

ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ И РАЗЛИЧИЯ В КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ  
АМИНОКИСЛОТ С ИОНАМИ КАЛЬЦИЯ (II) И МАГНИЯ (II), ПО ДАННЫМ  
ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2022 г. О. А. Голованова\*, И. А. Томашевский

УДК 544.03

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, кафедра  
неорганической химии, Российская Федерация, 644077, г. Омск, пр. Мира 55, e-mail:

[golovanoa2000@mail.ru](mailto:golovanoa2000@mail.ru)\*, [ivan\\_tomashevsky@mail.ru](mailto:ivan_tomashevsky@mail.ru)

(Поступила май 2022)

*Рассчитаны термодинамические константы устойчивости координационных соединений ионов кальция (II) и магния (II) с аминокислотами в водных растворах при 298 К методом спектрофотометрии с применением математической обработки экспериментальных данных. Показаны основные принципы и подходы математической обработки. Указаны различия ионов кальция (II) и магния (II) как комплексообразователей аминокислот в качестве лигандов, установлена закономерность в комплексообразовании аминокислот различного строения.*

**Ключевые слова:** комплексообразование; ионы магния (II); ионы кальция (II); аминокислоты; константы устойчивости

MAIN TRENDS AND DIFFERENCES IN THE COMPLEX FORMATION OF AMINO  
ACIDS WITH CALCIUM (II) AND MAGNESIUM (II) IONS ACCORDING TO OPTICAL  
SPECTROSCOPY DATA

O.A. Golovanova, I.A. Tomashevskiy

Omsk State University F.M. Dostoevsky, Department of Inorganic Chemistry, Russian  
Federation, 644077, Omsk, Mira Ave. 55,

e-mail: [golovanoa2000@mail.ru](mailto:golovanoa2000@mail.ru) \*, [ivan\\_tomashevsky@mail.ru](mailto:ivan_tomashevsky@mail.ru)

*The thermodynamic stability constants of coordination compounds of calcium (II) and magnesium (II) ions with amino acids in aqueous solutions at 298 K were calculated by spectrophotometry using mathematical processing of experimental data. The main principles and approaches of*  
ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*mathematical processing are shown. Differences of calcium (II) and magnesium (II) ions as complexing amino acids as ligands are indicated, a regularity in the complex formation of amino acids of various structures is established.***Keywords:** *spectral analysis in the ultraviolet region of the spectrum, method of MLR, complexes, calcium (II) ions, amino acids, stability constants*  
Key words: complexation; magnesium (II) ions; calcium (II) ions; amino acids; stability constants

## ВВЕДЕНИЕ

Изучение взаимодействия ионов кальция (II) и магния (II) с различными органическими лигандами стало наиболее актуальным в последнее время. Это неудивительно, поскольку кальций в ионизированном виде играет важнейшую роль в осуществлении ряда самых важных клеточных и физиологических функций [1]. Обмен ионов кальция и его взаимодействие с органическими лигандами осуществляется практически во всех тканях и жидкостях организма человека [2-3].

Ионы магния (II) являются важнейшим внутриклеточным элементом всех клеток и тканей, участвуя в сохранении ионного равновесия жидких сред организма. Они входят в состав ферментов, связанных с обменом фосфора и углеводов; активируют фосфатазу плазмы и костей и участвует в регуляции нейрохимической передачи и мышечной возбудимости [4]. Магний является универсальным регулятором биохимических и физиологических процессов в организме и донором энергии в процессах жизнедеятельности клеток в виде  $Mg^{2+}$ -АТФ [5].

Ученые в данной области понимают важность данных неорганических компонентов в обменных процессах живых организмов и используют это в практических целях. Особенную важность имеет взаимодействие ионов кальция (II) и магния (II) с аминокислотами. Марио Антонилли подчеркивал, что физиологическая роль взаимодействия аргинина с ионами кальция (II) и магния (II) влияет на смертность от сердечно-сосудистых заболеваний у диализных пациентов [6]. Авторы статьи [7], исходя из соотношения констант устойчивости комплексов, синтезировали смешаннолигандные комплексы с заданным соотношением концентраций металлов и pH для использования в качестве добавки для кормов животных. В статье [8] авторы по результатам эксперимента показали, что для устранения повышенной чувствительности зубов наиболее эффективным оказался препарат, сочетающий минеральные неорганические компоненты с протеиногенными аминокислотами.

При этом, исследования в данной области являются достаточно сложными, и в литературе приводится не так много достоверных данных о взаимодействии между ионами данными металлов и органическими лигандами. Большинство из них относится ко второй половине XX в., а сами значения констант, чаще всего полученные одним и тем же методом,

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

значимо различаются между собой. При этом, исследований, относящихся к изучению комплексообразования ионов кальция (II) с аминокислотами, заметно больше, чем с магнием (II) [9-17].

