

УДК 546.76

Lina A. Chernushenko*, Anastasiya V. Kislicina
Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave.,
Dnipropetrovsk 49010, Ukraine

THE STRUCTURES OF COMPLEXES OF CHROMIUM(III) WITH CYSTINE AND ETHYLGLYCINE

Елена А. Чернушенко, Анастасия В. Кислицина

Днепропетровский национальный университет имени Олеса Гончара, пр. Гагарина, 72,
Днепропетровск 49010, Украина

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА(III) С ЦИСТИНОМ И ЭТИЛГЛИЦИНОМ

Олена О. Чернушенко, Анастасія В. Кислицина

Дніпропетровський національний університет імені Олеса Гончара, пр. Гагарина, 72,
Дніпропетровськ 49010, Україна

БУДОВА КОМПЛЕКСІВ ХРОМУ(III) З ЦИСТИНОМ ТА ЕТИЛГЛИЦИНОМ

Синтезовані комплексні сполуки хрому(III) з бідентатно координованим цистином $[\text{Cr}(\text{Cys-Cys})_3]$ (I) та монодентатно координованим етилгліцином $[\text{Cr}(\text{HAbu})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II). Координація амінокислот, за даними ІЧ-спектрів, відбувається за допомогою Оксигену карбоксильної групи: $\nu_s(\text{COO}^-)-\nu_{as}(\text{COO}^-)=236 \text{ cm}^{-1}$ для сполуки (I) та $\nu_s(\text{COO}^-)-\nu_{as}(\text{COO}^-)=232 \text{ cm}^{-1}$ для сполуки (II). Вивчені електронні спектри комплексних сполук хрому(III). У видимій області спостерігаються дві смуги переходу: ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ та ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$, та в УФ-області ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$. Наведені результати розрахунку параметрів кристалічного поля: $Dq = 1790 \text{ cm}^{-1}$, $B = 560.57 \text{ cm}^{-1}$ та $\beta = 0.54$ для (I), $Dq = 1786 \text{ cm}^{-1}$, $B = 504.53 \text{ cm}^{-1}$ та $\beta = 0.49$ для (II).

Отримано комп'ютерну модель просторової будови трис-цистинату та три-етилгліцинату хрому(III) з використанням програм Chemcraft и WinGAMES. Розраховано кути й довжини зв'язків.

Ключові слова: хром; комплексні сполуки; амінокислоти

Вступ. Мікроелемент Хром відіграє важливу роль у вуглеводному та жировому обміні організму. Амінокислотні комплекси хрому(III) нормалізують толерантність до глюкози, знижують рівень холестерину крові [1]. Сполуки хрому(III) є нетоксичними, порівняно з неорганічними аналогами [2]. Перетворення Хрому в організмі пов'язано із взаємодією його з такими біолігандами, як пептиди та амінокислоти.

Раніше [3] показано, що Хром є одним із небагатьох катіонів, для яких координація з двома основними донорними центрами амінокислот (NH_2^- , COO^-) можлива в найрізноманітніших сполученнях в залежності від умов синтезу.

Метою роботи є дослідження будови виділених в індивідуальному стані комплексних сполук хрому(III) з цистином та етилгліцином, які були отримані у кислому середовищі.

Методика експерименту. Комплекси хрому(III) з бідентатно координованим цистином та монодентатно координованим етилгліцином отримали прямою взаємодією хлориду хрому(III) з амінокислотою, узятих в молярному

* Corresponding author: Tel.: +380567768253; fax: +380563749841; e-mail address: linechern@mail.ru

співвідношенні метал:ліганд 1:3.

Координаційна формула виділених комплексів була виведена на основі даних ІЧ-спектроскопії (Specord 75 IR, таблетки KBr), електронної спектроскопії (СФ-46, водні розчини концентрації 10^{-2} – 10^{-3} моль/л) і кондуктометричних вимірювань (місток Р-58), водні розчини концентрацією 10^{-3} моль/л у термостатованій комірці з платиновими електродами). Виділені сполуки аналізували на вміст хрому (табл. 1).

