ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 93, № 1, с. 74–81

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.354.081:547.461.4-145.2

ТЕРМОДИНАМИКА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ ГЛИЦИЛ-ГЛИЦИЛ-ГЛИЦИНА И ЕГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ИОНОМ МЕДИ(II) В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2019 г. Т. Р. Усачева[a,*], Фам Тхи Лан[b,], В. А. Шарнин[a,***]**

[a] *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

[b] *Вьетнамская академия наук и технологий, Институт тропической технологии, Ханой, Социалистическая Республика Вьетнам*

** e-mail: oxt@isuct.ru*

*** e-mail: pham_lan@mail.ru*

**** e-mail: sharn@isuct.ru*

Поступила в редакцию 07.03.2018 г.

Проведено обобщение собственных данных по термодинамике комплексообразования иона меди (II) с глицил-глицил-глицином, кислотно-основных равновесий глицил-глицил-глицина в водно-органических растворителях, а также литературных источников, отражающих влияние концентрации органического сорастворителя на устойчивость координационных соединений аминокислот и пептидов с ионами *d*-металлов и энтальпию реакций их образования. Анализ сольватационных характеристик реагентов показал, что при переходе от воды к водно-этанольным и водно-диметилсульфоксидным растворителям упрочнение комплексов меди(II) с цвиттерионом глицил-глицил-глицина и глицинат-ионом происходит, в основном, за счет пересольватации лигандов, что характерно для реакций образования ионных комплексов *d*-металлов в водно-органических растворителях.

Ключевые слова: глицил-глицил-глицин, термодинамика комплексообразования, ион меди(II), водно-органические растворители

DOI: 10.1134/S0044453719010291

Изучение равновесий в растворах, содержащих аминокислоты и низкомолекулярные пептиды, представляет научный и практический интерес, так как эти молекулы принимают активное участие во многих процессах жизнедеятельности и могут служить в качестве моделей более сложных биосистем. В частности, их комплексообразование с ионами металлов может рассматриваться как модель активных центров ферментов [1].

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по термодинамике комплексообразования аминокислот и пептидов с ионами биометаллов, в том числе, с ионом меди(II) в водном растворе [2–13]. Комплексообразование ионов Ni(II), Ag(I) и Cu(II) с глицином и диглицином и кислотно-основные равновесия лигандов были изучены в водных растворах этанола, диметилсульфоксида и ацетона [14–25]. На примере этих взаимодействий было показано, что при переходе от воды к водно-органическим растворителям, изменяя сольватное состояние реагентов, можно целенаправленно изменять устойчивость координационных соединений ионов *d*-металлов с глицином и диглицином и энтальпии реакций их образования.

В данной работе проведено обобщение имеющихся экспериментальных данных по термодинамике комплексообразования иона меди(II) с глицил-глицил-глицином (триглицин, $HL^{\pm}$) и кислотно-основным равновесиям лиганда с использованием сольватационного подхода, основанного на термодинамической характеристике сольватации реагентов [26–31].

Протолитические равновесия цвиттериона триглицина (NH_3^+–CH–CO–NH–CH–CO–NH–CH–COO^-, $HL^{\pm}$) могут быть представлены уравнениями:

$$H_2L^+ \leftrightarrow HL^{\pm} + H^+, \quad K_1 = \frac{[HL^{\pm}][H^+]}{[H_2L^+]}, \qquad (1)$$

$$HL^{\pm} \leftrightarrow H^+ + L^-, \quad K_2 = \frac{[L^-][H^+]}{[HL^{\pm}]}, \qquad (2)$$

где K_1 и K_2 – константы диссоциации триглицина по карбоксильной группе и аминогруппе соответ-

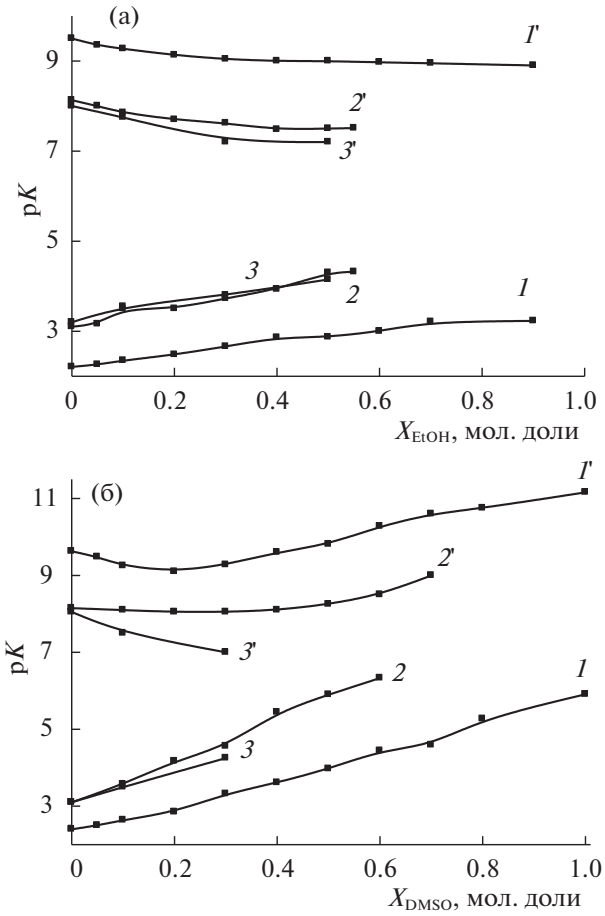

Рис. 1. Константы кислотно-основных равновесий глицина, диглицина и триглицина в растворителях H_2O–EtOH (а), H_2O–DMSO (б) при $T = 298.15$ K; *1*, *2*, *3* – pK_1 глицина [16], диглицина [14] и триглицина, *1'*, *2'*, *3'* – pK_2 глицина [16], диглицина [14] и триглицина соответственно.

