

## СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ВАЛИНА В НЕЙТРАЛЬНОЙ И ИОННОЙ ФОРМЕ С КАТИОНАМИ $Zn^{2+}$ , $Cd^{2+}$ (КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ)

Тяжелые металлы принимают участие в многообразных химических, физико-химических и биологических процессах. Они могут выступать в качестве токсикантов, то есть веществ, большие концентрации которых могут приводить к расстройству или нарушению тех или иных процессов жизнедеятельности организма. Изучение механизмов накопления и выведения тяжелых металлов в живых клетках должно основываться на исследовании проблем связывания металлов с аминокислотами как составляющими частями белков. Учитывая, что способность ионов металлов взаимодействовать с аминокислотами зависит от наличия в их составе определенных атомов и функциональных групп, то данное взаимодействие характеризуется образованием металлокомплексов различной прочности.

Методами функционала плотности (DFT), в рамках самосогласованного поля (SCF) в приближении B3LYP/DZP и учётом поправок к энергии по теории возмущения MP2 (Moller–Plesset) рассчитаны геометрические параметры равновесных состояний комплексов валина в нейтральной и ионной формах с катионами цинка (II) и кадмия (II) в газовой фазе.

Показано влияние конформации комплексов валина ионной и нейтральной форм с металлами цинка (II) и кадмия (II) на их устойчивость. Оценены энергии диссоциации связи Val–Me, Me =  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ . Установлен ряд устойчивости комплексов валина с катионами цинка и кадмия. Для катионных комплексов с анионной формой валина  $[Val^- - Me^{2+}]^{1+}$  рассчитаны ИК-спектры в которых выявлены изменения фундаментальных валентных и деформационных колебательных частот. Определены закономерности смещения полос ИК-спектров в комплексах  $[Val^- - Zn^{2+}]^{1+}$ ,  $[Val^- - Cd^{2+}]^{1+}$  в области сложных комбинационных колебаний.

**Ключевые слова:** структура и устойчивость комплексов, комплексы валина с катионами металлов, ИК-спектры, квантово-химическое моделирование.

Механизмы накопления тяжелых металлов в живых клетках до настоящего времени не однозначны. Экспериментальные и теоретические работы в этой области не многочисленны [1]–[6]. Известно, что при координации к определенным участкам белка, катионы тяжелых металлов связываются с функциональными группами аминокислот [5], возможно по подобию связывания простетических групп ферментов с металлами, входящих в активный центр [7], [8]. Один из механизмов связывания определяется сорбцией металлов поверхностью мембраны клетки. Не исключено, что катионы металлов связываются с аминокислотами, находящимися на поверхности белка мембраны, изменяя его конформацию обратимо или необратимо, приводя в последнем случае к его денатурации. Так как в состав белков входят большое количество различных аминокислот, то квантово-химическое моделирование таких больших и сложных систем требует специальных методов и больших ресурсов ЭВМ, что вызывает значительные затруднения.

Решая один из аспектов данной проблемы на более простом уровне, можно провести квантово-химические расчеты геометрической структуры металлокомплексов атома металла и их катионов с одной или двумя различными аминокислотами и оценить прочность связи

металл-аминокислота. Несмотря на то, что такая модель не отражает адекватность реальных систем, её использование может на качественном уровне предсказать возможность связывания атома металла в комплексе, оценить границы энергий связи, различия в энергиях для разных аминокислот и металлов и выявить, между какими атомами аминокислот и ионами металлов связи наиболее прочные.

Теоретические исследования колебательных спектров комплексов с катионами металлов, а также их сравнение с экспериментальными данными ИК-спектроскопии образцов среды бактерий аккумулировавших металлы, помогут установить и доказать механизм связывания. Правомочность такого подхода подтверждается возросшим количеством теоретических работ по исследованию элементарных актов взаимодействия различных атомов (групп атомов) и катионов металлов с одной или несколькими аминокислотами [9]–[17]. В частности, проведены экспериментальные и теоретические исследования взаимодействия катионов металлов  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  с димерами аминокислот валин, фенилаланин, серин при образовании комплексов [9], где определены их геометрические структуры, электронное строение и спектральные характеристики. Теоретически изучены комплексы

Mo<sup>2+</sup> с цистеином. Показано, что строение таких комплексов характеризуется соотношением молекул металл: аминокислота 1:1 и 1:2 [10].

В качестве модельной системы связывания металла с белком, нами выбрана, незаменимая для живого организма, аминокислота – валин. Теоретические и экспериментальные исследования структуры комплексов с одной молекулой валина и её ионов с катионами металлов Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> вида [Val<sup>0</sup>-Me<sup>2+</sup>], [Val<sup>+</sup>-Me<sup>2+</sup>], [Val<sup>-</sup>-Me<sup>2+</sup>], в газовой фазе не проводились.

Цель данной работы определить структуру комплексов молекулы валина с катионами цинка и кадмия, изучить различия в их устойчивости при различной координации молекулы валина к катионам цинка и кадмия. Рассчитать и проанализировать различия в ИК-спектрах комплексов [Val<sup>-</sup>-Me<sup>2+</sup>].

