

12. Бутырская Е. В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView / Е. В. Бутырская. – М. : СОЛОН-ПРЕСС, 2011. – С. 126–131.

З використанням *ab initio* методів квантової хімії досліджено структуру та спектральні властивості молекулярних комплексів, утворених розширеною мономерною ланкою пентапласту та *N*-фенілбензамідом, що відтворюють особливості міжмолекулярної взаємодії у системі «пентон-терлон». Запропоновані теоретичні моделі адекватно відображають спектральні та енергетичні характеристики досліджуваної системи.

*Ключові слова:* конформаційний аналіз, міжмолекулярна взаємодія, коливальні спектри.

The structure and spectral properties for molecular complexes, which formed by added monomer form of pentaplast as well as *N*-phenylbenzamide with some species of intermolecular interaction in system «penton-terlon» have been investigated at *ab initio* level of theory. It is shown, that the main contribution in total energy of molecules have included by dispersion forces, which realized between Chlorine atom of CH<sub>2</sub>Cl-group and Hydrogen atoms of benzene rings with amide fragment. The proposed theoretical models are validated in reflection of spectral and energetic characteristics of investigating system. Finally, the results of calculations are in good agreement with that data, which have been obtained for such type modeling previously.

*Key words:* conformational analysis, intermolecular interaction, vibrational spectra.

### References

1. Mulin, Yu.A., Yartsev, I.K. Pentaplast, Leningrad: Himiya, 1975, 120 p.
2. Himiya. Bolshoy entsiklopedicheskiy slovar (by ed. I.L. Knunyants). – Moscow: Bolshaya Rossiyskaya entsiklopediya, 1998, p. 469.
3. Redchuk, A.S., Burya, A.I., Golovyatinskaya, V.V. Kompozitnyie materialyi, 2011, vol. 5, no. 2, p. 59-65.
4. Burkert, U., Ellindzher, N. Molecular mechanics, Moscow: Mir, 1986, 364 p.
5. Klark, T. Computational chemistry, Moscow: Mir, 1990, 384 p.
6. Becke, A.D. J. Chem. Phys., 1993, vol. 98, no. 2, p. 1372-1377.
7. Peng, C., Ayala, P.Y., Schlegel, H.B., Frisch, M.J. J. Comput. Chem., 1996, vol. 17, no. 1, p. 49-56.
8. Scott, A.P., Radom, L. J. Phys. Chem., 1996, vol. 100, no. 41, p. 16502-16513.
9. Shishkina, S.V., Shishkin, O.V., Desenko, S.M., Leszczynski, J. J. Phys. Chem. A., 2008, vol. 112, no. 30, p. 7080-7089.
10. Wiberg, K.B. Tetrahedron, 1968, vol. 24, no. 3, p. 1083-1096.
11. Kolandaivel, P., Nirmala, V. J. Mol. Struct., 2004, vol. 694, no. 1-3, p. 33-38.
12. Butyirskaya, E.V. Kompyuternaya himiya: osnovyi teorii i rabota s programmami Gaussian i GaussView, Moscow: SOLON-PRESS, 2011, p. 126-131.

Надійшла до редколегії 28.05.13

УДК 546.76

L. A. Chernushenko\*, A. V. Kislicina

Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave.,  
Dnipropetrovsk 49010, Ukraine

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

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

Е. А. Чернушенко, А. В. Кислицина

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагарина, 72,  
Дніпропетровськ 49010, Україна***СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА(III) С ЦИСТИНОМ И  
ЭТИЛГЛИЦИНОМ**

