

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.65:543.422

ОСОБЕННОСТИ ИК-СПЕКТРОВ 6-КООРДИНИРОВАННЫХ
ОКСИКОМПЛЕКСОВ Со-ПОРФИРИНОВ С *ТРАНС*-ПИРИДИНОВЫМ ЛИ-
ГАНДОМ В ОБЛАСТИ ПОЛОСЫ ВАЛЕНТНОГО КОЛЕБАНИЯ КИСЛО-
РОДА

Ш. Р. ЭКСУЗЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Центр исследования строения молекул
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
Факс: (+37410) 282267 E-mail: shahanex@gmail.com

Поступило 13 IV 2013

Последовательным низкотемпературным взаимодействием пиридина (Py) и молекулярного кислорода (O_2) с микропористыми слоями $Co(Por)$ (Por - *мезо-тетра*-фенил- (ТФП) и *мезо-тетра-р*-толил-порфирилато (ТТП) дианионы), полученными сублимацией соответствующих металлопорфиринов на охлаждаемую жидким азотом подложку из KBr, сконструированы 6-координированные кислородные комплексы $(Py)Co(Por)(O_2)$ и изучены особенности валентных колебаний $\nu(O_2)$ в них. Измерения ИК-спектров аддуктов, содержащих $^{16}O_2$ и $^{18}O_2$, различные порфирины и изотопный дейтеропиридин ($Py-d_5$), дали основание прийти к заключению, что валентное колебание кислорода вступает в резонансное колебательное взаимодействие с лежащими в той же области спектра полосами как *транс*-пиридинового лиганда и порфирина, так и пиридина, находящегося в непосредственном контакте с координированным кислородом, приводя к резкому повышению их интенсивности. В результате колебания координированного кислорода выступают не в виде одиночной полосы, а проявляют сложный контур, зависящий от конкретной природы компонентов в комплексе.

Рис. 7, библиограф. ссылки 24.

Металлопорфириновый макроцикл выполняет важнейшие функции в живых организмах, выступая в качестве активного центра многочисленных ферментов. Кислородные комплексы металлопорфиринов являются моделями гемоглобина, миоглобина и цитохрома P-450 в их окси-состояниях [1], а также промышленными катализаторами, используемыми при окислении различных органических веществ [2]. Кобальт-порфирины обладают большей частью

структурных и функциональных качеств нативных систем (содержащих железо), и поэтому применяются при изучении структурных деталей связывания O_2 с гем-активным центром [3, 4]. При этом круг методов исследования значительно расширяется. Гемсодержащие системы и модельные Fe-порфирины, а также их кислородные комплексы не дают ЭПР сигнала и соответственно не могут быть исследованы этим мощным структурным методом. В отличие от них кобоглобины и модельные Co-порфирины, а также их кислородные комплексы ЭПР активны, и этим методом было получено много ценной информации относительно строения активного центра и динамики связывания кислорода [5, 6]. Дополнительные возможности для исследования этих систем дает спектроскопия резонансного комбинационного рассеяния (РКР). В отличие от Fe-содержащих систем, для которых колебание $\nu(O_2)$ резонансно не усиливается, в спектрах РКР окси-кобоглобинов и модельных Co-порфиринов соответствующие колебания четко выражены [7-10].

Недавно было показано [11], что использование Co-порфиринов в качестве гем-моделирующих систем может оказаться полезным и для исследования реакции диоксигенации монооксида азота (NO) окси-гемопротейинами, благодаря которой избыток вырабатываемого в организме NO переводится в относительно безвредный нитрат [12]. Принято считать, что на начальной стадии этой реакции образуется координированный пероксинитритный интермедиат [13], хотя нет однозначных доказательств реализации такой структуры [14-17]. Попытки охарактеризовать такой интермедиат в процессе взаимодействия NO с модельной системой, содержащей 6-координированные кислородные комплексы железа с *транс*-аммиачным лигандом $(NH_3)Fe(Por)(O_2)$, оказались неудачными. Уже при 80-100K наблюдалось образование 6-координированного нитратного комплекса $(NH_3)Fe(Por)(\eta^1-ONO_2)$ без спектральной регистрации каких-либо промежуточных соединений [18]. Кислородные комплексы Co-порфиринов с *транс*-аммиачным лигандом также оказались способны промотировать реакцию диспропорционирования NO, но в отличие от Fe-аналогов, образование нитратных комплексов шло здесь при значительно более высоких температурах, тем самым дав возможность проследить за ходом реакции на уровне спектральной регистрации промежуточных соединений [11]. С применением изотопозамещенных по азоту и кислороду NO и O_2 и расчетов частот колебаний было, в частности, показано образование пероксинитритного комплекса $(NH_3)Co(Por)(OONO)$ на начальной стадии реакции [11].