### Методы расчёта

Равновесные геометрии катионных комплексов [Val<sup>0</sup>-Me<sup>2+</sup>], [Val<sup>+</sup>-Me<sup>2+</sup>], [Val<sup>-</sup>-Me<sup>2+</sup>] были рассчитаны методами функционала плотности DFT [18] с гибридным функционалом B3LYP [19] при использовании базиса DZP (Double Zeta Polarization) [20], на основе метода самосогласованного поля (SCF) [21], с учетом энергетической поправки второго порядка по теории возмущений MP2 [22]. Колебательные частоты различных конформаций молекулы валина и комплексов [Val<sup>-</sup>-Me<sup>2+</sup>], рассчитаны на основе собственных векторов, полученных в рамках DFT/B3LYP/DZP с учетом скайл-фактора 0,9748 для частот, больше 1800 см<sup>-1</sup>. Скайл-фактор выбран на основе результатов работы [23]. Все расчеты проведены в рамках программы Firefly 8.0 [24].

### Обсуждение результатов

Большинство аминокислот имеет изоэлектрическую точку pH < 7. Для многих биологических жидкостей организма pH колеблется в пределах 7–7,5 (7,4 – слюна, 7,43 – кровь, 7,5 – лимфа). Исходя из этого, можно полагать, что аминокислоты, образующие комплексы с металлами будут представлены в форме, характерной для щелочной среды. Валин имеет изоэлектрическую точку, pH которой равна 6, поэтому при квантово-химическом моделировании процессов его связывания с катионами металлов нами выбрана не только нейтральная, но анионная форма валина.

Для построения комплексов валина с катионами цинка и кадмия были рассчитаны наиболее устойчивые нейтральные конформации L-валина (рис. 1).

При оптимизации геометрической структуры катионных комплексов [Val<sup>0</sup><sub>B</sub>-Me<sup>2+</sup>] в молекуле валина ValB произошла миграция атома водорода с карбоксильной группы на аминную (рис. 2, 3).

Длины связей Me-O и Me-N в катионных комплексах [Val<sup>0</sup>-Zn<sup>2+</sup>] с нейтральной формой валина, рассчитанные в приближении DFT находятся в пределах интервала 1,929 – 2,011 Å, а в приближении MP2 – 1,918 – 1,987 Å. В комплексах с ионом кадмия [Val<sup>0</sup>-Cd<sup>2+</sup>] их длины изменяются в интервалах 2,037 – 2,227 Å (DFT) и 2,003 – 2,214 Å (MP2). Длины соответствующих связей в комплексах катионов металлов с нейтральной формой валина возрастают с увеличением порядкового номера атома металла, на что было указано ранее в работе [15], а для других аминокислот в работах [16], [17].

Анализ расчетов (табл. 1) показывает, что прочность катионных комплексов с ионом цинка [Val<sup>0</sup>-Zn<sup>2+</sup>] с нейтральной формой валина

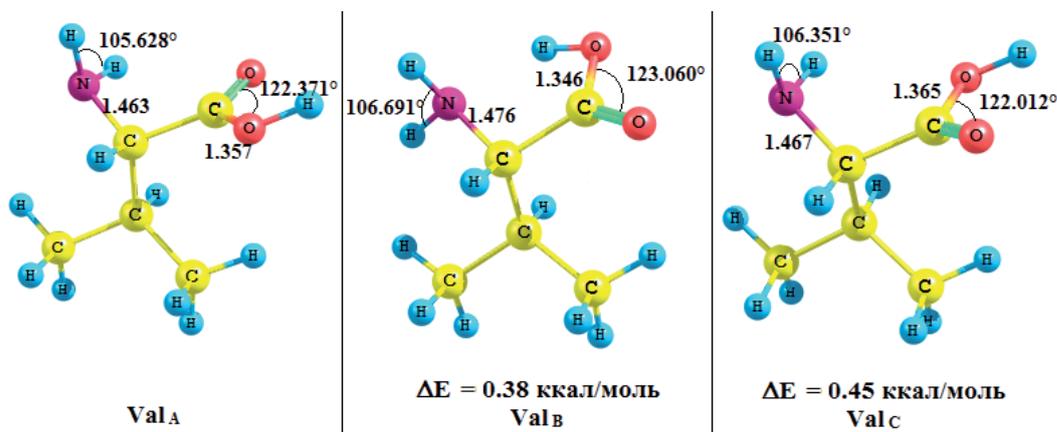


Рисунок 1. Структура наиболее устойчивых нейтральных конформаций молекул L-валина ValA, ValB, ValC, и энергии молекул относительно конформации ValA, энергия которой равна -402,44 ккал/моль принята за 0.

уменьшается в ряду  $[\text{Val}^0_{\text{A}}-\text{Zn}^{2+}]_{\text{I}} > [\text{Val}^0_{\text{C}}-\text{Zn}^{2+}] > [\text{Val}^0_{\text{A}}-\text{Zn}^{2+}]_{\text{II}} \approx [\text{Val}^0_{\text{B}}-\text{Zn}^{2+}]$ .

Для катионных комплексов с ионом кадмия  $[\text{Val}^0-\text{Cd}^{2+}]$  ряд устойчивости выглядит следующим образом:  $[\text{Val}^0_{\text{A}}-\text{Cd}^{2+}]_{\text{I}} > [\text{Val}^0_{\text{C}}-\text{Cd}^{2+}] > [\text{Val}^0_{\text{A}}-\text{Cd}^{2+}]_{\text{II}} > [\text{Val}^0_{\text{B}}-\text{Zn}^{2+}]$ . Структуры этих

катионных комплексов с нейтральной формой валина были взяты за основу при моделировании комплексов с ионными формами валина  $[\text{Val}^+_{\text{B}}-\text{Me}^{2+}]$ ,  $[\text{Val}^-_{\text{B}}-\text{Me}^{2+}]$ .

