

Дослідження інфрачервоного спектра молекули Fe(II)-порфіну в різних спінових станах квантово-хімічним методом функціоналу густини

Б. П. Мінаєв, О. Б. Мінаєв, Д. М. Говорун¹

Черкаський державний технологічний університет
Бульв. Шевченка, 460, Черкаси, 18006, Україна

¹Інститут молекулярної біології і генетики НАН України
Вул. Академіка Заболотного, 150, Київ, 03143, Україна

bfmin@rambler.ru

Квантово-хімічним методом теорії функціоналу густини розраховано інфрачервоний (ІЧ) спектр поглинання молекули Fe(II)-порфіну для синглетного, триплетного та квінтетного спінових станів. Для оптимізації геометрії і розрахунку ІЧ спектра молекули використано необмежений за спіном функціонал UB3LYP у базисі 6-311G. Показано, що квінтетний стан ${}^5B_{2g}$ симетрії D_{2h} є основним. Для триплетного стану з низькою енергією ${}^3A_{2g}$ і синглетного стану з високою енергією ${}^1A_{1g}$, які мають симетрію D_{4h} , ІЧ спектри досліджено в точковій групі симетрії D_{2h} . Проаналізовано усі активні в ІЧ спектрі коливальні моди. У квінтетному стані низькочастотні неполицинні коливальні моди з великим зміщенням іона Fe(II) мають різні інтенсивності і частотні зміщення порівняно з синглетним і триплетним станами.

Ключові слова: Fe(II)-порфін, синглет, триплет, квінтет, спінові стани, теорія функціоналу густини, ІЧ спектр поглинання, низькочастотні моди.

Вступ. Зміна спінового стану активного Fe(II) центра гемопротейнів є відмінною рисою цілої низки ферментативних реакцій (наприклад, в реакції, яка проходить в цитохромі при гідроксилюванні камфори) [1, 2]. Перехід з низькоспінового стану у високоспіновий ($S = 2$, де S – повний спін молекули) при зв'язуванні гідрофобних субстратів значно впливає на окисно-відновну рівновагу та весь ферментативний цикл [1]. Останніми роками теоретичні дослідження цих процесів за допомогою методів теорії функціоналу густини (ТФГ) [3] стали дуже важливими в біохімії гемопротейнів, оскільки дають унікальну інформацію про роль спіну в метаболізмі [4–7]. При розрахунках методом ТФГ залежність між енергією та спіном гемопротейну

визначається типом функціоналу ТФГ, характером врахування обмінних ефектів, базисом атомних орбіталей (АО) та іншими деталями [8–10], тому важливо вибрати оптимальний метод ТФГ, який допоможе встановити правильну послідовність спінових мультиплетів найпростішої моделі гему ферум(II)-порфіну (Fe(II)P), і в рамках такого підходу описати основні фізико-хімічні параметри молекули та їхню залежність від електронного спіну.

У роботі [11] на основі ТФГ отримано послідовність спінових станів Fe(II)P, яка збігається з результатами найточніших розрахунків методом конфігураційної взаємодії (КВ) [12]. Показано, що оптимізовані енергії ${}^1A_{1g}$ та ${}^3A_{2g}$ станів симетрії групи D_{4h} є вищими за енергії квінтетного стану ${}^5B_{2g}$, який відповідає симетрії D_{2h} .

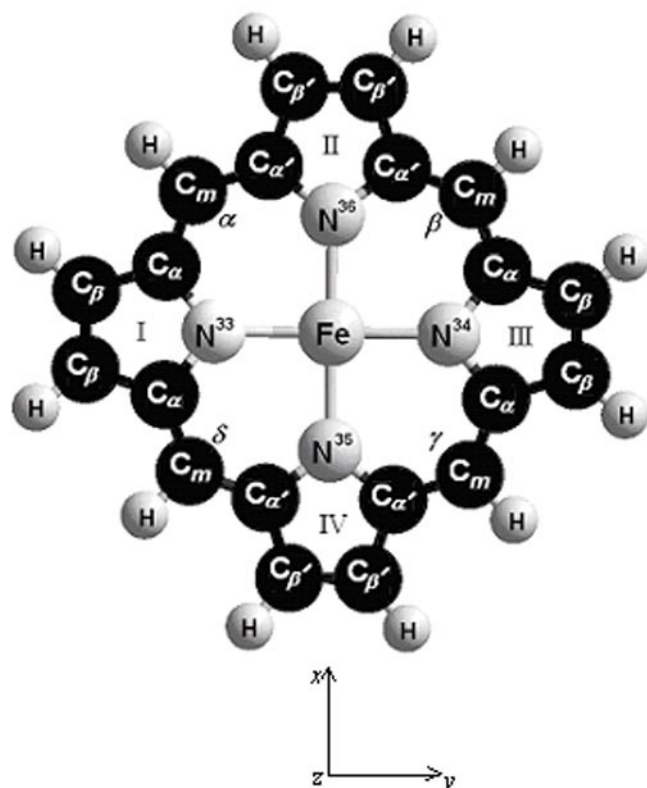


Рис. 1. Позначення атомів та вибір осей в молекулі Fe(II)-порфіну

Важливо правильно описати зв'язок між спіном Fe(II)-P і силовим полем коливань усіх атомів молекули, оскільки коливальні частоти забезпечують не лише спосіб їхньої експериментальної перевірки за допомогою ІЧ та Раманівських спектрів (спектрів комбінаційного розсіяння), а й визначають реакційну здатність гемопротейнів при взаємодії з лігандами.

Дану роботу присвячено дослідженню ІЧ спектра Fe(II)-порфіну в різних спінових станах (синглетному (*S*), триплетному (*T*) та квінтетному (*Q*)) квантово-хімічним методом ТФГ. Особливу увагу приділено аналізу форми коливальних мод з великою амплітудою зміщення іона Fe(II), оскільки це зміщення є центральним аспектом функціонально важливої динаміки гемопротейнів.

Матеріали і методи. Методи, які раніше використовували для розв'язання коливальної задачі, ґрунтуються на емпіричному підборі силового поля для валентних коливань пірольних кілець [13–15]. При цьому неплосинні коливання взагалі не розглядали, бо визначити відповідні силові сталі для

всього порфінового макроциклу досить складно. Квантово-хімічні методи ТФГ, які базуються на використанні функціоналу електронної густини для оцінки енергії і, отже, для оцінки силових сталих, дозволили розрахувати ІЧ та Раманівські спектри багатьох порфіринів на підставі єдиного теоретичного підходу [8, 10, 16–18]. Для розрахунку рівноважної геометрії, електронної будови та ІЧ спектра молекули Fe(II)P нами використано метод ТФГ на рівні теорії B3LYP з розширеним АО-базисом (6-311G) [3].

Повну оптимізацію геометрії проведено у всіх спінових станах; для всіх стаціонарних точок розраховано матриці гессіану і отримано дійсні частоти нормальних коливань. Інтенсивність ІЧ спектрів розраховано через похідні від дипольного момента молекули. Усі розрахунки виконано в лабораторії теоретичної хімії Стокгольмського центру фізики, астрономії та біотехнології (SCFAB) за допомогою програми GAUSSIAN-03 [19].

