

УДК 541.49

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ Gd^{3+} И Ho^{3+} С L-ГЛУТАМИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2021 г. А. И. Лыткин^а, О. Н. Крутова^{а,*}, В. В. Черников^а, Ю. В. Мохова^а, Е. Д. Крутова^а

^а Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Иваново, Россия

*e-mail: kdykonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.03.2020 г.

После доработки 06.03.2020 г.

Принята к публикации 12.05.2020 г.

Калориметрическим методом определены энтальпии комплексообразования L-глутамина с ионами Gd^{3+} , Ho^{3+} при 298.15 К и значении ионной силы 0.5 (KNO_3). Рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования комплексов аминокислоты с ионами лантаноидов. Потенциометрическим методом определены константы устойчивости комплексов гадолиния и гольмия с глутамин-ионом при 298.15 К и значении ионной силы 0.5 (KNO_3). Рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования комплексов аминокислоты с ионами Gd^{3+} , Ho^{3+} состава LnL , при мольных соотношениях [металл] : [лиганд], равных 1 : 4.

Ключевые слова: калориметрия, аминокислота, энтальпии комплексообразования, гольмий, гадолиний

DOI: 10.31857/S0044453721010179

Ионы редкоземельных элементов образуют прочные соединения с различными полидентатными лигандами. Интерес к комплексным соединениям лантаноидов возрос за последнее десятилетие в связи с их применением в супрамолекулярной химии, а выявленная биологическая активность этих соединений (противомикробная, противораковая) позволяет использовать их в качестве химико-терапевтических препаратов [1–3].

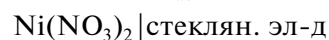
В качестве объектов исследования выбран L-глутамин, так как данная работа продолжает исследования процессов комплексообразования различных биолигандов с лантаноидами [4, 5]. В литературе отсутствуют данные, посвященные определению энтальпий образования комплексов ионов Gd^{3+} , Ho^{3+} с L-глутамином в водном растворе.

Цель настоящей работы – прямое калориметрическое определение энтальпий процессов комплексообразования ионов Gd^{3+} , Ho^{3+} с L-глутамином при температуре 298.15 К и значениях ионной силы раствора 0.5 (на фоне нитрата калия) при мольном соотношении [металл] : [лиганд], равном 1 : 4, а также расчет термодинамических характеристик изучаемого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический препарат аминокислоты фирмы “ДИА М” производства Испании. Перед взятием навески L-глутамин высушивали до постоянной массы при 343 К. Исходное значение pH раствора создавали путем добавления к раствору аминокислоты рассчитанного количества бескарбонатного гидроксида калия, приготовленного по обычной методике [6]. Растворы нитратов Gd^{3+} , Ho^{3+} готовили из перекристаллизованных препаратов марки “х.ч.” Концентрацию Gd^{3+} , Ho^{3+} в растворе определяли комплексонометрическим методом. Для поддержания заданного значения ионной силы использовали перекристаллизованный нитрат калия марки “х.ч.”

Потенциометрическое титрование проводили по стандартной методике. Измерения ЭДС цепи:



проводили с помощью прибора “Мультитест” ИПЛ-311. Абсолютная погрешность измерения потенциала составляла не более 0.5 мВ. Равновесие считалось установившимся, если измеряемое значение ЭДС не изменялось в пределах 0.1 мВ в течение 5 мин. Температуру 298.15 К потенциометрической ячейки, титранта и электрода поддерживали с точностью ± 0.1 К с помощью воз-

душного и водяного термостатов. Градуировку стеклянного электрода проводили по стандартным растворам соляной кислоты при $I = 0.25$ (KNO_3). Полученная при обработке этих данных по методу наименьших квадратов величина $\text{tg}\alpha$ составляла 0.05833 В/ед. рН. Проводили по три–четыре параллельных опыта. Расчет констант выполняли по программе РНМЕТР [7], в основу работы которой положен принцип поиска минимума критериальной функции F путем варьирования в каждой итерации подлежащих определению значений рК с использованием модифицированного алгоритма Хука–Дживса. Критериальная функция имеет вид:

$$F = \sum (\lg[\text{H}^+]_{j,\text{эксп}} - \lg[\text{H}^+]_{j,\text{расч}})^2 \rightarrow \min, \quad (1)$$

