



УДК 547.979.733

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАХ
МЕЗО-ФОРМИЛЭТИОПОРФИРИНА-I.
ЭЛЕКТРОННЫЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

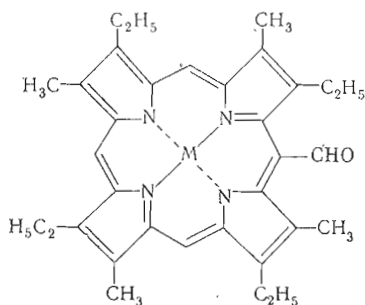
Пономарев Г. В., Иванова Т. М.

Институт биофизики Министерства здравоохранения СССР, Москва

Электронные и колебательные спектры комплексов мезо-формилэтиопорфирина-I с Mg(II), Zn(II) и переходными металлами Ni(II), Co(II), Cu(II) свидетельствуют о наличии меж- и внутримолекулярных взаимодействий между карбовильной группой и атомом металла. Показано, что Mg-комплекс в кристаллическом состоянии и концентрированных растворах в неполярных растворителях образует полимерные ассоциаты. По способности к ассоциации изученные металлокомплексы располагаются в порядке: $Mg > Ni > Co > Zn \sim Cu$. Для Ni-комплекса из температурной зависимости полос ИК-спектров определена разность двух конформаций молекулы: 1,6 ккал.

Биологические функции металлокомплексов порфиринового ряда во многом определяются наличием у этих молекул высоколабильной л-электронной системы, чрезвычайно чувствительной к конформационному состоянию порфиринового скелета и к электронной конфигурации центрального атома металла [1, 2]. Очевидно, существенное влияние на конформацию, а следовательно, и на взаимодействие с металлом оказывают заместители порфиринового кольца. С этой точки зрения большой интерес представляют мезо-формилпорфирины; необычная устойчивость их медных комплексов [3] указывает на изменение электронно-конформационных свойств по сравнению с незамещенными аналогами. Ранее отмечалось [3—5], что в электронных спектрах медных комплексов мезо-формилэтиопорфирина-I помимо двух длинноволновых полос при ~ 530 и ~ 560 нм, характерных для комплексов порфиринов с двухвалентными металлами [6], появляется слабое поглощение в области 650 нм; любая модификация формильной группы приводила к исчезнованию дополнительной длинноволновой полосы [3, 4].

В настоящей работе были исследованы электронные и колебательные спектры металлокомплексов мезо-формилэтиопорфирина-I (ФЭП):



где $M = Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$

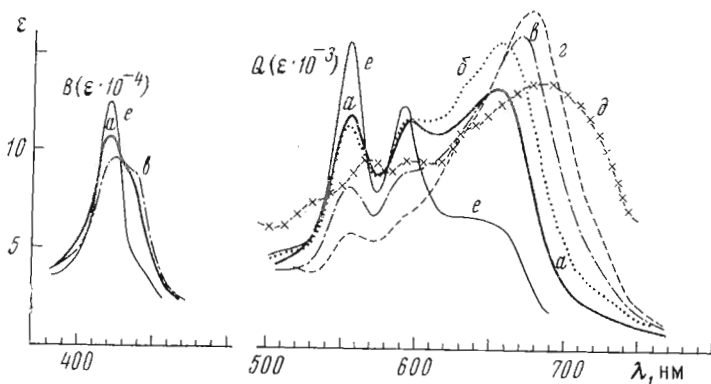


Рис. 1. Электронные спектры поглощения Mg-мезо-формилттиопорфирина-I; а — г — растворы (в CHCl_3 : а — с $2 \cdot 10^{-5}$ М, толщина слоя (l) 20 мм; б — с $8 \cdot 10^{-5}$ М, l 5 мм; в — с $4 \cdot 10^{-4}$ М, l 1 мм, г — с $2 \cdot 10^{-3}$ М, l 0,2 мм; д — кристаллический образец, таблетка с КВг; е — раствор в диметилсульфоксиде, с $4 \cdot 10^{-4}$ М, l 1 мм