Надійний експериментальний ІЧ спектр Fe(II)P у літературі відсутній у зв'язку з тим, що Fe(II)P швидко окиснюється до Fe(III)P. До того ж при приготуванні кристалічних зразків отримують суміші комплексів з різними спіновими станами [19], тому результати нашої роботи порівнювали з результатами розрахунку молекули порфіну (H₂P) у тому ж базисі та близькому базисі 6-31G** [10], а також з результатами розрахунку металокомплексів магній–порфін (MgP) і цинк–порфін (ZnP) у методі B3LYP/6-31G*, для яких існують надійні експериментальні дані коливань в ІЧ спектрі [10]. Це зіставлення дозволило оцінити величини масштабуючих множників. Для частот валентних коливань зв'язків C–N, C–C він складає 0,97, зв'язків C–H – 0,96, валентних коливань зв'язків Fe–N із значним зміщенням іона Fe(II) – 0,98, для частот деформаційних неплосинних коливань без зміщення іона Fe(II) – 0,975.

На жаль, експериментальні дані для низькочастотних коливань ($\approx 400 \text{ cm}^{-1}$) в ІЧ спектрах металокомплексів MgP і ZnP відсутні, тому масштабуючий множник для цієї частини спектра ми не оцінювали.

Результати і обговорення. Позначення атомів і вибір осей в молекулі Fe(II)P зображено на рис. 1.

Таблиця 1

Кореляція симетрії коливальних мод молекули Fe(II)-порфіну в точкових групах D_{4h} і D_{2h}

Площинні коливання		Неплощинні коливання	
D_{4h}	D_{2h}	D_{4h}	D_{2h}
e_u	b_{2u}	e_g	b_{2g}
e_u	b_{3u}	e_g	b_{3g}
a_{1g}	a_g	a_{2u}	b_{1u}
b_{1g}	a_g	b_{2u}	b_{1u}
a_{2g}	b_{1g}	a_{1u}	a_u
b_{2g}	b_{1g}	b_{1u}	a_u

При розгляді геометрії та електронної будови молекули користувалися традиційною системою позначень [13]: атоми Карбону в π -положеннях пірольних кілець – C, в σ -положеннях – C, в мезо-положеннях макроциклу (метинові містки) – C_m. Пірольні кільця позначено римськими цифрами I–IV, положення місткових атомів Карбону (мезо-положення) – грецькими літерами α , β , γ . Атоми пірольних кілець з N³⁵ і N³⁶ позначено штрихом (C', C'), щоб запобігти неоднозначності при порівнянні синглетного і триплетного електронних станів молекули Fe(II)P, які належать до точкової групи симетрії D_{4h} , з квінтетним станом (група D_{2h}).

З урахуванням даних табл. 1, де представлено кореляцію симетрії коливальних мод у точкових групах D_{4h} і D_{2h} , нормальні коливання для молекули Fe(II)P у синглетному та триплетному станах в групі D_{4h} розподілено за типами симетрії таким чином: 6 a_{2u} , 4 b_{2u} , 3 a_{1u} , 5 b_{1u} , 16 e_g – неплощинні; 36 e_u , 9 a_{1g} , 9 b_{1g} , 9 b_{2g} , 8 a_{2g} – площинні.

Коливання симетрії b_{1u} , b_{2u} і b_{3u} в точковій групі D_{2h} дозволені в ІЧ спектрі, а в спектрах комбінаційного розсіяння та вібронних спектрах можуть проявлятися коливання симетрії a_g , b_{1g} , b_{2g} , b_{3g} . У групі D_{4h} в ІЧ спектрі дозволені коливання a_{2u} і e_u , а b_{2u} – заборонені, але оскільки точкова група D_{2h} є лише підгрупою групи D_{4h} , в ІЧ спектрі Fe(II)P у синглетному та триплетному станах число дозволених коливань неплощинних коливальних мод зменшується на 4.

Розрахунки коливальних частот і нормальних мод молекули Fe(II)-порфіну в різних спінових

Таблиця 2

Зміщення іона Fe(II) (а. о.) в нормальних коливаннях Fe(II)-порфіну у різних спінових станах, розрахованих методом B3LYP/6-311G

Електронний стан молекули (симетрія D_{2h})					
1A_g		$^3B_{1g}$		$^5B_{2g}$	
Мода	Зміщення	Мода	Зміщення	Мода	Зміщення
<i>Неплощинні коливання</i>					
2	0	2	0	1	-0,01
3	-0,20	3	-0,21	3	-0,24
13	0	11	0	11	-0,15
14	-0,15	12	-0,17	7	-0,17
18	-0,15	18	-0,13	17	-0,04
33	-0,02	33	-0,02	33	-0,01
38	-0,05	38	-0,01	38	0
<i>Площинні коливання</i>					
11 (12)	-0,42	13 (14)	-0,32	12 (13)	-0,44
15 (16)	0,03	15 (16)	-0,03	15 (16)	0
19 (20)	-0,15	19 (20)	-0,18	20 (19)	-0,14

електронних станах (1A_g , $^3B_{1g}$, $^5B_{2g}$) показують, що є лише п'ять коливальних мод зі значним зміщенням іона Fe(II), три з них – неплощинні коливальні моди. Зміщення іона Fe(II) (а. о.) вздовж осі Oz, які вкладаються у розклад власних векторів для даних нормальних коливань, представлено в табл. 2. У квінтетному стані з'являється ще одна коливальна мода (11) зі значним зміщенням іона Fe(II) (-0,15 а. о.), у той час як у синглетному та триплетному станах у цій коливальній моді зміщення іона Fe(II) не спостерігається.

В інтервалі частот 0–426 см⁻¹ проявляються неплощинні нормальні коливання зі значним зміщенням іона Fe(II) вздовж осі Oz і малоінтенсивні вивроджені скелетні площинні коливання, у яких беруть участь зв'язки Fe–N з різним зміщенням іона Fe(II) (табл. 2, 3), а також відбувається гойдання всього порфінового скелету, пульсація і кручення пірольних кілець (у табл. 3 всі розраховані частоти нормальних коливань наведено без урахування масштабуючого множника).

