

## ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ бис-КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ТРИГЛИЦИНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2019 г. Г. Г. Горболетова<sup>а,\*</sup>, С. А. Бычкова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Москва, Россия

\* e-mail: gorboletova@mail.ru

Поступила в редакцию 12.10.2018 г.

После доработки 20.11.2018 г.

Принята к публикации 15.12.2018 г.

Прямым калориметрическим методом измерены тепловые эффекты взаимодействия растворов триглицина с растворами  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  при температуре 298.15 К в интервале значений ионной силы от 0.2 до 1.0 ( $\text{KNO}_3$ ). По результатам калориметрических измерений рассчитаны энтальпии реакций образования комплексов  $\text{CuL}_2$ ,  $\text{CuH}_{-1}\text{L}_2^-$  и  $\text{CuH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$ . Получены термодинамические характеристики ( $\Delta_r H^\circ$ ;  $\Delta_r G^\circ$ ;  $\Delta_r S^\circ$ ) процессов комплексообразования. С помощью анализа полученных термодинамических параметров и результатов спектрофотометрических измерений сделаны заключения о структуре изучаемых комплексов.

*Ключевые слова:* триглицин, комплексообразование, энтальпия

DOI: 10.1134/S0044453719080089

В данной работе, как и в [1, 2] прямым калориметрическим методом, определены тепловые эффекты образования комплексов меди(II) с триглицинном при температуре 298.15 К в интервале значений ионной силы от 0.2 до 1.0 ( $\text{KNO}_3$ ).

Аминокислоты и пептиды – одни из наиболее биологически важных лигандов. Термодинамические данные для процессов, протекающих в растворах олигопептидов, могут представлять интерес при изучении полимеризации аминокислот [3], необходимы для понимания механизмов регуляции клеточного метаболизма и стабилизации биомолекулярных конформаций [4]. Процессы образования комплексов низкомолекулярных пептидов с такими металлами, как медь(II), никель(II), палладий(II) являются определяющими для связывания этих металлов в физиологических условиях [5]. Комплексные соединения, содержащие аминогруппы, карбоксильные и амидные группы, используются в качестве лекарственных средств [6, 7].

Изучение структуры и устойчивости комплексов меди(II) с триглицинном проводилось в последние годы различными методами [8, 9]. Ранее нами было изучено взаимодействие ионов  $\text{Cu}(\text{II})$  с триглицинном потенциометрическим методом [10]. Были определены состав и устойчивость комплексов триглицина с ионами  $\text{Cu}(\text{II})$  в широком интервале концентрационных соотношений при  $T = 298.15$  К и  $I = 0.2$  ( $\text{KNO}_3$ ). Установлено су-

ществование частиц  $\text{CuHL}^{2+}$ ,  $\text{CuHL}^+$ ,  $\text{CuH}_2\text{L}_2^{2+}$ ,  $\text{CuL}^+$ ,  $\text{CuH}_{-1}\text{L}$ ,  $\text{CuH}_{-2}\text{L}^-$ ,  $\text{CuH}_{-3}\text{L}^{2-}$ ,  $\text{CuL}_2$ ,  $\text{CuH}_{-1}\text{L}_2^-$  и  $\text{CuH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$ . Для бис-комплексов  $\text{Cu}(\text{II})$  с триглицинном величины констант устойчивости составили:  $\lg \beta (\text{CuL}_2) = 9.72 \pm 0.05$ ;  $\lg \beta (\text{CuH}_{-1}\text{L}_2^-) = 3.82 \pm 0.05$ ;  $\lg \beta (\text{CuH}_{-2}\text{L}_2^{2-}) = -3.91 \pm 0.05$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тепловые эффекты смешения и разведения измеряли в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой калориметрического опыта [11]. Калибровку калориметра проводили электрическим током. В работе использовали глицил-глицил-глицин фирмы “Sigma” без дополнительной очистки. Перед взятием навески пептид высушивали до постоянной массы при 343 К. Растворы триглицина готовили растворением навесок препарата в свежеприготовленном дистилляте непосредственно перед проведением калориметрического опыта. Для приготовления растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  использовали соль марки “х. ч.”. Исходный раствор анализировали комплексонометрически и иодометрически. В калориметрический стаканчик помещали растворы триглицина с заданным значением рН, для поддержания которого использовали реактивы

**Таблица 1.** Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (1.0498 моль/кг раствора) с раствором триглицина (0.02040 моль/л)

