

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 544.2

DOI: 10.34680/2076-8052.2024.3(137).416-424

Поступила в редакцию / Received 01.08.2024

ГРНТИ 31.15.25

Специальность ВАК 1.3.8

Принята к публикации / Accepted 20.08.2024

Научная статья

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ MP2 И DFT ДЛЯ РАСЧЕТА СТРУКТУРЫ И ИК-СПЕКТРОВ НА ПРИМЕРЕ СОЕДИНЕНИЙ МАГНИЯ С АМИНОКИСЛОТАМИ

Беспалов Д. В., Голованова О. А.

Омский государственный университет имени Ф. М. Достоевского (Омск, Россия)

Аннотация Построены структурные модели соединений магния с валином и глицином методом Мёллера-Плессе второго порядка (MP2) и методом функционала плотности (DFT) (функционал B3LYP) в базисе 6-31G(d). Рассчитаны частоты нормальных колебаний в ИК-спектре моделей. Показано сравнение рассчитанных ИК-спектров друг с другом и со спектрами синтезированных соединений, сделаны выводы об их строении. Полученные данные по координации соединений магния с аминокислотами могут помочь установить строение их комплексов.

Ключевые слова: *Метод функционала плотности, Мёллер-Плессе, теория возмущений, магний, аминокислота, ИК-спектр, синтез*

Для цитирования: Беспалов Д. В., Голованова О. А. Сравнение методов MP2 и DFT для расчета структуры и ИК-спектров на примере соединений магния с аминокислотами // Вестник НовГУ. 2024. 3 (137). 416-424. DOI: 10.34680/2076-8052.2024.3(137).416-424

Research Article

COMPARISON OF MP2 AND DFT METHODS FOR CALCULATING STRUCTURE AND IR SPECTRA USING THE EXAMPLE OF MAGNESIUM COMPOUNDS WITH AMINO ACIDS

Bespalov D. V., Golovanova O. A.

Dostoevsky Omsk State University (Omsk, Russia)

Abstract Structural models of magnesium compounds with valine and glycine have been constructed. MP2 and DFT (B3LYP functional) methods in the 6-31G(d) basis were used for the construction. The frequencies of normal oscillations in the IR spectrum of the models have been calculated. Comparison of the calculated IR spectra with each other and with the spectra of the synthesised compounds is shown. Conclusions about the structure of the compounds are drawn. The obtained data on coordination of magnesium compounds with amino acids can help to establish the structure of their complexes.

Keywords: *Density-functional method, Møller–Plesset, Perturbation theory, Magnesium, Amino acid, IR spectrum, Synthesis*

For citation: Bespalov D. V., Golovanova O. A. Comparison of MP2 and DFT methods for calculating structure and IR spectra using the example of magnesium compounds with amino acids // Vestnik NovSU. 2024. 3 (137). 416-424. DOI: 10.34680/2076-8052.2024.3(137).416-424

Введение

Исследование теории комплексообразования ионов магния (II) с биогенными аминокислотами, а также разработка методов для изучения строения этих соединений, представляет собой одну из наиболее перспективных и актуальных задач в физической химии. Актуальность данного исследования обусловлена отсутствием достоверно установленного строения изучаемых соединений и как следствие отсутствием достоверных данных о термодинамических параметрах соединений ионов магния (II) с аминокислотами, и различных констант устойчивости, на основании которых могут проводиться соответствующие биохимические исследования.

Магний является макроэлементом в организме человека. В ионизированном виде является универсальным регулятором физиологических процессов на биохимическом уровне, и, обеспечивает возможность метаболизма около 300 ферментов, в частности креатинкиназы, фосфофруктокиназы, трансмембранного транспорта ионов, необходим для синтеза и репродукции ДНК и РНК, участвует в процессах синтеза белка, в нервно-мышечной проводимости. Недостаток магния в организме человека является нарушением работы сердечно-сосудистой системы, опорно-двигательного аппарата, различные неврологические нарушения [1].