При изучении влияния природы *транс*-лиганда на ход реакции диоксигенации NO мы натолкнулись на интересные особенности в ИК-спектрах кислородных комплексов $(L)Co(Por)(O_2)$ в области валентных колебаний $\nu(O_2)$ координированного кислорода. В частности, в отличие от $L=NH_3$, для которого в области $\nu(O_2)$ наблюдалась лишь одна полоса координированного кислорода [11],

в случае *транс*-пиридинового лиганда спектральная картина в этой области была значительно сложнее и проявляла зависимость от изотопных форм кислорода (O_2 и $^{18}O_2$), пиридинового лиганда (Py и Py- d_5), а также природы порфирина (Por-*мезо-тетра*-фенил- (ТФП) и *мезо-тетра-р*-толил-порфириinato (ТТП) дианионы). Настоящая работа преследовала цель выяснить природу этих аномалий.

Экспериментальная часть

С помощью методики, описанной в [11], были получены микропористые слои Co(Por) (Por-*мезо-тетра*-фенил- или *мезо-тетра-р*-толил-порфириinato дианионы). В условиях высокого вакуума порфирин сублимировался на охлаждаемую жидким азотом KBr-ную подложку оптического криостата. Полученные подобным образом слои позволяют спектрально изучить различные реакции в отсутствие органических растворителей. Слой нагревался под вакуумом до температуры 130K, измеряемой медь-константановой термопарой, спай которой находился в непосредственном контакте с кристаллом KBr, и в криостат подавались небольшие количества пиридина, количества которого оценивались посредством измерения давления паров с помощью термопарной лампы.

За образованием 5-координированного комплекса (Py)Co(Por) следили путем измерений ИК-спектров в процессе медленного нагрева слоя до определенной температуры (~170K). После завершения процесса, спектрально контролируемого по сдвигу полос порфирина, проводилась откачка при температуре 170K с целью частичного удаления непрореагировавшего пиридина. Затем слой охлаждался до 77K, и в криостат подавался O_2 ($^{18}O_2$) под давлением 40-80 Torr. Слой снова нагревался, чтобы содействовать образованию 6-координированного комплекса (Py)Co(Por)(O_2). Этот процесс также можно контролировать in-situ спектральными измерениями как по положению некоторых полос металлопорфирина, так и по интенсивности полосы валентного колебания координированного O_2 .

Использованные в работе Co-порфирины были закуплены у фирмы "TriPorTech GmbH" (Selmsdorf, Germany), изотопный аналог кислорода $^{18}O_2$ приобретен из лаборатории изотопов (Cambridge, Massachusetts), дейтерозамещенный пиридин (Py- d_5) – у фирмы Aldrich. ИК-спектры в области 4000-400 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} были получены на Фурье-спектрофотометрах "Nexus Nicolet" или "Nicolet Avatar 330".

Результаты и обсуждение

6-Координированные кислородные комплексы порфиринов (Py)Co(Por)(O₂) с *транс*-пиридином в качестве аксиального лиганда были сконструированы проведением последовательных реакций (рис. 1).

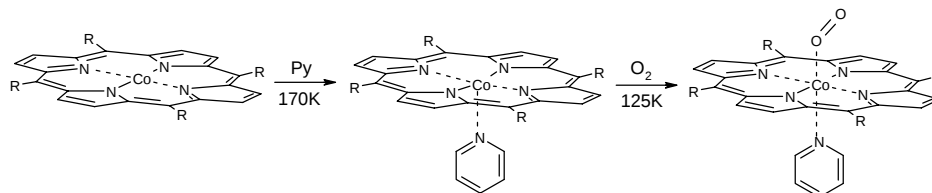


Рис. 1. Схема образования 6-координированного пиридин-кислородного комплекса (Py)Co(Por)(O₂).