Комплексы  $[\text{Val}^-_{\text{B}}-\text{Me}^{2+}]_{\text{II}}$  (рис. 2, 3), образованные при участии анионной формы вали-

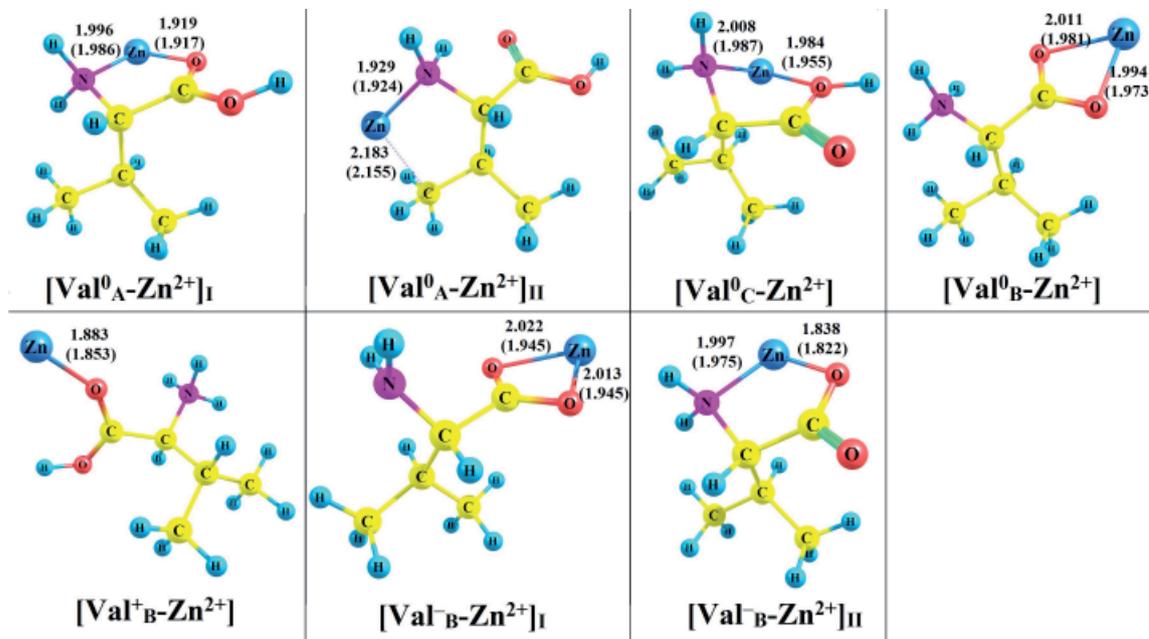


Рисунок 2. Структуры равновесных конформаций комплексов ионов металлов с нейтральной и ионной формой молекулы валина  $[\text{Val}^0-\text{Zn}^{2+}]$ ,  $[\text{Val}^+_{\text{B}}-\text{Zn}^{2+}]$ ,  $[\text{Val}^-_{\text{B}}-\text{Zn}^{2+}]$ . Длины связей Me-O, Me-N, Me-C приведены на основе расчетов DFT/DZP. В скобках указаны длины связей, полученные в приближении MP2/DZP.

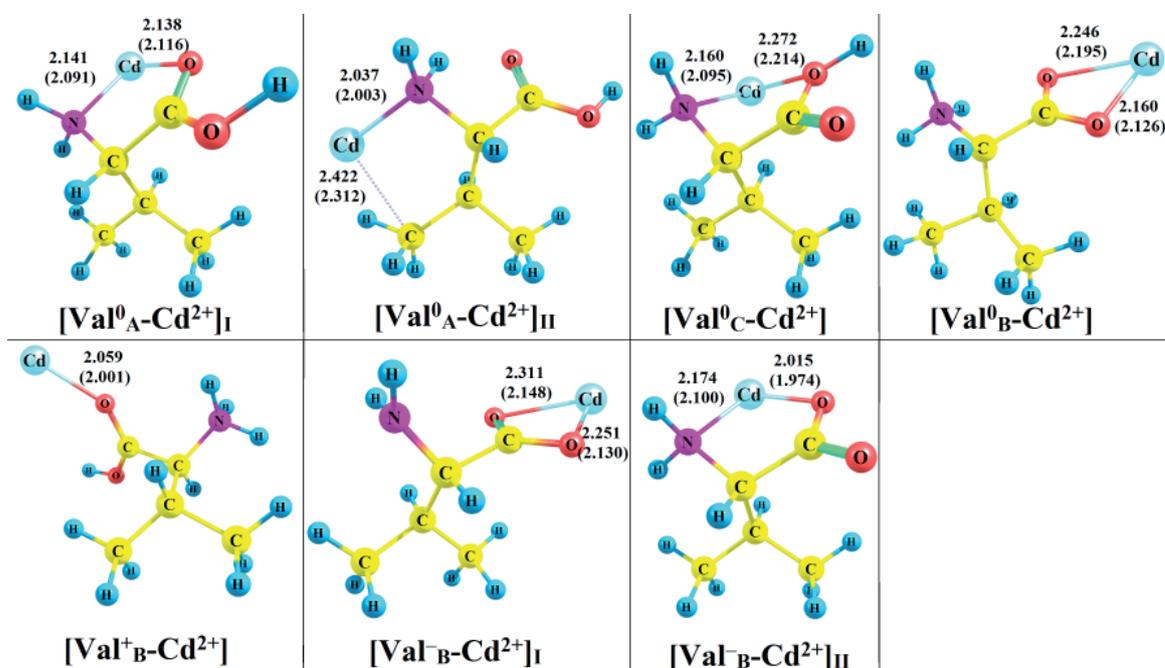


Рисунок 3. Структуры равновесных конформаций комплексов с молекулой валина в нейтральном и ионном состоянии с катионами кадмия  $[\text{Val}^0-\text{Cd}^{2+}]$ ,  $[\text{Val}^+_{\text{B}}-\text{Cd}^{2+}]$ ,  $[\text{Val}^-_{\text{B}}-\text{Cd}^{2+}]$ . Длины связей Me-O, Me-N, Me-C получены в рамках расчетов DFT/DZP. В скобках указаны длины связей в приближении MP2/DZP.

