

ЗАВИСИМОСТЬ СПИНА ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ АКТИВНОГО ЦЕНТРА Fe_2S_2 ФЕРРЕДОКСИНА ОТ ОРИЕНТАЦИИ ЛИГАНДОВ*

В рамках теории функционала плотности рассмотрено строение окисленной формы кластера $[2\text{Fe}-2\text{S}-4(\text{SCH}_3)]^{2-}$, являющегося аналогом активного центра белка ферредоксина. Показана возможность неадиабатических спин-запрещенных переходов между конформерами кластера, находящимися в синглетном и триплетном спиновых состояниях. Полученные переходные структуры могут быть использованы при изучении механизма реакций кластера с участием вырожденных спиновых состояний.

Ключевые слова: ферредоксин, неадиабатические процессы, теория функционала плотности.

Широко используемое в квантовой химии адиабатическое приближение предполагает расчет энергии структуры при фиксированных положениях ядер атомов и нахождении системы в основном электронном состоянии. Однако в ряде случаев разница между основным и возбужденным состоянием может быть достаточно мала, в результате чего становится возможным переход на поверхность потенциальной энергии возбужденного состояния. Изучение таких неадиабатических процессов является одной из наиболее актуальных задач в области динамики химических реакций [1; 2].

Описание спинового состояния системы играет особую роль в элементоорганической и бионеорганической химии [3]. В частности, давно известно, что изменение спинового состояния напрямую связано с протеканием реакций, в которых участвуют гемопротеины [4]. Все большее значение приобретает контроль спинового состояния в каталитических процессах, например с участием железа [5]. Реализация неадиабатических эффектов в системах с переходными металлами напрямую связана со спин-орбитальными взаимодействиями между электронными состояниями с разными спинами. В этой связи особое внимание уделяется рассмотрению железосодержащих белков, например ферредоксина. В качестве активного центра этого белка чаще всего выступает биядерный кластер $[2\text{Fe}-2\text{S}]$, который связан с четырьмя цистеиновыми остатками, формирующими близкое к тетраэдрическому окружение для каждого атома Fe. Такая модель активного центра характеризуется заменой цистеиновых остатков на тиометильные группы.

Применение теории функционала плотности в моделировании структуры активного центра ферредоксина показало возможность существования окисленной формы кластера $[2\text{Fe}-2\text{S}-4(\text{SCH}_3)]^{2-}$ в виде одной из 17 равновесных конформаций, отличающихся величиной двугранного угла, образуемого атомами Fe–Fe–S–C [6]. Однако кристаллографические данные строения белков свидетельствуют об отклонениях рассчитанных значений углов в газовой фазе от экспериментальных, что, по мнению авторов, связано с аминокислотным окружением активного центра ферредоксина. Вместе с тем геометрические параметры

системы оказывают определяющее влияние на спиновое состояние кластера, его нахождение в устойчивом, возбужденном или переходном состоянии. Установление возможности существования системы в вырожденном спиновом состоянии является важнейшим этапом на пути исследования механизма реакций, протекающих по неадиабатическому спин-запрещенному механизму [7].

На основании квантово-химических расчетов, приведенных в [6], были рассмотрены пять наиболее энергетически выгодных структур окисленной формы кластера $[2\text{Fe}-2\text{S}-4(\text{SCH}_3)]^{2-}$, отличающихся величинами двугранных углов Fe–Fe–S(Cys)–C, где S(Cys) – терминальные атомы серы. Моделирование отобранных конформеров выполнялось в рамках теории функционала плотности в квантово-химическом пакете GAMESS [8]. При расчетах использовался обменно-корреляционный функционал PBE [9] в базисном наборе def2-TZVP [10]. Выбор этого базисного набора был обусловлен высокой точностью приближения, характеризующегося стандартным отклонением в энергии атомизации на атом, равным 0,022 эВ при средней ошибке в длине связи менее 1 пм, и отклонением в величине угла менее 1°.

Оптимизация конформеров проводилась без наложения ограничений по симметрии до достижения стандартного критерия сходимости. Были рассмотрены конформеры в антиферромагнитном состоянии ($S = 0$) и триплетном спиновом состоянии. Для наиболее энергетически выгодных конформеров также рассчитывались состояния с более высокой мультиплетностью.

Геометрические параметры полученных конформеров представлены в табл. 1.