ственно, H_2L^+ – триглициний-ион, L^- – триглицинат-ион.

Константы диссоциации триглицина, состав и константы устойчивости триглицианатов меди в водно-этанольных растворителях были определены в [28, 29, 31]. Математическая обработка экспериментальных данных по программе "PHMETR" [32] показала, что в исследуемом интервале pH 2.0–7.5 в воде при соотношении металла и лиганда 1 : 1 система Cu(II)-триглицин наилучшим образом описывается с учетом равновесий (3–10), если предположить существование четырех комплексных частиц $[CuHL]^{2+}$, $[CuL]^+$, $[CuH_{-1}L]$ (координация Cu(II) с замещением протона одной амидной группы), $[CuH_{-2}L]^-$ (координация Cu(II) с замещением протона обеих амидных групп). Данная модель процесса подтверждается методами спектрофотометрии и ЯМР [11].

$$H^+ + L^- \rightleftarrows HL^{\pm}, \quad (3)$$

$$2H^+ + L^- \rightleftarrows H_2L^+, \quad (4)$$

$$Cu^{2+} + L^- + H^+ \rightleftarrows [CuHL]^{2+}, \quad (5)$$

$$Cu^{2+} + L^- \rightleftarrows [CuL]^+, \quad (6)$$

$$Cu^{2+} + L^- \rightleftarrows [CuH_{-1}L] + H^+, \quad (7)$$

$$Cu^{2+} + L^- \rightleftarrows [CuH_{-2}L]^- + 2H^+, \quad (8)$$

$$Cu^{2+} + HOH \rightleftarrows CuOH^+ + H^+, \quad (9)$$

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-. \quad (10)$$

ТЕРМОДИНАМИКА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ ТРИГЛИЦИНА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Рост концентрации органического сорастворителя сопровождается увеличением pK_1 как в водном этаноле, так и в водном DMSO. Ранее было отмечено аналогичное влияние водно-этанольного растворителя на процессы диссоциации глицил-глицина [14] и глицина [16] (рис. 1а). В водном диметилсульфоксиде для процессов диссоциации аминогруппы глицина и глицил-глицина характерна экстремальная зависимость p$K_2 = f(X_2)$ с минимумом при $X_{DMSO} \approx 0.2$ мол. доли. Можно предположить аналогичное влияние водно-диметилсульфоксидного растворителя на процесс диссоциации глицил-глицил-глицина (рис. 1б). В водно-этанольном растворителе наблюдается монотонное уменьшение pK_2 диссоциации глицина, глицил-глицина и глицил-глицил-глицина.

Увеличение длины цепи между карбоксильной и аминогруппой в структуре молекулы пептидов в ряду глицин, диглицин, триглицин и тетраглицин вызывает увеличение констант диссоциации карбоксильной группы и уменьшение основности аминогруппы в воде [33]. Такая закономерность объясняется тем, что при образовании пептидов электронная плотность на концевой аминогруппе понижается, а на карбоксильной группе, наоборот, увеличивается.

С использованием значений $\Delta_r H_1$ и $\Delta_r H_2$, полученных в [30], а также величин $\Delta_r G_1$ и $\Delta_r G_2$ соответствующих процессов [29], были рассчитаны изменения энтропии реакций (1) и (2) в водно-этанольном растворителе. Процессы диссоциации триглициний-иона и триглицина в растворителе вода-этанол во всей исследуемой области составов растворителя H_2O-EtOH эндотермичны. Эндотермичность диссоциации триглицина по карбоксильной группе ($\Delta_r H_1$) монотонно увеличивается с увеличением концентрации этанола в

растворителе. Зависимость $\Delta_r H_2 = F(X_{EtOH})$ имеет незначительный эндотермический максимум в области $X_{EtOH} = 0.1$ мол. доли. Дальнейший рост содержания этанола в растворителе приводит к уменьшению эндотермичности диссоциации триглицина по аминогруппе (рис. 2). Уменьшение эндотермичности диссоциации глицина по карбоксильной группе было установлено ранее в водно-этанольных [34] и водно-изопропанольных [35] средах.

Анализ соотношений энтальпийной и энтропийной составляющих энергии Гиббса диссоциации триглициний-иона и триглицина в растворителе H_2O–EtOH выявил преимущество энтальпийного вклада над энтропийным в изменении ΔG, причем данное преимущество выражено значительнее в случае диссоциации триглицина по аминогруппе (рис. 2). Аналогичная тенденция в соотношении энергетической и структурной составляющих энергии Гиббса характерна для реакций диссоциации глицина в растворителях H_2O–EtOH [34]. Можно отметить, что при диссоциации по аминогруппе для триглицина, вклад $T\Delta S_{r2}$ в ΔG_{r2} менее значим, чем при диссоциации глицина.

