

мы ПДО получило эффективные механизмы своевременного доведения информации об изменении состава изделий до исполнителей. Как следствие, был минимизирован риск изготовления ДСЕ, выведенных из конструкторской документации. Все это в совокупности помогает обеспечить выполнение производственных планов в установленные сроки.

Библиографические ссылки

1. Загидуллин Р. Р. Управление машиностроительным производством с помощью систем MES, APS, ERP : монография. Старый Оскол: ТНТ, 2011. 372 с.
2. Васин С. А., Пушкин А. Н., Иноземцев А. Н. Выбор оптимального решения при проектировании межцеховых технологических маршрутов // СТИН. 2002. № 10. С. 3–6.
3. Галеев Р. Г. Станции спутниковой и тропосферной связи ФГУП «НПП «Радиосвязь» // Связь в Вооруженных силах Российской Федерации. 2010. Вып. 5. С. 136–137.
4. Галеев Р. Г., Гребенников А. В., Казанцев М. Ю. Синхронизация шкал времени комплексов радиосвязи по сигналам ГЛОНАСС/GPS // Связь в Вооруженных силах Российской Федерации. 2012. Вып. 7. С. 150–152.

5. Бонакер С. Система автоматизированного управления ГОЛЬФСТРИМ в фокусе – производство // Стремление. 2012. № 3 (10). С. 28–33.

6. Фролов Е. Б., Загидулин Р. Р. MES-системы, как они есть или эволюция систем планирования производства // Генеральный директор. 2008. № 4. С. 84–91.

References

1. Zagidullin R. R. *Upravlenie mashinostroitel'nym proizvodstvom s pomoshh'ju sistem MES, APS, ERP* (Management of machine-building production by means of MES, APS, ERP systems: monograph), Stary Oskol, TNT, 2011, 372 p.
2. Vasin S. A., Pushkin A. N., Inozemthev A. N. *STIN*, 2002, № 10, p. 3–6.
3. Galejev R. G. *Svjaz' v Vooruzhennyh silah Rossijskoj Federacii*, 2010, vol. 5, p. 136–137.
4. Galejev R. G., Grebennikov A., Century, Kazantsev M. Yu. *Svjaz' v Vooruzhennyh silah Rossijskoj Federacii*. 2012, vol. 7, p. 150–152.
5. Bonaker S. *Stremlenie*. 2012. № 3(10), p. 28–33.
6. Frolov E. B., Zagidulin R. R. *General'nyj direktor*. 2008. № 4, p. 84–91.

© Казанцев М. А., 2013

УДК 544.1, 544.18

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СВЯЗЫВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА АКТИВНЫМ ЦЕНТРОМ [NiFe]-ГИДРОГЕНАЗЫ*

Д. С. Калякин¹, С. А. Варганов¹, А. О. Лыхин^{1,2}, А. А. Кузубов^{1,2}, П. О. Краснов¹

¹Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, 660014, Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31

²Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, 660041, Красноярск, просп. Свободный, 79
E-mail: dskalyakin@mail.ru, alexandr_lykhin@mail.ru

Объектом данного исследования является активный центр [NiFe]-гидрогеназы. Гидрогеназы вызывают повышенный интерес исследователей ввиду возможности их использования для модификации поверхности электродов с целью каталитического окисления и восстановления водорода. Исследовано связывание H₂ с активным центром [NiFe]-гидрогеназы с помощью методов теории функционала плотности. Определены энергии связывания H₂ с атомами железа и никеля. Показано пересечение между кривыми потенциальной энергии синглетного и триплетного состояний системы, состоящей из активного центра [NiFe]-гидрогеназы и связанного с ним молекулярного водорода. Результаты работы указывают на то, что механизм связывания молекулярного водорода с активным центром [NiFe]-гидрогеназы может носить неадиабатический спин-запрещенный характер. В связи с этим, для создания эффективного катализатора основанного на структурных моделях гидрогеназы, необходимо создавать бионеорганические комплексы, способные к изменению своих спиновых состояний в процессе катализа.

Ключевые слова: гидрогеназа, спин-запрещенные реакции, адиабатический и неадиабатический процессы, теория функционала плотности (DFT).

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.0916.