Атомы железа и связанные с ними мостиковые атомы серы S3 и S4 расположены практически в одной плоскости. Выход атома серы из плоскости трех атомов не превышает 4° (рис. 1). Для описания двугранных углов введен фиктивный атом X, такой, что прямая, проходящая через атомы X и Fe2, перпендикулярна прямым Fe1–Fe2 и S3–Fe2. Таким образом, два атома железа и фиктивный атом X вместе образуют плоскость σ , перпендикулярную к плоскости Fe1–Fe2–S3.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.B37.21.0916).

Двугранные углы оптимизированных структур кластера $[2\text{Fe}-2\text{S}-4(\text{SCH}_3)]^{2-}$

№ конформера	Атом	φ_1	Abs	Атом	φ_2	Abs	φ_3
<i>Синглетное спиновое состояние</i>							
A1	S5	23	23	C9	176	4	0,04
	S6	-157	23	C10	-3	3	
	S7	23	23	C11	-174	6	
	S8	-157	23	C12	3	3	
B1	S5	-24	24	C9	176	4	0,2
	S6	158	22	C10	0	0	
	S7	22	22	C11	177	3	
	S8	-156	24	C12	-2	2	
C1	S5	-27	27	C9	154	26	2,1
	S6	142	38	C10	118	62	
	S7	21	21	C11	-5	5	
	S8	-157	23	C12	-3	3	
D1	S5	-2	2	C9	-112	68	0,3
	S6	176	4	C10	19	19	
	S7	-5	5	C11	120	60	
	S8	177	3	C12	120	60	
E1	S5	3	3	C9	112	68	1,0
	S6	-175	5	C10	-18	18	
	S7	-3	3	C11	124	56	
	S8	176	4	C12	118	62	
X1	S5	4	4	C9	117	63	1,7
	S6	-174	6	C10	125	55	
	S7	5	5	C11	25	25	
	S8	-174	6	C12	30	30	
<i>Триплетное спиновое состояние</i>							
A3	S5	0	0	C9	-109	71	3,5
	S6	177	3	C10	23	23	
	S7	-11	11	C11	173	7	
	S8	165	15	C12	-3	3	
B3	S5	5	5	C9	108	72	3,4
	S6	-173	7	C10	-19	19	
	S7	17	17	C11	-176	4	
	S8	-159	21	C12	4	4	
C3	S5	5	5	C9	118	62	1,3
	S6	-174	6	C10	125	55	
	S7	18	18	C11	6	6	
	S8	-162	18	C12	7	7	
D3	S5	-4	4	C9	-116	64	0,7
	S6	175	5	C10	26	26	
	S7	-16	16	C11	133	47	
	S8	165	15	C12	134	46	
E3	S5	3	3	C9	116	64	0,3
	S6	-176	4	C10	103	77	
	S7	16	16	C11	135	45	
	S8	-165	15	C12	131	49	

№ конформера	Атом	φ_1	Abs	Атом	φ_2	Abs	φ_3
<i>Переходное спиновое состояние</i>							
I	S5	5	5	C9	118	62	1,5
	S6	-174	6	C10	125	55	
	S7	14	14	C11	12	12	
	S8	-166	14	C12	14	14	
II	S5	5	5	C9	119	61	1,4
	S6	-173	7	C10	125	55	
	S7	15	15	C11	20	20	
	S8	-166	14	C12	11	11	

Примечание. В таблице приняты следующие обозначения: φ_1 – двугранный угол X–Fe1–Fe2–S(Cys); φ_2 – двугранный угол Fe–Fe–S(Cys)–C; φ_3 – двугранный угол Fe–Fe–S3–S4; Abs – абсолютное значение углов; все величины приведены в градусах.

Таблица 2

Относительные энергии оптимизированных структур

Структура	E, ккал/моль	Атомная спиновая плотность		Спин S_z	S^2
		Fe1	Fe2		
A1	11,4	-0,367	0,365	0	2,266
A3	5,5	-0,343	0,498	1	4,051
B1	11,0	-0,369	0,360	0	2,207
B3	5,5	-0,347	0,499	1	4,076
C1	1 865,9	-0,721	0,348	0	2,165
C3	3,8	-0,349	0,504	1	4,042
D1	0	-0,504	0,503	0	4,000
D3	9,0	-0,320	0,490	1	4,065
E1	0,1	-0,504	0,503	0	4,001
E3	9,4	-0,324	0,492	1	4,029
X1	0,9	-0,505	0,504	0	4,007

Двугранные углы φ_1 показывают отклонение плоскости Fe1–Fe2–S(Cys) от σ , в свою очередь двугранные углы φ_2 Fe–Fe–S(Cys)–C характеризуют выход углерода из плоскости, формируемой атомами железа и терминальным атомом серы, с которым углерод непосредственно связан. При определении углов φ_2 первый атом железа выбран как наиболее удаленный от атома углерода. В соответствии с нумерацией атомов в соединении к терминальным атомам серы S(Cys) относятся атомы S5 и S6, связанные с Fe1, а также S7 и S8, связанные с Fe2.

