

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.032.732:544.3.032.1:{54-386:[546.302+547.466.22]}

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕСОЛЬВАТАЦИИ  
ГЛИЦИЛГЛИЦИНАТ-ИОНА И ИХ ВКЛАД В ИЗМЕНЕНИЕ  
УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ С Cu(II) И Ni(II)  
В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2020 г. В. А. Исаева<sup>a,\*</sup>, А. С. Молчанов<sup>b</sup>, К. А. Кипятков<sup>b</sup>, В. А. Шарнин<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>b</sup>Костромской государственный университет, Кострома, Россия

\*e-mail: kvol1969@gmail.com

Поступила в редакцию 18.04.2019 г.

После доработки 05.07.2019 г.

Принята к публикации 05.07.2019 г.

Представлены определенные экспериментально и рассчитанные на основе собственных и литературных данных термодинамические характеристики ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $T\Delta S$ ) пересольватации глицилглицина, его протонированной и депротонированной форм в водных растворах этанола и диметилсульфоксида. Рассмотрено изменение энергии Гиббса реакций образования глицилглицинатных комплексов никеля(II) и меди(II) в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворителях и дана оценка сольватационных вкладов реагентов в изменение устойчивости комплексных частиц. Показаны особенности в изменениях термодинамических характеристик сольватации и комплексообразования глицилглицинат-иона с *d*-металлами в водно-органических смесях.

**Ключевые слова:** глицилглицинат-ион, пересольватация, изменение энергии Гиббса, комплексообразование, медь(II), никель(II), водно-этанольный и водно-диметилсульфоксидный растворители

**DOI:** 10.31857/S0044453720010100

Большое количество реакций, осуществляемых в неводных и водно-органических растворах, относится к процессам комплексообразования нейтральных либо ионных форм лигандов с ионами металлов. Для выявления причин, вызывающих смещение равновесия процессов с изменением природы среды, универсальное значение имеет подход, который основан на рассмотрении термодинамических параметров пересольватации реагентов и продуктов межчастичных взаимодействий при варьировании состава растворителя [1]. Анализ результатов исследований процессов комплексообразования аминов, ацетат- и глицинат-ионов с ионами *d*-металлов в различных водно-органических растворителях показал [2], что упрочнение комплексов определяется, главным образом, ослаблением сольватации лиганда при частичной или полной компенсации сольватационных вкладов комплексного и центрального ионов.

В настоящей работе рассмотрено изменение сольватного состояния глицилглицинат-иона в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных смесях и дана оценка вклада пересольватации лиганда в изменение устойчивости его ком-

плексов с ионами меди(II) и никеля(II) при варьировании состава растворителя.

Изменение энтальпии пересольватации глицилглицинат-иона в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворителях определено нами в работах [3, 4] калориметрическим методом, изменение энергии Гиббса переноса глицилглицина и его аниона из воды в смеси вода–диметилсульфоксид определено методом межфазного распределения [5].

Значения изменения энергии Гиббса переноса глицилглицина ( $HGG^{\pm}$ ) из воды в растворитель вода–этанол переменного состава были рассчитаны по уравнению:

$$\Delta_{tr}G^{\circ}(HGG^{\pm}) = -2.303RT \lg(C_{mix}/C_w), \quad (1)$$

где  $C_{mix}$  и  $C_w$  – растворимость глицилглицина (моль/л) в водно-этанольном растворителе и в воде соответственно.

Растворимость глицилглицина (мг/мл) при 298 К приведена в работе [6] в диапазоне составов водно-этанольного растворителя 0–60% (об.). Данные [6] пересчитаны в молярную концентрацию (моль/л) и приведены к шкале содержания этанола в растворе, выраженного в мольных долях

через плотность водно-этанольных смесей при 298 К [7]. Используя полученные  $\Delta_{tr}G^\circ(\text{HGG}^\pm)$ , значения изменения энергии Гиббса реакций диссоциации глицилглициний-иона ( $\Delta_{tr}G_{r1}^\circ$ ) и глицилглицина ( $\Delta_{tr}G_{r2}^\circ$ ), а также литературные данные о  $\Delta_{tr}G^\circ$  протона в водно-этанольном растворителе [8] рассчитали значения  $\Delta G^\circ$  переноса из воды в водно-этанольный растворитель глицилглицинат-иона ( $\text{GG}^-$ ) и глицилглициний-иона ( $\text{H}_2\text{GG}^+$ ):

$$\Delta_{tr}G_{r1}^\circ = \Delta_{tr}G^\circ(\text{HGG}^\pm) + \Delta_{tr}G^\circ(\text{H}^+) - \Delta_{tr}G^\circ(\text{H}_2\text{GG}^+), \quad (2)$$

$$\Delta_{tr}G_{r2}^\circ = \Delta_{tr}G^\circ(\text{GG}^-) + \Delta_{tr}G^\circ(\text{H}^+) - \Delta_{tr}G^\circ(\text{HGG}^\pm). \quad (3)$$

Величины  $\Delta_{tr}G_{r1}^\circ$  и  $\Delta_{tr}G_{r2}^\circ$  рассчитаны по полученным ранее константам кислотно-основных взаимодействий глицилглицина в водно-этанольных растворах при  $T = 298.15$  К, ионной силе  $\mu = 0.1$  ( $\text{NaClO}_4$ ) [9]. По величинам  $\Delta G^\circ$  и  $\Delta H^\circ$  переноса глицилглицинат-иона из воды в смеси воды с этанолом или диметилсульфоксидом рассчитана энтропийная составляющая процессов пересольватации.