Аминокислоты (далее – АК) же являются строительным блоком для формирования всех органов человека и животных, всех мышц и связок, жидкостей, гормонов и ферментов. Также у некоторых АК есть другие функции, в частности валин способствует восстановлению мышц после нагрузки, при его недостатке наблюдают нарушение координации движений. Глицин – стимулирует выработку серотонина и влияет на память, при недостатке в организме человека наблюдается нарушение сна, слабость мышц. Снижение содержания глицина и валина в организме является фактором риска физического развития и некорректной работы центральной нервной системы [2]. По функциям в организме человека, видим, что существует множество областей пересечения, где могут взаимодействовать изучаемые АК и ионы магния. В результате взаимодействия могут образовываться соединения, комплексы – устойчивость, которых может определять скорость различных процессов в организме человека как физиологических, так и патогенных [3]. Механизм взаимодействия магния с АК не изучен до конца, сложность возникает и в изучении химического взаимодействия в сложной системе, которой является организм человека. Связи реакционной способности участников реакции с их строением, пространственной структурой и условиями осуществления, в настоящее время не существует. Отсутствие знаний в данной области, приводит к большому количеству дополнительных биохимических исследований, что влечёт за собой увеличение времени исследования и увеличивается вероятность побочных процессов. Поэтому изучение комплексообразования ионов магния с АК их термодинамические, кинетические

характеристики, а также их строение могут помочь также в оптимизации методов исследования.

В медицине, возможно применение комплексных соединений таких как валинат и глицинат магния. В частности, известно, что глицинат магния, помимо функций, характерных для АК (например, строительной), участвует в поддержании нормального уровня АТФ, и усиливает работу кишечника, улучшает проводимость нервной ткани [4]. Комплексы аминокислот с металлами являются важным предметом исследования в фармакологии с точки зрения химизма процессов; особенно после того, как была показана их возможное противодействие раку, и протестирована в качестве антиматериала, проявляющего противоопухолевую активность [5]. Более того, структура комплексов магния с АК будет способствовать пониманию механизмов их действия в тканях и жидкостях сложной системы, такой, какой является человеческий организм, тем более, когда физико-химическое состояние его подвержена изменению вследствие различных заболеваний. Подобная задача решается благодаря использованию систематического подхода к исследованию процессов образования комплексов ионов магния (II) с АК.

Один из методов исследования комплексообразования – квантовое моделирование. Расчёт моделей изолированных молекул, позволяют оценить, спрогнозировать стояние соединений, внося свой вклад в исследование. Рассчитать, возможно, не только саму структуру, но и оценить термодинамические характеристики в различных условиях, а также различные спектры, такие как, например ИК. Данные, полученные при помощи расчёта, могут помочь в улучшении синтеза соединений заранее определенного состава и структуры [6].

Наиболее достоверные методы квантового моделирования, результаты которых близки к реальным системам: метод функционала плотности (DFT) и теория возмущений Мёллера-Плессе второго порядка (MP2) [7, 8]. Данные методы вычислительной химии имеют разные подходы решению уравнения Шредингера для различных систем и имеют как свои достоинства и недостатки. Например, метод MP2 применяется для расчёта небольших систем, которыми чаще всего являются изолированные молекулы, давая возможность адекватно оценивать поведение в органических комплексах молекул металла комплексообразователя, имеющего больше электронов и их взаимодействий, чем, скажем, в атоме углерода. А метод DFT способен адекватно просчитывать и большие молекулы, поверхности, но исходя из того, что волновая функция заменяется электронной плотностью, некоторыми межмолекулярными взаимодействиями могут пренебрегать, несмотря на это результаты адекватно описывают реальность. Отсюда расчёт именно колебательных ИК спектров, их интерпретация и сравнение с экспериментом дают возможность понять, какой их методов в выбранном базисе будет лучше описывать органометаллические комплексные соединения, на примере валината и глицината магния.

