

Спінові стани молекули Fe(II)-порфіну: квантово-хімічні дослідження методом функціоналу густини

Б.П. Мінаєв*, В.О. Мінаєва¹, О.М. Васенко¹

Черкаський державний технологічний університет
бульвар Шевченка, 460, Черкаси, 18006, Україна

¹Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
бульвар Шевченка, 81, Черкаси, 18031, Україна

Резюме. Квантово-хімічним методом теорії функціоналу густини (ТФГ) на рівні теорії UB3LYP/6-311G із повною оптимізацією геометрії досліджено будову молекули Fe(II)-порфіну в нижчому синглетному, триплетному та квінтетному станах. Встановлено, що енергії $^1A_{1g}$, $^3A_{2g}$ станів симетрії групи D_{4h} перевищують енергію квінтетного стану $^5B_{2g}$ симетрії D_{2h} . Це перший приклад розрахунку методом ТФГ основного квінтетного стану молекули Fe(II)-порфіну, що узгоджується з найбільш точними розрахунками методом багато-конфігураційного самоузгодженого поля. На основі зіставлення з експериментальними даними довжин зв'язку Fe–N у молекулах Fe(II)-порфіринів зроблено припущення, що головним фактором, який визначає їх довжину, є електронний спін, а не взаємодія атомів Нітрогену з лігандами. Проведено порівняння геометричних і електронних параметрів у всіх трьох спінових станах, а також надтонкої структури всіх мультиплетів, яку можна використовувати в аналізі спектрів ЕПР та ЕЯПР.

Ключові слова: Fe(II)-порфін, спінові стани, квантово-хімічний метод функціоналу густини, надтонка структура.

Вступ. Ферум(II)-порфірини — важливий клас біологічно активних сполук. Вони входять до складу гемпротейнів, цитохромів, а також окремих білків і ферментів, які забезпечують процеси тканинного дихання та вивільнення й трансформації енергії в живих організмах [1-3]. Цим зумовлений значний інтерес дослідників у галузі біохімії, біофізики, фотобіології, спектроскопії, фізичної та координаційної хімії [1-12] до цих сполук. Незважаючи на численні роботи з вивчення структури Fe(II)-порфіринів, деякі принципові питання щодо їх електронної будови залишаються нез'ясованими. Від їх розв'язання залежить розуміння механізмів таких найважливіших біохімічних

процесів, як чотирьохелектронне відновлення O_2 до води за участі цитохромоксидази на термінальному етапі дихального ланцюга, що підтримує постійний потік протонних еквівалентів (електронів) у системі електронно-транспортного ланцюга, та спряжений з ними синтез АТФ [3, 10].

Нез'ясованим залишається також питання про спін основного стану багатьох ферум-порфіринів [5-7]. Йон Fe(II) при утворенні комплексу з порфірином надає шість 3d-електронів для взаємодії з π - та σ -електронами тетрапірольного циклу. При цьому можливі три спінові стани: синглетний (S) із квантовим числом повного спіну S , рівним нулеві (низький спін), триплетний (T) із $S=1$ (проміжний спін) і квінтетний (Q) із $S=2$ (високий спін). Квантове число S визначає власне значення оператора квадрата повного спіну S^2

$$S^2\Psi = S \cdot (S + 1) \cdot \hbar^2 \cdot \Psi,$$

* Corresponding author.

Tel.: +380472-458720

E-mail address: bfmmin@rambler.ru

де Ψ — електронна хвильова функція, а \hbar — стала Планка, поділена на 2π .

Основний спіновий стан визначається відносними енергіями 3d-орбіталей Fe(II)-йона, які, у свою чергу, залежать від поля ліганду (порфірину) й аксіальних лігандів (O_2 , білкових залишків, якщо вони є). Ці поля визначають не лише спін основного стану, але й такі важливі структурні параметри, як планарність усієї системи, розмір остова йона Fe(II) і його зміщення по відношенню до площини макроциклу порфірину [2, 5]. Встановлення взаємозв'язку між спіном і стереохімією Fe(II)-порфіринів є надзвичайно важливим для розуміння біологічних функцій гемпротейнів [3, 10].

Серед властивостей металопорфіринів важливою є здатність легко окиснюватися й відновлюватися, а також змінювати магнітну сприйнятливість і спін. Разом із тим характер граничних молекулярних орбіталей (МО), а також симетрія основного й нижчих збуджених станів залишаються нез'ясованими [3, 5, 11]. Зокрема, невідомо, що піддається більшому окисненню за різних ступенів координації: метал чи ліганд? Висунуто гіпотезу стосовно того, що Fe(III)-йони можуть окиснюватися до Fe(IV)-йонів, однак вона не була ні доведена, ні спростована в електрохімічних експериментах [11]. Правильна інтерпретація спінової мультиплетності основного стану на основі експериментальних даних пов'язана зі значними труднощами [5], що з необхідністю вимагає звернення до теоретичних обґрунтувань.

Матеріали й методи. Об'єктом нашого дослідження є Fe(II)-порфін (Fe(II)P) як найпростіша модель активного центру гемпротейнів. Молекула Fe(II)P має 186 електронів, з яких 58 є внутрішніми.

