

## ИЗМЕНЕНИЯ СПИНОВОГО СОСТОЯНИЯ ГЕМА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА<sup>1</sup>

П.О. Краснов, Т.А. Романова, П.В. Аврамов\*

*Методом теории функционала плотности исследована геометрия и электронная структура молекулы железопорфирина с зарядами  $-1$ ,  $0$  и  $1$  в разных спиновых состояниях. Установлены значения спиновой мультиплетности, соответствующие основным состояниям с данными зарядами. На базе метода молекулярных орбиталей предложена схема изменения электронной структуры железопорфина в процессе переноса электронов цитохромами электрон-транспортной цепи.*

### Введение

Металлокомплексы порфиринов [1] 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 – гемопротеинов, участвующих в таких важных для организма процессах, как дыхание и окислительное фосфорилирование. К гемопротеинам относятся цитохромы, гемоглобин и миоглобин. Порфирины входят в состав этих белковых молекул в виде гема – комплекса протопорфирина IX с атомом железа [2], который с ближайшим аминокислотным окружением образует активный центр молекулы. В биологических мембранах цитохромы организованы в специализированные редокс-цепи, в которых протекают процессы переноса электронов.

Химические свойства гема обусловлены наличием у него большой сопряженной  $\pi$ -системы и атома железа, являющегося  $d$ -элементом [3]. Именно с последним и взаимодействуют различные реагенты. Образовавшаяся при этом химическая связь имеет две составляющие:  $\sigma$ -связь – результат донорно-акцепторного взаимодействия вакантных  $d$ -орбиталей железа и электронных пар лиганда и  $\pi$ -связь – результат дативного взаимодействия заполненных  $d$ -орбиталей железа и вакантных орбиталей лиганда (рис. 1), способных к образованию  $\pi$ -связи (если такие есть) [4,5].

Естественно, что реакционная способность металла определяется его электронным строением, одним из атрибутов которого служит спиновое состояние. Во-первых, это связано с правилом запрета химических реакций по спину [6], согласно которому элементарный акт химического взаимодействия запрещен, если происходит изменение суммарного спина системы. В большинстве случаев основным является состояние, когда спин системы равен нулю, но встречаются соединения, для которых наиболее устойчиво триплетное состояние (квинтетное состояние практически не реализуется), например молекула кислорода. Во-вторых, в случае комплексов переходных металлов спин иона комплексообразователя определяет количество свободных  $d$ -орбиталей, участвующих в донорно-акцепторном взаимодействии, и занятых  $d$ -орбиталей, участвующих в  $\pi$ -дативном взаимодействии [7]. Это связано с тем, что в зависимости от условий, комплекс может быть низко-спиновым или высоко-спиновым, что является следствием различного заселения  $d$ -орбиталей комплексообразователя.

Электронная конфигурация железа очень чувствительна к окружению и молекулярной структуре порфиринового лиганда [8]. С другой стороны, стереохимия самих металлопорфиринов существенно зависит от

<sup>1</sup> Работа поддержана грантом Лаврентьевского конкурса молодежных проектов СО РАН 2002 года (проект №4).

\* © П.О. Краснов, Красноярский государственный университет; Т.А. Романова, Институт вычислительного моделирования СО РАН; П.В. Аврамов, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 2004.

спинового состояния иона-комплексообразователя [9]. Например, ион металла с заселенной  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталью имеет относительно больший радиус, что приводит к удлинению связей металл-азот, а заселение  $d_z^2$ -орбитали металла в комплексах с двумя аксиальными лигандами приводит к относительному удлинению связей между металлом и ними. В работе [10] показано, что спиновое состояние атома железа определяет взаимную ориентацию двух молекул пиридина, находящихся в его пятом и шестом координационном положениях (другие четыре заняты атомами азота порфина).