С целью выявления причин изменения энергий Гиббса и энтальпий реакций (1) и (2) в водно-этанольном растворителе был использован сольватационно-термодинамический подход основанный на термодинамической характеристике сольватации реагентов [36]. Анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакций (1) и (2) при переходе от воды к водно-этанольным смесям проведен с использованием сольватационно-термодинамического подхода по уравнениям:

$$\Delta_{tr}G_1 = \Delta_{tr}G(H^+) + \Delta_{tr}G(HL^{\pm}) - \Delta_{tr}G(H_2L^+), \quad (11)$$

$$\Delta_{tr}G_2 = \Delta_{tr}G(H^+) + \Delta_{tr}G(L^-) - \Delta_{tr}G(HL^{\pm}). \quad (12)$$

Значения $\Delta_{tr}G_1$ и $\Delta_{tr}G_2$ для процессов (1) и (2) рассчитаны с использованием значений констант диссоциации триглицина [27, 29] в соответствии с уравнением:

$$\Delta_{tr}G = -2.303RT(pK_{solv} - pK_{H_2O}), \quad (13)$$

где pK_{solv}–значения pK_1 и pK_2 диссоциации триглицина в водно-этанольном растворителе, pK_{H_2O} – значения pK_1 и pK_2 диссоциации триглицина в воде.

Это позволило применить уравнения (11) и (12) для расчета величин $\Delta_{tr}G(H_2L^+)$ и $\Delta_{tr}G(L^-)$ с привлечением литературных данных по изменениям энергии Гиббса переноса протона [37, 38] и триглицина [39, 40] из воды в растворители вода–этанол и вода–диметилсульфоксид.

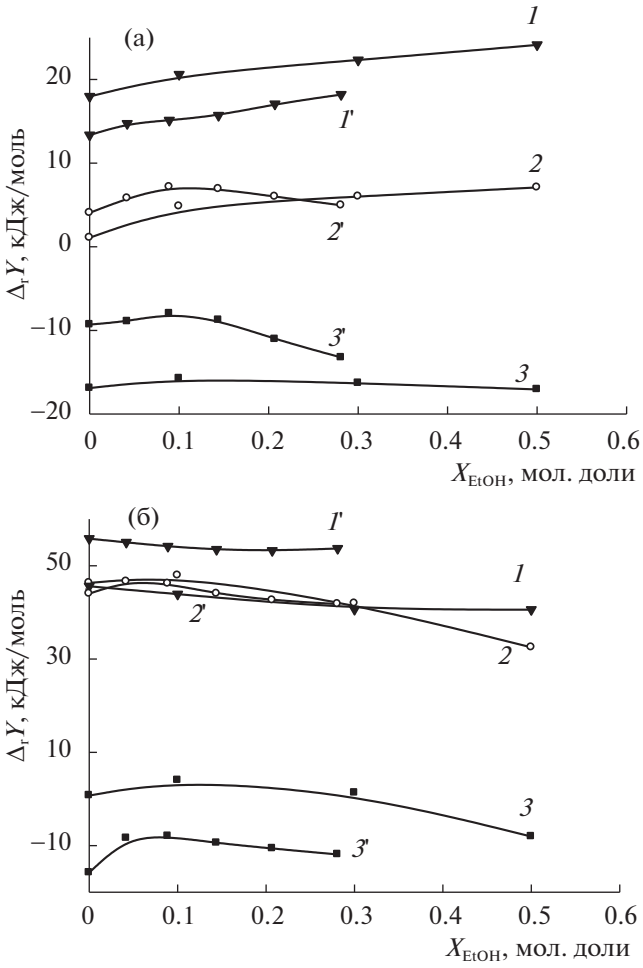

Рис. 2. Термодинамика реакций диссоциации триглицина и глицина по карбоксильной группе (а) и по аминогруппе (б) в растворителе вода–этанол: *1* – ΔG_r, *2* – ΔH_r, *3* – $T\Delta S_r$ для триглицина [30], *1'* – ΔG_r, *2'* – ΔH_r, *3'* – $T\Delta S_r$ для глицина [34].

Влияние состава водно-органического растворителя на изменение энергии Гиббса реакций диссоциации триглицина и пересольватацию реагентов представлено на рис. 3.

Ослабление кислотных свойств триглициний-иона (H_2L^+) при возрастании содержания этанола или диметилсульфоксида в растворителе определяется ослаблением сольватации цвиттерионной формы трипептида и усилением сольватации триглициний-иона. Согласно [14] ослабление кислотных свойств глицил-глициний-иона при переходе от воды к водному этанолу или к водному DMSO происходит, главным образом, из-за возрастающего различия в пересольватации нейтральной и протонированной форм дипептида, что не противоречит соотношениям аналогичных сольватационных характеристик реагентов в реакции кислотной диссоциации трипептида по карбоксильной группе.