Порфірини — високосиметричні молекули з делокалізованими π -електронами — здавна привертають увагу теоретиків [2, 12]. Перші розрахунки електронної структури порфіну були виконані в рамках моделі вільних електронів [2] і багато разів уточнювались напівемпіричними методами [2, 12]. Ці результати значною мірою залежали від вихідних параметрів і не могли дати надійних прогнозів стосовно структури металопорфіринів.

Перший *ab initio* розрахунок вільної основи

порфіну провів Альмльоф у 1974 р. методом самоузгодженого поля (СУП) Хартрі-Фока для молекулярних орбіталей у мінімальному базисі [13]. Пізніше переважна кількість розрахунків структури порфінів була проведена методами X_α , СУП [2], багатоконфігураційного (БК) СУП [7], а також на основі теорії функціоналу густини (ТФГ) [5, 11, 14-18]. Разом із тим більшість розрахунків методом СУП давали спотворену геометрію металопорфіринів, яка відповідала резонансним структурам із порушеною симетрією [5]. Ще в ранніх *ab initio* розрахунках підкреслювалася важливість найбільш повного врахування електронної кореляції для правильного віднесення основного й нижчих збуджених станів металопорфіринів, а також необхідність розгляду різних геометричних структур для окремих спінових мультиплетів [2, 12, 13]. Однак навіть для найпростішої моделі активного центру гема, Fe(II)-порфіну, теоретичні методи дають суперечливі прогнози [5, 7, 11].

Усі недавні найбільш точні розрахунки на основі ТФГ [5, 11], а також розрахунки, проведені методами БК СУП із врахуванням конфігураційної взаємодії за теорією збурень другого порядку (КВТЗ/2) [7, 19], указують на те, що Fe(II)-порфін має пласку конфігурацію в усіх нижчих S-, T-, Q-станах і симетрію D_{4h} . При цьому висока симетрія постулюється для всіх станів, якщо доведена структура ряду нижчих термів. Це припущення не завжди а priori справедливі, оскільки внутрішньоплощинні напруження і викривлення можуть бути різної величини в залежності від типу d^6 конфігурації йона Fe(II).

У роботах [5, 11] та інших розрахунках на основі ТФГ [10, 20] підкреслювалось, що ферум(II)-порфірини з аксіальними лігандами діаманітні ($S=0$), на відміну від вільних порфіринів із чотирьохкоординуваним йоном Fe(II), які мають триплетний основний стан ($S=1$). Вважають, що таке трактування не суперечить багатьом експериментальним даним [1-5, 11, 12]. Однак найточніші розрахунки методом БК СУП [7, 19] дають іншу послідовність мультиплетів Fe(II)-порфіну, в якій саме квінтетний стан є найнижчим за енергією. Розширення активного простору методу БК СУП і базисного набору не змінює висновку про те,

що основним станом Fe(II)P є квінтетний стан [7]. Такий же висновок одержано на основі теорії КВТЗ/2, яка найповніше враховує динамічну кореляцію руху електронів [19]. Навіть розрахунок релятивістських поправок не змінює цього висновку [7]. Отже, висновок, що ґрунтується на найсучаснішому рівні теорії про квінтетну природу спінового стану Fe(II)P, можна вважати неспростовним. Він узгоджується зі значним магнітним моментом, вимірним для ферум(II) тетрафенілпорфіну ($4,75\mu_B$, де μ_B — магнетон Бора [7]). У квінтеті ($S=2$) магнітний момент складає $2 \cdot \sqrt{S \cdot (S+1)} \mu_B = 4,9\mu_B$, що є значно ближчим до досліджуваного, порівняно з магнітним моментом триплетного стану ($S=1$), що дорівнює $2,83\mu_B$. Однак низка спектральних досліджень методами ЯМР, комбінаційного розсіювання світла й ефекту Месбауера свідчить на користь триплетного основного стану [1-5], що узгоджується з розрахунками методами ТФГ [5, 11, 12]. Більшість експериментальних даних одержано для кристалів [2, 5], де ефекти міжмолекулярної взаємодії можуть суттєво впливати на координаційну сферу йона 3d-елемента. Всі квантово-хімічні розрахунки порфіринів [2, 5, 7, 11-17] проводилися для молекули у вакуумі, тому порівняння зі спектральними даними для кристалів може бути неправомірним для Fe(II)P [18]. 3d-оболонка йона Fe(II) досить чутлива не тільки до π - і σ -спряжень із тетрапірольним макроциклом порфіну, але й до міжмолекулярних збурень [7], що може впливати на розподіл неспарених електронів у Fe(II)P. На рис. 1 представлено можливі схеми заповнення рівнів енергій МО, а також енергії станів (eV), одержаних методом ТФГ [11], КВ і за допомогою теорії БК СУП [7]. (Найбільший внесок указаних електронних конфігурацій одержано

методом БК СУП). Нумерація МО на рис. 1 включає лише валентні орбіталі.

