

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 61, №3–4, 2008 Химический журнал Армении

УДК 547.979.733

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА
АЗОТА С НИТРАТО-КОМПЛЕКСОМ ОКТАЭТИЛПОРФИРИНАТА ЖЕЛЕЗА (III)

Г. М. ГУЛЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения

Центр исследования строения молекул
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
e-mail: ghugo@rambler.ru

Поступило 12 XII 2007

Реакция оксида азота (NO) с сублимированными слоями, содержащими нитрато-комплекс железа – $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\eta^1\text{-ONO}_2)$ (ОЭП – дианион 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина), приводит к образованию ряда производных ОЭП железа (II) и (III) с различными оксидами азота (NO_x) в роли аксиальных лигандов. При низкой температуре спектрально охарактеризован метастабильный нитрато-нитрозильный комплекс $(\text{NO})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\eta^1\text{-ONO}_2)$, который подвергается дальнейшим трансформациям при нагреве в атмосфере NO.

Конечными продуктами этих превращений при повышении температуры до комнатной в присутствии избытка NO являются нитрозильный – $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ОЭП})(\text{NO})$, нитро-нитрозильный – $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\text{NO}_2)(\text{NO})$ и нитратный – $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\eta^1\text{-ONO}_2)$ комплексы. Соотношение этих продуктов зависит от давления NO в системе. Эксперименты с изотопозамещённым (^{15}NO) оксидом азота показали, что присутствующий в системе после реакции нитрато-комплекс является результатом ряда трансформаций, приводящих к изотопозамещённому аналогу – $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\eta^1\text{-O}^{15}\text{NO}_2)$.

Рис. 6, табл. 2, библи. ссылок 38.

Взаимодействие гемопротеинов с оксидами азота (NO , NO_2), нитрит- и нитрат-ионами и трансформации в азотном цикле и физиологии млекопитающих – вопросы первостепенной важности. Несмотря на значительный прогресс возможные реакционные пути с участием оксидов азота остаются неизвестными, а детали окислительно-восстановительных процессов далеки от полного понимания.

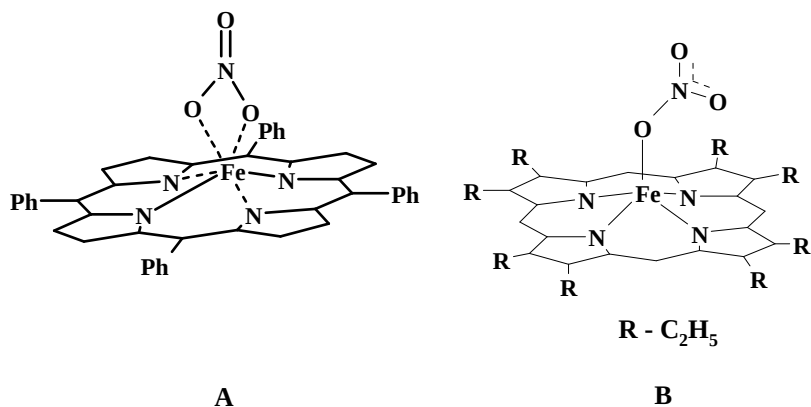
Оксид азота играет важную роль в биохимии млекопитающих, что, в первую очередь, связано со взаимодействием NO с ферри- и феррогемопротейнами [1]. Гемнитрозины участвуют в большом числе биологических процессов, включая активацию гуанилат-циклазы, передачу нервного импульса, свертывание крови [2].

Диоксид азота – NO₂, в свою очередь, являясь сильным окислителем и нитрующим агентом, инициирует деструктивные процессы в живых организмах [3, 4]. Эндогенное образование NO₂ возможно при аутоокислении NO в липидных мембранах [5] и при окислении нитрит-аниона пероксидазами [6]. Кроме того, при реакции NO с супероксидным анионом (O₂⁻) образуется пероксонитрит-анион [7, 8], распад которого по конкурирующим реакциям приводит к образованию нитрат-аниона и/или NO₂ [9-11]. Взаимодействие NO с нитрат-анионом, координированным железо-порфирином, также приводит к образованию NO₂ [12]. В противоположность нитрату, нитрит-ион в норме постоянно присутствует в клетках и плазме млекопитающих [13] и является наиболее ёмким и легкодоступным источником NO для сердечно-сосудистой системы [14]. Интерес к реакциям железопорфиринов с нитрит-ионом возрос в связи с растущим пониманием его физиологических функций [15] и терапевтических свойств [16].

Нитрат-ион в обмене веществ обычно рассматривается как относительно инертный финальный продукт окисления [17], хотя детскую метгемоглобинемию связывают с избытком продуктов восстановления нитрат-иона кишечными бактериями [18]. С другой стороны, восстановление нитрат-иона, концентрирующегося в выделениях слюнных желез, нитрат-редуктазами бактерий приводит к нитрит-иону, небольшое количество которого полезно для людей с нормальным здоровьем [19].

Нитрат-редуктазы млекопитающих не известны, хотя показана возможность “активации” нитрата при участии гемцентра и оксида азота, что приводит к образованию высокореакционных оксидов азота типа N_xO_y, в частности NO₂ [12]. Подобные процессы актуальны в биохимии оксидов азота, а образующиеся интермедиаты могут фигурировать как активные частицы при каталитическом окислении органических веществ [20-22].

