

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНОГО ПЕРЕХОДА КЛАСТЕРА $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SCH}_3)_4]^{2-}$

Лыхин А.О.

научный руководитель к.ф.-м. н. Кузубов А.А.

Сибирский федеральный университет

Комплексы переходных металлов могут существовать в различных спиновых состояниях, что играет важную роль в неорганической химии, а ввиду распространенности переходных металлов в биологических системах, и в бионеорганической химии [1]. Изменение спинового состояния может быть использовано как для повышения реакционной способности соединения [2], так и для изменения механизма реакции с его участием [3]. Вместе с тем, подобные химические реакции, протекающие с изменением спинового состояния, являются формально запрещенными [4]. Однако в случае комплексов переходных металлов, запрет на квантовые переходы снимается за счет спин-орбитального взаимодействия, приводящего к смешению волновых функций различных спиновых состояний. Протекание спин-запрещенной реакции с одной стороны связано с достижением критической энергии в точке пересечения адиабатических поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) двух различных состояний, с другой стороны с вероятностью неадиабатического перехода между ними. В этой связи ключевым этапом на пути определения констант скорости химических реакций квантово-химическими методами является построение пересечения конических ППЭ.

Целью данной работы явилось определение точки пересечения ППЭ синглетного и триплетного состояний окисленной формы кластера $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SCH}_3)_4]^{2-}$, являющегося аналогом активного центра белка ферредоксина, а также установление его электронной структуры.

Ферредоксин относится к одному из наиболее распространенных и универсальных переносчиков электронов в биологических системах. Механизм электронного переноса представляется чрезвычайно важным ввиду понимания фундаментальных вопросов разработки новых синтетических катализаторов [5]. Активный центр ферредоксина представлен ромбическим кластером $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$, который посредством терминальных атомов серы связан с цистеиновыми фрагментами, формирующими тетраэдрическое окружение вокруг каждого атома железа. В модели активного центра белка цистеиновые остатки были заменены на тиометильные группы.

На основании квантово-химических расчетов приведенной модели, в рамках теории функционала плотности, были рассмотрены пять наиболее энергетически выгодных структур окисленной формы кластера $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SCH}_3)_4]^{2-}$ отличающихся величинами двугранных углов $\text{Fe}-\text{Fe}-\text{S}_i-\text{C}$, где S_i – терминальные атомы серы. Моделирование конформеров проводилось в квантово-химическом пакете GAMESS [6] с использованием обменно-корреляционного функционала PBE [7] в базисном наборе def2-TZVP [8]. Оптимизация конформеров выполнялась без наложения ограничений по симметрии до достижения стандартного критерия сходимости. Подробно были рассмотрены конформеры в синглетном и в триплетном спиновом состоянии. Отличия между конформерами связаны с различным положением тиометильных групп. Фрагмент кластера $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$ имеет плоское строение. Выход атома серы из плоскости трёх атомов не превышает 4° (рисунок 1).

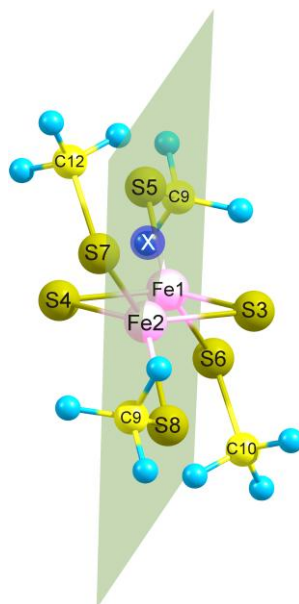


Рисунок 1 - Структура кластера $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SCH}_3)_4]^{2-}$

Наиболее выгодными конформерами в синглетном спиновом состоянии являются конформеры D1 и E1, различия между которыми заключаются в зеркальном отражении тиометильных групп при атоме Fe1 относительно плоскости σ . В случае триплетного состояния самой низкой энергией обладает конформер C3. При оптимизации синглетного состояния структуры C3 был получен конформер X1 близкий по энергии к D1 и E1 и вместе с тем имеющий геометрию наиболее близкую к исходной структуре C3 (рисунок 3).

Распределение спиновой плотности на атомах железа для конформеров в синглетном состоянии свидетельствует об антиферромагнитном упорядочении спинов, при котором неспаренные электроны с одинаковым спином локализованы на разных атомах железа. Рассчитанные спиновые плотности для Fe1 и Fe2 в синглетном состоянии равны по абсолютным значениям и противоположны по знаку (рисунок 2).