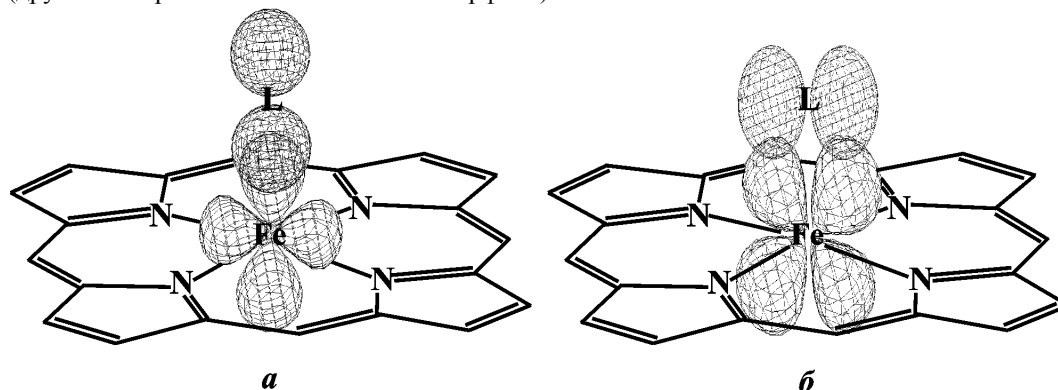


Рис.1. Перекрывание а)  $d_z^2$ -орбитали атома железа и  $p_z$ -орбитали атома лиганда L (донорно-акцепторное взаимодействие), б)  $d_{yz}$ -орбитали атома железа и  $p_y$ -орбитали атома лиганда L ( $\pi$ -дативное взаимодействие)

Из сказанного выше следует, что информация о спиновом состоянии металлопорфиринов – неотъемлемый атрибут при установлении их реакционных свойств. Для определения спинового состояния используют различные экспериментальные (ЭПР [11], рентгеновская спектроскопия поглощения [12]) и квантово-химические методы [10,13,14]. Первые зачастую являются очень сложными в проведении и анализе полученных данных, недостаток вторых – плохое описание электронной корреляции, что порой приводит к противоречивым результатам. Так, в работе [13] показано, что спин иона железа (III) в комплексе с порфином в основном состоянии равен 5/2. Действительно, благодаря магнитным измерениям установлено, что ион  $Fe^{3+}$  находится в этом спиновом состоянии, но при комнатной температуре [12], в то время как при низкой температуре он переходит в низкоспиновое состояние ( $S=3/2$ ). Здесь надо отметить, что в результате квантово-химического расчета получается равновесная структура, соответствующая температуре 0К.

Если спиновое состояние железа зависит от молекулярной структуры порфиринового лиганда и от температуры, то логично предположить, что и заряд должен оказывать на него существенное влияние. Поэтому целью работы явилось квантово-химическое исследование изменения спинового состояния атома железа гема в процессе электронного транспорта, сопровождающегося изменением степени окисления данного металла.

#### Методика и объекты исследования

Для учета электронной корреляции используются методы конфигурационного взаимодействия и теории возмущения, но при этом время расчета увеличивается на порядки. Альтернативным выходом служит использование методов теории функционала плотности, которые требуют для расчета времени значительно меньше, а корреляцию учитывают с помощью эмпирических параметров в виде обменно-корреляционных потенциалов. Поэтому наши квантово-химические расчеты были выполнены на базе метода теории функционала плотности с использованием гибридного обменно-корреляционного потенциала B3LYP в атомном базисе 6-31G\*\*.

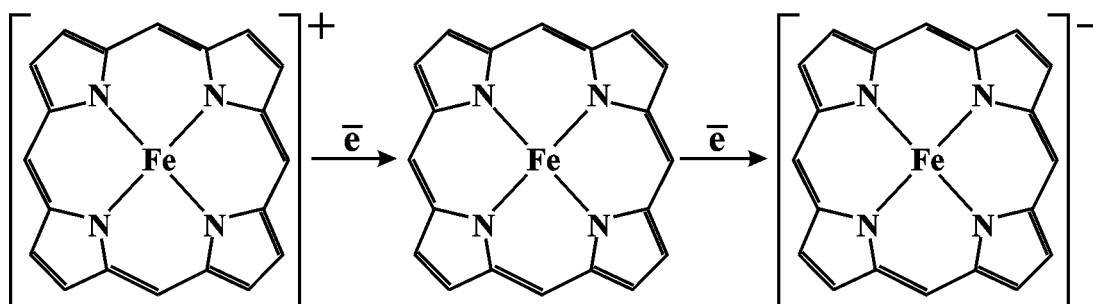


Рис.2. Схема процесса переноса электрона через FeP

В качестве объектов исследования использовался железопорфин (FeP) с зарядами +1, 0 и –1 (структуры FeP<sup>+</sup>, FeP, и FeP<sup>-</sup>, соответственно). Данные объекты моделировали разные стадии процесса переноса электрона через гем (рис.2).

