

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.979.733

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКИСИ АЗОТА С МИКРОПО-
РИСТЫМИ СЛОЯМИ МЕЗО-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТА ЖЕЛЕЗА(II)

А. С. АЗИЗЯН

Армянский институт прикладной химии (АРИАК)
Армения, 0053, Ереван, Арташатское шоссе, 5/2
E-mail: azizyan@rambler.ru

Поступило 9 VI 2008

Методами ИК и УФ-видимой спектроскопии с привлечением данных по изотопозамещенной окиси азота (^{15}NO) показано, что низкотемпературное взаимодействие окиси азота (NO) с сублимированными слоями Fe(II)(ТФП) (ТФП - дианион мезо-тетрафенилпорфирина) ведет к образованию 6-координационного динитрозильного комплекса железо-порфирина Fe(II)(ТФП)(NO)_2 , который при повышении температуры теряет один из аксиальных лигандов, образуя в итоге хорошо известный нитрозильный комплекс Fe(II)(ТФП)(NO) .

Рис. 4, библиографические ссылки 17.

Окись азота выполняет важные биологические функции, большинство из которых связано с ее взаимодействием с металлопротеинами, в особенности, с гемопротеинами [1]. Показательным примером такого рода является оказываемое ею сосудорасширяющее действие, инициируемое координацией NO с гемом растворимой гуанилил-циклазы [2]. В физиологию и патологию окислов азота вовлечено, либо предполагается вовлеченным, множество гемопротеинов – NO -синтазы, гемоглобин и миоглобин в их числе [3, 4]. С другой стороны, взаимодействие между металлоцентром и окисью азота долгое время находится в центре внимания химиков в связи с особенностями NO выступать при связывании с металлом как в качестве чистого электронодонорного, так и электроноакцепторного лиганда [5, 6].

Реакция избытка окиси азота (NO) с Fe(II) -порфиринами была предметом дискуссии. Одни исследователи утверждали [7, 8], что она ведет к реакции диспропорционирования с образованием нитро-нитрозильного комплекса $(\text{NO})\text{Fe(Por)(NO)}_2$ и выделению N_2O . Другие придерживались точки зрения, что единственным продуктом такого взаимодействия в раст-

ворах является при комнатных температурах $\text{Fe}(\text{Por})(\text{NO})$ [9], а за образование $(\text{NO})\text{Fe}(\text{Por})(\text{NO}_2)$ ответственны следовые количества кислорода, которые окисляют NO [10]. Однако отрицательный результат последней из отмеченных работ мог быть связан и с недостаточной растворимостью NO , препятствующей образованию содержащего несколько молекул окиси азота интермедиата, предвещающего диспропорционирование NO .

В настоящей работе исследовано взаимодействие NO с микропористыми слоями $\text{Fe}(\text{II})(\text{TФП})$. При низких температурах и в условиях избытка NO проблемы, связанные с ее растворимостью, возникающие при работе в растворах, исключаются. Действительно, микропористые слои порфиринов $\text{Mn}(\text{II})$ в экспериментальных условиях настоящей работы инициировали реакцию диспропорционирования NO , которая в конечном итоге вела к образованию $\text{Mn}(\text{Por})(\text{P}^1\text{-ONO})$ и выделению N_2O [11, 12]. Низкотемпературные спектральные данные давали предпочтение интермедиату, содержащему 3 молекулы координированного NO , взаимодействие которого с четвертой приводило к образованию нитрито-нитрозильного комплекса $(\text{NO})\text{Mn}(\text{Por})(\eta^1\text{-ONO})$ [12], который терял координированный NO при нагреве до комнатной температуры. В случае же порфиринов $\text{Fe}(\text{II})$ данные настоящей работы указывают на образование при низких температурах термически нестабильного динитрозильного комплекса $\text{Fe}(\text{II})(\text{TФП})(\text{NO})_2$, теряющего при нагреве один из лигандов.