Величина квадрата вектора спинового момента для оптимизированных конформеров в синглетном состоянии свидетельствует о наличии двух возможных решений волновой функции системы связанных с различной спиновой заселенностью атомов железа. Высокие значения $S^2=4.0$ наблюдаются для наиболее энергетически выгодных конформеров, находящихся в синглетном состоянии (X1, D1, E1). На рисунке 2 приведена диаграмма спиновой заселенности атомов железа, согласно которой структурам с S^2 равным 4.0 и 2.2 соответствуют состояния «а» и «б». В синглетном состоянии типа «а» наблюдается делокализация одного α электрона по Fe1 и связанным с ним терминальным атомам серы. В свою очередь один β электрон распределен по Fe2 и оставшимся терминальным атомам серы. В синглетном состоянии типа «б» делокализация неспаренных электронов отсутствует. При увеличении мультиплетности системы делокализация неспаренных электронов связана в равной степени, как с терминальными, так и с мостиковыми атомами серы. Для состояний с $M=9$ и $M=11$ из-за вкладов делокализованных электронов обоих центров Fe1 и Fe2 спиновая заселенность мостиковых атомов становится выше терминальных.

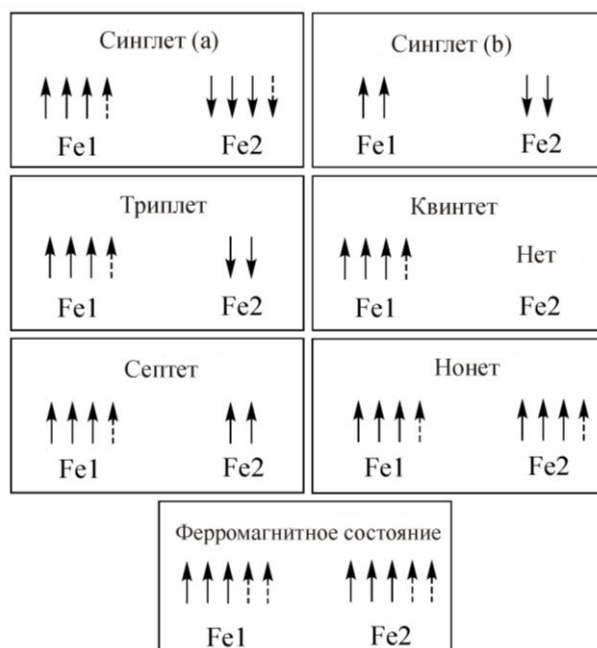


Рисунок 2 - Спиновая заселенность атомов железа кластера $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SCH}_3)_4]^{2-}$. Пунктирными стрелками обозначены неспаренные делокализованные электроны

Различия в строении 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 (рисунок 3). Таким образом, триплет-синглетный переход с изменением геометрии, осуществляется смещением внешних атомов серы, связанных с одним центром. Путь перехода между конформерами C3 и X1 был разделен на 10 промежуточных геометрий. Плавное изменение положений атомов, при переходе от одной структуры к другой, достигалось путём интерполяции геометрических параметров системы во внутренних координатах [9].

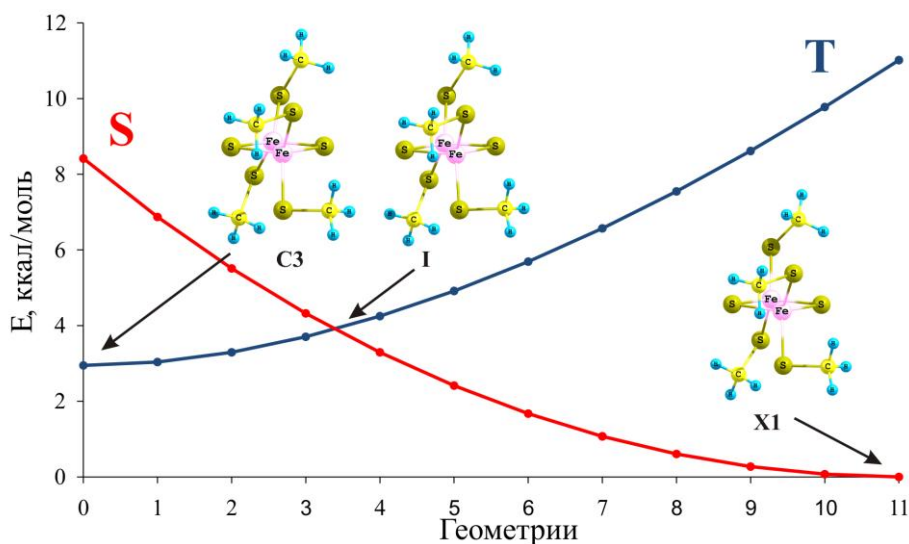


Рисунок 3 - Триплет-синглетный переход

Геометрия, соответствующая пересечению кривых, использовалась в качестве исходной при поиске минимума энергии на пересечении синглетной и триплетной поверхностях потенциальной энергии. Поиск минимума проводился при помощи процедуры МЕХ пакета GAMESS. Разница между энергией конформера C3 в триплетном спиновом состоянии и переходным состоянием составила 0,95 ккал/моль. Положение точки

пересечения диабатических ППЭ согласуется с принципом Хэммонда и свидетельствует о малой реорганизации кластера необходимой для достижения переходного состояния.