Неплощинна коливальна мода 2, а в S і T станах і мода 1 заборонені симетрією для поглинання ІЧ

Таблиця 3

Частоти (ν , см^{-1}) та інтенсивності (I кб/моль) нормальних коливань в ІЧ спектрі поглинання Fe(II)-порфіру в різних спінових станах розраховані методом B3LYP/6-311G

Спін-трия (в D_{3h})	Випокликання	Електроневий стан молекули (симетрія D_{3h})								
		A_1			E_g			E_g		
		Мода	ν	I	Мода	ν	I	Мода	ν	I
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
δ_{1g}	Непелюшкове. Вгору: C_{3v} , $N^{13,14}$, $\chi(C_2H)$; вниз: C_{3v} , $N^{13,16}$, $\chi(C_2H)$	2	41	0	2	44	0	1	58	$2 \cdot 10^{-4}$
δ_{1g}	Непелюшкове. Вгору: $\chi(C_2H)$, $\chi(C_2H)$, $\chi(C_2H)$; вниз: Fe, $N^{13,16}$	3	110	7,9	3	106	4,6	3	78	1,6
δ_{1g}	$\nu_{as}(N^{13}-Fe$ і $N^{16}-Fe)$ з сильним зміщеним атома Fe + зміщеним кілець I і III + пульсація кілець II і IV + $\delta(\angle C_{3v}NC_{3v}, C_{3v}C_{3v}, C_{3v})$	11	275	0,07	13	304	0,6	13	267	0,03
δ_{2g}	$\nu_{as}(N^{13}-Fe$ і $N^{16}-Fe)$ з сильним зміщеним атома Fe + зміщеним кілець II і IV + пульсація кілець I і III + $\delta(\angle C_{3v}NC_{3v}, C_{3v}C_{3v}, C_{3v})$	12	275	0,07	14	304	0,6	12	263	0,7
δ_{1g}	Непелюшкове. Вгору: C_{3v} , $N^{13,16}$, $\chi(C_2H)$; вниз: C_{3v} , $N^{13,14}$, $\chi(C_2H)$, Fe	13	284	0	11	286	0	11	251	12,4
δ_{1g}	Непелюшкове. Вгору: C_{3v} , C_{3v} , $N^{13,16}$, $\chi(C_2H)$; вниз: Fe, $\chi(C_2H)$, $\chi(C_2H)$	14	294	0,8	12	290	5,9	7	208	26,0
δ_{1g}	$\nu_{as}(N^{13}-Fe$ і $N^{16}-Fe)$ зі зміщеним кілець II і IV вздовж осі Ox + сток. кручення кілець I і III + $\delta(\angle C_{3v}NFe, C_{3v}NC_{3v}, C_{3v}C_{3v}N, C_{3v}C_{3v}N)$	15	349	1,5	16	368	0,4	16	355	5,8
δ_{2g}	$\nu_{as}(N^{13}-Fe$ і $N^{16}-Fe)$ зі зміщеним кілець I і III вздовж осі Oy + сток. кручення кілець II і IV + $\delta(\angle C_{3v}NFe, C_{3v}NC_{3v}, C_{3v}C_{3v}N, C_{3v}C_{3v}N)$	16	349	1,5	15	368	0,4	15	353	4,6
δ_{1g}	Непелюшкове. Вгору: C_{3v} , C_{3v} , $N^{13,16}$, $\chi(C_2H)$, $\chi(C_2H)$; вниз: Fe, $\chi(C_2H)$	18	400	24,4	18	385	36,2	17	358	23,4
δ_{1g}	$\nu_{as}(N^{13}-Fe$ і $N^{16}-Fe)$ з сильним зміщеним атома Fe + гоїданням скелету вздовж осі Ox + $\delta(\angle C_{3v}C_{3v}C_{3v}, C_{3v}C_{3v}C_{3v})$	19	421	11,4	19	426	10,2	20	409	7,2
δ_{2g}	$\nu_{as}(N^{13}-Fe$ і $N^{16}-Fe)$ з сильним зміщеним атома Fe + гоїданням скелету вздовж осі Oy + $\delta(\angle C_{3v}C_{3v}C_{3v}, C_{3v}C_{3v}C_{3v})$	20	421	11,4	20	426	10,2	19	405	11,6
δ_{1g}	Непелюшкове. Вгору: C_{3v} , $N^{13,14}$, H при C_{3v} ; вниз: C_{3v} , $N^{13,16}$, H при C_{3v}	27	654	0	29	674	0	29	684	0,2
δ_{1g}	Непелюшкове. Вгору: $N^{13,16}$, H при C_{3v} і C_{3v} ; $\chi(C_2H)$; вниз: C_{3v} , C_{3v} , Fe	33	723	34,9	33	727	31,2	33	729	22,3
δ_{1g}	$\nu_{as}(N^{13}-Fe$ і $N^{16}-Fe)$ + $\nu(C_{3v}-N)$, $\nu(C_{3v}-C_{3v})$ – пульсація кілець II і IV у протифазі + кручення кілець I і III + $\rho(\chi C_2H)$ + $\delta(\angle C_{3v}NC_{3v}, C_{3v}C_{3v}C_{3v}, C_{3v}C_{3v}N, C_{3v}C_{3v}N)$	36	759	12,1	36	761	14,7	37	759	18,8
δ_{2g}	$\nu_{as}(N^{13}-Fe$ і $N^{16}-Fe)$ + $\nu(C_{3v}-N)$, $\nu(C_{3v}-C_{3v})$ – пульсація кілець I і III у протифазі + кручення кілець II і IV + $\rho(\chi C_2H)$ + $\delta(\angle C_{3v}NC_{3v}, C_{3v}C_{3v}C_{3v}, C_{3v}C_{3v}N, C_{3v}C_{3v}N)$	37	759	12,1	37	761	14,7	35	756	18,2
δ_{1g}	Непелюшкове. Вгору: H при C_{3v} і C_{3v} ; C_{3v} , C_{3v} , C_{3v} ; вниз: C_{3v} , C_{3v} , $\pi-H$, $N^{13,16}$	38	790	94,0	38	791	98,2	38	792	103,0
δ_{1g}	Непелюшкове. Вгору: H при C_{3v} ; C_{3v} , C_{3v} , $N^{13,16}$; вниз: H при C_{3v} ; C_{3v} , C_{3v} , $N^{13,16}$	41	805	0	41	808	0	41	814	0,4
δ_{2g}	$\nu_{as}(N^{13}-Fe$ і $N^{16}-Fe)$ + $\delta(\angle C_{3v}C_{3v}C_{3v})$ – деформація кілець II і IV + $\delta(C_2H)$ + $\nu(C_{3v}-N)$, $\nu(C_{3v}-C_{3v})$ – пульсація кілець I і III у протифазі + $\delta(\angle C_{3v}C_{3v}C_{3v})$ + $\rho(\chi C_2H)$	42	833	7,5	42	833	6,9	42	821	6,4
δ_{1g}	$\nu_{as}(N^{13}-Fe$ і $N^{16}-Fe)$ + $\delta(\angle C_{3v}C_{3v}C_{3v})$ – деформація кілець I і III + $\delta(C_2H)$ + $\nu(C_{3v}-N)$, $\nu(C_{3v}-C_{3v})$ – пульсація кілець II і IV у протифазі + $\delta(\angle C_{3v}C_{3v}C_{3v})$ + $\rho(\chi C_2H)$	43	833	7,5	43	833	6,9	44	826	3,9
δ_{1g}	Непелюшкове. Вгору: H при C_{3v} , C_{3v} і C_{3v} ; C_{3v} , C_{3v} ; вниз: C_{3v} , C_{3v} , C_{3v}	49	902	156,8	49	904	155,1	49	906	163,6