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF MOLECULAR HYDROGEN BINDING ON [NiFe]-HYDROGENASE ACTIVE SITE

D. S. Kaliakin¹, S. A. Varganov¹, A. O. Lykhin^{1,2}, A. A. Kuzubov^{1,2}, P. O. Krasnov¹

¹Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev
31, Krasnoyarsky Rabochy Av., Krasnoyarsk, 660014, Russian Federation

²Siberian Federal University
79, Svobodny Av., Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation.
E-mail: dskalyakin@mail.ru, alexandr_lykhin@mail.ru

This work is focused on the active site of [NiFe]-hydrogenase. The wide interest in hydrogenases is explained by their potential application in catalytic oxidation and reduction of molecular hydrogen. In this work the H₂ binding to the active site of [NiFe]-hydrogenase is studied using density functional theory methods. The binding energies of H₂ to the iron and nickel centers are found. The intersection between the potential energy curves of the singlet and triplet states of the [NiFe]-hydrogenase active site, with molecular hydrogen bound to it, is demonstrated. The results of this work show that the molecular hydrogen binding to [NiFe]-hydrogenase active site has nonadiabatic spin-forbidden character. Therefore, to create an efficient catalyst based on hydrogenase structural models, it is essential to create bioinorganic complexes capable of changing their spin states during catalytic process.

Keywords: hydrogenase, spin-forbidden reactions, adiabatic and nonadiabatic processes, density functional theory (DFT).

Постоянный рост цен на традиционные энергоносители и ущерб, наносимый окружающей среде в ходе их использования, делает актуальными исследования, направленные на поиск новых, более эффективных и экологически чистых энергоносителей. В роли одного из них выступает молекулярный водород. Однако на данный момент массовое использование данного энергоносителя является экономически нецелесообразным из-за высокой стоимости производства молекулярного водорода [1].

Одним из способов снижения затрат при производстве водорода может быть использование функциональных моделей гидрогеназы в качестве катализаторов. Гидрогеназы относятся к классу энзимов, способных катализировать процессы окисления и восстановления водорода:



Каталитическое окисление водорода с использованием гидрогеназы применимо для создания топливных ячеек, которые в будущем могут стать основой для преобразования химической энергии в электрическую [2]. Большое значение приобретают представления о функционировании гидрогеназ также в рамках материаловедения, в частности, при разработке материалов электродов фотобиокаталитических систем на основе наноструктурированных мезопористых пленок TiO₂, поверхность которых модифицирована иммобилизованными ферментами [3]. Основные типы гидрогеназ – это [NiFe]-гидрогеназа [4], [FeFe]-гидрогеназа [5] и [Fe]-гидрогеназа [6]. Наиболее перспективной среди них является [NiFe]-гидрогеназа ввиду того, что это единственный тип гидрогеназы, сохраняющий каталитическую активность в присутствии кислорода [7]. При выделении гидрогеназы из бактерии-носителя данный энзим становится нестабильным и теряет свою каталитическую активность после нескольких каталитических циклов. В послед-

нее десятилетие был синтезирован ряд соединений, имитирующих активный центр [NiFe]-гидрогеназы. Существует два класса таких соединений. К первому классу относятся структурные модели гидрогеназы [8], ко второму – функциональные модели гидрогеназы [9]. Все ранее созданные функциональные модели активны лишь в электрохимических условиях, что значительно снижает спектр их возможного применения [10]. Вместе с тем, показано, что структурные модели [NiFe]-гидрогеназы не проявляют каталитической активности [11]. В этой связи важным направлением исследований является определение положения связывания молекулярного водорода, рассмотрение механизма его расщепления, а так же факторов, влияющих на эти процессы. Выяснение положения связывания H₂ является первоочередным для объяснения каталитического механизма, так как данный процесс является начальной стадией каталитического цикла.

При изучении свойств активного центра гидрогеназы были использованы модели структур синглетного и триплетного состояний активного центра, в которых цистеиновые фрагменты были заменены на тиометильные группы (рис. 1).

На начальном этапе была проведена предварительная оптимизация геометрии комплекса без водорода. Затем, связывание H₂ было изучено посредством оптимизации геометрий структур с различными начальными положениями водорода (рис 2). Они были выбраны на основании исследований, проведенных ранее, указывающих на то, что наиболее вероятными являются положения молекулярного водорода на атоме железа, никеля, а также мостиковое положение между двумя металлами [12–15]. В ходе расчетов рассматривались всевозможные варианты ориентации H₂ относительно комплекса. Оптимизация геометрических параметров комплекса со связанным водородом проводилась до достижения минимального значения

энергии, что соответствует образованию устойчивой системы. Таким образом, были определены наиболее выгодные конформеры, которые были рассмотрены в дальнейших расчетах.

Оптимизация геометрий представленных структур была осуществлена методами теории функционала плотности V3LYP [16; 17], TPSS [18], PBE [19] с использованием базисного набора функций bs1, состоящего из штудгартского базиса в комбинации с эффективным потенциалом остова ECP10MDF для атомов железа и никеля [20], и набора базисных функции 6-31G(d, p) для других атомов [21]. Данный набор базисных функций показал хорошее соответствие полученных геометрий с экспериментальными величинами при исследовании каталитического цикла с участием H_2 в синтетических комплексах с одиночным никелевым центром [22].

