

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК: 541.11:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ СМЕШАННОЛИГАНДНОГО
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(II) С ТРИГЛИЦИНОМ
И L-ГИСТИДИНОМ

© 2019 г. Г. Г. Горболетова^{а,*}, С.А. Бычкова^а, К. О. Фролова^а

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

* e-mail: gorboletova@mail.ru

Поступила в редакцию 06.11.2018 г.

После доработки 25.12.2018 г.

Принята к публикации 25.12.2018 г.

Потенциометрическим и калориметрическим методами изучена система Cu^{2+} –триглицин–L-гистидин в водном растворе при $T = 298.15 \text{ K}$ (KNO_3). Установлено образование смешаннолигандных комплексов CuLY и CuLHY^+ , определены стандартные термодинамические характеристики ($\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r S^\circ$) реакций их образования. Приведены вероятные структуры смешаннолигандных комплексов.

Ключевые слова: потенциометрические и калориметрические методы, водный раствор, система Cu^{2+} –триглицин–L-гистидин, стандартные термодинамические характеристики

DOI: 10.1134/S0044453719070082

Система Cu^{2+} –триглицин–L-гистидин представляет интерес как с точки зрения большой вероятности ее существования в живых организмах, так и в связи с присущими ее компонентам биохимическими и фармакологическими особенностями [1–3]. Сведения о структуре комплексов триглицина и L-гистидина с ионами меди(II) в растворе получены с помощью различных методов: ЭПР, ЯМР, электронная и колебательная спектроскопия, круговой дихроизм и т.д. [4–6]. Роль калориметрии в понимании процессов, протекающих в растворах биологически важных лигандов также существенна. Однако в литературе, как правило, отсутствуют термодинамические данные о реакциях образования смешаннолигандных комплексов аминокислот и пептидов с ионами переходных металлов. Ранее были получены термодинамические характеристики процессов комплексообразования в системе Cu^{2+} –глицин–L-гистидин [7]. В настоящей работе проведено потенциометрическое и калориметрическое изучение процессов комплексообразования Cu^{2+} с триглицином (L^-) и L-гистидином (Y^-).

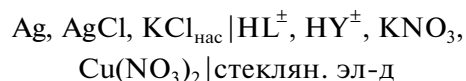
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический препарат глицил-глицил-глицина фирмы “Sigma” без дополнительной очистки, высушенный перед взятием навесок до постоянной массы при 343 К.

Бескарбонатный раствор гидроксида калия готовили из реактива марки “х. ч.”. Для поддержания заданного значения ионной силы ($I = 0.2, 0.5, 1.0$) применяли перекристаллизованный нитрат калия. Водный раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ готовили из соли марки “х. ч.”, концентрацию определяли комплексонометрически и иодометрически.

Состав и устойчивость смешаннолигандных комплексов CuLY и CuLHY^+ определяли из потенциометрических измерений. Суммарная концентрация лигандов изменялась от 1.6×10^{-2} до 4.0×10^{-2} моль/л. Исследования проводили при соотношениях $\text{Cu} : (\text{L} + \text{Y}) = 1 : 2; 1 : 5$ ($I = 0.2$). Концентрации триглицина и L-гистидина находились в соотношении 70 : 30 и 75 : 25.

Потенциометрическое титрование проходило 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 пяти минут. Температуру 298.15 К потенциометрической ячейки, титранта и электрода поддерживали с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$ с помощью воздушного и водяного термостатов. Раствор, со-

Таблица 1. Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1.0498 моль/кг раствора) с растворами триглицина (0.02040 моль/л) и L-гистидина (0.01020 моль/л); I – ионная сила, m – навеска