Продовження табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
b_{2a}	$\nu_{as}(C_{\alpha}-N)$ – в одній фазі + $\nu_{as}(C_{\alpha}-C_{\beta})$ – в одній фазі в кільцях II i IV , кручення цих кілець + $\nu(C_{\alpha}-C_{\beta})$ – пульсація кілець I i III у протифазі + $\nu_{as}(N^{13}-Fe$ i $N^{14}-Fe) + \delta(C_{\beta}H) + \delta(C_{\alpha}H)$	55	1009	40,5	55	1013	63,9	58	1017	54,7
b_{2a}	$\nu_{as}(C_{\alpha}-N)$ – в одній фазі + $\nu_{as}(C_{\alpha}-C_{\beta})$ – в одній фазі в кільцях I i III , кручення цих кілець + $\nu(C_{\alpha}-C_{\beta})$ – пульсація кілець II i IV у протифазі + $\nu_{as}(N^{13}-Fe$ i $N^{14}-Fe) + \delta(C_{\beta}H) + \delta(C_{\alpha}H)$	56	1009	40,5	56	1013	63,9	54	1007	78,7
b_{2a}	$\nu(C_{\alpha}-N)$ – у протифазі в кільцях I i III , пульсація цих кілець + $\nu_{as}(C_{\alpha}-C_{\beta})$ – в одній фазі в кільцях II i IV , кручення цих кілець + $\nu_{as}(N^{13}-Fe$ i $N^{14}-Fe) + \delta(C_{\beta}H) + \delta(C_{\alpha}H) + \delta(\angle C_{\alpha}C_{\beta}C_{\gamma}, CC_{\beta}H)$	59	1015	28,2	59	1037	2,3	60	1027	28,5
b_{2a}	$\nu(C_{\alpha}-N)$ – у протифазі в кільцях II i IV , пульсація цих кілець + $\nu_{as}(C_{\alpha}-C_{\beta})$ – в одній фазі в кільцях I i III , кручення цих кілець + $\nu_{as}(N^{13}-Fe$ i $N^{14}-Fe) + \delta(C_{\beta}H) + \delta(C_{\alpha}H) + \delta(\angle C_{\alpha}C_{\beta}C_{\gamma}, CC_{\beta}H)$	60	1015	28,2	60	1037	2,3	61	1037	3,2
b_{2a}	$\delta(C_{\beta}H) + \delta(\angle CC_{\beta}H) + \nu_{as}(C_{\beta}-C_{\gamma}) + \nu(C_{\alpha}-N)$ – у протифазі в кільцях II i IV + $\nu_{as}(C_{\alpha}-C_{\beta})$ – в одній фазі в кільцях I i III	63	1106	67,4	63	1105	69,3	63	1101	65,7
b_{2a}	$\delta(C_{\alpha}H) + \delta(\angle CC_{\alpha}H) + \nu_{as}(C_{\alpha}-C_{\beta}) + \nu(C_{\alpha}-N)$ – у протифазі в кільцях I i III + $\nu_{as}(C_{\alpha}-C_{\beta})$ – в одній фазі в кільцях II i IV	64	1106	67,4	64	1105	69,3	62	1096	58,9
b_{2a}	$\nu_{as}(C_{\alpha}-N)$ – в одній фазі в кільцях I i III , кручення цих кілець + $\delta(\angle CC_{\alpha}H) + \nu(C_{\alpha}-C_{\beta})$, $\nu(C_{\alpha}-N)$ – у протифазі в кільцях II i IV , пульсація цих кілець + $\delta(\angle CC_{\alpha}H) + \nu_{as}(N^{13}-Fe$ i $N^{14}-Fe)$, без зміщення атома Fe	67	1170	7,2	67	1176	8,0	68	1181	12,1
b_{2a}	$\nu_{as}(C_{\alpha}-N)$ – в одній фазі в кільцях II i IV , кручення цих кілець + $\delta(\angle CC_{\beta}H) + \nu(C_{\alpha}-C_{\beta})$, $\nu(C_{\alpha}-N)$ – у протифазі в кільцях I i III , пульсація цих кілець + $\delta(C_{\alpha}H) + \nu_{as}(N^{13}-Fe$ i $N^{14}-Fe)$, без зміщення атома Fe	68	1170	7,2	68	1176	8,0	66	1172	16,1
b_{2a}	$\delta(C_{\alpha}H) + \delta(\angle CC_{\alpha}H) + \nu_{as}(C_{\alpha}-N)$ – в одній фазі в кільцях II i IV , кручення цих кілець + $\delta(C_{\beta}H) + \delta(\angle CC_{\beta}H) + \nu_{as}(N^{13}-Fe$ i $N^{14}-Fe)$, $\nu(C_{\alpha}-C_{\beta})$ – у протифазі в кільцях I i III , деформація цих кілець	71	1277	6,4	71	1285	5,8	71	1264	0,007
b_{2a}	$\delta(C_{\alpha}H) + \delta(\angle CC_{\alpha}H) + \nu_{as}(C_{\alpha}-N)$ – в одній фазі в кільцях I i III , кручення цих кілець + $\delta(C_{\alpha}H) + \delta(CC_{\alpha}H) + \nu_{as}(N^{13}-Fe$ i $N^{14}-Fe)$, $\nu(C_{\alpha}-C_{\beta})$ – у протифазі в кільцях II i IV , деформація цих кілець	72	1277	6,4	72	1285	5,8	72	1275	0,55
b_{2a}	$\nu_{as}(C_{\alpha}-N)$ – в одній фазі в кільцях II i IV + $\delta(C_{\beta}H) + \delta(\angle CC_{\beta}H)$ + пульсація кілець I i III , у протифазі + $\nu(C_{\alpha}-C_{\beta}) + \delta(\angle CC_{\alpha}H)$	73	1350	17,5	73	1349	17,9	73	1329	7,8
b_{2a}	$\nu_{as}(C_{\alpha}-N)$ – в одній фазі в кільцях I i III + $\delta(C_{\alpha}H) + \delta(\angle CC_{\alpha}H)$ + пульсація кілець II i IV , у протифазі + $\nu(C_{\alpha}-C_{\beta}) + \delta(\angle CC_{\beta}H)$	74	1350	17,5	74	1349	17,9	74	1334	14,3
b_{2a}	$\nu(C_{\alpha}-N)$ – у протифазі в кільцях II i IV + $\nu_{as}(C_{\alpha}-N)$ – в одній фазі в кільцях I i III , кручення цих кілець + $\delta(C_{\beta}H) + \delta(\angle CC_{\beta}H) + \delta(C_{\alpha}H) + \delta(\angle CC_{\alpha}H)$	79	1411	1,8	79	1417	3,5	81	1421	5,7
b_{2a}	$\nu(C_{\alpha}-N)$ – у протифазі в кільцях I i III + $\nu_{as}(C_{\alpha}-N)$ – в одній фазі в кільцях II i IV , кручення цих кілець + $\delta(C_{\beta}H) + \delta(\angle CC_{\beta}H) + \delta(C_{\alpha}H) + \delta(\angle CC_{\alpha}H)$	80	1411	1,8	80	1417	3,5	79	1411	6,0