Результаты работы свидетельствуют о том, что связывание молекулярного водорода происходит лишь на атоме железа, как в синглетном, так и триплетном состоянии активного центра. Вращение метильных групп приводит к появлению двух конформеров с различной энергией сорбции. Данный эффект наблюдается как для синглетного ($s = 0$), так и для триплетного состояний ($s = 1$) (рис. 3).

После оптимизации геометрий и расчета энергий связывания водорода с использованием набора базисных функций bs1, полученные энергии связывания были уточнены при помощи расчетов с использованием набора базисных функций def2-TZVP [23]. Для получения наиболее точной энергии были проведены расчеты энергии нулевых колебаний. Учет данной поправки является крайне важным для систем с большим количеством внутренних координат, в число которых входит активный центр [NiFe]-гидрогеназы со связанным с ним водородом. Расчет энергии связывания проводился по следующей формуле:

$$E_{\text{связывания}} = E_{\text{АЦ+H}_2} - E_{\text{АЦ}} - E_{\text{H}_2}, \quad (2)$$

где $E_{\text{связывания}}$ – энергия связывания; $E_{\text{АЦ+H}_2}$ – полная энергия активного центра со связанным водородом; $E_{\text{АЦ}}$ – полная энергия активного центра; E_{H_2} – полная энергия молекулы водорода.

Отрицательные значения энергии связывания свидетельствуют об энергетической выгоде присоединения водорода. Положительные энергии присущи системам в метастабильном состоянии. Энергии связывания H_2 на активном центре гидрогеназы для синглетного (рис. 4) и триплетного (рис. 5) состояний активного центра представлены ниже.

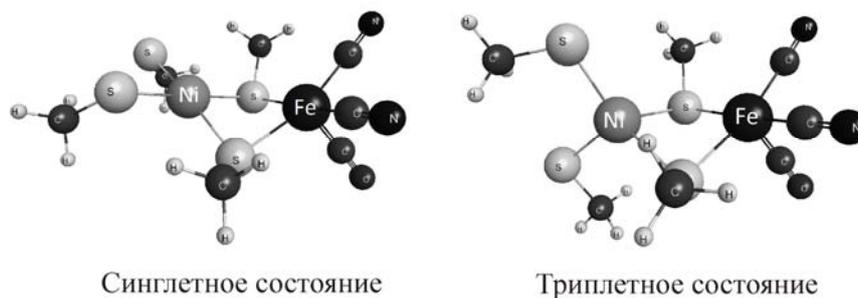


Рис. 1. Модельные структуры синглетного и триплетного состояний гидрогеназы

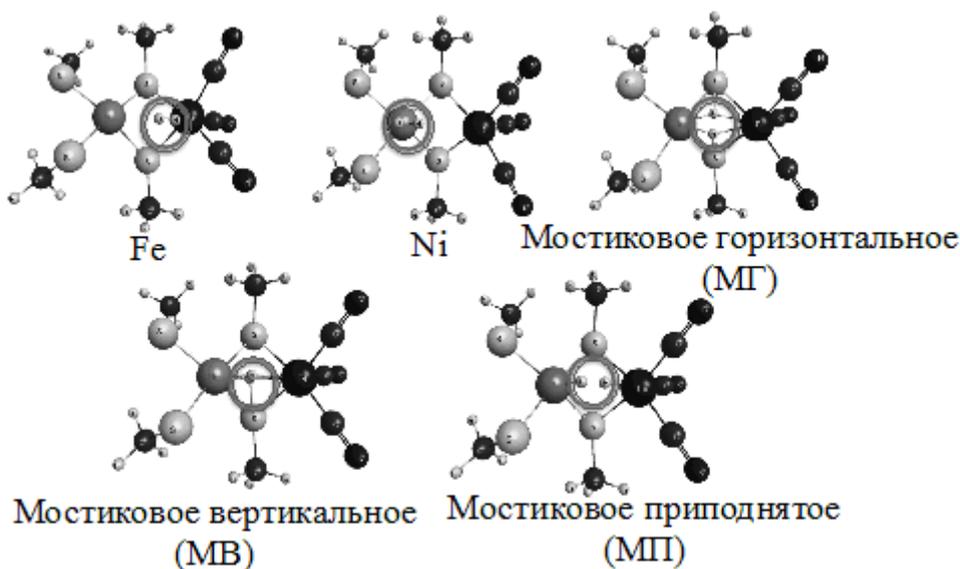


Рис. 2. Начальные положения молекулярного водорода, использованные в ходе геометрической оптимизации: эллипсы на рисунке показывают положения связанного водорода