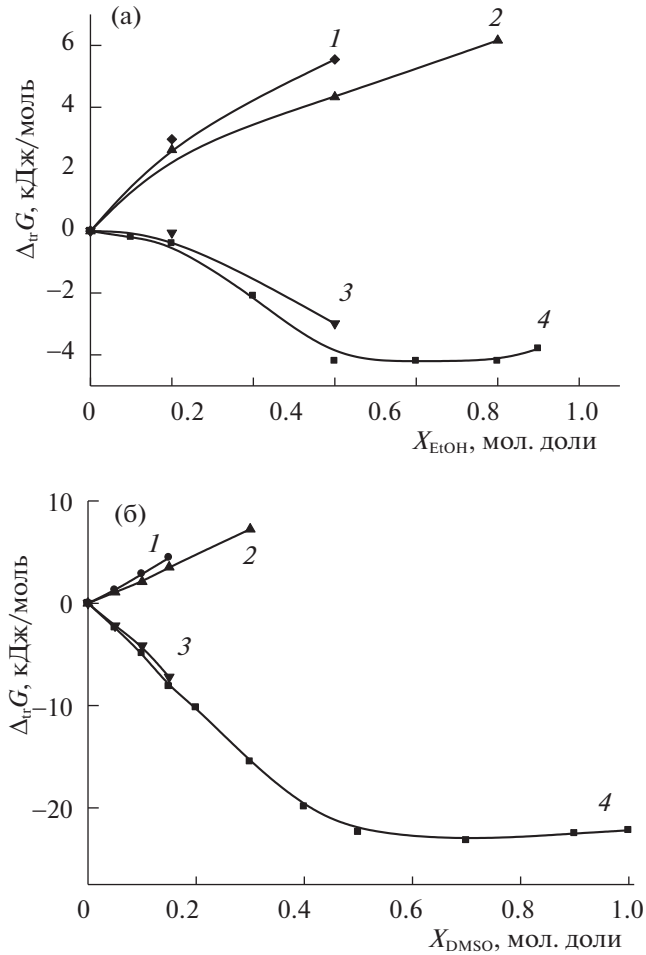

Рис. 3. Влияние состава водно-этанольного (а) и водно-диметилсульфоксидного (б) растворителей на изменение энергии Гиббса реакции (1) и пересольватацию реагентов: *1* – $\Delta_{tr}G(HL^{\pm})$ [39, 40], *2* – $\Delta_{tr}G_{r1}$ [27, 29], *3* – $\Delta_{tr}G(H_2L^+)$, *4* – $\Delta_{tr}G(H^+)$ [37, 38].

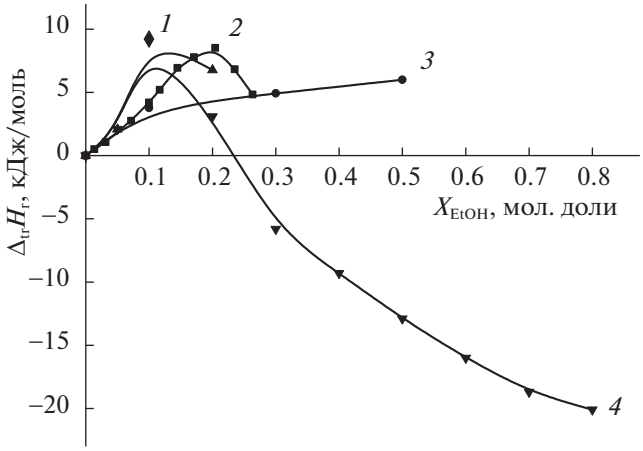

Рис. 4. Влияние состава водно-этанольного растворителя на изменение энтальпии реакции диссоциации триглициний-иона (H_2L^+), триглицина ($HL^{\pm}$) и сольватации реагентов: *1* – $\Delta_{tr}H(H_2L^+)$, *2* – $\Delta_{tr}H(HL^{\pm})$ [41], *3* – $\Delta_{tr}H_{r1}$; *4* – $\Delta_{tr}H(H^+)$ [42].

В случае диссоциации триглицина наблюдается противоположная тенденция: кислотная сила триглицина возрастает с ростом содержания EtOH и DMSO в растворителе за счет ослабления сольватации цвиттериона трипептида и усиления сольватации протона. Изменение энергии Гиббса сольватации протона ($\Delta_{tr}G(H^+)$) преобладает над разницей ΔG пересольватации глицил-глицил-глицинат-иона ($\Delta_{tr}G(L^-)$) и цвиттериона триглицина ($\Delta_{tr}G(HL^{\pm})$), что аналогично для кислотной диссоциации глицина [16] и глицил-глицина [14]. Таким образом, можно предположить сходное влияние водно-органического растворителя на смещение кислотно-основных равновесий глициновых пептидов с различной длиной полипептидной цепи.

В соответствии с [36] энтальпии переноса реакций (1) и (2) из воды в растворитель вода–этанол можно представить в виде:

$$\Delta_{tr}H_{r1} = \Delta_{tr}H(HL^{\pm}) + \Delta_{tr}H(H^+) - \Delta_{tr}H(H_2L^+), \quad (14)$$

$$\Delta_{tr}H_{r2} = \Delta_{tr}H(L^-) + \Delta_{tr}H(H^+) - \Delta_{tr}H(HL^{\pm}) \quad (15)$$

и, используя значения $\Delta_{r1}H$ и $\Delta_{r2}H$ диссоциации триглицина по двум ступеням для расчета $\Delta_{tr}H_{r1}$ и $\Delta_{tr}H_{r2}$ по

$$\Delta_{tr}H_r = \Delta_r H_{S1+S2} - \Delta_r H_{S1}, \quad (16)$$

где $\Delta_r H_{(S1)}$ и $\Delta_r H_{(S1+S2)}$ – энтальпии реакций (1) и (2) в индивидуальном (S_1) и бинарном растворителях ($S_1 + S_2$), а также литературные данные для $\Delta_{tr}H(HL^{\pm})$ [41] и $\Delta_{tr}H(H^+)$ [42], рассчитать из ур. (14) и (15) величины $\Delta_{tr}H(H_2L^+)$ и $\Delta_{tr}H(L^-)$.

Анализ соотношения сольватационных вкладов реагентов в изменение энергетики реакции (1) показал, что рост положительных значений энтальпии диссоциации при переносе триглициний-иона из воды в водно-этанольные растворители состава 0.20 мол. доли этанола определяется изменением сольватного состояния $HL^{\pm}$ при взаимной компенсации сольватационных вкладов протона и триглийциний-иона (рис. 4). Для реакции диссоциации триглицина различия в сольватном состоянии протона и триглицина $\{\Delta_{tr}H(H^+) - \Delta_{tr}H(HL^{\pm})\}$ определяют рост экзотермичности переноса реакции (2) из воды в водный этанол в области составов растворителя $X = 0.0$–0.2 мол. доли EtOH. В растворителях H_2O-EtOH с большим содержанием EtOH, сольватационный вклад протона является основным фактором роста экзотермичности $\Delta_{tr}H_{r2}$.

