

EDN: SBBKJK

УДК 544.1:544.7:548.3

Synthesis, Structure and IR Spectra Calculation by DFT of a Number of Magnesium (II) Compounds and Amino Acids

Dmitrii V. Bespalov* and Olga A. Golovanova
*Dostoevsky Omsk State University
Omsk, Russian Federation*

Received 31.08.2023, received in revised form 25.01.2024, accepted 14.02.2024

Abstract. Synthesis of magnesium(II) complexes with lysine and isoleucine from aqueous solutions of magnesium chloride and respective amino acids was carried out. The content of amino acids in the synthesized compounds was determined by formol titration using the Searnsen method. The content of magnesium(II) ions was determined by complexometric titration. The IR spectra of the synthesized compounds were recorded in the range of 500–4000 cm^{-1} . Structural dynamic models of magnesium lysinate and Magnesium isoleucinate complexes were simulated by the method density-functional theory (DFT, v B 3LYP) in the 6–31G and 3–21G basis sets. The molecular geometric parameters and frequencies of normal vibrations within the harmonic approximation in the IR spectra of the developed models were calculated. The calculated and experimental IR spectra of the synthesized compounds were compared in order to validate their structures. Data on coordination of compounds of magnesium ions with amino acids contributes to reliably establish the structure of their poorly studied complexes and can also allow to improve the methods for the synthesis of these complex compounds of predetermined composition and structure.

Keywords: density-functional theory, magnesium lysinate, magnesium isoleucinate, molecular modeling, IR spectrum, synthesis.

Acknowledgment. The work was performed within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (topic No. 075–03–2023 – “The fundamental theory of OHM’s crystallization and physico-chemical methods for studying pathogenic mineral formation in the human body in order to prevent, block pathogens and create biomimetic drug delivery systems”).

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: d.v.bespalov@rambler.ru



Синтез, расчет структуры и ИК-спектров методом DFT ряда соединений магния(II) с аминокислотами

Д. В. Беспалов, О. А. Голованова
Омский государственный университет
им. Ф. М. Достоевского
Российская Федерация, Омск

Аннотация. Осуществлен синтез комплексов магния(II) с лизином и изолейцином из водных растворов хлорида магния и соответствующих аминокислот. Содержание аминокислот в синтезированных соединениях определяли формальным титрованием по методу Серенсена. Содержание ионов магния(II) – комплексометрическим титрованием. Установили, что мольное соотношение в соединениях Mg^{2+} : АК – 1:2. Представлены ИК-спектры синтезированных соединений, измеренные в диапазоне 500–4000 cm^{-1} . Методом функционала плотности с использованием ВЗЛУР в базисах 6–31G, 3–21G минимизированы энергии и построены структурно-динамические модели соединений лизината и изолейцината магния. Рассчитаны геометрические параметры и частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении в ИК-спектре моделей представленных соединений. Интерпретированы расчетные и экспериментальные ИК-спектры синтезированных соединений. Проведено сравнение расчетных ИК-спектров со спектром синтезированных соединений, сделаны выводы об их строении, они адекватно описываются построенными моделями. Данные о координации соединений ионов магния с аминокислотами помогают достоверно установить строение их малоизученных комплексов, а также совершенствовать методы синтеза данных комплексных соединений заранее определенного состава.

Ключевые слова: метод функционала плотности, лизинат магния, изолейцинат магния, молекулярное моделирование, ИК-спектр, синтез.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 075–03–2023- «Фундаментальная теория кристаллизации ОМА и физико-химических методов исследования патогенного минералообразования в организме человека с целью профилактики, блокирования патогенов и создания биомиметических систем доставки лекарств»).

Цитирование: Беспалов Д. В., Голованова О. А. Синтез, расчет структуры и ИК-спектров методом DFT ряда соединений магния(II) с аминокислотами. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(1). С. 74–84. EDN: SBBKJK

Введение

Одним из перспективных научных направлений в области физической химии является исследование закономерностей комплексообразования ионов магния (II) с биогенными аминокислотами, а также разработка методов, которые позволяют изучить данные соединения. Актуальность этой тематики обусловлена необходимостью получения достоверных данных о термодинамических константах устойчивости комплексов ионов магния (II) с аминокислотами, которые широко используются в биохимических исследованиях.

Известно, что магний в ионизированном состоянии играет важнейшую роль в осуществлении ряда важных клеточных и физиологических функций человека [1–4]. Аминокислоты играют ключевую роль в формировании всех органов животных и людей, включая мышцы, связки, жидкости, гормоны и ферменты, так как являются основным элементом для их построения и развития [5]. За счет этих функций две эти составляющие имеют множество областей, где они могут взаимодействовать друг с другом, а устойчивость таких соединений определяет скорость обменных процессов в организме человека. При этом какой-либо единой теории с доказательной базой, объясняющей неравновесное взаимодействие неорганической (ионы магния (II)) и органической (аминокислоты) компонент, механизм данного химического процесса, а также связь реакционной способности участников реакции с их строением, пространственной структурой и условиями осуществления, в настоящее время не существует.