При этом, крайне мало целенаправленных источников, где бы было проведено сравнение устойчивости комплексов кальция (II) и магния (II) с аминокислотами. При проведении такого сравнения крайне важно использовать метод, который имеет достаточную чувствительность, селективность и точность. Таким методом может стать спектрофотометрия в совокупности с методами математической обработки экспериментальных данных, которые увеличили бы ее селективность.

Целью настоящей работы является нахождение общих констант устойчивости комплексов ионов кальция (II) и магния (II) с аминокислотами методом спектрофотометрии, интерпретация различий в константах устойчивости и установления закономерностей в комплексообразовании.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

### Реактивы и материалы

Были использованы кристаллические формы 19 протеиногенных аминокислот квалификации «х.ч.». Препараты хранили в эксикаторе. Исходные растворы  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  концентрации  $C_m \cdot 10^{-1}$  моль/л готовили растворением кристаллических  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  соответственно квалификации «х.ч.» в бидистиллированной воде. Концентрацию устанавливали комплексонометрическим методом [18].

Концентрации компонентов в водных смесях были выбраны, исходя из достижения необходимого (отличной от фонового в 4 или более раз) уровня оптической плотности спектров. Были приготовлены рабочие растворы с концентрациями компонентов растворов, представленными в табл. 1. Изучаемые аминокислоты и их характеристики приведены в табл. 2.

**Табл. 1.** Концентрации компонентов рабочих смесей (M = Ca, Mg)

| Смесь | $C(\text{M}(\text{NO}_3)_2)$ , моль/л | $C(\text{ак-ты})$ , моль/л |
|-------|---------------------------------------|----------------------------|
| 1     | 0.0100                                | 0.00001                    |
| 2     | 0.0500                                | 0.0005                     |
| 3     | 0.0010                                | 0.0001                     |
| 4     | 0.0050                                | 0.0050                     |
| 5     | 0.0001                                | 0.0010                     |

**Табл. 2.** Характеристика аминокислот

| Аминокислота          | Обозначение | Брутто-формула                                               | Константы диссоциации, рК |                           |                                   |
|-----------------------|-------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
|                       |             |                                                              | $\alpha$ -COOH            | $\alpha$ -NH <sub>2</sub> | пр. ион. группы                   |
| Глицин                | Gly         | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>                | 2.35                      | 9.78                      |                                   |
| Аланин                | Ala         | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>                | 2.35                      | 9.78                      |                                   |
| Аспарагиновая кислота | Asp         | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>                | 1.99                      | 9.90                      | $\beta$ -COOH-3.90                |
| Изолейцин             | Ile         | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>               | 2.32                      | 9.76                      |                                   |
| Аргинин               | Arg         | C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> | 1.82                      | 8.99                      | $\epsilon$ -NH <sub>2</sub> 12.48 |
| Гистидин              | His         | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>  | 1.80                      | 9.33                      | >NH - 6.04                        |
| Валин                 | Val         | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>               | 2.29                      | 9.74                      |                                   |
| Серин                 | Ser         | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>                | 2.19                      | 9.21                      |                                   |
| Глутаминовая кислота  | Glu         | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>                | 2.10                      | 9.47                      | $\gamma$ -COOH-4.07               |
| Метионин              | Met         | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S             | 2.13                      | 9.28                      |                                   |
| Пролин                | Pro         | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>                | 1.95                      |                           | $\gamma$ -NH - 10.64              |
| Лизин                 | Lys         | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 2.16                      | 9.06                      | $\delta$ -NH <sub>2</sub> - 10.54 |
| Аспарагин             | Asn         | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 2.14                      | 8.72                      |                                   |
| Треонин               | Thr         | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>                | 2.11                      | 9.10                      |                                   |

### Метод анализа

В качестве метода анализа использовалась спектрофотометрия. Спектры регистрировали на спектрофотометре ПЭ-5400УФ в диапазоне 190 - 370 нм (холостой раствор – бидистиллированная вода) в кювете с толщиной светопоглощающего слоя  $l=1,0$  см. Для обработки спектров смесей “Ca<sup>2+</sup> - аминокислота” и “Mg<sup>2+</sup> - аминокислота” использовали метод множественной линейной регрессии (МЛР), предполагающий пересчет

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

всех возможных частиц на частицы одного типа, поэтому все частицы пересчитаны на частицы типа [ML] согласно ранее проведенным работам [19].

Изначально необходимо рассчитать предварительные коэффициенты молярного светопоглощения для всех участников реакции. Для этого необходимо знать примерный порядок значения констант, который был использован из ряда работ [10-17] и ранее проведенных нами исследований с помощью потенциометрическому титрованию. Зная эти оценочные значения общих констант устойчивости исследуемых комплексов и общие концентрации каждого компонента, с помощью специального программного обеспечения (DefMix, KOEFF COUNTER, CONCENTR COUNTER) по методу МЛР были рассчитаны предварительные равновесные концентрации каждого участника комплексообразования. После этого, зная равновесные концентрации для каждого рабочего раствора и соответствующие значения оптической плотности для каждого из них, были рассчитаны коэффициенты молярного светопоглощения ( $\epsilon$ , л\*моль<sup>-1</sup>\*см<sup>-1</sup>) для всех участников реакции.