$I(\text{KNO}_3)$	$m, \text{ г}$	$-\Delta_{\text{mix}}H_1$	$m, \text{ г}$	$-\Delta_{\text{dil}}H$	$-\Delta_rH_1$
$c_{\text{Cu}}^{\circ} : c_{\text{L}}^{\circ} = 1 : 2; \Delta\text{pH} = 12.4-10.7$					
0.2	0.39030	95.80	0.39005	1.02	94.76
	0.39025	95.78	0.39015	1.01	94.74
	0.39015	95.60	0.39010	1.08	94.56
0.5	0.39020	98.75	0.39010	2.52	96.15
	0.38990	98.49	0.39015	2.67	95.89
	0.39020	98.62	0.39030	2.61	96.02
1.0	0.39010	100.56	0.39025	4.22	96.37
	0.39020	100.60	0.39030	4.16	96.41
	0.39025	100.36	0.39005	4.18	96.17

Обозначения:  $-\Delta_rH_1 = \Delta_{\text{mix}}H_1 - \Delta_{\text{dil}}H$ ,  $m$  – навеска раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

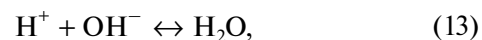
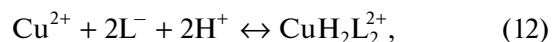
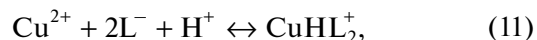
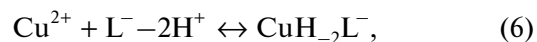
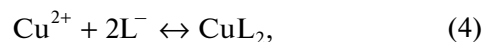
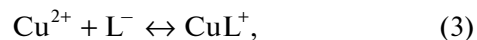
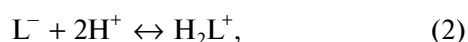
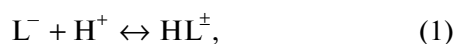
**Таблица 2.** Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (1.0498 моль/кг раствора) с раствором триглицина (0.2040 моль/л)

$I(\text{KNO}_3)$	$m, \text{ г}$	$-\Delta_{\text{mix}}H_2$	$-\Delta_rH_2$
$(c_{\text{Cu}}^{\circ} : c_{\text{L}}^{\circ} = 1 : 2; \Delta\text{pH} = 11.9-7.4)$			
0.2	0.39020	71.04	70.00
	0.39015	70.96	69.92
	0.39000	71.11	70.07
0.5	0.39030	74.08	71.48
	0.39025	73.93	71.33
	0.39010	73.88	71.28
1.0	0.39010	76.72	72.53
	0.39015	76.58	72.39
	0.39025	76.56	72.37

Обозначения:  $-\Delta_rH_2 = \Delta_{\text{mix}}H_2 - \Delta_{\text{dil}}H$ ,  $m$  – навеска раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

$\text{HNO}_3$  и  $\text{KOH}$  квалификации “х. ч”. В качестве фонового электролита использовали  $\text{KNO}_3$ , перекристаллизованный из дистиллята. Опыты проводили при 298.15 К и значениях ионной силы 0.2, 0.5, 1.0. Величины pH контролировали с помощью прибора “Мультитест” ИПЛ-311. Для расчета доверительного интервала среднего значения  $\Delta H$  из трех параллельных опытов критерий Стьюдента брали при доверительной вероятности 0.95.