**Результаты и обсуждение**

Основному состоянию молекулы соответствует минимальное значение ее полной энергии. Из табл.1 видно, что молекула с зарядом +1 (FeP<sup>+</sup>) имеет минимум энергии в симметрии C<sub>2v</sub> с мультиплетностью 4. Следовательно, эти параметры соответствуют основному состоянию молекулы с данным зарядом. Тогда основному состоянию молекулы с зарядом 0 (FeP) соответствует симметрия C<sub>2v</sub> и мультиплетность 3, а основному состоянию молекулы с зарядом –1 (FeP<sup>-</sup>) соответствует симметрия C<sub>2v</sub> и мультиплетность 2.

Таблица 1

**Полная энергия FeP с зарядами +1, 0, –1 в разных спиновых состояниях и симметриях, эВ**

Заряд молекулы	Мультиплетность молекулы	Полная энергия молекулы	
		симметрия D <sub>4h</sub>	симметрия C <sub>2v</sub>
+1	2	-61274.7	-61272.6
	4	–*	-61276.7
	6	–	-61273.9
0	1	-61281.5	-61281.5
	3	-61277.4	-61282.5
	5	–	-61281.2
–1	2	-61283.8	-61284.1
	4	-61278.0	-61281.7
	6	-61282.5	-61281.6

**Примечание:** \* означает, что для данных условий минимум полной энергии системы при оптимизации геометрии не был найден.

Далее будем рассматривать только основные состояния исследуемых соединений.

Разность полных энергий FeP и FeP<sup>+</sup> дает значение потенциала ионизации (5.823 эВ), а разность полных энергий FeP<sup>-</sup> и FeP определяет сродство к электрону (–1.606 эВ) для молекулы с зарядом 0. В табл.2 приведены геометрические параметры исследуемых структур.

Таблица 2

**Геометрические параметры и эффективные атомные заряды основных состояний соединений FeP<sup>+</sup>, FeP и FeP<sup>-</sup>**

Параметры	Значения параметров молекулы		
	FeP <sup>+</sup>	FeP	FeP <sup>-</sup>
Расстояние <i>a</i> , Å	6.826	6.834	6.845
Расстояние <i>b</i> , Å	6.873	6.835	6.870
Угол <i>A</i> , град.	89.21	89.99	89.56
Угол <i>B</i> , град.	90.79	90.01	90.44
Длина связи Fe–N, Å	1.976	1.985	1.993
Эффективный заряд Fe	1.50	1.24	1.12
Эффективный заряд N	–0.86	–0.82	–0.81

Все связи Fe–N молекулы с определенным зарядом имеют одинаковую длину, но, в целом, все структуры немного вытянуты по оси Y (рис.3). Это следует из сравнения расстояний *a* и *b*, а также углов *A* и *B*, соответственно для каждого заряда.

На рис.4*a,б,в* приведены молекулярные орбитали (МО) валентной области исследуемых структур. Согласно теории Фукуи [15], именно граничные орбитали определяют основные химические свойства молекул.

Как видно из рис.4*a,б*, при переходе от структуры FeP к FeP<sup>+</sup> отрыв электрона происходит с верхней заполненной молекулярной β-орбитали (β-ВЗМО), которая практически полностью сформирована атомной d<sub>yz</sub>-орбиталью железа. Из рис.4*б,в* следует, что добавленный к FeP электрон попадает на его нижнюю вакантную молекулярную β-орбиталь (β-НВМО), которая является π-орбиталью порфиринового кольца. В целом же картина транспорта электронов через гем выглядит следующим образом: добавленный к FeP<sup>+</sup> электрон попадает на его β-НВМО–1 (вакантная МО следующая по энергии за НВМО) и локализуется на d<sub>yz</sub>-орбитали железа, второй электрон попадает на β-НВМО FeP и распределяется в π-системе порфина. В обратном направлении происходит следующее: отрыв электрона от FeP<sup>-</sup> осуществляется с β-ВЗМО (π-орбиталь порфиринового кольца), второй электрон уходит с β-ВЗМО FeP.



приводить к снижению способности атома железа в FeP образовывать  $\pi$ -дативную связь, т.к. ее обуславливают именно заполненные  $d_{yz}$ - и  $d_{xz}$ -орбитали (рис.1).