Известно, что металлокомплексы аминокислот (АК) являются биологически активными и часто комплексообразователем в таких комплексах выступает ион магния(II), участвуя в реакциях с АК. Образованные комплексы способны катализировать реакции, а также выполнять функции обмена, которые происходят в организме человека [6,7].

Известны процессы, которые приводят к образованию минералов, а именно органоминеральных агрегатов (ОМА) в различных живых тканях [8,9]. В частности, образование ОМА, причины которых связаны с ионом магния, а также с АК, согласно статистическим данным, с каждым годом увеличивается [10,11]. Известно, что образование ОМА происходит в жидкостях организма сложного состава (плазма крови, синовия и др.), причём условия их формирования могут быть вариативными и вызваны различными причинами экзогенного и эндогенного характера, и при этом процессы эти недостаточно изучены [12].

Изучение структуры и поведения комплексов магния с АК, как отдельных соединений, так и в составе сложных ОМА, поможет более полно понимать процессы, происходящие в тканях и жидкостях организма человека в нормальном и измененном состоянии, связанном с рядом заболеваний. Эти знания могут быть использованы не только для создания лекарственных препаратов, но также и для разработки методов профилактики. Такого результата можно достичь при использовании систематического подхода к исследованию процессов, связанных с образованием комплексов магния (II) с АК [13,14].

Получение новых знаний о свойствах комплексных соединений ионов магния (II) с АК в кристаллической фазе и через расчетную квантово-химическую модель изолированной мо-

лекулы непосредственно способствует развитию фундаментальных знаний о комплексных соединениях и может быть применено в биохимических исследованиях. Информация о координации соединений ионов магния с аминокислотами помогает установить строение малоизученных комплексов, а также совершенствовать методы синтеза комплексных соединений с определенным составом и структурой. Исследование в области взаимодействия ионов магния (II) с аминокислотами необходимо как для расширения баз данных по термодинамическим и кинетическим параметрам этих соединений, так и для использования в практических целях. Это может быть основой для последующих исследований в данной области, а также позволит окончательно установить механизм процесса образования комплексов между аминокислотами и ионами магния (II).

На сегодняшний день моделировать молекулярные комплексы возможно используя квантово-химический расчёт. По данным литературы [15–17], одним из наиболее достоверных методов, который даёт результаты расчёта колебательных спектров, близких к реальным, является метод теории функционала плотности (DFT). В области 2800–3800 cm^{-1} для нормальных колебаний в ИК-спектроскопии абсолютная ошибка для метода DFT принимает значения не более 5 %, а в области 2300–500 cm^{-1} составляет порядка 2 %.

Уточнение структуры молекул лизината и изолейцината магния и сравнения ИК-спектров моделей с ИК-спектрами, полученными экспериментальным путем, являются объектом данного исследования. Расшифровка и интерпретация таких ИК-спектров – сложная задача, которая до настоящего времени решена не полностью. Предполагается, что рассматриваемые соединения относятся к комплексным, где в качестве комплексообразователя выступают ионы магния(II), в качестве лигандов – лизин (Lys) и изолейцин (Ile).

Цель работы – построение моделей лизината и изолейцината магния методом DFT (с использованием функционала B3LYP) в базисах 6–31G, 3–21G, реализованного в пакете программ GAMESS (US), и интерпретация расчетного и экспериментального ИК-спектров лизината магния и изолейцината магния, установление строения данных комплексов.

Экспериментальная часть

Базисы 6–31G и 3–21G являются валентно-расщепленными, содержащими одну основную функцию внутренней оболочки для каждого атома. Для каждой оболочки используется группа из шести и трех гауссовых функций соответственно, а также набор из трех и двух гауссовых функций для внутренней и внешней валентной оболочек [18]. Энергия исследуемых моделей соединения магния с аминокислотами приведена к минимальной, рассчитаны структуры и частоты нормальных мод для метода ИК-спектроскопии.

Синтез соединений проводился с использованием мольного соотношения металл-аминокислота – 1:1. За основу был взят метод синтеза аналогичных соединений из работы [19]. Навеску АК (Lys – 0.2190 г, Ile – 0.1965 г) растворяли в 10 мл дистиллированной воды, где pH раствора заранее доводили электролизом на графитовых электродах до значений выше изоэлектрической точки для АК (pH~7) для активации механизма внутриконтюгированного основания. Затем добавляли навеску $m(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.3048$ г. Использовали выпаривание раствора при комнатной температуре, в процессе которого происходит химическая реакция АК с ионами Mg^{2+} и кристаллизация полученного соединения. Через 7 дней получали кристалли-

ческий осадок, его промыли небольшим объёмом воды и для удаления лишней влаги сушили при температуре 40–50 °С.