Сольватационные характеристики реагентов на рис. 5 имеют эндотермические максимумы в области малых концентраций этанола в раствори-

теле, которые обычно связывают с упрочнением структуры воды в области малых добавок EtOH [43, 44]. Проводя сравнение энтальпийных характеристик реакции диссоциации триглицина (2) с энтальпийными характеристиками процессов кислотной диссоциации родственных соединений можно отметить, что сольватационный вклад протона также является определяющим фактором в смещении кислотно-основных равновесий в водно-спиртовых растворах глицина [45] и протонированных аминов [46–49].

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТРИГЛИЦИНА С ИОНОМ МЕДИ(II) В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Значения констант устойчивости комплексов триглицианатов меди(II) в водно-этанольном и водно-диметилсульфоксидном растворителях приведены в табл. 1. Полученные нами константы устойчивости комплексов $[CuL]^+$ и $[CuHL]^{2+}$ в водном растворе при ионной силе 0.1, создаваемой различными фоновыми электролитами $NaClO_4$ [27, 28] и NaCl [28] согласуются между собой и с данными литературы [7, 8].

Значения $\lg\beta[CuL]^+$ и $\lg[CuHL]^{2+}$, полученные в воде при ионной силе 0.5 и 1.0, создаваемой NaCl, приводятся в данной работе впервые. Установлено, что с ростом ионной силы раствора устойчивость комплексов $[CuL]^+$ и $[CuHL]^{2+}$ монотонно увеличивается. Методики потенциометрических экспериментов и расчетов аналогичны приведенным нами ранее в работе [50].

При переходе от воды к водно-этанольным и водно-диметилсульфоксидным растворителям наблюдается рост устойчивости комплексов $[CuHL]^{2+}$ и $[CuL]^+$. Во всех составах водно-органических растворителей значения $\lg\beta[CuL]^+$ примерно на 3 порядка больше, чем значения $\lg\beta[CuHL]^{2+}$. Такое различие в устойчивости комплексов объясняется тем, что при образовании $[CuL]^+$ связывание иона металла с пептидом осуществляется через аминогруппу с участием атома кислорода пептидной связи. В результате комплекс $[CuL]^+$ имеет структуру пятичленного хелатного кольца [11].

Термодинамические параметры реакций комплексообразования триглицина и триглицинат-иона с ионом меди (II) в водно-этанольном растворителе представлены в табл. 2.

С ростом концентрации этанола в растворителе происходит монотонное увеличение экзотермичности комплексообразования $[CuHL]^{2+}$. Энтальпии реакции образования комплекса $[CuL]^+$ изменяются экстремально с максимумом экзотермичности при 0.1–0.3 мол. доли. EtOH.

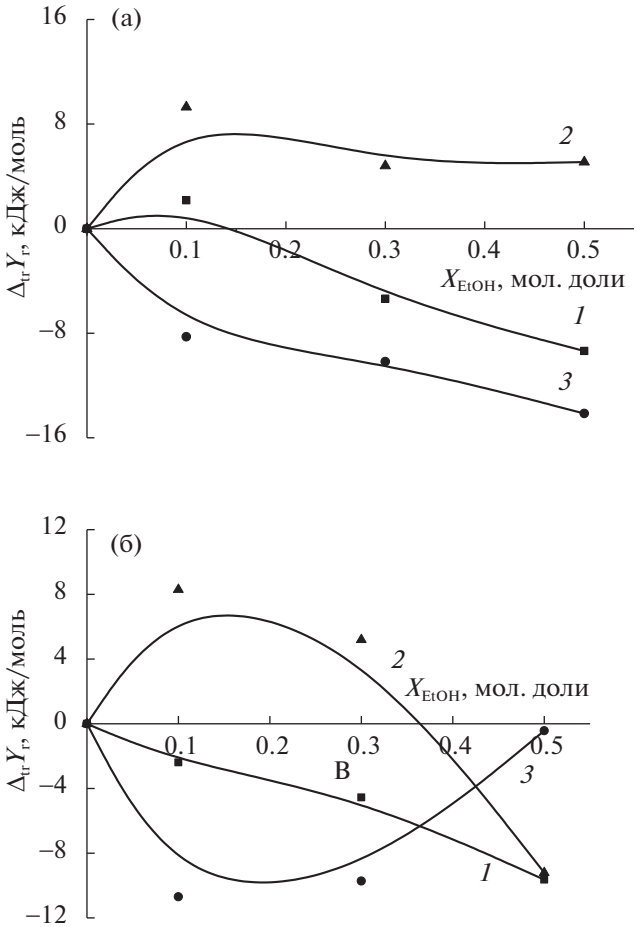

Рис. 5. Термодинамические характеристики реакции комплексообразования иона меди(II) с триглицином (а) и триглицинат-ионом (б) в растворителе вода–этанол: *1* – $\Delta_{tr}G_r$, *2* – $(-T\Delta_{tr}S_r)$, *3* – $\Delta_{tr}H_r$, [26].

Упрочнение комплекса $[CuHL]^{\pm}$ определяется ростом экзотермичности комплексообразования. Изменения энтропийной составляющей энергии Гиббса происходят, в основном, в области составов растворителя от 0 до 0.1 мол. доли. Дальнейший рост содержания этанола в растворителе не приводит к значительным изменениям величины $T\Delta_{r1}S$ (рис. 5а). В случае $[CuL]^+$ наблюдается типичный компенсационный эффект с нарастающим доминированием энтропийного вклада в $\Delta_{r2}G$ (рис. 5б).