Согласно значениям, представленным в табл. 2, наиболее энергетически выгодную конфигурацию в синглетном спиновом состоянии имеют два конформера: D1 и E1, в триплетном состоянии – конформер C3.

В случае конформеров в синглетном состоянии распределение спиновой плотности на атомах железа свидетельствует об антиферромагнитном упорядочении спинов, при котором неспаренные электроны с одинаковыми спинами локализованы на разных атомах Fe. Рассчитанные спиновые плотности для Fe1 и Fe2 равны по абсолютным значениям и противоположны по знаку. Отклонение, наблюдаемое в случае конформера C1, обуславливает его высокую неустойчивость по сравнению с другими структурами.

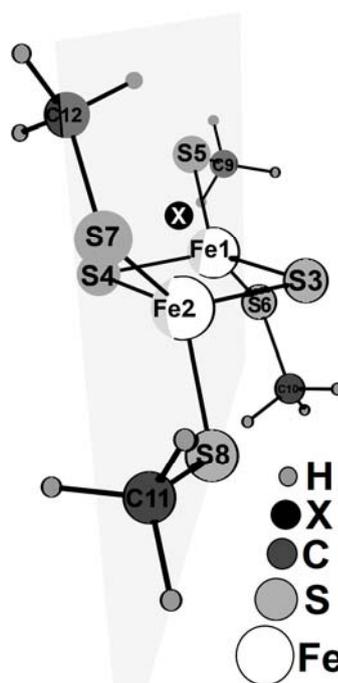


Рис. 1. Строение конформера A1 кластера $[2\text{Fe}-2\text{S}-4(\text{SCH}_3)]^{2-}$

Вместе с тем для конформеров в синглетном спиновом состоянии характерны исчезающе малые величины спиновой плотности на мостиковых атомах S – около $1 \cdot 10^{-4}$ электрон/атом, которые возрастают в среднем на два порядка при переходе системы в триплетное состояние. Значительная делокализация спиновой плотности проявляется лишь на мостиковых атомах S, в то время как у терминальных атомов S подобного эффекта не наблюдается. Используя значения квадратов длины вектора спинового момента, можно определить величину суммарного спинового числа, которая для значений S^2 , равных 4 и 2, округленно составит 3/2 и 1. Поскольку заряды атомов железа равны, то в случае $S^2 \approx 2$ каждый из электронов локализуется на одном из атомов железа. При этом проекции спина у электронов направлены в противоположные стороны, что дает суммарную проекцию спина, равную 0. В случае $S^2 \approx 4$ электронное облако третьего электрона делокализовано между атомами железа и мостиковыми атомами серы.

В соответствии с данными об относительной энергии состояний с различной мультиплетностью для структур фиксированной геометрии C3 и E1, представленными на рис. 2, устойчивость состояний иной мультиплетности в сравнении со спиновым состоянием оптимизированной структуры ниже, что свидетельствует о том, что для конформеров C3 и E1 основными являются соответственно триплетное и синглетное спиновые состояния.

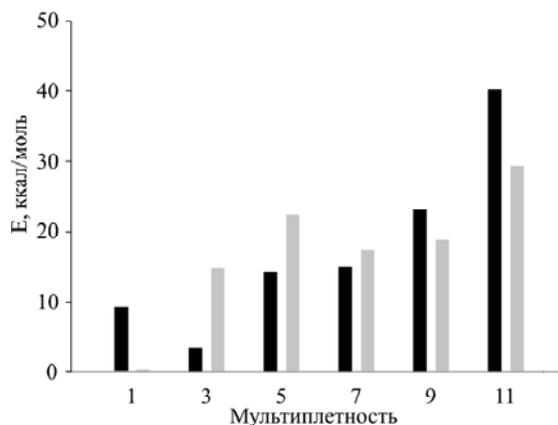


Рис. 2. Относительные энергии основных и высокоспиновых состояний конформеров C3 и E1 в сравнении с синглетным спиновым состоянием C3: темные столбцы – исходный конформер E1; светлые столбцы – исходный конформер C3

Оптимизация геометрии конформеров C3 и E1 в состояниях с различной мультиплетностью приводит к понижению энергии высокоспиновых состояний. Однако в целом они остаются менее энергетически выгодными по сравнению с состояниями C3 и E1 (рис. 3). При этом в случае оптимизации синглетного состояния структуры C3 получен конформер X1, близкий по энергии к конформерам D1 и E1 и вместе с тем имеющий геометрию, наиболее сходную со структурой C3 (см. табл. 1).