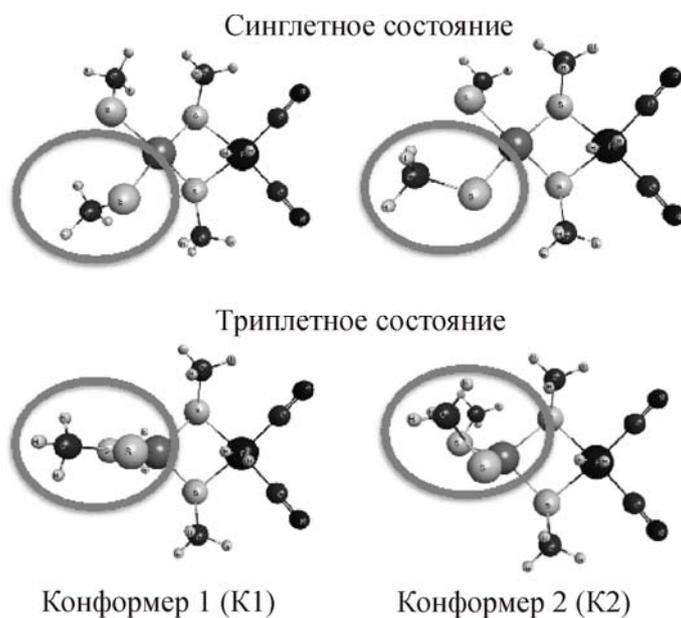


Рис. 3. Конформеры полученные в ходе оптимизации геометрии активного центра со связанным водородом: эллипсы на рисунке показывают основные отличия конформеров между собой

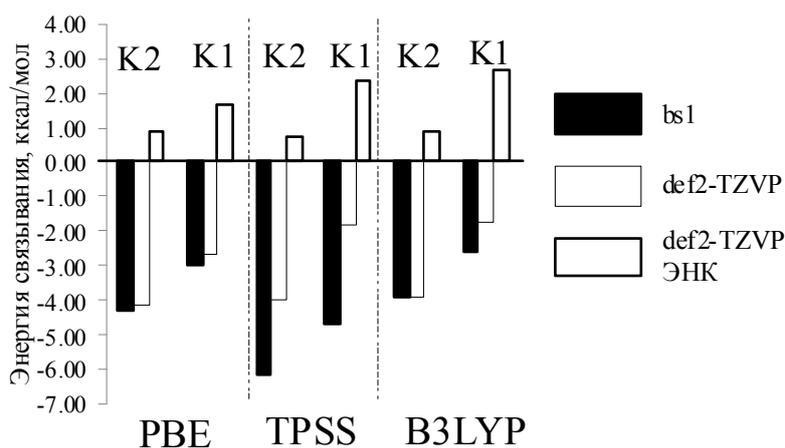


Рис. 4. Энергия связывания H_2 на активном центре гидрогеназы в синглетном состоянии

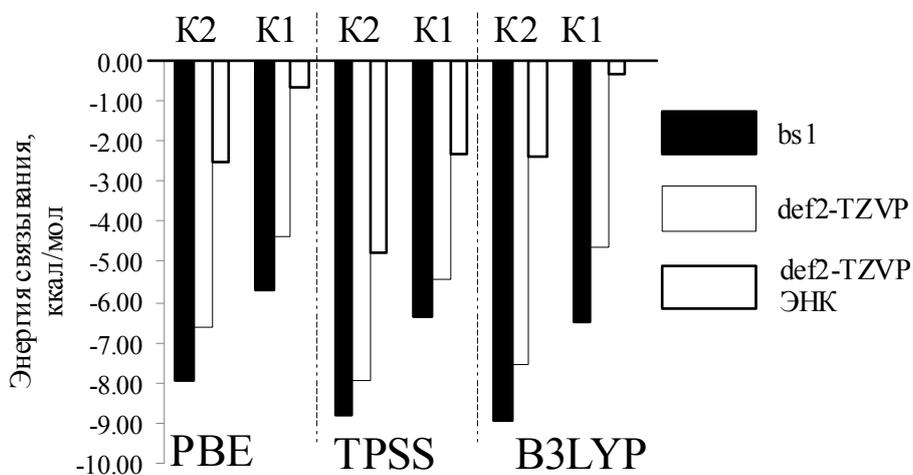


Рис. 5. Энергия связывания H_2 на активном центре гидрогеназы в триплетном состоянии

Из приведенных данных видно, что энергия связывания молекулярного водорода всегда остается выше для второго конформера (K2). Данный тренд сохраняется для всех методов и поправок, как для синглетного, так и для триплетного состояний активного центра гидрогеназы. Тем не менее, после учета всех поправок было выявлено, что связывание водорода на активном центре в синглетном состоянии гораздо слабее, чем связывание в триплетном состоянии.

После выявления положения связывания молекулярного водорода на активном центре гидрогеназы и установления энергии связывания были исследованы непосредственно механизмы связывания H_2 . Как было упомянуто ранее, ни одна из структурных моделей гидрогеназы не способна участвовать в каталитическом процессе. Причиной этого может служить то, что все искусственные модели гидрогеназы, созданные ранее, могут иметь только одно спиновое состояние, в то время как в природе активный центр способен постоянно изменять его. Данный эффект можно объяснить присутствием переходных металлов $Fe^{2+} d^6$ и $Ni^{2+} d^8$ в структуре активного центра.