Уравнения, аналогичные уравнениям (11)–(16), были использованы для расчета термодинамических функций переноса реакций (5) и (6) и сольватации комплексных частиц $[CuHL]^{2+}$ и $[CuL]^+$ с привлечением литературных данных по изменениям термодинамических параметров сольватации триглицина [39–41], триглицинат-иона [27, 29, 30] и иона Cu^{2+} [51–53] при переносе

Таблица 1. Значения логарифмов констант устойчивости комплексов меди(II) с триглицином и триглицинат-ионом в водно-органических растворителях при $I = 0.1$ (NaCl или $NaClO_4$) и температуре $T = 298.15$ K [27, 28]

X_2, мол. доли	I	Фоновый электролит	$\lg\beta[CuHL]^{2+}$	$\lg\beta[CuL]^{+}$
0	0	NaCl	2.24 ± 0.03	5.25 ± 0.14
	0.1	NaCl	2.39 ± 0.04 [28]	5.39 ± 0.05 [28]
			2.36 [8]	5.25 [7]
		$NaClO_4$ [28]	2.23 ± 0.06	5.26 ± 0.05
	0.5	NaCl	2.90 ± 0.01	5.92 ± 0.01
	1.0	NaCl	3.61 ± 0.04	6.62 ± 0.04
H_2O–EtOH [28]				
0.1	0.1	$NaClO_4$	2.04 ± 0.06	5.68 ± 0.06
0.3			3.17 ± 0.06	6.06 ± 0.06
0.5			3.87 ± 0.06	6.95 ± 0.06
H_2O–DMSO [27]				
0.1	0.1	$NaClO_4$	2.66 ± 0.13	5.59 ± 0.08
0.3			3.03 ± 0.08	5.88 ± 0.09

Таблица 2. Термодинамические параметры реакций комплексообразования триглицина и триглицинат-иона с ионом меди(II) в водно-этанольном растворителе при $T = 298.15$ K ($I = 0.10$, $NaClO_4$) [26, 28]

X_{EtOH}, мол. доли	$-\Delta_{r1}H$, кДж/моль	$-\Delta_{r1}G$, кДж/моль	$T\Delta_{r1}S$, кДж/моль	$-\Delta_{r2}H$, кДж/моль	$-\Delta_{r2}G$, кДж/моль	$T\Delta_{r2}S$, кДж/моль
	$Cu^{2+} + HL^{\pm} \leftrightarrow [CuHL]^{2+}$ (4)			$Cu^{2+} + L^{-} \leftrightarrow [CuL]^{+}$ (14)		
0	–6.62 ± 0.15 [26]	2.72 ± 0.34 [28]	19.3 ± 0.4 [26]	18.03 ± 0.24 [26]	30.01 ± 0.29 [28]	12.0 ± 0.6 [26]
				26.36 ± 0.84 [3]	28.74 ± 0.04 [3]	2.38 ± 0.84 [3]
0.1	1.65 ± 0.20 [26]	11.64 ± 0.34 [28]	10.0 ± 0.4 [26]	28.73 ± 0.20 [26]	32.41 ± 0.34 [28]	3.7 ± 0.4 [26]
0.3	3.56 ± 0.20 [26]	18.09 ± 0.34 [28]	14.5 ± 0.4 [26]	27.75 ± 0.25 [26]	34.58 ± 0.34 [28]	6.8 ± 0.4 [26]
0.5	7.89 ± 0.20 [26]	22.08 ± 0.34 [28]	14.2 ± 0.4 [26]	18.46 ± 0.20 [26]	39.66 ± 0.34 [28]	21.2 ± 0.4 [26]

из воды в растворители вода–этанол и вода–диметилсульфоксид.

Анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение устойчивости комплексов $[CuHL]^{2+}$ и $[CuL]^{+}$ показал, что при переходе от воды к водному этанолу упрочнение обоих комплексов происходит, в основном, за счет пересольватации лигандов при благоприятном сольватационном вкладе иона-комплексообразователя (рис. 6).

В отличии от водных растворов этанола, в водных растворах диметилсульфоксида усиление сольватации иона меди(II) при переходе от воды к ее смесям с DMSO не способствует упрочнению комплексов $[CuHL]^{2+}$ и $[CuL]^{+}$ (рис. 7). Однако, благодаря взаимной компенсации сольватационных вкладов комплексных частиц и иона меди(II), также как и в водно-этанольных растворителях, ослабление сольватации лигандов определяет изменение устойчивости триглицинатных комплексов.

Динамика сольватационных вкладов реагентов в изменение энтальпии реакции образования комплекса $[CuHL]^{2+}$ представлена на рис. 8.

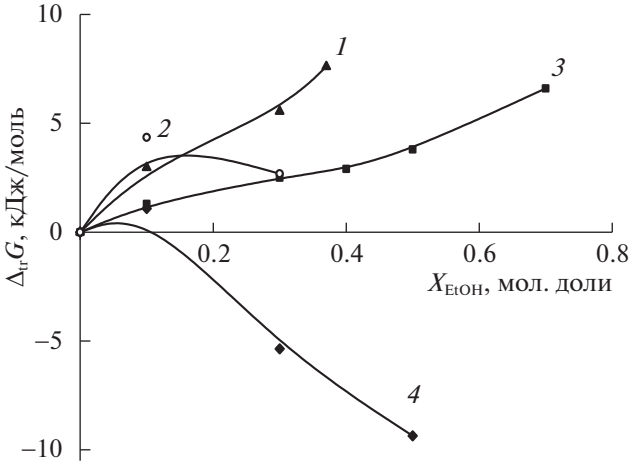

Рис. 6. Влияние водно-этанольного растворителя на изменение энергии Гиббса реакции комплексообразования меди(II) с триглицином и сольватации реагентов при переносе из воды в водно-этанольный растворитель: *1* – $\Delta_{tr}G(HL^{\pm})$ [39], *2* – $\Delta_{tr}G([CuHL]^{2+})$, *3* – $\Delta_{tr}G(Cu^{2+})$ [51], *4* – $\Delta_{tr}G_{r1}$ [28].