$m_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}, \text{Г}$	$-\Delta_{\text{mix}}H_1,$ кДж/моль	$-\Delta_{\text{r}}H_1 = \Delta_{\text{mix}}H_1 -$ $-\Delta_{\text{dil}}H,$ кДж/моль
$c_{\text{Cu}}^0 : c_{\text{L}}^0 : c_{\text{Y}}^0 = 1 : 2 : 1; \Delta\text{pH } 8.8-6.7$		
$I_{\text{KNO}_3} = 0.2, \Delta_{\text{dil}}H = -1.04 \pm 0.10$ кДж/моль		
0.39025	75.74	74.70
0.39045	75.70	74.66
0.39010	75.90	74.86
	(75.78 ± 0.19)	(74.74 ± 0.21)
$I_{\text{KNO}_3} = 0.5, \Delta_{\text{dil}}H = -2.60 \pm 0.14$ кДж/моль		
0.39035	77.88	75.28
0.39000	77.90	75.30
0.39005	77.63	75.03
	(77.80 ± 0.28)	(75.20 ± 0.31)
$I_{\text{KNO}_3} = 1.0, \Delta_{\text{dil}}H = -4.19 \pm 0.10$ кДж/моль		
0.39030	79.77	75.58
0.39010	79.80	75.61
0.39035	80.05	75.86
	(79.87 ± 0.28)	(75.68 ± 0.30)

Таблица 2. Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1.0498 моль/кг раствора) с растворами триглицина (0.07140 моль/л) и L-гистидина (0.01020 моль/л)

$m_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}, \text{Г}$	$-\Delta_{\text{mix}}H_2,$ кДж/моль	$-\Delta_{\text{r}}H_2 = \Delta_{\text{mix}}H_2 -$ $-\Delta_{\text{dil}}H,$ кДж/моль
$c_{\text{Cu}}^0 : c_{\text{L}}^0 : c_{\text{Y}}^0 = 1:7:1; \Delta\text{pH } 6.9-4.3$		
$I_{\text{KNO}_3} = 0.2$		
0.39040	28.39	27.35
0.39035	28.36	27.32
0.39030	28.51	27.47
	(28.42 ± 0.15)	(27.38 ± 0.18)
$I_{\text{KNO}_3} = 0.5$		
0.39000	31.08	28.48
0.39015	31.10	28.50
0.39020	31.22	28.62
	(31.13 ± 0.14)	(28.53 ± 0.20)
$I_{\text{KNO}_3} = 1.0$		
0.39040	34.35	30.16
0.39035	34.18	29.99
0.39025	34.21	30.02
	(34.25 ± 0.17)	(30.06 ± 0.20)

державший нитрат меди(II), триглицин и L-гистидин, помещали в ячейку и титровали 0.1 М раствором КОН в токе инертного газа.

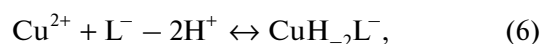
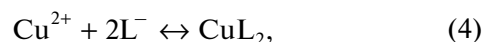
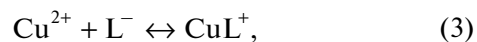
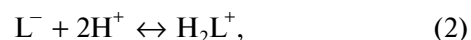
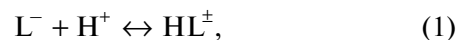
Градуировку стеклянного электрода проводили по стандартным растворам соляной кислоты при $I = 0.2$ (KNO_3). Полученная при обработке этих данных по методу наименьших квадратов величина $\text{tg}\alpha$ составляла 0.05803 В/ед рН. Для каждого соотношения $\text{Cu} : (\text{L} + \text{Y})$ проводили по три–четыре параллельных опыта.