В отличие от Fe-порфиринов, константа связывания Co-порфиринов с первым аксиальным лигандом значительно превосходит константу связывания со вторым лигандом [19, 20]. Это позволяет подачей малых количеств пиридина на микропористые слои Co(Por) получить 5-координированные комплексы (Py)Co(Por). Их образование легко было контролировать по поведению интенсивных полос порфирина в области 1000 см⁻¹, претерпевающих при этом низкочастотный сдвиг (рис. 2).

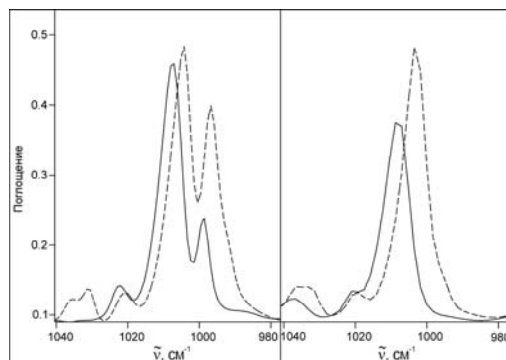


Рис. 2. ИК-спектральные изменения в области интенсивной полосы поглощения Co(ТФП) (слева) и Co(ТТП) (справа) в результате образования 5-координированных пиридиновых комплексов: Co-порфирины (сплошные линии), пиридиновые комплексы (пунктирные линии).

Примечательно, что во время образования 6-координированного кислородного комплекса (Py)Co(Por)(O₂) эти полосы возвращаются в свое первоначальное положение. Спектральные изменения в результате координации Py с металлопорфирином разумно связать с выходом Co из плоскости порфирина с последующим возвращением его обратно во время связывания с кислородом. Такие внеплоскостные движения должны будут внести изменения в перекрывании d-орбиталей металла и e_g-орбиталей порфирина, приводя к изменениям энергии некоторых колебаний порфирина.

После образования 5-координированного пиридинового комплекса $\text{Co}(\text{Por})(\text{Py})$ в криостат подавался кислород при температуре жидкого азота. При повышенных температурах слой отжигался и повторно охлаждался, способствуя образованию кислородного комплекса, характеризующегося новыми полосами спектра в области 1150 см^{-1} . За полнотой процесса можно было следить по поведению упомянутой выше полосы порфирина в области 1000 см^{-1} .

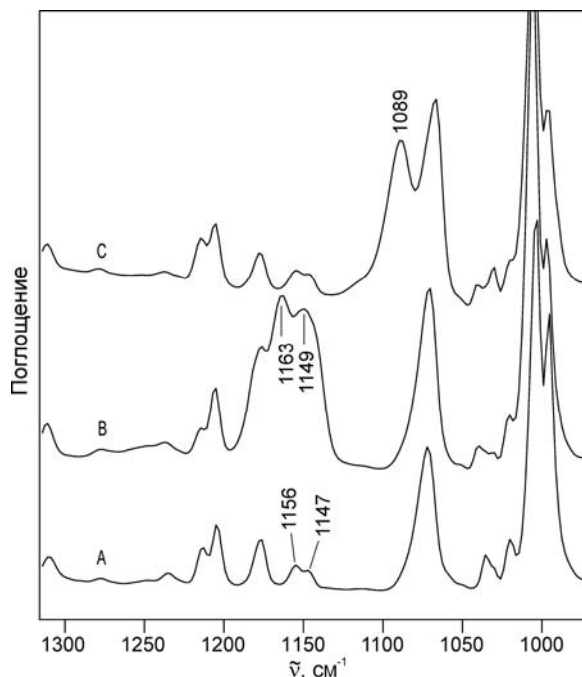


Рис. 3. ИК-спектры сублимированного слоя $\text{Co}(\text{ТФП})$, снятые при 80 К после последовательного взаимодействия с Py (А), O_2 (В), либо $^{18}\text{O}_2$ (С) при повышенных температурах.

