

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՇԱԴԵՍԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №5, 2007 Химический журнал Армении

УДК 541.65:543.422

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
1-МЕТИЛИМИДАЗОЛА С НИТРОКОМПЛЕКСОМ МЕЗО-  
ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТОКОБАЛЬТА

А. А. ОГАНЕСЯН

Центр исследования строения молекул НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 22 I 2007

Кратковременная выдержка сублимированного слоя нитрокомплекса мезо-тетрафенилпорфиринатокобальта (СоТФП(NO<sub>2</sub>)) в парах 1-метилимидазола (1-MeIm) ведет к образованию 6-координированного нитрокомплекса мезо-тетрафенилпорфиринатокобальта с транс-1-метилимидазольным лигандом (1-MeIm)СоТФП(NO<sub>2</sub>), что показано методами ИК и электронной абсорбционной спектроскопии с привлечением данных по изотопозамещенному <sup>15</sup>NO<sub>2</sub>. Полученный комплекс стабилен как в твердой фазе, так и в растворе. Обсужден вопрос влияния электронной природы транслиганда на колебательные частоты координированной нитрогруппы.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 13.

Металлопорфириновый макроцикл выполняет важнейшие функции в живых организмах, выступая в качестве активного центра многочисленных ферментов. Интерес к исследованию взаимодействия нитрит-иона с металлопорфиринами, моделирующими активный центр нитрит редуктаз [1], резко возрос в последние годы в связи с выявлением важной роли этой биоактивной молекулы в физиологии и возможностью ее использования в терапевтических целях [2].

Интерес к исследованию взаимодействия диоксида азота с порфиринами кобальта связан как с близостью их структуры со структурой витамина В<sub>12</sub>, так и с открывающейся перспективой использования нитрокомплексов Со-порфиринов в качестве катализаторов окисления различных субстратов [3-4].

В связи с реакционной способностью нитролиганда, легко вступающего в реакции с переносом атомарного кислорода, большинство нитрокомплексов, охарактеризованных в литературе, получено из пространственно-защищенных порфиринов [5]. В них координированная нитрогруппа находится в кармашке, образованном четырьмя пиваламидо группами, изолирующими его от окружения. В то же время как 5-координированные нитрокомплексы

[6], так и 6-координированные комплексы с транс-электронодонорным лигандом [7] легко получить на обычных порфиринах, применяя технику взаимодействия лигандов с аморфными сублимированными слоями металлопорфиринов. Полученные комплексы могут быть охарактеризованы на основании колебательной и электронной спектроскопии без мешающего влияния растворителя, и поэтому эти данные высокоинформативны.

В работе [7] были получены 6-координированные нитроаминные комплексы СоТФП, однако имидазольный комплекс, представляющий особый интерес в связи с тем, что в многочисленных ферментах металлопорфирин координирован именно с имидазольным кольцом гистидина боковой цепи, в ней не рассматривался. На пространственно-защищенном Со-порфирине были получены нитроимидазольные комплексы [8], однако они не были охарактеризованы данными колебательной и электронной спектроскопии.

Настоящая работа предпринята с целью восполнить этот пробел и на основании спектральных данных, подтвержденных изотопозамещением, проследить за влиянием природы транслиганда на колебательные частоты координированной нитрогруппы.

### Экспериментальная часть

Низкотемпературные сублимированные слои Со(II)ТФП получали согласно ранее описанной методике [9]. Затем их нагревали в вакууме и в криостат подавали небольшие порции  $\text{NO}_2$ , контроль над количеством которого осуществляли посредством термодарной лампы. Выдержка слоя СоТФП в атмосфере  $\text{NO}_2$  при начальном давлении (0,1 *Torr* в течение 2-3 *мин* приводила к количественному образованию нитрокомплекса СоТФП( $\text{NO}_2$ ).

$\text{NO}_2(^{15}\text{NO}_2)$  получали окислением  $\text{NO}(^{15}\text{NO})$  предварительно осушенным молекулярным кислородом и очищали многократной вакуумной дистилляцией с применением низкотемпературной техники. Синтез  $\text{NO}$  проводили согласно [10] и дополнительно очищали его по разработанной нами методике [11].  $^{15}\text{NO}$  был приобретен в Институте изотопов (Республика Грузия) и очищен таким же способом. Свежеперегнаный 1-метилимидазол перед подачей в криостат с сублимированным слоем нитрокомплекса СоТФП( $\text{NO}_2$ ) обезгаживался методом замораживания-откачивания-оттаивания с повторением цикла 3-4 раза.