на, характеризуются наибольшей устойчивостью, по сравнению с комплексами валина в нейтральной форме (табл. 1), где устойчивость комплексов определялась как разность между энергией оптимизированного комплекса и энергией системы, в которой длина связей  $\text{Me}^{2+}\text{-O}$  и  $\text{Me}^{2+}\text{-N}$  составляла более 5 Å.

Известно, что ИК-спектры поглощения позволяют определить структуру комплексов и характерные функциональные группы системы. Имеются работы, где анализ ИК-спектров поглощения комплексов позволяет определить их прочность [25], [26].

Проанализировав ИК-спектры катионных комплексов  $[\text{Val}^-_{\text{B}}\text{-Me}^{2+}]_{\text{II}}$  (рис. 4) мы определили изменение наиболее важных в данном случае частот  $\nu(\text{Me-O})$ ,  $\nu(\text{Me-N})$  и оценили прочность комплексов по их изменению. Фундаментальные частоты  $\nu(\text{CH}_3)$ ,  $\nu(\text{C-C})$ ,  $\nu(\text{C-O})$ ,  $\delta(\text{H-N-H})$ ,  $\delta(\text{CH}_3)$   $\text{cm}^{-1}$  в комплексах  $[\text{Val}^-_{\text{B}}\text{-Zn}^{2+}]_{\text{II}}$ ,  $[\text{Val}^-_{\text{B}}\text{-Cd}^{2+}]_{\text{II}}$  практически не изменяются  $\Delta\nu \approx 3\text{-}5$   $\text{cm}^{-1}$ , а валентные частоты  $\nu(\text{NH}_2)$ ,  $\nu(\text{C=O})$  в комплексе  $[\text{Val}^-_{\text{B}}\text{-Zn}^{2+}]_{\text{II}}$  смещены в более высокую область частот, по сравнению с частотами в комплексе  $[\text{Val}^-_{\text{B}}\text{-Cd}^{2+}]_{\text{II}}$  на 20 и 30  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. В областях 1050 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  и 1700 – 1800  $\text{cm}^{-1}$  ИК-спектров комплексов  $[\text{Val}^-_{\text{B}}\text{-Me}^{2+}]_{\text{II}}$  (рис. 4) отмечается возрастание интенсивности колебаний  $\nu(\text{C=O})$  и  $\delta(\text{H-N-H})$ , при этом интенсивность в комплексе с катионом цинка практически в 2 раза больше интенсивности этих колебаний в комплексе с катионом кадмия.

Частоты ИК-спектра молекулы валина, рассчитанные теоретически в конформации  $\text{Val}_{\text{B}}$  (табл. 2) достаточно хорошо согласуются с теоретически рассчитанными частотами в молекуле валина [27]. Отличия частот отмечают-

ся для  $\nu(\text{NH}_2)$ ,  $\nu(\text{C=O})$ ,  $\nu(\text{O-H})$  и составляют не более 25  $\text{cm}^{-1}$ .

Рассчитанные валентные и деформационные частоты в комплексе с ионной формой валина  $[\text{Val}^-_{\text{B}}\text{-Zn}^{2+}]_{\text{II}}$  отличаются от частот в комплексе с двумя молекулами валина  $[\text{Val}^-_{\text{B}}\text{-Zn}^{2+}\text{-Val}^-_{\text{B}}]$  [9] (табл. 2) незначительно  $\Delta\nu \approx 20\text{-}40$   $\text{cm}^{-1}$ .

Наиболее значительные различия в ИК-спектрах молекулы валина от ИК-спектров металлокомплексов (рис. 4) отмечаются в области сложных комбинационных колебаний скелета молекулы валина. Металл, возмущая связи скелета молекулы, обогащает спектр новыми частотами в области 600 – 800  $\text{cm}^{-1}$  и изменяет интенсивность частот, не изменяющихся при переходе к комплексу.

Различия в ИК-спектрах комплексов с катионами цинка и кадмия  $[\text{Val}^-_{\text{B}}\text{-Zn}^{2+}]_{\text{II}}$ ,  $[\text{Val}^-_{\text{B}}\text{-Cd}^{2+}]_{\text{II}}$  связаны с изменениями частот  $\nu(\text{Me-O})$ ,  $\nu(\text{Me-N})$  в области 400 – 800  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 4, табл. 2). У кадмия эти частоты смещены в область более низких частот, а амплитуды колебаний  $\Delta R = 0,18$  Å в комплексах с цинком на частоте  $\nu(\text{Zn-O})$  больше, чем  $\Delta R = 0,12$  Å в комплексах с кадмием на частоте  $\nu(\text{Cd-O})$ , что характеризует более высокую подвижность скелета молекулы валина при связывании с катионом цинка.

### Выводы

Определена устойчивость комплексов нейтральной и ионной форм валина с катионами металлов кадмия (II) и цинка (II). Проанализированы спектральные свойства нейтральной формы валина, а также комплексов  $[\text{Val}^-_{\text{B}}\text{-Me}^{2+}]_{\text{II}}$ .