В отличие от ИК-спектра ранее полученного 6-координированного кислородного комплекса $(\text{NH}_3)\text{Co}(\text{ТФП})(\text{O}_2)$ с *транс*-аммиачным лигандом, в котором полоса $\nu(\text{O}_2)$ координированного кислорода выступала в виде одиночной полосы при $1139\text{ (}1072\text{)}\text{ см}^{-1}$ (значение в скобке относится к $\nu(^{18}\text{O}_2)$) [11], в спектре $\text{Co}(\text{ТФП})(\text{Py}) + \text{O}_2$ в этой области спектра наблюдался рост полосы сложной формы с плохо разрешенными максимумами при 1163 и 1149 см^{-1} (рис. 3, спектр В). В экспериментах с $^{18}\text{O}_2$ новая полоса претерпевает ожидаемый низкочастотный изотопный сдвиг, однако проявляется при 1089 см^{-1} в виде одиночной полосы (рис. 3 С). Эти полосы лежат в области, типичной для колебания $\nu(\text{O}_2)$ 6-координированных кислородных комплексов Со-порфиринов [1] с *транс*-основными лигандами, и являются свидетельством образования пиридин-кислородного комплекса $(\text{Py})\text{Co}(\text{ТФП})(\text{O}_2)$. Следует отметить при этом, что в спектрах не проявляется полоса 5-координированного комплекса $\text{Co}(\text{ТФП})(\text{O}_2)$ при 1251 см^{-1} [21], дополнительно свидетельствуя о том, что в слое отсутствуют 4-координированные комплексы $\text{Co}(\text{ТФП})$.

Наличие полосы сложной формы в спектрах $(\text{Py})\text{Co}(\text{ТФП})(\text{O}_2)$ могло быть связано с резонансным взаимодействием колебаний координированного кислорода с колебаниями порфирина и/или *транс*-пиридинового лиганда, лежащими в той же области спектра. В частности, металлокомплексы ТФП содержат полосу поглощения при 1156 см^{-1} , представляющую собой плоское деформационное колебание CCH связей фенильных колец [22], а пиридин, в свою очередь, имеет полосу поглощения при 1147 см^{-1} (рис. 3, спектр А), относящуюся к плоскому деформационному колебанию CCH связей [23], т. е. именно в той области спектра, в которой наблюдаются полосы валентного колебания координированного кислорода. Проведение экспериментов с дейтерозамещенным пиридином (Py-d_5) и каким-либо другим порфириновым лигандом, колебания которых не лежат в рассматриваемой области спектра, могло бы дать ответ на правоту сделанного предположения. Действительно, отмеченное колебание пиридина в Py-d_5 располагается при 836 см^{-1} и область $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ не содержит заметных полос поглощения, а в $\text{Co}(\text{ТТП})$ ближайшая к этой области полоса лежит при 1182 см^{-1} .

При использовании в экспериментах *мезо-тетра*-фенилпорфирина (ТФП) и дейтерированного аналога пиридина Py-d_5 полоса координированного кислорода сохраняет сложную форму (рис. 4 В), хотя как частоты, так и соотношение интенсивностей компонентов различаются от наблюдаемых в экспериментах с обычным пиридином (рис. 4 А). Таким образом, колебание $\nu(\text{O}_2)$ вступает в резонанс с колебанием порфирина, лежащим в этой области, резко увеличивая его интенсивность.

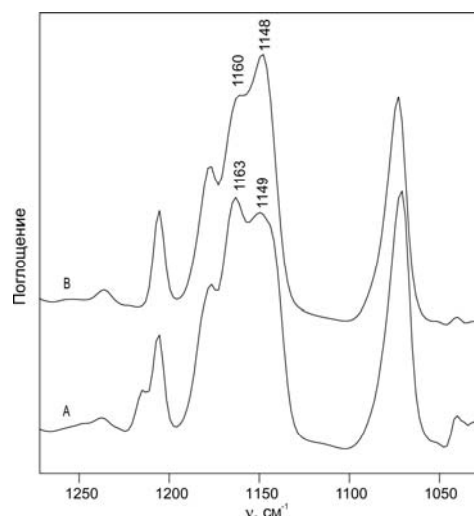


Рис. 4. ИК-спектры в области $\nu(\text{O}_2)$ сублимированных слоев, состоящих из $(\text{Py})\text{Co}(\text{ТФП})(\text{O}_2)$ (А) и $(\text{Py-d}_5)\text{Co}(\text{ТФП})(\text{O}_2)$ (В), при 80К.