Цель работы – построение моделей глицината и валината магния методами MP2 и DTF (с использованием функционала B3LYP) в базисе 6-31G (d), интерпретация расчетного и экспериментального ИК-спектров синтезированных соединений, уточнение строения, сравнение расчётных методов.

Основная часть

Для создания и расчета модельных структур применялся пакет программ для квантово-химического моделирования, в котором возможно использовать методы MP2 и DFT (B3LYP) в базисе 6-31G (d), GAMESS (US). Базис 6-31G (d) – применяют для расчёта структур металлоорганических соединений, данный базиспредставляется собой набор поляризационных функций с валентно-расщеплением, который добавляет к набору 6-31Gещё пять d – Декартово-Гауссовы поляризационные функции для увеличения точности расчёта магния в соединениях. Минимизирована энергия валината и глицината магния, рассчитаны структуры, и частоты нормальных мод для метода ИК-спектроскопии.

Мольное соотношение 1:2 было взято за основу синтеза. Ранее нами был осуществлён синтез аналогичных соединений [9]. Навеску АК (Gly0.225г, Val 351г) растворяли в 10 мл дистиллированной воды. Затем добавляли навеску $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.3048 г). Для активации механизма внутри конъюгированного основания, в каждом растворе с помощью 0,1М раствора NaOH и 0,1М раствора HCl доводили pH до 8. Раствор оставляли при комнатной температуре в закрытом виде. Происходит химическая реакция АК с ионами Mg^{2+} и кристаллизация полученного соединения. Через 7-14 дней получали кристаллический осадок, его промыли небольшим объёмом воды холодной, и сушили для удаления лишней влаги.

Для определения содержания ионов магния (II) использовали комплексно метрическое титрование. Полученные осадки растворяли заранее определенном объеме дистиллированной воды. Брали 10 мл раствора, прибавляли 15 мл аммиачного буфера и индикатор эриохром чёрный Т. Титровали стандартным раствором трилона Б (0,01 Н) до перехода вино-красной окраски в синюю. Объемы, пошедшие на титрование проб, усредняли и рассчитывали содержание магния в полученных соединениях.

Формольным титрованием по методу Серенсена определяли количество АК. К точному объему испытуемого образца прибавляли воду до объема 20 мл. Раствор доводили до pH 7,0 при помощи 0,1 М раствора NaOH или 0,1 М раствора HCl. Далее прибавляли 20 мл 35 %-го раствора формальдегида, нейтрализованного до pH 7,0 в день проведения анализа с помощью 10%-го раствора NaOH. Полученный раствор перемешивали и титровали 0,1 М раствором NaOH, индикатор фенолфталеин.

С помощью порошковой инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье получены Ик спектры исследуемых образцов. Прибор спектрофотометр ФСМ 2202. Образцы измельчали в порошок, затем смешивали с KBr и прессовали

в германиевой кювете. Диапазон регистрации спектров от 500 до 4000 см^{-1} с разрешающей способностью 1 см^{-1} . Обработка данных осуществлялась при помощи программы OriginPro 2021.

Обсуждение результатов

Результаты исследования содержания магния (II) и аминокислот в синтезированных соединениях и их молярные соотношения представлены в таблице 1. Анализ полученных результатов показал, что молярное соотношение иона магния (II) и соответствующих лигандов (валин и глицин) в полученных соединениях составляет 1:2.

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

Определение количества ионов магния (II)			Определение количества аминокислот	
Соединение	Сн(трилон Б), моль-экв/л	n(Mg ²⁺), моль	См(NaOH), моль/л	n(АК), моль
Mg ²⁺ -Val	0,01	0,0011	0,1	0,0023
Mg ²⁺ -Gly	0,01	0,0006	0,1	0,0012

Были построены модели вероятных соединений, минимизирована энергия молекул валината магния, она равна -994,560 Хартри ($-4,336 \cdot 10^{-15}$ Дж) и глицината магния, она равна -761,065Хартри ($-3,318 \cdot 10^{-15}$ Дж). На рисунке 1 приведено строение исследуемых соединений.