Дополнительный электрон на порфириновом кольце уменьшает его ароматичность, вследствие отклонения от правила Хюккеля. А, как известно, понижение ароматичности  $\pi$ -системы макроцикла создает благоприятные условия для  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий, приводящих к образованию  $\pi$ - $\pi$ -комплексов как с ароматическими  $\pi$ -донорами, так и с  $\pi$ -акцепторами [16].

Особый интерес представляет сравнение полных заселенностей валентных АО железа в структурах FeP<sup>+</sup> и FeP. Следуя вышеизложенным результатам, логично предположить, что разница данных заселенностей должна быть около 1. На самом деле в структуре с зарядом +1 рассматриваемая заселенность равна 6.50, а, следовательно, разница составляет 0.26. Данный факт объясняется тем, что при отрыве электрона с  $d$ -орбиталей атома железа увеличивается положительный заряд последнего (табл.2), что приводит к более сильному взаимодействию с отрицательно заряженными атомами азота. В результате уменьшаются расстояния Fe-N (табл.2) и увеличиваются перекрытия АО данных атомов. Это приводит к увеличению вклада  $d$ -орбиталей Fe в формирование заполненных МО, а, следовательно, к увеличению электронной плотности на  $d$ -орбиталях без изменения спиновой плотности. На рис.5 приведены парциальные плотности состояний  $d$ -орбиталей железа соединений FeP и FeP<sup>+</sup>. Площадь (S) под каждым графиком определяет вклад данных АО в заполненные МО. В структуре с нулевым зарядом S=2.207, а с положительным – S=2.567, значит, в FeP<sup>+</sup> вклад  $d$ -орбиталей в заполненные МО больше чем в FeP.

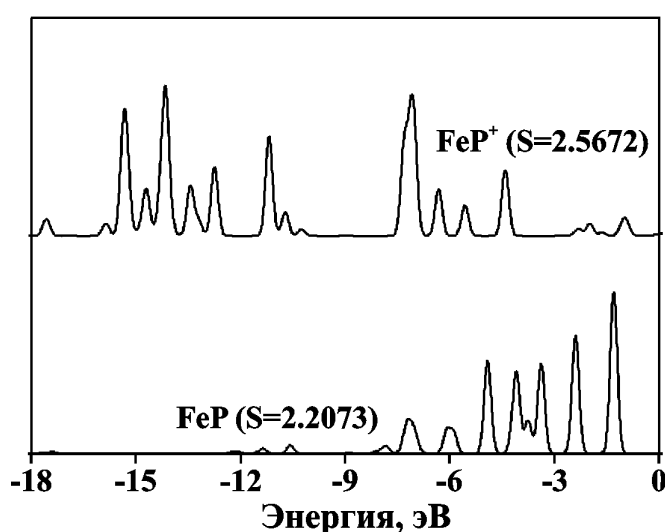


Рис.5. Парциальные плотности состояний  $d$ -орбиталей железа FeP (сверху) и FeP<sup>+</sup> (снизу)

#### Выводы

1. В основном состоянии соединения FeP<sup>+</sup>, FeP и FeP<sup>-</sup> обладают симметрией C<sub>2v</sub> и спиновыми мультиплетностями 4, 3 и 2, соответственно.
2. Эффективные заряды атома железа в данных соединениях 1.50, 1.24 и 1.12, соответственно.
3. Потенциал ионизации FeP составляет 5.823 эВ, а сродство к электрону –1.606 эВ.
4. Картина транспорта электронов через гем выглядит таким образом: добавленный к FeP<sup>+</sup> электрон попадает на его  $\beta$ -НВМО-1 и локализуется на  $d_{yz}$ -орбитали железа, второй электрон попадает на  $\beta$ -НВМО FeP и распределяется в  $\pi$ -системе порфина. В обратном направлении происходит следующее: отрыв электрона от FeP<sup>-</sup> осуществляется с  $\beta$ -ВЗМО, являющейся  $\pi$ -орбиталью порфиринового кольца, второй электрон уходит с  $\beta$ -ВЗМО FeP, которая практически полностью сформирована атомной  $d_{yz}$ -орбиталью железа.
5. 3s- и 3p-орбитали железа не участвуют в переносе электронов.
6. Понижается способность образования  $\pi$ -дативной связи железа в комплексе зарядом –1 по сравнению с двумя другими зарядовыми состояниями и увеличивается способность образования  $\pi$ - $\pi$ -комплексов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин Б.Д. Металлопорфирины / Б.Д. Березин, Н.С. Ениколопян. – М.: Наука, 1988. – 160 с.
2. Ленинджер А. Биохимия / А. Ленинджер; под ред. А.А. Баева, Я.М. Варшавского; пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – 957 с.
3. Основы биохимии: В 3-х т. / А. Уайт [и др.]; под ред. Ю.А. Овчинникова; пер. Л.М. Гинопдман. – М.: Мир, 1981. – Т.3. – С. 1218.