Для уточнения электронной конфигурации кластера в синглетном и триплетном спиновых состояниях были проведены расчеты методом многоконфигурационного самосогласованного поля с полным активным пространством включающим 10 орбиталей и 10 d-электронов атомов железа (рисунок 4).

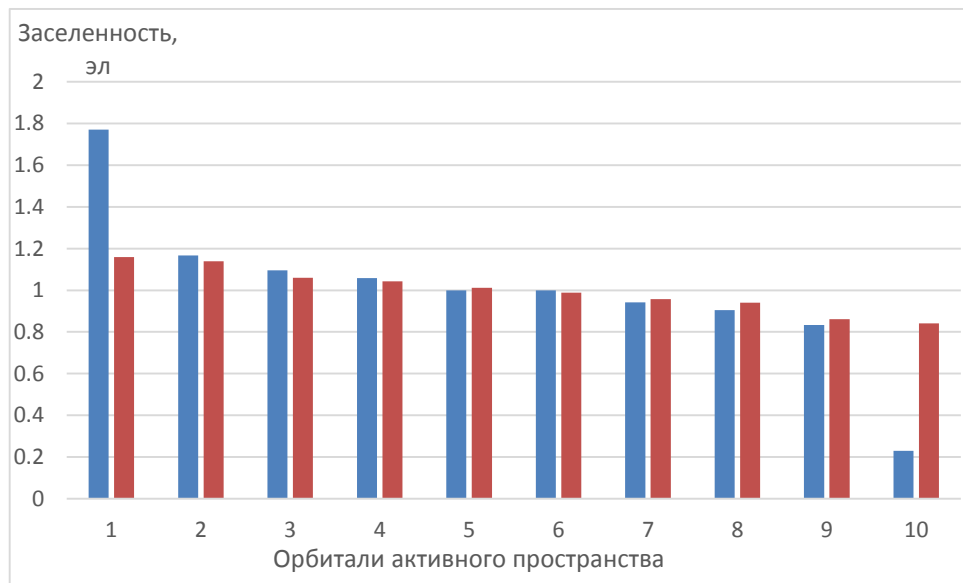


Рисунок 4 – Заселенность орбиталей активного пространства; синим – триплетное состояние, красным – синглетное состояние

В соответствии с заселенностью орбиталей активного пространства определено, что в синглетном состоянии кластер является антиферромагнетиком, а в триплетном ферромагнетиком. Нижняя по энергии орбиталь активного пространства триплета дважды занята, верхняя орбиталь вакантна, в то время как остальные орбитали содержат неспаренные электроны. Электронная структура кластера при движении вдоль координаты реакции в синглетном и триплетном состояниях меняется незначительно.

Таким образом, воздействуя на геометрические параметры модельного кластера активного центра ферредоксина $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SCH}_3)_4]^{2-}$, в частности положения лигандов, можно инициировать квантовые переходы с изменением мультиплетности системы.

Список литературы:

1. D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz // Acc. Chem. Res. – 2000. – Vol. 33. – P. 139–145.
2. G. Xue, R. D. Hont, E. Münck, L. Que // Nature Chem. – 2010. – Vol. 2. – P. 400–405.
3. G. Cui, Z. Sun, W. Fang // J. Phys. Chem. A. – 2011. – Vol. 115, № 36. – P. 10146–10153.
4. J. N. Harvey // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2007. – Vol. 9. – P. 331–343.
5. S. Niu, T. Ichiye // Molecular Simulation. – 2011. – Vol. 37, № 7. – P. 572–590.
6. M.W. Schmidt, et al. // Journal of Computational Chemistry. - 1993. - Vol. 14. - P. 1347-1363.
7. J. P. Perdew, J. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Letters. - 1996. - Vol. 77. - P. 3865-3868.
8. F. Weigend, R. Ahlrichs // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2005. - Vol. 7. - P. 3297-3305.
9. B. M. Bode, M. S. Gordon // J. Mol. Graphics Mod. - 1998. - Vol. 16. - P. 133-138.