Ранее было показано, что взаимодействие NO с Fe^{III}(ТФП)(η²-O₂NO) (ТФП – дианион *мезо*-тетрафенилпорфирина), содержащим бидентатно-координированный нитратный лиганд (структура **A**) [23], приводит к образованию ряда производных FeТФП с различными оксидами азота (NO_x) в роли аксиальных лигандов. При очень низких температурах был спектрально охарактеризован 6-координационный метастабильный нитрато-нитрозильный комплекс (NO)Fe^{III}(ТФП)(η¹-ONO₂) [24]. В настоящей работе исследовано взаимодействие NO с нитрато-комплексом Fe^{III}(ОЭП)(η¹-ONO₂) с существенно иной, монодентантной координацией нитратного лиганда (структура **B**) [25].



Экспериментальная часть

Порфирины железа (II) очень чувствительны к кислороду и быстро превращаются на воздухе в производные железа (III). Поэтому были использованы гораздо более стабильные на воздухе производные типа $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ОЭП})(\text{В})_2$ (В – пиридин или пиперидин), которые синтезировались и очищались по несколько видоизмененной методике, описанной в [26].

Низкотемпературные сублиматы получены согласно описанной ранее методике [27]. Сублимация велась в течение 0,3-3 ч на охлаждаемую до 77 К поверхность KBr или CaF_2 для получения слоев приемлемой толщины при измерениях в ИК или видимой области спектра. Полученные сублиматы затем нагревались до комнатной температуры в условиях динамического вакуума.

Слои, полученные по этой методике, обладают высокой микропористостью по всей толщине [28], что позволяет изучать их реакции с потенциальными реагентами методом ИК-спектроскопии в отсутствие маскирующего влияния органических растворителей и в широком диапазоне температур (от 77 до 400 К). После получения нитрато-комплекса действием газообразного NO_2 на $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ОЭП})$ криостат снова охлаждался жидким азотом и через вакуумную линию, снабженную ртутным манометром, в криостат запускалось определенное количество NO. Далее при определенных температурах, контролируемых термпарой, регистрировались ИК, либо электронные спектры в процессе медленного на-грева слоя, что позволяло изучать последовательные стадии реакции.

Газообразный NO синтезировали по [29], ^{15}NO (с изотопной чистотой 98,5%) был приобретен в Институте изотопов (Республика Грузия). Перед использованием оксиды азота очищались методом, подробно описанным в работе [30].

Диоксиды азота (NO_2 и $^{15}\text{NO}_2$) готовились путем окисления соответствующих оксидов избытком осушенного над P_2O_5 газообразного O_2 и далее очищались вакуумной дистилляцией.

ИК- и электронные спектры поглощения (ЭСП) получены с помощью приборов “Nicolet Nexus” и “Helios γ” (Thermo Electron Corp., USA), соответственно.

Результаты и их обсуждение.

Образование нитратного комплекса $\text{Fe}(\text{ОЭП})(\eta^1\text{-ONO}_2)$ (1). Подобно ранее исследованным мезо-арилзамещенным порфиринам [12,31], взаимодействие $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ОЭП})$ с газообразным NO_2 в сублимированных слоях ведет к образованию нитрато-комплекса $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\text{NO}_3)$, о чем свидетельствуют изменения в ИК- и электронных спектрах поглощения (рис. 1 и 2). Видно, что продукт взаимодействия $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ОЭП})$ с газообразным NO_2 имеет в ИК-спектре новые полосы при 1515, 1276 и 981 см^{-1} , которые наблюдаются в областях спектра, типичных для полос валентных колебаний координированного нитрата [32]. В экспериментах с $^{15}\text{NO}_2$ эти полосы появляются при 1482, 1252 и ~958 см^{-1} , т.е. с изотопными сдвигами, близкими к теоретически ожидаемым, что однозначно указывает на корректность их отнесения к колебаниям координированного нитрата. Рентгеноструктурное исследование нитрато-комплекса $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\eta^1\text{-ONO}_2)$ показало, что в комплексе нитратная группа координирована монодентантно (структура В) [25]. Для такой структуры в ИК-спектре следует ожидать появления трех полос валентных колебаний нитрато-группы – антисимметричного и симметричного валентных колебаний NO_2 -фрагмента с некоординированными кислородными атомами и валентного колебания N-O во фрагменте Fe-O-N. В литературе [25] для этого комплекса ранее приводилась лишь высокочастотная полоса при 1515 см^{-1} . Изотопозамещение дает возможность однозначного отнесения всех трех полос валентных колебаний (табл. 1).

Детальная характеристика ИК полос валентных колебаний координированной нитрато-группы, полученная в настоящем исследовании для $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\eta^1\text{-ONO}_2)$, а ранее для $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ТФП})(\eta^2\text{-O}_2\text{NO})$ [12], дает возможность проследить за проявлениями спектральных различий для моно- и бидентатно-связанных нитрато-групп. Частоты колебаний трёх полос находятся примерно в тех же областях спектра для обоих типов координации (в ИК-спектре $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ТФП})(\eta^2\text{-O}_2\text{NO})$ они располагаются при 1529, 1273 и 966 см^{-1}), несмотря на существенное различие в типах колебаний. Для бидентатно-координированной нитрато-группы высокочастотная полоса должна быть отнесена к колебанию $\nu(\text{N}=\text{O})$ азота с тем из кислородных атомов, который не участвует в связывании с металлом, тогда как две другие полосы при 1273 и 966 см^{-1} следует отнести к антисимметричному $\nu_a(\text{NO}_2)$ и симметричному $\nu_c(\text{NO}_2)$ колебаниям группы NO_2 , участвующей в координации.