В октаедричному полі порфінового макроциклу 3d-орбіталі Fe(II)-йона розщеплюються на дві групи: три МО нижньої групи (d_{xy} ; d_{xz} ; d_{yz}) та дві — верхньої (d_z ; $d_{x^2-y^2}$). Таку картину розщеплення МО дають практично всі розрахунки [5, 7, 11-19]. У методах БК СУП указується, що між активними просторами π -електронів порфіну і 3d-електронів Fe(II)-йона існує слабка взаємодія [7].

Верхня заповнена молекулярна орбіталь порфінового макроциклу (ВЗМО) $3a_{2u}$ (π), як і всі інші двічі заповнені МО, а також нижня вакантна (НВ) МО макроциклу $5e_g$ (π^*) не вказані на рис. 1. Змішування НВМО $5e_g$ (π^*) із $3d_{\pi}$ -орбіталами Fe(II)-йона незначне (близько 10%), і ця орбіталь завжди залишається вільною у всіх спінових станах. У синглетному стані $^1A_{1g}$ $3d_{\pi}$ -орбіталі йона, що утворюють МО $4e_g$, знаходяться нижче π -орбіталей кільця $3a_{2u}$ й $1a_{1u}$, а у квінтетному і триплетному станах — вище.

Усі мультиплети мають близькі енергії (у межах 1,5 eV). Серед триплетів обидва методи дають найнижчу енергію стану $^3A_{2g}$, однак для квінтетів результати протилежні: КВ і БК СУП розрахунки дають квінтет, а ТФГ розрахунки — триплет.

Відомо, що ТФГ не є найкращим наближенням для розрахунку станів із багатоконфігураційним характером, на відміну від методів КВ та БК СУП, але методи ТФГ і дають змогу легко розраховувати ІЧ-, ЯМР- та ЕПР-спектри [14-18]. Усі розрахунки за методом ТФГ давали триплетний основний стан Fe(II)P [5, 11, 20].

У цій роботі вперше одержано основний квінтетний стан $^5B_{2g}$ у групі D_{2h} (якому відповідає 5E_g стан у групі D_{4h}) на основі розрахунку ТФГ із розширеним АО базисом (6-311G), що дало змогу одержати надійні параметри електронної структури й силового поля для трьох нижчих станів різної мультиплетності. Ми застосували такий же функціонал B3LYP [21], який був використаний у роботі [5], однак розширили АО базис до 6-311G [21] (у роботі [5] застосовано базис 6-31G). Наш розрахунок дав триплет типу $^3A_{2g}$ із симетрією групи D_{4h} , що збігається з результатами робіт [5, 7]. За нашими розрахунками, повна енергія молекули Fe(II)P у квінтетному стані дорівнює

$7b_{1g}$	$d_{x^2-y^2}$	—	—	—	—	↑	↑	—
$8a_{1g}$	d_{z^2}	↑	↑	↑	↑	↑	↑	—
$4e_g$	$d_{xz}, d_{yz}(d_x)$	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
$6b_{2g}$	d_{xy}	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
		$^3A_{2g}$	$^3B_{2g}$	$^3E_g(A)$	$^3E_g(B)$	$^5A_{1g}$	5E_g	$^1A_{1g}$
ТФГ [5]	-0,27	0,35	0	0,65	0,03	0,27	1,34	
ТФГ [11]	0	0,26	0,13	0,74	0,71	1,05	1,15	
БК СУП [7]	-0,02	0,57	0	1,03	-0,85	-0,77	1,49	
КВ [7]	0,47	0,20	0	1,12	-0,10	-0,83	1,06	

Рис. 1. Схема заповнення рівнів енергій МО Fe(II)P у різних спінових станах і значення енергій (eV).

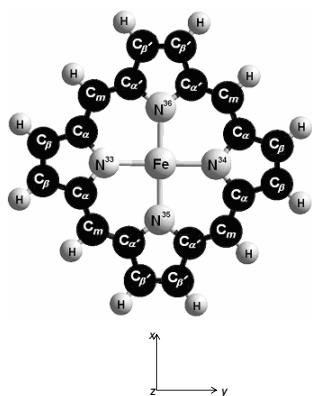


Рис. 2. Позначення атомів і вибір осей у молекулі Fe(II)-порфіну.

-2252,09692 а.о., а в триплетному — -2252,09019 а.о. Таким чином, триплетний стан на 0,183 еВ вищий від квінтетного. Усі розрахунки проведені в лабораторії теоретичної хімії Стокгольмського центру фізики, астрономії та біотехнології (SCFAB) за допомогою програми GAUSSIAN-03 [21].

Результати й обговорення. Наш розрахунок показує, що у квінтетному стані в молекулі Fe(II)P має місце внутрішньоплощинна деформація та її симетрія знижується від D_{4h} до D_{2h} ; при цьому спіновий квінтет 5E_g перетворюється на ${}^5B_{2g}$. Позначення атомів і вибір осей у молекулі Fe(II)P зображено на рис. 2. Аналізуючи геометрію та електронну будову молекули, ми користувалися традиційною системою позначень [2]: атоми Карбону в α -положеннях пірольних кілець — C_α , у β -положеннях — C_β , у мезо-положеннях макроциклу (метинові містки) — C_m . Атоми пірольних кілець із N^{35} і N^{36} позначено штрихом (C_α , C_β), щоб запобігти неоднозначності при порівнянні синглетного й триплетного електронних станів молекули Fe(II)P, які належать до точкової групи симетрії D_{4h} , із квінтетним станом (група D_{2h}).