О. О. Чернушенко, А. В. Кислицина

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся 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 та WinGAMESS. 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 ( $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{COO}^-$ ) 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 пряму взаємодією хлориду хрому(III) з амінокислотою, узятих в молярному 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, %	$\mu, \text{cm}^2/\text{Om} \cdot \text{моль}$
$[\text{Cr}(\text{HAbu})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	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  ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$  и  ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ , в УФ області знаходиться ще одна смуга  ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}$ . Для кількісної характеристики спектрів були розраховані величини параметрів розчеплення Dq, та відповідно B и  $\beta$ , 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	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Dq	B	$\beta$	$\beta^0$ , %
[Cr(HAbu) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	35710	1786	504.53	0.49	51.016
	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$	23260				
	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$	17860				
[Cr(Cys-Cys) <sub>3</sub> ]	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	38500	1790	560.57	0.54	45.576
	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$	23800				
	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$	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  $\nu(\text{COOH}) = 1730 \text{ cm}^{-1}$ ; 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

[Cr(HAbu) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O]	[Cr(Cys-Cys) <sub>3</sub> ]	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) [Cr(Cys-Cys)<sub>3</sub>] (рис. 1) та три-етилгліцинату хрому(III) (рис. 2). При розрахунках враховувалося, що комплекс [Cr(Cys-Cys)<sub>3</sub>] є внутрішньокмлексною сіллю – заряд внутрішньої сфери дорівнює 0, а для [Cr(HAbu)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> 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 [Cr(HAbu)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> може існувати у вигляді цис ізомеру.

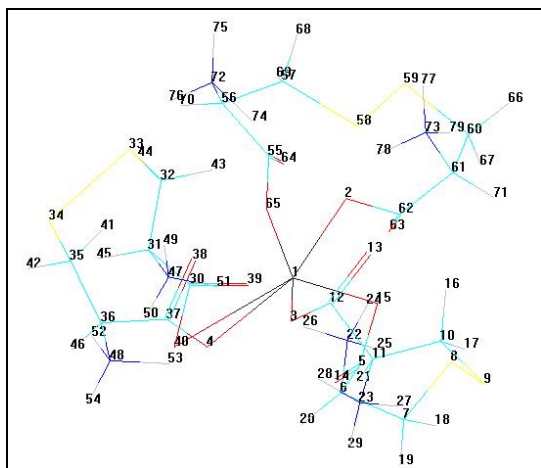


Рис. 1. Три-цистинат хрому(III)

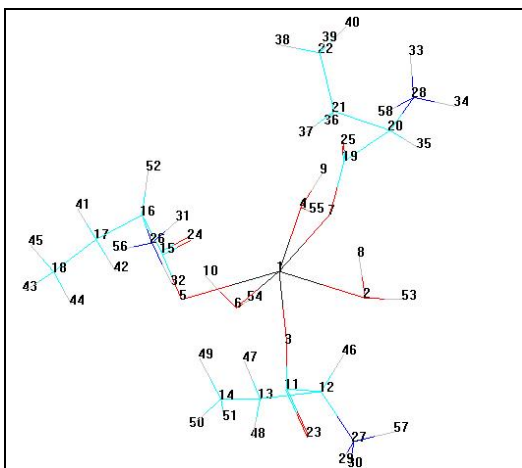


Рис. 2. Цис-триетилгліцинат хрому(III)