Главным критерием возможности использования этих коэффициентов при дальнейших расчетах является их корректность. Например, если при  $\lg K = 4$  значение молярного коэффициента светопоглощения одного или нескольких участников реакции значимо ниже нуля, то выбранное начальное значение константы для расчета равновесных концентраций некорректно (занижено) и его нужно увеличить. Противоположная ситуация может произойти в случае, когда например при  $\lg K = 4$  значения коэффициентов одного из участников реакции очень велики и явно не соответствуют природе данных веществ и/или известным справочным значениям. В таком случае выбранное значение константы для расчета равновесных концентраций слишком завышено и его нужно уменьшить, пересчитав равновесные концентрации при более низком значении константы и повторив пересчет в программном обеспечении.

Полученные молярные коэффициенты участников реакций в заданном диапазоне длин волн должны значимо отличаться от нуля. По установленным коэффициентам молярного поглощения и фактическим спектрам поглощения смесей далее возможно рассчитать истинные равновесные концентрации каждого участника реакции комплексообразования для всех рабочих смесей. На этом этапе программа корректирует значение константы, поскольку идет перебор значений относительно оптической плотности спектров и молярных коэффициентов всех участников реакции на каждой длине волны исследуемого диапазона. Рассчитанную общую концентрацию комплекса можно найти путем суммирования найденной истинной равновесной концентрации кальция (II) и истинной равновесной концентрации комплекса, после чего от рассчитанной общей концентрации ионов кальция

(магния) вычитается известная исходная концентрация этих ионов, полученная разница делится на исходную концентрацию и умножается на 100%. Полученное значение является суммарной относительной ошибкой определения (равновесной концентрации свободных ионов кальция (магния) (II) + равновесной концентрации ионов кальция (магния) (II) в составе комплекса) концентрации кальция (магния) (II) в растворе. Аналогичная ошибка рассчитывается и по аминокислоте.

Таким образом, сводится баланс найденных концентраций и сравнивается с тем, что было введено изначально в рабочие растворы. Задача стоит в подборе такой смеси, в которой относительная ошибка определения конечной общей константы будет минимальной [20]. Чтобы снизить значение относительной ошибки, необходимо выбрать оптимальный набор длин волн, молярные коэффициенты поглощения и оптической плотности, которые будут принимать участие в расчете истинных равновесных концентраций участников комплексообразования. По этим условиям были определены равновесные концентрации всех участников комплексообразования и рассчитаны соответствующие  $\lg K$  для данных комплексов и относительные ошибки определения для каждой из них.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По методике, указанной выше, были получены спектры всех модельных растворов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  с аминокислотами. Их примеры указаны на рис. 1а – 1г.