Результати оптимізації геометрії Fe(II)P у S-, T- і Q-станах представлено в табл. 1, 2. Розрахунок показав, що в усіх вивчених електронних станах молекула Fe(II)P пласка. З табл. 1 видно, що у квінтетному стані в пірольних кільцях довжини зв'язків C_α - C_β , C_β - C_β збільшуються, а C_α -N і C_α -N — зменшуються (\approx на 0,01 Å); приблизно на 2° збільшуються кути $C_\alpha N C_\alpha$ і $C_\alpha N C_\alpha$ в порівнянні з низькоспіновим станом (табл. 2). При зміні мультиплетності відбувається і зміна інших зв'язків та кутів у

Таблиця 1

Довжини зв'язків (Å) в комплексі порфіну з Fe(II)-йоном у різних спінових станах

Зв'язок	Мультиплетність		
	1	3	5
$C_\alpha - C_\beta$	1,443	1,444	1,446
$C_\alpha' - C_\beta'$	1,443	1,444	1,454
$C_\beta - C_\beta$	1,360	1,362	1,369
$C_\beta' - C_\beta'$	1,360	1,362	1,364
$C_\alpha - C_m$	1,380	1,383	1,398
$C_\alpha' - C_m$	1,380	1,383	1,394
$C_\alpha - N$	1,397	1,395	1,389
$C_\alpha' - N$	1,397	1,395	1,387
$C_\beta - H$	1,077	1,077	1,078
$C_\beta' - H$	1,077	1,077	1,078
$C_m - H$	1,081	1,082	1,083
$N^{33(34)} - Fe$	1,987	1,998	2,056
$N^{35(36)} - Fe$	1,987	1,998	2,065

пірольних кільцях, але меншою мірою. У порівнянні із синглетним станом значно розширюється макроцикл за рахунок видовження зв'язків C_α - C_m і C_α' - C_m (відповідно на 0,018 і 0,014 Å) та розкриття валентних кутів $C_\alpha C_m C_\alpha'$ (на 2,5°). Нашими розрахунками показано, що $MO 7b_{1g} (d_{x^2-y^2})$ є розпушувальною по відношен-

Таблиця 2

Валентні кути (градуси) у комплексі порфіну з Fe(II)-йоном у різних спінових станах

Валентний кут	Мультиплетність		
	1	3	5
$\angle C_\beta C_\alpha C_m$	124,5	124,7	125,9
$\angle C_\beta C_\alpha N^{33(34)}$	110,2	110,0	108,9
$\angle C_m C_\alpha N^{33(34)}$	125,3	125,3	125,2
$\angle C_\beta' C_\alpha' C_m$	124,5	124,7	125,8
$\angle C_\beta' C_\alpha' N^{35(36)}$	110,2	110,0	109,1
$\angle C_m C_\alpha' N^{35(36)}$	124,5	125,3	125,1
$\angle C_\alpha C_\beta C_\beta$	107,3	107,3	107,5
$\angle C_\alpha C_\beta H$	124,3	124,4	124,9
$\angle C_\beta C_\beta H$	128,4	128,3	127,6
$\angle C_\alpha C_\beta' C_\beta'$	107,3	107,3	107,4
$\angle C_\alpha C_\beta' H$	124,3	124,4	125,1
$\angle C_\beta C_\beta' H$	128,4	128,3	127,5
$\angle C_\alpha C_m C_\alpha'$	124,5	124,9	127,0
$\angle C_\alpha C_m H$	117,7	117,6	116,4
$\angle C_\alpha' C_m H$	117,7	117,6	116,6
$\angle C_\alpha N^{33(34)} C_\alpha$	105,1	105,4	107,3
$\angle C_\alpha N^{33(34)} Fe$	127,4	127,3	126,3
$\angle C_\alpha' N^{35(36)} C_\alpha'$	105,1	105,4	107,1
$\angle C_\alpha' N^{35(36)} Fe$	127,4	127,3	126,4
$\angle N^{33} Fe N^{35}$	90	90	90
$\angle N^{34} Fe N^{36}$	90	90	90

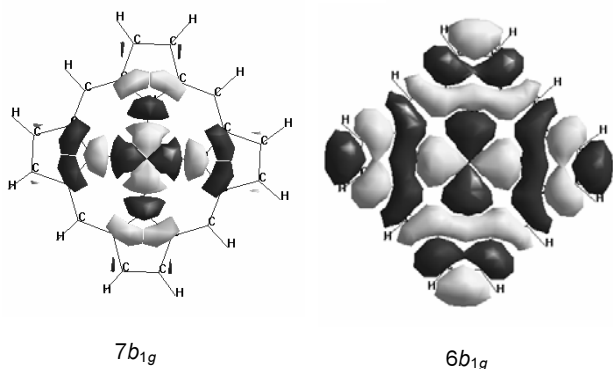


Рис. 3. Молекулярні орбіталі симетрії b_{1g} молекули Fe(II)-порфірину (нумерація включає лише валентні МО).

