

질소고정효소의 철몰리브덴클러스터(Fe_7MoS_9)에서 질소환원과정에 대한 제1원리적연구

김남혁, 량명성

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학기술부문에서 첨단돌파전을 힘있게 벌려야 하겠습니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 39페이지)

질소고정효소(니트로게나제)의 질소환원에 대한 촉매적작용을 미시적으로 밝히고 그 기능을 모방한 효율적인 나노구조촉매를 개발하는것은 암모니아생산에서 에너지를 훨씬 줄일수 있는것으로 하여 최근에 크게 주목되고있다.[1] 질소고정효소들가운데서 몰리브덴이 들어있는 효소가 비교적 많이 연구되었으며 그것의 기하학적구조 및 전자상태 등에 대한 실험적연구는 현재 계속되고있다.[2, 3] 지금까지 니트로게나제를 모방한 과도금속착화합물균일 촉매의 작용이 밀도범함수이론에 기초하여 제1원리적으로 연구되었지만[4] 니트로게나제의 철몰리브덴클러스터에서 질소의 환원과정을 제1원리적으로 연구한것은 거의 없다.

본문에서는 철몰리브덴클러스터(간단히 FeMo 클러스터라고 한다.)에서 질소분자의 환원과정에 대한 미시적물리태를 제기하고 밀도범함수이론에 기초하여 확증하였다.

다음과 같은 4단계의 과정을 통하여 FeMo 클러스터가 질소환원작용을 한다고 가정하였다.

1단계 FeMo 클러스터에 질소분자가 결합되어 $\text{N}_2\text{-FeMo}$ 클러스터중간체를 형성한다.

2단계 형성된 $\text{N}_2\text{-FeMo}$ 클러스터중간체가 산화제의 작용을 하면서 전자를 받아들인다.

니트로게나제안에는 철의 클러스터가 모두 3개(Fe_4S_4 -클러스터, P-클러스터인 Fe_8S_7 , FeMo -클러스터인 Fe_7MoS_9) 있는데 앞의 2개 클러스터는 전자전달통로로 알려져있다. 결국 질소의 FeMo 클러스터중간체는 전자를 흡수하는 전자친화력이 강해지면서 전자를 받아들여게 된다.

3단계 중간체에서 전자접수후 전하분포의 재분배가 실현되며 이때 질소분자쪽으로 전자의 이동이 일어나고 질소원자사이 결합이 약해지게 된다.

4단계 개별적인 질소원자들이 수소이온(양성자)들과 결합되면서 FeMo 클러스터에서 리탈하게 된다.

먼저 니트로게나제의 질소해리중심인 FeMo 클러스터의 안정성을 평가하였다.

안정성은 DMol3을 리용한 구조최적화계산을 통하여 확증하였다. 구조완화에 앞서 전하를 Fe^{3+} , Fe_6^{2+} , Mo^{4+} , S_9^{2-} , C^{4-} 으로 설정하였으며 스핀은 각각 +5, +6, +2, 0, 0으로 설정하고 계산하였다. 구조최적화계산결과 구조가 효소안에서의 초기구조와 별로 차이가 없는 구조으로 최적화되어간다는것을 알수 있다.

1단계과정을 제1원리적으로 검증하기 위하여 선행연구[2]에서 실험적으로 밝혀진 CO의 결합방식(μ_2 방식)으로 질소분자를 배치하고(그림 1) 밀도범함수이론의 일반화된 그라디언트근사(GGA-PBE)에 기초하여 계산하였다.

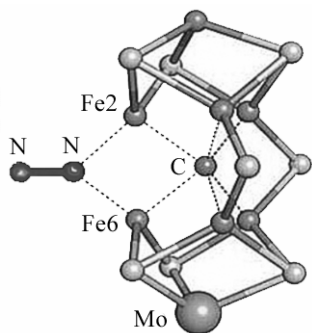


그림 1. Fe_7MoS_9 에서 질소 분자의 결합위치

이때 질소원자들은 질소분자의 축방향에서만 움직일 수 있게 하였으며 FeMo클러스터의 양끝에 있는 원자들은 고정시켰다.

계산결과 질소분자가 결합될 수 있는 안정한 위치가 존재하였으며 질소분자의 결합길이가 변하지 않을 때 결합에너지 (123.3kJ/mol)가 제일 작다.

이로부터 질소분자는 보통조건에서도 FeMo클러스터에 쉽게 결합된다는 것을 알 수 있다.

2단계를 검증하기 위하여 N_2 -FeMo클러스터 중간체에 전자를 떼거나 붙이는 방법으로 계의 전에너지변화를 평가하였다.

