

УДК 541.6:544.1:547.565.2

**ВЛИЯНИЕ 5-МЕТИЛРЕЗОРЦИНА НА СПИНОВУЮ КОНВЕРСИЮ
В МОЛЕКУЛЯРНОМ КИСЛОРОДЕ****Г.И. Кобзев, А.Н. Казаева, З. Футтеркнехт***Оренбургский государственный университет*

E-mail: kazaevaan@mail.ru

*Статья поступила 27 сентября 2012 г.**С доработки — 19 апреля 2013 г.*

В рамках метода DFT/B3LYP определены геометрические параметры молекул 5-метилрезорцина (МР) в различных спиновых состояниях $^{1,3,5}\text{MP}$ и его комплексов с кислородом $^{1,3}(\text{O}_2\text{—MP})$. Методом MRCI на функциях MCSCF построены сечения поверхностей потенциальных энергий реакции образования межмолекулярного комплекса $^{1,3}(\text{O}_2\text{—MP})$. С учетом спин-орбитального взаимодействия рассчитаны моменты разрешенных и запрещенных по спину переходов комплексов, и проанализирована возможность конверсии спина в $^3\text{O}_2$ под влиянием МР.

Ключевые слова: 5-метилрезорцин, возбужденные состояния кислорода, поверхность потенциальной энергии (ППЭ), спиновая конверсия.

Алкилоксибензолы (АОБ) как микробные аутоиндукторы анабиоза представляют собой биологически активные вещества. В настоящее время собрана масса данных о разнообразных функциях АОБ в живых организмах, в том числе активно изучается влияние АОБ на иммунные реакции в организме человека и животных, так как их постоянное присутствие обеспечивается потребляемой пищей и микрофлорой хозяина [1]. Показано также, что АОБ могут вызывать расщепление ДНК с образованием активных форм кислорода (АФК), а также проявляют антиоксидантные свойства. Активность АОБ в этих процессах возрастает в присутствии кислорода [2]. Не исключено, что АОБ способствуют генерации синглетного кислорода $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ вследствие индуцирования запрещенного по спину перехода $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)\text{—O}_2(a^1\Delta_g)$ подобно эффекту, проявляемому в межмолекулярных кислородных комплексах [3—5].

Представляет интерес изучить условия снятия спиновых и орбитальных запретов в кислороде на примере комплекса $(\text{O}_2\text{—MP})$ с одним из представителей класса АОБ — 5-метилрезорцином (МР).

Ранее комплексы АОБ с кислородом теоретически не изучали, их свойства и энергии связывания не оценивали.

Цель данной работы заключается в исследовании возможности образования устойчивых межмолекулярных комплексов кислорода с МР, оценке моментов переходов $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)\text{—O}_2(a^1\Delta_g)$, $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)\text{—O}_2(a^1\Delta_g)$, $\text{O}_2(c^1\Sigma_g^+)\text{—O}_2(a^1\Delta_g)$, $\text{O}_2(c^1\Sigma_g^+)\text{—O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ в комплексах $^{1,3}(\text{O}_2\text{—MP})$ и изучении возможности конверсии спина в $^3\text{O}_2$ под влиянием МР.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Геометрия равновесных состояний молекул и межмолекулярных комплексов рассчитана методом DFT [6, 7] с использованием функционала B3LYP. Моделирование межмолекулярных

потенциалов взаимодействия кислорода и 5-метилрезорцина проводили методами DFT/UB3LYP, DFT/ROB3LYP, ROHF, CI с учетом четырехкратных возбуждений, MRCI и MCSCF. В активное пространство (АП) расчетов CI, MRCI и MCSCF включены 18 электронов на четырнадцать МО (18, 14). Для улучшения сходимости в расчетах методом ROHF и DFT/B3LYP использовали канонические орбитали [8], полученные установкой параметров $A_{(cc)} = 0,0$, $A_{(oo)} = 1,0$, $A_{(vv)} = 1,0$, $B_{(cc)} = 3,0$, $B_{(oo)} = 0,0$, $B_{(vv)} = 0,0$. Моменты перехода между основными и возбужденными состояниями рассчитывали методом спин-орбитального взаимодействия (SOC) на основе функций MCSCF с учетом четырехкратных возбуждений. Все расчеты проведены в базе 6-31G(1p,1d).

