

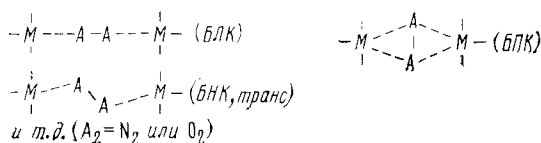
УДК 541.572.5+577.15

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

СТРУКТУРА БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С УЧАСТИЕМ N_2 И O_2

Изучение комплексов с участием N_2 и O_2 представляет несомненный биологический интерес. Сведения об их электронной структуре могут оказаться полезными при обсуждении модели активирующего центра нитрогеназы, моделей переносчиков O_2 (в частности, гема) и т. д. Наибольший интерес представляют биядерные комплексы с участием переходных металлов (М), для которых обычно предполагаются различные структуры:



Наша задача состоит в том, чтобы дать объяснение разнообразию возможных структур, рассматривая простейшие модели комплексов. При этом мы будем использовать теорию эффекта Яна — Теллера второго порядка в той форме, как она представлена в работах Бейдера ⁽¹⁾ и Пирсона ^(2, 3).

В теоретических исследованиях комплексов с участием O_2 , выполненных ранее, предполагалось, что от атома М в образовании связей с O_2 используется либо одна вакантная гибридная атомная орбиталь (а.о.) σ -типа ⁽⁴⁾, либо две — σ - и π -типа ⁽⁵⁾. Нами было показано ⁽⁶⁾, что практически все закономерности в строении комплексов с участием переходных М могут быть изучены на моделях с непереходными М и поэтому изучение реальных комплексов можно свести к изучению модельных, которые представляют собой четырехатомные молекулы. Структуры этих модельных комплексов будем обсуждать в рамках представлений Бейдера — Пирсона ⁽¹⁻³⁾. Поясним это на примере. Допустим, мы рассмотрели какую-то молекулу в некотором начальном состоянии (всегда оно будет соответствовать линейной конфигурации). Далее изменим расположение ядер в молекуле в соответствии с одним из нормальных колебаний; в случае малых смещений м.о. основного состояния возмущенной системы могут быть представлены в виде разложения по м. о. невозмущенной системы, и во втором порядке теории возмущений поправка для энергии в состоянии экстремума при некоторых упрощающих предположениях ^(1, 2) будет

$$\begin{aligned} \Delta E &= -2 \left\langle \psi_0 \left| \frac{\partial u}{\partial Q_i} \right| \psi_k \right\rangle^2 (E_k - E_0)^{-1} Q_i^2 = \\ &= -2 \left\langle \psi_0 \left| \frac{\partial u}{\partial Q_i} \right| \psi_k \right\rangle^2 \Delta E_{k0}^{-1} Q_i^2 = -k Q_i^2, \end{aligned}$$

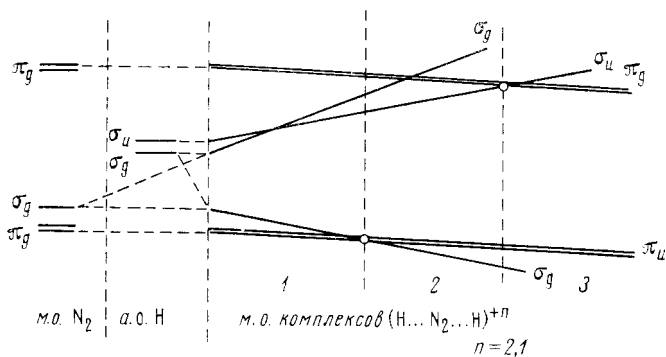
здесь ψ_0 — верхняя занятая м. о., ψ_k — нижняя свободная м.о., u — потенциальная энергия, Q_i — i -е нормальное колебание. Очевидно, что при большом k будет проявляться тенденция к изменению конфигурации. Значения k определяются интегралом $\left\langle \psi_0 \left| \frac{\partial u}{\partial Q_i} \right| \psi_k \right\rangle$ и ΔE_{k0} . При больших зна-

чениях ΔE_{k0} начальная конфигурация будет стабильной; обычно считают, что неустойчивости могут проявиться в системе, где $\Delta E_{k0} \sim 3-5$ эв. Поскольку в методе CNDO/2, который мы будем использовать, значения ΔE_{k0} получаются сильно завышенными, то в данной работе мы будем считать, что неустойчивости могут проявиться в системе, где $\Delta E_{k0} \sim 10-15$ эв. Тенденция к изменению конфигурации (независимо от того, реализуется она или нет) имеется лишь в том случае, если интеграл $\left\langle \psi_0 \left| \frac{\partial u}{\partial Q_i} \right| \psi_k \right\rangle$ отличен от нуля.