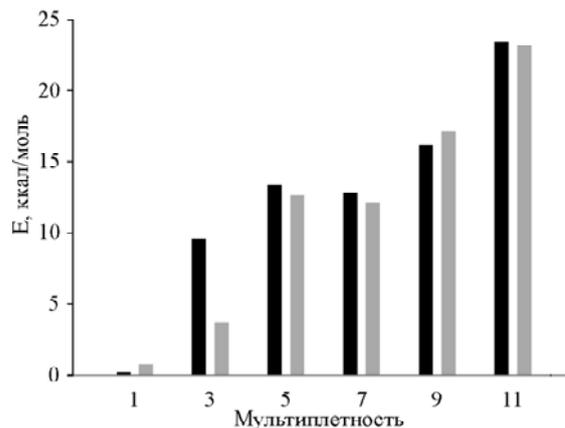


Рис. 3. Относительные энергии оптимизированных структур в сравнении с конформером E1 в синглетном состоянии: темные столбцы – исходный конформер E1; светлые столбцы – исходный конформер C3

Геометрические различия между конформерами C3 ($S = 1$) и X1 ($S = 0$) состоят в том, что внешние атомы серы одного из атомов железа выходят из плоскости σ при сохранении положения метильных групп (рис. 4). Таким образом, триплет-синглетный переход с изменением геометрии осуществляется за счет смещения внешних атомов серы, связанных с одним центром. С другой стороны, переходы между конформерами D1 или E1 и C3 зависят от перемещений как атомов S, так и связанных с ними CH_3 -групп.

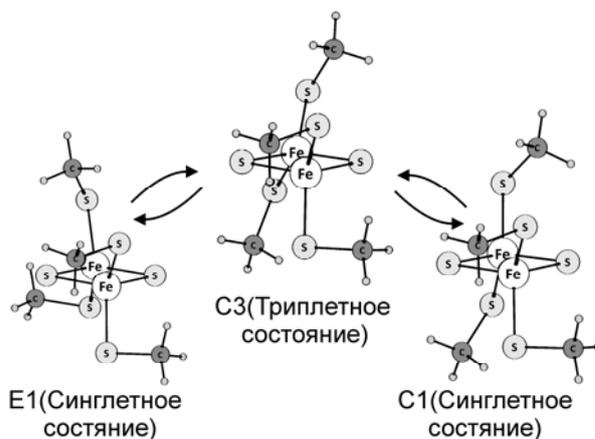


Рис. 4. Основные и высокоспиновые состояния конформеров C3 и E1 $[\text{2Fe-2S-4(SCH}_3\text{)}]^{2-}$ кластера

Переход между конформерами был разделен на 10 промежуточных геометрий. Плавное изменение положений атомов при переходе от одной структуры к другой достигалось путем интерполяции геометрических параметров системы во внутренних координатах [11] (рис. 5, 6).

Перегибы, наблюдаемые в случае C3–E1-перехода (см. рис. 6), связаны с вращением метильных групп. Геометрия, соответствующая пересечению кривых, использовалась в качестве исходной при поиске минимума энергии на пересечении синглетной и триплетной поверхностей потенциальной энергии. Поиск

минимума проводился при помощи процедуры MEX пакета GAMESS по стандартным критериям. Полученные переходные состояния близки по геометрическим параметрам и отличаются лишь расположением одной метильной группы.

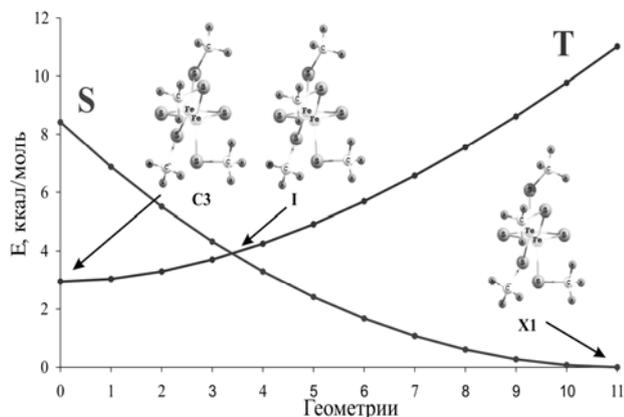


Рис. 5. Относительные энергии структур, характеризующие триплет-синглетный переход I: геометрия 0 – конформер С3; геометрия 11 – конформер X1