Работа выполнена с помощью программы Firefly QC [9], частично основанной на исходном коде GAMESS (US) [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оптимизация геометрии основного и возбужденных состояний $S = 0, 1, 2$ молекулы 5-метилрезорцина свидетельствует, что в триплетном состоянии ($S = 1$) одна из гидроксильных групп отклоняется от плоскости кольца (рис. 1, б), а в квинтетном состоянии ($S = 2$) происходит отклонение обеих гидроксильных групп в противоположные от кольца стороны (см. рис. 1, в).

Изменение геометрии молекулы сопровождается нарушением sp^2 -гибридизации атомов углерода и неравномерным распределением спиновой плотности по атомам углерода шестичленного цикла (см. рис. 1). Энергии синглет-триплетного и синглет-квинтетного расщепления в молекуле 5-метилрезорцина приведены в табл. 1.

Анализ шести возможных конформаций комплекса ${}^3(\text{O}_2\text{—MP})$, рассчитанных методом DFT, показал, что наиболее энергетически выгодной является конформация с координацией кислорода к гидроксильной группе 5-метилрезорцина под углом 120° к ароматическому кольцу (конф.1, табл. 2).

При расчете профилей ППЭ реакции образования межмолекулярного комплекса кислорода и 5-метилрезорцина (конф. 1) за координату реакции принято расстояние между атомом водорода гидроксильной группы MP и ближайшим к нему атомом кислорода молекулы O_2 . Методы DFT, ROHF, MCSCF и MRCI подтверждают слабое связывание для основного состояния комплекса ${}^3(\text{O}_2\text{—MP})_{\text{конф. 1}}$, энергии диссоциации и равновесные расстояния между молекулами приведены в табл. 3.

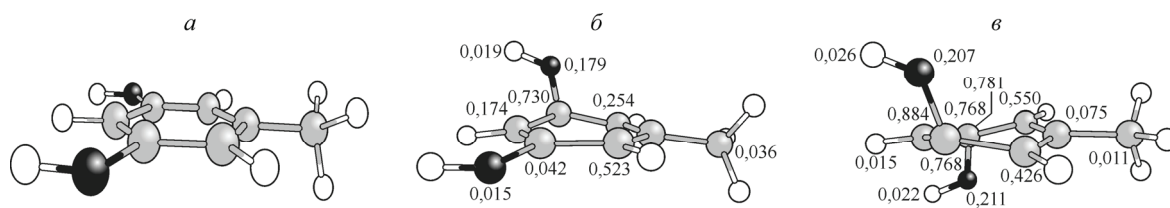


Рис. 1. Распределение спиновой плотности в молекуле 5-метилрезорцина в синглетном $S = 0$ (а), триплетном $S = 1$ (б) и квинтетном $S = 2$ (в) состояниях

Т а б л и ц а 1

Энергия синглет-триплетного и синглет-квинтетного расщеплений 5-метилрезорцина, рассчитанная различными методами

Тип расщепления	Энергия расщепления, эВ			
	DFT/UB3LYP	DFT/ROB3LYP	CI	MCSCF
$S_0\text{—}T_1$	3,54	3,64	3,11	3,42
$S_0\text{—}Q_1$	7,21	7,37	6,42	8,15

Т а б л и ц а 2

Структура и полная энергия (E , ат. ед.) различных конформаций комплексов ${}^3(\text{O}_2\text{—MP})$ (DFT/UB3LYP, DFT/ROB3LYP)

Структура межмолекулярного комплекса ${}^3(\text{O}_2\text{—MP})$	Конформация	E , ат. ед. DFT/UB3LYP	E , ат. ед. DFT/ROB3LYP
	1	-572,340977	-572,337025
	2	-572,3408816	-572,336901
	3	-572,339855	-572,335916
	4	-572,339672	-572,335730
	5	-572,339579	-572,335612
	6	-572,339357	-572,335416

Т а б л и ц а 3

Энергия диссоциации D_e и равновесные расстояния R_e между молекулами в комплексе ${}^3(\text{O}_2\text{—MP})$, рассчитанные различными методами

Параметр	DFT/UB3LYP	DFT/ROB3LYP	ROHF	MCSCF	MRCI
D_e , эВ	0,051	0,050	0,029	0,015	0,015
R_e , Å	2,33	2,33	2,70	2,70	2,70

Результаты расчетов ППЭ межмолекулярных комплексов ${}^{1,3}(\text{O}_2\text{—MP})$ методом CI на функциях DFT/ROB3LYP с учетом четырехкратных возбуждений указывают на диссоциативность основного и возбужденных состояний.