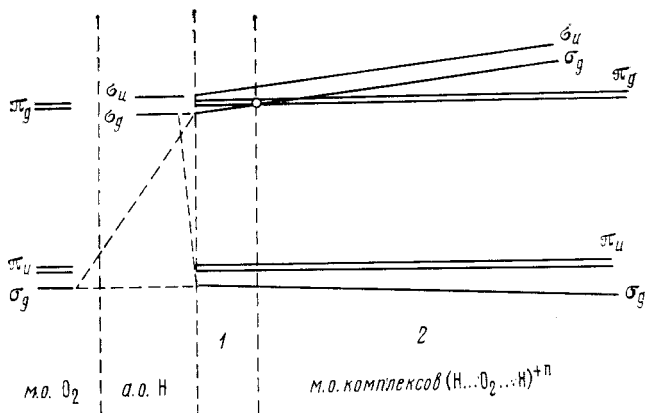
Последнее справедливо, если прямое произведение $\psi_0 \times \psi_k$ содержит представление $\partial u / \partial Q_i$; $\psi_0 \times \psi_k = \rho_{0k}$ называют переходной плотностью. Таким образом, знание ρ_{0k} позволяет судить о том нормальном колебании, которое переводит систему в более устойчивое состояние, если начальное ему не соответствует.

Иногда тенденция перехода в транс-форму может означать, что стабильной является перпендикулярная конфигурация. При больших ΔE_{k0} устойчивых конфигураций может быть несколько. Все другие неопределенности выводов относительно вида устойчивой конфигурации связаны с погрешностями используемого метода расчета. Например, порядок м.о. передается не совсем точно, поэтому в случае близко расположенных м.о. необходимо предполагать существование нескольких конфигураций.

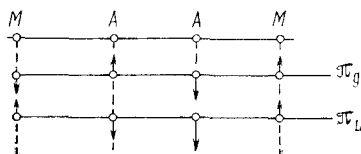
Рассмотрим конкретные примеры. В простейшем случае, когда атом М характеризуется одной а.о. σ -типа, направленной вдоль линии МААМ, легко построить схемы м.о. комплексов, считая, что энергии верхних занятых м.о. в N_2 и O_2 , а также энергии а.о. М равны соответствующим потенциалам ионизации (порядок м.о. в N_2 и O_2 считается известным). Возможные ситуации могут быть представлены на корреляционных диаграммах:



Сила взаимодействия («сила поля») возрастает слева направо



К искажению линейной структуры комплекса приводят возмущения, соответствующие нормальным колебаниям π_g и π_u (3):



Данные о типе переходной плотности и предполагаемых конфигурациях комплексов, полученных из диаграмм, представлены в табл. 1. Если число электронов в комплексах с N_2 и O_2 больше, чем 10 и 12 соответственно, то в случае использования м.о. типа π_g должно происходить увеличение длины связи А—А и уменьшение ее прочности. При минимальном числе электронов максимальное изменение характеристик связи NN достигается в комплексах «сильного поля» (область 3): изменение R_{NN} пропорционально числу электронов на м.о. π_g . В комплексах с O_2 практически во всех случаях, когда М предоставляет электроны для образования связей, должно происходить ослабление связи ОО.

Нами были рассчитаны комплексы N_2 и O_2 с H^+ , H , Li^+ , Be^+ , Be и B^+ . Некоторые данные о равновесных конфигурациях простейших комплексов

Таблица 1
Предполагаемые конфигурации комплексов

Комп-лекс	Число элект-ронов	Слабое поле				Сильное поле			
		ψ_0	ψ_k	$\epsilon_0 k$	конфиг.	ψ_0	ψ_k	$\epsilon_0 k$	конфиг.
N_2	10	σ_g	σ_g	σ_g	лин.	π_u	π_g	σ_u, Δ	лин.
		σ_g	σ_u	σ_u	лин.				
	11,12	σ_g	σ_u	σ_u	лин.	π_g	σ_u	π_u	цис
O_2	13,14	σ_g	π_g	π_g	транс	π_g	σ_g	π_u	транс
						π_g	σ_u	π_g	цис
						π_g	σ_g	π_u	транс
	12	σ_g	π_g	π_g	транс	π_g	σ_u	π_u	цис
		σ_u	π_g	π_u	цис	π_g	σ_g	π_g	транс
	13,14	σ_g	π_g	π_g	транс	π_g	σ_u	π_u	цис
						π_g	σ_g	π_u	транс