ИК спектры в области 4000-400  $\text{см}^{-1}$  с разрешением в 2  $\text{см}^{-1}$  были получены на Фурье-спектрофотометре "Nexus Nicolet". Электронные спектры поглощения (ЭСП) измеряли на спектрофотометре "Specord M-40".

## Результаты и их обсуждение

Слои Co(II)ТФП, полученные вакуумной сублимацией на низкотемпературную поверхность, обладают высокой пористостью, что обеспечивает беспрепятственную диффузию лигандов в объем с последующей координацией [7].

5-Координированный нитрокомплекс CoТФП был получен действием NO<sub>2</sub> на сублимированные слои металлопорфирина. Детали эксперимента описаны в работе [6]. После длительной откачки под высоким вакуумом для удаления адсорбированного NO<sub>2</sub> на пленку подавались тщательно осушенные и обезгаженные пары 1-MeIm. В результате в ИК спектрах полосы, отнесенные к валентным колебаниям NO<sub>2</sub>, смещались.

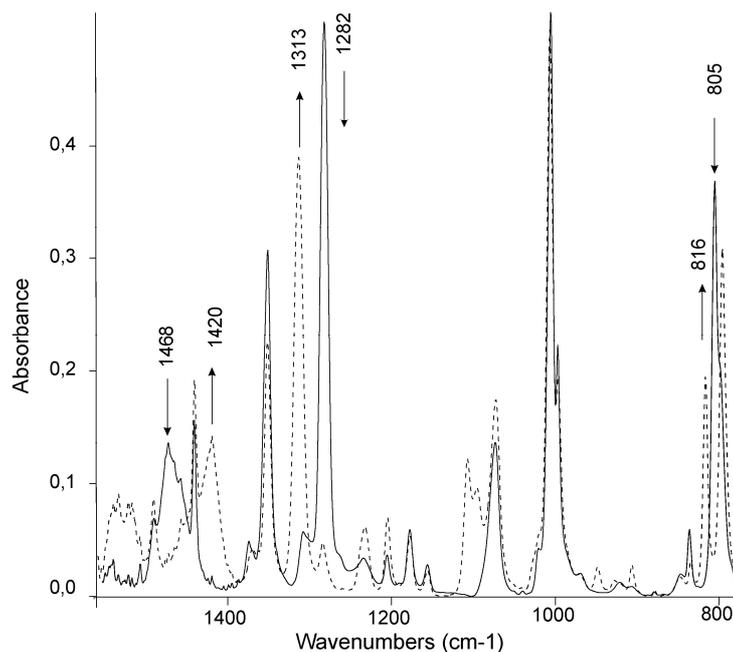


Рис. 1. ИК спектр сублимированного слоя CoТФП(NO<sub>2</sub>) до (сплошная линия) и после кратковременной выдержки (5 мин) в парах 1-MeIm ( $p_0 \sim 0,1$  Torr) и длительной откачки избытка 1-MeIm (пунктирная линия).

На рис. 1 приведены спектры 5-координированного нитрокомплекса CoТФП до и после выдержки в парах 1-MeIm с последующей длительной откачкой. Как видно из спектров, эта процедура сопровождается смещением полос поглощения координированной нитрогруппы в сторону сближения частот  $\nu_a(\text{NO}_2)$  и  $\nu_s(\text{NO}_2)$  (табл.). При этом асимметричное колебание координированной нитрогруппы, по сравнению с 5-координированным комплексом, сдвигается в сторону меньших частот (от 1468 до 1420  $\text{cm}^{-1}$ ), а симметричное колебание претерпевает высокочастотный сдвиг (от 1282 до 1313  $\text{cm}^{-1}$ ). Кроме того, наблюдается сдвиг частоты деформационного колебания  $\delta(\text{NO}_2)$  от  $\sim 805$  до 816  $\text{cm}^{-1}$ . Все отмеченные полосы претерпевают ожидаемые изотопные сдвиги в образце, полученном действием 1-MeIm на

слои  $\text{CoTФП}^{(15}\text{NO}_2)$  (рис. 2, табл.). В низкочастотной области обнаруживается также новая малоинтенсивная полоса при  $602\text{ см}^{-1}$ , которая в экспериментах с изотопом  $^{15}\text{NO}_2$  наблюдается при  $590\text{ см}^{-1}$ . Ее с полным основанием можно отнести к колебанию металл-лиганд  $\nu(\text{Co}-\text{N}(\text{NO}_2))$ .