Слабосвязывающие термы комплексов возникают при расчетах в рамках метода MRCI/6-31G(1p,1d) на собственных векторах MCSCF. Энергия связывания основного и возбужденных состояний лежит в интервале 0,011—0,021 эВ (рис. 2).

Расчет энергии диссоциации слабосвязанных комплексов предполагает использование атомного базиса с учетом не только поляризационных, но и диффузных функций. Это позволяет более точно воспроизвести профиль кривой межмолекулярного взаимодействия, особенно в области стационарных точек больше равновесной до предела диссоциации. При этом диффузные функции необходимо учитывать на атомах периферии молекулы, так как учет на всех атомах может привести к неверному результату вследствие возникновения линейной зависимости базиса от диффузных функций. Важно заметить, что D_e , вычисляемое как разность между точкой предела диссоциации и состояния равновесия, в нашей задаче будет мало отличаться от значений, вычисленных как с диффузными функциями, так и без них. Например, расчет MRCI на собственных векторах MCSCF в базисе 6-31G(1p,1d) дает D_e для основного состояния (см. рис. 2), равное 0,015 эВ, а расчет MCSCF+MRCI в базисе 6-31G++(1p,1d) с учетом диффузных функций на атомах водорода 5-метилрезорцина и на молекуле кислорода приводит к значению D_e , равному 0,013 эВ.

Рассчитанные значения энергий переходов в изолированной молекуле O_2 и в комплексах ${}^{1,3}(\text{O}_2\text{—MP})$ (табл. 4) хорошо согласуются с экспериментальными [11] и теоретическими данными расчетов энергий переходов в O_2 для комплексов ${}^{1,3}(\text{O}_2\text{—M})$, $M = \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2, \text{CH}_3\text{OH}, \text{Se}, \text{Mn}$ [3—5].

Расчет моментов перехода (табл. 5) позволяет оценить возможность конверсии спина в молекуле O_2 под влиянием 5-метилрезорцина. Известно, что в межмолекулярных кислородных комплексах величина момента запрещенного по спину перехода в кислороде $M(a\text{—}X)$ в первом приближении может быть оценена как $M(a\text{—}X) = C \times M(b\text{—}a)$ [12, 13], где $C = \frac{\langle b | H_{SO} | X \rangle}{\Delta E(X - b)}$,

а $\langle b | H_{SO} | X \rangle$ — матричный элемент оператора спин-орбитального взаимодействия между состояниями $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$ и $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$. Момент $b\text{—}a$ в кислороде запрещен орбитально и по симметрии и проявляется как слабый квадрупольный переход (полоса Ноксона). Механизм индуцирования перехода $b\text{—}a$ в межмолекулярных кислородных комплексах определяется асимметрией смешивания двух вырожденных молекулярных π_g -орбиталей кислорода с молекулярными орбиталями взаимодействующей с ним молекулы [13]. Расчеты подтверждают данный механизм (рис. 3).

Анализ табл. 5 показывает, что межмолекулярное взаимодействие кислорода и 5-метилрезорцина приводит к индуцированию запрещенных по спину электрических дипольных переходов $\text{O}_2(a, a'^1\Delta_g)\text{—O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)\text{—O}_2(X^3\Sigma_g^-)$, которые в изолированной молекуле кислорода запрещены и проявляются как слабые магнитно-дипольные переходы, и к индуцированию запрещенных синглет-синглетных переходов $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)\text{—O}_2(a^1\Delta_g)$, $\text{O}_2(c^1\Sigma_g^+)\text{—O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(c^1\Sigma_g^+)\text{—O}_2(b^1\Sigma_g^+)$. Это свидетельствует о возрастании вероятности конверсии спина в моле-