Mg-мезо-формилттиопорфирин. В электронном спектре поглощения растворов Mg—ФЭП в дестабилизированном хлороформе помимо характерных для металлокомплексов порфиринов двух длинноволновых полос в области Q-перехода наблюдается интенсивная широкая полоса ~ 650 нм с силой осциллятора, примерно в 3 раза превышающей значения для Q-полос (рис. 1, а). В области B-перехода основная полоса со стороны длинных волн также имеет интенсивное плечо ~ 435 нм. Положение и интенсивность дополнительных полос в спектре Mg—ФЭП зависят от агрегатного состояния вещества, природы растворителя и концентрации раствора. При переходе к спектрам образцов в кристаллической фазе (таблетки с КВг или суспензия в вазелиновом масле) полоса ~ 650 нм смещается в сторону длинных волн на ~ 30 нм и во много раз усиливается по отношению к основным Q-полосам (рис. 1, д). Аналогичные изменения в спектре происходят и при увеличении концентрации растворов (рис. 1, б — г; условия съемки подобраны таким образом, чтобы произведение концентрации на толщину поглощающего слоя оставалось постоянным). При разбавлении растворов Mg—ФЭП ниже концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ М УФ-спектр комплекса остается неизменным. Отмеченные особенности электронных спектров свидетельствует о том, что в среде CHCl_3 при $c > 2 \cdot 10^{-5}$ М и в кристаллах Mg—ФЭП существует в ассоциированном состоянии. На наличие в концентрированных растворах ассоциатов более высокомолекулярных, чем димер, указывает отсутствие изобестической точки в спектрах 1 а — г.

Значительные аномалии обнаружены также в ИК-спектре Mg-комплекса. Так, для кристаллического состояния в области частот колебаний двойных связей наблюдается интенсивная дублетная полоса $1575, 1595 \text{ см}^{-1}$ с плечом 1550 см^{-1} и очень слабое поглощение при 1650 и 1700 см^{-1} . Таким образом, полоса поглощения $\text{C}=\text{O}$ формильной группы у Mg—ФЭП смещена в сторону низких частот более чем на 100 см^{-1} по сравнению со свободным мезо-формилттиопорфирином и другими металлокомплексами (см. ниже). В растворе дестабилизированного CHCl_3 (концентрация та же, что для УФ-спектра 1 в) к $\text{C}=\text{O}$ относится интенсивная полоса 1600 см^{-1} и очень слабые 1640 и 1700 см^{-1} . Приведенные данные ИК-спектров подтверждают сделанное по электронным спектрам заключение об ассоциированной структуре Mg—ФЭП в кристаллическом состоянии и в концентрированных растворах CHCl_3 . Межмолекулярная ассоциация в данном случае, очевидно, осуществляется цепочечными взаимодействиями карбонильной группы одной молекулы порфирина с атомом магния соседней

Таблица 1

Параметры электронных спектров поглощения металлокомплексов мезо-формилэтиопорфирина-I в хлороформе*

| Комплекс ФЭП с металлом | $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) | | | | |
|-------------------------|---|----------|-----------|-----------|----------|
| | B | | Q | | |
| Mg | 420(120) | 437(92) | 552(12,5) | 590(12,7) | 654(15) |
| Ni | 406(86) | 431(84) | 530(5,0) | 562(8,0) | 657(8,8) |
| Co | 404(117) | 428(72) | 530(7,6) | 564(11,0) | 645(7,0) |
| Zn | 412(280) | 435(<50) | 543(12,0) | 580(16,0) | 650(3,6) |
| Cu | 408(230) | 435(60) | 537(9,4) | 575(14,7) | 650(4,3) |
| ФЭП ** | 410(187) | — | 510(10,3) | 544(7,8) | 580(7,8) |
| | | | | 632(5,4) | 665(3,6) |

* Спектры всех комплексов, за исключением Mg-ФЭП, сняты при концентрации вещества $5 \cdot 10^{-5}$ M; при толщине слоя (l) 20 мм концентрация для Mg-ФЭП равна $2 \cdot 10^{-5}$ M.

** Параметры спектров свободного мезо-формилэтиопорфирина-I ($5 \cdot 10^{-3}$ M).

Таблица 2

Частоты полос группы C=O в ИК-спектрах мезо-формилэтиопорфирина-I и его металлокомплексов

| Комплекс ФЭП с металлом | $\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1} | |
|-------------------------|---|---|
| | таблетки с KBr | раствор в хлороформе |
| Mg | 1550 п, 1575, 1595 оч. инт. 1650 оч. сл., 1700 оч. сл. | 1580 п, 1600 инт. 1640 сл., 1700 оч. сл. |
| Ni | 1580 сл., 1665 сл., 1708 оч. инт. | 1655 инт., 1700 сл. |
| Co | 1650 оч. сл., 1685 п, 1708 инт. | 1650, 1700 |
| Zn | 1630 оч. сл., 1675 п, 1697 инт. | 1645 сл., 1700 п, 1707 инт. |
| Cu | 1650 оч. сл., 1685 п, 1705 инт. | * |
| ФЭП | 1650 оч. сл., 1670 п, 1705 инт. | 1650 оч. сл., 1700 инт. |

Сокращения: оч. инт. — очень интенсивная, инт. — интенсивная, п — плечо, оч. сл. — очень слабая.

