

Исследование спектра комбинационного рассеяния Fe(II)-порфина методом функционала плотности

В. А. Минаева, Б. Ф. Минаев, Д. Н. Говорун¹

Черкасский национальный университет им. Богдана Хмельницкого
Бульвар Шевченко, 81, Черкассы, Украина, 18031

¹Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины
Ул. Академика Заболотного, 150, Киев, Украина, 03680

minaeva@cdu.edu.ua

Квантово-химическим методом теории функционала плотности проведено моделирование спектра комбинационного рассеяния света (КРС) Fe(II)-порфина в квинтетном (основном) состоянии молекулы. Для оптимизации геометрии и расчета спектра КРС использован неограниченный по спину функционал UB3LYP в базисе 6-311G. Все активные в спектре КРС моды детально проанализированы. Показано, что введение в молекулу порфина иона Fe(II) приводит к значительному изменению частот и интенсивностей колебательных мод в тех случаях, когда при колебании происходит сильное смещение атомов азота. Обсуждается отношение деполаризации КРС для плоскополяризованного падающего света.

Ключевые слова: Fe(II)-порфин, квинтетное спиновое состояние, теория функционала плотности, спектр КРС.

Введение. Железо в степени окисления +2 имеет большое значение в химии гемпротеинов при связывании кислорода и его активации. Fe(II)-порфин (Fe(II)P) может существовать в высокоспиновом ($S = 2$), низкоспиновом ($S = 0$) состояниях или в состоянии с промежуточным спином ($S = 1$), где S – квантовое число полного спина. В работе [1] квантово-химическим методом теории функционала плотности (ТФП) проведен расчет спиновых состояний молекулы Fe(II)P, установлена взаимосвязь между спином и стереохимией Fe(II)-порфина, что чрезвычайно важно для понимания биологических функций гемпротеинов. Показано, что основное состояние молекулы Fe(II)P является квинтетным (Q) с квантовым числом $S = 2$.

Знание силового поля колебаний всех атомов в молекуле Fe(II)-порфина необходимо для выясне-

ния механизмов каталитических процессов, происходящих с участием этих и родственных им молекул, поскольку колебательные частоты определяют перенос энергии и реакционную способность гемпротеинов при взаимодействии с лигандами, а также в ферментативных реакциях цитохрома P450, для которого Fe(II)P служит простой моделью. В работах [2, 3] на основе ТФП рассчитаны инфракрасный (ИК) спектр поглощения и спектр комбинационного рассеяния света (КРС) свободного основания порфина (H_2P), в работе [4] – ИК спектр молекулы Fe(II)-порфина в разных спиновых состояниях.

Данная работа посвящена моделированию спектра КРС молекулы Fe(II)P в квинтетном состоянии квантово-химическим методом функционала плотности. Особое внимание уделено анализу формы колебательных мод различной симметрии.

Для молекулы Fe(II)P с высокой симметрией (D_{2h}) нормальные колебания, активные в спектре КРС, запрещены в ИК спектре и, наоборот, интенсивные ИК полосы отсутствуют в спектре КРС. Поэтому представленная работа по теории спектра КРС является дополнением к работе [4], где колебания, активные в комбинационном рассеянии, не рассмотрены.

Особенно важно определить силовые постоянные для внеплоскостных колебаний иона железа, зависящие от баланса притяжений и отталкиваний, связанных с сопряжением $4p$ (Fe)- и a_{2u} (порфин)-орбиталей, а также разрыхляющих $3d_{x^2-y^2}$ (Fe)- и $2p(N)$ -комбинаций орбиталей. До сих пор остается неясным, как меняется прочность химических связей в зависимости от делокализации, d -сопряжения и спина иона железа. Эти вопросы принципиально важны для понимания ферментативной активности цитохромов и гемпротеинов.

Исследования колебательных спектров молекул с помощью вычислительных методов квантовой химии в последние годы привлекают все большее внимание [1–10]. Частоты колебаний в ИК спектре Fe(II)P рассчитаны методом ТФП ВЗЛР в базе 6-31G Козловским с соавт. [5], однако обсуждены и приведены только несколько нормальных мод низкочастотных колебаний. Большинство отнесений частот в спектрах КРС цитохромов и металлопорфиринов сделано на основе эмпирических правил и сопоставлений [11–13]. Поэтому расчеты колебательных спектров железо-порфиринов на основе последовательного теоретического подхода представляются весьма актуальными.

Материалы и методы. Расчет равновесной геометрии и спектра КРС молекулы Fe(II)P в данной работе проведен методом ТФП [6, 14] на уровне теории ВЗЛР (Becke–Lee–Yang–Parr трехпараметрический гибридный обменно-корреляционный функционал [6]) в базе атомных орбиталей 6-311G [14, 15] с использованием программы GAUSSIAN 03 [15]. Частоты колебаний получены в результате аналитических вычислений матрицы Гесса для равновесной геометрии, оптимизированной в разных спиновых состояниях.