ню до зв'язку Fe-N (рис. 3), її заселення у квінтетному стані призводить до подовження цього зв'язку (табл. 1), що узгоджується з даними інших авторів [5, 7]. Таким чином, при зростанні мультиплетності відбувається «розбухання» молекули Fe(II)P. На рис. 3 наведено приклад двох σ -орбіталей, які демонструють значну делокалізацію електронів із йона Fe(II) у порфіриновий макроцикл. Обидві σ -орбіталі мають симетрію b_{1g} . МО $7b_{1g}$ однократно заповнена у квінтетному стані і містить близько 75% $d_{x^2-y^2}$ -АО. $6b_{1g}$ МО двічі заповнена в усіх спінових станах (містить близько 10% $d_{x^2-y^2}$ -АО і значні вклади від $2p_{\sigma}$ -АО Нітрогену).

Відмітимо задовільне узгодження між оптимізованим нами розміром порожнини порфірину для синглетного і квінтетного станів Fe(II)P та результатами рентгеноструктурного аналізу для шестикоординуваних Fe(II)-порфіринів із різними аксіальними лігандами в низькоспіновому та високоспіновому станах [5, 12, 22]. Так, Fe(II)-тетрафенілпорфірин із двома аксіально-координуваними молекулами тетрагідрофурану має квінтетний основний стан із довжиною зв'язку $R_{\text{Fe-N}}=2,057 \text{ \AA}$, що майже збігається з нашими розрахунками для Fe(II)P (табл. 1), а при координації з двома молекулами піперидину — синглетний стан із $R_{\text{Fe-N}}=2,004 \text{ \AA}$ [5]. Останнє значення дещо перевищує розраховане нами для Fe(II)P (табл. 1). Це можна пояснити впливом міжмолекулярних сил кристалічної ґратки, які викликають позаплощинне викривлення тетрапірольного кільця [5, 22]. Непогане узгодження наших розрахунків (табл. 1) із експериментальними

даними [5, 12, 22] для різних спінових станів указує на те, що головним фактором, який визначає довжину зв'язку Fe-N, є електронний спін ферум-порфірину. Оскільки наша модель Fe(II)P не має аксіальних лігандів, можна вважати, що взаємодія атомів Нітрогену з лігандами не є головним фактором, який впливає на $R_{\text{Fe-N}}$.

У квінтетному стані молекули Fe(II)P відсутня операція симетрії C_4 , оскільки при обертанні молекули на 90° довжина зв'язків і валентні кути відрізняються від вихідного стану. Оскільки симетрія молекули Fe(II)P знижується до D_{2h} , у табл. 1-5 ми наводимо параметри всіх спінових станів для порівняння, виходячи з цієї нижчої симетрії. Слід відмітити, що в комплексах порфіринів із йонами Mg^{2+} та Zn^{2+} , які мають заповнену d-оболонку, довжина зв'язків Me-N (при порівнянні синглетних станів) більша. За даними розрахунків [14], проведених у близьких базисах, вона складає $2,064 \text{ \AA}$ для MgP і $2,048 \text{ \AA}$ для ZnP. Таким чином, уведення сильного комплексоутворювача (Fe^{2+}) призводить до стиснення координаційної сфери Fe^{2+} -йона. Аналогічний ефект характерний і для інших йонів із незаповненою d-оболонкою (Ni^{2+} , Cu^{2+}) [2].

Значення сумарних зарядів на атомах в молекулі Fe(II)P, розрахованих за Маллікеном, наведено в табл. 3. У всіх розглянутих станах на атомах Нітрогену наявний значний надлишок електронної густини, а на атомах C_{α} (C_{α}) — дефіцит. Атоми C_{β} (C_{β}) набувають негативного заряду, який за величиною можна порівняти із зарядом на атомах C_{α} (C_{α}), на атомах C_m спостерігається незначний негативний заряд, величина якого збільшується при зростанні мультиплетності. Негативні заряди на атомах N^{33} (34) і C_{β} (C_{β}) збільшуються із зростанням мультиплетності, тоді як на атомах N^{35} (36) у квінтетному та триплетному станах вони близькі. Заряд на Fe(II)-йоні значно менший +2 за рахунок перенесення електронної густини з діаніона порфірину. Позитивний заряд йона Fe^{2+} у синглетному стані нейтралізований майже наполовину, тоді як у квінтетному стані лише на $1/4$ (залишковий позитивний заряд йона Fe^{2+} складає 1,49 од. заряду e).