Согласно теории кристаллического поля, атом Fe в рассматриваемом комплексе не может менять свое спиновое состояние ввиду того, что он окружен двумя CN^- и одной CO -группами, являющимися лигандами сильного поля и вызывающими большое расщепление d-орбиталей. Этот факт делает атом железа предпочтительным центром связывания. Центром, который может менять свое спиновое состояние в данном комплексе, является атом Ni. Изменение спинового состояния Ni приводит к перераспределению электронной плотности, что, в свою очередь, влияет на энергию связывания молекулярного водорода на атоме железа.

В результате воздействия протеиновых цепей, окружающих активный центр, лиганды вокруг атома никеля способны вращаться, меняя геометрию комплекса с плоскоквдратной на тетраэдрическую (рис. 6). Изменения в положении лигандов вокруг атома никеля приводят к изменению спинового состояния и иному расщеплению d-орбиталей.

Данный процесс, характерный для модели активного центра, представляется ключевым в объяснении каталитической активности природной гидрогеназы. Иными словами, связывание водорода может являться неадиабатическим спин-запрещенным процессом, в ходе которого система, находящаяся вначале в одном спиновом состоянии, претерпевает его изменение в ходе реакции. Кристаллическая структура активного центра [NiFe]-гидрогеназы, полученная методом рентгеновской дифракции, свидетельствует о том, что атом Ni находится в окружении лигандов занимающих промежуточное положение между плоскоквдратным и тетраэдрическим. Данный факт косвенно подтверждает возможность постоянного изменения геометрии активного центра гидрогеназы [24].

Путь реакции неадиабатического связывания молекулярного водорода может быть выражен через торсионный угол ϕ , описывающий вращение плоскости, образованной двумя лигандами атома никеля, относительно плоскости, образованной двумя другими лигандами (рис. 6). В ранее опубликованной работе было продемонстрировано пересечение кривых потенциальной энергии триплетного и синглетного состояний активного центра [25]. Однако для того, чтобы доказать неадиабатический характер связывания H_2 на активном центре гидрогеназы, необходимо показать, что такое пересечение существует и для системы, состоящей из активного центра и связанного с ним молекулярного водорода.

Для изучения кривых потенциальной энергии синглетного и триплетного состояний активного центра гидрогеназы со связанным с ним молекулярным водородом было использовано два различных подхода к симуляции искажения геометрии активного центра. В соответствии с первым подходом фиксировалось значение угла ϕ и проводилась последующая оптимизация геометрии каждой точки на пути перехода из плоскоквдратной структуры в тетраэдрическую. Вторым подходом заключался в использовании фиксированных положений атомов углерода с последующей геометрической оптимизацией для каждой точки (рис. 7).

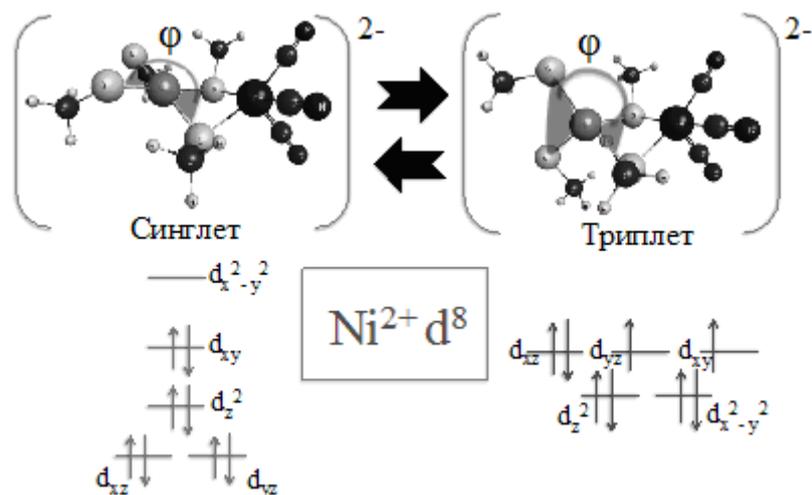


Рис. 6. Изменение геометрии активного центра гидрогеназы с плоской-квдратной на тетраэдрическую и соответствующее расщепление d-орбиталей