ИК и КРС спектры четырехкоординированного Fe(II)-порфина до сих пор не исследованы эксперимен-

тально, поскольку Fe(II)P химически неустойчив из-за быстрого окисления [16]. Имеются данные о резонансных КРС спектрах пяти- и шестикоординированных производных Fe(II)-октаэтилпорфина (FeOEP), таких как Fe(OEP)Br, [Fe(OEP)(диметилсульфоксид)₂]ClO₄, Fe(OEP)(имидазол)₂ [11] и др. [7]. Для пяти- и шестикоординированных металлопорфиринов показано [11], что колебания связей металл–аксиальный лиганд не смешиваются с колебаниями макроцикла. Поэтому можно проводить сравнения соответствующих КРС и ИК полос FeP со спектрами производных Fe(OEP). Нам представляется принципиально важным разобраться в ИК и КРС спектрах идеализированных структур FeP в различных спиновых состояниях и степенях окисления железа, сопоставляя результаты расчетов колебаний FeP с аналогичными результатами для свободного основания порфина (H₂P) и цинк-порфина (ZnP), для которых надежные отнесения ИК и КРС спектров, а также всех неактивных колебаний уже получены на основании весьма точных ТФП расчетов для основного синглетного состояния этих молекул [3, 8–10]. Только таким способом можно дать расшифровку колебательных спектров реальных гемпротеинов и установить зависимость частот и силовых полей от спина и степени окисления железа.

Расчеты нормальных колебаний металлопорфиринов на основе эмпирических силовых полей [12, 13], хотя и дают многие отнесения для внутривибрационных колебательных мод и освещают ряд закономерностей в ИК и КРС спектрах без анализа их интенсивностей, однако не могут однозначно ответить на вопросы, заданные выше.

Результаты и обсуждение. Молекула Fe(II)P в квинтетном состоянии имеет симметрию D_{2h} , но ее структура близка к симметрии D_{4h} , которую данная молекула имеет в синглетном (S) и триплетном (T) состояниях. В группе D_{4h} имеются два типа симметрии – A_{1g} и B_{1g} , которым в группе D_{2h} соответствует одно неприводимое представление A_g . Колебания данного типа в молекуле Fe(II)P в квинтетном состоянии коррелируют с двумя типами симметрии – A_{1g} и B_{1g} в S - и T -состояниях в группе D_{4h} – и имеют разную поляризацию. Те линии в спектре КРС, для которых $0 < \nu < 3/4$, называют поляризованными

Рис. 1. Обозначение атомов и выбор осей в молекуле Fe(II)-порфина в квинтетном состоянии (длины связей указаны в Å)

Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния молекулы Fe(II)-порфина в квинтетном состоянии, рассчитанный методом B3LYP/6-311G без учета масштабирующего множителя (максимум интенсивности $1038,8 \text{ \AA}^4/\text{a. e. м.}$; для построения профиля полос использована форма линий Лоренца, полуширина полос составляет 20 см^{-1})

[17]. Степень поляризации высока (например, $\rho = 0,11$) только для тех колебаний A_g -типа в молекуле Fe(II)P в квинтетном состоянии, которые коррелируют с A_{1g} -колебаниями в группе D_{4h} (см. табл. 1 в работе [4]). Эта информация важна для отнесения полос в спектрах КРС и их сравнительного анализа для всех гемпротеинов.

Обозначения атомов и выбор осей в молекуле Fe(II)P (ось Oz перпендикулярна плоскости молекулы) показаны на рис. 1. Нами использована традиционная система обозначений: атомы углерода в $-$ положениях – C, в $-$ положениях – C, в мезо-по-

ложениях макроцикла – C_m, мезо-атомы водорода, находящиеся у мостиковых атомов углерода, отвечают греческим буквам α, β, γ . Атомы пиррольных колец II и IV обозначены штрихом (C', C'). Расчет показал, что в квинтетном состоянии в молекуле Fe(II)P все атомы находятся в одной плоскости, но при этом происходит внутривещественная деформация молекулы (по сравнению с синглетным и триплетным состояниями) и ее симметрия понижается от D_{4h} до D_{2h} [1]. Электронное состояние спинового квинтета при этом имеет симметрию ${}^5B_{2g}$.

Рассчитанные длины связей, приведенные на рис. 1, показывают, что при вращении молекулы вокруг оси Oz на 90° длины связей отличаются от исходных, свидетельствуя тем самым о понижении симметрии до D_{2h} .

В молекуле Fe(II)P имеются 37 атомов и 105 внутренних степеней свободы. В D_{2h} -симметрии и с выбором осей, указанным на рис. 1, 105 нормальных колебаний распределяются по типам симметрии следующим образом: $18a_g, 17b_{1g}, 8b_{2g}, 8b_{3g}, 8a_u, 10b_{1u}, 18b_{2u}, 18b_{3u}$, где a_g, b_{1g}, b_{3u} и b_{2u} – плоскостные колебания, а b_{3g}, b_{2g}, a_u и b_{1u} – внеплоскостные колебания.

