

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ЛИГАНДОВ НА СВЯЗЫВАНИЕ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА С ПОЛОВИННОЙ МОДЕЛЬЮ АКТИВНОГО ЦЕНТРА [NiFe]-ГИДРОГЕНАЗЫ

Еремина А.Д

Научный руководитель: канд. физ.-мат. наук Кузубов А.А.

*Сибирский федеральный университет*

Снижение запасов ископаемого топлива и непрерывный рост цен на него, наряду с обеспокоенностью, связанной с глобальным потеплением, являются основными причинами поиска альтернативных источников энергии, способных заменить, в первую очередь, бензин и дизельное топливо. Согласно оценкам международного сообщества, водород относится к числу наиболее перспективных энергоносителей, превосходящих по чистоте моторные топлива [1]. Однако на данный момент использование водородного топлива не считается материально оправданным. Необходимым является снижение затрат, связанных производством и транспортировкой водорода. Одним из наиболее перспективных направлений является фотолиз воды, в основе которого лежит получение водорода каталитическим разложением воды под действием солнечного света [2]. Часто в роле веществ ускоряющих химическую реакцию выступают дорогие и редкие металлы платиновой группы [3,4]. Но настоящее время ведутся разработки по созданию нового поколения перспективных катализаторов на основе недорогих и широко распространенных переходных металлов, таких как железо или никель. Одним из подходов к их созданию является использование биологических катализаторов, например металлоэнзим [NiFe]-гидрогеназа, способный окислять и восстанавливать молекулярный водород [5]. За последние 10 лет был синтезирован ряд структурных моделей активного центра [NiFe]-гидрогеназы. Тем не менее, оказалось, что эти модели неспособны катализировать окисление водорода. Чтобы понять причину отсутствия каталитической активности, необходимо определить механизм катализа и роль воздействия аминокислотного окружения на активный центр [NiFe]-гидрогеназы.

Механизм каталитического взаимодействия водорода с [NiFe]-гидрогеназой в настоящее время изучен достаточно плохо. Цианидные и карбонильные лиганды в биологических объектах встречаются редко, поэтому перспективным является исследование их влияния на свойства активных центров металлопротеинов, в частности, на энергию связывания с молекулярным водородом.

Целью настоящей работы являлось выявление при помощи квантово-химических расчетов наиболее энергетически выгодного для связывания с молекулярным водородом структурного аналога половинной модели [NiFe]-гидрогеназы.

В данной работе была рассмотрена как половинная модель активного центра [NiFe]-гидрогеназы, включающая атом Fe, окруженный двумя цианидными, двумя тиометильными и одной карбонильной группами так и ее различные модификации (рис.1). На начальном этапе проводилась оптимизация комплексов железа в синглетном и триплетном состоянии, расчеты PBE/def2-tzvpd показали, что энергетически более выгодным является синглетное состояние. Далее проводился поиск наиболее энергетически выгодного положения молекулы водорода относительно комплекса в синглетном состоянии. Оптимизация геометрических параметров комплекса со связанным водородом проводилась до достижения минимального значения энергии, что соответствует образованию устойчивой системы. Таким образом, был определен наиболее энергетически выгодный конформер (структура 1, рис. 1), который и был

использован для выбора функционалов плотности, наиболее корректно описывающего данную систему.

В рамках формализма теории функционала плотности в базисных наборах def2-tzvp и def2-tzvpd была оптимизирована геометрия комплекса двухвалентного железа в синглетном состоянии с помощью обменно-корреляционного функционала PBE и различных гибридных функционалов: PBE0, M06, B3LYP. Также была использована дисперсионная поправка для PBE и B3LYP функционалов. Расчеты выполнялись в квантово-химическом пакете GAMESS до достижения стандартных критериев сходимости. Расчет энергии связывания водорода с активным центром проводился по следующей формуле:

$$E_b = E_{\text{АЦ}} + E_{\text{H}_2} - E_{\text{АЦ+H}_2}, \quad (1)$$

где  $E_b$  – энергия связывания,  $E_{\text{АЦ+H}_2}$  – полная энергия активного центра со связанным водородом,  $E_{\text{АЦ}}$  – полная энергия активного центра,  $E_{\text{H}_2}$  – полная энергия молекулы водорода.