Таблиця 1

Вміст Хрому в комплексах та величини молярної електропровідності

Сполука	Розраховано, %	Знайдено, %	$\mu, \text{см}^2/\text{Ом}\cdot\text{моль}$
$[\text{Cr}(\text{HAbu})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9.11 ± 0.34	9.64	325.00
$[\text{Cr}(\text{Cys-Cys})_3]$	6.89 ± 0.14	6.74	32.50

Результати та їх обговорення. Отримані комплексні сполуки мають октаедричну будову. В сполуках хрому(III) у видимій області спостерігаються дві смуги, що відповідають переходам ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ і ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$, в УФ області знаходиться ще одна смуга ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$. Для кількісної характеристики спектрів були розраховані величини параметрів розчеплення Dq, та відповідно В і β , які виконано за методикою, викладеною в [4]. Результати розрахунку наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Параметри кристалічного поля комплексів хрому(III) з амінокислотами

Комплекс	Перехід	$\nu, \text{см}^{-1}$	Dq	B	β	$\beta^0, \%$
$[\text{Cr}(\text{HAbu})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$	${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$	35710	1786	504.53	0.49	51.016
	${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$	23260				
	${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$	17860				
$[\text{Cr}(\text{Cys-Cys})_3]$	${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$	38500	1790	560.57	0.54	45.576
	${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$	23800				
	${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$	17900				

За даними ІЧ-спектра цистин та етилгліцин у комплексах координовані за допомогою карбоксильної групи. Донорні центри ліганду встановлені за наступними даними: відсутні смуги поглинання валентних коливань протонованої карбоксильної групи $\nu(\text{COOH}) = 1730 \text{ см}^{-1}$; відмічається значна різниця $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, характерна для координованого карбоксилу [5].

Таблиця 3

Віднесення донорних центрів ліганду за даними ІЧ-спектроскопії

$[\text{Cr}(\text{HAbu})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cr}(\text{Cys-Cys})_3]$	Віднесення
540сл.	540пл.	$\rho(\text{COO}^-)$
586ср.	570сл.	$\nu(\text{Cr-O})$
1116	1028	$\sigma(\text{C-CN})$
1380	1376	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1486	1480	$\delta(\text{NH}_3^+)$
1576, 1612, 1640	1572, 1612, 1636	$\delta(\text{NH}_3^+) + \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) + \delta(\text{H}_2\text{O})$
2800 - 3010	2900 - 3200	$\nu(\text{NH}_3^+)$
3420	3420	$\nu(\text{O-H})$

За допомогою програм Chemcraft і WinGAMESS отримано комп'ютерну модель просторової будови три-цистинату хрому(III) $[\text{Cr}(\text{Cys-Cys})_3]$ (рис. 1) та три-етилгліцинату хрому(III) (рис. 2). При розрахунках враховувалося, що комплекс

$[\text{Cr}(\text{Cys-Cys})_3]$ є внутрішньокмлексною сіллю – заряд внутрішньої сфери дорівнює 0, а для $[\text{Cr}(\text{HAbu})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ заряд внутрішньої сфери дорівнює +3. Мультиплетність дорівнює 4.

При дослідженні будови інтерес представляє, насамперед, найбільш оптимальна конформація та взаємне розташування лігандів у внутрішній сфері комплексу, можливі кути, довжини зв'язків, а також водневі зв'язки. Критерієм наявності або відсутності зв'язку є довжина зв'язку.

Результати квантово-хімічних розрахунків показали, що три-етилгліцинаттриаквахром(III)-йон $[\text{Cr}(\text{HAbu})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ може існувати у вигляді цис ізомеру.

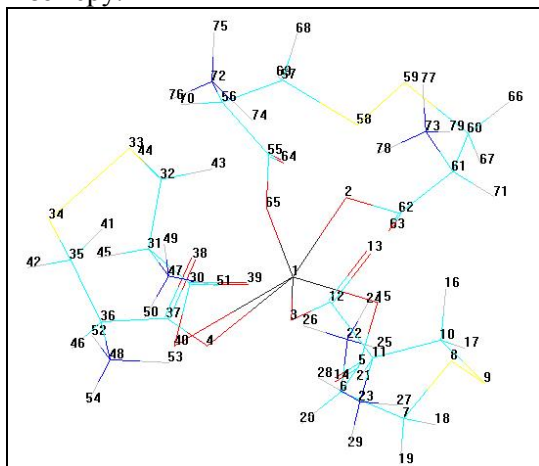


Рис. 1. Три-цистинат хрому(III)