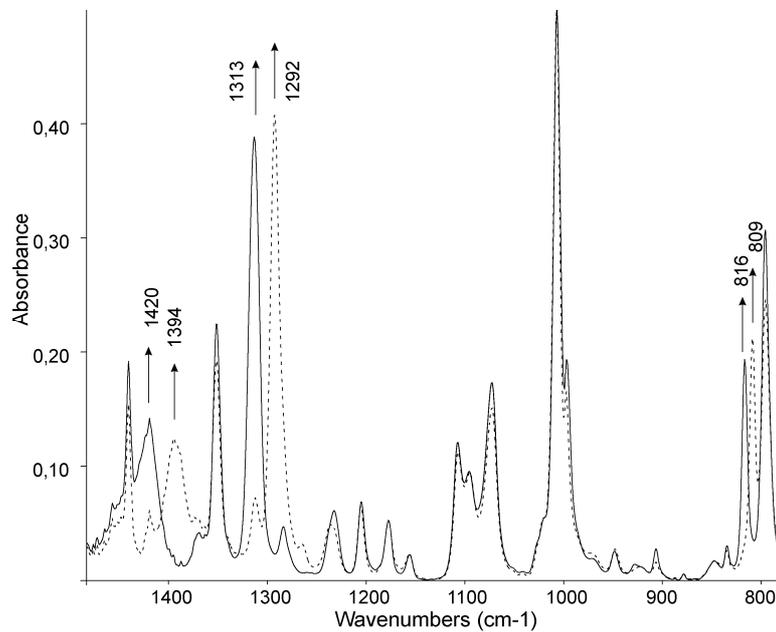


Рис. 2. ИК спектры сублимированных слоев  $\text{CoTФП}(\text{NO}_2)$  (сплошная линия) и  $\text{CoTФП}^{(15}\text{NO}_2)$  (пунктир), подверженных действию паров 1-MeIm.

В результате действия паров 1-MeIm на слои нитрокомплекса  $\text{CoTФП}(\text{NO}_2)$  претерпевает также изменения электронный спектр поглощения (рис. 3). Полоса в видимой области спектра смещается на  $20\text{ nm}$  в сторону больших длин волн и структурируется.

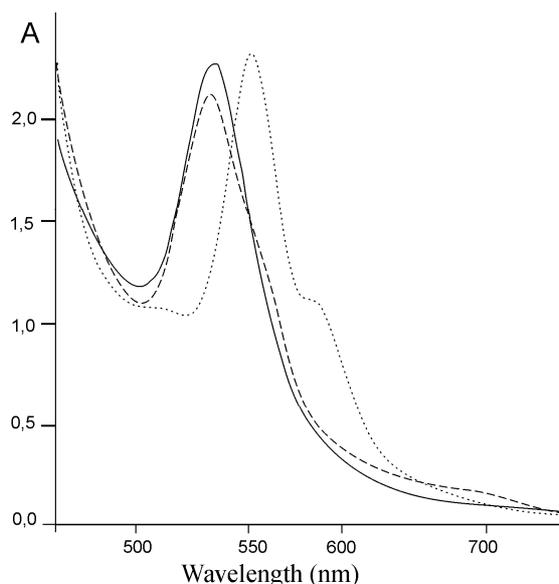
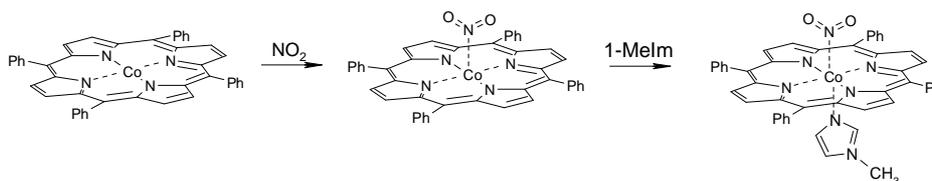


Рис. 3. Электронные спектры поглощения в видимой области СоТФП (сплошная линия), (СоТФП(NO<sub>2</sub>) до (пунктир) и после (точечная линия) взаимодействия с 1-MeIm.

Совокупность полученных спектральных данных однозначно свидетельствует о дополнительной координации 1-метилимидазольного лиганда в трансположение к нитрогруппе с образованием 6-координационного комплекса, как это представлено на схеме.