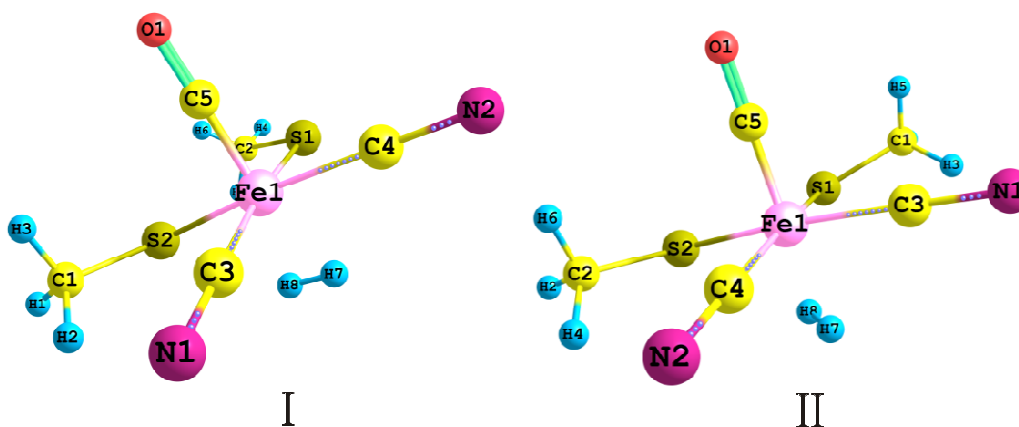


Рисунок 1. Структуры половинной модели [NiFe]-гидрогеназы оптимизированные PBE без наложения ограничений по симметрии (I) и с симметрией  $C_s$  (II)

Положительные значения энергии связывания свидетельствует об энергетической выгоды присоединения водорода. Отрицательные энергии характеризуют систему, как находящуюся в метастабильном состоянии.

Для выбора функционала, наиболее корректно описывающего данную систему, проводился расчет высокоточным методом связанных кластеров с учетом одинарных, двойных (CCSD) и тройных возбуждений (CCSD(T)). Наиболее согласованными с CCSD(T) оказались функционалы PBE и B3LYP. Для исследования влияния природы лигандов на связывание молекулярного водорода с половинной моделью активного центра [NiFe]-гидрогеназы были смоделированы структуры комплексов как двухвалентного железа в синглетном и триплетном состояниях так и трехвалентного железа в дублетном состоянии. В данных комплексах варьировалось соотношение между карбонильными и цианидными лигандами. В данных комплексах варьировалось соотношение между карбонильными и цианидными лигандами. Оптимизированные структуры комплексов с молекулярным водородом  $[\text{Fe}(\text{SCH}_3)_2(\text{CO})_3]^{0/1+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{SCH}_3)_2(\text{CN})_3]^{3-/2-}$ ,  $[\text{FeCN}(\text{SCH}_3)_2(\text{CO})_2]^{1-/0}$  представлены на рисунке 2. Комплексы двухвалентного и трехвалентного железа в разных спиновых состояниях имеют идентичные геометрии.

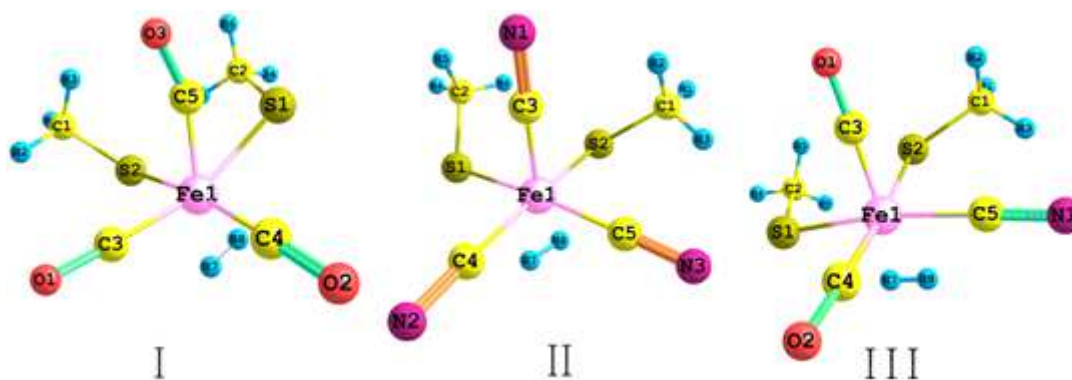


Рисунок 2. Структуры половинной модели [NiFe]-гидрогеназы оптимизированные с помощью функционала PBE: I -  $[Fe(SCH_3)_2(CO)_3]^{0/1+}$ , II -  $[Fe(SCH_3)_2(CN)_3]^{3-/2-}$ , III -  $[FeCN(SCH_3)_2(CO)_2]^{1-/0}$

Для всех структур атом железа находится в октаэдрическом поле лигандов. Оптимизация геометрий и расчет энергий связывания водорода проводились с использованием набора базисных функций def2-tzvpd, кроме того для получения наиболее точного значения энергии, были проведены расчеты энергии нулевых колебаний. Результаты расчетов представлены в таблице 1 и 2. Расчеты показали, что наибольшей энергией связывания характеризуются синглетный комплекс двухвалентного железа с тремя цианидными и дублетный комплекс трехвалентного железа с тремя карбонильными лигандами. Триpletные комплексы двухвалентного железа не связываются с молекулой водорода, за исключением комплекса с тремя цианидами лигандами, однако энергии связи молекулы с комплексом, рассчитанные V3LYP и PBE имеют самые низкие значения по сравнению с другими структурами. Подобное поведение комплекса обусловлено тем, что в высокоспиновом состоянии все d орбитали железа заполнены, что нивелирует эффект донирования электронной плотности с молекулы водорода.