Для определения группового состава синтезированных образцов использовали метод инфракрасной спектроскопии. На спектрофотометре ФСМ 2202 (Инфраспек, Россия) были сняты ИК-спектры исследуемых синтезированных соединений ионов магния с АК. Кристаллические образцы доводили в ступке до состояния порошка и в таком виде смешивали с KBr, после чего наносили на германиевую кювету и прессовали. Спектр был снят в области 500–4000 см⁻¹, разрешающая способность 4 см⁻¹. Данные обрабатывались с использованием функционала программы OriginPro 2021.

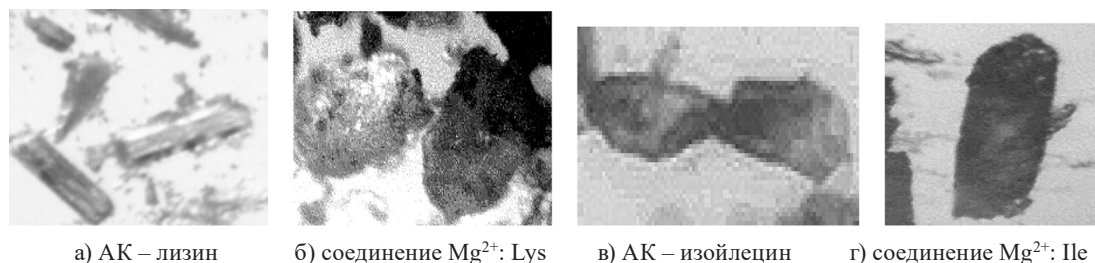
Определение содержания ионов магния (II) в полученных соединениях проводили с помощью комплексометрического титрования. Для этого полученные осадки растворяли в определенном объеме дистиллированной воды. Отбирали 10 мл раствора, добавляли 15 мл аммиачного буфера и индикатор хромогена черного. Полученный раствор титровали стандартным раствором трилона Б (0,01 Н) до перехода вино-красной окраски в синюю. Проводили 3 параллельных определения. Объемы, пошедшие на титрование проб анализируемого раствора, усредняли и рассчитывали содержание магния в полученных соединениях.

Содержание аминокислот определяли формальным титрованием по методу Серенсена. К точному объему испытуемого образца прибавляли воду до объема 20 мл. При необходимости раствор нейтрализовали до pH 7,0 с помощью 0,1 М раствора гидроксида натрия или 0,1 М раствора соляной кислоты. По окончании нейтрализации прибавляли 20 мл 35 %-го раствора формальдегида, нейтрализованного до pH 7,0 в день проведения анализа с помощью 10 %-го раствора гидроксида натрия. Полученный раствор перемешивали и титровали 0,1 М раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина до появления слабо-розового окрашивания.

Обработка результатов осуществлялась с помощью программ MS Excel 2019 и OriginPro 2021.

Результаты и обсуждения

Синтезированы соединения Mg²⁺: Lys и Mg²⁺: Ile и изучена их морфология, фотографии осадков приведены на рис. 1, сравнение морфологии полученных образцов выявило отличие от морфологии соответствующих АК.



а) АК – лизин

б) соединение Mg²⁺: Lys

в) АК – изойлецин

г) соединение Mg²⁺: Ile

Рис. 1. Осадки под электронным микроскопом XSP-140 с разрешением x80: а) АК – лизин, б) соединение Mg²⁺: Gly, в) АК – изойлецин, г) соединение Mg²⁺: Ile

Fig 1. Compound under an XSP-140 electron microscope at x80 resolution: a) AA-lysine, b) compound Mg²⁺: Gly c) AA-isoleucine d) compound Mg²⁺: Ile

Результаты химических анализов на содержание магния (II) и аминокислот в синтезированных соединениях и их молярные соотношения представлены в табл. 1. Анализ полученных результатов показал, что молярное соотношение иона магния (II) и соответствующих лигандов (лизина и изолейцина) в полученных соединениях составляет 1:2.

Далее были построены модели предполагаемых соединений, минимизирована энергия молекул лизината магния, она равна -1179.978 Хартри ($-5.144 \cdot 10^{-15}$ Дж), и изолейцината магния, она равна -1070.566 Хартри ($-4.667 \cdot 10^{-15}$ Дж). На рис. 2 приведено строение исследуемых соединений.

