

functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comp. Chem.* 2006, vol. 27, 1778 p.

13. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B.* 1976, vol. 13, p. 5188–5192.

14. Bates S. P., Kresse G., Gillan M. J. A systematic study of the surface energetics and structure of TiO<sub>2</sub>(110) by first-principles calculations. *Surf. Sci.* 1997, vol. 385, 386 p.

15. Baur W. H. Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps: TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> und MgF<sub>2</sub>. *Acta Cryst.* 1956, vol. 9, 515 p.

16. Haines J., Leeger J. M. X-ray diffraction study of the phase transitions and structural evolution of tin dioxide at high pressure: Relationships between structure

types and implications for other rutile-type dioxides. *Phys. Rev. B.* 1997, vol. 55, 11144 p.

17. Beltra'n A., Andre's J., Sambrano J. R., Longo E. Density Functional Theory Study on the Structural and Electronic Properties of Low Index Rutile Surfaces for TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Composite Systems. *J. Phys. Chem. A.* 2008, vol. 112, 8943 p.

18. Huang J. Y., Zhong Li, Wang C. Min, Sullivan J. P. et al. In situ observation of the electrochemical lithiation of a single SnO<sub>2</sub> nanowire Electrode. *SCIENCE.* 2010, vol. 330, № 10, p. 1515–1520.

© Елисеева Н. С., Попов З. И., Федоров А. С., Кузубов А. А., Высотин М. А., 2013

УДК 544.1, 544.18

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

А. Д. Еремина<sup>1,2</sup>, А. А. Кузубов<sup>1,2</sup>, С. А. Варганов<sup>1</sup>, А. О. Лыхин<sup>1,2</sup>, М. В. Сержантова<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет  
Российская Федерация, 660041, Красноярск, просп. Свободный, 79  
E-mail: wollen07@yandex.ru, alexandr\_lykhin@mail.ru

Для описания половинной модели активного центра [NiFe]-гидрогеназы подобран функционал плотности. Методом связанных кластеров с учетом однократных и двукратных, а также трехкратных возмущений по теории возмущения определены энергии связывания молекулярного водорода с двухвалентным атомом железа комплекса [FeCO(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>. Показано, что атом железа в комплексах [Fe(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>], [Fe(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>, [FeCN(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sup>1-</sup>, [FeCO(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> находится в октаэдрическом поле лигандов. Исследовано связывание H<sub>2</sub> с атомом железа в зависимости от природы лигандов. Определено, что все смоделированные структуры являются комплексами Кубаса.

Ключевые слова: [NiFe]-гидрогеназа, CCSD(T), теория функционала плотности (DFT).

### INFLUENCE OF THE LIGANDS ON THE MOLECULAR HYDROGEN BINDING WITH A HALF-MODEL OF THE [NiFe]-HYDROGENASE ACTIVE SITE

A. D. Eremina<sup>1,2</sup>, A. A. Kuzubov<sup>1,2</sup>, S. A. Varganov<sup>1</sup>, A. O. Lykhin<sup>1,2</sup>, M. V. Serzhantova<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Siberian Federal University  
79, Svobodny Av., Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation  
E-mail: dskalyakin@mail.ru, alexandr\_lykhin@mail.ru

The density functional for the characterization of the half-model [NiFe]-hydrogenase active site is defined. The binding energy of the molecular hydrogen with ferrous iron in [FeCO(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> complex is determined by the coupled cluster with the full treatment singles and doubles and estimate to the connected triples contribution using many-body perturbation theory. The results show that ligands in [Fe(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>], [Fe(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>, [FeCN(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sup>1-</sup>, [FeCO(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> complexes form a distorted octahedral coordination with ferrous iron. The substitution of the CO by CN ligand in complex [FeCO(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> leads to the stabilization of molecular hydrogen in the vertex of octahedron and elongation H-H bond. It is determined that all modeled structures are Cubas complexes.

Keywords: [NiFe]-hydrogenase, CCSD, CCSD(T), density functional theory (DFT).

\* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.0916.

Окисление молекулярного водорода и восстановление протонов посредством [NiFe]-гидрогеназы – яркий пример использования переходных металлов в качестве катализаторов для важнейших биологических реакций и промышленных процессов. Часто в роле веществ ускоряющих химическую реакцию выступают дорогие и редкие металлы платиновой группы [1; 2]. В 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 [3; 4].

Благодаря совершенствованию методов рентгеновской дифракции оказалось возможным определение структур металлоэнзимов катализирующих данные реакции [5–7]. Активный центр [NiFe]-гидрогеназы глубоко погружен в молекулу фермента и является достаточно сложной структурой. Можно отметить, что в его синтез одновременно вовлечены АТФ и ГТФ, а также, по крайней мере, 7 различных ферментов. Получение прямых аналогов активных центров гидрогеназ невероятно тяжелая задача на стыке органического и неорганического синтеза [8].

Также большое значение приобретают исследования функционирования гидрогеназ в области материаловедения, в частности при разработке материала электродов фотобиокаталитических систем. Их основой служат наноструктурированные мезопористые пленки TiO<sub>2</sub>, поверхность которых модифицирована иммобилизованными ферментами [9].

За последние 10 лет был синтезирован ряд структурных моделей активного центра [NiFe]-гидрогеназы [10–12]. 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.

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 показали, что энергетически более выгодным является синглетное состояние, данный результат согласуется теорией кристаллического поля. Поэтому в дальнейшем для изучения сорбции водорода было выбрано синглетное состояние комплексов железа. Далее проводилось выявление наиболее энергетически выгодного положения молекулы водорода посредством оптимизации геометрий. При этом в ходе расчетов рассматривались всевозможные варианты ориентации H<sub>2</sub> относительно комплекса. 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, который и был рассмотрен в дальнейших расчетах. 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 (табл. 1 и 2). Также была использована дисперсионная поправка для PBE [13] и B3LYP функционалов. Расчеты выполнялись в квантово-химическом пакете GAMESS [14; 15] 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.

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

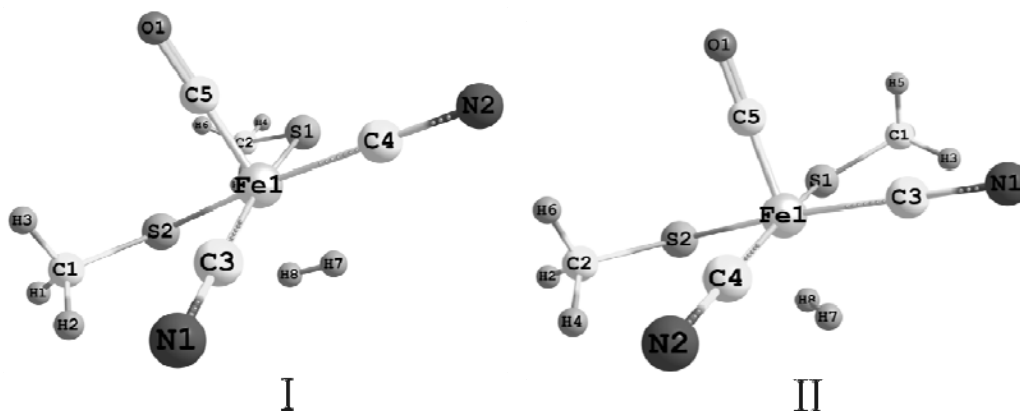


Рис. 1. Структуры половинной модели [NiFe]-гидрогеназы оптимизированные PBE без наложения ограничений по симметрии (I) и с симметрией C<sub>s</sub> (II)

Расширение базисного набора за счет включения диффузных функций приводит к незначительному увеличению энергии связывания. В то же время разные функционалы не вносят существенных изменений в геометрию комплекса. Для выбора функционала, наиболее корректно описывающего данную систему, проводился расчет высокоточным методом связанных кластеров с учетом одинарных, двойных (CCSD) и тройных возбуждений (CCSD(T)) [17] (табл. 3).