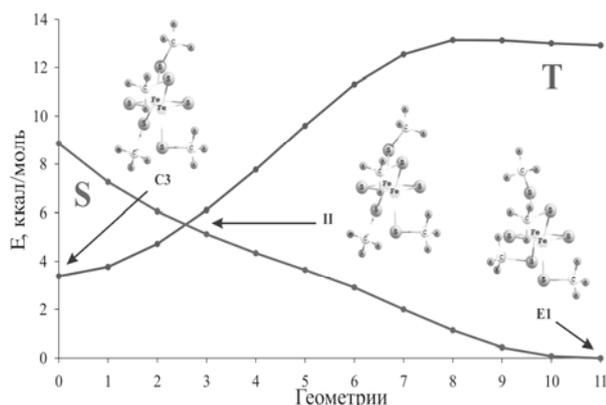


Рис. 6. Относительные энергии структур при триплет-синглетном переходе II: геометрия 0 – конформер С3; геометрия 11 – конформер E1

В случае перехода II геометрия, отвечающая минимуму энергии на пересечении синглетной и триплетной поверхностей потенциальной энергии, оказалась ниже точки пресечения кривой на рис. 6 на 2,8 ккал/моль.

A. O. Lykhin, A. A. Kuzubov, S. A. Varganov, M. V. Serzhantova, N. S. Eliseeva

CONNECTION OF GROUND STATE SPIN OF FERREDOXIN ACTIVE CENTER POINT Fe_2S_2 ON LIGANDS ORIENTATION

The article considers oxidized state of the cluster $[2Fe-2S-4(SCH_3)]^{2-}$, which is an analog of active center point in ferredoxin proteins, in the framework of DFT and reveals probability of non-adiabatic spin-inhibited junctions between the cluster conformers in singlet and triplet states. Junction structures obtained can be used for study of reaction mechanism of the cluster with a confluent spin states.

Keywords: ferredoxin, non-adiabatic processes, density functional theory (DFT).

В результате разница между энергией конформера С3 в триплетном спиновом состоянии и энергией переходного состояния при переходах I и II равна 0,95 и 0,91 ккал/моль соответственно.

Таким образом, незначительные энергетические различия в полученных структурах обуславливают высокую вероятность переходов между устойчивой конформацией С3 в триплетном спиновом состоянии и конформерами E1 и X1 с одновременным понижением мультиплетности системы до синглетного состояния. Подобные переходы являются очень важными в процессах спин-орбитального взаимодействия. При воздействии на геометрические параметры модельного кластера активного центра ферредоксина $[2Fe-2S-4(SCH_3)]^{2-}$, в частности положения лигандов, можно достичь изменения мультиплетности системы. С одной стороны, такие переходы обуславливают возможность существования кластера в различных спиновых состояниях, с другой – открывают широкие возможности по их применению в спин-запрещенном неадиабатическом катализе.

Библиографические ссылки

1. Cui G., Sun Z., Fang W. // J. of Phys. Chemistry. A. 2011. Vol. 115, № 36. P. 10146–10153.
2. Mahapatra S. // Accounts of Chemical Research. 2009. Vol. 45, № 8. P. 1004–1015.
3. Harvey J. N. // Structure and Bonding. 2004. Vol. 112. P. 151–183.
4. Scheidt W. R., Reed C. A. // Chem. Rev. 1981. Vol 81. P. 543–555.
5. Shaver M. P. [et al.] // Angewandte Chem. Inttrn. Ed. 2006. Vol. 45. P. 1241–1244.
6. De Oliveira F. T., Münck E., Bominaar E. L. // Inorganica Chimica Acta. 2008. Vol. 361. P. 1192–1196.
7. Harvey J. N., Poli R. // Coordination Chemistry Rev. 2003. Vol. 238–239. P. 347–361.
8. Schmidt M.W. [et al.] // J. of Computational Chemistry. 1993. Vol. 14. P. 1347–1363.
9. Perdew J. P., Burke J., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Letters. 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.
10. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chemistry Chem. Physics. 2005. Vol. 7. P. 3297–3305.
11. Bode B. M., Gordon M. S. // J. of Molecular Graphics and Modeling. 1998. Vol. 16. P. 133–138.