Таблица 1. Результаты определения молярного соотношения ионов магния (II) и АК в синтезированных соединениях

Table 1. Results of the determination of the molar ratio of magnesium (II) ions and AA in the synthesised compounds

Определение количества ионов магния (II)			Определение количества аминокислот	
Соединение	C_n (трилон Б), моль-экв/л	$n(\text{Mg}^{2+})$, моль	$C_m(\text{NaOH})$, моль/л	$n(\text{АК})$, моль
Mg^{2+} -Ile	0.01	0.0011	0.1	0.0022
Mg^{2+} -Lys	0.01	0.00075	0.1	0.0015

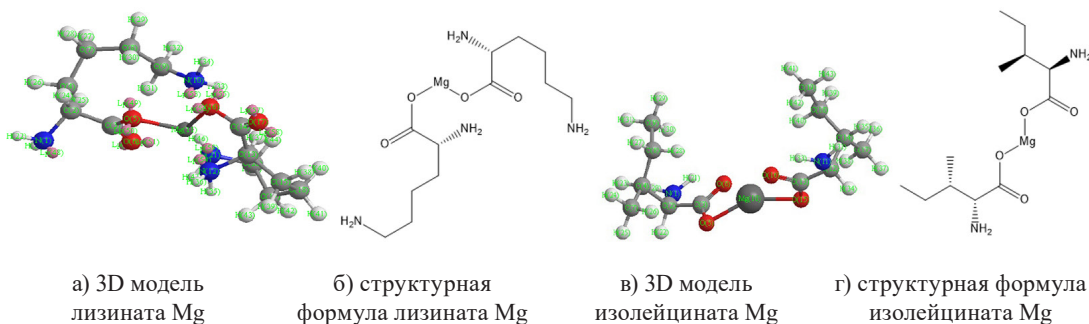


Рис. 2. Строение исследуемых комплексов

Fig 2. Structure of the studied complexes

В табл. 2 приведены рассчитанные термодинамические характеристики моделей лизината магния и изолейцината магния при стандартной температуре 298.15K. Выбор стандартной температуры даёт возможность сопоставления данных с литературными значениями.

На рис. 3 приведены ИК-спектры: расчетный (DFT в базисе 6–31G) (а) и экспериментальный (б) для изолейцината магния.

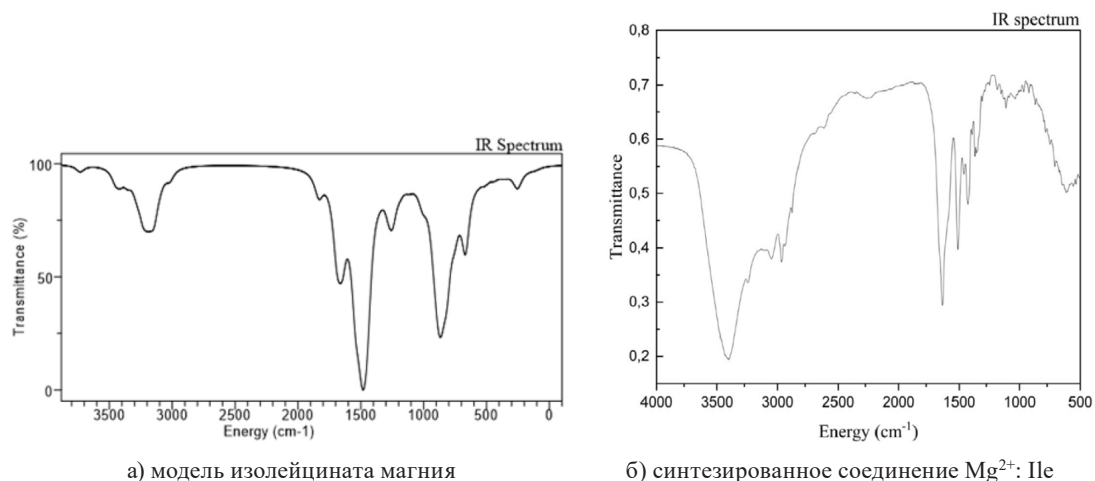
Анализ рассчитанного и экспериментального ИК-спектров изолейцината магния демонстрирует:

1. В спектре модели изолейцината магния имеются высокоинтенсивные полосы $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})=1859 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})=1278 \text{ см}^{-1}$, в то время как в синтезированном соединении Mg^{2+} : Не наблюдаются подобные полосы $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})=1845 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})=1285 \text{ см}^{-1}$. Погрешность около

Таблица 2. Рассчитанные характеристики модельной структуры комплексов лизината магния и изолейцината магния при $T=298.15\text{ K}$

Table 2. Calculated characteristics of the model structure of magnesium leucinate and magnesium isoleucinate complexes at $T=298.15\text{ K}$

	Значение DFT 6–31G	Значение DFT 3–21G	Значение DFT 6–31G	Значение DFT 3–21G
Модель 1:2	Mg^{2+} : Lys		Mg^{2+} : Ile	
Энтальпия H, ккал/моль	280.809	281.554	255.985	256.027
Энтропия S, кал/моль K	132.733	147.036	144.107	139.414
Свободная энергия Гиббса, ккал/моль	242.291	237.715	212.294	216.573
Внутренняя энергия U, ккал/моль	282.063	280.961	254.167	256.934
Кинетическая энергия, ккал/моль	740798	739205	669638	670532
Потенциальная энергия, ккал/моль	-1481154	-1479638	-671766	-1342180