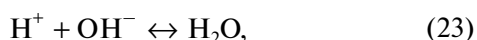
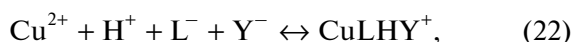
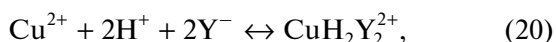
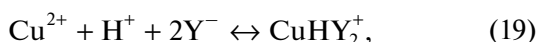
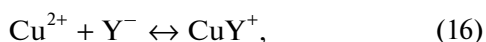
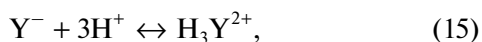
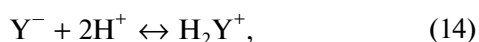
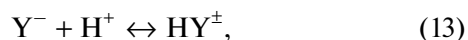
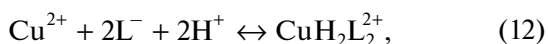
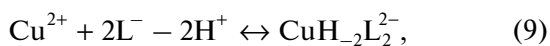
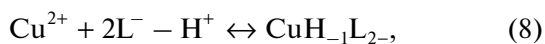
Измерения тепловых эффектов смешения ($\Delta_{\text{mix}}H$) и разведения ($\Delta_{\text{dil}}H$) проводили в ампульном калориметре с изотермической оболочкой и термисторным датчиком температуры [8]. Надежность работы калориметра проверяли по теплоте растворения КСI в воде при 298.15 К. Необходимое значение рН растворов триглицина и L-гистидина создавали добавлением рассчитанного количества гидроксида калия. Величины рН контролировали с помощью прибора “Мультитест” ИПЛ-311. Опыты проводили при 298.15 К и значениях ионной силы 0.2; 0.5; 1.0. Для расчета доверительного интервала среднего значения ΔH из трех параллельных опытов критерий Стьюдента был взят при доверительной вероятности 0.95.

Энтальпии образования частиц CuLY и CuLY^+ определяли в интервале рН 8.8–6.7 и 6.9–4.3 при соотношении концентраций $c_{\text{Cu}}^0 : c_{\text{L}}^0 : c_{\text{Y}}^0 = 1 : 2 : 1$ и $c_{\text{Cu}}^0 : c_{\text{L}}^0 : c_{\text{Y}}^0 = 1 : 7 : 1$ соответственно. В качестве калориметрической жидкости объемом 39.86 мл выступали растворы L-гистидина с концентрацией 0.01 моль/л и триглицина 0.02 и 0.07 моль/л. Концентрация раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в калориметрической ячейке после разрушения ампулы составляла ~0.01 моль/л. Были измерены также теплоты разведения растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в растворах фонового электролита. Экспериментальные данные приведены в табл. 1, 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В исследуемой системе $\text{Cu}(\text{II})$ –триглицин–L-гистидин возможно протекание следующих реакций:





Результаты потенциометрического титрования использовали для расчета констант устойчивости образующихся смешаннолигандных соединений. Экспериментальные данные обрабатывали по универсальной программе “PHMETR”, предназначенной для расчета констант равновесия с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц [9]. Критерием адекватности выбранной модели служили различия между рассчитанными и экспериментальными величинами рН. Они были знакопеременными и не превышали погрешности эксперимента.

Значения констант диссоциации триглицина при $I = 0.2$, $pK_1 = 3.25$, $pK_2 = 7.90$ и L-гистидина в этих же условиях $pK_2 = 6.10$, $pK_3 = 9.16$, а также значения констант устойчивости однородных комплексов меди(II) с триглицином, L-гистидином и термодинамические параметры диссоциации воды на фоне KNO_3 были определены ранее [10–12]. В расчетах также учитывали возможность гидролиза ионов Cu^{2+} .

Расчеты показали, что в системе Cu^{2+} –триглицин–L–гистидин происходит образование смешанных комплексов состава CuLY и CuLHY^+ . Полученные при разных соотношениях триглицина и L-гистидина значения $\lg\beta(\text{CuLY}) = 15.06 \pm$

± 0.02 и 15.05 ± 0.02 хорошо согласуются между собой. В качестве наиболее вероятных приняты величины $\lg\beta(\text{CuLY}) = 15.05 \pm 0.02$ и $\lg\beta(\text{CuLHY}^+) = 19.50 \pm 0.05$. Следует отметить, что при моделировании изучаемой системы с помощью универсальной программы “PHMETR” не зафиксировано образование молекулярных комплексных соединений между триглицином и L-гистидином. Погрешность полученных величин рассчитана как средневзвешенное вероятного отклонения среднеарифметического при доверительной вероятности 0.95.

