

## 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  $\text{Ti-O}_2$ . 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  $\text{O-O}$  в кислороде.

Расчеты свидетельствуют, что при сближении триплетной молекулы кислорода с металлопорфирином спиновая плотность на атомах кислорода и энергия диссоциации связи  $\text{O-O}$  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:  $\rho(\text{C}_{26}) = -0,000128$ ;  $\rho(\text{C}_{52}) = -0,000150$ ;  $\rho(\text{H}_{64}) = -0,000002$ ;  $\rho(\text{H}_{69}) = -0,000002$ ;  $\rho(\text{H}_{72}) = -0,000002$ ;  $\rho(\text{H}_{80}) = -0,000012$ .