Аналіз енергій МО у станах із низьким та високим спіном свідчить про значну перебудову

Таблиця 3

Заряди на атомах (од. заряду електрона)
у комплексі порфіну з Fe(II)-йоном
у різних спінових станах

Атом	Мультиплетність		
	1	3	5
C _α	0,194	0,180	0,199
C _{α'}	0,194	0,180	0,182
C _β	-0,176	-0,179	-0,186
C _{β'}	-0,176	-0,179	-0,183
C _m	-0,011	-0,019	-0,042
H _β	0,167	0,165	0,165
H _{β'}	0,167	0,165	0,164
m-H	0,173	0,169	0,166
N ³³⁽³⁴⁾	-0,813	-0,817	-0,858
N ³⁵⁽³⁶⁾	-0,813	-0,817	-0,816
Fe	1,125	1,338	1,491

ву всієї валентної оболонки. Навіть енергії МО внутрішніх електронів суттєво відрізняються в S, T і Q спінових станах. Так, енергія 1s електрона Fe дорівнює у низькоспіновому стані -256,0525 а.о., у високоспіновому — -256,0405 а.о., що відповідає різниці хімічних зсувів 0,33 еВ для K-ліній феруму в рентгенівському спектрі. Хімічний зсув енергій 2s електронів у Fe(II)-йоні значно більший (0,53 еВ), однак при цьому з'являється спінова поляризація остова: α і β спіни 2s електронів мають неоднакові енергії. Усереднені за α і β спіном енергії 2s- і 2p-МО Fe(II)-йона досить близькі для T- і Q-станів (їх різниця не перевищує 0,15 еВ). Суттєва відмінність у значеннях енергій у S-, T- і Q-станах є лише у 2p_z-орбіталі (відповідно -25,821; -25,827 і -25,844 а.о.). Подібна тенденція зниження енергій внутрішніх МО зі збільшенням спіну не виконується для інших атомів. В атомі Нітрогену енергія 1s-МО дорівнює відповідно -14,22; -14,329; -14,314 а.о. в S, T і Q спінових станах. Енергії 1s оболонок атомів Карбону незначно відрізняються в різних спінових станах (не більше 0,1 еВ), але C_α і C_β атоми мають специфічні хімічні зсуви для K-ліній: вісім атомів C_α мають однакову енергію (-10,22 а.о.), а енергетичні рівні C_β атомів розщеплені (-10,182 і -10,181 а.о.); енергія 1s електронів атомів Карбону метинових містків складає -10,19 еВ.

Аналіз спінової густини на атомах (табл. 4) вказує на значну спінову поляризацію у триплетному стані. Всі атоми Карбону і Нітрогену несуть на собі негативну спінову густину, тоб-

Таблиця 4

Спінова густина на атомах у комплексі порфіну з Fe(II)-йоном у різних спінових станах

Атом	Мультиплетність	
	3	5
C _α	-0,0125	0,0039
C _{α'}	-0,0125	-0,0048
C _β	-0,0057	0,0061
C _{β'}	-0,0057	-0,0003
C _m	-0,0024	-0,0043
H _β	0,0002	0,0005
H _{β'}	0,0002	0,0008
m-H	0,0006	0,0004
N ³³⁽³⁴⁾	-0,0222	0,0261
N ³⁵⁽³⁶⁾	-0,0222	0,0370
Fe	2,2374	3,8649

то частку спіну з протилежною орієнтацією до спіну Fe(II)-йона. Спінова поляризація у квінтетному стані значно пригнічена; вона лише незначною мірою посилена на метинових містках. Слід відзначити суттєве посилення спінової густини на атомах N³⁵, N³⁶ у квінтеті (табл. 4). При цьому заряди на цих атомах майже не змінюються порівняно з триплетним станом (табл. 3).

У триплетному стані Fe(II)-йон набуває, поряд із двома неспареними спінами, ще й додаткової спінової густини за рахунок спін-поляризації порфіну. Хоча заряд на йоні Fe(II) менше двох (табл. 3), тобто він відтягує на себе електронну густину, однак вона не додає неспарених електронів, і весь надлишковий спін обумовлений виключно спін-поляризацією в кільці. У квінтетному стані майже вся спінова густина (близько чотирьох неспарених електронів) сконцентрована на Fe(II)-йоні; невелика делокалізація спінової густини в порфіновий макроцикл спостерігається, головним чином, на сусідніх атомах Нітрогену (табл. 4).

Наш розрахунок на основі необмеженого за спіном методу UB3LYP дав змогу спрогнозувати надтонку структуру (НТС) у спектрах ЕПР для триплетного і квінтетного станів (табл. 5). Як видно з таблиці, у цих станах значно різняться як ізотропна НТС, так і тензор анізотропної НТС. Константа ізотропної НТС на ⁵⁷Fe-йоні змінює знак, як і на атомах Нітрогену, під час переходу в стан із вищим спіном.

Привертає увагу значне зростання тензора анізотропної взаємодії на Fe(II)-йоні у квін-

теті, що пов'язано із заселенням $d_{x^2-y^2}$ -орбіталі. Наведений уперше розрахунок параметрів НТС Fe(II)P може бути використаний під час дослідження спектрів ЕПР, електронно-ядерного подвійного резонансу (ЕЯПР) і парамагнітних станів ферум-порфіринів.

У квінтетному стані параметри ізотропної НТС на ядрах ^{13}C пірольних кілець значно відрізняються від параметрів НТС триплетного стану. Така зміна НТС порфінового ядра під час переходу в стан із високим спіном є доволі несподіваною, оскільки стосується не лише π -системи, яка знаходиться на відстані від ферум-йона, а й спінової структури σ -остова порфіну. Як відомо, ізотропна НТС визначається електронною спіновою густиною на ядрі, тобто залежить від спин-поляризації σ -електронів.