Экспериментальный тепловой эффект взаимодействия растворов меди(II), триглицина и L-гистидина имеет вид:

$$\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H = \alpha_1\Delta_rH_{(\text{CuLY})} + \alpha_2\Delta_rH_{(\text{CuLHY}^+)} + \sum \alpha_i\Delta_rH_i, \quad (25)$$

где $\Delta_{\text{mix}}H$ – тепловой эффект взаимодействия растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с растворами триглицина и L-гистидина, имеющими заданное значение рН; $\Delta_{\text{dil}}H$ – теплота разведения нитрата меди(II) в растворах фонового электролита; α_1 – полнота протекания процесса (21); α_2 – полнота протекания процесса (22); $\sum \alpha_i\Delta_rH_i$ – вклад одновременно протекающих побочных процессов (1)–(20), (23), (24) в измеряемый тепловой эффект.

Калориметрические измерения проводили в условиях максимального выхода изучаемых комплексов и минимизации вкладов побочных процессов. Равновесный состав растворов в условиях каждого опыта и энтальпии образования частиц CuLY и CuLHY^+ рассчитывали с помощью универсальных программ, более подробно описанных в [13]. Необходимые при этом константы и энтальпии ионизации триглицина и L-гистидина взяты из работ [10, 14, 15]. Энтальпии реакций образования однородных комплексов меди(II) с триглицином взяты из [13, 16, 17] с L-гистидином из [18]. Вклад теплового эффекта процесса (24) был пренебрежимо мал.

Расчет показал, что при выбранных концентрационных соотношениях реагирующих частиц доля образования смешаннолигандного комплекса CuLY составляла 66%, максимальный выход комплекса CuLHY^+ – 16%.

Рассчитанные энтальпии процессов образования частиц CuLY и CuLHY^+ приведены в табл. 3.

Энтальпия комплексообразования в стандартном растворе была найдена экстраполяцией величин тепловых эффектов при фиксированных значениях ионной силы к нулевой по уравнению [19]:

$$\Delta H - \Delta Z^2\Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (26)$$

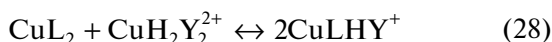
Таблица 3. Стандартные термодинамические характеристики реакций образования комплексов меди(II) с глицином (Gly^-), триглицином (L^-) и L-гистидином (Y^-)

Процесс	$\lg \beta^0$	$-\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_r G^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r S^\circ$, Дж/(мольК)
$I = 0$				
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^- + \text{Y}^- \leftrightarrow \text{CuLY}$	15.86 ± 0.02	76.02 ± 0.30	90.53 ± 0.11	48.7 ± 0.6
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}^+ + \text{L}^- + \text{Y}^- \leftrightarrow \text{CuLHY}^+$	20.31 ± 0.05	91.20 ± 0.79	115.93 ± 0.28	82.9 ± 1.6
$I = 0.2$				
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^- + \text{Y}^- \leftrightarrow \text{CuLY}$	15.05 ± 0.02	77.24 ± 0.21	85.90 ± 0.11	29.1 ± 0.3
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}^+ + \text{L}^- + \text{Y}^- \leftrightarrow \text{CuLHY}^+$	19.50 ± 0.05	95.42 ± 0.29	111.31 ± 0.28	53.3 ± 0.6
$I = 0.5$				
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^- + \text{Y}^- \leftrightarrow \text{CuLY}$	14.94 ± 0.02	77.07 ± 0.31	85.28 ± 0.11	27.5 ± 0.6
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}^+ + \text{L}^- + \text{Y}^- \leftrightarrow \text{CuLHY}^+$	19.34 ± 0.05	101.59 ± 0.38	110.39 ± 0.28	29.5 ± 0.6
$I = 1.0$				
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^- + \text{Y}^- \leftrightarrow \text{CuLY}$	14.81 ± 0.02	76.89 ± 0.30	84.54 ± 0.11	25.6 ± 0.6
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}^+ + \text{L}^- + \text{Y}^- \leftrightarrow \text{CuLHY}^+$	19.26 ± 0.05	109.04 ± 0.39	109.94 ± 0.28	3.0 ± 0.6
$I = 0$				
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Gly}^- + \text{Y}^- \leftrightarrow \text{CuGlyHY}^+ [7]$	22.91 ± 0.20	89.22 ± 0.33	130.77 ± 1.14	139.4 ± 2.7

где ΔH , ΔH° – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и $I = 0$ соответственно; $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически; ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов; b – эмпирический коэффициент.

