, с. 716.
- [16] O'Shea S. K., Wang W., Wade R. S., Castro C. E. // J. Org. Chem., 1996, v. 61, p. 6388.
- [17] Goodwin J. A., Kurtikyan T. S., Bin Zheng B., Parmley D., Howard J., Green Sh., Walsh R., Standard J., Mardyukov A. N., Przybyla D. // Inorg. Chemistry, 2005, v. 44, p. 2215.
- [18] Kurtikyan T. S., Mardyukov A. K., Goodwin J. A. // Inorg. Chemistry, 2003, v. 42, p. 8489.
- [19] Wyllie G. R. A., Scheidt W. R. // Chem. Rev., 2002, v. 102, p. 1067.
- [20] Kurtikyan T. S., Martirosyan G. G., Hakobyan M. E., Ford P. C. // Chem. Comm., 2003, p. 1706.
- [21] Kurtikyan T. S., Gulyan G. M., Martirosyan G. G., Lim M. D., Ford P. C. // J. Amer. Chem. Soc., 2005, v. 127, p. 6216.
- [22] Kirch M., Korth H.-G., Sustmann R., de Groth H. // Biol. Chem., 2002, v. 383, p. 389.
- [23] Imamura T. and Fukushima K. // Coord. Chem. Rev., 2000, v. 198, p. 133.
- [24] Smithenry D. W., Suslick K. S. // J. Porphyrins Phthalocyanines, 2004, v. 8, p. 182.
- [25] Suslick K. S., Rakow N. A., Kozal M. E. and Chou J.-H. // J. Porphyrins Phthalocyanines, 2000, v. 4, p. 407.
- [26] Iengo E., Zangrando E., Minatel R. and Alessio E. // J. Amer. Chem. Soc., 2002, v. 124, p. 1003.
- [27] Lin K.-J. // Angew. Chem. Int. Edit., 1999, v. 38, p. 2730.
- [28] Куртиян Т. С., Мадакян В. Н. // Координационная химия, 1992, т. 18, с. 139.
- [29] Куртиян Т. С., Мадакян В. Н. // Координационная химия, 1992, т. 18, с. 869.
- [30] Kurtikyan T. S., Martirosyan G. G., Madakyan V. N. Spectroscopy of Biological Molecules: New Directions. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1999, p. 704.
- [31] Fleicher E. B., Shachter A. M. // Inorg. Chem., 1991, v. 30, p. 3763.
- [32] Куртиян Т. С., Мартиросян Г. Г., Казарян Р. К., Мадакян В. Н. // Изв. РАН, Сер. хим., 2001, с. 613.
- [33] Kurtikyan T. S., Ogden S. J., Kazaryan R. K., Madakyan V. N. // Eur. J. Inorg. Chem., 2003, p. 1861.
- [34] Kurtikyan T. S., Mardyukov A. N., Kazaryan R. K., Goodwin J. A. // J. Porphyrins Phthalocyanines, 2003, v. 7, p. 775.

- [35] Куртикян Т. С., Мартиросян Г. Г., Гаспарян А. В., Жамкочян Г. А. // Журнал прикладной спектроскопии, 1993, т. 59, с. 452.
- [36] Куртикян Т. С., Мартиросян Г. Г., Казарян Р. К., Мадакян В. Н. // Координационная химия, 2001, т. 27, с. 898.
- [37] Куртикян Т. С., Мартиросян Г. Г., Казарян Р. К., Мадакян В. Н. // Координационная химия, 2003, т. 29, с. 442.
- [38] Куртикян Т. С., Казарян Р. К., Мадакян В. Н. // Изв. РАН. Сер. хим., 2003, с. 377.
- [39] Kurtikyan T. S., Ogden S. J., Kazaryan R. K., Madakyan V. N. // J. Porphyrins Phthalocyanines, 2003, v. 7, p. 623.
- [40] Куртикян Т. С., Мартиросян Г. Г., Акопян М. Е. // Кинетика и катализ, 2001, т. 42, с. 312.
- [41] Куртикян Т. С., Гаспарян А. В., Мартиросян Г. Г., Жамкочян Г. А. // Кинетика и катализ, 1995, т. 36, с. 160.
- [42] Kurtikyan T. S., Markaryan E. R., Mardyukov A. N., Goodwin J. A. // Inorg. Chem. 2007, v. 46, p. 1526.
- [43] Kurtikyan T. S., Harutyunyan H. A., Ghazaryan R. K., Goodwin J. A. // J. Porphyrins Phthalocyanines, 2006, v. 10, p. 971.