* Не получен из-за низкой растворимости соединения.

молекулы. Способность магния координироваться с кислородом кетогруппы циклопентанонового фрагмента исследовалась в ряду хлорофиллов [7] и родственных соединений [8, 9]. Изученная нами координация магния с альдегидной группой мезо-формилэтиопорфирина отличается следующими особенностями: образованием ассоциатов более высокомолекулярных, чем димер (этому способствует ориентация альдегидной группы в мезо-положении, см. ниже), и более значительным, чем в случае соединения ряда хлорофилла, смещением электронной плотности от атома кислорода к атому магния, о чем свидетельствует понижение частоты карбонильной группы более чем на 100 cm^{-1} по сравнению с $30-50 \text{ cm}^{-1}$, наблюдающимися у хлорофиллов [7, 8].

Добавление растворителя (ацетона или диметилсульфоксида), способного эффективно взаимодействовать с атомом магния и тем самым конкурировать с мезо-формильной группой, приводит к уменьшению интенсивности полос ~ 650 и 435 нм в электронном спектре (рис. 1, e) и к повышению частоты C=O формильной группы в ИК-спектре (до 1670 cm^{-1} для раствора в диметилсульфоксиде).

Рис. 2. Полосы поглощения $C=O$ в ИК-спектрах Ni-комплекса (1) и Co-комплекса (2); растворы в хлороформе

Рис. 3. Фрагмент молекулы Ni-мезо-формилэтиопорфирина-1; длины связей порфиринового ядра в ангстремах по данным работы [10], альдегидной группы — по данным работы [14]

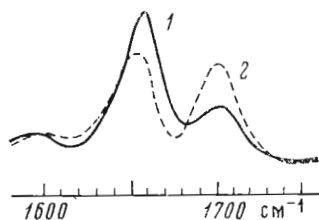


Рис. 2

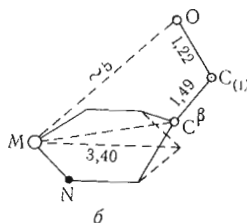
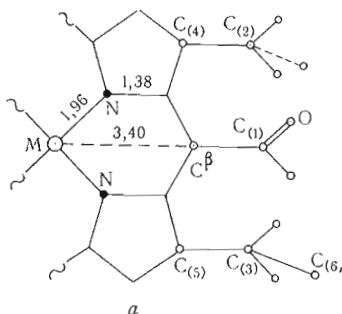


Рис. 3

Co-, Ni-, Cu- и Zn-мезо-формилэтиопорфирины. Помимо комплекса с магнием нами были изучены также комплексы ФЭП с двухзарядными ионами переходных металлов первого ряда — Co, Ni, Cu и с цинком.

Из электронных спектров поглощения указанных металлокомплексов в хлороформе при комнатной температуре (табл. 1) следует, что наиболее интенсивные полосы «ассоциированной» формы в Q - и B -областях ~ 650 и ~ 430 нм наблюдаются для комплекса с никелем; интенсивность этих полос у комплекса с кобальтом несколько ниже. Цинковый и медный комплексы имеют лишь слабую полосу при 650 нм и очень слабое плечо в области 435 нм. В отличие от Mg-производного электронные спектры Ni- и Co-комплексов не меняются при уменьшении концентрации от $5 \cdot 10^{-3}$ * до $5 \cdot 10^{-5}$ M. Для растворов Ni- и Co-комплексов в диметилсульфоксиде и ацетоне характерно значительное ослабление полос при ~ 650 и 430 нм.

Ni- и Co-ФЭП обнаруживают наибольшие изменения в ИК-спектрах растворов. В кристаллическом состоянии все изученные металлокомплексы и свободный ФЭП имеют полосы поглощения карбонильной группы при ~ 1700 cm^{-1} (табл. 2). Однако в ИК-спектре раствора Ni-комплекса в $CHCl_3$ в области колебаний двойных связей наиболее интенсивна полоса 1655 cm^{-1} , а в спектре Co-комплекса наблюдаются две полосы примерно одинаковой интенсивности: при 1650 и 1700 cm^{-1} (рис. 2). Спектр раствора Zn-комплекса имеет интенсивное поглощение при 1700 cm^{-1} и слабое при 1650 cm^{-1} ** и практически совпадает со спектром кристалла.