При использовании в качестве порфирина *мезо-тетра-р*-толильного производного $\{\text{Co}(\text{ТТП})\}$ и натурального пиридина полоса $\nu(\text{O}_2)$ опять-таки расщеплена (рис. 5, штриховая линия). В этом случае она состоит из двух симметричных

компонент с частотами при 1155 и 1140 см^{-1} , равноотстоящих от полосы колебания *транс*-пиридина при 1147 см^{-1} (рис. 5 сплошная линия) в сторону высоких и низких частот.

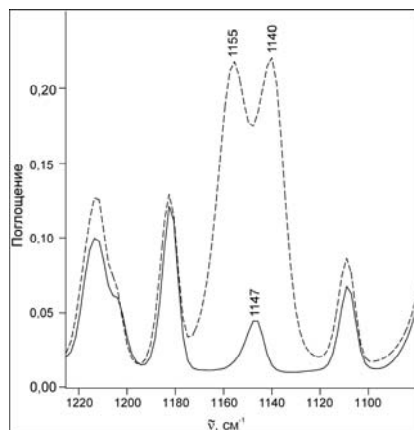


Рис. 5. ИК-спектры в области $\nu(\text{O}_2)$ сублимированных слоев, состоящих из $(\text{Py})\text{Co}(\text{TTP})$ (сплошная линия) и $(\text{Py})\text{Co}(\text{TTP})(\text{O}_2)$ (штриховая линия) при 80 К.

Этот результат указывает на то, что в данной системе валентное колебание координированного кислорода резонансно взаимодействует исключительно с колебанием *транс*-пиридинового лиганда. Когда же использовались Py-d_5 и $\text{Co}(\text{TTP})$, валентное колебание координированного кислорода выступало в ИК-спектре в виде одиночной полосы с максимумом при 1152 см^{-1} (рис. 6 С), хотя со стороны высоких частот она несколько уширена, по-видимому, вследствие слабого взаимодействия с полосой $\text{Co}(\text{TTP})$ при 1182 см^{-1} .

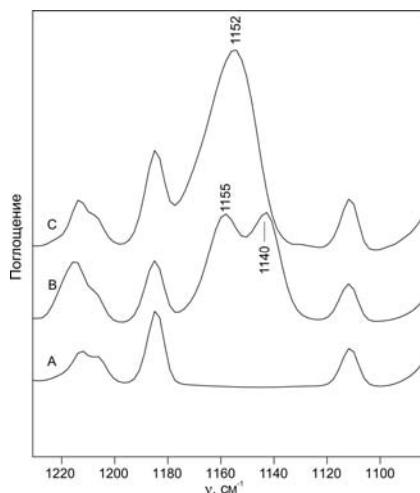


Рис. 6. ИК-спектры сублимированного слоя $(\text{Py-d}_5)\text{Co}(\text{TTP})$ (А), $(\text{Py})\text{Co}(\text{TTP})(\text{O}_2)$ (В) и $(\text{Py-d}_5)\text{Co}(\text{TTP})(\text{O}_2)$ (С) при 80 К.

Исходя из этих данных можно с уверенностью сказать, что как полосы порфирина, так и полосы *транс*-пиридина, близкие по энергиям к энергии колеба-

ния координированного кислорода, вступают с ним в резонансное взаимодействие и, тем самым, резко растут по интенсивности. Аналогичное явление наблюдалось ранее в спектрах РКР низкотемпературных толуольных растворов $\text{Co}(\text{ТФП})$, содержащих пиридин и находящихся под давлением кислорода до 4 атм [10]. В работе использовался дейтерированный по пиррольным кольцам металлопорфирин $\text{Co}(\text{ТФП-d}_8)$, у которого в области валентных колебаний координированного кислорода нет линий РКР. С использованием большого числа дейтерозамещенных пиридинов авторы убедительно продемонстрировали, что резонансные взаимодействия имеют место именно в тех случаях, когда колебания пиридина и координированного кислорода близки по энергиям [10].

