

И. Б. ГОЛОВАНОВ, В. М. СОБОЛЕВ,
член-корреспондент АН СССР М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

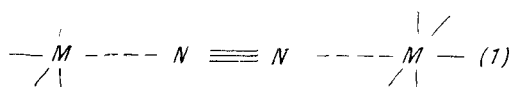
МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВНОГО ЦЕНТРА НИТРОГЕНАЗЫ

Проблема фиксации молекулярного азота состоит в нахождении условий, при которых устойчивая («инертная») молекула N_2 становилась бы менее устойчивой. Показано, что такая возможность имеется: в присутствии соединений переходных металлов (М) молекула N_2 может восстанавливаться до гидразина или аммиака в мягких условиях (¹⁻⁴). Показано также существование ряда стабильных комплексов с участием N_2 (^{4, 5}).

Подобные исследования можно рассматривать как химическое моделирование активного центра фермента нитрогеназы (НГ), осуществляющего фиксацию азота. Структура НГ в настоящее время не определена, но имеется много частных работ, посвященных изучению механизма действия НГ (см. обзоры (⁶⁻⁹)). Для построения модели активирующего центра НГ (АЦНГ) наиболее важными, с нашей точки зрения, являются следующие факты: 1) в состав НГ входят 1-2 атома Мо, от 20 до 40 атомов Fe и около 30 атомов S (⁶⁻⁹); 2) субстратами НГ являются N_2 , C_2H_2 , N_3^- , N_2O , $MeNC$, $CH_2=CHCN$ и т. д. (^{5, 9}); 3) при восстановлении ацетилен на НГ

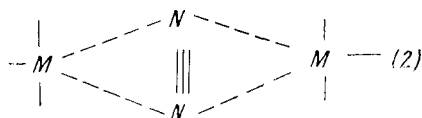
в D_2O получается цис-форма соединения
$$\begin{array}{c} H \quad H \\ \diagdown \quad / \\ C = C \\ / \quad \diagdown \\ D \quad D \end{array} \quad (5).$$

Весьма правдоподобное предположение, основанное на анализе ряда косвенных данных, состоит в том, что активация молекулы N_2 происходит при взаимодействии с М, входящими в АЦНГ (принято считать, что в АЦНГ входят два атома Мо или Мо и Fe (⁶⁻⁹)). Кроме того, для построения модели АЦНГ следует использовать результаты, полученные в опытах по химическому моделированию процесса фиксации N_2 . Например, установлено существование стабильных биядерных линейных комплексов (БЛК) с рядом М (^{4, 5, 10}), имеющих вид



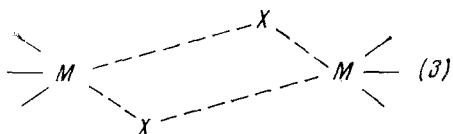
Наконец, показано, что N_2 восстанавливается до гидразина или аммиака при взаимодействии с металлоорганическими соединениями или галогенидами переходных металлов. Порядок реакции в расчете на М является вторым, поэтому предполагают, что образуется биядерный комплекс (^{6, 11}).

Все надежно охарактеризованные комплексы являются стабильными и не склонны к восстановлению, поэтому обычно считают, что в растворах, кроме БЛК, существуют и перпендикулярные комплексы следующего типа (^{6, 11}):

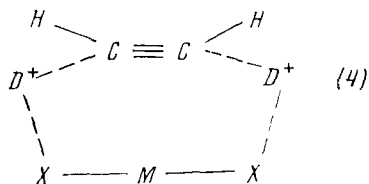


которые и подвергаются восстановлению.

По-видимому, исходя из того, что существование БЛК установлено экспериментально, в ряде работ предполагалось, что в АЦНГ образуются именно такие комплексы (⁶⁻⁸), но это плохо согласуется с экспериментальными данными. Например, трудно представить, что молекулы всех субстратов образуют БЛК, но весьма вероятно, что они могут образовать БПК. Однако и в этом случае нужно ввести дополнительное предположение, чтобы объяснить образование цис-продукта при восстановлении ацетилена. Мы считаем, что в одной из простейших моделей АЦНГ может существовать некоторая плоская (или почти плоская) структура, в которую входят атомы М и какие-либо электроотрицательные атомы Х (О, N, S, мы будем считать, что S), например



Весьма правдоподобно, что молекула субстрата будет располагаться над плоскостью МХМХ параллельно линии связи ХХ. При этом образование цис-продукта при восстановлении С₂Н₂ объясняется тем, что D⁺, поступающие в АЦНГ, будут координироваться около атомов Х и N, «выталкивая» атомы Н, как показано на схеме



Структуры, подобные (3), найдены для катализаторов полимеризационных процессов, где они разрыхляют кратные связи СС (¹²), и для ферредоксина (^{13, 14}), который играет важную роль в процессе фиксации N₂ (^{7, 8}).