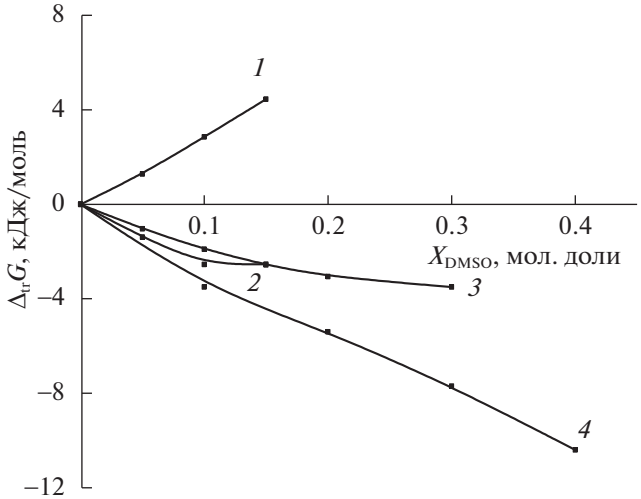

Рис. 7. Влияние водно-диметилсульфоксидного растворителя на изменение энергии Гиббса реакции комплексообразования меди(II) с триглицином и сольватации реагентов при переносе из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель: *1* – $\Delta_{tr}G(HL^{\pm})$ [40], *2* – $\Delta_{tr}G([CuHL]^{2+})$, *3* – $\Delta_{tr}G_{r1}$ [27], *4* – $\Delta_{tr}G(Cu^{2+})$ [52].

Увеличение экзотермичности реакции образования $[CuHL]^{2+}$ при переходе от воды к водно-этанольным растворителям определяется эффектом лиганда ($\Delta_{tr}H(HL^{\pm})$) при взаимной компенсации сольватационных вкладов ионов (Cu^{2+} и $[CuHL]^{2+}$). Близкие значения $\Delta_{tr}H([CuHL]^{2+})$ и $\Delta_{tr}H(Cu^{2+})$ свидетельствует об определяющей роли центрального иона в энергетике образования сольватной оболочки комплексной частицы $[CuHL]^{2+}$. Соотношение энтальпийных характеристик реакции образования $[CuL]^{+}$ аналогично соотношениям сольватационных вкладов реагентов в изменение энтальпии реакции образования $[CuHL]^{2+}$.

Таким образом, анализ влияния растворителей H_2O–EtOH и H_2O–DMSO на изменение термодинамических параметров образования комплексов меди(II) с цвиттер-ионом глицил-глицил-глицина и триглицинат-ионом и кислотно-основные равновесия лигандов показал, что:

– изменения кислотно-основных свойств глицил-глицил-глицина обусловлены изменениями в сольватном состоянии протона;

– изменения термодинамических параметров комплексообразования определяются, в основном, пересольватацией лигандов.

Подобные соотношения сольватационных вкладов реагентов были отмечены ранее для реакций образования комплексов глицинат-иона и диглицинат-иона с медью(II) [19], никелем(II) [24] и серебром(I) [25] в водно-спиртовых растворителях и в водном DMSO. Обобщение результатов, представленных в данной работе, подтверждает установленную ранее определяющую роль сольватационного вклада лиганда для реакций образования ионных комплексов *d*-металлов в водно-органических растворителях [54].

Работа выполнена в Институте термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИГХТУ.