У триплетному стані $^3A_{2g}$ два неспарені електрони займають вироджені $1e_g$ орбіталі $3d_{\pi}$ -типу, які для простої конфігурації, що зображена на рис. 1, не повинні давати спінової густини на ядрах. Однак наш розрахунок передбачає хоча й малі, але все ж таки не нульові значення ізотропних констант НТС на всіх ядрах, окрім протонів (табл. 5). Це свідчить про те, що проста конфігурація на рис. 1 є спрощеною і $3d_{\pi}$ -електрони значною мірою делокалізовані у порфіновий макроцикл. Окрім того, це вказує на спінову поляризацію, яка обумовлена π - σ обмінними взаємодіями. Під час переходу у квінтетний стан з'являються не-

спарені електрони d_{σ} -типу (d_{xy} та $d_{x^2-y^2}$), які також характеризуються значною делокалізацією (рис. 3), що призводить до підсилення ізотропної НТС на ядрах ^{13}C .

Зміни ізотропних констант НТС на ядрах ^{14}N при триплет-квінтетному переході дуже важливі для розуміння особливостей електронної структури цих мультиплетів (табл. 5). Значна спин-поляризація σ -зв'язків Fe-N викликає негативну спінову густину на ядрах ^{14}N у триплетному стані; у квінтеті її замінює перенесення спінової густини з Fe(II)-йона на атоми Нітрогену, що дає великі позитивні значення ізотропних констант НТС. Перехід спінової густини у порфінове кільце спостерігається у всіх ядрах квінтетного стану, включаючи протони (табл. 5); при цьому цікаво відмітити спин-поляризацію ядер ^{13}C метинових містків.

Висновки. Проведені розрахунки методом ТФГ ВЗЛҮР у розширеному базисі атомних орбіталей з повною оптимізацією геометрії дали змогу адекватно передбачити відносні енергії трьох спінових станів молекули Fe(II)-порфіну. Квінтетний стан із високим спіном (чотири неспарені електрони) є основним: це узгоджується з найбільш точними розрахунками, проведеними на основі теорії КВ і БК СУП [7] і спростовує думку, що склалася раніше при використанні методів ТФГ [5, 11, 20], про триплетний характер Fe(II) порфіринів за відсут-

Таблиця 5

Компоненти надтонкої структури для ізотропної та анізотропної взаємодії ядер (МГц) у комплексі порфіну з Fe(II)-йоном у триплетному й квінтетному спінових станах

Атом	Мультиплетність							
	Ізотропна взаємодія	3			Ізотропна взаємодія	5		
		Анізотропна взаємодія				Анізотропна взаємодія		
		B_{zz}	B_{xx}	B_{yy}		B_{zz}	B_{xx}	B_{yy}
C_{α}	0,403	-4,158	-0,380	4,538	1,869	-3,363	-2,812	6,176
$C_{\alpha'}$	0,403	-4,158	-0,380	4,538	1,634	-4,428	-2,166	6,593
C_{β}	-0,462	-1,452	0,004	1,448	1,018	-1,259	-0,710	1,970
$C_{\beta'}$	-0,462	-1,452	0,004	1,448	0,974	-1,705	-0,766	2,471
C_m	0,413	-1,447	-0,939	2,386	-0,182	-2,708	-1,392	4,100
H_{β}	0,0001	-0,987	-0,96	1,947	0,158	-2,296	-2,161	4,457
$H_{\beta'}$	0,0001	-0,987	-0,96	1,947	0,253	-2,207	-2,074	4,281
$m\text{-H}$	0,0002	-1,801	-1,543	3,345	0,114	-3,416	-3,162	6,578
$N^{33(34)}$	-5,697	-0,752	0,267	0,484	7,739	-4,13	-3,958	8,089
$N^{35(36)}$	-5,697	-0,752	0,267	0,484	7,767	-4,474	-2,570	7,045
Fe	3,768	-5,524	2,762	2,762	-7,387	-25,420	-17,642	43,062

ності аксіальних лігандів. Нелокальний функціонал B3LYP підсилює обмінні взаємодії в 3d-оболонці Fe(II) і знижує енергію квінтету 5E_g нижче триплету ${}^3A_{2g}$ за одночасного зниження симетрії молекули до групи D_{2h} . Ця робота є першим прикладом розрахунку ТФГ, що дає змогу адекватно описати зв'язок спіну з геометричними й електронними параметрами молекули, а також з її коливальними спектрами. Результати дослідження коливального спектра молекули Fe(II)-порфіну в різних спінових станах будуть розглянуті в наступній статті.

Робота підтримана ДФФД, проект Ф25.5/008.

Надійшла в редакцію 14.03.2007 р.