Таким образом, наблюдаемые изменения в ИК-спектрах в гомологическом ряду металлокомплексов ФЭП (и аномалии в электронных спектрах) полностью определяются природой центрального иона. Очевидно, в рассмотренных случаях полоса поглощения при 1650 cm^{-1} относится к форме, в которой осуществляется взаимодействие атома кислорода карбонильной группы с металлом. Такое взаимодействие может быть межмолекулярным;

* Предельная концентрация для Ni — ФЭП в $CHCl_3$; Zn- и Cu-комплексы имеют на порядок меньшую растворимость.

** В области 1650 cm^{-1} может присутствовать полоса, относящаяся к колебаниям $C=N$ порфиринового скелета. Во всех описанных ИК-спектрах порфириновых соединений это колебание имеет крайне малую интенсивность и практически не проявляется. Не исключено тем не менее, что слабые полосы ~ 1650 cm^{-1} растворов Zn-комплекса и свободного ФЭП принадлежат колебаниям $C=N$.

в этом случае аномалии спектров Ni- и Co-комплексов, а также Mg-комплекса в разбавленных растворах связаны с образованием устойчивых димеров (слабое поглощение при 1580 см^{-1} в спектре кристаллического Ni—ФЭП указывает на существование небольшой доли более высокомолекулярных ассоциатов). Однако следует учесть, что конформация формильной группы в мезо-положении этиопорфирина создает предпосылки для внутримолекулярных взаимодействий. На рис. 3 показан фрагмент молекулы мезо-формилэтиопорфирина; геометрические параметры порфиринового ядра взяты из работы [10] для диметилового эфира Ni-диацетилдейтеропорфирина-IX. Как видно, из-за стерических взаимодействий с алкильными радикалами в положениях 4 и 5 формильная группа не может быть копланарной порфириновому кольцу и должна образовывать с ним двугранный угол, близкий к 90° *. На полное отсутствие обычного сопряжения карбонильной группы с π -системой порфирина указывает высокое значение частот C=O в ИК-спектрах растворов свободного основания и Zn-комплекса (табл. 2). Далее, поскольку атомы C₍₂₎, C₍₁₎, C₍₃₎ находятся на расстояниях, соответствующих сильным невалентным отталкиваниям, их взаимодействия должны приводить к локальным нарушениям плоскостности порфиринового ядра. Как показывают данные рентгеноструктурного анализа [10, 12, 13], даже в менее стерически затрудненных случаях локальные отклонения от плоскостности могут достигать в порфиринах $\sim 0,4 \text{ \AA}$. При таких условиях выход атома C ^{β} из плоскости порфиринового кольца (рис. 3, б) приведет к ориентации карбонильной группы, при которой возможно взаимодействие ее неподеленных электронных пар с орбитами металла. Расстояние между центральным атомом металла и атомом кислорода составляет по оценке $4,5\text{--}5 \text{ \AA}$ (рис. 3, б), что может находиться вблизи минимума на кривой потенциальных взаимодействий металла с кислородом.

Судя по полученным данным ИК- и УФ-спектров, по эффективности взаимодействия исследованные металлокомплексы располагаются в порядке: $\text{Mg} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} \sim \text{Cu}$. Для Ni—ФЭП нами была оценена разность энергий взаимодействующей и невзаимодействующей конформации из температурной зависимости ИК-полос карбонильной группы в растворах дихлорэтана в интервале температур $30\text{--}75^\circ$. Отношения интегральных интенсивностей полос при 1665 и 1700 см^{-1} (средние из трех независимых измерений) при различных температурах равны:

| $t, ^\circ\text{C}$ | 30 | 40 | 50 | 55 | 60 | 65 | 75 |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| A_{1665}/A_{1700} | 2,80 | 2,60 | 2,30 | 2,20 | 2,15 | 2,10 | 1,80 |

Определенная таким способом разность энергий двух форм составляет $1,6 \pm 0,2$ ккал. Энергетическая предпочтительность взаимодействующей формы Ni-комплекса такова, что только она практически наблюдается в условиях неполярной среды. Однако при изменении внешних условий (кристалл, полярная среда) эта конформация легко может перейти в другую.

Экспериментальная часть

Все металлокомплексы, за исключением магниевого, были получены с высоким выходом нагреванием соответствующих ацетатов металлов с мезо-формилэтиопорфирином-I. Mg—ФЭП получен при взаимодействии метилмагнийиодида с ФЭП в эфире **. При этом не происходило никаких

* В молекулах тетрафенилпорфиринов, где стерические препятствия значительно меньше, фенильные группы образуют с плоскостью порфиринового кольца двугранные углы $76\text{--}88^\circ$ [11].