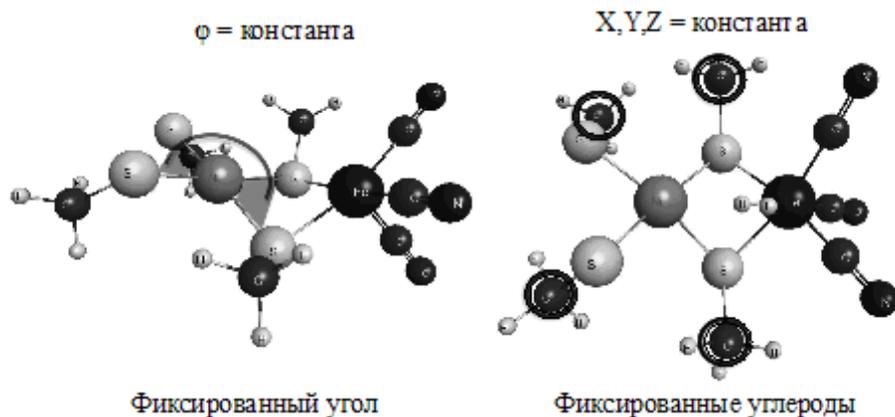


Рис. 7. Подходы, использованные для описания искажения геометрии активного центра, вследствие влияния протеиновых цепей

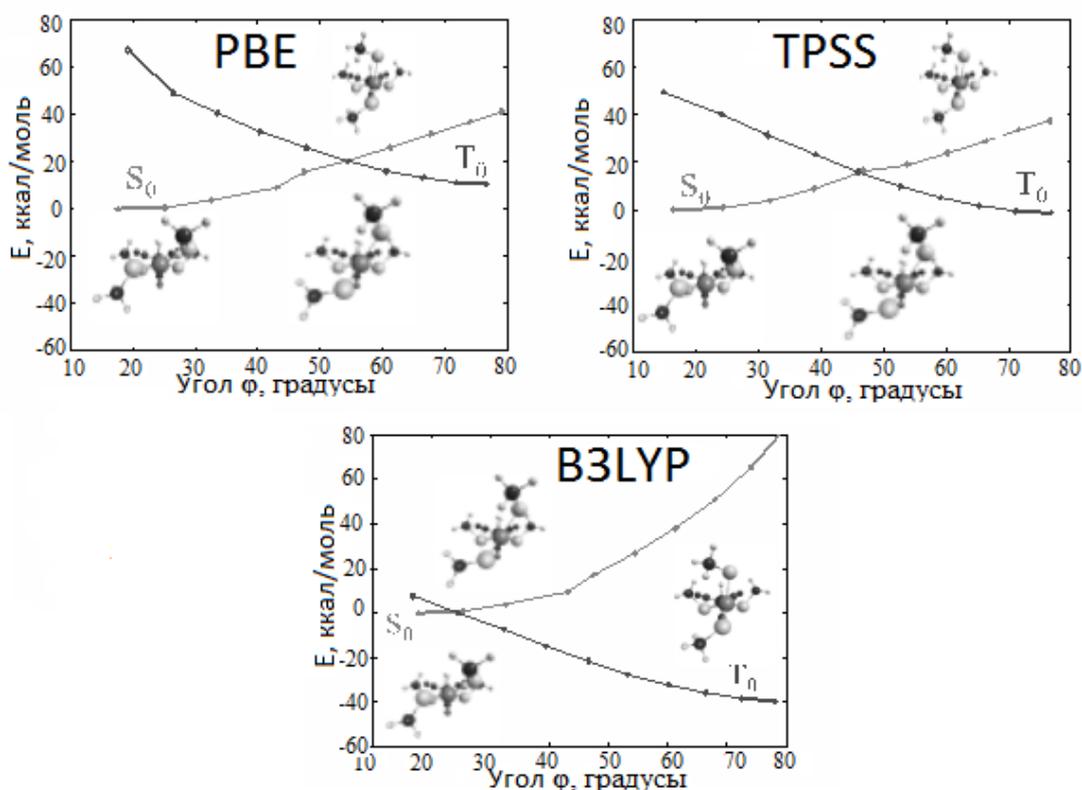


Рис. 8. Кривые потенциальной энергии, рассчитанные методами DFT в приближении фиксированного угла

В ходе изучения кривых потенциальной энергии синглетного и триплетного состояний активного центра гидрогеназы со связанным с ним H_2 в приближении фиксированного угла, было выявлено, что все использованные методы теории функционала плотности показывают пересечение кривых потенциальной энергии синглетного и триплетного состояний. Это подтверждает возможность неадиабатического спин-запрещенного характера процесса связывания водорода.

Результаты расчетов методом TPSS хорошо согласуются с расчетами методом PBE, который, в свою очередь, положительно зарекомендовал себя в исследованиях комплексов, содержащих атом никеля

[22]. Однако следует отметить, что несмотря на согласованность между функционалами TPSS и PBE в предсказании угла, соответствующего точке пересечения кривых с минимальным значением энергии ($\approx 50\text{--}55^\circ$), B3LYP предсказывает значение, отличное от результата этих методов ($\approx 25\text{--}30^\circ$) (рис. 8), поскольку качественно отличается от них наличием поправки к обменной энергии, основанной на методе Хартри–Фока. Причиной скачков энергии на приведенных графиках является изменение положения тиометильных групп, что приводит к вращению свободных электронных пар, локализованных на атомах серы.