а) модель изолейцината магния

б) синтезированное соединение Mg^{2+} : Ile

Рис. 3. Рассчитанный (а) и экспериментальный (б) ИК-спектры изолейцината магния

Fig 3. Calculated (a) and experimental (b) IR spectra of magnesium isoleucinate

2 %. Можно сделать вывод, что ион Mg^{2+} взаимодействует с карбоксильной группой в синтезированном соединении так же, как и в предполагаемой модели.

2. В модельном спектре наблюдаются две ярко выраженные полосы $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)=3483\text{ cm}^{-1}$ и $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)=3240\text{ cm}^{-1}$, которые не присутствуют в спектрах аминокислот из-за их биполярной структуры. В спектре синтезированного соединения комплекса также наблюдаются полосы $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)=3403\text{ cm}^{-1}$ и $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)=3243\text{ cm}^{-1}$ с погрешностью около 5 %. Это свидетельствует о возможном использовании донорно-акцепторного механизма для образования связи между комплексообразователем и лигандом [20].

3. Не найдена на спектре модельного соединения специфическая полоса в области $\sim 2006\text{ cm}^{-1}$, что указывает на отсутствие сильного взаимодействия $\text{N-H}\cdots\text{O}$, которое может достоверно указывать на наличие воды в кристаллической структуре, данные полосы также не обнаружены в спектре синтезированного соединения [21].

4. 500–1500 cm^{-1} Подробный анализ этой области и сравнение со спектром синтезированного соединения приведен в табл. 3.

Таблица 3. Рассчитанные и экспериментальные частоты колебаний ИК-спектра молекулы изолейцината магния

Table 3. Calculated and experimental vibrational frequencies of the IR spectrum of the magnesium isoleucinate molecule