1. Установлено, что наиболее устойчивыми структурами являются катионные комплексы вида  $[\text{Val}^-_{\text{B}}\text{-Me}^{2+}]_{\text{II}}$ , при этом комплекс, образо-

Таблица 1. Энергии устойчивости комплексов  $[\text{Val}^0\text{-Me}^{2+}]$ ,  $[\text{Val}^+\text{-Me}^{2+}]$ ,  $[\text{Val}^-\text{-Me}^{2+}]$ , рассчитанные в рамках методов DFT/DZP и MP2/DZP.

Металло-комплекс	Энергии устойчивости комплексов, ккал/моль			
	Zn		Cd	
	Метод расчета			
	DFT	MP2	DFT	MP2
$[\text{Val}^0_{\text{A}}\text{-Me}^{2+}]_{\text{I}}$	-96.82	-105.82	-102.84	-101.51
$[\text{Val}^0_{\text{A}}\text{-Me}^{2+}]_{\text{II}}$	-78.68	-75.86	-88.78	-83.52
$[\text{Val}^0_{\text{C}}\text{-Me}^{2+}]$	-91.92	-101.77	-94.78	-97.89
$[\text{Val}^0_{\text{B}}\text{-Me}^{2+}]$	-78.50	-74.23	-68.03	-67.70
$[\text{Val}^+_{\text{B}}\text{-Me}^{2+}]$	-57.10	-57.22	-58.51	-51.32
$[\text{Val}^-_{\text{B}}\text{-Me}^{2+}]_{\text{I}}$	-79.00	-70.34	-68.00	-68.05
$[\text{Val}^-_{\text{B}}\text{-Me}^{2+}]_{\text{II}}$	-118.03	-108.57	-109.18	-105.96

ванный анионной формой валина с катионом кадмия  $[\text{Val}^-_{\text{B}}-\text{Cd}^{2+}]_{\text{II}}$  менее устойчивый, чем с катионом цинка  $[\text{Val}^-_{\text{B}}-\text{Zn}^{2+}]_{\text{II}}$ .

2. Ряд устойчивости катионных комплексов убывает в ряду  $[\text{Val}^-_{\text{B}}-\text{Me}^{2+}]_{\text{II}} > [\text{Val}^0_{\text{A}}-\text{Me}^{2+}]_{\text{I}} > [\text{Val}^0_{\text{C}}-\text{Me}^{2+}]_{\text{I}} > [\text{Val}^-_{\text{B}}-\text{Me}^{2+}]_{\text{I}} > [\text{Val}^0_{\text{A}}-\text{Me}^{2+}]_{\text{II}} > [\text{Val}^0_{\text{B}}-\text{Me}^{2+}] > [\text{Val}^+_{\text{B}}-\text{Me}^{2+}]$ .

3. В ИК-спектрах комплексов  $[\text{Val}^-_{\text{B}}-\text{Zn}^{2+}]_{\text{II}}$  и  $[\text{Val}^-_{\text{B}}-\text{Cd}^{2+}]_{\text{II}}$  появляются сложные комбинационные колебания с основным вкладом  $\nu(\text{Me-O}, \text{Me-N})$ , расположенные в области от 450 до 760  $\text{cm}^{-1}$ , при этом для комплекса с катионом кадмия эти частоты сдвинуты в красную область для  $\Delta \nu(\text{Me-O}) = 40 \text{ cm}^{-1}$  для  $\Delta \nu(\text{Me-N}) = 22 \text{ cm}^{-1}$ .