Экспериментальная часть

Низкотемпературные сублимированные слои $\text{Fe}(\text{II})(\text{TФП})$ получали на пластинках KBr и CaF_2 для измерений инфракрасных и электронных спектров поглощения, соответственно, согласно ранее описанной методике [13]. Далее в криостат подавали отмеренные ртутным манометром количества NO , ^{15}NO , либо их эквимольной смеси. Температуру подложки, измеряемую термодатчиком, медленно повышали, начиная от температуры жидкого азота до комнатной. Параллельно при фиксированной температуре снимали инфракрасные, либо электронные спектры поглощения. Флюоритная оптика прозрачна в области $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$, в которой расположена интенсивная полоса поглощения $\nu(\text{NO})$ нитрозильных комплексов. Это давало возможность снимать ИК-спектры образцов, приготовленных в криостате с флюоритной оптикой, для исследования методом электронной спектроскопии. Такой ИК-контроль очень важен для однозначного отнесения электронных спектров поглощения к тому или иному образцу, поскольку сами электронные спектры для подобных систем значительно менее информативны, чем инфракрасные.

Синтез NO проводили согласно рецепту, приведенному в [13], и дополнительно очищали по разработанной нами методике [12]. ^{15}NO был приобретен в Институте изотопов (Республика Грузия) и очищен таким же способом. ИК-спектры в области $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ с разрешением в 2 см^{-1} были получены на Фурье-спектрофотометре "Nexus Nicolet". Электронные спектры поглощения (ЭСП) измеряли на спектрофотометре "Specord M-40".

Результаты и обсуждение

Подача в кристат с сублимированным слоем $\text{Fe(II)(ТФП)} \cdot 4 \text{ Torr NO}$ при 80 K приводит к образцу, в ИК-спектре которого, наряду с полосами самого порфирина, появляются две очень интенсивные полосы в областях 1860 и 1760 см^{-1} . Они, несомненно, принадлежат к симметричному и антисимметричному колебаниям $\nu(\text{NO})$ адсорбированного на слое порфирина димера окиси азота ONNO цисоидной структуры [15]. Рост температуры подложки приводит к постепенному их исчезновению и росту полосы при 1684 см^{-1} , которая достигает максимальной интенсивности при температурах порядка 170 K . Симбатно интенсивности этой полосы растет также слабая полоса при 1772 см^{-1} . В экспериментах с ^{15}NO появляются изотопные аналоги этих полос при 1655 и 1740 см^{-1} (рис. 1), не оставляя сомнений в их принадлежности валентному колебанию NO группы.

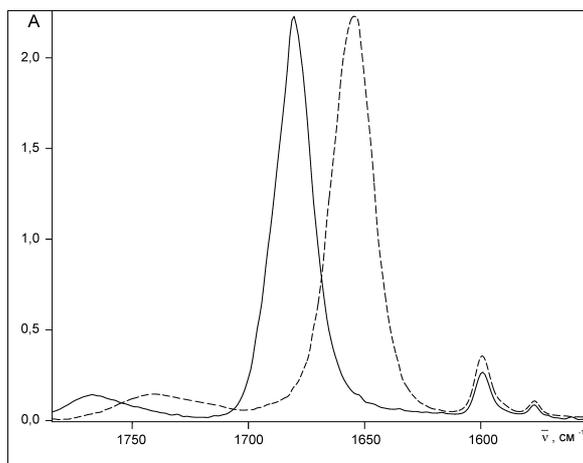


Рис. 1. ИК-Фурье-спектры сублимированного слоя Fe(II)(ТФП) после подачи в криостат при $T = 80 \text{ K}$ 4 Torr NO , нагрева до 170 K и кратковременной откачки (сплошная линия); та же самая процедура с использованием ^{15}NO (штриховая линия).

С ростом температуры интенсивность отмеченных полос падает, и максимум полосы при 1684 см^{-1} смещается в низкочастотную область. Высокочастотная полоса при 1772 см^{-1} исчезает при этом полностью. Интенсивность полосы при 1684 см^{-1} падает примерно вдвое (рис. 2). Полоса при 1675 см^{-1} с изотопным аналогом при 1645 см^{-1} , присутствующая в образцах при комнатной температуре, с очевидностью принадлежит хорошо известному нитрозильному комплексу железа Fe(II)(ТФП)(NO) $\{\text{Fe(II)(ТФП)}(^{15}\text{NO})\}$ [15].