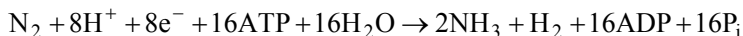
N_2 -FeMo클러스터 중간체의 대전된 전하량에 따르는 전에너지변화(중성클러스터와의 전에너지차)는 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 N_2 -FeMo클러스터 중간체는 전자를 2개까지 받을 수 있다. 그 이상의 전자를 받든가(3개 이상) 혹은 전자를 떼내는 경우 계는 초기 상태보다 불안정하게 된다. 이로부터 N_2 -FeMo클러스터 중간체가 산화제적인 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 클러스터 중간체는 2개의 전자를 받을 때보다 1개 전자를 받을 때 더 안정하게 된다.

표. N_2 -FeMo클러스터 중간체의 대전된 전하량에 따르는 전에너지변화

No.	대전된 전하량/e	전에너지 변화/eV
1	-3	2.324
2	-2	-2.030
3	-1	-2.784
4	0	0.000
5	+1	6.446
6	+2	16.565
7	+3	30.189

니트로게나제의 질소환원은 다음의 반응방정식에 의해 진행된다.[3]



여기서 ATP는 아데노신삼인산염(아데노신이린산염 ADP로 산화되는 과정에 반응에 필요한 에너지를 공급한다.), P_i 는 ATP의 산화과정에 나오는 무기린산염이다.

FeMo클러스터에 질소가 결합될 때 전자를 접수할 수 있는 능력은 강해지기 때문에 P-클러스터로부터 전자를 받아들인다고 볼 수 있다.

다음으로 3단계에 해당하는 질소해리과정을 확정해보자. N_2 -FeMo클러스터 중간체가 전

자를 1~2개 접수하는 경우 접수한 전자가 질소분자쪽으로 이동하면서 질소원자사이 결합력이 고립분자의 경우보다 약해진다. 중간체의 대전된 전하량이 -1, -2, 0, +1인 경우 질소원자사이의 결합길이를 증가시킬 때의 에너지변화를 계산하였다.(그림 2) 이때 N_2 -FeMo클러스터 중간체가 대전되었을 때 질소원자사이 결합길이에 따르는 계의 에너지변화를 대전되지 않은 클러스터가 변형되지 않을 때의 에너지에 대한 상대적변화로 보았다.

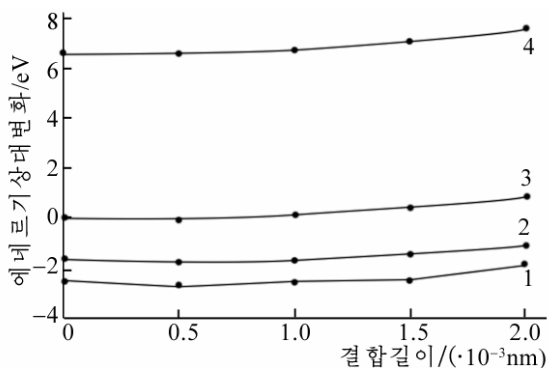


그림 2. 질소원자사이 결합길이에 따르는 에너지의 상대변화

1-4는 대전된 전하량이 각각 -1, -2, 0, +1인 경우

그림 2에서 보는바와 같이 클러스터가

전자를 받는 경우 중간체의 에너지는 보다 낮아지며 질소원자사이 결합력이 더욱 약해진다.

따라서 질소분자와 FeMo 클러스터가 결합하면 전자친화력이 강해지며 일단 전자를 받아들이면 질소결합력이 약해진다는것을 알수 있다. 결합력이 약해진 질소원자들은 주위에 수소이온이 접근할 때 쉽게 결합되며 이때 전자들은 수소이온쪽으로 넘어가게 되고 질소와 클러스터와의 결합력은 약해지게 된다. 따라서 질소원자와 수소가 결합되어 암모니아를 형성하게 되면 클러스터에서 분리되게 된다.(제4단계)

맺 는 말

니트로게나제의 철몰리브덴클러스터(Fe_7MoS_9)에서 질소분자의 환원과정이 4단계로 진행된다는것을 제기하고 제1원리계산을 통하여 검증하였다. 질소분자가 클러스터에 결합하면 중간체는 전자친화력이 강해지며 이때 질소원자들사이 결합력은 약해진다.

참 고 문 헌

- [1] I. Dance; Dalton Trans., **39**, 2972, 2010.
- [2] T. Spatzal et al.; Science, **345**, 1620, 2014.
- [3] J. Kowalska et al.; Biochimica et Biophysica Acta, **1853**, 1406, 2015.
- [4] J. Sgrignani et al.; Molecules, **16**, 442, 2011.

주체106(2017)년 8월 5일 원고접수

First Principles Study on the Nitrogen Reduction on FeMo Cluster(Fe_7MoS_9) of Nitrogenase

Kim Nam Hyok, Ryang Myong Song

We supposed that the reduction process of nitrogen on the FeMo cluster of nitrogenase performs through four steps and verified this by the first principles calculation.

We found that when nitrogen combines with FeMo cluster, the electron affinity of the intermediate cluster increases and the bonding strength between nitrogen atoms becomes weak.

Key words: first principles, nitrogenase, nitrogen fixation