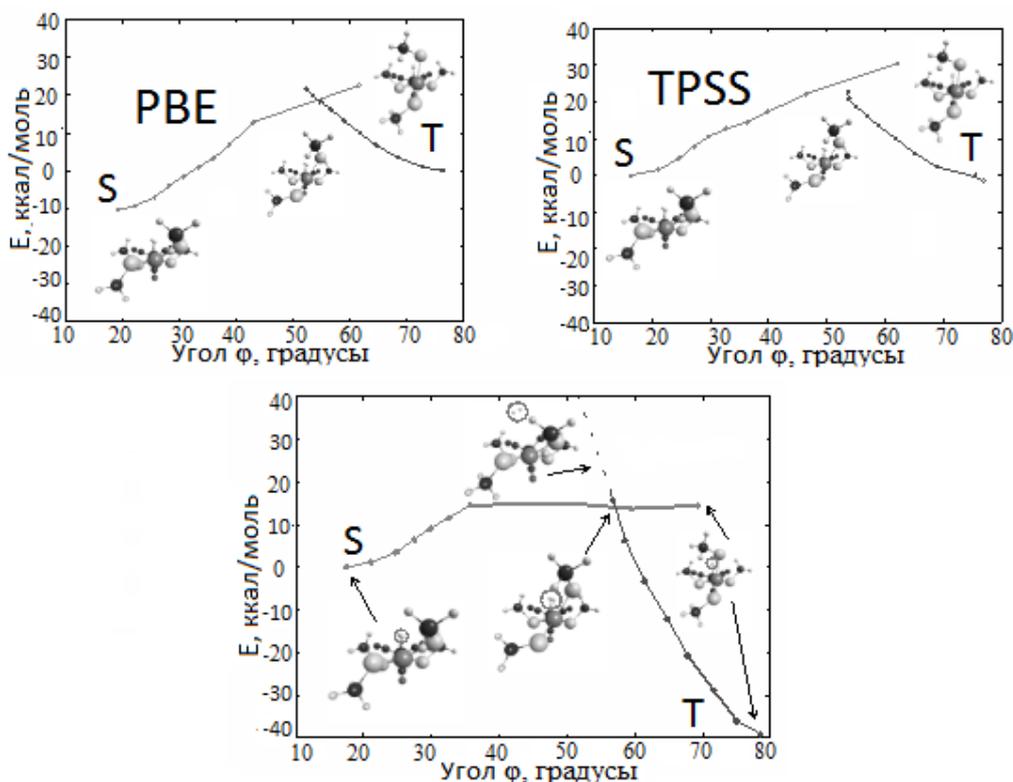


Рис. 9. Кривые потенциальной энергии, рассчитанные методами DFT в приближении фиксированных атомов углерода

В ходе изучения кривых потенциальной энергии в приближении фиксированных атомов углерода было отмечено два важных факта. Во-первых, несмотря на то, что расчеты методами PBE и V3LYP показывают пересечение потенциальных кривых, результаты расчетов методом TPSS демонстрируют его отсутствие. Этот факт, вероятнее всего, обусловлен особенностями метода TPSS, относящегося к классу методов метаобобщенного градиентного приближения, что приводит к переоценке энергии синглетного состояния. Во-вторых, метод V3LYP предсказывает не только возможность перехода между двумя состояниями, но и десорбцию водорода при достижении критического угла $\phi \approx 57^\circ$. Более того, расчеты, полученные в приближении фиксированного угла, достаточно хорошо согласованы с результатами, полученными в приближении фиксированных атомов углерода (рис. 9). Также большинство данных хорошо согласуется с расчетами методом PBE, являющимся наиболее достоверным для данного типа систем. Обобщенный анализ полученных в работе данных приводит к единому выводу о характере связывания молекулярного водорода на активном центре [NiFe]-гидрогеназы.

Результаты данной работы указывают на то, что процесс связывания водорода на активном центре [NiFe]-гидрогеназы носит неадиабатический спин-запрещенный характер. Данный факт может быть использован для объяснения каталитического механизма реакций окисления и восстановления водорода на активном центре гидрогеназы. Более того, выявлен-

ные результаты указывают на то, что для создания эффективного катализатора, основанного на структурных моделях гидрогеназы, необходимо создавать такие структуры, которые способны к постоянному изменению своего спинового состояния.