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



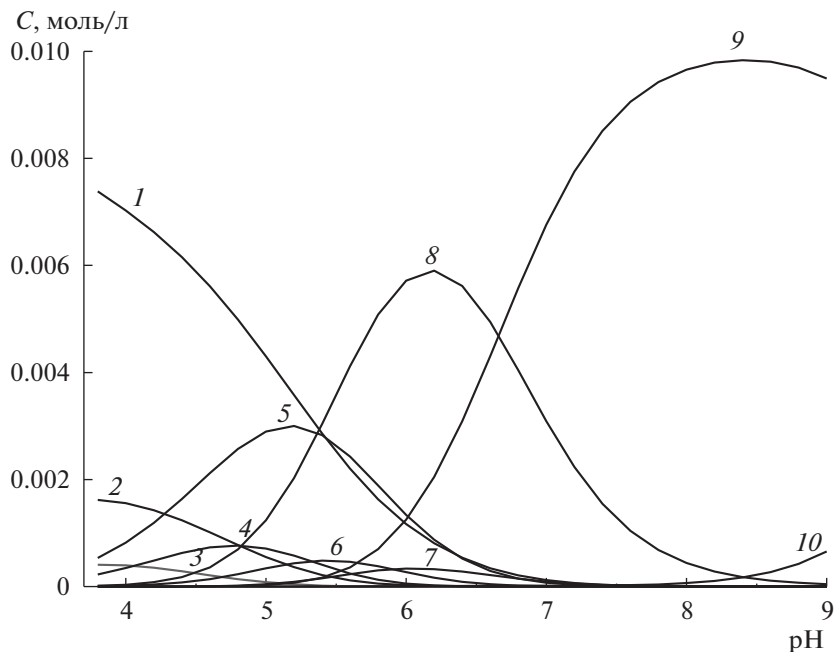
При определении изменения энтальпии в процессе комплексообразования частицы  $\text{CuH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$  в калориметрическую ячейку помещали триглицин, нейтрализованный  $\text{KOH}$  до pH 12.4. В стеклянную ампулу вводили точную навеску раствора нитрата меди(II) (1.0498 моль/кг раствора). Соотношение  $c_{\text{Cu}}^{\circ} : c_{\text{L}}^{\circ}$  в конце калориметрического опыта составляло 1 : 2, pH 10.7. Также измеряли теплоты разведения растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в растворах фонового электролита  $\text{KNO}_3$ . Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Как видно из диаграмм равновесия в системе  $\text{Cu}^{2+}$  – триглицин (рис. 1, 2), невозможно провести независимые друг от друга определения энтальпий образования комплексов  $\text{CuL}_2$  и  $\text{CuH}_{-1}\text{L}_2^-$ . Энтальпии образования частиц  $\text{CuL}_2$  и  $\text{CuH}_{-1}\text{L}_2^-$  определяли в интервале pH 11.9–7.4 и 8.6–5.9 при соотношении концентраций  $c_{\text{Cu}}^{\circ} : c_{\text{L}}^{\circ} = 1 : 2$  и  $1 : 3$  соответственно. В качестве калориметрической жидкости выступал раствор триглицина с концентрацией 0.02 и 0.03 моль/л объемом 39.86 мл. Концентрация раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в калориметрической ячейке после разрушения ампулы составляла ~0.01 моль/л. Экспериментальные данные приведены в табл. 2, 3.

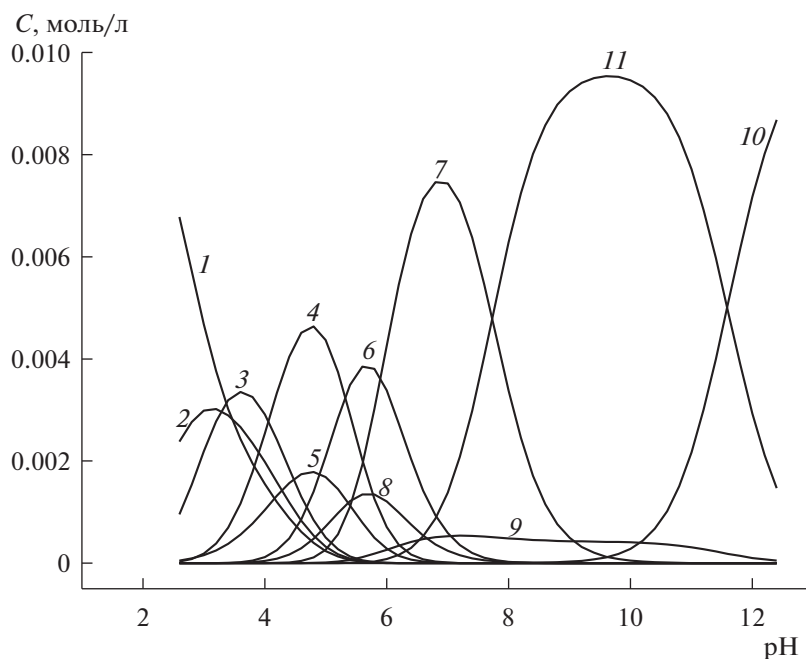
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энтальпии процессов образования комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с триглицином можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H = \alpha_1\Delta H_{\text{CuL}_2} + \alpha_2\Delta H_{\text{CuH}_{-1}\text{L}_2^-} + \alpha_3\Delta H_{\text{CuH}_{-2}\text{L}_2^{2-}} + \sum \alpha_i\Delta_rH_i, \quad (15)$$



**Рис. 1.** Диаграмма распределения частиц в системе  $\text{Cu}^{2+}$  – триглицин ( $c^\circ(\text{Cu}^{2+}) = 1 \times 10^{-2}$  моль/л,  $c^\circ(\text{L}^-) = 1 \times 10^{-2}$  моль/л); 1 –  $\text{Cu}^{2+}$ , 2 –  $\text{CuHL}^{2+}$ , 3 –  $\text{CuH}_2\text{L}_2^{2+}$ , 4 –  $\text{CuHL}_2^+$ , 5 –  $\text{CuL}^+$ , 6 –  $\text{CuL}_2$ , 7 –  $\text{CuH}_{-1}\text{L}_2^-$ , 8 –  $\text{CuH}_{-1}\text{L}$ , 9 –  $\text{CuH}_{-2}\text{L}^-$ , 10 –  $\text{CuH}_{-3}\text{L}^{2-}$ .