Таблица 2
Характеристики простейших комплексов

Комп-лекс	Характеристика	$(H...A_2...H)^{2+}$	$(H...A_2...H)^+$	$(H...A_2...H)$
N_2	Число электронов	10	11	12
	Возможные ρ_{0k}	$\Delta, \sigma; \pi_g$	$\Delta, \sigma; \pi_g$	$\pi_u; \Delta, \sigma; \pi_g$
	ΔE_{k0} , эв	24,7; 26,2	15,4; 15,6	14,0; 15,2
	Предсказываемая конфигурация	лин. транс	лин., транс	цис, лин., транс
	Устойчивая конфигурация, соответствующая минимуму энергии	лин.,	лин.	цис, транс $E_{\text{цис}} = -672,22$ $E_{\text{транс}} = -672,18$
O_2	R_{NN} (БЛК), А	1,14	1,17	1,22
	Число электронов	12	13	14
	Возможные ρ_{0k}	$\pi_u; \pi_g$	$\pi_u; \pi_g$	$\pi_u; \pi_g$
	ΔE_{k0} , эв	18,9; 22,0	16,7; 20,7	14,7; 19,6
	Предсказываемая конфигурация	цис, транс	цис, транс	цис, транс
	Устойчивая конфигурация, соответствующая минимуму энергии	цис, транс $E_{\text{цис}} = -1006,2$ $E_{\text{транс}} = -1006,6$	транс	транс
	R_{OO} (БЛК), А	1,13	1,17	1,21

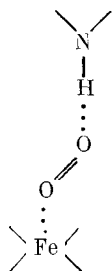
Характеристики реальных и модельных комплексов

Комплекс (эксперимент. данные)	Конфигурация	$R_{AA}, \text{Å}$	Источник	Модель (расчет в наст. раб.)	Конфигурация	$R_{AA}, \text{Å}$
N_2		1,10		N_2		1,14
$HN=NH$		1,24		$HN=NH$		1,22
$[(NH_3)_5RuN_2Ru(NH_3)_5]^{4+}$	лин.	1,12	(7)	$(H...N_2...H)^{2+}$	лин.	1,14
$[(PMe_2Ph)_4ClReN_2MoCl(OMe)]$	лин.	1,18	(8)	$(H...N_2...H)^+$	лин.	1,17
O_2		1,21		O_2		1,13
O_2^{2-}		1,44		O_2^{2-}		1,27
O_2 * трипл.		1,65		—		
$[(NH_3)_5CoN_2Co(NH_3)_5]^{4+}$	транс	1,65	(9)	$(H...O_2...H)$	транс	1,21
$[(NH_3)_5CoN_2Co(NH_3)_5]^{5+}$	транс	1,31	(9)	$(H...O_2...H)^+$	транс	1,17
$Fe(II)...O_2...HN<(H)$	транс	1,21	(10)	$(H...O_2...H)^{2+}$	транс	1,13

представлены в табл. 2. Тип структуры и характеристика связей А—А предсказывается с удовлетворительной точностью. Порядок м.о. в рассмотренных комплексах N_2 (или O_2) практически одинаков и поэтому электронная структура комплексов определяется числом электронов в системе.

Теперь нужно убедиться в том, что данные, полученные при рассмотрении простых моделей, согласуются с экспериментальными или с существующими предположениями. Для этого необходимо представить возможность перехода от реального комплекса к модели. Например, кластер $Co^{2+}(NH_3)_5$ может быть смоделирован атомом Н, так как в нем на девяти а.о. (d , s и p) атома Со размещаются 17 электронов (8 а.о. заняты полностью и одна а.о. с одним электроном). Аналогичным образом можно показать, что кластер $Ru^{2+}(NH_3)_5$ эквивалентен H^+ ; предположение о том, что $Fe(II)$ в Нб представляет для взаимодействия вакантную а.о. σ -типа (4), делает его эквивалентным H^+ и т. д.

Из данных табл. 3 следует, что конфигурации комплексов и относительные изменения длин связей NN и OO передаются правильно. В оксигенированном Нб комплекс O_2 с $Fe(II)$ и группой HN дистального гистидина, как предполагается в работе (10), имеет строение



что соответствует транс-форме комплекса. Экспериментально установлено, что характеристики связи OO в оксигенированном Нб мало отличаются от таковых для свободной молекулы O_2 . Простейшая модель этого комплекса — $H^+...O_2...H^+$, в котором появляются отмеченные закономерности.

Институт биологической физики
Академии наук СССР
Пушино-на-Оке

Поступило
7 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. F. W. Bader, Canad. J. Chem., v. 40, 1164 (1962). ² R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., v. 91, 4947 (1969). ³ R. G. Pearson, J. Chem. Phys., v. 52, 2167 (1970). ⁴ L. Pauling, Nature, v. 203, 182 (1964). ⁵ J. S. Griffith, Proc. Roy. Soc. A, v. 235, 23 (1956). ⁶ И. Б. Голованов, В. М. Соболев, Теоретич. и эксп. хим., т. 10, 327 (1974). ⁷ J. M. Trietel, M. T. Flood et al., J. Am. Chem. Soc., v. 91, 6512 (1969). ⁸ M. Mercer, J. Chem. Soc., Dalton, 1974, 1637. ⁹ М. А. Порай-Кошиц, А. С. Аникушкина и др., Успехи кристаллохимии комплексных соединений. Кристаллохимия, 1967. Итоги науки, М., 1969. ¹⁰ E. Antonini, M. Brunori, Hemoglobin and Myoglobin in their Reactions with Ligands, Amsterdam — London, 1971.