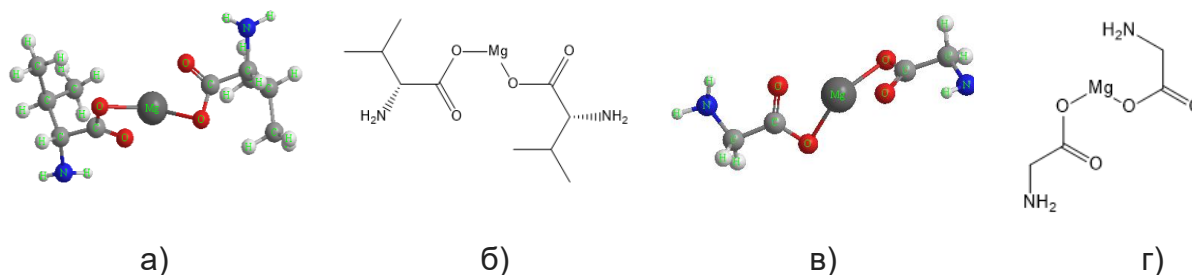


Рисунок 1. Строение исследуемых соединений: а) 3D модель валината Mg; б) структурная формула валината Mg; в) 3D модель глицината Mg; г) структурная формула глицината Mg

В таблице 2 приведены рассчитанные термодинамические характеристики моделей валината магния и глицината магния при температуре 298,15K. В таблице 3 обобщены расчётные и экспериментальные частоты колебаний ИК-спектров молекул валината и глицината магния.

Таблица 2. Расчетные характеристики модельной структуры комплексов валината магния и глицината магния при T=298,15 K

	Значение DFT 6- 31G(d)	Значение MP2 6- 31G(d)	Значение DFT 6- 31G(d)	Значение MP2 6- 31G(d)
Модель 1:2	Mg ²⁺ :Val		Mg ²⁺ :Gly	
Энтальпия H, ккал/моль	204,066	207,591	92,648	94,410
Энтропия S, кал/моль K	132,400	129,010	99,520	103,591
Свободная энергия Гиббса, ккал/моль	164,591	169,127	62,976	63,525
Внутренняя энергия U, ккал/моль	203,474	206,999	92,056	93,818

Таблица 3. Расчётные и экспериментальные частоты колебаний ИК-спектров молекул валината и глицината магния

Валинат магния(базис 6-31G(d))			Глицинат магния (базис 6-31G(d))		
Вэксп., CM ⁻¹	VDFT, CM ⁻¹	VMP2, CM ⁻¹	Вэксп., CM ⁻¹	VDFT, CM ⁻¹	VMP2, CM ⁻¹
627	623	588	557	557	573
666	670	607	672	671	701
700	681	716	709	708	704
715	732	717	749	738	732
755	760	789	786	781	788
848	849	835	800	803	795
889	883	880	872	883	858
948	944	932	921	921	962
966	988	964	964	964	987
1010	1025	1028	1035	1025	1051
1064	1069	1037	1088	1077	1060
1111	1107	1106	1113	1107	1133
1138	1138	1150	1154	1157	1140
1168	1164	1167	1186	1189	1191
1191	1189	1194	1247	1252	1245
1268	1265	1260	1285	1285	1254
1330	1327	1329	1308	1307	1331
1341	1344	1343	1368	1367	1352
1367	1367	1376	1391	1369	1382
1396	1406	1401	1427	1426	1429
1436	1441	1429	1459	1441	1457
1469	1471	1487	1512	1515	1480
1509	1515	1512	1600	1586	1632
1638	1635	1684	1661	1655	1662
1970	-	-	2006	-	-
2560	2546	2668	-	-	-
2617	2605	2738	-	-	-
2952	2934	2938	2938	2934	2972
2967	3003	2973	2968	3003	2993
3047	3066	3049	3051	3066	3053
3242	3199	3251	3250	3263	3254
3401	3358	3351	3403	3343	3441

Анализ рассчитанных и экспериментальных ИК-спектров соединений магния демонстрирует следующее.