** Синтез металлокомплексов мезо-формилэтиопорфирина-I будет более подробно описан в следующем сообщении.

реакций, связанных с взаимодействием реактива Гриньяра с формильной группой. В результате бурной реакции после гидролиза водой и хроматографирования на колонке с силикагелем был выделен ярко-зеленый продукт, соответствующий Mg—ФЭП; при добавлении к раствору продукта в хлороформе трифторуксусной кислоты был с количественным выходом выделен ФЭП, а при добавлении ацетатов Co, Ni, Cu и Zn — металлокомплексы Co—ФЭП, Ni—ФЭП, Cu—ФЭП и Zn—ФЭП.

Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой области снимали на спектрофотометре MPS-50 «Shimadzu» (Япония) в кюветках из кварца или, при малых толщинах поглощающего слоя, из КВг. Спектры пропускания кристаллических образцов снимали в таблетках с КВг или в суспензии в вазелиновом масле. Все растворители предварительно очищали по стандартным методикам и сушили сульфатом магния; хлороформ дестабилизировался непосредственно перед съемкой [15].

ИК-спектры получали на спектрометре UR-10. При изучении температурной зависимости сборные кюветы из CaF₂ помещали в латунные цилиндры с намотанной на них спиралью из нихромовой проволоки. Температуру поддерживали постоянной в пределах $\pm 1^\circ$ и измеряли с помощью термопары, находившейся в контакте с передней стенкой кюветы. Измерения в каждой точке производили не ранее чем через 20—30 мин после установления температуры.

При вычислении разности энергий из соотношения $n = CT^{-3/2}e^{-E/kT}$ (n — число частиц данного конформера, C — постоянная, T — абсолютная температура, E — свободная энергия, k — постоянная Больцмана) принимали, что вероятности переходов для обеих измеряемых полос одинаковы и интегральные интенсивности $A_1 \sim n_1$, $A_2 \sim n_2$. Разность свободных энергий ΔE находили в этом случае как тангенс угла наклона из зависимости $\ln n_2/n_1 = \Delta E/kT$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoard J. L. (1974) *Science*, **174**, 1295—1302.
2. Perutz M. P. (1970) *Nature (London)*, **228**, 726—734.
3. Пономарев Г. В., Евстигнеева Р. П., Преображенский Н. А. (1967) *Химия гетероцикл. соедн.*, 380.
4. Пономарев Г. В., Розынов Б. В. (1973) *Химия гетероцикл. соедн.*, 1172—1175.
5. Inhoffen H. H., Fuhrhop J.-H., Voigt H., Brockmann H., jr. (1966) *J. Liebigs Ann. Chem.*, **695**, 133—143.
6. Falk J. E. (1964) *Porphyryns and Metalloporphyryns*, p. 75, Elsevier, Amsterdam — London — N. Y.
7. Katz J. J., Closs G. L., Pennington F. C., Thomas M. R., Strain H. H. (1963) *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3801—3821.
8. Pennington F. C., Strain H. H., Svec W. A., Katz J. J. (1964) *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1418—1426.
9. Сидоров А. Н. (1966) *Успехи химии*, **35**, 366—391.
10. Hamor T. A., Caughey W. S., Hoard J. L. (1965) *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2305—2312.
11. Collins D. M., Countryman R., Hoard J. L. (1972) *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 2066—2072.
12. Hamor M. J., Hamor T. A., Hoard J. L. (1964) *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1938—1942.
13. Collins D. M.; Hoard J. L. (1970) *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 3761—3771.
14. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions (Sutton L. E., ed.) (1958) *the Chem. Soc., London*.
15. Вайсбергер А. (1958) *Органические растворители*, Изд-во иностр. лит., М.

Поступила в редакцию
22.VIII.1975

INTERACTIONS IN *MESO*-FORMYLETIOPORPHYRIN-I METALLOCOMPLEXES.
ELECTRONIC AND VIBRATIONAL SPECTRA

PONOMAREV G. V., IVANOVA T. M.

Institute of Biophysics, Ministry of Health of the USSR, Moscow

Electronic and vibrational spectra of meso-formyletioporphyrin-I complexes with Mg(II), Zn(II) and with first transition series metals Co(II), Ni(II), and Cu(II) have been investigated. The results obtained reveal inter- and possibly intra-molecular interactions between the carbonyl oxygen and central metal atom. The association depends upon the metal involved and decrease in the following series: Mg > Ni > Co > Zn ~ Cu. The magnesium porphyrin is shown to exist as polymeric aggregates in crystals and in concentrated solutions in a non-polar medium. Energy difference of 1.6 kcal between the interacting and noninteracting form of the nickel porphyrin has been determined from temperature measurements of C=O integral intensities in the infrared spectra.