$\nu_{\text{эксп}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{DFT 6-31G}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{DFT 3-21G}}, \text{cm}^{-1}$	Форма колебаний
557	576	572	$\gamma(\text{OCO}), \chi(\text{OCCC}), \chi(\text{OCCH}), \chi(\text{CCCC}), \text{Q}(\text{CO})$
672	662	667	$\chi(\text{CCCC}), \chi(\text{HCCC}), \chi(\text{CCCC}), \gamma(\text{CCO}), \chi(\text{HCCO}), \chi(*\text{CO}_2)$
709	702	706	$\chi(\text{CCCC}), \text{Q}(\text{CC}), \gamma(\text{CCO}), \chi(\text{HCCO}), \chi(\text{HNNH}), \chi(\text{CCN})$
749	745	735	$\chi(\text{HCCO}), \gamma(\text{NCCO}), \chi(\text{HCCH}), \text{Q}(\text{CC}), \chi(\text{CCCC}), \chi(\text{CCCO}), \text{Q}(\text{CO}), \gamma(\text{CCO}), \chi(\text{HCCC}), \chi(\text{OCCH}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{HNNH})$
786	797	756	$\text{Q}(\text{CC}), \chi(\text{CCCO}), \gamma(\text{CCC}), \chi(\text{CCCO}), \chi(\text{NCCO}), \chi(\text{HNNH})$
800	810	810	$\chi(\text{CCCH}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{HCCH}), \chi(\text{OCCC}), \chi(\text{HNNH}), \chi(\text{CCN})$
872	876	888	$\chi(\text{CCCH}), \text{Q}(\text{CO}), \chi(\text{HNNH})$
921	925	921	$\chi(\text{OCCH}), \chi(\text{HCCO}), \chi(\text{HCCH}), \text{Q}(\text{CC}), \text{Q}(\text{CO}), \chi(\text{CCCO}), \beta(\text{HCC}), \gamma(\text{CCC}), \text{Q}(\text{OC}), \chi(\text{HNNH})$
964	969	971	$\gamma(\text{OCC}), \text{Q}(\text{CO}), \text{Q}(\text{CC}), \text{Q}(\text{OC}), \chi(\text{HCCH}), \gamma(\text{OCC}), \chi(\text{HNNH})$
1035	1045	1039	$\chi(\text{CCCC}), \chi(\text{OCCC}), \text{Q}(\text{CO}), \chi(\text{HCCH}), \chi(\text{CCCH}), \chi(\text{CCCO}), \text{Q}(\text{CC}), \text{Q}(\text{CN})$
1088	1088	1081	$\chi(\text{OCCC}), \chi(\text{CCCC}), \text{Q}(\text{CO}), \chi(\text{HCCH}), \text{Q}(\text{CC}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{HCCO}), \text{Q}(\text{CN})$
1113	1110	1115	$\text{Q}(\text{CO}), \text{Q}(\text{CC}), \text{Q}(\text{OC}), \chi(\text{OCCH}), \text{Q}(\text{CN}), \chi(\text{CN})$
1154	1148	1178	$\text{Q}(\text{CO}), \text{Q}(\text{CC}), \text{Q}(\text{OC}), \text{Q}(\text{CN}), \chi(\text{CN}), \chi(\text{CCN})$
1186	1182	1178	$\beta(\text{CCH})$
1247	1259	1242	$\beta(\text{OCCH})$
1285	1278	1277	$\beta(\text{CCH}), \chi(\text{HCCO}), \chi(\text{HCCC}), \chi(\text{OCCH}), \text{q}(\text{CO}_2^-), \text{q}(\text{C=O})$
1308	1299	1297	$\beta(\text{HCCO}), \chi(\text{HCCO}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{CCCH}), \chi(\text{NH}_2)$
1368	1376	1365	$\chi(\text{HCCH}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{OCCH}), \chi(\text{HCCO}), \beta(\text{HCCO}), \text{Q}(-\text{CO}_2^-)$
1391	1400	1403	$\beta(\text{HCO}), \chi(\text{NCCO}), \chi(\text{HCCH}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{HCCO}), \beta(\text{HCC}), \text{Q}(\text{CC}), \beta(\text{HCCO}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{HCCO}), \beta(\text{CCH}), \text{Q}(\text{NH}_2), \chi(\text{NH}_2)$
1427	1428	1443	$\beta(\text{HCCO}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{HCCO}), \beta(\text{CCH}), \text{Q}(\text{NH}_2), \chi(\text{NH}_2)$
1459	1457	1457	$\text{Q}(\text{OC}), \text{Q}(\text{CC}), \beta(\text{CCH}), \chi(\text{HCCH}), \chi(\text{CCCH}), \text{Q}(\text{NH}_2), \chi(\text{NH}_2), \text{a}$
1512	1517	1510	$\alpha(\text{HCH}), \beta(\text{OCCH}), \chi(\text{HCCH}), \chi(\text{HNNH}), \chi(\text{CCN})$
1600	1599	1588	$\alpha(\text{HCH}), \beta(\text{OCCH}), \chi(\text{HCCC}), \chi(\text{NH}_2), \text{Q}(\text{HNNH})$
1637	1634	1644	$\text{q}(\text{C=O}), \text{q}(\text{O=CO}), \text{Q}(\text{NH}_2), \chi(\text{NH}_2), \chi(\text{HOH})$
1661	1664	1654	$\text{q}(\text{C=O}), \text{q}(\text{O=CO}), \chi(\text{HOH})$
1845	1859	1840	$\chi(\text{HOH}), \chi(\text{N-H}^+ \dots \text{O}), \text{q}(\text{C=O}), \text{q}(\text{O=CO})$
2938	2933	2968	$\text{q}(\text{CH})$
2968	3001	3023	$\text{q}(\text{CH})$
3051	3059	3098	$\text{q}(\text{CH})$
3243	3240	3235	$\text{q}(\text{HNNH}), \text{q}(\text{NH}_2^+), \text{q}(\text{OH})$
3403	3483	3452	$\text{q}(\text{HNNH}), \text{q}(\text{NH}_2^+), \text{q}(\text{OH})$

Примечание. Используются общепринятые обозначения координат: валентные колебания связей – q, Q, плоские деформационные колебания – γ, β – с участием одного атома H, $\alpha = \alpha(\text{HCH})$, неплоские деформационные колебания – χ , $*\text{CO}_2$ – углекислый газ.

5. Модель изолированного соединения имеет ряд ограничений, влияющих на колебания связей в реальных условиях, тем самым в спектре реальных соединений наблюдается наличие некоторых пиков и обертонов. Например, наличие структурной воды, водородных связей, соседних атомов, межмолекулярные взаимодействия, наличие примесей и пр.

Наличие всех выше перечисленных факторов достоверно указывает на то, что предполагаемое комплексное соединение Mg^{2+} : Ле имеет состав такой же, как и модельное соединение, но с тем отличием, что вероятен донорно-акцепторный механизм образования связи Mg-N иона магния с атомами азота аминогруппы аминокислоты, который не учитывается в модельном соединении.

Подобным образом возможно описание остальных спектров, в том числе и ИК-спектров лизината магния, для примера приведён расчётный спектр методом DFT в базисе 6–31G, на рис. 4 представлен модельный и экспериментальный спектр.