Таким образом, информативная по отношению к силе связи Co-O частота колебания координированного кислорода, не искаженная колебательными взаимодействиями с близкими по энергии колебаниями порфирина и/или *транс*-пиридинового лиганда, располагается при 1152 см^{-1} в хорошем соответствии со значением 1089 см^{-1} , рассчитанным в приближении гармонического осциллятора и полученным в экспериментах с $^{18}\text{O}_2$. Она более чем на 10 см^{-1} выше, чем частота $\nu(\text{O}_2)$ в аналогичных комплексах с *транс*-аммиачным лигандом $(\text{NH}_3)\text{Co}(\text{Por})(\text{O}_2)$ [11].

В кислородных комплексах Co -порфиринов молекула кислорода связывается с металлом значительно прочнее, если в *транс*-положении к кислороду располагается электронодонорный лиганд. При этом из-за подачи через d_{z^2} орбиталь металла дополнительной электронной плотности на разрыхляющую π^* -орбиталь молекулы кислорода связь Co-O усиливается, тогда как связь O-O ослабляется. В результате имеет место инверсная корреляция между значениями частот колебаний $\nu(\text{Co-O})$ и $\nu(\text{O-O})$ [1]: более низкие значения последней приводят к более высоким значениям первой и предполагают более сильное связывание O_2 с кобальтом. Примером может служить низкочастотный сдвиг $\nu(\text{O}_2)$ более чем на 100 см^{-1} при переходе от $\text{Co}(\text{ТФП})(\text{O}_2)$ к $(\text{NH}_3)\text{Co}(\text{ТФП})(\text{O}_2)$, при котором термическая устойчивость кислородного комплекса значительно возрастает [21, 11]. Из сказанного также следует, что чем сильнее электронодонорные свойства *транс*-лиганда, тем ниже частота $\nu(\text{O}_2)$. Действительно, была обнаружена обратная корреляция между pK_a *транс*-лиганда и значениями частот $\nu(\text{O}_2)$ в спектрах РКР комплексов $(\text{B})\text{Co}(\text{Por})(\text{O}_2)$, где В – азотистое основание [9]. Поскольку pK_a аммиака (10.5) значительно выше, чем у пиридина (5.25), следовало ожидать более низкие значения $\nu(\text{O}_2)$ для первого, что и наблюдается в эксперименте.

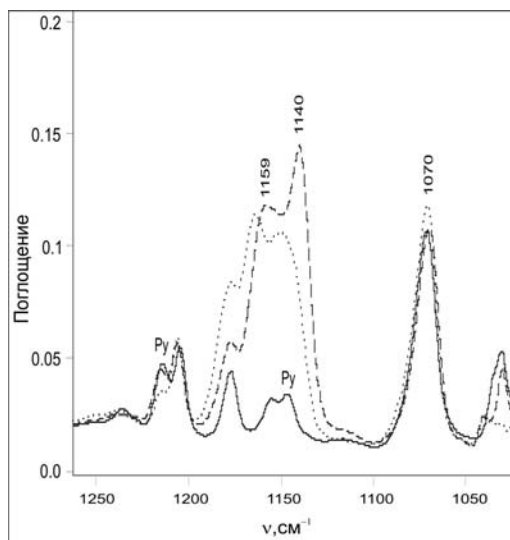


Рис. 7. ИК-спектры в области $\nu(\text{O}_2)$ тонкого слоя $(\text{Py})\text{Co}(\text{ТФП})$ (сплошная линия), содержащего избыток пиридина ($P = 2 \text{ Torr}$ эквивалент) и его кислородного аддукта (штриховая линия); $(\text{Py})\text{Co}(\text{ТФП})(\text{O}_2)$ с малым содержанием Py в слое ($0,5 \text{ Torr}$ эквивалент) (пунктирная линия) ($T = 80\text{K}$).

Слеует также отметить, что полоса $\nu(\text{O}_2)$ проявляет также зависимость от количества пиридина в слое. Из рис. 7 (штриховая линия) видно, что увеличение содержания пиридина ведет к появлению интенсивной полосы при 1140 cm^{-1} . Полоса эта расположена вблизи полосы пиридина при 1147 cm^{-1} , но, очевидно, не может быть обусловлена простым наложением последней (рис. 7, сплошная линия) с полосой кислорода, расположенной в той области спектра, поскольку значительно более интенсивные полосы пиридина не проявляются в спектре с соизмеримой интенсивностью. С ростом количества пиридина в слое его молекулы будут выступать не только в качестве аксиальных лигандов в *транс*-положении к кислороду, но и должны вступать в непосредственный контакт с координированным кислородом, и наблюдаемый эффект следует связать с резким усилением интенсивности отмеченной полосы пиридина в результате его ван-дер-ваальсового контакта с молекулой кислорода. Отмеченный эффект наблюдался ранее в спектрах РКР низкотемпературных растворов пиридин-кислородных комплексов Co -порфиринов, в которых наблюдался резкий рост линий не только избытка пиридина, но и линий растворителя, если последние располагались в непосредственной близости к частоте колебания координированного кислорода [9].