В соответствии с данными табл. 1 и 3 наиболее согласованными с CCSD(T) являются функционалы PBE и B3LYP, показывающие, что взаимодействие водорода с активным центром приводит к переходу системы в метастабильное состояние. В свою очередь метод Хартри-Фока (HF), теория возмущения второго порядка (MP2) и CCSD переоценивают энергию свя-

зывания. Введение дисперсионной поправки также дает завышенные результаты, поэтому в дальнейших расчетах она не учитывалась. Функционал PBE был выбран для оценивания влияний лигандов на энергию связывания. Рассмотрение конформера с симметрией  $C_s$  (рис. 1) с использованием PBE и базисного набора def2-tzvpd также показало хорошее согласование с методом связанных кластеров.

Для исследования влияния природы лигандов на связывание молекулярного водорода с половинной моделью активного центра [NiFe]-гидрогеназы были смоделированы структуры комплексов, в которых варьировалось соотношение между карбонильными и цианидными лигандами. Оптимизированные структуры комплексов с молекулярным водородом  $[\text{Fe}(\text{SCH}_3)_2(\text{CO})_3]$ ,  $[\text{Fe}(\text{SCH}_3)_2(\text{CN})_3]^{3-}$ ,  $[\text{FeCN}(\text{SCH}_3)_2(\text{CO})_2]^{1-}$  представлены на рис. 2.

Таблица 1

Энергии связывания водорода с активным центром гидрогеназы и длины связи в зависимости от функционала в базисном наборе def2-tzvp

Параметры	Функционал					
	PBE	PBE0	PBE_D	M06	B3LYP	B3LYP_D
$E_b(\text{Fe-H}_2)$ , ккал/моль	-2,4	1,5	5,5	2,9	-2,1	-0,3
$r(\text{Fe-H7})$ , Å	1,79	1,76	1,79	1,75	1,83	1,83
$r(\text{Fe-H8})$ , Å	1,78	1,75	1,78	1,74	1,82	1,81
$r(\text{H7-H8})$ , Å	0,80	0,79	0,80	0,80	0,77	0,77

Примечание. В табл. 1 использованы следующие обозначения: PBE\_D и B3LYP\_D – функционалы с дисперсионной поправкой Гримме третьего поколения [16].

Таблица 2

Энергии связывания водорода с активным центром гидрогеназы и длины связи в зависимости от функционала в базисном наборе def2-tzvpd

Параметры	Функционал		
	PBE	PBE0	B3LYP
$E_b(\text{Fe-H}_2)$ , ккал/моль	-2,3	1,5	-2,0
$r(\text{Fe-H7})$ , Å	1,79	1,76	1,83
$r(\text{Fe-H8})$ , Å	1,78	1,75	1,81
$r(\text{H7-H8})$ , Å	0,80	0,79	0,77

Таблица 3

Энергии связывания молекулярного водорода с атомом Fe активного центра половинной модели [NiFe]-гидрогеназы, базисный набор def2-tzvp

Метод расчета	Функционал						
	PBE	PBE0	PBE_D	M06	B3LYP	B3LYP_D	PBE* ( $C_s$ )
HF	3,1	1,0	3,1	-2,6	2,3	2,3	2,6
MP2	0,3	1,2	0,3	3,0	0,8	0,8	1,2
CCSD	0,7	0,3	0,7	0,1	0,4	0,4	1,3
CCSD(T)	-1,1	-1,2	-1,1	-1,2	-1,2	-1,2	0,03

Примечание. В табл. 3 использованы следующие обозначения: PBE\_D и B3LYP\_D – функционалы с дисперсионной поправкой Гримме третьего поколения, PBE\* ( $C_s$ ) – расчет с наложением  $C_s$  симметрии и def2-tzvpd базисным набором.