**Рис. 2.** Диаграмма распределения частиц в системе  $\text{Cu}^{2+}$  – триглицин ( $c^\circ(\text{Cu}^{2+}) = 1 \times 10^{-2}$  моль/л,  $c^\circ(\text{L}^-) = 5 \times 10^{-2}$  моль/л); 1–10 – см. рис. 1, 11 –  $\text{CuH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$ .

где  $\Delta_{\text{mix}}H$  – тепловые эффекты взаимодействия растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с растворами триглицина, имеющими заданное значение pH;  $\Delta_{\text{dil}}H$  – тепло-

та разведения раствора нитрата меди в растворах фонового электролита;  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  – полнота протекания изучаемых процессов (4), (8), (9) соответ-

**Таблица 3.** Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (1.0498 моль/кг раствора) с раствором триглицина (0.03000 моль/л)

$I(\text{KNO}_3)$	$m, \text{ г}$	$-\Delta_{\text{mix}}H_3$	$-\Delta_rH_3$
$(c_{\text{Cu}}^{\circ} : c_{\text{L}}^{\circ} = 1 : 3; \Delta\text{pH} = 8.6-5.9)$			
0.2	0.39015	45.55	44.51
	0.39025	45.59	44.55
	0.39005	45.53	44.49
0.5	0.39020	47.51	44.91
	0.39035	47.35	44.75
	0.39000	47.31	44.71
1.0	0.39005	49.51	45.32
	0.39015	49.39	45.20
	0.39010	49.45	45.26

Обозначения:  $-\Delta_rH_3 = \Delta_{\text{mix}}H_3 - \Delta_{\text{dil}}H$ ,  $m$  – навеска раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

ственно;  $\sum \alpha_i \Delta_r H_i$  – вклад одновременно протекающих побочных процессов (1)–(3), (5)–(7), (10)–(14) в измеряемый тепловой эффект.

Условия проведения калориметрических опытов выбирали таким образом, чтобы вклад побочных процессов был минимальным. Необходимые для расчета энтальпии и константы реакций кислотно-основного взаимодействия в растворах триглицина взяты из работ [12, 13], энтальпии реакций образования депротонированных монолигандных комплексов  $\text{CuH}_{-1}\text{L}$ ,  $\text{CuH}_{-2}\text{L}^-$ ,  $\text{CuH}_{-3}\text{L}^{2-}$  – из [1], комплексов  $\text{CuL}^+$ ,  $\text{CuHL}^{2+}$ ,  $\text{CuHL}_2^+$ ,  $\text{CuH}_2\text{L}_2^{2+}$  – из [2]. Вклад теплового эффекта процесса (14) стремился к нулю.

Равновесный состав растворов в условиях каждого опыта и энтальпии образования частиц  $\text{CuL}_2$ ,  $\text{CuH}_{-1}\text{L}_2^-$  и  $\text{CuH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$  рассчитывали с помощью универсальных программ, более подробно описанных в [1]. Максимальный выход комплекса  $\text{CuH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$  в условиях проведения эксперимента составил около 66%. Полнота протекания реакции (6) составляла 22%, реакции (7) – 12%. Результаты расчета  $\Delta_rH(\text{CuH}_{-2}\text{L}_2^{2-})$  приведены в табл. 4. В экспериментальных условиях определения энтальпий образования частиц  $\text{CuL}_2$  и  $\text{CuH}_{-1}\text{L}_2^-$  при одновременном протекании равновесий (4) и (8) доля образования комплекса  $\text{CuL}_2$  в зависимости от концентрации триглицина и pH раствора колебалась от 4 до 27%, а комплекса  $\text{CuH}_{-1}\text{L}_2^-$  – от 17 до 48%. Величины энтальпий образования изучаемых комплексов приведены в табл. 4.

Тепловые эффекты при фиксированных значениях ионной силы экстраполировали на нулевую ионную силу по уравнению:

$$\Delta H - \Delta Z^2 \Psi(I) = \Delta H^0 + bI, \quad (16)$$

где  $\Delta H$  и  $\Delta H^0$  – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и  $I = 0$ , соответственно;  $\Psi(I)$  – функция ионной силы, вычисленная теоретически;  $\Delta Z^2$  – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов;  $b$  – эмпирический коэффициент. Результаты расчета термодинамических характеристик при  $I = 0$  и фиксированных значениях ионной силы приведены в табл. 4. Анализ полученных термодинамических параметров (табл. 4) позволяет предположить, что наиболее вероятны структуры изучаемых комплексов, представленные на рис. 3.