Calculation of the Fe(II) porphyrin spin states by the density functional theory

B.F. Minaev, V.A. Minaeva¹, O.M. Vasenko¹

Cherkasy State Technological University
460 Shevchenko blvd., Cherkasy, 18006, Ukraine

¹Bohdan Khmelnytskyi Cherkasy National University
81 Shevchenko blvd., Cherkasy, 18031, Ukraine

Summary. The Fe(II) porphyrin molecule is calculated by the quantum-chemical method of density functional theory (DFT) with the UB3LYP/6-311G level and complete geometry optimization in the lowest singlet, triplet, and quintet states. Energies of the ${}^1A_{1g}$, ${}^3A_{2g}$ states of the D_{2h} symmetry are optimized and found to increase the quintet ${}^5B_{2g}$ state energy of the D_{2h} symmetry. This is the first time example when the DFT method predicts the quintet to be the lowest state in Fe(II) porphyrin. Geometry and electronic parameters of all three spin states are compared together with the hyperfine structure of all multiplets, which can be used in EPR and ENDOR spectra analysis.

Keywords: Fe(II) porphyrin, spin states, quantum-chemical method of density functional theory, hyperfine structure.

Перелік літератури

1. Березин Б.Д., Ениколопан Н.С. Металлопорфирины. — М.: Наука, 1988. — 160 с.
2. Соловьев К.Н., Гладков Л.Л., Старухин А.С., Шкирман С.Ф. Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния. — Мн.: Наука и техника, 1985. — 415 с.
3. Уайт А., Хендлер Ф., Смит Э., Хилл Р., Леман И. Основы биохимии. — М.: Мир, 1981. — 534 с.
4. Minaev B.F. Spin effects in reductive activation of O_2 by oxydase enzymes // RIKEN Rev. — 2002. — Vol. 44. — P. 147-149.
5. Kozłowski P.M., Spiro T.G., Berces A., Zgierski M.Z. Low-lying spin states of iron(II) Porphine // J. Phys. Chem. B. — 1998. — Vol. 102. — P. 2603-2608.
6. Минаев Б.Ф. Об электронных механизмах биоактивации молекулярного кислорода // Укр. біохіміч. журн. — 2002. — Т. 74. — С. 11-19.
7. Choe Y.-K., Nakajima T., Hirao K., Lindh R. Theoretical study of the electronic ground state of iron(II) porphyrin // J. Chem. Phys. — 1999. — Vol. 111. — P. 3837-3844.
8. Minaev B.F. The role triplet excited states of hydrocarbons in catalysis by transition-metal species // Bull. Polish Acad. Sci.: Chemistry. — 2001. — Vol. 49. — P. 27-56.
9. Мамардашвили Н.Ж., Голубчиков О.А. Спектральные свойства порфиринов и их предшественников и производных // Успехи химии. — 2001. — Т. 70. — С. 656-686.
10. Blomberg M.R.A., Siegbahn P.E.M., Babcock G.T., Wikstrom M. O-O bond splitting mechanism in cytochrome Oxidase // J. Inorg. Biochem. — 2000. — Vol. 80. — P. 261-269.
11. Liao M.-S., Scheiner S. Electronic structure and bonding in metal porphyrins // J. Chem. Phys. — 2002. — Vol. 117. — P. 205-219.
12. Gouterman M. The Porphyrins. — Vol. III, edit by Dolphin D. New York: Academic, 1978. — P. 1-165.
13. Almlöf J. Ab initio calculation of free base porphyrin // Int. J. Quant. Chem. — 1974. — Vol. 8. — P. 915-924.
14. Minaev B., Agren H. Theoretical DFT study of phosphorescence from porphyrins // Chem. Phys. — 2005. — Vol. 315. — P. 215-239.
15. Minaev B., Wang Y.-H., Wang C.-K., Luo Y., Agren H. Theoretical DFT study of vibronic structure of the first absorption Q_x band and fluorescence in free-base porphyrin // Spectrochim. Acta. A. — 2006. — Vol. 65. — P. 308-323.
16. Минаев Б.Ф., Минаев А.Б. Расчет фосфоресценции порфиринов методом функционала плотности // Опт. спектроск. — 2005. — Т. 98. — С. 248-253.
17. Loboda O., Turnell I., Minaev B., Agren H. Theoretical study of triplet state properties of free-base porphyrin // J. Chem. Phys. — 2005. — Vol. 312. — P. 299-309.
18. Minaev B.F. Theoretical study of the external heavy atom effect on phosphorescence of free-base porphyrin molecule // Spectrochim. Acta. A. — 2004. — Vol. 60. — P. 3213-3224.
19. Roos B.O., Andersson K., Fulscher M.P., Malmquist P.-A., Serrano-Andres L., Pierloot K., Merchán M. Multiconfigurational Perturbation Theory: Application in Electronic Spectroscopy // Chemical Physics: New Methods in Computational Quantum Mechanics. — 1996. — Vol. XCIII. — 219 p.
20. Harvey J.N. Spin-forbidden CO ligand recombination in myoglobin // Faraday Discuss. — 2004. — Vol. 127. — P. 165-177.
21. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. Gaussian 03, Revision 6.02. Gaussian Inc, Wellington CT — 2004.
22. Zhu L., Sage J.T., Champion P.M. Observation of coherent dynamics in heme proteins // Science. — 2004. — Vol. 266. — P. 629-632.