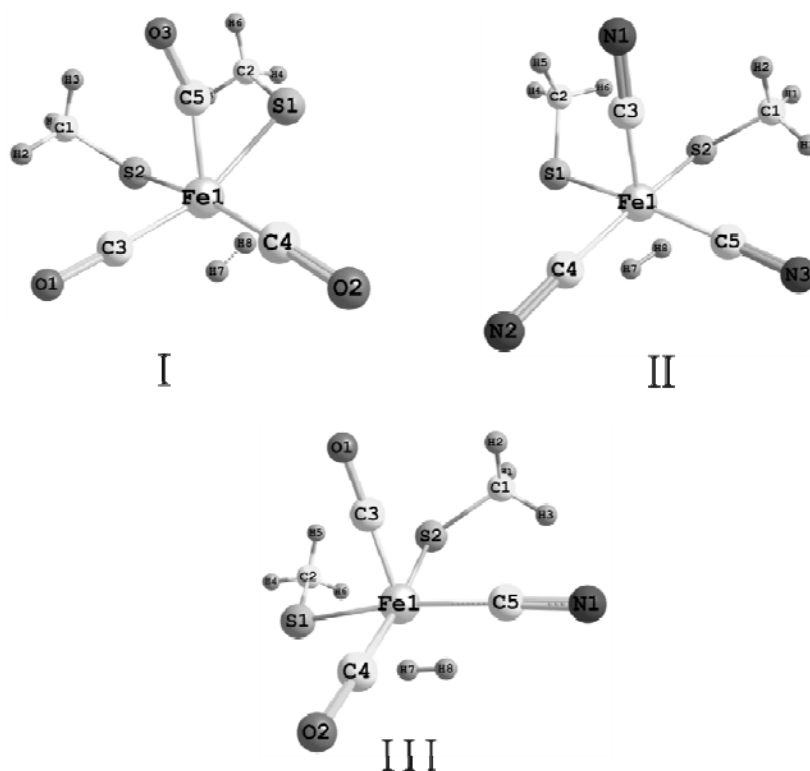


Рис. 2. Структуры половинной модели [NiFe]-гидрогеназы оптимизированные с помощью функционала PBE: I –  $[\text{Fe}(\text{SCH}_3)_2(\text{CO})_3]^{-1}$ , II –  $[\text{Fe}(\text{SCH}_3)_2(\text{CN})_3]^{3-}$ , III –  $[\text{FeCN}(\text{SCH}_3)_2(\text{CO})_2]^{1-}$

Таблица 4

Энергии связывания водорода с активным центром гидрогеназы и длины связи в зависимости от функционала в базисном наборе def2-tzvpd

Параметры	Геометрии		
	I	II	III
$E_b(\text{Fe}-\text{H}_2)$ , ккал/моль	-9,3	0,4	-7,9
$r(\text{Fe}-\text{H}7)$ , Å	1,74	1,66	1,76
$r(\text{Fe}-\text{H}8)$ , Å	1,76	1,66	1,78
$r(\text{H}7-\text{H}8)$ , Å	0,81	0,84	0,81

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 табл. 4.

Структурам I и III соответствует отрицательная энергия связывания водорода с комплексом. Половинная модель активного центра [NiFe]-гидрогеназы, содержащая три цианидных лиганда характеризуется наибольшей энергией связывания, составляющей 0,4 ккал/моль. В сравнении со свободной молекулой водорода длина связи H7-H8 в комплексе 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.

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, комплекс состава  $[\text{Fe}(\text{SCH}_3)_2(\text{CN})_3\text{H}_2]^{3-}$  характеризуется наиболее выгодной энергией связывания.