При комнатных температурах комплекс с 1-MeIm образуется довольно быстро, в течение нескольких минут. Он стабилен в твердой фазе, и длительная откачка при комнатных и более высоких (до 350 К) температурах не приводит к заметному понижению интенсивностей полос, относимых к 6-координированной нитрогруппе. Более того, при растворении в толуоле и четыреххлористом углеороде комплекс стабилен в течение длительного времени.

Изменения спектра, подобные описанным, наблюдались ранее при образовании 6-координированных нитрокомплексов СоТФП с транспиридином, пиперидином и аммиаком [6]. Направления сдвигов частот колебаний нитрогруппы при этом одинаковы, хотя сами их величины проявляют закономерные изменения в зависимости от донорных характеристик 6-го лиганда. Надо полагать, что изменения частот колебаний координированной нитрогруппы в результате присоединения в трансположение электронодонорного лиганда связаны, прежде всего, с дополнительным переносом электронной плотности через ион

кобальта на нитролиганд. При этом для N-донорных лигандов, обладающих π-электронной системой связей (как пиридин и имидазол), должна быть учтена не только их основность, но и донорно-акцепторные свойства (-орбиталей, поскольку нитролиганд проявляет сильные р-акцепторные свойства [5].

Таблица

Комплекс	$\nu_a(\text{NO}_2)$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu_s(\text{NO}_2)$ , $\text{см}^{-1}$	$\delta(\text{NO}_2)^a$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{см}^{-1b}$	Ссылки
CoТФП (NO <sub>2</sub> )	1468 (~1440)	1282 (1264)	805 (796)	186(176)	6
(Py)CoТФП (NO <sub>2</sub> )	~1439 (1404)	1310 (1288)	816 (807)	129(126)	7
(1-MeIm)CoТФП (NO <sub>2</sub> )	1420 (1394)	1313 (1292)	816 (809)	107(102)	Наст. работа

<sup>a</sup> в скобках приведены данные для <sup>15</sup>NO<sub>2</sub>-изотопомеров.

<sup>b</sup>  $\Delta\nu = \nu_a(\text{NO}_2) - \nu_s(\text{NO}_2)$ .

В таблице приведены данные по частотам колебаний нитрогруппы в б-координационных комплексах с Py и 1-MeIm. Являясь N-донорами, они в то же время наделены сопряженной системой π-электронов, также участвующей в связывании с металлом. Одна из колонок таблицы содержит данные по разнице частот асимметричного и симметричного валентного колебаний нитрогруппы в комплексах. Можно предположить, что эта величина будет тем меньше, чем больше суммарный перенос σ- и π-электронной плотности через d-орбитали металла на координированную в трансположении нитрогруппу. Действительно, в предельном случае нитрит-иона колебания  $\nu_a(\text{NO}_2^-)$  и  $\nu_s(\text{NO}_2^-)$  близки друг к другу со значением  $\nu_s(\text{NO}_2^-)$ , даже более высоким, чем  $\nu_a(\text{NO}_2^-)$  [12]. 1-Метилимидазол – более сильный δ лиганд, чем пиридин (рКа их сопряженных кислот равны соответственно 6,95 и 5,25 [13]) – умеренный π-донор, тогда как пиридин – π-акцептор. Оба этих фактора будут способствовать росту отрицательного заряда на нитрогруппе и, согласно сказанному выше, должны привести к меньшему разделению частот валентных колебаний нитрогруппы, что и наблюдается на опыте.

Автор выражает благодарность фонду NFSAT/CRDF (Проект № ARC2-3231-YE-04) за финансовую поддержку и Куртияну Т. С. за постановку задачи.

**1-ՄԵԹԻԼԻՄԻԴԱԶՈԼԻ ԵՎ ՄԵԶՈ-ՏԵՏՐԱՖԵՆԻԼՊՈՐՖԻՐԻՆԱՏՈԿՈԲԱԼՏԻ  
ՆԻՏՐՈԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՓՈԽԱԶՂԵՅՈՒԹՅԱՆ ՍՊԵԿՏՐԱԼ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ**

**Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ**

Մեզո-տետրաֆենիլպորֆիրինատոկոբալտի նիտրոկոմպլեքսի (CoTPP(NO<sub>2</sub>)) սուբլիմացված շերտերի հետ 1-մեթիլիմիդազոլի (1-MeIm) գոլորշիների կարճատև ազդեցությունը հանգեցնում է մեզո-տետրաֆենիլպորֆիրինատոկոբալտի (1-MeIm)CoTPP(NO<sub>2</sub>) 6-կոորդինացված նիտրոկոմպլեքսի առաջացման: Դա ցույց է տրված ԻԿ և էլեկտրոնային ադսորբցիոն սպեկտրալ եղանակներով և լրացուցիչ հիմնավորված է իզոտոպատեղակալված <sup>15</sup>NO<sub>2</sub>-ի օգտագործմամբ: Ստացված կոմպլեքսը կայուն է ինչպես պինդ վիճակում, այնպես էլ լուծույթում: Քննարկված է տրանսիդանտի էլեկտրոնային բնույթի ազդեցությունը կոորդինացված նիտրոխմբի տատանողական հաճախությունների վրա:

**SPECTRAL STUDY OF THE REACTION OF 1-METHYLIMIDAZOLE WITH NITRO  
COMPLEX OF MESO-TETRAPHENYLPORPHYRINATOCOBALT**

**A. A. HOVHANNISYAN**

Interaction of CoTPP (TPP-dianion of *meso*-tetraphenylporphyrin) sublimed layers with low pressure NO<sub>2</sub> gas leads to formation 5-coordinate nitro-complex CoTPP(NO<sub>2</sub>). Exposure of these layers to the vapors of 1-methylimidazole (1-MeIm) result in the formation of the first 6-coordinate nitro complex (1-MeIm)CoTPP(NO<sub>2</sub>) with sterically unprotected Co-porphyrin. Its formation is demonstrated by the FTIR and UV-visible spectroscopy with additional support providing by use of <sup>15</sup>N-labeled nitrogen dioxide. The obtained complex is stable both in a solid phase, and in a solution. The influence of electronic nature of trans electron donor ligand on the frequencies of coordinated nitro-group in the 6-coordinate nitro-complexes of Co-porphyrins {(L)Co(TPP)(NO<sub>2</sub>), where L - electron-donor ligand} is discussed. It is shown that the difference between asymmetric and symmetric stretching frequencies of coordinated NO<sub>2</sub>-group inversely correlates with the overall σ- and π-donor ability of the 6-th ligand.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Johnson M.K., Thomson A.J., Walsh T.A., Barber D., Greenwood C. // Biochem.J., 1980, v. 189, p. 285
- [2] Gladwin M.T., Schechter A.N., Kim-Shapiro D.B., Patel R.P., Hogg N., Shiva S., Cannon III R.O., Kelm M., Wink D.A., Espey M.J., Oldfield E.H., Pluta R.M., Freeman B.A., Lancaster Jr J.R., Feilish M., Lundberg J.O. // Nat. Chem. Biol., 2005, v. 1, p. 308 and references therein.
- [3] Goodwin J.A., Kurtikyan T.S., Bin Zheng B., Parmley D., Howard J., Green Sh., Walsh R., Standard J., Mardukov A.N., Przybyla D. // Inorg. Chem., 2005, v.44, №7, p. 2215.
- [4] Goodwin J.A., Bailey R., Pennington W.T., Raspberry R., Green T., Shasho S., Vongsavanh M., Echevarria E., Tiedeken J., Brown C., Fromm G., Lyerly S., Watson N., Long A., De Nitto N. // Inorg. Chem., 2001, v. 40, №11, p. 4217.
- [5] Wyllie G.R.A., Scheidt W.R. // Chem. Rev., 2002, v. 102, p. 1067.
- [6] Куртикян Т.С., Степанян Т.Н., Гаспарян А.В. // Координационная химия, 1997, т. 23, с. 604.

- [7] *Степанян Т.Н., Акопян М.Е., Куртикян Т.С.* // Координационная химия, 2000, т. 26, с. 453.
- [8] *Ibers A., Jele G.P.* // Inorg. Chem., 2000, v. 39, №17 p. 3823.
- [9] *Куртикян Т.С., Мартиросян Г.Г., Гаспарян А.В., Акопян М.Е., Жамкочян Г.А.* // Журнал прикладной спектроскопии, 1990, т. 53, №3, с. 421.
- [10] *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 480
- [11] *Martirosyan G.G., Azizyan A.S., Kurtikyan T.S., Ford P.C.* // Inorg. Chem., 2006, v. 45, №10, p. 4079.
- [12] *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1991.
- [13] Handbook of Chemistry and Physics, 77<sup>th</sup> Edition, Edit. D.A.Lide, 1996, p. 8.