В табл. 4 приведены также термодинамические характеристики образования триглицинатных комплексов меди(II), полученные ранее [1, 2]. Величины изменения энтальпии в процессах образования частиц  $\text{CuL}^+$  и  $\text{CuL}_2$  свидетельствуют о бидентатной координации лиганда в моно- и бис-комплексах, когда координация триглицина осуществляется через азот аминогруппы и кислород ближайшей к ней пептидной группы с образованием пятичленных хелатных колец. При этом в моно- и бис-комплексах лиганд координируется в экваториальном положении (рис. 3). Близкие для обоих комплексов величины  $\Delta_rS^\circ$  (табл. 4) показывают, что наиболее вероятно образование *цис*-изомера частицы  $\text{CuL}_2$ . В случае *транс*-конфигурации двух карбонильных групп бис-комплекса, как это предложено в [9], величина  $\Delta_rS^\circ(\text{CuL}_2)$  была бы гораздо больше  $\Delta_rS^\circ(\text{CuL}^+)$  вследствие затруднений во внутрисферной координации молекул воды между двумя гидрофобными группами.

Так как кислород пептидной группы – более слабый донор электронной плотности по сравнению с кислородом карбоксильной группы, энтальпии образования частиц  $\text{CuL}^+$  и  $\text{CuL}_2$  по абсолютной величине меньше, чем  $\Delta_rH^\circ$  комплексов  $\text{Cu}(\text{Gly})^+$  и  $\text{Cu}(\text{Gly})_2$  (соответственно  $-27.04$  и  $-53.87$  кДж/моль) [14].

Предположение об экваториальной координации азота амидных групп в депротонированных бис-комплексных частицах  $\text{CuH}_{-1}\text{L}_2^-$  и  $\text{CuH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$ , структурные формулы которых представлены на рис. 3, подтверждается полученными термодинамическими параметрами (табл. 4). Экзотермичность процесса образования комплекса  $\text{CuH}_{-1}\text{L}_2^-$  на  $\sim 2$  кДж/моль меньше, чем можно было бы ожидать от объединения частиц  $\text{CuL}^+$  и  $\text{CuH}_{-1}\text{L}$ . Расхождение в величинах  $\Delta_rH$  реакций образования комплекса  $\text{CuH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$  и суммы двух  $\Delta_rH$  реак-

**Таблица 4.** Стандартные термодинамические характеристики процессов образования комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с триглицином

Процесс	$\lg \beta^\circ$	$\Delta_r H^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_r G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_r S^\circ$ , Дж/(моль К)
$I = 0$				
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^- \leftrightarrow \text{CuL}_2$	$10.53 \pm 0.05$	$-40.83 \pm 0.32$	$-60.10 \pm 0.29$	$64.6 \pm 0.3$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^- - \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CuH}_{-1}\text{L}_2^-$	$4.36 \pm 0.05$	$-15.46 \pm 0.36$	$-24.89 \pm 0.29$	$31.6 \pm 0.3$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^- - 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{CuH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$	$-3.91 \pm 0.05$	$8.83 \pm 0.30$	$22.32 \pm 0.29$	$-45.2 \pm 2.0$
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{CuL}^+$	$5.78 \pm 0.02$	$-17.08 \pm 0.30$	$-32.99 \pm 0.11$	$53.4 \pm 0.6$
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^- - \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CuH}_{-1}\text{L}$	$0.43 \pm 0.02$	$-0.25 \pm 0.26$	$-2.45 \pm 0.11$	$7.4 \pm 0.5$
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^- - 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{CuH}_{-2}\text{L}^-$	$-6.52 \pm 0.02$	$42.54 \pm 0.30$	$37.22 \pm 0.11$	$17.9 \pm 0.6$
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^- - 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{CuH}_{-3}\text{L}^{2-}$	$-17.22 \pm 0.02$	$86.58 \pm 0.30$	$98.29 \pm 0.11$	$-39.3 \pm 0.6$
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CuHL}^{2+}$	$9.79 \pm 0.03$	$-47.83 \pm 0.30$	$-55.88 \pm 0.17$	$27.0 \pm 0.4$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CuHL}_2^+$	$15.85 \pm 0.10$	$-69.88 \pm 0.30$	$-90.47 \pm 0.57$	$69.1 \pm 0.9$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{CuH}_2\text{L}_2^{2+}$	$19.64 \pm 0.10$	$-91.77 \pm 0.30$	$-112.11 \pm 0.57$	$68.2 \pm 0.9$
$I = 0.2$				
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^- \leftrightarrow \text{CuL}_2$	$9.72 \pm 0.05$	$-41.72 \pm 0.20$	$-55.48 \pm 0.29$	$46.2 \pm 0.3$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^- - \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CuH}_{-1}\text{L}_2^-$	$3.82 \pm 0.05$	$-17.07 \pm 0.22$	$-21.80 \pm 0.29$	$15.9 \pm 0.3$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^- - 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{CuH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$	$-3.91 \pm 0.05$	$8.44 \pm 0.22$	$22.32 \pm 0.29$	$-46.5 \pm 1.7$
$I = 0.5$				
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^- \leftrightarrow \text{CuL}_2$	$9.58 \pm 0.05$	$-40.91 \pm 0.28$	$-54.68 \pm 0.29$	$46.2 \pm 0.3$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^- - \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CuH}_{-1}\text{L}_2^-$	$3.72 \pm 0.05$	$-19.08 \pm 0.28$	$-21.23 \pm 0.29$	$7.2 \pm 0.3$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^- - 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{CuH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$	$-3.93 \pm 0.05$	$7.70 \pm 0.28$	$22.43 \pm 0.29$	$-49.4 \pm 1.9$
$I = 1.0$				
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^- \leftrightarrow \text{CuL}_2$	$9.48 \pm 0.05$	$-39.90 \pm 0.20$	$-54.11 \pm 0.29$	$47.7 \pm 0.3$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^- - \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CuH}_{-1}\text{L}_2^-$	$3.64 \pm 0.05$	$-21.01 \pm 0.24$	$-20.78 \pm 0.29$	$-0.8 \pm 0.3$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L}^- - 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{CuH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$	$-3.96 \pm 0.05$	$6.71 \pm 0.26$	$22.60 \pm 0.29$	$-53.3 \pm 1.8$