Данные настоящей работы показывают, что отмеченный феномен резонансного усиления интенсивностей полос, близких по энергии к энергии колебания координированного кислорода, имеет общий характер и присущ колебательным спектрам подобных систем, поскольку проявляется в равной мере как в спектрах резонансного комбинационного рассеяния, так и инфракрасного поглощения, имеющих различную физическую природу. Не исключено, что это связано с динамикой связывания кислорода в этих аддуктах [5, 24].

Автор выражает благодарность Государственному комитету науки Республики Армения за финансовую поддержку (проект #11-1d052).

**ՏՐԱՆՍ-ՊԻՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԼԻԳԱՆԴ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԿՈԲԱԼՏ ՊՈՐՖԻՐԻՆՆԵՐԻ
ՕՔՍԻ- ԿՈՍՊԼԵՔՍԵՐԻ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ
ԹԹՎԱԾՆԻ ՎԱԼԵՆՏԱԿԱՆ ՏԱՏԱՆՄԱՆ ՄԱՐԶՈՒՄ**

Շ. Ռ. ԷՔՍՈՒԶՅԱՆ

Կոբալտ պորֆիրինների (Co(Por), Por–մեզո-տետրա-ֆենիլ- և մեզո-տետրա-տոլիլ- պորֆիրինատո երկանիոններ) միկրոծակոտկեն թաղանթները՝ ստացված հեղուկ ազոտով սառեցված KBr-ի բյուրեղի վրա սուբլիմացիայի եղանակով, հաջորդաբար փոխազդելով պիրիդինի և թթվածնի հետ հանգեցնում են 6-կոորդինացված թթվածնային կոմպլեքսների (Py)Co(Por)(O₂) առաջացման: Ցածր ջերմաստիճանների պայմաններում ուսումնասիրվել են նրանց ԻԿ սպեկտրները կոորդինացված թթվածնի վալենտական տատանման մարզում: Իզոտոպային (¹⁸O₂, Py-d₅) միացությունների և տարբեր պորֆիրինների կիրառմամբ ցույց է տրված, որ թթվածնի վալենտական տատանումը ռեզոնանսային փոխազդեցության մեջ է մտնում տրանս-պիրիդինային լիգանդի և պորֆիրինային օղակի այն տատանումների հետ, որոնք անմիջականորեն հարում են ν(O₂) մարզին: Պիրիդինի ավելցուկի պայմաններում ռեզոնանսային տատանողական փոխազդեցություն է դիտվում նաև թթվածնի հետ անմիջական կոնտակտի մեջ գտնվող պիրիդինի մոլեկուլների տատանման հետ: Այս ամենը, ի վերջո, հանգեցնում է այդ կլանման շերտերի ինտենսիվությունների կտրուկ աճին: Արդյունքում կոորդինացված թթվածնի տատանումը հանդես է գալիս ոչ թե եզակի կլանման շերտով, այլ բարդ կոնտուր ունի, որի տեսքը կախված է կոմպլեքսի կոմպոնենտների կոնկրետ բնույթից:

**PECULARITIES OF FTIR SPECTRA OF Co-PORPHYRINS’
OXY-COPMLEXES WITH TRANS-PYRIDINE LIGAND IN THE RANGE
OF THE OXYGEN STRETCHING VIBRATION**

Sh. R. EKSUZYAN

The Scientific Technological Centre of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Molecule Structure Research Center
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia
Fax (+37410) 282267 E-mail: shahanex@gmail.com