Колебания симметрии b_{1u}, b_{2u} и b_{3u} разрешены в ИК спектре, смоделированном нами и проанализированном в работе [4]. В рассчитанном нами в данной работе спектре КРС Fe(II)P имеется 51 нормальное колебание: 18 колебаний симметрии a_g , 17 – симметрии b_{1g} , 8 – b_{2g} и 8 – b_{3g} . Рассчитанные частоты и формы нормальных колебаний, активные в спектре КРС Fe(II)P, приведены в таблице, где дано также сравнение с КРС спектром H_2P (все частоты нормальных колебаний действительны). На рис. 2 представлен рассчитанный спектр КРС Fe(II)P.

При образовании Fe(II)P в квинтетном состоянии из порфина симметрия молекулы не изменяется, поскольку не наблюдается выравнивания геометрических параметров пиррольных фрагментов в металлокомплексе Fe(II)P (рис. 1). В спектре КРС Fe(II)P по сравнению с H_2P будут отсутствовать колебательные моды, обусловленные валентными колебаниями связи N–N в H_2P ($\nu_{\text{расч}} = 3584 \text{ см}^{-1}$) и деформационными NH-колебаниями ($\nu_{\text{расч}} = 610$ и 1261 см^{-1}).

Частоты (ν , см^{-1}) и интенсивности (I , $\text{Å}^4/\text{a. e. м.}$) нормальных колебаний в спектрах комбинационного рассеяния Fe(II)-порфина и свободного основания порфина, рассчитанные методом V3LYP/6-311G

Продолжение таблицы

Окончание таблицы

Примечание. *Валентные колебания (): s – симметричное; as – асимметричное. Деформационные колебания: () – изменение валентного угла; – крутильное; r – маятниковое; (CH) – плоскостное колебание СН-групп; (CH) – внеплоскостное колебание СН-групп.

Высокочастотная область спектра КРС. В высокочастотной области нами предсказан ряд очень интенсивных полос КРС, обусловленных СН-колебаниями (таблица). Эта область спектров порфиринов не изучена экспериментально, так как перекрыта рассеянием за счет СН- или ОН-колеба-

ний растворителей. Тем не менее, она очень информативна.

В области $3100\text{--}3250\text{ см}^{-1}$ в рассчитанном нами спектре КРС Fe(II)P имеются три колебательные моды a_g - и три моды b_{1g} - симметрии с большой интенсивностью (рис. 2, таблица). Самая интенсивная

мода 105 ($\nu_{\text{расч}} = 3247 \text{ см}^{-1}$, $I = 1038,8 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$) обусловлена симметричными валентными колебаниями C–H и C=C–H, происходящими в одной фазе во всех пиррольных кольцах. Рассчитанное для этой моды отношение деполаризации равно 0,128, т. е. данная линия в спектре КРС сильно поляризована. В спектре КРС H_2P этот тип колебаний наблюдается при той же частоте, но с меньшей интенсивностью ($605,3 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$), однако валентные колебания C–H происходят только в протонированных пиррольных кольцах. В близлежащей колебательной моде 102 молекулы Fe(II)P ($\nu_{\text{расч}} = 3246 \text{ см}^{-1}$, $I = 331,1 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$) колебания связей C–H и C=C–H происходят в противофазе; рассчитанное отношение деполаризации велико и составляет 0,740. В спектре КРС эта линия должна быть деполаризованной. В группе D_{4h} молекулы ZnP такой моде отвечает мода симметрии b_{1g} с близкой частотой и интенсивностью [3, 8]. В H_2P этой моде соответствует колебание связей C–H в непротонированных кольцах, которое имеет, согласно расчетным данным, меньшую частоту, но почти в два раза большую интенсивность (таблица). Рядом с интенсивной полосой (102, 105) в спектре КРС Fe(II)P имеются две группы близлежащих полос (94, 97 и 98, 100). Полосы (100 и 98) при 3223 и 3222 см^{-1} образуют слабое плечо (рис. 2), они отвечают асимметричным колебаниям C–H и имеют тип симметрии b_{1g} в группе D_{2h} . В более симметричной группе D_{4h} им отвечают моды a_{2g} и b_{2g} соответственно. Первая запрещена в спектре КРС молекулы ZnP [3, 8], но становится сильно разрешенной в молекуле Fe(II)P ($I = 97,5 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$).

Анализ этих полос в тонкоструктурном спектре КРС кристаллов Fe(II)P мог бы быть надежным критерием для определения структурных отклонений от симметрии D_{4h} .