Результаты экстраполяции и рассчитанные значения стандартных термодинамических характеристик комплексообразования в системе Cu^{2+} –триглицин–L-гистидин приведены в табл. 3.

Логарифмы констант равновесия реакций соотношения:



являются мерой отклонения $\lg \beta(\text{CuLY})$ от величины, ожидаемой из аддитивности $\lg \beta(\text{CuL}_2)$ и $\lg \beta(\text{CuY}_2)$ и, соответственно, $\lg \beta(\text{CuLHY}^+)$ от величины, ожидаемой из аддитивности $\lg \beta(\text{CuL}_2)$ и $\lg \beta(\text{CuH}_2\text{Y}_2^{2+})$, и характеризуют устойчивость смешаннолигандных комплексов CuLY и CuLHY^+ к распаду на однородные CuL_2 , CuY_2 и $\text{CuH}_2\text{Y}_2^{2+}$.

Реакцию (27) можно представить как сумму двух реакций:



Реакцию (28) можно представить как сумму двух реакций:



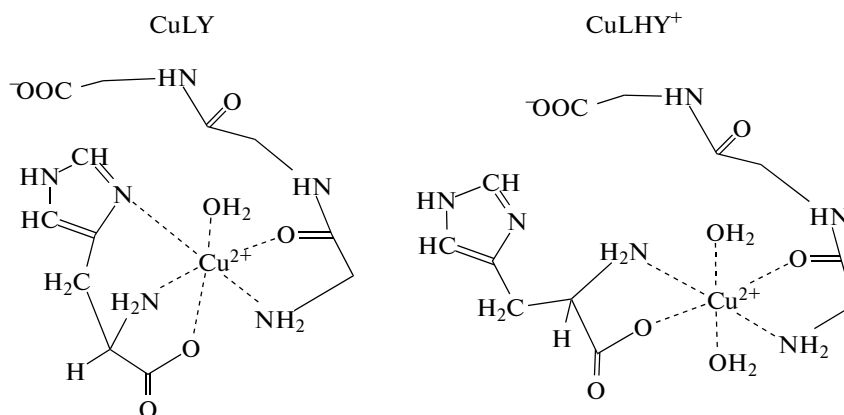
В табл. 4 приведены термодинамические характеристики процессов (27)–(32), рассчитанные с использованием результатов настоящей работы (табл. 3) и литературных данных [17, 18], а также термодинамические характеристики процессов смешаннолигандного комплексообразования в системе Cu^{2+} –глицин–L-гистидин, полученные ранее [7].

Смешанные комплексы устойчивы к диспропорционированию, так как для реакций (27) и (28) $\lg K > 0$, $\Delta_r H < 0$ и $\Delta_r S < 0$. Очевидно, при образовании смешаннолигандных комплексов CuLY и CuLHY^+ из однородных комплексов CuL_2 , CuY_2 и $\text{CuH}_2\text{Y}_2^{2+}$ увеличивается количество координированных молекул воды, а также происходит стабилизация связей металл–лиганд. Положительные значения $\lg K$ реакций (29)–(32) и аналогичных реакций для системы Cu^{2+} –глицин–L-гистидин показывают, что присоединение глицина, триглицина и L-гистидина в качестве смешанных лигандов в комплексах CuLY , CuLHY^+ и CuGlyHY^+ усиливает их устойчивость больше, чем присоединение этих лигандов в качестве однородных усиливает устойчивость образующихся бискомплексов. Сравнение $\lg K$ реакций, приведенных в табл. 4, показывает, что комплекс CuLHY^+ менее устойчив к распаду на однородные, чем комплекс CuGlyHY^+ .