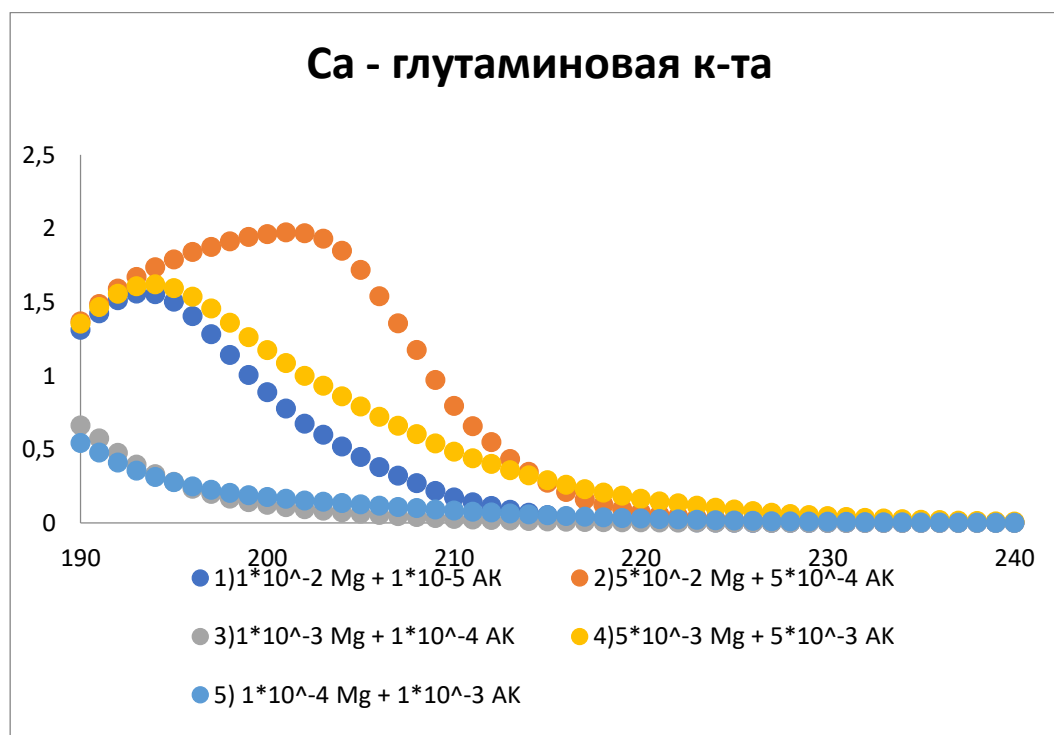


Рис. 1а

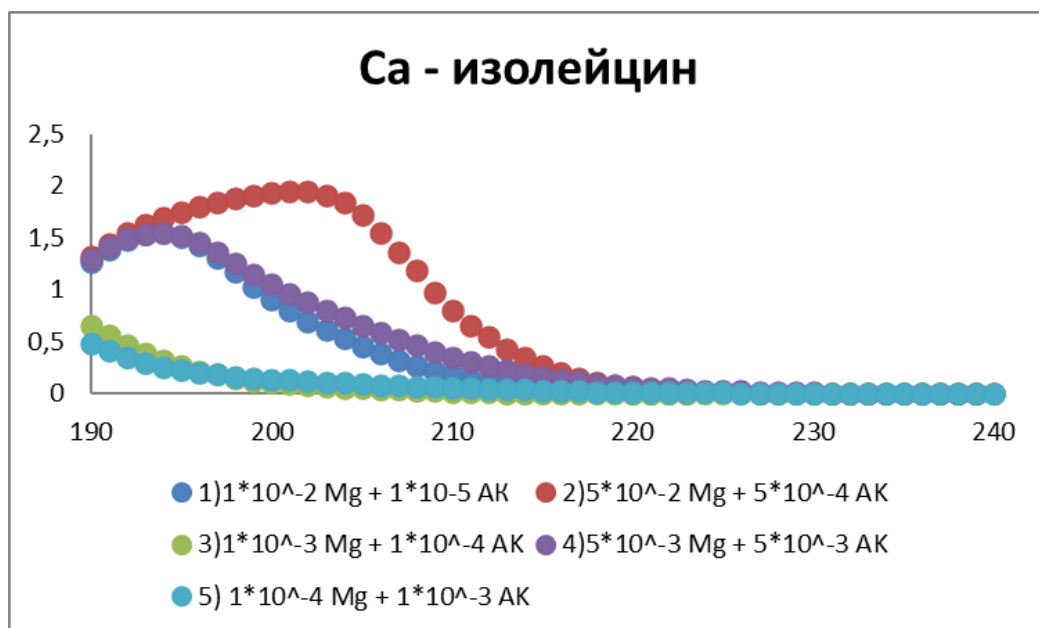


Рис. 1б

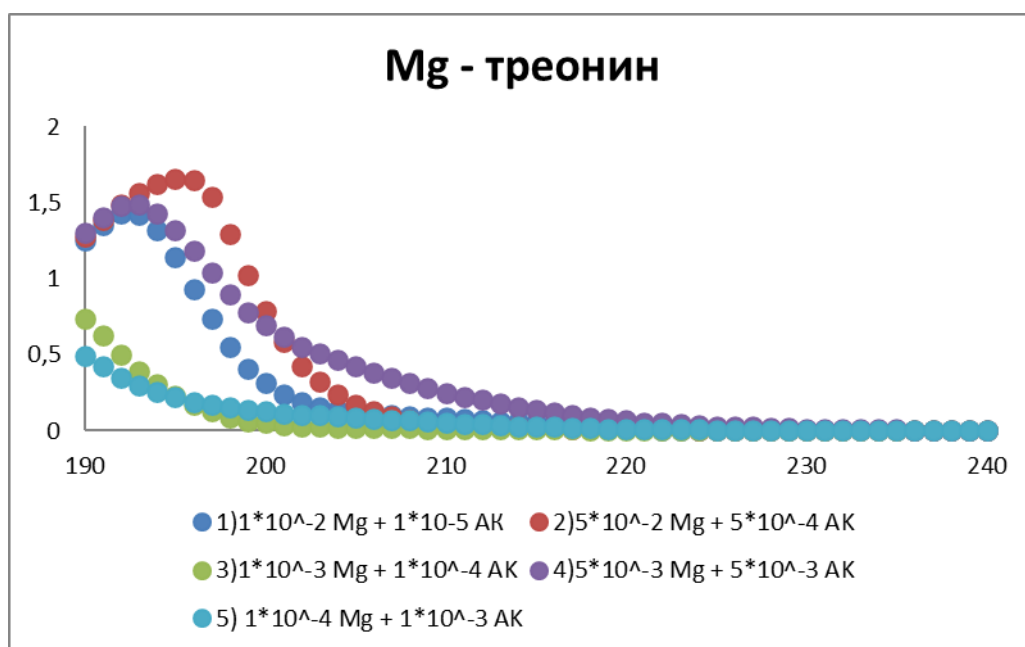


Рис. 1в

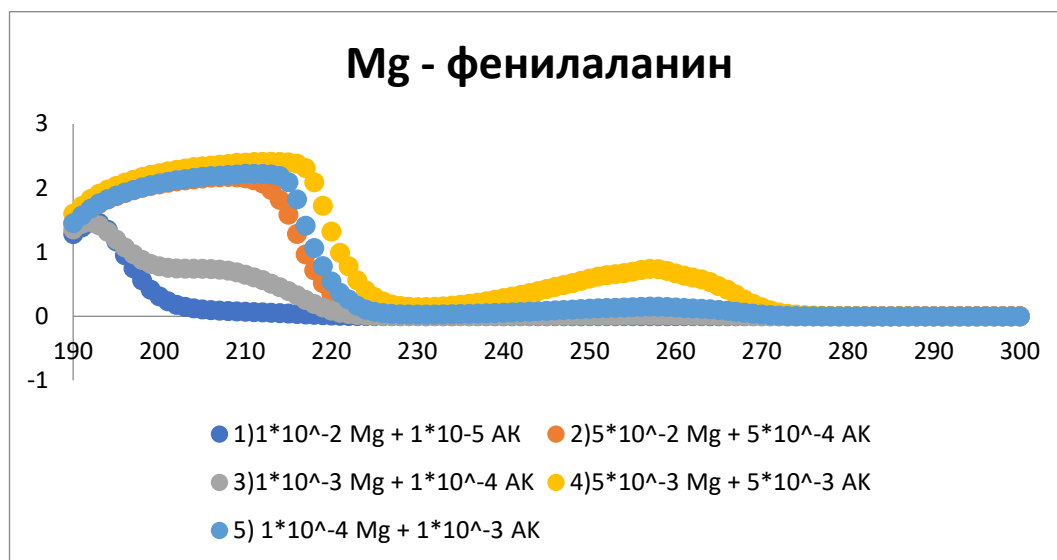


Рис. 1г

**Рис. 1.** Спектры модельных растворов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  с аминокислотами: а)  $\text{Ca}^{2+}$  с глутаминовой кислотой; б)  $\text{Ca}^{2+}$  с изолейцином; в)  $\text{Mg}^{2+}$  с треонином; г)  $\text{Mg}^{2+}$  с фенилаланином.

Большинство спектров смесей имеют сходство в значениях оптических плотностей на некоторых длинах волн, но не являются идентичными из-за различных по природе функциональных групп в составе структур аминокислот, имеющих соответствующее поглощение на определенных длинах волн. По алгоритму, приведенному в эксперименте, по спектрам смесей ионов магния (II) и аминокислот были рассчитаны предварительные равновесные концентрации участников комплексообразования, по которым, в свою очередь, были рассчитаны коэффициенты молярного светопоглощения ( $\epsilon$ , л\*моль<sup>-1</sup>\*см<sup>-1</sup>) для всех участников реакции. По найденным коэффициентам, длины волн, в случае которых относительная ошибка определения истинных равновесных концентраций является минимальной, представлены в табл. 3-4.

**Табл. 3. Оптимальные диапазоны длин волн спектров смесей ионов кальция (II) с аминокислотами**

| Аминокислота<br>в составе<br>комплекса | Оптимальный<br>диапазон длин волн<br>спектра, нм | Аминокислота<br>в составе<br>комплекса | Оптимальный<br>диапазон длин<br>волн спектра,<br>нм |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Lys                                    | 220-221                                          | Glu                                    | 210-220                                             |
| Met                                    | 244-260                                          | Trp                                    | 230-300                                             |
| Asn                                    | 225-235                                          | Asp                                    | 225-235                                             |
| Thr                                    | 210-235                                          | Gly                                    | 200-210                                             |



|     |         |     |         |