4. Huynh B.H. Nature of the iron-oxygen bond in oxyhemoglobin / B.H. Huynh, David A. Case, Martin Karplus // JACS. – 1977. – Vol.99, №18. – P.6103-6105.
5. Исследование методом теории функционала плотности влияния гетероциклического лиганда в проксимальном положении гема гемоглобина на прочность химической связи молекулы оксида углерода (II) в дистальном положении / П.О. Краснов [и др.] // Труды IX международной конференции по химии порфиринов и их аналогов, г. Суздаль, 8-12 сент. 2003 г. – Суздаль, 2003. – С.48-49.
6. Бучаченко А.Л. Химия – это музыка природы / А.Л. Бучаченко // Вестник российской академии наук. – 2001. – Т.71, №6. – С. 544-549.
7. Минкин В.И. Теория строения молекул / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. – Ростов-на-Дону: Феникс, 1997 – 560 с.
8. Univalent iron monoazaetioporphyrin complexes studied by Mössbauer spectroscopy / T. Kaczmarzyk [et al.] // Nukleonika. – 2003. – №48. – S.31-34.
9. Ломова Т.Н. Структура и спектры (ЭСП, ИКС) комплексов порфиринов с высокозарядными катионами р-, d- и f-металлов / Т.Н. Ломова, Б.Д. Березин // Координационная химия. – 2001. – Т.27, №2. – С.96-116.
10. Ghosh A. Theoretical study of low-spin six-coordinate iron(III) porphyrins relevant to cytochrome *b*: variable electronic configurations, ligand noninnocence, and macrocycle ruffling / A. Ghosh, E. Gonzales, T. Vangberg // J. Phys. Chem. B. – 1999. – №103, №8. – P.1363-1367.
11. Gilbert D.C. Five-coordinate nitrosyl iron(II) tetraphenylporphyrin exhibits porphyrin ring <sup>14</sup>N symmetry about the Fe-N-O plane: a hyperfine sublevel correlation spectroscopy study / D.C. Gilbert, D.C. Doetschman // Chemical Physics. – 2001. – Vol.269. – P.125-135.
12. Исследование перехода между спиновыми состояниями железа в миоглобине: анализ рентгеновского поглощения / А.В. Солдатов [и др.] // Биофизика. – 2001. – Т.46, №4. – С.595-600.
13. Zwaans R. Ab initio calculations on first-row transition metal porphyrins. Part 2. Ground state spin multiplicities, calculated ionization potentials and electron affinities and their relation to catalytic activity / R. Zwaans, J.H. van Lenthe, D.H.W. den Boer // Journal of Molecular structure (Theochem). – 1996. – Vol.367. – P.15-24.
14. Equilibrium geometries and electronic structure of iron-porphyrin complexes: a density functional study / C. Rovira [et al.] // J. Phys. Chem. – 1997. Vol.101, №47. – P.8914-8925.
15. Fukui K. A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons / K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu // J. Chem. Phys. – 1952. – Vol.20, №4. – P.722-725.
16. Антина Е.В. Молекулярные комплексы порфиринов и металлопорфиринов / Е.В. Антина, Н.Ш. Лебедева, А.И. Вьюгин // Координационная химия. – 2001. – Т.27, №10. – С.784-789.

#### CHANGES OF HEME SPIN STATE IN PROCESS OF ELECTRON TRANSPORT

**P.O. Krasnov, T.A. Romanova, P.V. Avramov**

*Atomic and electronic structures of ironporphyrin (FeP) with charges -1, 0, 1 in different spin states have been investigated by DFT method. The values of spin multiplicity of corresponding ground states with given charges have been determined. Using molecular orbital approach a scheme of changing of electronic structure of ironporphyrin in the process of electron transport by cytochromes of electron-transfer chain has been proposed.*