Закінчення табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
δ_{3a}	$\nu_{as}(C_{\alpha}-C_{\beta})$ – в одній фазі в кільцях I і III, кручення цих кілець + $\nu_{as}(C_{\beta}-C_{\beta'}) + \nu_{as}(C_{\alpha}-N) +$ пульсація кілець II і IV + $\delta(C,H) + \delta(\angle CC_{\beta}H) + \nu(C-C_{\alpha})$	83	1496	8,9	83	1496	10,3	84	1473	4,4
δ_{2a}	$\nu_{as}(C_{\alpha}-C_{\beta'})$ – в одній фазі в кільцях II і IV, кручення цих кілець + $\nu_{as}(C_{\beta}-C_{\beta'}) + \nu_{as}(C_{\alpha}-N) +$ пульсація кілець I і III + $\delta(C_{\beta}H) + \delta(\angle CC_{\beta}H) + \nu(C-C_{\alpha})$	84	1496	8,9	84	1496	10,3	83	1460	1,8
δ_{3a}	$\nu_{as}(C_{\beta}-C_{\beta'}) + \nu(C_{\alpha}-N)$ – у протифазі в кільцях II і IV + $\nu_{as}(C_{\alpha}-N)$ – в одній фазі в кільцях I і III + $\nu(C-C_{\alpha}) + \delta(C_{\beta}H) + \delta(\angle CC_{\beta}H) + \delta(C,H) + \delta(\angle CC_{\beta}H)$	87	1581	23,0	87	1578	17,6	88	1558	24,5
δ_{2a}	$\nu_{as}(C_{\beta}-C_{\beta'}) + \nu(C_{\alpha}-N)$ – у протифазі в кільцях I і III + $\nu_{as}(C_{\alpha}-N)$ – в одній фазі в кільцях II і IV + $\nu(C-C_{\alpha}) + \delta(C_{\beta}H) + \delta(\angle CC_{\beta}H) + \delta(C,H) + \delta(\angle CC_{\beta}H)$	88	1581	23,0	88	1578	17,6	87	1545	7,0
δ_{3a}	$\nu_{as}(C-C_{\alpha}) + \nu_{as}(C_{\beta}-C_{\beta'}) + \nu_{as}(C_{\alpha}-C_{\beta})$ – в одній фазі в кільцях I і III + $\nu_{as}(C_{\alpha}-N) + \nu_{as}(C_{\alpha}-N) + \delta(C_{\beta}H) + \delta(\angle CC_{\beta}H)$	90	1642	0,4	90	1634	0,06	91	1598	2,2
δ_{2a}	$\nu_{as}(C-C_{\alpha}) + \nu_{as}(C_{\beta}-C_{\beta'}) + \nu_{as}(C_{\alpha}-C_{\beta})$ в одній фазі в кільцях II і IV + $\nu_{as}(C_{\alpha}-N) + \nu_{as}(C_{\alpha}-N) + \delta(C_{\beta}H) + \delta(\angle CC_{\beta}H)$	91	1642	0,4	91	1634	0,06	90	1586	6,9
δ_{3a}	$\nu(C_{\alpha}^{\beta}-H)$ і $\nu(C_{\alpha}^{\beta'}-H)$ – в одній фазі, але в протифазі з $\nu(C_{\alpha}^{\beta}-H)$ і $\nu(C_{\alpha}^{\beta'}-H)$	95	3191	14,3	95	3185	14,3	95	3173	23,0
δ_{2a}	$\nu(C_{\alpha}^{\beta}-H)$ і $\nu(C_{\alpha}^{\beta'}-H)$ – в одній фазі, але в протифазі з $\nu(C_{\alpha}^{\beta}-H)$ і $\nu(C_{\alpha}^{\beta'}-H)$	96	3191	14,3	96	3185	14,3	96	3173	21,8
δ_{3a}	$\nu_{as}(C_{\beta}-H)(I), \nu_{as}(C_{\beta}-H)(III)$ – в одній фазі	99	3230	5,6	100	3227	6,6	101	3223,3	8,5
δ_{2a}	$\nu_{as}(C_{\beta}-H)(II), \nu_{as}(C_{\beta}-H)(IV)$ – в одній фазі	100	3230	5,6	99	3227	6,6	99	3222,7	7,0
δ_{3a}	$\nu(C_{\beta}-H)(II), \nu(C_{\beta}-H)(IV)$ – у протифазі	103	3253	36,0	103	3251	42,1	104	3246,1	53,2
δ_{2a}	$\nu(C_{\beta}-H)(I), \nu(C_{\beta}-H)(III)$ – у протифазі	104	3253	36,0	104	3251	42,1	103	3246,0	51,5

квантів, у квінтетному стані мода 1 дозволена в ІЧ спектрі, але має досить малу інтенсивність ($I = 0,0002$ км/моль), тому самою низькочастотною в ІЧ спектрі Fe(II)P є мода 3 з розрахованими частотами 110, 106 і 78 см^{-1} відповідно в синглетному, триплетному і квінтетному станах. У цій моді під час руху атомів Феруму та Нітрогену вгору від площини молекули спостерігається гойдання пірольних кілець з рухом у протилежний бік (і навпаки), тобто відбувається утворення куполу (рис. 2) або прогинання молекули. Така форма коливання привертає найбільшу увагу, тому що є самим низькочастотним коливанням (табл. 3) і відрізняється найсуттєвішим зміщенням іона Fe(II) (0,24 а. о.) у разі неплоских коливань (табл. 2). Це коливання може індукувати перехід з переворотом спіну в реакціях гемопротейнів і цитохромів [5]. Розрахована нами у високоспіновому $^5B_{2g}$ стані частота 78 см^{-1} близька до частоти 75 см^{-1} , яка спостерігається в когерентній реакційній динаміці гемопротейну

міоглобіну [21]. Відмітимо, що форма даного коливання дещо відрізняється від розрахованої у [8].

У коливальній моді 14 синглетного стану (12 – в T і 7 – в Q стані) під час руху вгору іона Fe(II) перпендикулярно площині молекули пірольні кільця також підіймаються вгору і відбувається гойдання всього порфінового скелету.

Варто зазначити, що в квінтетному стані збільшується амплітуда коливання пірольних кілець I та III (особливо атомів N^{33} і N^{34}) та послаблюються коливання $C_{\alpha}H$ груп і пірольних кілець II і IV; атоми N^{35} і N^{36} зміщуються навіть у протилежний бік порівняно з атомами N^{33} і N^{34} . (В S і T станах усі атоми Нітрогену рухаються в одному напрямку.) Частота цих коливань (мода 7) приблизно на 80 см^{-1} нижча, ніж у синглетному та триплетному станах (табл. 3), а інтенсивність значно зростає (26,0 км/моль).