Однако наблюдается существенное различие в соотношении интенсивностей высокочастотных полос: в ИК-спектре бидентатно-координированной нитрато-группы в $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ТФП})(\eta^2\text{-O}_2\text{NO})$ эти полосы имеют примерно равную интенсивность [31], в то время как в $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЕП})(\eta^1\text{-ONO}_2)$ низкочастотная из этих полос ($\sim 1270 \text{ см}^{-1}$) значительно более интенсивна (рис. 1). Следует также отметить несколько более высокое по частоте расположение колебания $\nu(\text{N-O})$ в монодентантной структуре по сравнению с колебанием $\nu_c(\text{NO}_2)$ в бидентантной структуре.

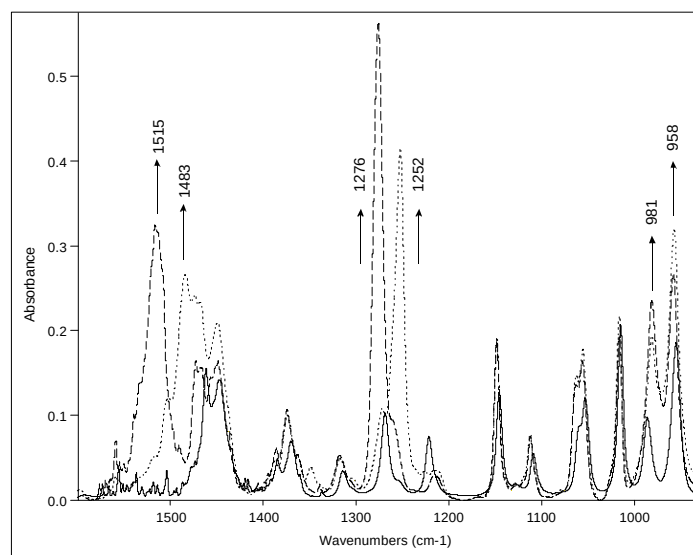
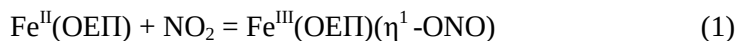


Рис. 1. ИК-спектры сублимированных пленок $\text{Fe}(\text{ОЭП})$ до (—) и после взаимодействия с $^{14}\text{NO}_2$ (- -) и $^{15}\text{NO}_2$ (···).

Образование нитратного комплекса из $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ОЕП})$, как и в случае взаимодействия NO_2 с $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ТФП})$ и $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ТТР})$ (ТТР – дианион *мезо*-тетра(*п*-толил)порфирина) [33], идет через две чётко выраженные стадии согласно уравнениям 1 и 2.



При малых давлениях и временах выдержки слоев $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ОЕП})$ в атмосфере NO_2 был получен «иллюзорный» пятикоординированный нитрито-комплекс $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЕП})(\eta^1\text{-ONO})$, подобный нитрито-комплексам *мезо*-арилпроизводных [34], который при больших временах выдержки и давлениях NO_2 переходит в нитрато-комплекс $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЕП})(\eta^1\text{-ONO}_2)$.

Образование нитратного комплекса сопровождается также существенными изменениями в электронном спектре поглощения в видимой области (рис. 2, штриховая линия).

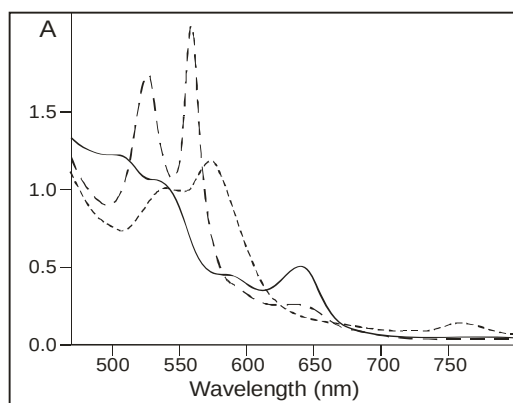


Рис. 2. Электронные спектры поглощения продуктов взаимодействия: $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ОЭП})$ с NO_2 (—) (см. текст); $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\eta^1\text{-ONO}_2)$ с NO (- -) в интервале 100-150 К; $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\eta^1\text{-ONO}_2)$ с NO (...) в интервале 160-220 К.

Образование нитрато-нитрозильного комплекса $(\text{NO})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\eta^1\text{-ONO}_2)$ (2). На рис. 3 представлены спектры, полученные при выдержке слоев $\text{Fe}(\text{ОЭП})(\eta^1\text{-ONO}_2)$ в атмосфере NO и нагреве слоя от 100 до 150. В области $\sim 1900 \text{ см}^{-1}$ появляется новая интенсивная полоса при 1891 см^{-1} , которая сдвигается до 1854 см^{-1} при использовании ^{15}NO (рис. 4). Рост этой полосы сопровождается сдвигом полосы нитратной группы с 1515 до 1499 см^{-1} с уменьшением ее интенсивности и незначительными сдвигами двух других полос при ~ 1270 и $\sim 980 \text{ см}^{-1}$.