## References

1. Mori K., Ogawa S., Martis Yamashita H. J. Phys. Chem. C. 2012, vol. 116, p. 18873–18877.

2. Khnayzer R. S., Thompson L. B., Zamkov M., Ardo S., Meyer G. J., Murphy C. J., Castellano F. N. J. *Phys. Chem. C*. 2012, vol. 116, p. 1429–1438.
  3. Nelson D. L. Cox. M. M. *Lehninger principles of biochemistry*. New York. W. H. Freeman, 2008, 1294 p.
  4. Brentner L. B., Peccia J., Zimmerman J. B. *Environ. Sci. Technol.* 2010, vol. 44, № 7, p. 2243–2254.
  5. Fritsch J., Scheerer P., Frielingsdorf S., Kroschinsky S., Friedrich B., Lenz O., Spahn C.M.T. *Nature*. 2011, vol. 479, p. 249–252.
  6. Lubitz W., Reijerse E., van Gestel M. *Chemical Reviews*. 2007, vol. 107, p. 4331–4365.
  7. Volbeda A. Charon M. H., Piras C., Hatchikian E. C., Frey M., Fontecilla-Camps J. C. *Nature*. 1995, vol. 373, p. 580–587.
  8. Tard C. et. all. *Nature*. 2005, vol. 433, p. 610–613.
  9. Andreiadis E. S., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Artero V. *Photochem. & Photobiol.* 2011, 87, p. 946–964.
  10. Ohki Y., Tatsumi K. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2011, vol. 2011, p. 973–985.
  11. Barton B. E., Olsen M. T., Rauchfuss T. B. *Current Opinion in Biotechnology*. 2010, vol. 21, p. 292–297.
  12. Heinekey D. M. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2009, vol. 694, p. 2671–2680.
  13. Perdew J. P., Burke J., Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.* 1996, vol. 77, p. 3865–3868.
  14. Gordon M. S., Schmidt M. W. *Theory and applications of computational chemistry: the first forty years*. Elsevier. Amsterdam. 2005, p. 1167–1189.
  15. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S. *Journal of Computational Chemistry*. 1993, vol. 14, p. 1347–1363.
  16. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. *J. Chem. Phys.* 2010, vol. 132, 77, p. 1–19.
  17. Piecuch P., Kucharski S.A., Kowalski K., Musial M. *Computer Physics Communications*. 2002, vol. 149, p. 71–96.
- © Еремина А. Д., Кузубов А. А., Варганов С. А., Лыхин А. О., Сержантова М. В., 2013

УДК 621.454.2

## НАНОМЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ТОПЛИВО ДЛЯ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Г. Г. Крушенко

Институт вычислительного моделирования СО РАН  
Российская Федерация, 660036, Академгородок, 50/44  
Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева  
Российская Федерация, 660014, Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31  
E-mail: genry@icm.krasn.ru

*Значительную долю массы ракеты занимает топливо, поэтому постоянно проводятся исследования по изысканию возможности уменьшения его объема. В этом плане одним из возможных направлений является применение металлов, среди которых высокой энергетической эффективностью обладает алюминий. При этом установлено, что более высокими «топливными» характеристиками обладают порошки алюминия с размерами частиц нанометрового диапазона по сравнению с крупнокристаллическим алюминием. Описана технология получения нанопорошкового алюминия методом электрического взрыва проводников. Высокая энергетическая эффективность нанопорошкового алюминия связана с возникновением в его частицах запасенной энергии. Применение нанопорошкового алюминия позволяет уменьшить массу топлива.*

*Ключевые слова: ракетное топливо, электрический взрыв проводников, нанопорошки алюминия.*

## NANOMETALLIC FUEL FOR THE ROCKET ENGINES

G. G. Krushenko

Institute of computational modelling SB RAS  
50/44, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russian Federation  
Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev  
31, Krasnoyarsky Rabochy Av., Krasnoyarsk, 660014, Russian Federation  
E-mail: genry@icm.krasn.ru

*The fuel occupies a considerable part of the rocket mass, so researches for the possibility of its volume decrease are carrying out constantly. Therefore one of the possible ways is to use the metals among which aluminum is high energy effective. At the same time it is determined that aluminum powders with nanometer diapason particles possess higher fuel characteristics in comparison with macrocrystalline aluminum. The technology of obtaining the nanopowder aluminum by the method of electric explosion of the conductor is described. High energy effectiveness of nanopowder*