В настоящей работе кратко излагаются результаты расчетов комплексов N₂ с моделью АЦНГ типа (3), выполненных в рамках метода CNDO/2 (¹⁵). Мы полагаем, что в образовании связей от атомов М используются лишь d-а.о. Поскольку слетеровские экспоненты М определены нечетко, далее принято, что М — это «усредненный» М, имеющий характеристики атома Fe, а заряд ядра и число электронов — как у истинного М. Параметры атома Fe выбраны, как в работе (¹⁶).

Естественно предполагать, что равновесная длина связи NN может быть характеристикой состояния молекулы N₂ в комплексе, поэтому квантово-химическая задача об активации азота сводится к нахождению равновесной длины связи NN или характеризующих ее параметров (например, так называемая «резонансная энергия связи» (¹⁷) $E_{AB}^R = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$ или ее аналог

$$E_{AB}^r = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}.$$

Так как при выборе модели АЦНГ и в методе расчета сделано много приближений, мы ограничимся вычислением E_{NN}^r , полагая, что значение $R_{NN}^{\text{равн}}$ может быть получено из корреляционной зависимости между дли-

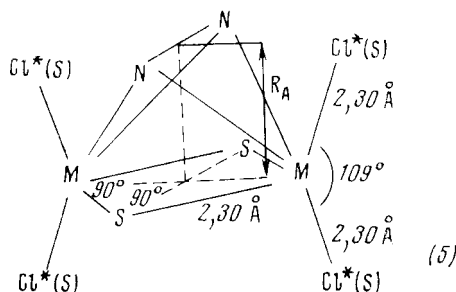
Таблица 1

Соотношение между длиной связи NN и E_{NN}^r для молекулы N₂

$R_A, \text{ \AA}$	$-E_{\text{полн}}, \text{ эв}$	E_{NN}^r
1,12	628,230	1,294
1,14	628,294	1,257
1,16	628,229	1,223
1,20	627,755	1,156
1,24	626,900	1,090
1,28	625,741	1,028
1,32	624,346	0,966

ной связи R_{NN} и E_{NN}^r (без варьирования длины связи NN). Соотношение между этими величинами приведено в табл. 1.

Нами рассчитаны комплексы N_2 с моделями АЦНГ типа (3). Последние выбирались отличными друг от друга (неплоские, имеющие лиганды при X и т. д.), но во всех рассмотренных случаях получены близкие результаты, и поэтому далее мы ограничимся рассмотрением данных для комплексов типа *



где $Cl^*(S)$ — квази-Cl, атом, имеющий заряд ядра и число электронов, как у Cl, но атомные характеристики, как у атома S (он имитирует группу SH или SR, см. (19)). R_{NN} принято равным 1,14 Å.

Наибольший интерес представляют комплексы с Fe и Mo. Мы считаем, что s - и p -а.о. не принимают участие в образовании связей, поэтому предполагаем, что электронные конфигурации Fe и Mo есть d^6 соответственно. Различия между комплексами этих M обусловлены различием числа электронов в системе.

Нами рассчитывались различные комплексы типа (5): параллельный (\parallel), когда связь NN располагается параллельно линии связи MM, и перпендикулярный (\perp). Во всех случаях (\perp)-комплекс более устойчив, чем

Таблица 2

Некоторые характеристики (\perp)-комплексов типа (5)

M	$R_A, \text{Å}$	$-E_{\text{полн.}}^r$ эВ	E_{NN}^r
Fe	1,3	3787,122	1,019
	1,4	3787,456	1,046
	1,5	3786,892	1,073
Mo	1,3	3364,396	1,100
	1,4	3364,433	1,119
	1,5	3363,675	1,136

Таблица 3

Некоторые характеристики комплексов $[5]^{2+}$ и $[5]^{2-}$

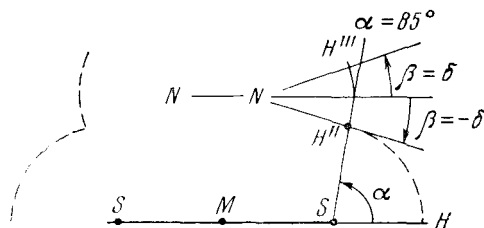
Тип комплекса	M	α°	β°	$-E_{\text{полн.}}^r$ эВ	E_{NN}^r
$2H^+(R_A = 1,4\text{Å})$	Fe	85	$-\delta$	3802,97	1,025
		—	δ	3803,645	1,019
	Mo	85	$-\delta$	3383,73	1,062
		—	δ	3379,05	1,009
$2e^-(R_A = 1,4\text{Å})$	Fe	—	—	3789,18	1,044
	Mo	—	—	3370,70	1,035

(\parallel), и при его образовании происходит существенное разупрочнение связи NN. Заряды атомов N и M — положительные, а S — отрицательные, и большая стабильность (\perp)-комплекса становится очевидной. Некоторые результаты расчета (\perp)-комплексов приводятся в табл. 2., из которой следует, что: 1) при образовании комплексов происходит существенное уменьшение прочности связи NN и 2) в комплексах с Mo разрыхление связи NN меньше, чем в комплексах с Fe.