Колебательная мода 97 с симметрией a_g сильно поляризована ($\nu = 0,132$). Она обусловлена колебаниями связей C_m –N в метиновых мостиках, происходящими в молекуле Fe(II)P в одной фазе. Как следует из проведенных расчетов, положение в спектре этой колебательной моды и ее интенсивность слабочувствительны к введению ионов Fe^{2+} в координационный центр молекулы. Вырожденная с ней полоса 94 деполаризована и менее интенсивна.

Промежуточная область спектра КРС. Средняя часть спектров КРС порфинов исследована экспериментально весьма подробно. В области частот 1500–1650 см^{-1} в спектре КРС Fe(II)P нами предсказана группа колебательных мод симметрии a_g и малоинтенсивная мода 92 симметрии b_{1g} . Мода 93 обусловлена в основном асимметричными валентными колебаниями C_m –C–связей метиновых мостиков и связанными с ними деформационными колебаниями C_m H. Эти колебания имеют большую амплитуду и происходят в одной фазе в положениях ν , ν , и ν . В спектре КРС H_2P этому типу колебаний соответствует частота 1643 см^{-1} и интенсивность 203,4 $\text{\AA}^4/\text{а. е. м.}$, близкие к таковым для Fe(II)P (1650 см^{-1} и 195,9 $\text{\AA}^4/\text{а. е. м.}$).

В экспериментальном спектре КРС H_2P эта полоса наблюдается при 1609 см^{-1} [2, 18], а в спектре флуоресценции – при 1614 см^{-1} [19]. Отношение $\nu_{\text{эксп}}/\nu_{\text{расч}}$ для данной колебательной моды H_2P и для многих других мод, равное 0,98, позволило скорректировать большинство из рассчитанных для Fe(II)P частот в промежуточной области спектра КРС.

Для учета систематических ошибок при расчете частот валентных колебаний связей C–N (в высокочастотной области) введен масштабирующий множитель 0,96, колебательные частоты в области 145–756 см^{-1} скорректированы введением масштабирующего множителя 0,99 ($\nu_{\text{кор}}$ – скорректированное значение частоты колебания). Асимметричное валентное колебание C_m –C дает деполаризованную полосу в спектре КРС (рассчитанное $\nu = 0,659$), обнаруженную экспериментально в спектрах КРС ряда производных FeOEP [11]. Ее смещение в область меньших частот коррелирует с увеличением расстояния Fe–N в комплексах.

Поляризованная полоса КРС, выявленная в области 1475–1510 см^{-1} в ряде производных FeOEP, отнесена Китогавой и соавт. [11] к полностью симметричному валентному колебанию C_m –C. По нашим данным, поляризованная мода 89 Fe(II)P ($\nu = 0,110$) имеет вклад $\nu_s(C_m$ –C), но основной вклад в эту моду вносят валентные колебания C–C ($C=C$) и C–N ($C=N$), происходящие во всех пиррольных кольцах в одной фазе ($\nu_{\text{расч}} = 1578 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{кор}} = 1546 \text{ см}^{-1}$). В спектре КРС молекулы H_2P моде 89 соответствует

мода 91 [3] с большей частотой ($\nu_{\text{расч}} = 1590 \text{ см}^{-1}$) и с меньшей интенсивностью (таблица).

Мода 86 с рассчитанной частотой 1523 см^{-1} состоит, так же как и мода 89, из колебаний связей C–C (C–C) и симметричных колебаний связей C–N (C–N), но колебания во **II** и **IV** пиррольных кольцах происходят в противофазе с **I** и **III**. Расчеты предсказывают, что эта мода имеет деполаризационный характер ($\rho = 0,733$) и, следовательно, будет коррелировать с колебаниями b_{1g} в группе D_{4h} . Амплитуда колебаний связей C–N в группе Fe(II)P намного меньше, чем C–N. Рассчитанная интенсивность данной моды ($405,3 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$) в Fe(II)P наибольшая в рассматриваемой области частот; в H_2P наблюдается та же закономерность, но различия в интенсивностях КРС этих мод меньше.

В области частот $1300\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ нами также предсказаны три колебательные моды симметрии a_g , но они менее интенсивны (рис. 2, таблица). Поляризованная ($\rho = 0,145$) мода 82 ($\nu_{\text{расч}} = 1457 \text{ см}^{-1}$, $I = 95,8 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$) состоит из валентных колебаний C–C (C–C) и C–N (C–N), происходящих в одной фазе во всех пиррольных кольцах, а также из симметричных колебаний связей $C_m\text{--}C$ в одной фазе во всех метиновых мостиках. Амплитуда колебаний связей C–N меньше, чем C–N, а C–C – больше, чем C–C. Аналогичная закономерность установлена нами в соответствующей моде H_2P . Деполаризованная полоса ($\rho = 0,733$), рассчитанная при 1417 см^{-1} (мода 80), более интенсивна ($I = 186,5 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$). Она принадлежит, как и мода 82, валентным колебаниям связей пиррольных колец, но колебания во **II** и **IV** кольцах происходят в противофазе с **I** и **III**. В данной моде валентные колебания смешиваются с деформационными колебаниями групп $C_m\text{H}$ метиновых мостиков, имеющими большую амплитуду. Последняя полоса a_g в этой спектральной области (мода 76, $\nu_{\text{расч}} = 1360 \text{ см}^{-1}$), согласно расчетам, может быть описана как валентные колебания C–N и C–C, происходящие в одной фазе во всех пиррольных кольцах, с сильным смещением атомов C (C) и N, при этом происходят деформация пиррольных колец и значительные изменения углов C–C–C и C–C–H, что, в свою очередь, вызывает движения $C_m\text{H}$ -групп с большой амплитудой.