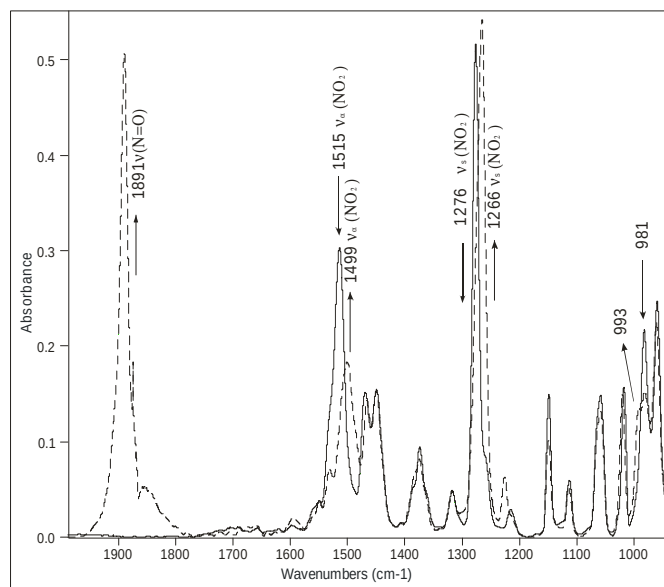


Рис. 3. ИК-спектры $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\eta^1\text{-O}^{14}\text{NO}_2)$ (—) и продукта (150К) (- -) его взаимодействия с ^{14}NO в интервале 100-150 К после откачки избытка оксида азота.

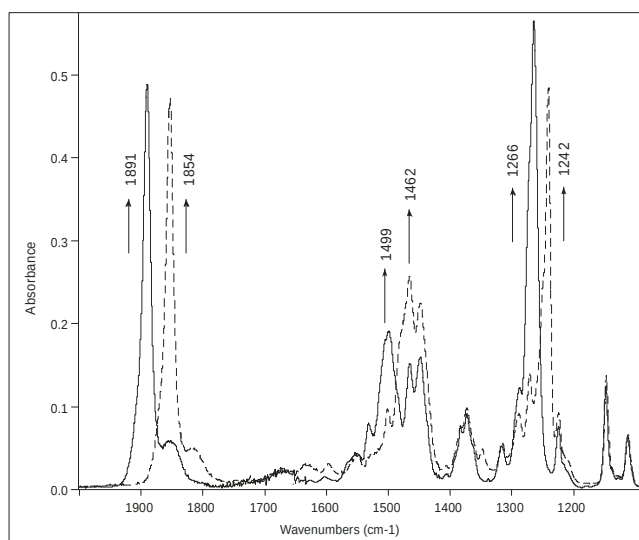


Рис. 4. ИК-спектры (150 К) продуктов взаимодействия, полученных при нагреве систем $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\eta^1\text{-O}^{14}\text{NO}_2) - ^{14}\text{NO}\}$ (—) и $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\eta^1\text{-O}^{15}\text{NO}_2) - ^{15}\text{NO}\}$ (- -) от 100 до 150 К после откачки избытка оксида азота.

Полосы, соответствующие колебаниям NO-группы, в шестикординатных комплексах порфиринов железа лежат в среднем на 200 см^{-1} выше у Fe(III), чем у Fe(II) [35], в которых они располагаются в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. Таким образом, полоса при 1891 см^{-1} должна быть отнесена к нитрозильному комплексу Fe(III). Отмеченные изменения легко интерпретировать как следствие образования шестикординатного нитрозильно-нитратного комплекса согласно уравнению (3):



Изменения в интенсивностях полос координированного нитрата в сторону понижения интенсивности высокочастотной полосы в области 1520 см^{-1} и резкого усиления интенсивности полосы в области 1270 см^{-1} наблюдались ранее при взаимодействии NO с $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ТФП})(\eta^2\text{-O}_2\text{NO})$ и трактовались как результат образования $(\text{NO})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ТФП})(\eta^1\text{-ONO}_2)$ [24], т. е. было сделано предположение, что образование 6-координатного комплекса сопровождается изомеризацией нитратного лиганда из бидентантной в монодентантную форму. Данные настоящей работы полностью подтверждают корректность такой трактовки.

Электронные спектры поглощения (рис. 2, пунктирная линия) также свидетельствуют о заметном изменении электронной структуры вновь образованного комплекса.

Нитрозильно-нитратный комплекс **2** термически нестабилен при температурах выше 160 К и в атмосфере NO претерпевает дальнейшие превращения, описанные ниже.

Эксперименты с $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\eta^1\text{-O}^{15}\text{NO}_2)$ и ^{15}NO выявили аналогичные изменения.

ИК-спектральные данные для изотопозамещенных различным образом по нитрозильной и нитрато-группам $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\eta^1\text{-ONO}_2)(\text{NO})$ и отнесение характеристических полос сведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристические ИК-полосы нитрато-нитрозильных комплексов $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\text{NO})(\text{ONO}_2)$ (в см^{-1})

$\text{Fe}(\text{ОЭП})(\text{ONO}_2)(\text{NO})$	$\text{Fe}(\text{ОЭП})(\text{ONO}_2)(^{15}\text{NO})$	$\text{Fe}(\text{ОЭП})(\text{O}^{15}\text{NO}_2)(\text{NO})$	$\text{Fe}(\text{ОЭП})(\text{O}^{15}\text{NO}_2)(^{15}\text{NO})$	Отнесение
1891	1853	1890	1854	$\nu(\text{N}=\text{O})$
1499	1499	1462	1462	$\nu_a(\text{NO}_2)$
1266	1266	1242	1242	$\nu_c(\text{NO}_2)$
993	993	*	*	$\nu(\text{N}-\text{O})$
613	606	613	606	$\delta(\text{Fe}-\text{N}-\text{O})$

* – не определено

Дальнейшие превращения в системе (2 + NO). Превращения, происходящие с $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\eta^1\text{-ONO}_2)(\text{NO})$ выше 160 К в атмосфере NO, представлены на рис. 5.