Мода 18 (17 – в Q стані) також характеризується значним зміщенням іона Fe(II), але тільки у збудже-

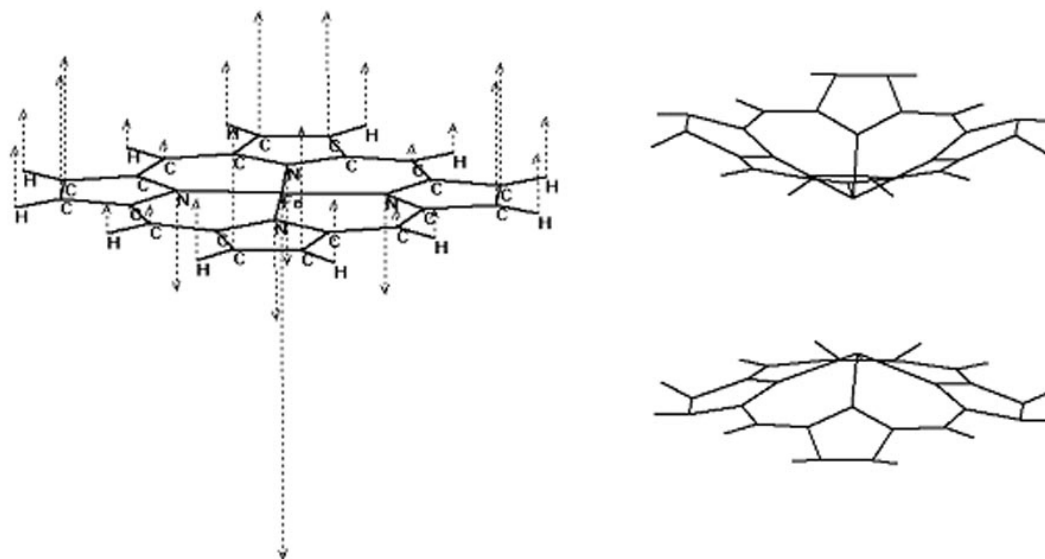


Рис. 2. Форма коливальної моди 3 в ІЧ спектрі Fe(II)P

них станах, а в основному (квінтетному) стані зміщення іона Fe(II) в 3–3,5 разу менше (табл. 2), що пов'язано, на нашу думку, зі значними відмінностями геометрії молекули у квінтетному стані та внаслідок цього зі зміною симетрії [11]. У цій моді при виході з площини іона Fe(II) і метинових містків у процесі коливання пірольні кільця нахилиються в протилежний бік. В області частот, що розглядаються ($0\text{--}426\text{ см}^{-1}$), інтенсивність цієї моди найбільша (табл. 3).

У межах частот $427\text{--}653\text{ см}^{-1}$, за даними наших розрахунків, в ІЧ спектрі Fe(II)P коливання відсутні. В ІЧ спектрі в інтервалі частот $653\text{--}906\text{ см}^{-1}$ відмічено досить інтенсивні неплоскі коливання з невеликою амплітудою зміщення (моди 33, 38) і без зміщення іона Fe(II) (мода 49, рис. 3), а також площинні скелетні коливання з інтенсивністю, нижчою від середньої, за участі асиметричних валентних коливань зв'язків Fe–N разом з групами C–H, C–N і C_mH, з крученням пірольних кілець та їхньою пульсацією внаслідок скелетних валентних коливань зв'язків C–N і C–C, або C–N і C–C та зміни кутів, вказаних у табл. 3 (моди 36(37), 42(43)).

Неплоскі коливальні моди 38, 49 мають найбільшу інтенсивність у розрахованому ІЧ спектрі (у квінтетному стані відповідно 103 та 164 км/моль). Якщо розглядати одну й ту саму по-

заплющинну коливальну моду в збудженому стані, то її частота коливань менша, ніж в основному, хоча зменшення частоти складає всього $1\text{--}4\text{ см}^{-1}$.

У модах 33 та 38 зменшується амплітуда зміщення атомів Fe та N при коливанні, а в моді 49 коливання цих атомів майже не відбувається (табл. 3, рис. 3), коливання метинових містків і C–H груп, навпаки, посилюються. Мода 49 є останньою з неплоскіних, дозволених в ІЧ спектрі. Модам 33, 38 та 49 з частотами 723, 790 та 902 см^{-1} для синглетного стану в розрахованому нами в тому ж базисі коливальному спектрі молекули H₂P відповідають частоти 713, 804 та 876 см^{-1} , що з урахуванням масштабуючого множника 0,975 дорівнює 695, 784 і 854 см^{-1} відповідно. Експериментальні значення частот для H₂P складають відповідно 691, 785 і 852 см^{-1} .

Таким чином, відношення даних смуг в ІЧ спектрі H₂P за допомогою методу B3LYP/6-311G достовірно встановлено і, на нашу думку, цей метод дасть надійні результати і для розрахунку ІЧ спектра Fe(II)P та його похідних.

У коливаннях з частотами близько 1000 см^{-1} (моди 55 (56), 59 (60) у синглетному стані і відповідні їм моди в триплетному та квінтетному станах) продовжують брати участь зв'язки Fe–N (асиметричні коливання) зі зміщенням атома Феруму ($0,02\text{--}0,03\text{ а. о.}$), але їхній внесок у загальну фор-

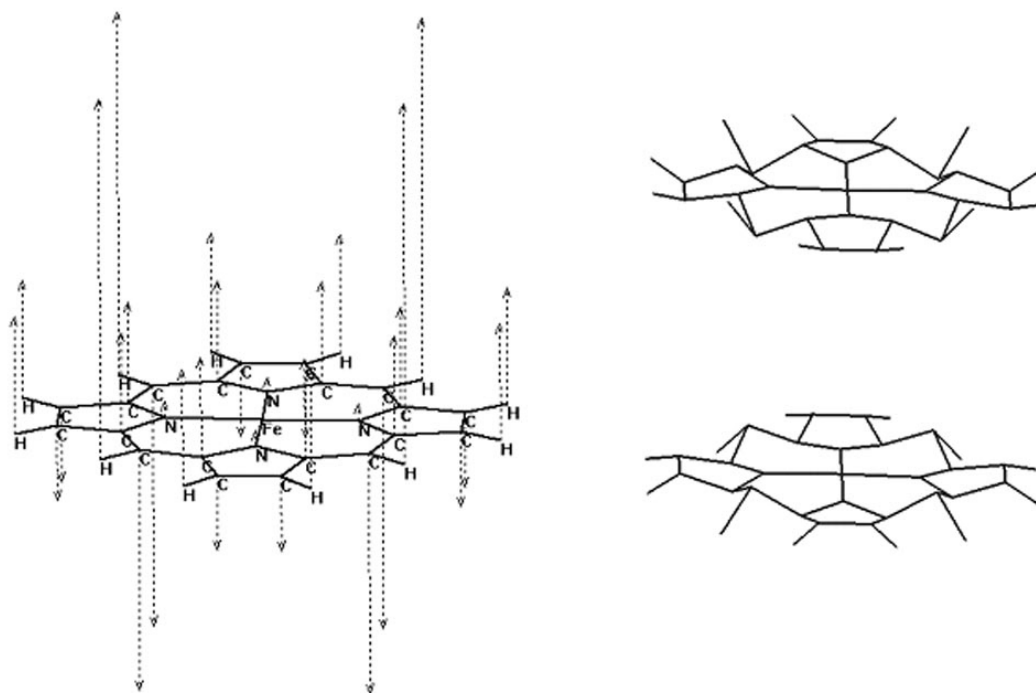


Рис. 3. Форма коливальної моди 49 в ІЧ спектрі Fe(II)P

му коливань незначний. Переважаючий внесок роблять валентні коливання зв'язків C–N (C–N) і C–C (C–C), при цьому симетричні коливання викликають пульсацію кілець, а асиметричні – їхнє кручення.

