

Исследование устойчивости и эффектов спин-делокализации в модельном комплексе ${}^6(\text{O}_2\text{-Co-порфирин-Гистидин})$

Давыдов Константин Сергеевич

студент

Оренбургский государственный университет, химико-биологический факультет,

Оренбург, Россия

E-mail: davydovks@mail.ru

Механизмы ферментативного окисления кислородом в биохимических системах до конца не изучены. В настоящее время интенсивно исследуется вопрос о возможности активации молекулы кислорода вследствие изменений спиновой плотности на атомах при различном расположении белковой части фермента и кислорода относительно порфиринового кольца в модифицированных глобинах [1]. Представляет интерес выяснить, позволяет ли рассчитанное изменение спиновой плотности на атомах кислорода предсказывать изменение барьера активации связей O-O и Me-O при связывании кислорода с металлопорфирином в кобгоLOBине.

В настоящей работе методом функционала плотности (DFT/B3LYP/6-311) исследовалась модельная система активного ферментативного центра кобгоLOBина. С одной стороны от плоскости порфиринового кольца располагалась молекула гистидина, а с другой стороны – сближали молекулу кислорода с кобальтом. Оптимизация геометрии комплекса ${}^6(\text{O}_2\text{-Co-порфирин-Гистидин})$ методом РМЗ приводит к параллельному расположению молекулы кислорода относительно порфиринового кольца, что совпадает с классическими представлениями Полинга и Гриффита, согласно которым образование связи Fe-O₂ в HbO₂ обеспечивается π -электронами, но перенос зарядовой плотности отсутствует. Высказывалось предположение, что все 3d электроны на железе, кроме одного, спарены и диамагнетизм комплекса (Hb⁺ O₂⁻) объясняется противоположно направленными спинами, расположенными на соседних атомах, однако асимметрия связи O₂ или радикала O₂⁻ по ИК-спектрам не обнаружена. Данные спектроскопии ЭПР для обратимого связывания кислорода в кобгоLOBине подтверждают перенос электрона от металла к кислороду [2]. Полученное в расчетах расстояние R(Co-O) = 2,0 Å, угол $\angle\text{Co-O-O} = 67,12^\circ$. За координату реакции было принято расстояние R(Co-O₍₂₎). Для каждой фиксированной точки R(Co-O₍₁₎) расстояние R(Co-O₍₂₎) менялось в интервале [1,0 ÷ 4,0 Å]. Это позволяло моделировать разрыв связи O-O. При уменьшении расстояния R(Co-O₂) от 4 до 1,8 Å энергия диссоциации связи O-O уменьшается практически в два раза. Расчет методом неограниченного Хартри-Фока показал, что на атомах углерода, непосредственно связанных с атомами азота, и атомах водорода порфиринового кольца формируются незначительные отрицательные спиновые плотности. Степень окисления металла при связывании кислорода с металлопорфирином не меняется. Барьер активации связи O-O принимает минимальное значение E_a = 1,06 ккал/моль в точке равновесного связывания кобальта с кислородом R_e(Co-O₂) = 1,8 Å. Спиновые плотности на атомах кислорода в данной фиксированной точке отличаются от единицы и составляют $\rho(\text{O}_1) = 0,47$ и $\rho(\text{O}_2) = 0,64$. При фиксированном значении R(O-O) = 1,200 Å энергия активации связи Co-O₂ составляет E_a = 3,19 ккал/моль. Точка максимума барьера активации расположена в окрестности R(Co-O₂) = 2,8 Å. Отсутствие гистидина вызывает необратимое связывание молекулы кислорода с металлопорфирином. Точка минимума кривой сечения ППЭ при разрыве связи Co-O₂ расположена при R(Co-O₂) = 2,0 Å.

Литература

1. Кобзев Г.И. Спиновые эффекты в межмолекулярных кислородных комплексах: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Г.И. Кобзев. – Уфа.: БГУ, 2006. – 45 с.
2. Неорганическая биохимия. Т. 2 : пер. с англ. / под ред. Г. Эйхорна. – М.: Мир, 1978. – 712 с.