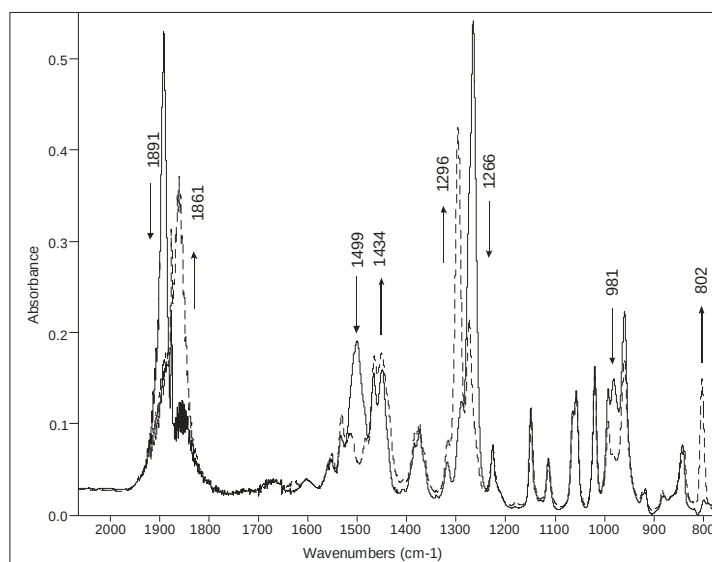
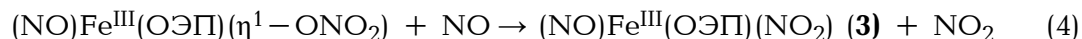


Рис. 5. ИК-спектры продуктов взаимодействия $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\eta^1\text{-O}^{14}\text{NO}_2)$ с ^{14}NO , полученных в интервале температур 100-150 К (—) и в интервале 150-220 К (- -).

Полосы при 1891, 1499, 1266 и 981 см^{-1} уменьшаются в интенсивности и появляются полосы при 1861, 1450, 1296 и 802 см^{-1} .

Высокочастотная полоса 1861 см^{-1} расположена ниже, чем в комплексе **2**, но, несомненно, принадлежит нитрозильной группе, связанной с Fe(III). Остальные три полосы легко отнести к антисимметричному, симметричному и деформационному колебаниям координированной через атом азота нитро-группы [32]. Такого типа нитро-нитрозильные комплексы известны для различных порфиринов железа (III) [35, 36] и характеризуются похожим набором частот в ИК-спектре.

Следовательно, при нагреве **2** в атмосфере оксида азота между координированной нитрато-группой и NO протекает окислительно-восстановительная реакция (уравнение 4), приводящая к “восстановлению” нитрата в нитрит [12].



Как было установлено ранее [33, 34, 37], выше 140 К нитрито-нитрозильные комплексы порфиринов железа (III) изомеризуются в нитро-нитрозильные, поэтому в ИК-спектрах мы видим только полосы более стабильного изомера (табл. 2).

Изучение реакции (уравнение 4) с использованием различных изотопов азота в комплексе **1** и в NO может внести некоторую ясность в понимание ее механизма. При этом особое внимание надо уделить именно начальной стадии данного процесса, чтобы нивелировать влияние изотопного обмена между NO_x [12].

Таблица 2

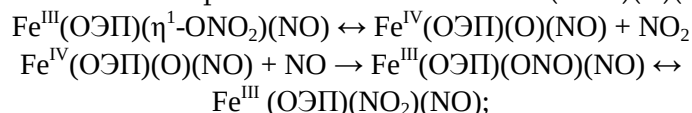
Характеристические ИК-полосы нитро-нитрозильных комплексов $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\text{NO})(\text{NO}_2)$ (в см^{-1})

$\text{Fe}(\text{ОЭП})(\text{NO}_2)(\text{NO})$	$\text{Fe}(\text{ОЭП})(\text{NO}_2)(^{15}\text{NO})$	$\text{Fe}(\text{ОЭП})(^{15}\text{NO}_2)(\text{NO})$	$\text{Fe}(\text{ОЭП})(^{15}\text{NO}_2)(^{15}\text{NO})$	Отнесение
1861	1824	1860	1824	$\nu(\text{N}=\text{O})$
1434	1434	*	*	$\nu_a(\text{NO}_2)$
1296	1296	1275	1275	$\nu_c(\text{NO}_2)$
802	802	794	794	$\delta(\text{NO}_2)$

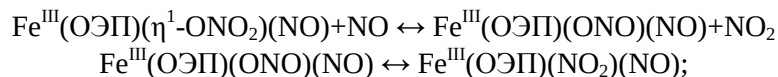
* – не определено

Возможны три механизма превращения **2** в **3**.