У подальших коливальних модах зміщення атома Феруму не спостерігається, крім мод 71 (72) у триплетному стані. Моді 55 (56) мають досить велику інтенсивність у всіх електронних станах, що розглядаються, а інтенсивність мод 59 і 60 у триплетному стані набагато зменшилася (до 2,3 км/моль).

В інтервалі частот 1100–1285 cm^{-1} переважають площинні деформаційні СН-коливання Fe(II)P. У досить інтенсивних коливальних модах 63, 64 з частотою близько 1100 cm^{-1} найбільший внесок належить деформаційним коливанням СН пірольних кілець зі зміною кутів C–C–H (C–C–H) і C–C–N (C–C–N). Малоінтенсивні деформаційні C_mH-коливання зі зміною кутів C–C_m–H (C–C_m–H) поряд з СН-коливаннями пірольних кілець проявляються при частотах близько 1170 і 1270 cm^{-1} . В інтервалі частот 1100–1285 cm^{-1} у коливаннях беруть участь зв'язки C–N, C–C, C–C пірольних кілець. Асиметричні коливання зв'язків Fe–N закінчують-

ся при частоті 1285 cm^{-1} . У модах 71 (72) зміщення Fe(II)-іона при коливанні (0,01 а. о.) відбувається тільки в триплетному стані, а в модах 67, 68 асиметричні валентні коливання Fe–N здійснюються без зміщення Fe(II)-іона.

В ІЧ спектрі Fe(II)P в інтервалі 1300–1642 cm^{-1} проявляються скелетні коливання метинових містків та пірольних кілець, причому зі збільшенням частоти внесок коливань C–C_m зростає, а C–N – зменшується. Так, у коливальних модах 73, 74 переважають внески $_{as}(C–N)$ і $_{as}(C–N)$ відповідно, а в модах 90, 91 частіше зустрічаються асиметричні валентні коливання C–C_m і C–C_m. Поряд з цими коливаннями спостерігаються деформаційні коливання C–H- та C_mH-груп із значною амплітудою зміщення за участі кутів C–C–H (C–C–H) та C–C_m–H. У зміні частот коливань та інтенсивностей коливальних мод при переході з основного стану в збуджені не спостерігається певних закономірностей, в цілому інтенсивність коливальних мод в інтервалі частот 1300–1642 cm^{-1} середня або нижче середньої.

В області частот 1650–3255 cm^{-1} є три двічі вироджені коливальні моди, що належать до валентних коливань C–N зв'язків (табл. 3): із них в модах

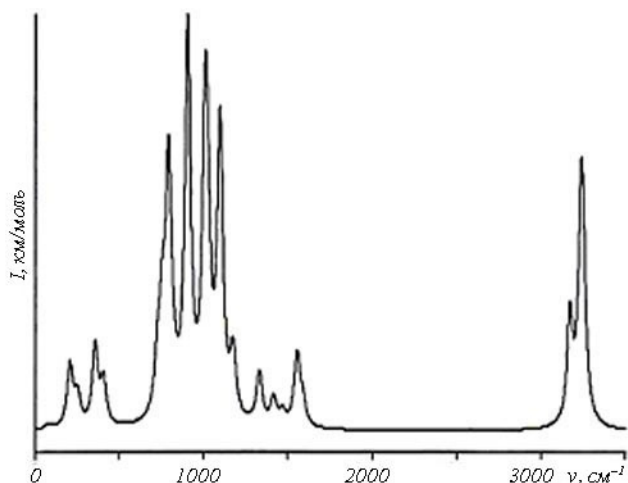


Рис. 4. ІЧ спектр поглинання молекули Fe(II)-порфіну у квінтетному стані, розрахований методом V3LYP/6-311G (максимум інтенсивності становить 163,6 км/моль; напівширина смуг – 20 см⁻¹)

95 та 96 беруть участь зв'язки C_m-H, а в модах 99, 100, 103, 104 – C-H зв'язки. Коливання C_m-H зв'язків має меншу частоту, ніж C-H. Симетричні коливання зв'язків C-H проявляються при більших частотах і є інтенсивнішими, ніж асиметричні. У квінтетному стані частоти коливань зв'язків C-H менші, ніж у синглетному чи триплетному, а коливальні моди мають більшу інтенсивність. Цей висновок є загальним критерієм ідентифікації високого спінового стану Fe(II)P, і ми вважаємо, що він справедливий для всіх гемопротейнів. Розрахований нами ІЧ спектр поглинання молекули Fe(II)-порфіну у квінтетному стані без урахування масштабуючого множника представлено на рис. 4.

Розрахунки комплексів Fe(II)-порфіринів з аксіальними лігандами різного типу проводяться нами нині з використанням ТФГ та інших підходів.

Центральним аспектом динаміки гемопротейнів є зміщення іона феруму(II) з площини порфінового макроциклу. Дослідженнями деоксиглобіну за допомогою ефекту Мессбауера показано, що при низькій температурі рух іона Fe(II) в активному центрі гему з одним аксіальним лігандом відповідає гармонічним осциляціям, але вище за 165 К цей рух

стає ангармонічним з різким зростанням амплітуди [8, 21]. Таку поведінку можна пояснити зміною напрямку спіну (перевертанням) за рахунок спин-орбітальної взаємодії між двома сусідніми мультиплетними станами Fe(II)P [7, 21]. При цьому неплосинна коливальна мода, пов'язана зі зміщенням іона феруму(II), повинна мати різні частоти та положення рівноваги у цих станах [8, 11]. Розрахований нами ІЧ спектр молекули Fe(II)P свідчить про те, що в порівнянні з триплетним та синглетним станами у квінтетному стані відбувається різка зміна частот коливань мод 3 та 7, а також значно зростає інтенсивність ІЧ поглинання коливальної моди 7. У квінтетному стані в макроциклі порфіну також розширюється остов іона Fe(II) [11]. Наш розрахунок не підтверджує виходу іона Fe(II) з площини макроциклу порфіну у квінтетній рівновазі, що узгоджується з розрахунками, описаними в роботі [8]. Цілком можливо, що у квінтетному стані силове поле молекули Fe(II)P значно «розм'якшується», що сприяє виходу іона Fe(II) з площини макроциклу. Можна вважати, що в деоксиглобіні неплосинне зміщення іона Fe(II) легко відбувається під впливом протеїнів.

Висновки. Різке зростання інтенсивності коливальної моди 7 у квінтетному стані, а також значне зміщення її частоти (з 290 до 208 см⁻¹) у порівнянні з відповідними модами 14 (*S*) та 12 (*T*) у станах з нижчим спіном є найважливішим результатом даної роботи. Низькочастотна ІЧ область (300–200 см⁻¹) доступна для сучасних спектральних вимірів і її аналіз дає надійний критерій ідентифікації спінового стану.