6-Coordinate dioxygen complexes (Py)Co(Por)(O₂) (Por – *meso*-tetra-phenyl (TPP) and *meso*-tetra-*p*-tolyl-porphyrinato (TTP) dianions) were constructed by sequential low temperature interaction of pyridine (Py) and dioxygen (O₂) with microporous layers of Co(Por). These layers were obtained by sublimation of corresponding metalloporphyrins on KBr substrate cooled by liquid nitrogen. The peculiarities of the FTIR spectra in the range of ν(O₂) stretching vibration were studied. FTIR measurements of adducts containing ¹⁶O₂ and ¹⁸O₂, different porphyrins and deuterated pyridine (Py-d₅), allowed to conclude that the stretching vibration of oxygen undergoes resonance vibrational interaction with porphyrin and pyridine modes lying in the same region of spectrum as 6-coordinate oxygen complex. This type of interaction also occurs between oxygen vibration and vibration of pyridine molecules situated in immediate proximity to the coordinated oxygen. Latter brings to abrupt increase of intensities of these bands. As a result the vibrations of 6-coordinate oxygen complexes appear not as a single band as expected, but as a complex contour dependant on the specific nature of the components in complex.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Nakamoto K.* // *Coord. Chem. Rev.*, 1990, v.100, p.363.
- [2] *Vaska L.* // *Acc. Chem. Res.*, 1976, v. 9, p. 175.
- [3] *Yonetani T., Yamamoto H., Iizuka T.* // *J. Biol. Chem.*, 1974, v. 248, p. 2168.
- [4] *Kitagawa T., Ondrias M.R., Rousseau D.L., Ikeda-Saito M., Yonetani T.* // *Nature*, 1982, v. 298, 869.
- [5] *Bowen J.H., Shokirev N.V., Raitsimring A.M., Buttlair D.H., Walker F.A.* // *J. Phys. Chem. B.*, 1997, v. 101, p. 8683.
- [6] *Walker F.A., Bowen J.H.* // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, v. 107, p. 7632.
- [7] *Mackin H.C., Tsubaki M., Yu N.-T.* // *Biophys. J.*, 1989, v. 41, p. 349.
- [8] *Tsubaki M., Yu N.-T.* *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1981, p. 3581.
- [9] *Kincaid J.R., Proniewicz L.M., Bajdor K., Bruha A., Nakamoto K.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, v. 107, p. 6775.
- [10] *Proniewicz L. M., Golus J., Majcherczyk H., Bajdor K., Kincaid J.R.* // *J. Chem. Phys.*, 1994, v. 98, p. 12856.
- [11] *Kurtikyan T.S., Eksuzyan Sh.R., Hayrapetyan V.A., Martirosyan G.G., Hovhannisyan G.S., Goodwin J.A.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, v. 134, p. 13861.
- [12] *Su J., Groves J.T.* // *Inorg. Chem.*, 2010, v. 49, p. 6317.
- [13] *Schopfer M.P., Wang J., Karlin K.D.* // *Inorg. Chem.*, 2010, v. 49, p. 6267.
- [14] *Herold S., Exner M., Nauser T.* // *Biochemistry*, 2001, v. 40, p. 3385.
- [15] *Olson J.S., Folley E.W., Rogge C., Tsai A.-L., Dohle M.L., Lemon D.D.* // *Free Radical Biol. Med.*, 2004, v. 36, p. 685.
- [16] *Goldstein S., Merenyi G., Samuni A.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, v. 126, p. 15694.
- [17] *Yukl E.T., de Vries S., Moenne-Loccoz P.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, v. 131, p. 7234.
- [18] *Kurtikyan T.S., Ford P.C.* // *Chem. Comm.*, 2010, 46, 8570.
- [19] *Walker F.A.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 1150.
- [20] *Walker F.A.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 1154.
- [21] *Куртикян Т.С., Мартиросян Г.Г., Гаспарян А.В., Жамкоян Г.А.* // *Ж. прикладной спектроскопии*, 1993, т. 59, с. 452.
- [22] *Paulat F., Praneeth V.K.K., Näther C., Lehnert N.* // *Inorg. Chem.*, 2006, v. 45, p. 2835.
- [23] *Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.* *Колебательные спектры многоатомных молекул.* М., Наука, 1970, 559 с.
- [24] *Degtyarenko I., Risto N.M., Rovira C.* // *Bioph. Jour.*, 2006, v. 91, p. 2024.