|-----|---------|-----|---------|
| Pro | 210-220 | Cys | 200-210 |
| Ile | 213-218 | Ser | 201-208 |
| Arg | 230-235 | Val | 195-200 |
| Leu | 200-220 | His | 208-215 |
| Phe | 225-232 | Ala | 200-210 |
| Gln | 215-224 |     |         |

**Табл. 4. Оптимальные диапазоны длин волн спектров смесей ионов магния (II) с аминокислотами**

| Аминокислота<br>в составе<br>комплекса | Оптимальный<br>диапазон длин<br>волн спектра, нм | Аминокислота<br>в составе<br>комплекса | Оптимальный<br>диапазон длин волн<br>спектра, нм |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Lys                                    | 205-210                                          | Glu                                    | 195-200                                          |
| Met                                    | 235-242                                          | Trp                                    | 218-225                                          |
| Asn                                    | 208-216                                          | Asp                                    | 190-220                                          |
| Thr                                    | 209-215                                          | Gly                                    | 195-200                                          |
| Pro                                    | 201-208                                          | Cys                                    | 198-204                                          |
| Ile                                    | 197-202                                          | Ser                                    | 195-200                                          |
| Arg                                    | 215-220                                          | Val                                    | 195-198                                          |
| Leu                                    | 195-202                                          | His                                    | 200-207                                          |
| Phe                                    | 225-230                                          | Ala                                    | 199-211                                          |
| Gln                                    | 195-202                                          |                                        |                                                  |