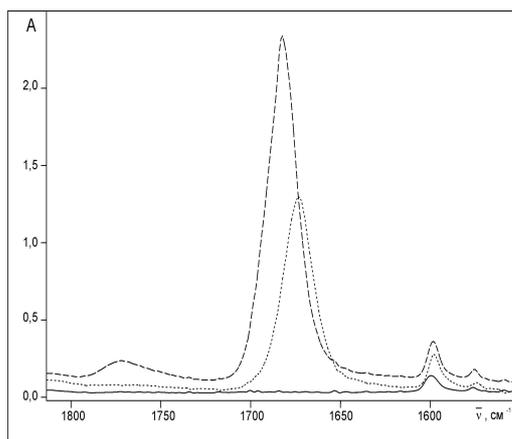
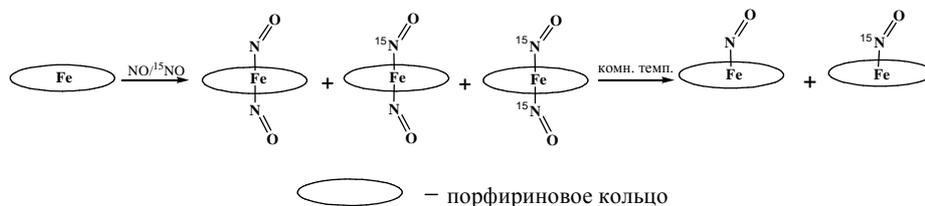


Рис. 2. ИК-Фурье-спектры Fe(II)(ТФП) (сплошная линия) после подачи в криостат при 80 K 4 Torr NO, нагрева до 170 K (штриховая линия) и дальнейшего нагрева до комнатной температуры (пунктирная линия).

Логично было предположить, что полоса при 1684 см^{-1} с интенсивностью вдвое большей, чем полоса при 1675 см^{-1} , должна принадлежать динитрозильному комплексу Fe(II)(ТФП)(NO)₂ с *транс*-расположенными аксиальными нитрозильными лигандами. Если такая структура centrosymmetricна, то в спектре такого соединения ИК-активным будет лишь антифазное колебание двух нитрозильных групп. В случае отклонения от centrosymmetricности активным будет и синфазное колебание. Появление в спектре высокочастотной полосы при 1772 (1744 см^{-1}) может быть указанием отклонения предполагаемого динитрозильного комплекса от centrosymmetricности. Действительно, расчеты по теории функционала плотности [16, 17] предсказывают для динитрозильного комплекса структуру, в которой оба нитрозильных лиганда отклонены в одну сторону, так что комплекс имеет симметрию C_s.

Принадлежность полосы при 1684 см^{-1} динитрозильному комплексу подтвердили эксперименты с эквимольной смесью NO/¹⁵NO. Для такой системы следовало ожидать образования трех, спектрально различных, соединений, а именно, Fe(II)(ТФП)(NO)₂, (NO)Fe(II)(ТФП)(¹⁵NO) и Fe(II)(ТФП)(¹⁵NO)₂ в соотношении 1:2:1 (схема).



Схема

При этом для частоты полосы, принадлежащей антифазному валентному колебанию смешанного комплекса $(\text{NO})\text{Fe}(\text{II})(\text{ТФП})(^{15}\text{NO})$, следовало ожидать значения, промежуточного между значениями частот для $\text{Fe}(\text{II})(\text{ТФП})(\text{NO})_2$ и $\text{Fe}(\text{II})(\text{ТФП})(^{15}\text{NO})_2$. Действительно, спектр, снятый при низких температурах, проявляет в области валентных колебаний нитрозильной группы полосу сложной формы, вследствие наложения полос трех различных изотопомеров с максимумом при 1666 см^{-1} , которую естественно приписать смешанной форме, вносящей наибольший вклад вследствие его большего содержания в образце (рис. 3). Более того, нагрев образца, сопровождающийся разложением этого комплекса, приводит в итоге к спектру с четко выраженным разделением двух полос моонитрозильных комплексов $\text{Fe}(\text{II})(\text{ТФП})(\text{NO})$ и $\text{Fe}(\text{II})(\text{ТФП})(^{15}\text{NO})$ [13].