Рассчитанное отношение деполаризации ($\rho = 0,195$) значительно меньше, чем в H_2P ($\rho = 0,444$), т. е. в Fe(II)P такой тип колебаний более поляризован. Это связано с тем, что отклонения от D_{4h} -симметрии молекулы Fe(II)P не столь значительны, как в H_2P , что особенно сказалось на данном колебании. Колебания b_{1g} -типа (кроме моды 77) в этой области крайне малоинтенсивны (таблица), что существенно отличается от поведения этих колебаний в молекуле H_2P .

В спектре КРС в области частот $950\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ должны наблюдаться пять колебательных мод симметрии a_g . Основной вклад в моду 69 ($\nu_{\text{расч}} = 1196 \text{ см}^{-1}$) вносят маятниковые колебания $C_m\text{H}$ -групп. В данной моде присутствуют также колебания связей Fe–N, но без смещения атома Fe. Следует заметить, что в спектре КРС полностью отсутствует в колебаниях смещение атома Fe, поскольку такое смещение нарушает симметрию инверсии (эти колебания относят к типу ungerade, и они могут быть активными только в ИК спектре). Мода 69 деполаризована ($\rho = 0,745$) и, таким образом, этот тип колебаний в группе D_{4h} будет коррелировать с модой симметрии b_{1g} . Основной вклад в поляризованную ($\rho = 0,109$) моду 65 ($\nu_{\text{расч}} = 1107 \text{ см}^{-1}$) дают маятниковые колебания групп C–H и C–H, ее рассчитанная интенсивность незначительна ($9,1 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$). В молекуле H_2P колебания $r(\text{C–H})$ в соответствующей моде происходят только в протонированных пиррольных кольцах.

Мода 64 ($\nu_{\text{расч}} = 1102 \text{ см}^{-1}$, $I = 4,2 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$), как и мода 65, имеет большой вклад колебаний $r(\text{C–H})$ и $r(\text{C–H})$, а также включает валентные колебания связей C–C и C–C, противофазе, что приводит к значительной деполаризации моды в спектре КРС ($\rho = 0,582$). Таким образом, в металлопорфинах группы симметрии D_{4h} мода 65 должна коррелировать с соответствующей модой симметрии a_{1g} , а мода 64 – с b_{1g} . Однако сравнение с рассчитанным спектром КРС молекулы ZnP показало, что мода 65 в Fe(II)P коррелирует с малоинтенсивной модой b_{1g} в ZnP. Причина поляризации моды 65 неясна. Это единственное отклонение от простых правил симметрии в спектрах КРС для металлопорфиринов D_{4h} - и D_{2h} -типа, найденное нами при сравнении расчетов молекул ZnP, Fe(II)P и H_2P . Хотя интенсив-

ность данной полосы КРС мала, она заслуживает отдельного исследования.

Последняя интенсивная полоса КРС в этой области (около 1020 см^{-1}) обусловлена наложением мод 55, 56, 60 (рис. 2). Анализ данных таблицы показывает, что эти моды весьма селективны по отношению к иону Fe(II), особенно поляризованная мода 60 ($\epsilon = 0,125$), частота которой сдвинута в H_2P на -17 см^{-1} , а в ZnP на 57 см^{-1} .

Основной вклад в моду 60 дают симметричные валентные колебания C–C и Fe–N³³⁽³⁴⁾ с сильным смещением атомов N³³⁽³⁴⁾ и C–H-групп. Аналогичные колебания наблюдаются в кольцах II и IV, но амплитуда их мала. Соответствующая мода в молекуле H_2P наблюдается в нерезонансном спектре КРС при 987 см^{-1} , а в резонансном спектре КРС, спектрах флуоресценции и флуоресценции – при 988 см^{-1} [2] и обусловлена валентными колебаниями C–C в протонированных пиррольных кольцах. В моде 55 колебания Fe–N и C–C с большой амплитудой происходят в кольцах II и IV и эта мода в молекуле H_2P коррелирует с колебаниями связей C–C в непротонированных пиррольных кольцах. Моды 60 и 55 в молекуле Fe(II)P в спектре КРС поляризованы ($\epsilon = 0,125$ и $0,119$ соответственно). Значительные различия в интенсивностях колебательных мод 60–55 в молекулах Fe(II)P и H_2P связаны, по нашему мнению, с сильным смещением атомов N в этих колебаниях.