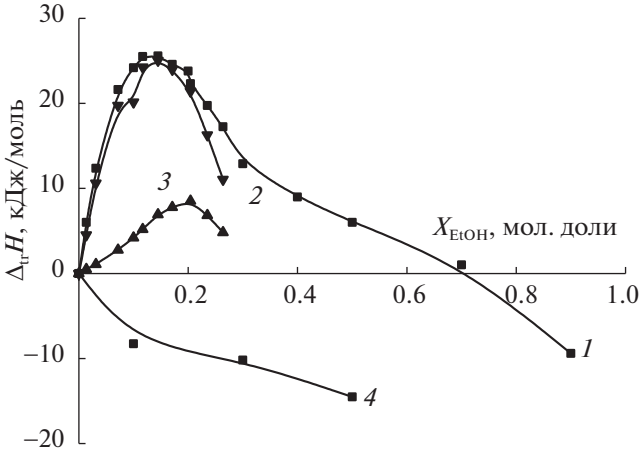

Рис. 8. Влияние состава водно-этанольного растворителя на изменение энтальпии реакции образования комплекса $[CuHL]^{2+}$ и сольватацию реагентов: *1* – $\Delta_{tr}H(Cu^{2+})$ [53], *2* – $\Delta_{tr}H([CuHL]^{2+})$, *3* – $\Delta_{tr}H(HL^{\pm})$ [41], *4* – $\Delta_{tr}H_{r1}$ [26].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Духович Ф.С., Дарховский М.Б., Горбатова Е.Н., Курочкин В.К.* Молекулярное узнавание: фармакологические аспекты. М.: Медицина, 2004. 224 с.
2. *Koval C., Margerum D.* // Inorg. Chem. Acta. 1981. V. 20. № 7. P. 2311.
3. *Brunetti A., Lim M., Nancollas G.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 206. № 90. P. 5120.
4. *Kim M., Martell A.* // Ibid. 1966. V. 88. № 5. P. 914.
5. *Brookes G., Pettit L.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975. Iss. 20. P. 2106.
6. *Sigel H., Griesser R., Prijs B.* // Naturforsch. 1972. V. 27. P. 353.
7. *Yamauchi O., Nakao Y., Nakahara A.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1973. V. 46. № 7. P. 2119.
8. *Kaneda A., Martell A.* // J. Coord. Chem. 1975. V. 4. Iss. 3. P. 137.
9. *Чернявская Н.В., Гридчин С.Н., Бычкова С.А.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 9. С. 1276.
10. *Горболетова Г.Г., Метлин А.А., Бычкова С.А.* // Журн. физ. хим. 2015. Т. 9. № 5. С. 787.
11. *Илакин В.С., Штырлин В.Г., Захаров А.В., Конькин А.Л.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. Вып. 3. С. 377.
12. *Shtyrlin V.G., Gogolashvili E.L., Zakharov A.V.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1989. № 7. P. 1293.
13. *Hadweh S., Huet J., Jouini M., Lapluye G.* // J. Chim. Phys. 1992. V. 89. № 10. P. 1973.
14. *Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 56. № 7. С. 1208.
15. *Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Там же. 1993. Т. 67. № 11. С. 2202.
16. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Баранова И.А.* // Там же. 1996. Т. 70. № 8. С. 1421.
17. *Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А.* // Там же. 2011. Т. 85. № 10. С. 1881.
18. *Исаева В.А., Наумов В.В., Шарнин В.А., Гессе Ж.Ф.* // Там же. 2009. Т. 83. Вып. 3. С. 477.
19. *Фадеев Ю.Ю., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1220.
20. *Леденков С.Ф., Шорманов В.А., Шарнин В.А.* // Журн. физ. хим. 1996. Т. 70. № 10. С. 1769.
21. *Михеев С.В., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 205.
22. *Isaeva V.A., Naumov V.V., Sharnin V.A.* // Russ. J. Coord. Chem. 2009. V. 35. № 11. P. 868.
23. *Naumov V.V., Isaeva V.A., Sharnin V.A., Kuzina E.N.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. № 10. P. 1752.
24. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Координац. химия. 1999. Т. 25. № 12. С. 912.
25. *Исаева В.А., Наумов В.В., Гессе Ж.Ф., Шарнин В.А.* // Там же. 2008. Т. 34. № 8. С. 631.
26. *Фам Тхи Л., Усачева Т.Р., Хренова Т.М., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 7. С. 1161.
27. *Usacheva T.R., Pham Thi L., Kuzmina K.I., Sharnin V.A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. P. 471.
28. *Фам Тхи Л., Усачева Т.Р., Тукумова Н.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1479.
29. *Фам Тхи Л., Усачева Т.Р., Тукумова Н.В. и др.* // Там же. 2016. Т. 90. № 2. С. 216.
30. *Фам Тхи Л., Усачева Т.Р., Шарнин В.А.* // Там же. 2016. Т. 90 № 12. С. 1815.
31. *Badelin V.G., Barannikov V.P., Tarasova G.N. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 1. P. 40.
32. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
33. *Sigel H., Martin R.B.* // Chem. Rev. 1982. V. 82. P. 385.
34. *Gao H., Hu X., Lin R.* // Thermochim. Acta. 2000. V. 346. P. 1.
35. *Tsurko E.N., Shihova T.M., Bondarev N.V.* // J. Mol. Liq. 2002. V. 96–97. P. 425.
36. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
37. *Marcus. Y.* // Pure Appl. Chem. 1983. V. 55. Iss. 6. P. 977.
38. *Kalidas C., Hefter G., Marcus Y.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 819.
39. *Nozaki Y., Tanford C.* // J. Biol. Chem. 1971. V. 246. Iss. 10. P. 2211.
40. *Усачева Т.Р., Кузьмина К.И., Фам Тхи Л. и др.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 7–8. С. 1176.
41. *Smirnov V.I., Badelin V.G.* // Thermochim. Acta. 2008. V. 471. P. 97.
42. *Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А., Пирогова Е.С.* // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 1984. Т. 2. № 6. С. 730.
43. *Arnett E.M., Bentrude W.G., Burke J.J., Duggleby P. McC.* // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. Iss. 7. P. 1541.
44. *Крестов Г.А., Никифоров М.Ю., Альпер Г.А. и др.* Растворы неэлектролитов. М.: Наука, 1989. 263 с.
45. *Гессе Ж.Ф., Исаева В.А., Репкин Г.И., Шарнин ВА.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 1. С. 59.
46. *Шорманов В.А., Репкин Г.И., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. хим. и хим. техн. 1983. Т. 36. № 5. С. 561.
47. *Афанасьев В.Н., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Тр. Ивановского хим-тех. инст. 1972. Т. 13. С. 36.
48. *Корякин Ю.С., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Изв. вузов. Хим. и хим. техн. 1979. Т. 22. № 4. С. 500.
49. *Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Там же. 1984. Т. 27. № 2. С. 156.
50. *Badelin V.G., Barannikov V.P., Tarasova G.N. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 1. P. 40.
51. *Lewandowski A.* // Electrochim. Acta. 1985. V. 30. Iss. 3. P. 311.
52. *Lewandowski A.* // Ibid. 1986 V. 31. Iss. 1. P. 59.
53. *Михеев С.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 91.
54. *Шарнин В.А.* // Изв. вузов. Хим. и хим. техн. 2005. Т. 48. № 7. С. 44.