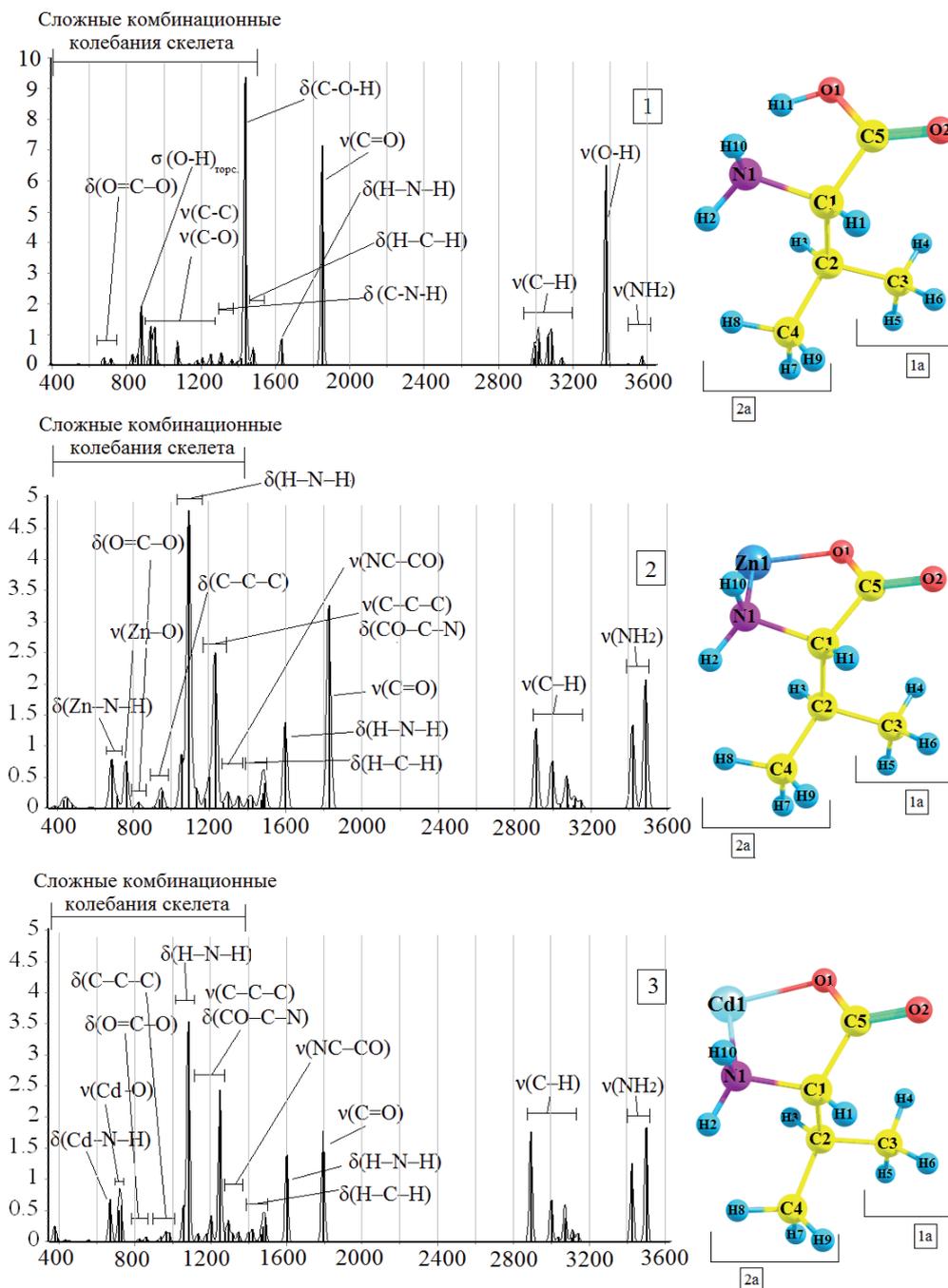


Рисунок 4. ИК-спектры молекулы валина и комплексов  $[\text{Val}^-_{\text{B}}-\text{Me}^{2+}]_{\text{II}}$ , рассчитанные методами DFT/DZP.

1 – Val<sub>B</sub><sup>-</sup>, 2 –  $[\text{Val}^-_{\text{B}}-\text{Zn}^{2+}]_{\text{II}}$ , 3 –  $[\text{Val}^-_{\text{B}}-\text{Cd}^{2+}]_{\text{II}}$ .  
1a и 2a – функциональные группы –CH<sub>3</sub>; –C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>H<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и –C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>H<sub>8</sub>H<sub>9</sub> соответственно.

Таблица 2. Фундаментальные частоты теоретических ИК-спектров валина и комплексов  $[\text{Val}^-_B\text{-Me}^{2+}]_{II}$ .

		Метод расчета	DFT/DZP			DFT/ 6-31G**	DFT/ 6-311G**
			Частота	Молекула			Val*
		Val <sub>B</sub>		[Val <sup>-</sup> -Zn <sup>2+</sup> ] <sub>II</sub>	[Val <sup>-</sup> -Cd <sup>2+</sup> ] <sub>II</sub>		
Полоса 1	Пик 1	$\nu(\text{NH}_2)$ асим.	3480.13	3394.94	3409.15	3457	3436
	Пик 2	$\nu(\text{NH}_2)$ сим.	3407.41	3327.43	3336.54	3385	3362
Полоса 2	Пик 1	$\nu(\text{O-H})$	3290.43	-	-	3267	-
Полоса 3	Пик 1	$\nu(\text{CH}_3)1a$	3060.69	3062.61	3058.61	-	-
	Пик 2	$\nu(\text{CH}_3)1a$ $\nu(\text{CH}_3)2a$	3006.05	3032.38	3032.79	-	-
	Пик 3	$\nu(\text{CH}_3)1a$	2989.31	2992.33	2994.72	-	-
	Пик 4	$\nu(\text{CH}_3)1a$ $\nu(\text{C}_1\text{-H}_1)$ $\nu(\text{C}_2\text{-H}_3)$	2939.07	-	-	2936	-
	Пик 5	$\nu(\text{CH}_3)1a$ $\nu(\text{C}_1\text{-H}_1)$ $\nu(\text{C}_2\text{-H}_3)$	2936.39	-	-	2914	-
	Пик 6	$\nu(\text{C}_1\text{-H}_1)$	-	2999.69	2989.47	-	2942
	Пик 7	$\nu(\text{CH}_3)2a$	2920.09	2918.10	2921.66	2895	-
	Пик 8	$\nu(\text{C}_2\text{-H}_3)$	2912.45	2836.80	2817.59	2878	-
Полоса 4	Пик 1	$\nu(\text{C=O})$	1820.66	1776.34	1746.89	1799	1757
Полоса 5	Пик 1	$\delta(\text{H-N-H})$	1628.81	1594.66	1599.33	1626	-
Полоса 6	Пик 1	$\delta(\text{CH}_3)1a$ $\delta(\text{CH}_3)2a$	1479.58	1485.92	1484.92	1487	-
	Пик 2	$\delta(\text{CH}_3)1a$ $\delta(\text{CH}_3)2a$	1476.27	1475.89	1474.03	1483	-
	Пик 3	$\delta(\text{CH}_3)1a$ $\delta(\text{CH}_3)2a$	1462.74	1465.76	1465.64	1474	-
	Пик 4	$\delta(\text{CH}_3)1a$ $\delta(\text{CH}_3)2a$ $\nu(\text{C}_2\text{-C}_3)$ $\nu(\text{C}_3\text{-C}_4)$	1411.85	1420.44	1418.65	1405	-
	Пик 5	$\delta(\text{CH}_3)1a$ $\delta(\text{CH}_3)2a$ $\nu(\text{C}_2\text{-C}_3)$ $\nu(\text{C}_3\text{-C}_4)$	1392.72	1400.72	1398.71	1386	-
Полоса 7	Пик 1	$\delta(\text{C}_5\text{-O}_1\text{-H}_{11})$	1435.03	-	-	-	-