Окно прозрачности в области $1000\text{--}750 \text{ см}^{-1}$ наблюдается в спектрах КРС многих порфиринов [8]. В этой области частот происходят внеплоскостные колебания СН-групп пиррольных колец и метиновых мостиков и плоскостные (крутильные) колебания этих же групп с очень низкой интенсивностью, так что они практически не проявляются в комбинационном рассеянии. Внеплоскостные моды 52 и 51; 48 и 47; 39 и 40 b_{2g} - и b_{3g} -симметрии соответственно образуют квазивырожденные пары. В точечной группе симметрии D_{4h} моды b_{2g} - и b_{3g} -типа объединяются в вырожденные моды типа e_g ([4], таблица). Крутильные колебания СН-групп связаны с кручением пиррольных колец (моды 45 и 43 симметрии b_{1g}), кроме того, происходит деформация колец, вызванная изменением углов C–C–C (C–C–C), C–C–N (C–C–N). Рассчитанные и скор-

ректированные частоты и интенсивности этих мод в спектре КРС представлены в таблице.

Слабая полоса в области $710\text{--}756 \text{ см}^{-1}$ обусловлена наложением колебательных мод 31, 32, 34, 36, из них наибольшую интенсивность имеет поляризованная ($\epsilon = 0,128$) мода 34 симметрии a_g ($\nu_{\text{расч}} = 733 \text{ см}^{-1}$, $I = 28,6 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$). В этой моде наблюдается пульсация всего макроцикла, связанная с колебанием связей C–N, происходящих во всех пиррольных кольцах в одной фазе, что приводит также к деформации метиновых мостиков ((C–C–C)) и сильному смещению мостиковых СН-групп по радиусу от центра молекулы. Близлежащая мода 36 симметрии a_g в значительной степени деполаризована ($\epsilon = 0,576$) и ее интенсивность приблизительно в 4 раза меньше, чем моды 34. Внеплоскостные моды 31 и 32, обусловленные внеплоскостными колебаниями СН-групп и деформациями пиррольных колец, образуют квазивырожденную пару с низкой интенсивностью. Как в рассчитанном нами спектре (рис. 2), так и в экспериментальных спектрах КРС многих металлопорфиринов [8, 12, 13, 20] эти моды сливаются в одну полосу. Аналогичные пары квазивырожденных колебательных мод с низкой интенсивностью образуют внеплоскостные моды 26 и 27.

Низкочастотная область спектра КРС. Как отмечалось нами ранее [4], в низкочастотной области спектра Fe(II)P имеются три крайне слабые ИК полосы при $58 (b_{1u})$, $68 (a_u)$ и $78 \text{ см}^{-1} (b_{1u})$, которые важны для внеплоскостной динамики всей молекулы. Следующие две полосы ($\nu_4 = 145 \text{ см}^{-1}$ симметрии b_{3g} и $\nu_5 = 149 \text{ см}^{-1}$ симметрии b_{2g}) также относятся к внеплоскостным модам; по правилам отбора, они разрешены в спектре КРС, но их рассчитанные интенсивности для нерезонансного КРС очень малы (таблица). В синглетном и триплетном состояниях Fe(II)P с симметрией D_{4h} эти полосы становятся вырожденными (симметрия e_g) и имеют близкие частоты. В молекуле Fe(II)P указанные колебания соответствуют наклону пиррольных колец относительно оси C–C и кручению противоположных колец. Частота этих колебаний и малая интенсивность сохраняются и в других металлопорфинах, рассчитанных в том же приближении: ZnP (146 см^{-1}) и MgP (144 см^{-1}) [3].

Интенсивный пик при $107,7 \text{ см}^{-1}$ обнаружен недавно в спектре неупругого рассеяния нейтронов для свободного основания порфина [9]. Мы относим его к b_{1g} -колебанию, рассчитанному нами в спектре КРС молекулы H_2P при 100 см^{-1} в базисе 6-311G (таблица); ранее эта полоса выявлена в резонансном КРС при 109 см^{-1} [18], хотя ее отнесение к частоте 87 см^{-1} , рассчитанной в базисе 6-31G*, вызвало сомнения [2]. В свете наших данных отнесение этой полосы к плоскостной моде e_g , обусловленной кручением пиррольных колец (таблица), не вызывает более никаких сомнений. Поскольку данная мода в Fe(II)P связана с изменением углов NFeN, то неудивительно, что ее частота сильно сдвигается в область высоких частот ($\nu_{\text{расч}} = 160 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{кор}} = 158 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с H_2P , а интенсивность КРС существенно падает (с 17,2 до $4,8 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$). Таким образом, на основе сравнений данных для H_2P и Fe(II)P мы даем четкое предсказание новой, еще не обнаруженной слабой КРС полосы при 158 см^{-1} для Fe(II) порфина. По нашим данным [3] она должна наблюдаться в других металлопорфинах при более высоких частотах: ZnP (178 см^{-1}), MgP (221 см^{-1}). В случае MgP она действительно наблюдалась (239 см^{-1}) в КРС спектре при нерезонансном возбуждении в ближней ИК области на длине волны 1064 нм [8]. Квазивырожденные малоинтенсивные моды 8 и 10 (211 и 216 см^{-1}), 23 и 24 (442 и 444 см^{-1}) обусловлены внеплоскостным кручением пиррольных колец.