а) Отрыв NO_2 с образованием оксо-нитрозильного комплекса $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{ОЭП})(\text{O})(\text{NO})$, т.н. разрыв β -связи:

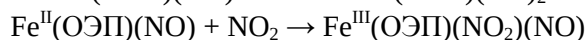


б) “Передача” атома кислорода от координированной нитрато-группы свободному NO, т.н. оксо-трансфер [36]



в) Отрыв NO_3 -радикала, т. н. разрыв α -связи, инициированный связыванием NO с координированным нитратом и элиминированием нестабильного изомера N_2O_4 типа ONONO_2 , быстро распадающегося на две молекулы NO_2 . Образовавшийся нитрозильный комплекс $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ОЭП})(\text{NO})$ при

взаимодействии с NO может привести к термически нестабильному динитрозильному комплексу $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{ОЭП})(\text{NO})_2$ [38], а при взаимодействии с NO_2 – к комплексу **3**.



При реакции $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\eta^1\text{-O}^{15}\text{NO}_2)(\text{NO})$ с избытком NO на начальной стадии реакции образования нитро-нитрозильного комплекса **3** следует ожидать доминирования изотопной формы $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\text{NO}_2)(\text{NO})$, если реакция протекает по механизму а), преимущественного образования $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(^{15}\text{NO}_2)(\text{NO})$, если реакция протекает по механизму б), и примерно равных количеств $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(^{15}\text{NO}_2)(\text{NO})$ и $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\text{NO}_2)(\text{NO})$ в случае реализации механизма в).

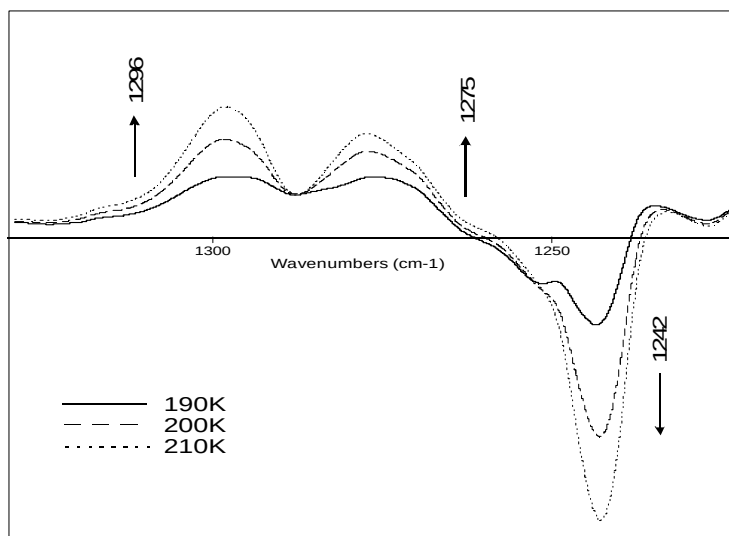
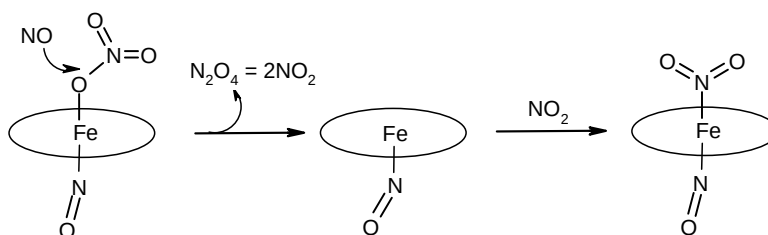


Рис. 6. Дифференциальные ИК-спектры, полученные при нагреве системы $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\eta^1\text{-O}^{15}\text{NO}_2) + ^{14}\text{NO}\}$ от 160 до 190 (—), 200 (- -) и 210 (···) К.

Как видно из дифференциальных спектров, приведенных на рис. 6, в начале процесса образуются $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(^{15}\text{NO}_2)(\text{NO})$ и $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ОЭП})(\text{NO}_2)(\text{NO})$ в практически равных количествах. Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные позволяют отдать предпочтение механизму реакции в соответствии с вариантом в), приведенном на нижеследующей схеме.



Нагрев образца до комнатной температуры в атмосфере NO приводит к образованию нитрозильного – $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OЭП})(\text{NO})$, нитро-нитрозильного – $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OЭП})(\text{NO}_2)(\text{NO})$ и нитратного – $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OЭП})(\eta^1\text{-ONO}_2)$ комплексов, относительные количества которых зависят от давления NO в системе. Его откачка приводит к медленному разложению нитро-нит-розильного комплекса, который, как известно [36], стабилен лишь в атмосфере NO, с образованием дополнительных количеств $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OЭП})(\text{NO})$ и $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OЭП})(\eta^1\text{-ONO}_2)$. Изотопный состав нитратной группы при этом соответствует тому изотопу NO, в избытке которого протекали реакции.

Следует отметить, что все сценарии, ведущие к образованию **3** из **2**, сопровождаются образованием свободного NO_2 – сильного нитрующего и окисляющего агента. Таким образом, нитрат, считающийся в организме относительно безвредным, в определенных условиях, а именно, в присутствии гема и NO, может явиться источником высокотоксичного диоксида азота.

Выполнение работы финансировано NFSAT/CRDF (проект ARC2-3231-Ye-04).