Полоса 8	Пик 1	$\delta(C_1-C_2-H_3)$ $\delta(C_2-C_1-H_1)$	1364.81	1350.85	1341.67	1371	-
	Пик 2	$\delta(N_1-C_1-H_1)$ $\delta(C_3-C_2-H_3)$	1308.8	1294.71	1292.41	-	-
	Пик 3	$\delta(C_5-O_1-H_{11})$ $\delta(C_1-C_2-H_3)$ $\delta(C_2-C_1-H_1)$	1299.27	-	-	1325	-
	Пик 4	$\nu(C_5-O_1)$ $\delta(C_5-C_1-H_1)$	1249.88	1227.80	1247.59	-	1287
	Пик 5	$\nu(C_5-O_1)$	1207.34	1199.14	1200.52	-	-
	Пик 6	$\delta(H-N-H)$ $\nu(C_5-O_1)$	-	1090.89	1081.45	-	-
	Пик 7	$\nu(C_1-N_1)$	1072.79	-	-	1114	1114
	Пик 8	$\nu(C_2-C_1)$ $\nu(C_1-C_5)$	965.21	-	-	949	-
Полоса 9	Пик 1	$\sigma(O-H)$ горс.	878,74	-	-	867	-
	Пик 2	$\nu(C_1-N_1)$	-	950.58	962.61	-	-
Полоса 10	Пик 1	$\nu(Me_1-O_1)$	-	762.48	726.74	-	-
	Пик 2	$\delta(O_1-C_5=O_2)$	716.68	-	716.21	712	-
	Пик 3	$\nu(Me_1-O_1)$ $\nu(Me_1-N_1)$	-	578.94	556.12	-	551
	Пик 4	$\nu(Me_1-O_1)$ $\nu(Me_1-N_1)$	-	479.72	452.20	-	468
	Пик 5	$\nu(Me_1-N_1)$	-	455.20	434.37	-	-

Примечание:

\* фундаментальные частоты валена, рассчитанные методом DFT/6-31G\*\*, приведены на основании работы [27].

\*\* фундаментальные частоты комплекса [Val<sup>-</sup>-Zn<sup>2+</sup>-Val<sup>-</sup>], рассчитанные методом DFT/6-311G\*\*, приведены на основании работы [9].

4. Фундаментальные частоты  $\nu(CH_3)$ ,  $\nu(C-C)$ ,  $\nu(C-O)$ ,  $\delta(H-N-H)$ ,  $\delta(CH_3)$  в комплексах [Val<sup>-</sup><sub>B</sub>-Zn<sup>2+</sup>]<sub>II</sub>, [Val<sup>-</sup><sub>B</sub>-Cd<sup>2+</sup>]<sub>II</sub> практически не меняются, а валентные частоты  $\nu(NH_2)$ ,  $\nu(C=O)$  в комплексе [Val<sup>-</sup><sub>B</sub>-Zn<sup>2+</sup>]<sub>II</sub> выше, по сравнению с [Val<sup>-</sup><sub>B</sub>-Cd<sup>2+</sup>]<sub>II</sub> на 20 и 30 см<sup>-1</sup> соответственно.

5. Валентные и деформационные частоты в комплексе с ионной формой валена [Val<sup>-</sup><sub>B</sub>-Zn<sup>2+</sup>]<sub>II</sub> смещены в красную область в сравнении с теоретически рассчитанными частотами ИК-спектра комплекса с двумя молекулами валена [Val<sup>-</sup>-Zn<sup>2+</sup>-Val<sup>-</sup>].

18.09.2015

#### Список литературы:

1. Klomp A.E.M., Juijn J.A., L. van der Gun T.M., van der Berg I.E.T., Berger R. The terminus of the human copper transporter 1 (hCTR 1) is localized extracellularly, and interact with itself // *Biochem. J.*, 2003, № 370, P. 881–889.
2. Navratil T., Sestakova I., Marecek V. Transport of heavy metals across the supported phospholipid bilayers // *Internat.J.En.Envir.* 2011, V. 5, № 3, P. 337– 347.
3. Foulkes E.C. Transport of toxic heavy metals across cell membranes // *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 2000, V. 223, № 3, P.234–240.
4. Пешков С.А., Сизенцов А.Н. Биоаккумуляция тяжелых металлов микроорганизмами входящими в состав пробиотических препаратов в условиях *in vitro* // *Вестник ОГУ №10 (159) – 2013 – С. 142-144.*
5. Фетисова А. В., Иларионов С. А. Транспорт ионов металлов через цитоплазматическую мембрану / *Вестник Пермского университета. Вып. 1(5) – 2012 – С. 86-91.*
6. Gutknecht J. Inorganic Mercury (Hg<sup>2+</sup>) Transport through Lipid Bilayer Membranes // *J. Membrane Biol.*, 1981, № 61, P. 61–66.
7. Кобзев Г.И. Спиновые эффекты в ферментативных реакциях окисления субстратов кислородом // *Вестник Оренбургского государственного университета. – 2005. – №9. – С. 141-150.*
8. Кобзев Г.И. Механизмы активации молекулярного кислорода в ферментативных окислительно-восстановительных реакциях // *Вестник Оренбургского государственного университета. – 2005. – №10. – Т.2. – С. 48-55.*