Наиболее интенсивная полоса в низкочастотной области спектра КРС Fe(II)P принадлежит сильнополяризованной ($\nu = 0,117$) моде 18 симметрии a_g ($\nu_{\text{расч}} = 370 \text{ см}^{-1}$, $I = 99,9 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$). Данная мода обусловлена валентными колебаниями связей Fe–N в одной фазе, что вызывает пульсацию (дыхание) всего макроцикла. Колебание ν_{18} сохраняется как очень интенсивная поляризованная полоса спектра КРС во всех рассчитанных нами металлопорфинах: ZnP (372 см^{-1}), MgP (364 см^{-1}) [3]. Валентные колебания связей Fe–N в противофазе образуют деполяризованную и менее интенсивную полосу a_g -симметрии в спектре КРС при 216 см^{-1} (мода 9, $I = 27,1 \text{ \AA}^4/\text{а. е. м.}$). Эта мода коррелирует в группе D_{4h} с колебанием симметрии b_{1g} . Колебания ν_{18} и ν_9 включают связи Fe–N и поэтому их частоты

по сравнению со спектром КРС H_2P сильно смещены (на 60 см^{-1} в область больших частот).

Выводы. Проведенные расчеты показали надежность метода функционала плотности на уровне теории B3LYP/6-311G в предсказании частот активных колебаний в спектрах комбинационного рассеяния свободного основания порфина и металлопорфинов. При образовании комплекса Fe(II)P из порфина формы колебаний в спектре КРС сохраняются (исчезают только полосы NH-колебаний); в частотах и (или) интенсивностях колебательных мод наблюдаются значительные изменения в основном в тех случаях, когда при колебании происходит сильное смещение атомов азота (моды 6, 9, 18, 55, 56, 60, 75, 77, 78 и др.). На основании сравнений данных для H_2P и Fe(II)P нами предсказана новая слабая полоса при 158 см^{-1} в КРС спектре Fe(II) порфина. Поскольку эта колебательная мода имеет вклад деформационных колебаний NFeN, FeNC, то она должна быть очень чувствительна к структуре железо-порфирина, спину и степени окисления, а также к динамике переноса энергии при ферментативных реакциях. Проведено корректирование рассчитанных частот колебаний в спектре КРС Fe(II)P, основываясь на отношении экспериментальных значений частот к теоретическим, рассчитанным для молекулы порфина. Рассчитанные параметры деполяризации для плоскополяризованного падающего света позволили предсказать симметрию активных колебаний в спектрах КРС металлопорфиринов точечной группы D_{4h} , что важно для отнесения полос в их спектрах КРС.

Тот факт, что с помощью методов квантовой механики для таких относительно больших молекул возможно моделирование колебательных спектров, имеет большое значение для колебательной спектроскопии. Можно ожидать, что теоретические методы в будущем будут играть не менее важную роль в колебательной спектроскопии, чем экспериментальные. Исследования в области спектроскопии порфинов, проведенные нами, показывают, что метод ТФП является перспективным для моделирования колебательных спектров гемпротеинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ДФФД (Ф25.5/008).

V. A. Minaeva, B. F. Minaev, D. M. Hovorun

DFT study on the Raman spectra of Fe(II)-porphin

Summary

DFT quantum-chemical calculations of the Raman spectra of Fe(II)-porphin in quintet (ground) state were performed. Spin-unrestricted UB3LYP functional in 6-311G basis was used for geometry optimization and Raman calculation. All active modes of Raman spectrum were analyzed in detail. It was noted that the insertion of Fe(II) ion into porphin leads to the considerable changes in frequencies and intensities for those vibrational modes which involve nitrogen atoms displacement. The Raman depolarization ratio for plane polarized incident light is discussed.

Keywords: Fe(II)-porphin, quintet spin state, DFT, Raman spectrum.

В. О. Мінаєва, Б. П. Мінаєв, Д. М. Говорун

Дослідження спектра комбінаційного розсіяння Fe(II)- порфіну методом функціоналу густини

Резюме

Квантово-хімічним методом теорії функціоналу густини змодельовано спектр комбінаційного розсіювання світла (КРС) Fe(II)-порфіну у квінтетному (основному) стані молекули. Для оптимізації геометрії й розрахунку спектра КРС використано необмежений за спіном функціонал UB3LYP у базисі 6-311G. Всі активні в спектрі КРС моди детально проаналізовано. Показано, що введення в молекулу порфіну іона Fe(II) призводить до значної зміни частот та інтенсивностей коливальних мод у тих випадках, коли при коливанні відбувається сильне зміщення атомів азоту. Обговорюється ступінь деполаризації КРС для плоскополяризованого падаючого світла.