1. В общем случае использование DFT как метода расчёта ИК спектров данных соединений в базисе 6-31G(d) наблюдается лучшая сходимость с экспериментальными данными для обоих соединений, чем при использовании метода MP2 в том же базисе. В области «отпечатков пальцев» (область 500-1500 см⁻¹) для данных соединений, метод DFT обладает погрешностью ~1%, тогда как для метода MP2 для некоторых пиков такова достигает ~5%, причём, в случае валината магния это наиболее заметно, и, вероятно, всё дело в количестве атомов в соединении. В случае валината магния их больше, из-за боковой группы валина – и так как модель имеет молярное соотношение металл: АК 1 к 2, размер расчётной системы увеличивается, увеличивается количество электронов и взаимодействий, что вероятно приводит к некорректному расчёту.

2. Так как расчёт производился изолированной молекулы, в области колебаний 2900-3500 см⁻¹ оба метода имеют погрешность ~5%, это связано с высокой подвижностью аминогруппы.

3. В расчётном спектре валината магния (MP2) область 2500-2900 имеет также большую погрешность (для некоторых пиков более 100 см⁻¹), вероятно это связано с большой подвижностью боковой группы валина, и, вероятно, некорректным расчётом вероятного взаимодействия магния с аминогруппой теорией возмущения.

4. Исходя из расчётных ИК спектров в сравнении с экспериментальным, можно выдвинуть предположение, что синтезированные соединения имеют такую же структуру, как и в предложенных моделях.

Говоря о том, что теория возмущений Мёллера-Плессе второго порядка плохо описывает большие системы, возникает вопрос – почему бы не попробовать повысить порядок – третий, четвертый, пятый. Чаще всего это не делают по нескольким причинам, первая и главная, что более сложный расчёт не всегда даёт большую точность, а в подобных системах может, наоборот, её снижать. При этом увеличивая сложность расчёта, увеличивается время – что так же является минусом.

Выводы

Используя формольное титрование по методу Серенсена, совместно с комплексометрическим титрованием установили, что полученных соединениях магния с аминокислотами молярное соотношение 1:2. Построены модели глицината магния и валината магния методами MP2 и DFT(B3LYP) в базисе 6-31G(d) рассчитаны термодинамические характеристики для изолированных молекул исследуемых соединений. Представлены данные ИК спектров моделей и дан их анализ. Основываясь на приведенных данных квантово-химических расчетах ИК спектра моделей соединений магния (II) с АК сделан вывод о строении синтезированных

соединений, они адекватно описывается с построенными моделями. Модель глицината магния адекватно описывается методом MP2, тогда как модель валината магния тем же методом описывается некорректно, следовательно, для описания органометаллических соединений аминокислот лучше использовать метод функционала плотности для расчёта ИК спектров и термодинамических характеристик.

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»).

Список литературы

1. 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. 56 (10). 80-89. DOI: 10.18565/cardio.2016.10.80-89
2. 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). 11-15.
3. Waheed E. J., Obaid S. M. H., Abbas M. Ali. Biological Activities of Amino Acid Derivatives and their Complexes a Review // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2019. 10 (2). 1624-1641.
4. Кадырова Р. Г., Кабиров Г. Ф., Муллахметов Р. Р. Биогенные препараты, содержащие магний. Способ получения глицината магния // Ученые записки Казанской государственной академии ветеринарной медицины им. Н. Э. Баумана. 2017. 229 (1). 52-55.
5. Милаева Е. Р., Додохова М. А., Шпаковский Д. Б., Антоненко Т. А., Сафроненко А. В., Котиева И. М., Комарова Е. Ф., Ганцгорн Е. В., Алхусейн-Кулягинова М. С. Механизмы цитотоксического действия оловоорганических соединений // Биомедицина. 2021. 17 (2). 88-99. DOI : 10.33647/2074-5982-17-2-88-99
6. Блинова А. А., Блинов А. В., Пирогов М. А., Огурков К. А., Маглакелидзе Д. Г., Яковенко А. А. Компьютерное квантово-химическое моделирование взаимодействия фосфата кальция с аминокислотами // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2022. 14. 352-361. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.352
7. Mamand D., Qadr H. Density Functional Theory and Computational Simulation of the Molecular Structure on Corrosion of Carbon Steel in Acidic Media of Some Amino Acids // Russian Journal of Physical Chemistry. 2022. 96. 2155-2165. DOI: 10.1134/S0036024422100193