ций образования комплексов  $\text{CuH}_{-1}\text{L}$  составляет  $\sim 9$  кДж/моль. При этом обратная тенденция наблюдается для величин  $\Delta_r S$ , характеризующих рассматриваемые процессы, что свидетельствует о более значительной гидратации бис-комплексных частиц по сравнению с монокомплексными частицами. Подобные закономерности были отмечены для процессов образования депротонированных комплексов никеля(II) с триглицином ( $\Delta_r H^\circ(\text{NiH}_{-1}\text{L}^+) = 34.03$  кДж/моль;  $\Delta_r H^\circ(\text{NiH}_{-2}\text{L}_2) = 88.47$  кДж/моль) [15], а также комплексов меди(II) с L-гистидином, в экваториальной координации которого участвуют амино- и имидазольная группы ( $\Delta_r H^\circ(\text{Cu}(\text{His})^+) = -47.34$  кДж/моль,  $\Delta_r H^\circ(\text{Cu}(\text{His})_2) = -81.24$  кДж/моль) [16]. Вероятно, увеличение эндотермичности при одновременной координации двух лигандов в случае образования депротонированных бис-комплексов связано с ослаблением  $\sigma$ -связей между атомами азота и ионом меди(II) в этих комплексах по срав-

нению с депротонированными монолигандными комплексами.

Структурные предположения наряду с термодинамическими параметрами подтверждаются также спектральными данными. На рис. 4 и 5 представлены спектры поглощения растворов  $\text{Cu}^{2+}$  в присутствии триглицина при соотношениях  $\text{Cu} : \text{L} = 1 : 1; 1 : 5$  и различных значениях pH. Видно, что увеличение pH раствора приводит к росту оптической плотности и смещению максимума поглощения в коротковолновую часть спектра. Это связано с процессами ступенчатого комплексобразования и соответствует, согласно диаграммам равновесий (рис. 1, 2), увеличению количества координированных атомов. Картина несколько усложняется при образовании депротонированных частиц. Согласно диаграмме равновесий (рис. 1), в области pH 6.2 образуется  $\sim 60\%$  комплекса  $\text{CuH}_{-1}\text{L}$  и  $20\%$   $\text{CuH}_{-2}\text{L}^-$ . В спектрах поглощения (рис. 4, кривая 4) при данном