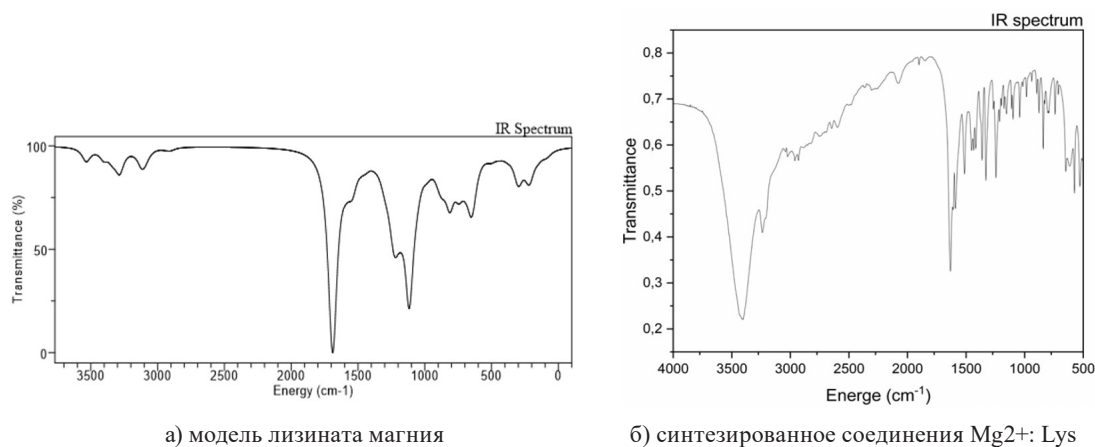


Рис. 4. Рассчитанный (а) и экспериментальный (б) ИК-спектры лизината магния

Fig. 4. Calculated (a) and experimental (b) IR spectra of magnesium lysinate

Подобным образом можно описать колебания в ИК-спектре молекулы лизината магния. При сравнении данных, которые характеризуют ИК-спектры для лизината магния и изолейцината магния соответственно, наблюдаем схожесть данных спектров по функциональным группам, которые были определены, и их положению на ИК-спектрах, как расчётных, так и полученных экспериментальным путём.

Заключение

Комплексонометрическим титрованием и формольным титрованием по методу Серенсена установили, что в синтезированных соединениях ион магния (II) с соответствующим лигандом находятся в мольном соотношении – 1:2. Построены структурно-динамические модели лизината магния и изолейцината магния методом DFT(B 3LYP), в базисах 6–31G, 3–21G представлены термодинамические характеристики изолированных молекул. Дан анализ и расшифрованы ИК-спектры моделей лизината магния, а также изолейцината магния. Основыва-

ясь на приведенных данных квантово-химических расчетов ИК-спектра моделей соединений иона магния(II) с АК, сделан вывод о строении ранее синтезированных комплексов Mg^{2+} : Lys и Mg^{2+} : Ile – они адекватно описываются с построенными моделями, но имеют ряд отличий: наличие внутримолекулярной воды, вероятное наличие ковалентной связи, образованной по донорно-акцепторному механизму, неподеленной пары атома азота с ионами металлов. Наблюдаемые сдвиги в низкочастотную сторону в ИК-спектрах синтезированных соединений Mg^{2+} : Lys и Mg^{2+} : Ile относительно ИК-спектра моделей могут быть объяснены влиянием межмолекулярных кулоновских и водородных взаимодействий, которые имеют место в образованном комплексе. Квантово-химический расчет и анализ малоустойчивых комплексных соединений магния с другими аминокислотами в рамках метода DFT, вероятно, станет предметом изучения в будущих работах.

Список литературы / References

- [1] Добрынина Н. А. Бионеорганическая химия. М.: МГУ, 2007. 36 с. [Dobrynina N. A. Bioinorganic Chemistry. Moscow: MGU, 2007. 36 p. (In Russ.)]
- [2] Скальный А. В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. М.: ОНИКС 21 век, Мир, 2004. 216 с. [Skalny A. V. Chemical elements in human physiology and ecology. Moscow: Onyx 21 Century, Mir, 2004. 216 p. (In Russ.)]
- [3] Юдина Н. В., Торшин И. Ю., Громова О. А., Егорова Е. Ю., Быков А. Т. Обеспеченность ионами калия и магния – фундаментальное условие для поддержания нормального артериального давления. *Кардиология* 2016. Т. 56. № 10. С. 80–89. [Yudina N. V., Torshin I. Y., Gromova O. A., Egorova E. Y., Bykov A. T. Provision with potassium and magnesium ions is a fundamental condition for maintaining normal arterial pressure. *Cardiology* 2016. Vol. 56. № 10, P. 80–89. (In Russ.)]
- [4] Senni K., Foucault-Bertaud A., Godeau G. Magnesium and connective tissue. *Magnes Res* 2003. Vol. 16, № 1, P. 70–74.
- [5] Левчук Л. В., Бородулина Т. В., Санникова Н. Е., Данилова И. Г. Клиническое значение содержания свободных аминокислот для роста и развития детей. *Уральский медицинский журнал* 2017. № 5(149). С. 11–15. [Levchuk L. V., Borodulina T. V., Sannikova N. E., Danilova I. G. Clinical significance of free amino acids for child growth and development. *Urals Medical Journal* 2017. № 5(149), P. 11–15. (In Russ.)]
- [6] Golovanova O. A., Solodyankina A. A. Main features of nucleation in model solutions of blood plasma. *J. Crystallography Reports* 2017. Vol. 62. № 2, P. 342–348.
- [7] Misra V. K.; Draper D. E. On the Role of Magnesium Ions in RNA Stability. *Biopolymers* 1998. 48. № 2, P. 113–135.
- [8] Golovanova O. A., Korol'kov V. V. Thermodynamics and kinetics of calcium oxalate crystallization in the presence of amino acids. *J. Crystallography Reports* 2017. Vol. 62. № 5, P. 787–796.
- [9] Abiri B., Vafa M. Effects of vitamin D and/or magnesium supplementation on mood, serum levels of BDNF, inflammatory biomarkers, and sirt1 in obese women: a study protocol for a double-blind, randomized, placebo-controlled trial. *Trials* 2020. Vol. 21. № 1. P. 225
- [10] Голованова О. А., Пятанова П. А., Россеева Е. В. Анализ закономерностей распределения белковой составляющей мочевого камня. *Доклады Академии наук* 2004. Т. 395. № . 5.