References

1. Bartels J. R. et. al. *Int. J. Hydrogen Energ.* 2010, 35, 8371–8384.
2. Lojou E. *Electrochimica Acta.* 2011, 56, 10385–10397.
3. Andreiadis E. S.; Chavarot-Kerlidou M.; Fontcave M.; Artero, V. *Photochem. & Photobiol.* 2011, 87, 946–964.
4. Albracht S. P. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics.* 1994, 1188, 167–204.
5. Adams M. W. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics.* 1990, 1020, 115–145.
6. Thauer R. K., Klein A. R., Hartmann, G. C. *Chem. Rev.* 1996, 96, 3031–3042.
7. Buhrke T. *Journal of Biological Chemistry.* 2005, 280, 23791–23796.
8. Ohki Y. et. al. *PNAS.* 2008, 105, 7652–7657.
9. Helm M. L. et. al. *Science* 2011, 333, 863–866.
10. Barton B. E., Whaley C. M., Rauchfuss T. B., Gray D. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6942–6943.
11. Ohki Y., Tatsumi K. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 7, 973–985.
12. Ogata H. et. al. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 11628–11635.

13. Pardo A., Lacey A. L., Fernández V. M., Fan H.-J., Fan Y., Hall M. B. *J Biol Inorg Chem* 2006, 11, 286–306.
14. Wu H., Hall M. B. *Comptes Rendus Chimie* 2008, 11, 790–804.
15. Siegbahn P. E. M., Tye J. W., Hall M. B. *Chem. Rev.* 2007, 107, 4414–4435.
16. Perdew J. P., Burke J., Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865.
17. Becke A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648.
18. Stephens P. J., Devlin F. J., Chablowski C. F., Frisch M. J. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 11623.
19. Tao J., Perdew J., Staroverov V., Scuseria G. *Phys. Rev. Lett.* 2003, 91, 146401.
20. Dolg M. et. al. *Chem. Phys.* 1987, 86, 866–872.
21. Rassolov V. A. et. al. *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 1223–1229.
22. Chen S., Raugei S., Rousseau R., Dupuis M., Bullock R. M. *J. Phys. Chem.* 2010, 114, 12716.
23. Weigend F., Ahlrichs R. *PCCP.* 2005, 7, 3297.
24. Fan H. J., Hall M. B. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 394–395.
25. Yson R. L., Gilgor J. L., Guberman B. A., Varganov S. A. *Chem. Phys. Lett.* 2013, 577, 138–141.

© Калякин, Д. С., Варганов С. А., Лыхин А. О.,
Кузубов А. А., Краснов П. О., 2013

УДК 004.021

ПОСТРОЕНИЕ ЧАСТОТНЫХ СЛОВАРЕЙ НА ОСНОВЕ ИСХОДНЫХ ТЕКСТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛЕММАТИЗАЦИИ

И. В. Ковалев, А. И. Середин, М. В. Карасева, П. В. Зеленков, В. В. Храпунова

Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31
E-mail: alexzanderIV@yandex.ru

Рассматривается вопрос снижения трудоемкости изучения информационно-терминологического базиса за счет уменьшения объема частотного словаря, на основе которого строится базис. Рассматривается вопрос построения частотных словарей на основе исходных текстов с применением лемматизации для последующего формирования информационно-терминологического базиса. Приводится алгоритм построения частотного словаря на основе исходных текстов с применением лемматизации, а также модификация данного алгоритма с использованием проверки терминов формируемого частотного словаря по специализированному словарю.

Ключевые слова: частотный словарь, информационно-терминологический базис, лемматизация.

FREQUENCY DICTIONARY CONSTRUCTION BASED ON THE SOURCE TEXT USING LEMMATIZATION

I. V. Kovalev, A. I. Seredin, M. V. Karaseva, P. V. Zelenkov, V. V. Khrapunova

Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev
31, Krasnoyarsky Rabochoy Av., Krasnoyarsk, 660014, Russian Federation
E-mail: alexzanderIV@yandex.ru

The issue of reducing the complexity of the information-vocabulary basis study by decreasing the amount of the frequency dictionary (on which base the basis is constructed), is considered. The frequency dictionary construction based on the source text using lemmatization for the subsequent formation of information-vocabulary basis is considered. The algorithm for frequency dictionary construction based on the source text using lemmatization is presented, as well as the modification of this algorithm with checking the terms of the generated frequency dictionary by a specialized dictionary.

Keywords: frequency dictionary, information-vocabulary basis, lemmatization.

В соответствии с работами [1–2], занимающимися решением задачи формирования и анализа мультилингвистического информационно-терминологического базиса (ИТБ), основным фактором, влияющим на трудоемкость изучения ИТБ является объем этого базиса. Для существенного снижения трудоемкости

изучения ИТБ, целесообразно уменьшить его объем, но при этом важно не допустить снижения качества. Уменьшения объема ИТБ можно добиться за счет уменьшения частотного словаря, на основе которого строится ИТБ. Но при искусственном уменьшении частотного словаря (например, при его урезании до