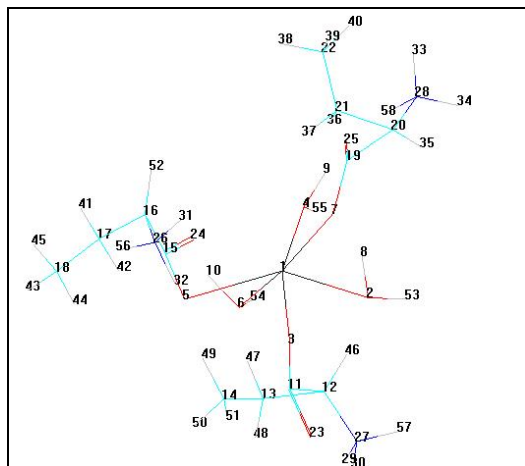


Рис. 2. Цис-триетилгліцинат хрому(III)

Проаналізувавши можливі ізомери, виходячи зі значень кутів зв'язку, розрахунки показали, що при монодентатній координації етилгліцину Оксигеном карбоксильної групи, менше викривлення має координаційний вузол, що містить молекули води в транс-положенні до амінокислоти (табл. 4).

Таблиця 4

Геометричні параметри комплексів

Кут зв'язку	Довжина зв'язку, Å		
Хрому(III) з цистином $[\text{Cr}(\text{Cys-Cys})_3]$			
1	2	3	4
O (4)- Cr (1)- O (3)	76.0998		
O (4)- Cr (1)- O (2)	125.3880		
O (4)- Cr (1)- O (40)	36.4343		
O (4)- Cr (1)- O (65)	104.7380		
O (4)- Cr (1)- O (15)	115.7020	Cr (1)- O (65)	1.949
O (3)- Cr (1)- O (40)	44.0268	Cr (1)- O (15)	1.990
O (3)- Cr (1)- O (15)	129.7810	Cr (1)- O (2)	1.987
O (3)- Cr (1)- O (2)	55.3846	Cr (1)- O (3)	1.932
O (3)- Cr (1)- O (65)	150.3690	Cr (1)- O (40)	1.868
O (2)- Cr (1)- O (40)	88.9787	Cr (1)- O (4)	1.894
O (2)- Cr (1)- O (65)	106.2040		
O (2)- Cr(1)- O (15)	114.3000		
O (40)- Cr (1)- O (65)	122.3860		
O (40)- Cr (1)- O (15)	145.2230		

Хрому(III) з етилгліцином $[\text{Cr}(\text{HAbu})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$			
1	2	3	4
O(4)- Cr(1)- O(5)	101.1970		
O(3)- Cr(1)- O(4)	97.6904		
O(2)- Cr(1)- O(6)	85.2527		
O(6)- Cr(1)- O(5)	75.9585		
O(2)- Cr(1)- O(4)	106.1390	O(2)- Cr(1)	1.978
O(3)- Cr(1)- O(2)	89.2028	O(3)- Cr(1)	1.904
O(4)- Cr(1)- O(7)	81.7451	O(4)- Cr(1)	1.916
O(7)- Cr(1)- O(2)	55.7773	O(5)- Cr(1)	1.979
O(6)- Cr(1)- O(7)	87.8710	O(6)- Cr(1)	1.978
O(5)- Cr(1)- O(3)	70.9816	O(7)- Cr(1)	1.903
O(3)- Cr(1)- O(6)	103.6380		
O(4)- Cr(1)- O(6)	155.9930		
O(2)- Cr(1)- O(5)	148.1260		

Таким чином, координація цистину та етилгліцину до Хрому у розчинах у слабо кислому середовищі відбувається за допомогою Оксигену карбоксильної групи при вільній протонованій аміногрупі з утворенням октаедричних комплексів.

Отримані дані дають більш повне уявлення про функціонування хрому(III) в біосистемах і можливість утворення ним зв'язків з амінокислотами та білками.

Бібліографічні посилання

1. Бабенко Г. А. Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине / Г. А. Бабенко. - М.: Медицина, 1974. - 283 с.
2. Сорока В. Р. Коррекция биохимических изменений ионным и комплексно-связанным хромом при аллаксановом диабете / В. Р. Сорока, Г. И. Геуцкая, Л. Г. Вальчевцева // Эндокринология. Республ. межвед. сборник. - К.: Здоровье, 1989. - С. 45 - 49.
3. Чернушенко Е. А. Гипогликемическая активность соединений хрома / Е. А. Чернушенко, И. Г. Виниченко. // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Серія «Медицина і охорона здоров'я». - 2003. - Вип. 4. - С. 117-120.
4. Драго Р. Физические методы в неорганической химии / Р. Драго. - М.: Мир, 1967. - 448 с
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. - М.: Мир, 1963. - 337 с.