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 [Cr(Cys-Cys) <sub>3</sub> ]			
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)	
O (3)- Cr (1)- O (40)	44,0268	Cr (1)- O (15)	
O (3)- Cr (1)- O (15)	129,7810	Cr (1)- O (2)	
O (3)- Cr (1)- O (2)	55,3846	Cr (1)- O (3)	
O (3)- Cr (1)- O (65)	150,3690	Cr (1)- O (40)	1.949
O (2)- Cr (1)- O (40)	88,9787	Cr (1)- O (4)	1.990
O (2)- Cr (1)- O (65)	106,2040		1.987
O (2)- Cr(1)- O (15)	114,3000		1.932
O (40)- Cr (1)- O (65)	122,3860		1.868
O (40)- Cr (1)- O (15)	145,2230		1.894
Хрому(III) з етилгліцином [Cr(HAbu) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>			
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)	1.978
O(2)- Cr(1)- O(4)	106,1390	O(3)- Cr(1)	1.904
O(3)- Cr(1)- O(2)	89,2028	O(4)- Cr(1)	1.916
O(4)- Cr(1)- O(7)	81,7451	O(5)- Cr(1)	1.979
O(7)- Cr(1)- O(2)	55,7773	O(6)- Cr(1)	1.978
O(6)- Cr(1)- O(7)	87,8710	O(7)- Cr(1)	1.903
O(5)- Cr(1)- O(3)	70,9816		
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 в 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. Валычевцева // 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 этилглицинном  $[\text{Cr}(\text{HAbu})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II). По данным ИК-спектров координация аминокислот осуществляется кислородом карбоксильной группы:  $\nu_s(\text{COO}^-)-\nu_{as}(\text{COO}^-)=236 \text{ cm}^{-1}$  для соединения (I) и  $\nu_s(\text{COO}^-)-\nu_{as}(\text{COO}^-)=232 \text{ cm}^{-1}$  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:  $Dq = 1790 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 560.57 \text{ cm}^{-1}$  и  $\beta = 0.54$  для (I),  $Dq = 1786 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 504.53 \text{ cm}^{-1}$  и  $\beta = 0.49$  для (II).

Получена компьютерная модель пространственного строения трис-цистината и три-этилглицината хрома(III) с использованием программ Chemcraft и WinGAMMESS. 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:  $Dq = 1790 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 560.57 \text{ cm}^{-1}$  and  $\beta = 0.54$  for compound (I),  $Dq = 1786 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 504.53 \text{ cm}^{-1}$  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 WinGAMMESS 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. Endokrinologiya. Respubl. mezhved. Sbornik, 1989, p. 45 - 49.
3. Chernushenko, E. A., Vinichenko, I. G. 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*

**УДК 547.892**

A. A. Gaponov\*, A. A. Anishchenko

*Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave.,  
Dnipropetrovsk 49010, Ukraine*

### **CHEMICAL PROPERTIES OF 2,3-DIHYDRO-1H-1,5-BENZODIAZEPINONE-2 DERIVATIVES – A REVIEW**

О. О. Гапонов, А. О. Аніщенко

*Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72,  
Дніпропетровськ 49010, Україна*

### **ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ 2,3-ДИГІДРО-1H-1,5-БЕНЗОДІАЗЕПІНОНУ-2 – ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ**

А. А. Гапонов, А. А. Анищенко

*Днепрпетровский национальный университет имени Олеся Гончара, пр. Гагарина, 72,  
Днепрпетровск 49010, Украина*

### **ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 2,3-ДИГИДРО-1H-1,5-БЕНЗОДИАЗЕПИНОНА-2 – ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

Представители конденсированных гетероциклических систем, содержащие два атома азота в семичленном кольце – бензодиазепины и их производные, являются интересными и важными объектами как в теоретическом, так и в прикладном аспектах. Они привлекают пристальное внимание исследователей в связи с высокой и разнообразной биологической активностью, присущей представителям этого класса. Среди них найдены транквилизаторы, вещества, обладающие седативным, анальгетическим, антиконвульсивным, противовоспалительным и противоопухолевым действием.

Наличие в молекулах 1,5-бензодиазепинов нескольких реакционных центров предопределяет разнообразие направлений реакций с электрофильными и нуклеофильными реагентами различных типов.

В обзоре рассмотрены реакции электрофильного замещения производных 2,3-дигидро-1H-1,5-бензодиазепинонов-2 (нитрование, галогенирование, алкилирование, ацилирование, формилирование и другие). Приведенные данные свидетельствуют, что направление реакций определяется строением как субстрата, так и электрофильного агента, и также может зависеть от условий проведения реакций: температуры, продолжительности, природы растворителя.

Проведен анализ реакций 1,5-бензодиазепинонов-2 с нуклеофильными реагентами (гидразингидратом, бензилгидразином, гидроксиламином, производными пиперазина). Особое

---

\* Corresponding author: Tel.: +380567768223; fax: +380563749841; e-mail address: gaponov\_aa@mail.ru