где $\lg[\text{H}^+]_{j,\text{эксп}}$, $\lg[\text{H}^+]_{j,\text{расч}}$ – логарифмы равновесных концентраций H^+ , измеренные экспериментально и рассчитанные при текущих значениях рК. Расчет равновесных концентраций осуществляли по методу Бринкли [7]. Экспериментальные данные потенциометрического титрования в системе Ho^{3+} – L-глутамин при $I = 0.5$ (фоновый электролит KNO_3), $T = 298.15$ К представлены в табл. 1.

Измерения тепловых эффектов проводили в ампульном калориметре с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры и автоматической записью кривой “температура–время” [8]. Работу калориметрической установки проверяли по общепринятым калориметрическим стандартам – теплоте растворения кристаллического хлорида калия в воде. Препарат КСl очищали двукратной перекристаллизацией реактива марки “х. ч.” из бидистиллята. Перед взятием навесок хлорид калия высушивали в сушильном шкафу при 393.15 К до постоянной массы. Согласование экспериментально полученных теплот растворения КСl(кр.) в воде $\Delta_{\text{sol}}H(\infty\text{H}_2\text{O}) = 17.25 \pm 0.06$ кДж/моль с наиболее надежными литературными данными [9] свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки. Навески взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью 2×10^{-4} г.

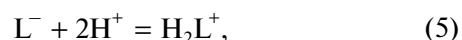
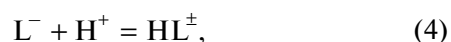
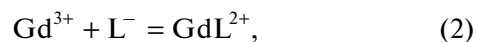
Экспериментально измеряли энтальпии процессов образования комплексных частиц в системе Gd^{3+} , Ho^{3+} с L-глутамином при температуре 298.15 К и значениях ионной силы 0.5(KNO_3). Величины рН контролировали с помощью прибора “Мультистест” ИПЛ-311. Совпадение расчетных и экспериментальных значений рН свидетельствовало о правильности выбора концентрационных условий проведения калориметрического эксперимента.

Расчет энтальпий образования комплексов Gd^{3+} , Ho^{3+} с L-глутамином выполняли по про-

грамме “HEAT”, алгоритм которой описан в работе [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В изучаемой системе возможен учет протекающих следующих реакций:



Аналогичные процессы происходят в системе: ион Ho^{3+} – аминокислота.

Для того, чтобы подобрать необходимые условия проведения калориметрического опыта, проводили предварительный расчет по программе “RRSU” [7] с учетом всех протекающих процессов в системе (2)–(6). На основании результатов расчета строили зависимости равновесной концентрации частиц в растворе от рН, при различных соотношениях [металл] : [лиганд]. Измеряли суммарный тепловой эффект. Вклад процесса (3) в суммарный тепловой эффект не превышал 8%.

С целью определения энтальпий реакции комплексообразования использовали следующую методику. В калориметрический стакан помещали раствор нитрата Gd^{3+} и Ho^{3+} , объемом 43.26 мл с заданным значением ионной силы 0.5 (нитрат калия). В ампуле находился раствор $\text{KGI}n$. Измеряли также теплоты разведения раствора $\text{KGI}n$ в растворе фонового электролита. На основании полученного массива данных рассчитывали теплоты реакций комплексообразования, удовлетворяющие минимуму функции:

$$F = \sum_{i=1}^n (\Delta_r H_i^{\text{эксп}} - \Delta_r H_i^{\text{расч}})^2 \omega_i^2 \rightarrow \min. \quad (7)$$