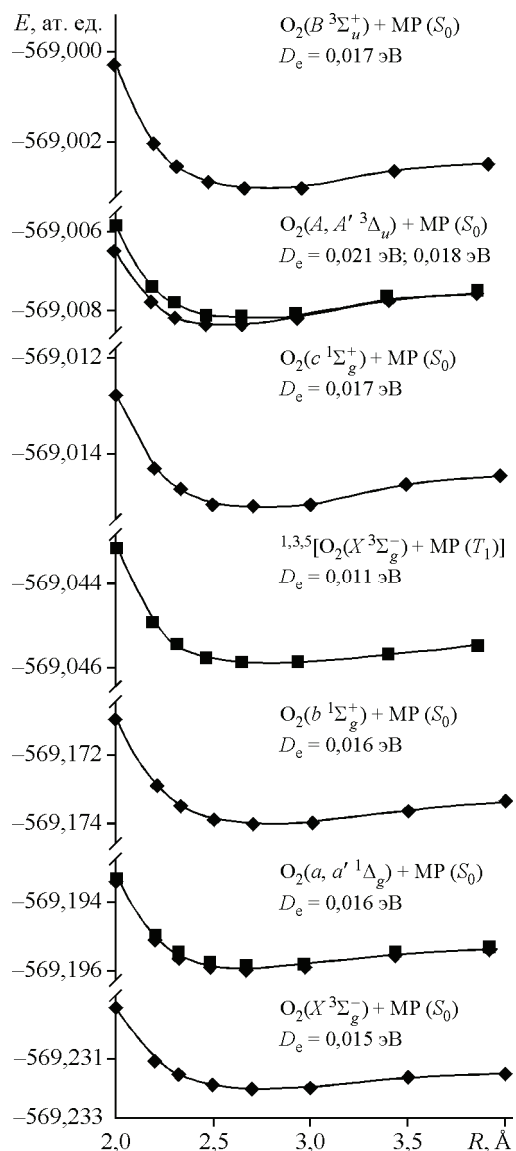
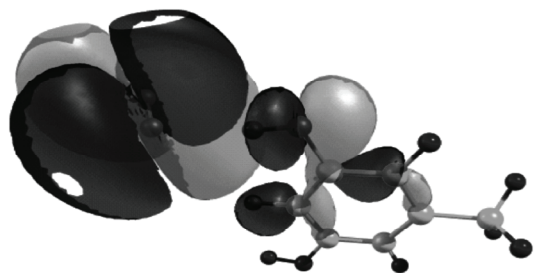


Рис. 2. Сечение ППЭ образования межмолекулярного комплекса $^{1,3}(\text{O}_2\text{—MP})$, рассчитанное методом MRCI на собственных векторах MCSCF



Т а б л и ц а 4
Энергия переходов (E) в изолированной молекуле O_2 (АП — 8, 6) и в O_2 в составе комплексов $^{1,3}(\text{O}_2\text{—MP})$ (АП — 18, 14), рассчитанная методом MRCI на собственных векторах MCSCF

Переход	E в O_2 для комплексов $^{1,3}(\text{O}_2\text{—MP})$, эВ	E в изолированной молекуле O_2 , эВ
$\text{O}_2(a, a' ^1\Delta_g) \text{—} \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	0,98	0,91
$\text{O}_2(b ^1\Sigma_g^+) \text{—} \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	1,58	1,69
$\text{O}_2(c ^1\Sigma_g^+) \text{—} \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	5,90	5,84
$\text{O}_2(A, A' ^3\Delta_u) \text{—} \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	6,09	6,07
$\text{O}_2(B ^3\Sigma_u^+) \text{—} \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	6,23	6,22

Т а б л и ц а 5

Моменты переходов в комплексе $(\text{O}_2\text{—MP})$, рассчитанные методом CI на собственных векторах MCSCF в АП — 18, 14 с учетом четырехкратных возбуждений

Переход	Момент перехода M , $e a_0$	Полный момент перехода M , $e a_0$
$\text{O}_2(a ^1\Delta_g) \text{—} \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	0,00002	$4,47 \times 10^{-5}$
$\text{O}_2(a' ^1\Delta_g) \text{—} \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	0,00004	
$\text{O}_2(b ^1\Sigma_g^+) \text{—} \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	0,00001	0,00001
$\text{O}_2(c ^1\Sigma_g^+) \text{—} \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	0	0
$\text{O}_2(b ^1\Sigma_g^+) \text{—} \text{O}_2(a ^1\Delta_g)$	0,00194	$3,55 \times 10^{-3}$
$\text{O}_2(b ^1\Sigma_g^+) \text{—} \text{O}_2(a' ^1\Delta_g)$	0,00297	
$\text{O}_2(c ^1\Sigma_g^+) \text{—} \text{O}_2(a ^1\Delta_g)$	0,00238	$6,35 \times 10^{-3}$
$\text{O}_2(c ^1\Sigma_g^+) \text{—} \text{O}_2(a' ^1\Delta_g)$	0,00589	
$\text{O}_2(c ^1\Sigma_g^+) \text{—} \text{O}_2(b ^1\Sigma_g^+)$	0,00040	0,00040