В силу различной природы аминокислот оптимальные диапазоны оказались различными по ширине длин волн. В этих диапазонах по соответствующим молярным коэффициентам светопоглощения участников реакции комплексообразования и оптической плотности спектров были рассчитаны соответствующие истинные равновесные концентрации и соответствующие  $\lg K$  с относительной ошибкой их определения. Они представлены в табл. 5-8.

Табл. 5. Значения  $\lg K$  для комплексов аминокислот с  $\text{Ca}^{2+}$ , рассчитанных с помощью спектрофотометрического определения

| Аминокислота<br>в составе<br>комплекса | lgK  | Аминокислота<br>в составе<br>комплекса | lgK  |
|----------------------------------------|------|----------------------------------------|------|
| Lys                                    | 0.56 | Glu                                    | 2.23 |
| Met                                    | 0.57 | Trp                                    | 2.47 |
| Asn                                    | 0.73 | Asp                                    | 2.59 |
| Thr                                    | 0.64 | Gly                                    | 3.23 |
| Pro                                    | 1.01 | Cys                                    | 3.28 |
| Ile                                    | 1.27 | Ser                                    | 3.91 |
| Arg                                    | 1.43 | Val                                    | 4.14 |
| Leu                                    | 2.04 | His                                    | 3.81 |
| Phe                                    | 2.07 | Ala                                    | 4.33 |
| Gln                                    | 2.22 |                                        |      |

**Табл. 6.** Значения относительной ошибки определения логарифмов констант устойчивости комплексов аминокислот с  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $|\varepsilon|$ , %

| Аминокислота<br>в составе<br>комплекса | $ \varepsilon $ , % | Аминокислота<br>в составе<br>комплекса | $ \varepsilon $ , % |
|----------------------------------------|---------------------|----------------------------------------|---------------------|
| Lys                                    | 6.20                | Glu                                    | 1.74                |
| Met                                    | 1.75                | Trp                                    | 4.98                |
| Asn                                    | 6.40                | Asp                                    | 5.14                |
| Thr                                    | 5.86                | Gly                                    | 0.20                |
| Pro                                    | 2.85                | Cys                                    | 7.43                |
| Ile                                    | 3.65                | Ser                                    | 0.42                |
| Arg                                    | 4.88                | Val                                    | 0.52                |
| Leu                                    | 0.66                | His                                    | 5.50                |
| Phe                                    | 2.94                | Ala                                    | 2.51                |
| Gln                                    | 5.28                |                                        | 1.74                |

**Табл. 7.** Значения lgK для комплексов аминокислот с  $\text{Mg}^{2+}$ , рассчитанных с помощью спектрофотометрического определения

| Аминокислота<br>в составе<br>комплекса | lgK  | Аминокислота<br>в составе<br>комплекса | lgK  |
|----------------------------------------|------|----------------------------------------|------|
| Lys                                    | 0.61 | Glu                                    | 2.02 |
| Met                                    | 0.56 | Trp                                    | 2.27 |
| Asn                                    | 0.76 | Asp                                    | 2.61 |
| Thr                                    | 0.64 | Gly                                    | 3.52 |
| Pro                                    | 1.31 | Cys                                    | 3.35 |
| Ile                                    | 1.46 | Ser                                    | 4.30 |
| Arg                                    | 2.00 | Val                                    | 4.33 |
| Leu                                    | 2.05 | His                                    | 4.03 |
| Phe                                    | 2.16 | Ala                                    | 4.35 |
| Gln                                    | 2.01 |                                        |      |

**Табл. 8.** Значения относительной ошибки определения логарифмов констант устойчивости комплексов аминокислот с  $Mg^{2+}$ ,  $|\varepsilon|$ , %

| Аминокислота<br>в составе<br>комплекса | lgK  | Аминокислота<br>в составе<br>комплекса | lgK  |
|----------------------------------------|------|----------------------------------------|------|
| Lys                                    | 6.00 | Glu                                    | 4.84 |
| Met                                    | 3.75 | Trp                                    | 4.15 |
| Asn                                    | 5.80 | Asp                                    | 4.56 |
| Thr                                    | 6.35 | Gly                                    | 6.28 |
| Pro                                    | 1.47 | Cys                                    | 1.10 |
| Ile                                    | 4.20 | Ser                                    | 2.70 |
| Arg                                    | 5.56 | Val                                    | 4.90 |
| Leu                                    | 5.26 | His                                    | 5.20 |
| Phe                                    | 1.31 | Ala                                    | 4.84 |
| Gln                                    | 5.34 |                                        |      |

Наименьшая ошибка расчета общих констант устойчивости для всех систем выявлена для рабочих растворов, в которых концентрации комплексообразователя и лиганда

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

соотносятся как 1:1 – для них относительная ошибка определения не превышает 5-6 % отн. Такой порядок определения указывает на обеспечение достаточной точности в ходе данного эксперимента.