ԱԶՈՏԻ ՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ՕՔՏԱԷԹԻԼ ՊՈՐՖԻՐԻՆԻ ԵՐԿԱԹ (III) ՆԻՏՐԱՏՈ-ԿՈՄՊԼԵԿՍԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՍՊԵԿՏՐԱԼ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Մ. ԳՈՒԼՅԱՆ

Ազոտի օքսիդի (NO) փոխազդեցությունը սուբլիմված թաղանթների հետ, որոնք պարունակում են երկաթի նիտրատո-կոմպլեքս – $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OԷՊ})(\eta^1\text{-ONO}_2)$ (OԷՊ – 2,3,7,8,12,13,17,18 օքտաէթիլպորֆիրինիերկանիոն), բերում է OԷՊ-ի երկաթ (II) և (III)-ի մի շարք ածանցյալների առաջացմանը, որոնցում որպես աքսիալ լիգանդներ հանդես են գալիս ազոտի տարբեր օքսիդները – (NO_x): Ցածր ջերմաստիճանում սպեկտրալ բնութագրված է անկայուն նիտրատո-նիտրոզիլային կոմպլեքսը՝ $(\text{NO})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OԷՊ})(\eta^1\text{-ONO}_2)$, որը NO-ի մթնոլորտում տաքացնելիս ենթարկվում է մի շարք փոխարկումների: NO-ի ավելցուկի առկայությամբ մինչև սենյակային ջերմաստիճան տաքացնելիս այդ փոխարկումների վերջնական արգասիքներն են հանդիսանում նիտրոզիլային – $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OԷՊ})(\text{NO})$, նիտրո-նիտրոզիլային – $(\text{NO})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OԷՊ})(\text{NO}_2)$ և նիտրատային – $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OԷՊ})(\eta^1\text{-ONO}_2)$ կոմպլեքսները: Ստացված արգասիքների հարաբերակցությունը կախված է համակարգում առկա NO-ի ճնշումից: Իզոտոպատեղակալված ազոտի օքսիդով (^{15}NO) գիտափորձերը ցույց են տվել, որ ռեակցիայի ավարտից հետո համակարգում առկա նիտրատո-կոմպլեքսը հանդիսանում է մի շարք փոխարկումների արդյունք, որոնք հանգեցնում են իզոտոպատեղակալված նմանակի՝ $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OԷՊ})(\eta^1\text{-O}^{15}\text{NO}_2)$ գոյացմանը:

A SPECTRAL STUDY OF THE NITRIC OXIDE INTERACTION WITH NITRATO-COMPLEX OF OCTAETHYLPORPHYRINATO IRON (III)

G. M. GULYAN

The Scientific Technological Centre of
Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA

Molecule Structure Research Center
Armenia, 0014, Yerevan, Azatutyan str., 26
E – mail: ghugo@rambler.ru

The reaction(s) of nitric oxide (NO) gas with sublimed layers, containing the nitrato iron(III) complex – $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OEP})(\eta^1\text{-ONO}_2)$ (OEP-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinato dianion) leads to formation of several ferric and ferrous OEP derivatives ligated by various nitrogen oxides (NO_x). The metastable nitrato-nitrosyl complex – $(\text{NO})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OEP})(\eta^1\text{-ONO}_2)$ was spectrally characterized at low temperature that undergoes further transformations upon warming in NO atmosphere. The eventual products of these transformations after warming the system till room temperature in the presence of NO are the nitrosyl – $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OEP})(\text{NO})$, the nitro-nitrosyl – $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OEP})(\text{NO})(\text{NO}_2)$ and the nitrato – $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OEP})(\eta^1\text{-ONO}_2)$ complexes, which relative quantities depending on the NO pressure. An experiments with labeled nitric oxide (^{15}NO) shows that nitrato complex presented in the system after reactions was involved into series of transformations, resulting to isotopically labeled analogue, i.e. $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OEP})(\eta^1\text{-O}^{15}\text{NO}_2)$.

The use of isotope labeled (by ^{15}N) nitrato-group assist to assignment it frequencies which disposed at 1515 ($\nu_{\text{as. NO}_2}$), 1276 ($\nu_{\text{s. NO}_2}$), 981 ($\nu \text{ N-O}$) and correspondingly 1482, 1252 and $\sim 958 \text{ cm}^{-1}$ for ^{15}N labeled compounds. It has been also shown that monodentate coordination accompanied by different intensities of higher (*ca.*1500 and *ca.*1270 cm^{-1} , where the latter is much intense than former) frequencies bands of nitrato-ligand compared with bidentate coordination (in tetra-*meso*-arylporphyrins), where their intensities are approximate similar.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ignarro L.* Nitric oxide: Biology and Pathobiology; Academic Press: San Diego, CA, 2000.
- [2] *Mc. Cleverty J. A.* // Chem. Rev., 2004, v. 104, №2, p. 403.
- [3] *Kirsch M., Korth H.-G., Sustmann R., de Groot H.* // Biol. Chem., 2002, v.383, №3-4, p. 389.
- [4] *Pfeiffer S., Mayer B., Hemmens B.* // Angew. Chem., Int. Ed., 1999, v.38, №12, p. 1714.
- [5] *Van Dalen C.J., Winterbourn C.C., Kettle A.* // Biochem. J., 2006, v. 394, №3, p. 707.
- [6] *Doyle M.P., Hoekstra J. W.* // J. Inorg. Biochem., 1981, v.14, №4, p. 351.
- [7] *Herold S., Exner M., Nauser T.* // Biochemistry, 2001, v. 40, №11, p. 3385.
- [8] *Herold S.* // FEBS Lett., 1999, v. 443, №1, p. 81.
- [9] *Bourassa J.L., Ives E.P., Marqueling A.L., Shimanovich R., Groves J.T.* // J. Am. Chem. Soc., 2001, v.123, № 21, p. 5142.
- [10] *Jensen M.P., Riley D.P.* // Inorg. Chem., 2002, v. 41, № 18, p. 4788.
- [11] *Lee J., Hunt J.A., Groves J.T.* // J. Am. Chem. Soc., 1998, v.120, № 30, p. 7493.
- [12] *Kurtikyan T.S., Gulyan G.M., Martirosyan G.G., Lim M.D., Ford P.C.* // J. Am. Chem. Soc., 2005, v. 127, №17, p. 6216.