Синтезированы комплексные соединения хрома(III) с бидентатно координированным цистином $[\text{Cr}(\text{Cys-Cys})_3]$ (I) и монодентатно координированным етилгліцином $[\text{Cr}(\text{HAbu})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II). По данным ИК-спектров координация аминокислот осуществляется кислородом карбоксильной группы: $\nu_s(\text{COO}^-)-\nu_{as}(\text{COO}^-)=236 \text{ см}^{-1}$ для соединения (I) и $\nu_s(\text{COO}^-)-\nu_{as}(\text{COO}^-)=232 \text{ см}^{-1}$ для соединения (II). Изучены электронные спектры комплексных соединений хрома(III). В видимой области наблюдаются две полосы перехода: ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ и ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$, и в УФ-области ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$. Приведены расчеты параметров кристаллического поля: $Dq = 1790 \text{ см}^{-1}$, $B = 560.57 \text{ см}^{-1}$ и $\beta = 0.54$ для (I), $Dq = 1786 \text{ см}^{-1}$, $B = 504.53 \text{ см}^{-1}$ и $\beta = 0.49$ для (II).

Получена компьютерная модель пространственного строения трис-цистината и три-етилгліцината хрому(III) с использованием программ Chemcraft и WinGAMES. Рассчитаны углы и длины связей.

Ключевые слова: хром; комплексные соединения; аминокислоты.

The reaction of chromium chloride(III) with the amino acids cystine and ethylglycine in a molar ratio of metal to ligand as 1:3 was implemented. Bidentate coordinated cystine $[\text{Cr}(\text{Cys-Cys})_3]$ (I) and monodentate coordinated ethylglycine $[\text{Cr}(\text{HAbu})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II) were synthesized.

IR spectroscopy method was used. It was found that the amino acids were coordinated by oxygen of carboxyl group: $\nu_s(\text{COO}^-)-\nu_{as}(\text{COO}^-) = 236 \text{ cm}^{-1}$ for compound (I) and $\nu_s(\text{COO}^-)-\nu_{as}(\text{COO}^-) = 232 \text{ cm}^{-1}$ for compound (II).

It has been investigated the electronic spectra of complex compounds of chromium(III) with amino acids as bidentate coordinated in compound (I) and as monodentate coordinated in compound (II) in solution. Three-ethyl glycinate and three-cystinate have the octahedral structure. Two bands of transition were observed in the visible part of the spectrum ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ and ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$, one band of transition was observed in UV- spectrum, ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$. It was submitted the results of calculations of crystal field parameters: $\text{Dq} = 1790 \text{ cm}^{-1}$, $\text{B} = 560.57 \text{ cm}^{-1}$ and $\beta = 0.54$ for compound (I), $\text{Dq} = 1786 \text{ cm}^{-1}$, $\text{B} = 504.53 \text{ cm}^{-1}$ and $\beta = 0.49$ for compound (II).

The computer three-dimensional models of structure of such chromium(III) complexes as three-cystinate chromium (III) and three-chromium glycinate were created. Quantum-chemical modeling programs Chemcraft and WinGAMESS were used. Angles and bond lengths were calculated.

Key words: chrom; complex connections; aminoacides.

References

1. Babenko, G. A. Biologicheskaya rol mikroelementov i ih primeneniye v selskom hozyaystve i meditsine, Moskow: Meditsina, 1974, 283 p.
2. Soroka, V. R., Geutskaya, G. I., Valyichevtseva, L. G. Correction of the biochemical changes and ion-bound chromium complex with allacsane diabetes. Endokrinologiya. Respubl. mezhved. Sbornik, 1989, p. 45-49.
3. Chernushenko, E. A., Vinichenko, I. G. Hypoglycemic activity of the compounds of chromium. Visn. Dnipropetr. univ.: Meditsina i ohorona zdorov'ya, 2003, no. 4, p. 117-120.
4. Drago, R. Fizicheskie metody v neorganicheskoy himii, M.: Mir, 1967, 448 p.
5. Bellami, L. Infrakrasnyie spektryi slozhnyih molekul, Moskow: Mir, 1963, 337 p.

Надійшла до редколегії 29.06.13