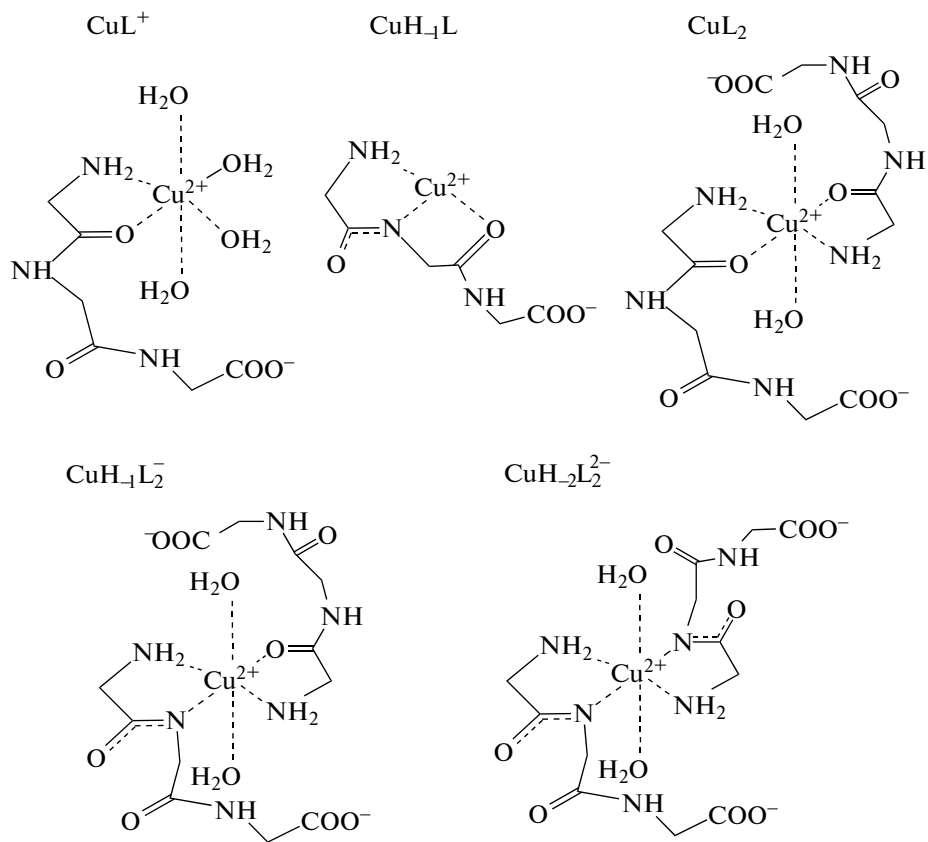


Рис. 3. Структуры комплексов меди(II) с триглицином.

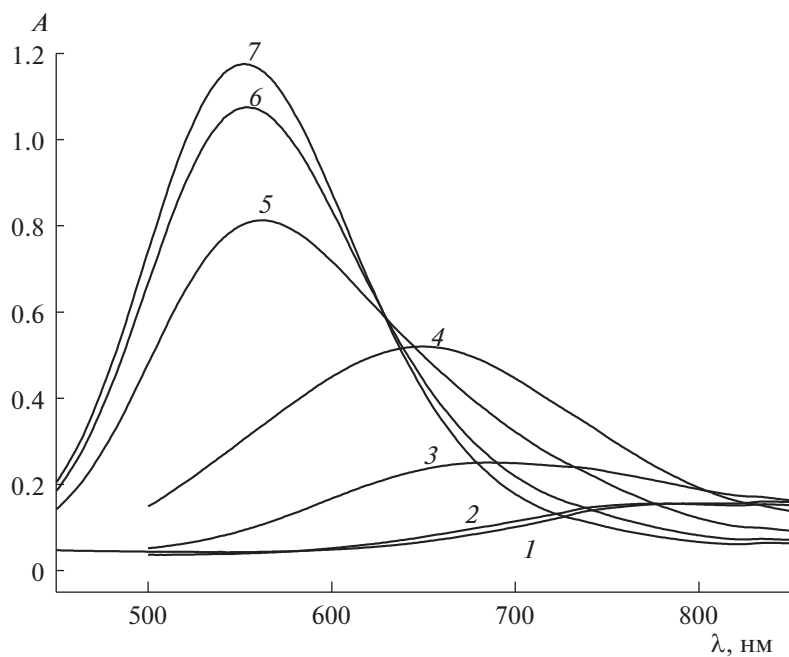
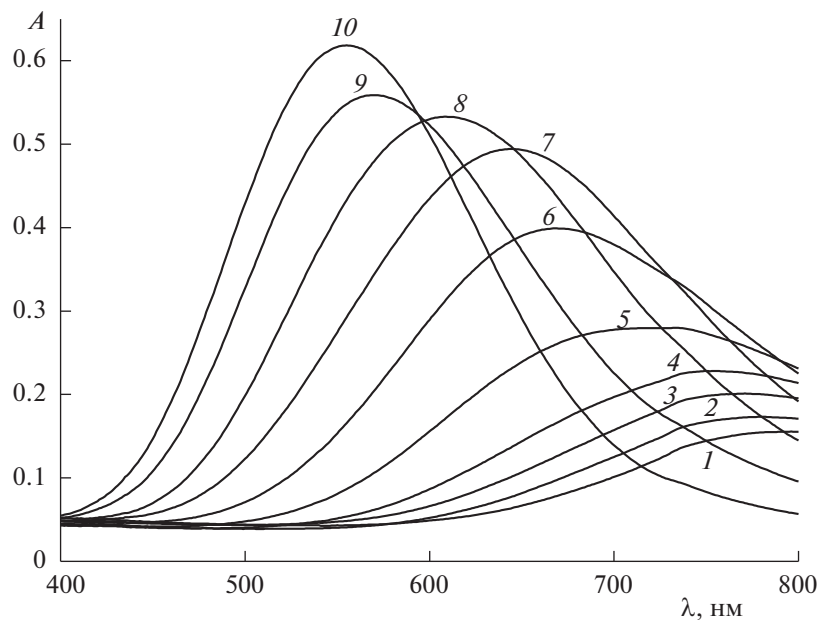