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики реакций сопропорционирования смешаннолигандных комплексов меди(II) с глицином, триглицином и L-гистидином при $I = 0$

Процесс	$\lg K$	$-\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_r G^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_r S^\circ$, Дж/(моль К)
$\text{CuL}_2 + \text{CuH}_2\text{Y}_2^{2+} \leftrightarrow 2\text{CuLHY}^+$	2.33	33.51	13.31	67.8
$\text{Cu}(\text{Gly})_2 + \text{CuH}_2\text{Y}_2^{2+} \leftrightarrow 2\text{CuGlyHY}^+ [7]$	2.52	16.51	14.07	8.1
$\text{CuL}^+ + \text{CuH}_2\text{Y}_2^{2+} \leftrightarrow \text{CuLHY}^+ + \text{CuHY}^{2+}$	1.34	27.35	7.65	66.1
$\text{CuHY}^{2+} + \text{CuL}_2 \leftrightarrow \text{CuLHY}^+ + \text{CuL}^+$	0.99	6.16	5.66	1.7
$\text{CuGly}^+ + \text{CuH}_2\text{Y}_2^{2+} \leftrightarrow \text{CuGlyHY}^+ + \text{CuHY}^{2+} [7]$	1.09	15.41	6.22	30.7
$\text{CuHY}^{2+} + \text{Cu}(\text{Gly})_2 \leftrightarrow \text{CuGlyHY}^+ + \text{CuGly}^+ [7]$	1.43	1.10	7.85	-22.6
$\text{CuL}_2 + \text{CuY}_2 \leftrightarrow 2\text{CuLY}$	2.25	29.97	37.80	57.3
$\text{CuL}^+ + \text{CuY}_2 \leftrightarrow \text{CuLY} + \text{CuY}^+$	1.94	25.04	36.03	46.8
$\text{CuY}^+ + \text{CuL}_2 \leftrightarrow \text{CuLY} + \text{CuL}^+$	0.31	4.93	1.77	10.5

Вероятные структуры комплексов CuLY и CuLHY^+ приведены на схеме:



Работа выполнена в рамках НИИ Т и К ИГХ-ТУ и Государственного задания (базовая часть), проект № 4.7104.2017/8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deschamps P., Kulkarni P., Gautam-Basak M., Sarkar B. // Coordination Chemistry Reviews. 2005. V. 249. P. 895.
2. Aljazzar S.O. // International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research. 2016. V. 37. P. 105.
3. Srisuknimit V., Qiao Y., Schaefer K., Kahne D., Walker S. // Journal of the American Chemical Society. 2017. V. 139. P. 9791.
4. Bukharov M.S., Shtyrlin V.G., Mamin G.V., Stapf S., Mattea C., Mukhtarov A.S., Serov N.Y., Gilyazetdinov E.M. // Inorganic Chemistry. 2015. V. 54. P. 9777.
5. Li H., Jiang J., Luo Y. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. V. 19. P. 15030.
6. Marsh B.M., Zhou J., Garand E. // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 1790.
7. Горболетова Г.Г., Метлин А.А. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 9. С. 1342.
8. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Смирнова Д.К. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 5. С. 811.
9. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
10. Горболетова Г.Г., Бычкова С.А., Метлин А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 2. С. 57.
11. Метлин А.А., Горболетова Г.Г., Бычкова С.А., Березина Н.М. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 8. С. 1115.
12. Васильев В.П., Зайцева Г.А. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 5. С. 1196.
13. Горболетова Г.Г., Метлин А.А., Бычкова С.А. // Журнал физ. химии. 2017. Т. 91. № 12. С. 2077.
14. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 1. С. 189.
15. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Горболетова Г.Г., Скворцов И.А., Корчагина А.С. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 2. С. 249.
16. Горболетова Г.Г., Метлин А.А. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 11. С. 1720.
17. Горболетова Г.Г., Бычкова С.А. // Там же. В печати.
18. Горболетова Г.Г., Метлин А.А. // Там же. 2015. Т. 89. № 2. С. 218.
19. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 320.