8. Буглак А. А., Помогаев В. А., Кононов А. И. Расчет спектров поглощения комплексов серебра с тиолятами // Компьютерные исследования и моделирование. 2019. 11 (2). 275-286. DOI: 10.20537/2076-7633-2019-11-2-275-286
9. Беспалов Д. В., Голованова О. А. Синтез, расчет структуры и ИК-спектров методом DFT ряда соединений магния(II) с аминокислотами. // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2024. 17 (1). 74-84.

References

1. Yudina N. V., Torshin I. Y., Gromova O. A., Egorova E. Y., Bykov A. T. Availability of Potassium and Magnesium Ions Is a Fundamental Condition for Maintenance of Normal Arterial Pressure // Cardiology. 2016. 56 (10). 80-89. DOI: 10.18565/cardio.2016.10.80-89
2. Levchuk L. V., Borodulina T. V., Sannikova N. E., Danilova I. G. The clinical importance of free amino acids content for children's physical growth and development // Urals Medical Journal. 2017. 5 (149). 11-15.
3. Waheed E. J., Obaid S. M. H., Abbas M. Ali. Biological Activities of Amino Acid Derivatives and their Complexes a Review // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2019. 10 (2). 1624-1641.
4. Kadyrova R. G., Kabirov G. F., Mullakhmetov R. R. Biogenic medication which contains magnesium. Method of obtaining magnesium glycinate // Academic notes of Kazan state academy of veterinary medicine named after N. Bauman. 2017. 229 (1). 52-55.
5. Milaeva E. R., Dodokhova M. A., Shpakovsky D. B., Antonenko T. A., Safronenko A. V., Kotieva I. M., Komarova E. F., Ganzgorn E. V., Alkhusein-Kulyaginova M. S. Mechanisms of cytotoxic action of organo-tin compounds // Journal Biomed. 2021. 17 (2). 88-99. DOI : 10.33647/2074-5982-17-2-88-99
6. Blinova A. A., Blinov A. V., Pirogov M. A., Ogurkov K. A., Maglakelidze D. G., Yakovenko A. A. Computer quantum chemical modeling of the interaction of calcium phosphate with amino acids // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. 2022. 14. 352-361. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.352
7. Mamand D., Qadr H. Density Functional Theory and Computational Simulation of the Molecular Structure on Corrosion of Carbon Steel in Acidic Media of Some Amino Acids // Russian Journal of Physical Chemistry. 2022. 96. 2155-2165. DOI: 10.1134/S0036024422100193
8. Buglak A. A., Pomogaev V. A., Kononov A. I. Calculation of absorption spectra of silver-thiolate complexes // Computer Research and Modeling. 2019. 11 (2). 275-286. DOI: 10.20537/2076-7633-2019-11-2-275-286
9. Bepalov D. V., Golovanova O. A. Synthesis, structure and IR spectra calculation by DFT of a number of magnesium (II) compounds and amino acids. Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2024. 17 (1). 74-84.

Информация об авторах

Беспалов Дмитрий Вячеславович – преподаватель, Омский государственный университет имени Ф. М. Достоевского (Омск, Россия), ORCID:0009-0009-1479-8571, d.v.bespalov@rambler.ru

Голованова Ольга Александровна – доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий кафедрой, Омский государственный университет имени Ф. М. Достоевского (Омск, Россия), ORCID: 0000-0001-9995-5672, golovanoa2000@mail.ru