Здесь $\Delta_r H_i^{\text{эксп}}$ – экспериментально измеренные энтальпии; $\Delta_r H_i^{\text{расч}}$ – энтальпии, рассчитанные по уравнению:

$$\Delta_r H_i^{\text{расч}} = (\Delta[\text{HL}^\pm] \Delta_r H_4 + \Delta[\text{GdL}^{2+}] \Delta_r H_2 + \Delta[\text{GdOH}^{2+}] \Delta_r H_3 + \Delta[\text{OH}^-] \Delta_r H_w), \quad (8)$$

где $\Delta[\text{GdL}^{2+}]$, $\Delta[\text{GdOH}^{2+}]$ и $\Delta[\text{HL}^\pm]$ – разность конечных и начальных равновесных концентраций соответствующих частиц; $\Delta_r H_4$, $\Delta_r H_2$, $\Delta_r H_3$ – энтальпии (кДж/моль) процессов (2)–(4); n – число опытов; ω_i – весовой множитель, определяемый по соотношению:

$$\omega_i = A/\sigma_i^2, \quad (9)$$

Таблица 1. Экспериментальные данные потенциометрического титрования в системе Ho^{3+} –L-глутамин при $I=0.5(\text{KNO}_3)$, $T=298.15\text{ K}$

$m(\text{KOH})$, г	$V(\text{KOH})$, мл	ЭДС	pH (эксп)	$C(\text{Ho}) \times 10^3$, моль/л	$C(\text{Gln}) \times 10^3$, моль/л	$C(\text{H}) \times 10^2$, моль/л	pH (расч)
9.9616	0	241.1	2.390	9.927	9.927	2.889	2.234
9.8141	0.1470	238.1	2.285	9.789	9.789	2.698	2.286
9.5305	0.4298	232.0	2.521	9.654	9.654	2.512	2.390
9.2445	0.7149	224.4	2.233	9.555	9.555	2.374	2.521
9.0290	0.9298	217.2	2.644	9.495	9.495	2.291	2.644
8.8962	1.0621	212.1	2.733	9.456	9.456	2.238	2.731
8.8102	1.1479	208.2	2.799	9.431	9.431	2.202	2.798
8.7525	1.2054	205.2	2.850	9.412	9.412	2.176	2.850
8.7105	1.2473	203.0	2.889	9.397	9.397	2.155	2.887
8.6755	1.2822	201.1	2.920	9.378	9.378	2.129	2.920
8.6326	1.3250	198.8	2.958	9.359	9.359	2.103	2.959
8.5892	1.3682	196.3	3.003	9.339	9.339	2.075	3.002
8.5431	1.4142	193.4	3.052	9.316	9.316	2.043	3.052
8.4900	1.4671	189.8	3.115	9.298	9.298	2.018	3.113
8.4491	1.5079	186.4	3.174	9.288	9.288	2.004	3.172
8.4255	1.5315	182.4	3.241	9.260	9.260	1.966	3.240
8.3605	1.5963	178.1	3.316	9.235	9.235	1.931	3.314
8.3015	1.6551	170.1	3.445	9.206	9.206	1.891	3.452
8.2340	1.7224	159.6	3.634	9.183	9.183	1.860	3.631
8.1800	1.7762	145.0	3.883	9.142	9.142	1.803	3.881
8.0829	1.8730	53.2	5.458	9.138	9.138	1.797	5.454
8.0727	1.8832	43.0	5.631	9.133	9.133	1.790	5.629
8.0602	1.8956	33.8	5.790	9.128	9.128	1.784	5.786
8.0492	1.9066	27.4	5.900	9.118	9.118	1.769	5.896
8.0243	1.9314	15.6	6.101	9.106	9.106	1.753	6.098
7.9951	1.9606	7.5	6.243	9.095	9.095	1.737	6.237
7.9680	1.9876	3.4	6.317	9.088	9.088	1.728	6.307
7.9523	2.0032	2.8	6.322	9.084	9.084	1.722	6.318
7.9416	2.0139	2.1	6.335	9.071	9.071	1.704	6.330
7.9105	2.0449	–0.9	6.380	8.958	8.958	1.548	6.381
7.6319	2.3227	–22.5	6.757	8.940	8.940	1.523	6.751
7.5867	2.3677	–22.7	6.763	9.927	9.927	1.753	6.755

где A – произвольное число, позволяющее выбрать удобное для расчета значение ω ; σ_i^2 – дисперсия.