Таблица 1. Энергии связывания водорода с активным центром гидрогеназы и длины связи в зависимости от лигандного окружения, рассчитанные функционалом PBE в базисном наборе def2-tzvpd

Состав комплекса	$Fe(SCH_3)_2(CO)_3$		$Fe(SCH_3)_2(CN)_3$		$FeCN(SCH_3)_2(CO)_2$		$Fe(CN)_2(SCH_3)_2CO$	
	Fe(II) M-1	Fe(III) M-2	Fe(II) M-1	Fe(III) M-2	Fe(II) M-1	Fe(III) M-2	Fe(II) M-1	Fe(III) M-2
$E_b(Fe-H2)$ , ккал/моль	-9,36	-0,22	0,40	-2,67	-7,95	-4,09	-6,10	-4,06
$r(Fe-H7)$ , Å	1,74	1,69	1,66	1,70	1,76	1,76	1,79	1,76
$r(Fe-H8)$ , Å	1,76	1,68	1,66	1,71	1,78	1,76	1,78	1,76
$r(H7-H8)$ , Å	0,81	0,83	0,84	0,82	0,81	0,80	0,80	0,80

В сравнении со свободной молекулой водорода длина связи H7-H8 в синглетном комплексе двухвалентного железа с тремя цианидными группами увеличилась от 0,74 до 0,84 Å, что свидетельствует об образовании комплекса Кубаса. В связи с этим для

модификации структурных аналогов активного центра [NiFe]-гидрогеназы перспективным является замещение одного карбонильного лиганда на цианидный

Таблица 2. Энергии связывания водорода с активным центром гидрогеназы и длины связи в зависимости от лигандного окружения, рассчитанные функционалом V3LYP в базисном наборе def2-tzvpd

Состав комплекса	Fe(SCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub>		Fe(SCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CN) <sub>3</sub>		FeCN(SCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub>		Fe(CN) <sub>2</sub> (SCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	
	Fe(II) M-1	Fe(III) M-2	Fe(II) M-1	Fe(III) M-2	Fe(II) M-1	Fe(III) M-2	Fe(II) M-1	Fe(III) M-2
E <sub>b</sub> (Fe-H <sub>2</sub> ), ккал/моль	-10,42	3,73	2,43	-2,65	-3,03	-1,99	-1,60	-1,21
r(Fe-H7), Å	1,79	1,73	1,72	1,70	1,79	1,81	1,83	1,81
r(Fe-H8), Å	1,75	1,72	1,72	1,71	1,80	1,81	1,81	1,81
r(H7-H8), Å	0,79	0,79	0,79	0,82	0,78	0,78	0,77	0,78

Таким образом, полученные данные могут быть использованы для изучения особенностей механизмов катализа водорода на моделях активных центров металлоэнзимов, содержащих атомы переходных элементов. Малое растяжение связи в молекуле водорода свидетельствует о преобладающем влиянии переноса электронной плотности с лиганда на металл. Несмотря на то, что оба лиганда и цианидный, и карбонильный относятся к лигандам сильного поля, комплексы с их комбинациями связываются с молекулой водорода слабее, нежели комплексы состава Fe(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub><sup>3-</sup> и [Fe(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>]<sup>1+</sup>, которые характеризуется наиболее выгодной энергией связывания.

#### Список литературы

1. A.J. Esswein, D.G. Nocera // *Chem. Rev.*, v. 107, p. 4022–4047, (2007).
2. T.M. Nenoff, M.R. Berman, K.C. Glasgow, M.C. Cesa, H. Taft // *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 51, p. 11819–11820, (2012).
3. K. Mori, S. Ogawa, M. Martis, H. Yamashita // *J. Phys. Chem. C*, v. 116, p. 18873–18877, (2012).
4. R.S. Khnayzer, L.B. Thompson, M. Zamkov, S. Ardo, G.J. Meyer, C.J. Murphy, F.N. Castellano // *J. Phys. Chem. C*, v. 116, p. 1429–1438, (2012).
5. D.L. Nelson, M.M. Cox. *Lehninger Principles of Biochemistry* – 5th ed. – New York: W.H. Freeman, 2008. – 1294 p.