- [13] *Bryan N.S., Rassaf T., Maloney R.E., Rodriguez C. M., Saijo F., Rodriguez J. R., Feelisch M.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA., 2004, v. 101, №12, p. 4308.
- [14] *Cosby K., Partovi K.S., Crawford J.H., Patel R.P., Reiter C.D., Martyr S., Yang B.K., Wacławski M.A., Zalos G., Xu X., Huang K. T., Shields H., Kim-Shapiro D. B., Schechter A.N., Cannon R.O., Gladwin M.T.* // Nature Med., 2003, v. 9, №12, p. 1498.
- [15] *Huang K.T., Keszler A., Patel N., Patel R.P., Gladwin M. T., Kim-Shapiro D.B., Hogg N.I.* // J. Biol. Chem., 2005, v. 280, №35, p. 31126.
- [16] *Gladwin M.T., Schechter A.N., Kim-Shapiro D.B., Patel R.P., Hogg N., Shiva S., Cannon R.O., Kelm M., Wink D.A., Espey M.J., Oldfield E.H., Pluta R.M., Freeman B.A., Lancaster Jr.J.R., Feelisch M., Lundberg J.O.* // Nat. Chem. Biol., 2005, v.1, p.308.
- [17] *Lundberg J.O., Govoni M.* // Free Radical Biol. Med., 2004, v. 37, №3, p.395.
- [18] *Knobeloch L., Salna B., Hogan A., Postle J., Anderson H.* // Environ. Health Perspect., 2000, v. 108, №7, p.675.
- [19] *Bjoerne H., Govoni M., Toernberg D.C., Lundberg J.O., Weitzberg E.* // Crit. Care Med., 2005, v. 33, №8, p.1722.
- [20] *Taqui M.M., Chatterjee D., Shirin Z., Bajaj H.C., Siddiqui M.R.H., Venkatasubramanian K., Bhadbhade M.M.* // J. Mol. Catal., 1992, v. 72, №2, p.271.
- [21] *Goodwin J.A., Kurtikyan T.S., Standard J., Walsh R., Bin Zheng B., Parmley D., Howard J., Green S., Mardiyukov A.N., Przybyla D.E.* // Inorg. Chem., 2005, v. 44, №7, p. 2215.
- [22] *Goodwin J.A., Bailey R., Pennington W., Rasberry R., Green T., Shasho S., Yongsavanh M., Echevarria V., Tiedeken J., Brown C., Fromm G., Lyerly S., Watson N., Long A., De Nitto N.* // Inorg. Chem., 2001, v. 40, №17, p.4217.
- [23] a). *Philippi M.A., Baenziger N., Goff H.M.* // Inorg. Chem., 1981, v. 20, №11, p. 3904. b). *Wyllie G. R. A., Munro O. Q., Schulz C. E., Scheidt W. R.* // Polyhedron, 2007, v. 26, №16, p. 4664.
- [24] *Kurtikyan T.S., Martirosyan G.G., Hakobyan M.E., Ford P.C.* // Chem. Commun., 2003, p.1706.
- [25] *Ellison M.K., Shang M., Kim J., Scheidt R. W.* // Acta Crystallogr., 1996, v. C52, №12, p. 3040.
- [26] *Bonnett R., Dimsdale M. J.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans.1, 1972, p. 2540.
- [27] *Nakamoto K., Watanabe T., Ama T., Urban M. W.* // J. Am. Chem. Soc., 1982, v.104, №13, p. 3744.
- [28] *Куртикян Т.С., Гаспарян А.В., Мартиросян Г.Г., Жамкочян Г.А.* // ЖПС, 1995, т. 62, №6, с. 62.
- [29] *Ray J.D., Ogg R.A., Jr.* // J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, №3, p. 599.
- [30] *Martirosyan G.G., Azizyan A.S., Kurtikyan T.S., Ford P.C.* // Inorg. Chem., 2006, v. 45, № 10, p. 4079.
- [31] *Куртикян Т.С., Степанян Т.Г., Акопян М.Е.* // Ж. координационной химии, 1999, т.25, №10, с. 772.
- [32] *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 3 rd ed., New York, Wiley-Interscience, 1978, p. 244.
- [33] *Kurtikyan T.S., Hovhannisyan A.A., Hakobyan M.E., Patterson J.C., Iretskii A., Ford P.C.* // J. Am. Chem. Soc., 2007, v.129, № 12, p. 3576.
- [34] *Kurtikyan T.S., Ford P.C.* // Angew. Chem., Int. Ed., 2006, v.45, №3, p.492.
- [35] *Wyllie G.R.A., Scheidt R. W.* // Chem. Rev., 2002, v. 102, №4, p.1067.

- [36] *Yoshimura T.* // Inorg. Chim. Acta, 1984, v. 83, №1, p.17.
- [37] *Novozhilova I.V., Coppens P., Lee J., Richter-Addo G.B., Bagley K.A.* // J. Am. Chem. Soc., 2006, v.128, №6, p.2093.
- [38] *Lorković I.M., Ford P.C.* // Inorg. Chem., 2000, v. 39, №4, p. 632.