C. 1–3. [Golovanova O. A., Pyatanova P. A., Rosseyeva E. V. Analysis of patterns of distribution of the protein component of urinary stones. *Reports of the Academy of Sciences* 2004. Vol. 395. № 5, P. 1–3 (In Russ.)]

[11] Waheed E.J., Obaid S. M., Ali-Abbas A.A.S. Biological Activities of Amino Acid Derivatives and their Complexes: A Review. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences* 2019. Vol.10. № 2. P. 1624–1641.

[12] Курочкин В.Ю. Термодинамика процессов комплексообразования ионов кальция с аминокислотами в водном растворе. Дис. канд. хим. наук. М.: Иванов. гос. хим.-технол. ун-т. 2011. 121с. [Kurochkin V. Yu. Thermodynamics of complexation processes of calcium ions with amino acids in aqueous solution. Moscow: Ivanov. State Chemical Engineering University. 2011. 121 p. (In Russ.)]

[13] Golovanova O.A., Tomashevsky I.A. Kinetics and Thermodynamics of the Formation of Compounds of Calcium Ions and Amino Acids: Their Structure and Stability. *Russian journal of physical chemistry* 2019. Vol. 93. № 1, P. 7–17.

[14] Накоскин А.Н., Воронцов Б.С., Лунева С.Н., Ваганова Л.А. Квантово-химическое моделирование аминокислотных комплексов кальция и оценка возможности их применения для восполнения дефицита кальция. *Современные проблемы науки и образования* 2012. № 3. С. 3–6 [Nakoskin A. N., Vorontsov B. S., Luneva S. N., Vaganova L. A. Quantum-chemical modeling of calcium aminoacyl complexes and evaluation of the possibility of their application to compensate calcium deficiency. *Modern problems of science and education* 2012. № 3, P. 3–6. (In Russ.)]

[15] Babkov L.M., Moiseikina E.A., Korolevich M.V. Calculation of the structure and IR spectrum of methyl- β -D-glucopyranoside by density functional theory. *J. of Applied Spectroscopy* 2010. Vol. 77. № 2, P. 166–173.

[16] Бутырская Е.В., Нечаева Л.С., Шапошник В.А., Дроздова Е.И. Отнесение полос в ИК спектрах водных растворов глицина на основе квантово-химического расчета. *Сорбционные и хроматографические процессы* 2012. Т. 12. № 4. С. 501–511. [Butyrskaya E. V. et al. Assignment of bands in IR spectra of aqueous glycine solutions based on quantum chemical calculation. *Sorption and chromatographic processes* 2012. Vol. 12. № 4, P. 501–511. (In Russ.)]

[17] Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности. *УФН* 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348. [Kon V. Electronic structure of matter – wave functions and density functionalities. *UFN* 2002. Vol. 172, № 3, P. 336–348. (In Russ.)]

[18] Gordon M.S., Schmidt M. W. Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years. Amsterdam: Elsevier, 2005. 1267 p.

[19] Bepalov D.V., Golovanova O.A. Synthesis of complex compounds of calcium (II) ions with amino acids. *J. Butlerov Communications* 2021. Vol.65. № 1, P. 15–22.

[20] Larkin P.J. Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. Amsterdam: Elsevier, 2018. 228 p.

[21] Fischer W. F., Eysel H. H. Raman and FTIR spectroscopic study on water structural changes in aqueous solution of aminoacids and related compounds. *J. Mol. Struc.* 1997. Vol. 415. № 3. P. 249–257.