Ключові слова: Fe(II)-порфін, квінтет, теорія функціоналу густини, спектр КРС.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Minaev B. F., Minaeva V. A., Vasenko O. M. Calculation of the Fe(II) porphin spin states by the density functional theory // Ukr. Bioorg. Acta.–2007.–**5**, N 1.– P. 24–31.
- Kozlowski P., Jarzecki A., Pulay P., Li X.-Y., Zgierski M. Vibrational assignment and definite harmonic force field for porphine. 2. Comparison with Nonresonance Raman Data // J. Phys. Chem.–1996.–**100**, N 33.–P. 13985–13992.
- Minaev B., Agren H. Theoretical DFT study of phosphorescence from porphyrins // Chem. Phys.–2005.–**315**, N 3.– P. 215–239.
- Minaev B. F., Minaev A. B., Hovorun D. M. Investigation of infrared spectrum of Fe(II) porphin in different spin states by quantum chemical density functional theory // Biopolymers and Cell.–2007.–**23**, N 6.–P. 527–536.
- Kozlowski P. M., Spiro T. G., Berces A., Zgierski M. Z. Low-lying spin states of iron(II) Porphine // J. Phys. Chem. B.–1998.–**102**, N 14.–P. 2603–2608.
- Becke A. D. Density-functional thermochemistry. The role of exact exchange // J. Chem. Phys.–1993.–**98**, N 7.–P. 5648–5655.
- Paulat F., Praneeth V. K. K., Nather Ch., Lehnert N. Quantum chemistry-based analyses of the vibrational spectra of five-coordinate metalloporphyrins [M(TPP)Cl] // Inorg. Chem.–2006.–**45**, N 7.–P. 2835–2856.
- Jarzecki A., Kozlowski P., Pulay P., Ye B. H., Li X.-Y. Scaled quantum mechanical and experimental vibrational spectra of magnesium and zinc porphyrins // Spectrochim. Acta.–1997.–**A53**, N 8.–P. 1195–1209.
- Verdal N., Kozlowski P., Hudson B. Inelastic neutron scattering spectra of free base and zinc porphines: A comparison with DFT-based vibrational analysis // J. Phys. Chem. A.–2005.–**109**, N 25.–P. 5724–5733.
- Kozlowski P., Jarzecki A., Pulay P. Vibrational assignment and definite harmonic force field for porphine. 1. Scaled quantum mechanical results and comparison with empirical force field // J. Phys. Chem.–1996.–**100**, N 17.–7007–7013.
- Ozaki Y., Iriyama K., Ogoshi H., Ochiai T., Kitagawa T. Resonance Raman characterization of iron-chlorin complexes in various spin, oxidation, and ligation states. 1. Comparative study with corresponding iron-porphyrin complexes // J. Phys. Chem.–1986.–**90**, N 31.–P. 6105–6112.
- Соловьев К. Н., Гладков Л. Л., Старухин А. С., Шкирман С. Ф. Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния – Минск: Наука и техника, 1985.–415 с.
- Kitagawa T., Abe M., Ogoshi H. Resonance Raman spectra of octaethylporphyrinato-Ni(II) and meso-deuterated and ¹⁵N substituted derivatives. I. Observation and assignments of nonfundamental Raman lines // J. Chem. Phys.–1978.–**69**, N 10.–4516–4525.
- Tunnel I., Rinkevicius Z., Vahtras O., Salek P., Helgaker T., Agren H. Density functional theory of nonlinear triplet response properties with applications to phosphorescence // J. Chem. Phys.–2003.–**119**, N 21.–P. 11024–11034.
- Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03, Revision C.02.–Wallingford CT, 2004.
- Huszank R., Horvath O. A heme-like, water-soluble iron(II) porphyrin: thermal and photoinduced properties, evidence for sitting-atop structure // Chem. Commun.–2005.–N 2.– P. 224–226.
- Драго Р. Физические методы в химии.–М.: Мир, 1981.– Т. 1.–422 с.
- 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**, N 3.– P. 463–493.
- Radziszewski J. G., Waluk J., Nepras M., Michl J. Fourier transform fluorescence and phosphorescence of porphine in rare gas matrixes // J. Chem. Phys.–1991.–**95**, N 5.–P. 1963–1969.
- Li X.-Y., Zgierski M. Porphine force field: in-plane normal modes of free-base porphine. Comparison with metalloporphines and structural implications // J. Phys. Chem.–1991.–**95**, N 11.–P. 4268–4287.

УДК 530.145: (547 + 543.42)
Надійшла до редакції 05.10.07