

Спиновые эффекты и характер связывания молекулярного кислорода в комплексах $^{3,5}(\text{O}_2\text{-Ti-порф-гист})$

Буркеева Юлия Эльнуровна

студент

Оренбургский государственный университет, химико-биологический факультет,

Оренбург, Россия

E-mail: kobzevgi@mail.ru

Металлокомплексы порфиринов вызывают особый интерес в современной химии. Это связано с универсальностью данных соединений. Они используются в разных областях науки и человеческого быта (медицина, катализ, красильные вещества и др.), входят в состав ряда биологических молекул – гемопротенинов, участвующих в таких важных для организма процессах, как дыхание и окислительное фосфорилирование.

В настоящей работе теоретически изучалась динамика перераспределения спиновой плотности на фрагментах комплексов $^{3,5}(\text{O}_2\text{-Ti-порф-гист})$ при связывании кислорода с металлопорфирином. Расчеты производились в базисе 3-21G в рамках ограниченного метода Хартри-Фока для открытых оболочек (ROHF).

Оптимизация методом РМЗ геометрических переменных в комплексе $^3(\text{O}_2\text{-Ti-порф-гист})$ позволила установить: $R(\text{O-O}) = 1,4039 \text{ \AA}$; $R(\text{Ti-O}) = 2,5000 \text{ \AA}$; $\angle(\text{O-O-Ti}) = 126,2^\circ$; $\angle(\text{O}_2\text{-Ti-гист}) = 167,5^\circ$; $R(\text{Ti-гист}) = 2,1806 \text{ \AA}$.

Рассчитаны сечения межмолекулярных электронных термов комплексов $^{3,5}(\text{O}_2\text{-Ti-порф-гист})$, спиновые плотности, заряды на атомах и энергии стабилизации. За координату реакции принято расстояние Ti-O_2 . Для каждого фиксированного расстояния $R(\text{Ti-O}_2) = [5 \div 1,5 \text{ \AA}]$, с шагом $0,5 \text{ \AA}$ были рассчитаны энергии диссоциации связи O-O в кислороде.

Расчеты свидетельствуют, что при сближении триплетной молекулы кислорода с металлопорфирином спиновая плотность на атомах кислорода и энергия диссоциации связи O-O в триплетном и квинтетном состояниях комплексов $^{3,5}(\text{O}_2\text{-Ti-порф-гист})$ уменьшаются. В триплетном состоянии энергия устойчивости комплекса $^3(\text{O}_2\text{-Ti-порф-гист})$ равна $-0,134$ Хартри. В квинтетном состоянии комплекс неустойчив.

Заряды на атомах кислорода и титане изменяются значительно при сближении кислорода и металлопорфирина. Расчеты методом РМЗ показывают, что в отсутствие гистидина происходит необратимое связывание кислорода с металлопорфирином.

Согласно расчетам в комплексе $^3(\text{O}_2\text{-Ti-порф-гист})$ на двух атомах углерода и четырех атомах водорода порфиринового кольца формируются незначительные отрицательные спиновые плотности, которые возрастают по модулю при уменьшении расстояния $\text{O}_2\text{-Ti}$. Например, для расстояния $R(\text{Ti} - \text{O}_2) = 5 \text{ \AA}$ спиновые плотности на атомах углерода и атомах водорода равны соответственно: $\rho(\text{C}_{26}) = -0,000097$; $\rho(\text{C}_{52}) = -0,000129$; $\rho(\text{H}_{64}) = -0,000002$; $\rho(\text{H}_{69}) = -0,000001$; $\rho(\text{H}_{72}) = +0,000001$; $\rho(\text{H}_{80}) = -0,000010$, а для расстояния $R(\text{Ti} - \text{O}_2) = 2,5 \text{ \AA}$ спиновые плотности составляют: $\rho(\text{C}_{26}) = -0,000128$; $\rho(\text{C}_{52}) = -0,000150$; $\rho(\text{H}_{64}) = -0,000002$; $\rho(\text{H}_{69}) = -0,000002$; $\rho(\text{H}_{72}) = -0,000002$; $\rho(\text{H}_{80}) = -0,000012$.