

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СВЯЗЫВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА АКТИВНЫМ ЦЕНТРОМ [NiFe] ГИДРОГЕНАЗЫ

Калякин Д.С.

Научный руководитель - д-р хим. наук Денисов В.М.

Сибирский Федеральный университет

Постоянный рост цен на традиционные энергоносители, а так же вред, наносимый окружающей среде входе их использования, делает актуальным исследования, направленные на поиск новых, более эффективных и экологически чистых источников энергии. Одним из таких источников может являться молекулярный водород. Однако, на данный момент массовое использование данного энергоносителя является экономически не целесообразным из-за высокой стоимости производства молекулярного водорода.

Способом удешевления данного процесса может быть использование катализаторов, повторяющих процесс конверсии водорода на активном центре энзимов под общим названием [NiFe] гидрогеназы. Все энзимы, входящие в данную группу, имеют идентичное строение активного центра, но различные протеиновые цепи.

Теоретическое моделирование энзимов является нетривиальной задачей ввиду большого количества атомов, входящих в них. Тем не менее, теоретическое исследование процесса связывания водорода гидрогеназой является выполнимой задачей, так как для исследования данного процесса необходимо моделирование лишь активного центра, непосредственно участвующего в конверсии водорода.

Активный центр [NiFe] гидрогеназы может существовать в двух различных электронных состояниях. Причиной этого является влияние цепей протеина на геометрию активного центра. Синглетное состояние присуще активному центру в плоской геометрии, в то время как изменение геометрии на тетраэдрическую приводит к переходу системы в триплетное состояние.

Цель данной работы – квантово-химическое исследование взаимодействия молекулы водорода с активным центром [NiFe] гидрогеназы.

Расчеты в данной работе проводились с помощью программного пакета GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) с использованием теории функционала плотности (DFT). В работе были применены B3LYP, TPSS и PBE функционалы плотности. В качестве набора базисных функций был использован BS1, состоящий из набора базисных функций Штудгарта в комбинации с эффективным потенциалом остовных электронов ECP10MDF для никеля и железа, и набора базисных функций 6-31G** для остальных атомов.

Для исследования активного центра гидрогеназы были созданы две модели, описывающие синглетное и триплетное состояние гидрогеназы (рисунок 1).

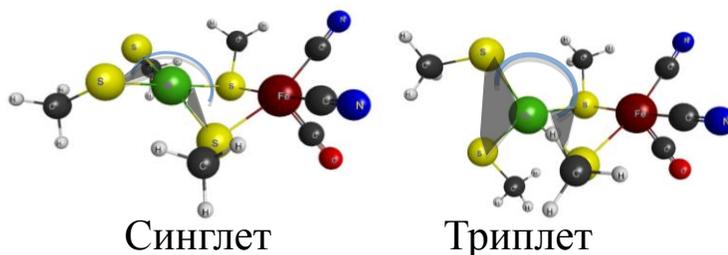


Рисунок 1 – Модели гидрогеназы в синглетном и триплетном состояниях

Для оценки энергии взаимодействия между активным центром гидрогеназы и молекулой водорода были использованы различные начальные положения молекулы водорода (рисунок 2).

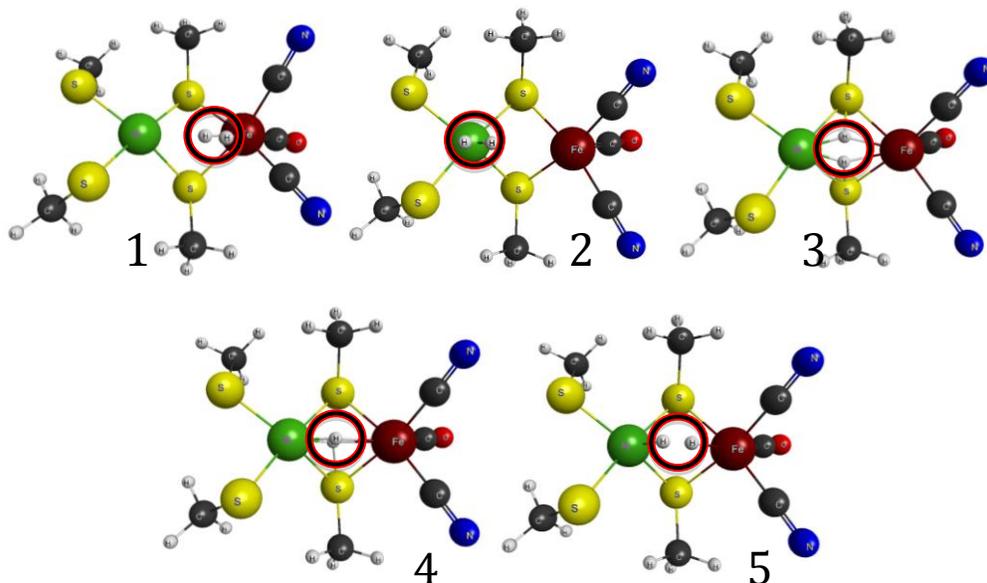


Рисунок 2 – Начальные положения водорода

Ниже представлены энергии взаимодействия молекулы водорода с активным центром гидрогеназы в синглетном состоянии (таблица 1) и триплетном состоянии (таблица 2), полученные различными методами.

Таблица 1 Энергия взаимодействия водорода с активным центром гидрогеназы в синглетном состоянии

Метод	Начальное положение	Энергия взаимодействия, ккал/моль
B3LYP	1	2.85
	2	-
	3	2.96
	4	4.21
	5	4.28
TPSS	1	4.47
	2	-
	3	6.14
	4	4.65
	5	4.42
PBE	1	9.88
	2	-
	3	11.49
	4	10.08
	5	10.13

Таблица 2 Энергия взаимодействия водорода с активным центром гидрогеназы в триплетном состоянии

Метод	Начальное положение	Энергия взаимодействия, ккал/моль
B3LYP	1	5.46
	2	5.46
	3	5.56
	4	7.93
	5	5.67
TPSS	1	6.25
	2	6.29
	3	6.21
	4	-
	5	6.35
PBE	1	6.34
	2	6.36
	3	6.02
	4	5.99
	5	6.50

В ходе исследования было выявлено, что наиболее энергетически выгодным положением молекулы водорода на активном центре гидрогеназы является атом железа. Примечательным является факт того, что сорбция водорода происходит как в триплетном, так и синглетном состояниях активного центра гидрогеназы. Данное обстоятельство указывает на вероятность спин-запрещенного механизма конверсии водорода в гидрогеназе. В отношении использованных методов было выявлено, что переход от одного функционала к другому оказывает существенное влияние на результаты расчетов. Однако, разница между результатами, полученными для разных начальных положений водорода в рамках одного метода, объясняется лишь погрешностями расчетов.

Из проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- Наиболее энергетически выгодным положением молекулы водорода на активном центре гидрогеназы является атом железа.
- Энергия взаимодействия водорода с активным центром гидрогеназы в синглетном состоянии согласно B3LYP, TPSS и PBE составляет порядка 3 ккал/моль, 5 ккал/моль и 10 ккал/моль, соответственно.
- Энергия взаимодействия водорода с активным центром гидрогеназы в триплетном состоянии, составляет порядка 6 ккал/моль.
- Ввиду того, что связывание водорода на активном центре гидрогеназы происходит как в триплетном, так и синглетном состояниях, реакция конверсии водорода на активном центре гидрогеназы может носить спин-запрещенный характер.