Путем сравнения полученных данных установлено, что комплексы ионов магния (II) с аминокислотами являются более устойчивыми по сравнению с комплексами ионов кальция (II). Это связано с меньшим радиусом атома магния (II), и, как следствие, его большей поляризующей способностью.

Также, путем сравнения полученных данных, установлена их сходимость с рядом литературных источников – для ряда комплексов значения констант устойчивости комплексов находятся в пределах погрешности определения по отношению к литературным источникам. В табл. 9 показано сопоставление значений lgK комплексов кальция (II) с некоторыми литературными источниками.

**Табл. 9.** Сопоставление значений lgK комплексов  $\text{Ca}^{2+}$  с аминокислотами, полученных двумя способами, с литературными источниками

| Ак-та | Потенциомет-<br>рическое<br>титрование | Спектро-<br>фотометрия | Литер. источник | Ссылка   |
|-------|----------------------------------------|------------------------|-----------------|----------|
| Trp   | 2.19                                   | 2.47                   | 2.23/2.55       | [21, 22] |
| Phe   | 2.04                                   | 2.07                   | 2.12            | [11]     |
| Asn   | 0.68                                   | 0.73                   | 0.87            | [23]     |
| Glu   | 2.07                                   | 2.22                   | 2.30 – 2.35     | [19]     |
| Met   | 0.63                                   | 0.57                   | 0.66            | [11]     |
| Cys   | 2.07                                   | 2.22                   | 2.17            | [15]     |
| Ser   | 3.68                                   | 3.91                   | 4.03            | [23]     |
| Leu   | 1.94                                   | 2.04                   | 2.15            | [11]     |

По результатам эксперимента все аминокислоты можно ранжировать по возрастающей устойчивости их комплекса с ионами кальция (II) и магния(II): Lys→Met→Thr→Asn→Pro→Ile→Arg→Leu→Phe→Gln→Glu→Trp→Asp→Gly→Cys→Ser→Val↔His→Ala. Этот ряд комплексов можно поделить на три группы: А) Неустойчивые (Lys – Pro); Б) Слабоустойчивые (Ile – Asp); В) Относительно устойчивые (Gly – Ala).

На основании анализа ряда было установлено, что вышеперечисленные аминокислоты

различаются между собой главным образом: а) по количеству атомов углерода в структурной формуле; б) по природе функциональных групп и их количеству; в) по расположению функциональных групп.

Эти три основных фактора наибольшим образом влияют на процесс комплексообразования, поскольку:

а) большое количество атомов углерода будут создавать препятствие при координации лигандов аминокислот к ионам кальция;

б) ионы кальция (II) и магния (II) относятся к первой группе катионов, для которых комплексообразование осуществляется, главным образом, за счет атомов кислорода гидроксильных и карбоксильных групп.

Влияние донорных атомов азота и любых других доноров электронной плотности к образованию координационных связей с кальцием также существует. Соответственно, увеличение количества однотипных функциональных групп усиливает их эффект; в) расположение функциональных групп друг относительно друг друга и относительно  $\alpha$ -атома углерода носит ключевой характер в комплексообразовании.

В целом, можно сделать вывод о том, что чем меньше атомов углерода в основной цепи АК и чем больше донорных функциональных групп, тем более устойчивым получается комплекс. При этом, исходя из полученных данных, стерический фактор превалирует над фактором функциональных групп.

Корректность разделения ряда на три основные группы была доказана путем статистического сравнения выборок по критерию Стьюдента  $t$  после проверки на нормальность распределения каждой из них. В табл. 10 представлены вычисленные экспериментальные и табличные значения  $t$  для сравниваемых выборок групп констант устойчивости  $\text{Ca}^{2+}$  с аминокислотами.

**Табл. 10.** Значения критериев Стьюдента для групп констант устойчивости ионов магния (II) с аминокислотами, рассчитанных с помощью спектрофотометрии.

| Сравниваемые группы | Значения констант в выборках | $t_{\text{эксп}}$ | $t_{\text{табл}} (P=0,95)$ |
|---------------------|------------------------------|-------------------|----------------------------|
| А – Б               | 0.39 – 1.04 : 1.37 – 2.45    | 7.23              | 2.13                       |
| Б – В               | 1.37 – 2.45 : 3.23 – 4.33    | 9.37              | 2.13                       |
| А – В               | 0.39 – 1.04 : 3.11 – 4.19    | 13.56             | 2.26                       |

Полученные экспериментальные и расчетные данные представляют собой научный интерес, так как данные комплексы имеют достаточно важное значение и широко

применяются в медицине и фармакологии, а соответствующие различные химические и биохимические исследования используют теоретическую базу по природе взаимодействия компонентов.