9. Mandal S., Das G., Askari H. Physicochemical investigations of the metal complexes of L-valine with doubly charged ions of nickel, copper and zinc: a combined experimental and computational approach / RSC Adv., 2014, № 4, P 24796–24809., Mandal S., Das G., Askari H. Experimental and Quantum Chemical Modeling Studies of the Interactions of L-Phenylalanine with Divalent Transition Metal Cations / J. Chem. Inf. Model., 2014, V. 54, №9, P. 2524–2535., Mandal S., Das G., Askari H. A combined experimental and quantum mechanical investigation on some selected metal complexes of L-serine with first row transition metal cations / J. Mol. Struct., 2015, V. 1081, P. 281–292.
10. Suarez D., Diaz N., Lopez R. A Combined Semiempirical and DFT Computational Protocol for Studying Bioorganometallic Complexes: Application to Molybdocene–Cysteine Complexes / J. Comp. Chem., 2014, № 35, P. 324–334.
11. Yang G., Zhu R., Zhou L., Liu C. Interactions of Zn(II) with single and multiple amino acids. Insights from density functional and ab initio calculations / J. Mass Spectrom., 2012, № 47, P. 1372–1383.
12. Rulisek L., Havlas Z. Theoretical studies of metal ion selectivity. 1. DFT calculations of interaction energies of amino acid side chains with selected transition metal ions (Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Hg<sup>2+</sup>) / J. Am. Chem. Soc., 2000, № 122, P. 10428–10439.
13. Remko M., Fitz D., Rode M. Effect of metal ions (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>) and water coordination on the structure and properties of L-histidine and zwitterionic L-histidine / J. Amino Acids, 2010, № 39, P.1309–1319., Remko M., Fitz D., Rode M. Effect of metal ions (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>) and water coordination on the structure and properties of L-Arginine and zwitterionic L-Arginine / J. Phys. Chem. A, 2008, № 112, P. 7652–7661.
14. Marino T., Toscano M., Russo N., Grand A. Structural and Electronic Characterization of the Complexes Obtained by the Interaction between Bare and Hydrated First-Row Transition-Metal Ions (Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) and Glycine / J. Phys. Chem. B, 2006, № 110, P. 24666–24673.
15. Щепин А.С. Квантово-химическое исследование образования комплексов валина с металлами Co, Zn, Cd, Pb – Материалы VII-ой Всероссийской молодежной школы – конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». – Иваново: ИГХТУ, 2015, С. 381–386.
16. Belcastro M., Marino T., Russo N., Toscano M. Interaction of cysteine with Cu<sup>2+</sup> and Group IIb (Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>) metal cations: a theoretical study / J. Mass Spectrom., 2005, № 40, P. 300–306.
17. Marino T., Russo N., Toscano M. Gas-phase metal ion (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) affinities of glycine and alanine / J. of Inorg. Biochem., 2000, № 79, P. 179–185.
18. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. B, 1964, V. 136, P. 864–871.
19. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys. Rev. A, 1965, V. 140, P. 1133–1138.
20. Neto C.A., Jorge F.E. All-electron double zeta basis sets for the most fifth-row atoms: Application in DFT spectroscopic constant calculations / Chemical Physics Letters, 2013, V. 582, P. 158–162.
21. Mudar A.A. SiGe superlattice nanocrystal infrared and Raman spectra: A density functional theory study / J. App. Phys., 2012, V. 111, P. 044306-044306-4.
22. Grimme S. Improved second-order Møller–Plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies / J. Chem. Phys., 2003, V. 118, P. 9095–9102.
23. Andrade S. G., Luisa C., Goncalves S., Jorge F.E. Scaling factors for fundamental vibrational frequencies and zero-point energies obtained from HF, MP2, and DFT/DZP and TZP harmonic frequencies / J. of Mol. Struct. Theochem, 2008, V. 864 № 3, P. 20–25.
24. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System / J. Comput. Chem., 1993, V. 14, № 11, P. 1347–1363.
25. Заика Ю.В., Кобзев Г.И., Давыдов К. С., Казаева А.Н., Урваев Д.Г. Особенности электронного спектра иона гидроксония и малых кластеров 1(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>–nH<sub>2</sub>O), n = 1–3, 5, 6 / Химическая физика, 2015, Т. 34, № 3, с. 1–10.
26. Заика, Ю. В., Кобзев, Г. И. Особенности образования иона гидроксония и его малых кластеров / Журнал общей химии, 2015, Т. 85, № 5. – С. 705-719.
27. Stepanian S. G., Reva I. D., Radchenko E. D., Adamowicz L. Combined Matrix-Isolation Infrared and Theoretical DFT and ab Initio Study of the Nonionized Valine Conformers / J. Phys. Chem. A, 1999, № 103, P. 4404–4412.

## Сведения об авторах:

**Кобзев Геннадий Игоревич**, профессор кафедры химии Оренбургского государственного университета,  
доктор химических наук, доцент  
460018, Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 3431,  
e-mail: kobzevgi@mail.ru

**Щепин Антон Сергеевич**, студент Оренбургского государственного университета  
460018, Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 3431,  
e-mail: thisiscaster@gmail.com

**Пешков Сергей Алексеевич**, аспирант Оренбургского государственного университета  
460018, Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 3431,  
e-mail: darvin156@mail.ru