Рис. 4. Спектры поглощения: 1 – иона  $\text{Cu}^{2+}$  ( $c^\circ(\text{Cu}^{2+}) = 8 \times 10^{-3}$  моль/л), 2 – 7 – иона  $\text{Cu}^{2+}$  в присутствии триглицина ( $c^\circ(\text{L}^-) = 8 \times 10^{-3}$  моль/л) при различных значениях pH: 2 – 4.2, 3 – 5.2, 4 – 6.1, 5 – 7.0, 6 – 7.8, 7 – 8.9.



**Рис. 5.** Спектры поглощения: 1 – иона  $\text{Cu}^{2+}$  ( $c^\circ(\text{Cu}^{2+}) = 8 \times 10^{-3}$  моль/л), 2– 10 – иона  $\text{Cu}^{2+}$  в присутствии триглицина ( $c^\circ(\text{L}^-) = 4 \times 10^{-2}$  моль/л) при различных значениях pH: 2 – 3.2, 3 – 3.6, 4 – 4.1, 5 – 4.6, 6 – 5.1, 7 – 5.7, 8 – 6.5, 9 – 7.9, 10 – 11.9.

значении pH наблюдается полоса поглощения с максимумом при 650 нм и максимальным значением оптической плотности 0.5. Согласно диаграмме равновесий (рис. 2), в области pH 8 образуется ~30% комплекса  $\text{CuH}_1\text{L}_2^-$  и 60%  $\text{CuH}_2\text{L}_2^{2-}$ , что приводит к смещению максимума в коротковолновую часть спектра (рис. 5, кривая 9) и, очевидно, связано с увеличением количества хелатных колец. Однако, для последней кривой максимальное значение оптической плотности практически не отличается от аналогичной величины на кривой 4 рис. 4 и составляет 0.55. Это можно объяснить стабилизацией электронной плотности и, как следствие, затруднением ее сдвига в координационной сфере депротонированных бис-комплексов меди(II) благодаря отсутствию там атомов кислорода, а также за счет гидрофильной гидратации находящихся в координационной сфере азотсодержащих групп.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горболетова Г.Г., Метлин А.А., Бычкова С.А. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 12. С. 2077.
2. Горболетова Г.Г., Метлин А.А. // Там же. 2018. Т. 92. № 11. С. 1720.
3. Kitadai N. // J. Mol. Evol. 2014. V. 78. P. 171.
4. Wang P., Wesdemiotis C., Kapota C., Ohanessian G. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2007. V. 18. P. 541.
5. Sanna D., Agoston C., Micera G. et al. // Polyhedron. 2001. V. 20. P. 3079.
6. Xia-Bing Fu, Zi-Hua Lin, Hai-Feng Liu et al. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2014. V. 122. P. 22.
7. Dharmaraja J., Esakkidurai T., Subbaraj P. et al. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2013. V. 114. P. 607.
8. Илакин В.С., Штырлин В.Г., Захаров А.В., Конькин А.Л. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. Вып. 3. С. 377.
9. Nagy N.V., Szabo-planka T., Rockenbauer A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 5227.
10. Метлин А.А., Горболетова Г.Г., Бычкова С.А., Березина Н.М. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 8. С. 1115.
11. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Скворцов И.А., Корчагина А.С. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 1. С. 5.
12. Горболетова Г.Г., Бычкова С.А., Метлин А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 2. С. 57.
13. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Горболетова Г.Г., Скворцов И.А., Корчагина А.С. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 2. С. 249.
14. Горболетова Г.Г., Метлин А.А. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 5. С. 785.
15. Горболетова Г.Г., Метлин А.А., Бычкова С.А. // Там же. 2018. Т. 92. № 5. С. 684.
16. Горболетова Г.Г., Метлин А.А. // Там же. 2015. Т. 89. № 2. С. 237.