Расчет энтальпий реакций образования выполняли по программе “HEAT” [7]. По экспериментальным данным рассчитывали среднearифметические значения тепловых эффектов по результатам трех-четырёх опытов. Для расчета доверительного интервала среднего значения ΔH критерий Стьюдента $t_\alpha = 3.18$ брали при доверительной вероятности 0.95.

Наиболее вероятные значения констант ступенчатой диссоциации L-глутамина представлены в работах [10–13], гидролиз ионов Gd^{3+} , Ho^{3+} и энтальпии процесса (3) учитывали по данным [14], энтальпии процессов кислотно-основного взаимодействия в растворах L-глутамин – по данным [15], термодинамические параметры диссоциации воды брали из работы [16].

Термодинамические характеристики процессов комплексообразования Gd^{3+} и Ho^{3+} с глутамином в водном растворе определяли при совместном использовании результатов термохими-

Таблица 2. Термодинамические характеристики образования комплексов Gd^{3+} и Ho^{3+} с L-глутамином при $I = 0.5$ (нитрат калия) и $T = 298.15$ К

Процесс	$\lg \beta \pm 0.05$	$-\Delta_r H \pm 0.33,$ кДж/моль	$-\Delta_r G \pm 0.56,$ кДж/моль	$\Delta_r S \pm 2.3,$ Дж/(моль К)
$Ho^{3+} + L^- = HoL^{2+}$	4.16	13.51	23.74	34.3
$Gd^{3+} + L^- = GdL^{2+}$	3.99	10.81	22.74	40.0

ческих измерений и данных по константам комплексообразования (табл. 2).

Работа выполнена в рамках НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках Государственного задания (базовая часть), проект № FZZW-2020-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kremera C., Torresa J., Dom'inguez S., Medero A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. P. 567. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.07.004>
2. *Woods M., Kovacs Z., Sherr A.D.* // *J. Supramolecular Chem.* 2002. V. 2. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S1472-7862\(02\)00072-2](https://doi.org/10.1016/S1472-7862(02)00072-2)
3. *Bianchi A., Calabi L., Corana F. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2000. V. 204. P. 309. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00237-4](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00237-4)
4. *Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. Смирнова Д.К.* // *Журн. общ. химии.* 2018. Т. 88. Вып. 5. С. 811. <https://doi.org/10.1134/S1070363218050195>
5. *Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Скворцов И.А.* // *Журн. физ. химии.* 2017. Т. 91. № 6. С. 986. <https://doi.org/10.7868/S0044453717060188>
6. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
7. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высшая школа, 1993. С. 81.
8. *Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A.* // *J. Thermal Analysis and Calorimetry.* 2017. V. 130(1), P. 457. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6134->
9. *Kilday M.V.* // *J. Reseach N.B.S.* 1980. V. 85. № 6. P. 467.
10. *Arena G., Conato C., Conato A.* // *Ann. Chim. (Rome).* 1998. V. 88. P. 1.
11. *Zhang F., Yajima T., Yamauchi O.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1998. V. 279. P. 136. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(98\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(98)00006-1)
12. *Berthon G.* // *Pure and Appl. Chem.* 1995. V. 67. P. 1117. <https://doi.org/10.1351/pac199567071117>
13. *Cole A., Furnival C., Huang Z.-X.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1985. V. 108. P. 165. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84536-3](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84536-3)
14. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1978. С. 46.
15. *Кочергина Л.А., Лыткин А.И., Крутова О.Н.* // *Журн. неорганической химии.* 2013. Т. 58. № 6. С. 841.
16. *Васильев В.П., Шеханова Л.Д.* // Там же. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.