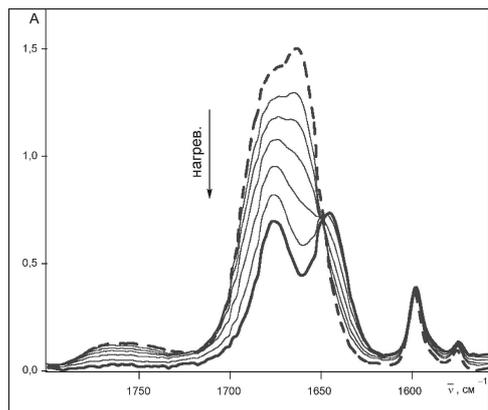


Рис. 3. ИК-Фурье-спектры $\text{Fe}(\text{II})(\text{ТФП})$ после запуска в криостат при $T = 80 \text{ K}$ 4 Torr эквимолярной смеси $\text{NO}/^{15}\text{NO}$ и нагрева до 170 K (жирная штриховая линия) и в процессе нагрева до комнатной температуры (жирная линия).

Электронные спектры поглощения в видимой области также свидетельствуют об образовании при низких температурах нового комплекса (рис. 4). Полоса при 542 нм сдвигается до 547 нм и значительно растет по интенсивности. ИК-спектры этого же образца свидетельствуют об образовании на этой стадии реакции ди-нитрозильного комплекса. При его разрушении спектр претерпевает дальнейшие изменения, приводя в итоге к спектру моонитрозильного комплекса с полосами при 537 и 610 нм .

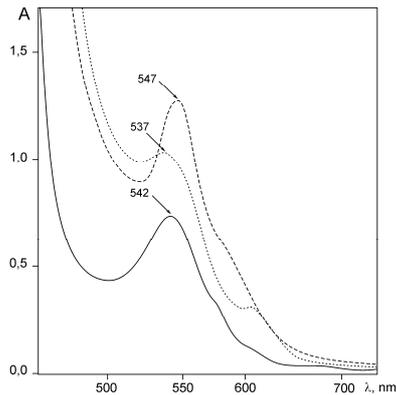


Рис. 4. Электронные спектры поглощения в видимой области Fe(II)(ТФП) (сплошная линия), Fe(II)(ТФП)(NO)₂ (штриховая линия) и Fe(II)(ТФП)(NO) (пунктирная линия).

Следует отметить, что, как это наблюдалось и в растворах [9], спектральных признаков образования нитро-нитрозильного комплекса (NO)Fe(II)(ТФП)(NO₂) и N₂O не было обнаружено.

Таким образом, железо-порфирины не инициируют реакцию диспропорционирования NO в отличие от порфиринов марганца [12] и рутения [13]. Единственным результатом низкотемпературного взаимодействия окиси азота с твердофазным Fe(II)(ТФП) является образование термически неустойчивого динитрозильного комплекса, что наблюдалось также для мезо-тетра-*p*-толилпорфирината железа в растворах [9].

ԱՁՈՏԻ ՕՔՍԻԴԻ ՑԱՄԴՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԶՈ-ՏԵՏՐԱՖԵՆԻԼՊՈՐՖԻՐԻՆԱՏՈ ԵՐԿԱԹԻ ՄԻԿՐՈԾԱԿՈՏԿԵՆ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Ս. ԱԶԻԶՅԱՆ

Ինֆրակարմիր և էլեկտրոնային սպեկտրոսկոպիայի միջոցով ուսումնասիրվել է ազոտի օքսիդի (NO) ցածրջերմաստիճանային փոխազդեցությունը տետրաֆենիլպորֆիրինատո երկաթի (Fe(SՖՊ)) միկրոձակոտկեն շերտերի հետ՝ ստացված վակուում սուբլիմացիայի միջոցով հեղուկ ազոտով սառեցվող հարթակի վրա: Ազոտի օքսիդի բնական և իզոտոպատեղակալված էկվիմոյար խառնուրդների օգտագործմամբ ցույց է տրված, որ ցածր ջերմաստիճաններում նրանց փոխազդեցությունը բերում է երկաթ-պորֆիրինի դինիտրոզիլային կոմպլեքսի առաջացման, որը տաքանալիս հանգեցնում է քաջ հայտնի մոնոնիտրոզիլային կոմպլեքսի Fe(SՖՊ)(NO): Չնայած ազոտի օքսիդի մեծ ավելցուկի երկաթ-պորֆիրինի նիտրո-նիտրոզիլային կոմպլեքսի և ազոտի ենթօքսիդի առաջացման որևէ սպեկտրալ դրսևորումներ չեն հայտնաբերվել: Այդպիսով, ի տարբերություն Mn- և Ru-պորֆիրինների, Fe-պորֆիրինները չեն հարուցում ազոտի օքսիդի անհամամասնական ռեակցիան:

**LOW-TEMPERATURE INTERACTION OF NITRIC OXIDE
WITH MICROPOROUS LAYERS OF
MESO-TETRA-PHENYLPORPHYRINATO IRON (II)**

A. S. AZIZYAN

Armenian Research Institute of Applied Chemistry (ARIAC)
5/2 Artashat highway, Yerevan, 0053, Armenia
E – mail: azizyan@rambler.ru

FTIR and UV-Visible spectroscopy were used to characterize the low-temperature interaction of nitric oxide (NO) with microporous layers of meso-tetraphenyl-porphyrinato iron (Fe(TPP)) obtained by vacuum sublimation on to substrate cooled by liquid nitrogen. By the use of equimolar mixture of natural and isotope substituted nitric oxides NO/¹⁵NO it is shown that at low temperatures the dinitrosyl complex Fe(TPP)(NO)₂ is formed that decomposes at higher temperatures to give the well-known mononitrosyl complex Fe(TPP)(NO). Despite of the large excess of NO there are no spectral evidences for formation of iron-porphyrin nitro-nitrosyl complex and nitrous oxide. Hence in contrast to Mn- and Ru-porphyrins, Fe-porphyrins do not mediate the disproportionation reaction.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ignarro L.* Nitric Oxide: Biology and Pathobiology. Academic Press, San Diego, 2000.
- [2] *Yu A. E., Hu S., Spiro T.G., Byrstin J.N.* // J. Amer. Chem. Soc., 1994, v. 116, p. 4117.
- [3] *Hoshino M., Laverman L., Ford P. C.* // Coord. Chem. Rev., 1999. v. 187, p. 75.
- [4] *Cheng L., Richter-Addo G. B.* Porphyrin Handbook, 2000, v. 4, p. 219.
- [5] *Mingos D. M.P., Sherman D.J.* // Adv. Inorg. Chem., 1989, v. 34, 293.
- [6] *Richter-Addo G.B., Legzdins P.* Metal nitrosyls, Oxford University Press: New York, 1992.
- [7] *Yoshimura T.* // Inorg. Chim. Acta, 1984, p. 83.
- [8] *Lin R., Farmer P.* // J. Amer. Chem. Soc., 2001, v. 123, p. 1143.
- [9] *Lorković I.M., Ford P.C.* // J. Amer. Chem. Soc., 2000, v. 122, p. 632.
- [10] *Lorković I.M., Ford P.C.* // Inorg. Chem., 2000, v. 39. 632.
- [11] *Martirosyan G.G., Azizyan A.S., Kurtikyan T.S., Ford P.C.* // Chem. Commun., 2004, p. 1488.
- [12] *Martirosyan G.G., Azizyan A.S., Kurtikyan T.S., Ford P.C.* // Inorg. Chem., 2006, v. 45, p. 4079.
- [13] *Kurtikyan T.S., Martirosyan G.G., Lorković I.M., Ford P.C.* // J. Amer. Chem. Soc., 2002, v.124, p. 10124.
- [14] *Jolly W.L.* The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, Prentice-Hall, New York, 1970, p. 545.
- [15] *Krim L., Lacombe N.* // J. Phys Chem. A, 1998, v. 102, p. 2289.
- [16] *Patterson J.C., Lorkovic' I.M., Ford P.C.* // Inorg. Chem., 2003, v. 42, p. 4902.
- [17] *Conradie J., Wondimagegn T., Ghosh A.* // J. Amer. Chem. Soc., 2003, v. 125, p. 4968.