Анализ вида м.о. показывает, что в комплексах с Mo нижняя свободная м.о. является разрыхляющей по связи NN, а в комплексах с Fe она заселена.

* При подготовке рукописи к печати появился обзор А. Е. Шилова (18), где сообщается, что обнаружены экспериментально комплексы N_2 , подобные обсуждаемым.

Итак, при взаимодействии N_2 с АЦНГ происходит разупрочнение связи NN. Как обычно предполагается, далее осуществляется перенос протонов H^+ и электронов e^- из восстановленного центра НГ в АЦНГ. Чтобы изучить их влияние, мы рассчитали ряд комплексов типа (5) с двумя H^+ , H и e^- . Для примера в табл. 3 приводятся некоторые характеристики комплексов с $2e^-$ и $2H^+$, причем в последних принимается, что атомы H^+ располагаются в плоскости SSNN ($R_{SH}=1,35 \text{ \AA}$) и перемещаются по траектории $H''H''H'''$:



Положение атомов H^+ задается углом α или β .

Из табл. 3 следует: 1) перенос $2H^+$ в АЦНГ приводит к дальнейшему уменьшению прочности связи NN в комплексах с Fe и Mo; 2) перенос $2e^-$ уменьшает прочность связи NN лишь в комплексах с Mo (заполняется м.о., в которую входят разрыхляющие комбинации а.о. атомов N). Расчеты показывают, что при движении H^+ по траектории $H''H''H'''$ обнаруживаются два минимума энергии, соответствующие состояниям, для которых $\alpha \sim 30^\circ$ и $\beta \sim \delta$. Одновременный перенос $2H^+$ и $2e^-$ приводит практически к тем же эффектам, что и перенос $2H^+$. В этих комплексах длина связи NN, оцениваемая по E_{NN^*} , становится близкой к $1,28 \text{ \AA}$, что соответствует длине полуторной связи NN (рассчитанные значения равновесных длин связей $N \equiv N$ и $N=N$ равны $1,14 \text{ \AA}$ и $1,22 \text{ \AA}$ (¹⁹)).

Таким образом, предполагаемая модель правдоподобно описывает стадию активации N_2 .

Институт биологической физики
Академии наук СССР
Пуццино-на-Оке

Поступило
4 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Е. Вольпин, В. Б. Шур, М. А. Илатовская, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1728. ² E. E. van Tamelen, G. Voche et al., J. Am. Chem. Soc., v. 89, 5707 (1967). ³ Ю. Г. Бородько, Е. Ф. Квашина и др., Кинетика и катализ, т. 14, 255 (1973). ⁴ Ю. Г. Бородько, А. Е. Шилов, Усп. хим., т. 38, 761 (1969). ⁵ J. Chatt, F. R. S. Leigh, G. J. Leigh, Chem. Soc. Rev., v. 1, 121 (1972). ⁶ А. Е. Шилов, Г. П. Лихтенштейн, Изв. АН СССР, сер. биол., № 4, 518 (1971). ⁷ Г. П. Лихтенштейн, В кн. Механизмы биологической фиксации N_2 (тез. докл.), Черноголовка, 1973, стр. 12. ⁸ Г. Я. Жизневская, Медь, молибден и железо в азотном обмене, «Наука», 1972. ⁹ В. П. Любимов, Биохимия фиксации молекулярного азота, «Наука», 1969. ¹⁰ M. Mercer, R. H. Crabtree, R. L. Richards, Chem. Commun., № 21, 808 (1973). ¹¹ М. Е. Вольпин, В. Б. Шур, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, т. 12, 31 (1967). ¹² Дж. Кендалл, К. Тейлор, Д. Томпсон, Реакции координационных соединений переходных металлов, М., 1970. ¹³ E. T. Adman, L. C. Sieker, J. H. Jensen, J. Biol. Chem., v. 248, 3987 (1973). ¹⁴ L. C. Sieker, E. T. Adman, J. H. Jensen, Nature, v. 235, 40 (1972). ¹⁵ J. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys., v. 44, 3289 (1966). ¹⁶ И. Б. Голованов, В. М. Соболев, М. В. Волькенштейн, ДАН, т. 218, № 2 (1974). ¹⁷ H. Fisher, H. Kollmar, Theoret. chim. acta, v. 16, 163 (1970). ¹⁸ А. Е. Шилов, Усп. хим., т. 43, 863 (1974). ¹⁹ И. Б. Голованов, В. М. Соболев, Теоретич. и эксп. хим., т. 10, 327 (1974).