### ВЫВОДЫ

1. Определены константы устойчивости комплексов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  с 19-ю различными по составу и строению аминокислотами в водных растворах при  $T=298\text{ K}$  с использованием спектрофотометрии и применением математической обработки экспериментальных данных. Значения констант устойчивости находятся в диапазоне  $\lg K = 0,56 - 4,35$ .
2. Установлено, что устойчивость комплексов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  с аминокислотами в водных растворах при  $T=298\text{ K}$  возрастает в следующем порядке:  $\text{Lys} \rightarrow \text{Met} \rightarrow \text{Thr} \rightarrow \text{Asn} \rightarrow \text{Pro} \rightarrow \text{Ile} \rightarrow \text{Arg} \rightarrow \text{Leu} \rightarrow \text{Phe} \rightarrow \text{Gln} \rightarrow \text{Glu} \rightarrow \text{Trp} \rightarrow \text{Asp} \rightarrow \text{Gly} \rightarrow \text{Cys} \rightarrow \text{Ser} \rightarrow \text{Val} \Leftrightarrow \text{His} \rightarrow \text{Ala}$ .
3. На основании экспериментальных данных, предложены три основные группы образующихся комплексов аминокислот с  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  согласно их устойчивости: неустойчивые, слабоустойчивые и относительно устойчивые.
4. Установлено, что комплексы  $\text{Mg}^{2+}$  с аминокислотами образуют более устойчивые комплексы, чем с  $\text{Ca}^{2+}$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. Добрынина Н.А. Бионеорганическая химия. М.: МГУ. 2007. 36 с.
2. Куратова А.К., Сагитуллина Г.П., Фисюк А.С. Введение в химию природных соединений: аминокислоты, углеводы, нуклеиновые кислоты // Уч. пособие. Омск: ОмГУ. 2017. 80 с.
3. Лысиков Ю.А. // Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология. 2012. С. 89-90.
4. Ашмарин И.П., Стулаков П.В. Нейрохимия. М.: ИБХ, 1996. 469 с.
5. Марри Р., Греннер Д., Родуэлл В. Биохимия человека: в 2-х томах. Т 2. Пер с англ.: М.: Мир, 1993. 415 с.
6. Antonilli M., Bottari E., Festa M.R., Gentile L. // Chemical speciation bioavailability. 2009. P. 33-40.
7. Mahmood A., Muhammad A.Q. // Global Veterinaria. 2014. P. 858-861.
8. Кудрявцев О.А., Беленов И.С. // Молодежный инновационный вестник. 2019. Т. 8. № 2. С. 176-178.
9. Berthon G. // Pure & Applied Chemistry. 1995. V. 67. P.

10. **Курочкин В.Ю.** Термодинамика процессов комплексообразования ионов кальция с аминокислотами в водном растворе. Дис. ... канд. хим. наук. 2011. Иваново. 121 с.
11. **Gowda R., Venkatappa M.** // Journal of electrochemical society. India. 1981. V.30. Is. 4. P. 336-340.
12. **Khalil M., Attia A. Potentiometric** // Journal of Chemical & Engineering Data. 2000. V.45. Is.45. P. 1108-1111.
13. **Doornbos D.A.** Cysteine. Thesis. University of Rijks, Groningen, Netherlands. 1965. 69p.
14. **Ramamoorthy S., Manning P.G.** // Journal of inorganic and nuclear chemistry. 1975. Vol. 37. P. 363-367.
15. **Schubert J.** // Journal of the American Chemical Society. 1954. V. 76. Is. 13. P. 3442-3444.
16. **Nin C.** // Chinese Chemical Letters. 1997. V.8. P. 641.
17. **Васильев В.П.** Аналитическая химия. Лабораторный практикум, Дрофа. 2004. 416 с.
18. **Golovanova O.A., Tomashevsky I.A.** // Russian journal of physical chemistry. 2019. V. 93. № 1. P. 7-17 DOI: 10.1134/S0044453719010084
19. **Эсбенсен К.** Анализ многомерных данных. Избранные главы (Пер. с англ. С.В.Кучерявского) Ч: ИПХФ РАН, 2005. С. 21-40.
20. **Манорик П., Близнюкова Е., Федоренко М.** // Журнал неорг. химии. 1988. Т. 33, Вып. 4. С. 977-982.
21. **Sajadi S.A.** // American journal of chemistry. 2011. Is. 1. № 2. P. 60-64.
22. **Bottari E., Porto R.** // Annali di chimica (Rome). 1985. V.75. P. 393-398.
23. **Rey F., Antelo J., Arce F.** // Polyhedron. V.9, Is.5. 1990. P. 665-668.