Зростання ІЧ інтенсивності коливальної моди 7 в *Q* стані свідчить про значну зміну електронної густини при зміщенні атомів у цій моді, що є характерною ознакою заселення 3d_{x²-y²} орбіталі, яка має розпушуючий характер відносно зв'язків Fe-N. Тому і неплосинне викривлення цих зв'язків відбувається по-різному в *Q* та в *S*, *T* станах Fe(II)P, що обумовлює зміщення частот та інтенсивностей. Характеристичність цих зміщень залежно від спіну становить інтерес для майбутніх експериментальних досліджень спінової динаміки та ідентифікації спіну гемопротейнів.

Роботу підтримано ДФФД, проект Ф25.5/008.

B. F. Minaev, A. B. Minaev, D. N. Hovorun

Investigation of infrared spectrum of Fe(II) porphin in different spin states by quantum chemical density functional theory

Summary

The infrared (IR) absorption spectra of the Fe(II) porphin molecule (Fe(II)P) are calculated by the quantum-chemical method of density functional theory (DFT) for the singlet, triplet, and quintet spin states. The UB3LYP functional with the 6-311G basis set is used in geometry optimization and IR calculations. The quintet state $^5B_{2g}$ of the D_{2h} symmetry is found to be the ground state. Though the close-lying triplet $^3A_{2g}$ and high-energy singlet $^1A_{1g}$ states belong to the D_{4h} symmetry, the IR spectra have been analyzed in terms of the lower symmetry D_{2h} point group. All IR active vibrations are tabulated and discussed. The low-frequency modes with large out-of-plane displacements of Fe(II) ion have different IR intensities, normal vibrations, and frequency shifts in the quintet state in respect to the singlet and triplet states.

Keywords: Fe(II) porphin, singlet, triplet, quintet, spin states, density functional theory, IR absorption spectrum, low-frequency modes.

Б. Ф. Минаев, А. Б. Минаев, Д. Н. Говорун

Исследование инфракрасного спектра молекулы Fe(II)-порфина в разных спиновых состояниях квантово-химическим методом функционала плотности

Резюме

Квантово-химическим методом теории функционала плотности рассчитаны инфракрасные (ИК) спектры поглощения молекулы Fe(II)-порфина для синглетного, триплетного и квинтетного спиновых состояний. Для оптимизации геометрии и расчета ИК спектра использован неограниченный по спину функционал UB3LYP в базе 6-311G. Показано, что квинтетное состояние $^5B_{2g}$ симметрии D_{2h} является основным. Для триплетного состояния с низкой энергией $^3A_{2g}$ и синглетного состояния с высокой энергией $^1A_{1g}$, имеющих симметрию D_{4h} , ИК спектры изучены в точечной группе симметрии D_{2h} . Проанализированы все активные в ИК спектре колебательные моды. В квинтетном состоянии низкочастотные внеплоскостные колебательные моды с большим смещением иона Fe(II) имеют различные интенсивности и частотные сдвиги по сравнению с синглетным и триплетным состояниями.

Ключевые слова: Fe(II)-порфин, синглет, триплет, квинтет, спиновые состояния, теория функционала плотности, ИК спектр поглощения, низкочастотные моды.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Loew G. H., Harris D. L. Role of the heme active site and protein environment in structure, spectra, and function of the cytochrome P 450 s // Chem. Rev.–2000.–**100**.–P. 407–419.
2. Kumar D., Hiraio H., Que L., Shaik S. Theoretical investigation of C–H hydroxylation by (N4Py)Fe^{IV}=O²⁺: An oxidant more powerful than P450? // J. Amer. Chem. Soc.–2005.–**177**.–P. 8026–8027.

3. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. The role of exact exchange // J. Chem. Phys.–1993.–**98**.–P. 5648–5655.
4. Minaev B. F. Spin effects in reductive activation of O₂ by oxydase enzymes // RIKEN Rev.–2002.–**44**.–P. 147–149.
5. Минаев Б. Ф. Об электронных механизмах биоактивации молекулярного кислорода // Укр. біохім. журн.–2002.–**74**.–С. 11–19.
6. 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.–**80**.–P. 261–269.
7. Harvey J. N. Spin-forbidden CO ligand recombination in myoglobin // Faraday Discuss.–2004.–**127**.–P. 165–177.
8. Kozłowski P. M., Spiro T. G., Berces A., Zgierski M. Z. Low-lying spin states of iron(II) Porphine // J. Phys. Chem. B.–1998.–**102**.–P. 2603–2608.
9. Liao M.-S., Scheiner S. Electronic structure and bonding in metal porphyrins // J. Chem. Phys.–2002.–**117**.–P. 205–219.
10. Minaev B., Cgren H. Theoretical DFT study of phosphorescence from porphyrins // Chem. Phys.–2005.–**315**.–P. 215–239.
11. Минаєв Б. П., Минаєва В. О., Васенко О. М. Спінкові стани молекули Fe(II)-порфіну: квантово-хімічні дослідження методом функціоналу густини // Укр. Bioorg. Acta.–2007.–**5**, № 1.–С. 24–31.
12. Choe Y.-K., Nakajima T., Hiraio K., Lindh R. Theoretical study of the electronic ground state of iron(II) porphine // J. Chem. Phys. II.–1999.–**111**.–P. 3837–3844.
13. Соловьев К. Н., Гладков Л. Л., Старухин А. С., Шкурман С. Ф. Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния –М.: Наука и техника, 1985.–415 с.
14. Мамардашвили Н. Ж., Голубчиков О. А. Спектральные свойства порфиринов и их предшественников и производных // Успехи химии.–2001.–**70**.–С. 656–686.
15. Gladkov L., Gradyushko A., Shulga A., Solovyov K., Starukhin A. Experimental and theoretical investigation of infrared spectra of porphin, its deuterated derivatives and their metal complexes // J. Mol. Struct. THEOCHEM.–1978.–**45**.–P. 463–493.
16. Minaev B., Wang Y.-H., Wang C.-K., Luo Y., Cgren H. Theoretical DFT study of vibronic structure of the first absorption Q_x band and fluorescence in free-base porphyrin // Spectrochim. Acta. A.–2006.–**65**.–P. 308–323.
17. Kozłowski P., Jarzecki A., Pulay P., Li M., Zgierski M. Vibrational assignment and definite harmonic force field for porphine. 2. Comparison with nonresonance Raman data // J. Phys. Chem.–1996.–**100**.–P. 13985–13992.
18. Минаєв Б. Ф., Минаєв А. Б. Расчет фосфоресценции порфиринов методом функционала плотности // Опт. спектроскопия.–2005.–**98**.–С. 248–253.
19. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. Gaussian 03, Revision 6.02.–Wellington, 2004.
20. Falk J. E. Porphyrins and metalloporphyrins.– Amsterdam; London; New-York: Elsevier, 1964.–Vol. 2.– 61 p.
21. Zhu L., Sage J. T., Champion P. M. Observation of coherent dynamics in heme proteins // Science.–2004.–**266**.–P. 629–632.