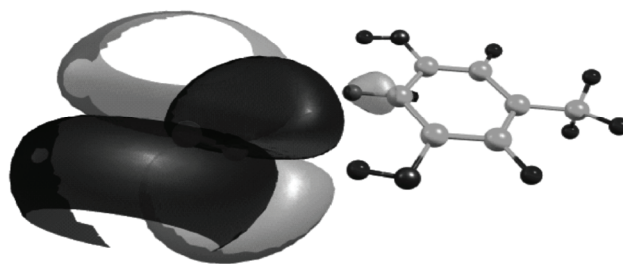


Рис. 3. Асимметрия смешивания двух вырожденных π_g -молекулярных орбиталей кислорода с молекулярными орбиталями 5-метилрезорцина

Рис. 4. Энергии термов равновесного состояния комплекса $^{1,3}(\text{O}_2\text{—MP})_{\text{конф. 1}}$, рассчитанные методом CI с учетом спин-орбитального взаимодействия

$\text{O}_2(c^1\Sigma_g^+) + \text{MP} (S_0)$	—————	40069,987 cm^{-1}
$^1[\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{MP} (T_1)]$	—————	34754,722 cm^{-1}
$\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) + \text{MP} (S_0)$	—————	5129,069 cm^{-1}
$\text{O}_2(a'^1\Delta_g) + \text{MP} (S_0)$	—————	503,565 cm^{-1}
$\text{O}_2(a'^1\Delta_g) + \text{MP} (S_0)$	—————	0,116 cm^{-1}
$\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{MP} (S_0)$		
	$M_S = \pm 1$ =====	-8686,027 cm^{-1}
	$M_S = 0$ =====	-8688,104 cm^{-1}

куле кислорода при переходе из триплетного состояния $X^3\Sigma_g^-$ в синглетные состояния $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$, $c^1\Sigma_g^+$.

Энергии термов равновесного состояния комплекса $^{1,3}(\text{O}_2\text{—MP})_{\text{конф. 1}}$ с учетом спин-орбитального взаимодействия приведены на рис. 4. Спин-орбитальная компонента энергии расщепления в нулевом поле (РНП) D , отделяющая два спиновых подуровня триплетного состояния с квантовым числом $M_S = \pm 1$ от уровня $M_S = 0$, изменилась в молекуле O_2 под влиянием 5-метилрезорцина. В чистом кислороде согласно полуэмпирическим расчетам она составляет 1,71 cm^{-1} [14], а рассчитанная нами в комплексе ($\text{O}_2\text{—MP}$) — 2,08 cm^{-1} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлены слабосвязанные термы основного и возбужденных состояний комплексов кислорода с 5-метилрезорцином. Показано, что под влиянием 5-метилрезорцина в кислороде индуцируются электрические дипольные моменты переходов $a^1\Delta_g\text{—}X^3\Sigma_g^-$ и $b^1\Sigma_g^+\text{—}X^3\Sigma_g^-$, что обеспечивает повышение вероятности конверсии спина в триплетном состоянии молекулярного кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Новиков В.В., Казацкая Ж.А., Эль-Регистан Г.И., Литова В.В., Шушпанова Ж.У. // Иммунология. — 2007. — № 1. — С. 22 — 23.
- Kozubek A., Tuman J. // Chem. Rev. — 1999. — **99**. — P. 1 — 25.
- Кобзев Г.И., Урваев Д.Г. // Журн. физ. химии. — 2010. — **84**, № 7. — С. 1324 — 1332.
- Урваев Д.Г. // Вестник ОГУ. — 2005. — № 5. — С. 102 — 106.
- Кобзев Г.И., Урваев Д.Г. // Журн. структур. химии. — 2006. — **47**, № 4. — С. 628 — 635.
- Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. (B). — 1964. — **136**. — P. 864 — 871.
- Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. (A). — 1965. — **140**. — P. 1133 — 1138.
- Plakhutin B.N., Gorelik E.V., Breslavskaya N.N. // J. Chem. Phys. — 2006. — **125**. — P. 204110 — 2041119.
- Granovsky Alex A. Firefly version 7.1.G, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
- Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. — 1993. — **14**. — P. 1347 — 1363.
- Schweitzer C., Schmidt R. // J. Chem. Rev. — 2003. — **103**. — P. 1685 — 1757.
- Минаев Б.Ф. // Журн. приклад. спектроскоп. — 1985. — **42**, № 58. — С. 766 — 772.
- Минаев В.Ф., Lunnel S., Kobzev G.I. // J. Quant. Chem. — 1994. — **50**. — P. 279 — 285.
- Минаев Б.Ф. // Изв. вузов. Физика. — 1978. — № 9. — С. 115 — 120.