Значения изменений энергии Гиббса реакций образования глицилглицинатных комплексов никеля(II) и меди(II) в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворителях рассчитаны по константам устойчивости глицилглицинатов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , определенным потенциометрическим методом при  $T = 298$  К,  $\mu = 0.1$  ( $\text{NaClO}_4$ ) [9–11]. Расчет изменения энергии Гиббса переноса из воды водно-этанольный растворитель комплексных частиц  $[\text{CuGG}]^+$  и  $[\text{NiGG}]^+$  проводили по уравнению:

$$\Delta_{tr}G_r^\circ = \Delta_{tr}G^\circ([\text{MeGG}]^+) - \Delta_{tr}G^\circ(\text{Me}^{2+}) - \Delta_{tr}G^\circ(\text{GG}^-), \quad (4)$$

где  $\Delta_{tr}G_r^\circ$  – энергия Гиббса образования моноглицилглицинатных комплексов никеля(II) или меди(II),  $\text{Me}^{2+}$  –  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$ , энергия Гиббса пересольватации которых в водно-этанольных растворителях взята из работ [12, 13]. При расчетах  $\Delta_{tr}G^\circ$  глицилглицинат-иона, глицилглициний-иона и комплексных частиц  $[\text{CuGG}]^+$ ,  $[\text{NiGG}]^+$  в уравнениях (2)–(4)  $\Delta_{tr}G$  реакций, полученные при  $\mu = 0.1$ , принимали за стандартные значения этих величин.

Значения энергии Гиббса переноса из воды в водно-этанольные и водно-диметилсульфоксидные смеси глицилглицинат-иона, глицилглицина и глицилглициний-иона, рассчитанные по уравнениям (1)–(3) и представленные в табл. 1, показывают, что в смешанном растворителе происхо-

дит ослабление сольватации глицилглицина и его аниона. Являясь бидентатным лигандом, глицилглицинат-ион имеет в своем составе карбоксилатную и аминогруппы, каждая из которых оказывает влияние на величину  $\Delta G^\circ$  пересольватации аниона дипептида в водно-органическом растворителе. Можно полагать, что доминирующий вклад в величину энергии Гиббса переноса глицилглицинат-иона из воды в смеси вода–этанол и вода–диметилсульфоксид вносит карбоксилатная группа. Такое предположение основано на данных работ [14–16], в которых показано, что значение  $\Delta G^\circ$  переноса лигандов карбоксилатного типа из воды в смешанный растворитель существенно возрастает, тогда как для аминов (аммиака) в том же интервале составов водно-органического растворителя изменение энергии Гиббса пересольватации незначительно [17, 18] (рис. 1).

В работе [3] показано, что с ростом концентрации неводного компонента в растворе эндотермичность процесса пересольватации глицилглицинат-иона в водно-этанольном растворителе значительно возрастает, обуславливая ослабление сольватации аниона глицилглицина (табл. 1). Аналогичные изменения выявлены и для процесса пересольватации глицилглицинат-иона в растворителе вода–диметилсульфоксид [4] (табл. 1). Возрастающая в интервале более высоких концентраций как этанола, так и диметилсульфоксида, величина  $\Delta_{tr}H^\circ(\text{GG}^-)$  будет способствовать дальнейшему ослаблению сольватации лиганда, при этом роль энтропийной составляющей в изменении энергии Гиббса пересольватации глицилглицинат-иона в обоих смешанных растворителях в исследуемой области концентраций неводного компонента незначительна.

Глицилглицинат-ион образует с ионом никеля(II) комплексы состава 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. С ионом  $\text{Cu}^{2+}$  образуются моно- и бис-глицилглицинатные комплексы как нормальные, так и депротонированные, содержащие лиганд с диссоциированной в присутствии меди(II) пептидной группой [19, 20]. Исследования [9–11] показали, что в водных растворах этанола и диметилсульфоксида устойчивость глицилглицинатных комплексов никеля(II) и меди(II) при повышении концентрации неводного компонента в растворе возрастает. Причины повышения устойчивости комплексов с позиций сольватационного подхода рассмотрим на примере моноглицилглицинатов  $[\text{CuGG}]^+$  и  $[\text{NiGG}]^+$  в водно-этанольном растворителе. Как показывает рис. 2, изменение сольватного состояния иона-комплексобразователя в водно-этанольных смесях не является определяющим фактором упрочнения комплексных частиц. Изменение энергии Гиббса пересольватации  $\text{Cu}^{2+}$  [12] и  $\text{Ni}^{2+}$  [13] в водно-этанольных растворах имеет противоположную направленность при

**Таблица 1.** Термодинамические параметры пересольватации глицилглицина, глицилглициний-иона и глицилглицинат-иона в водно-этанольном и водно-диметилсульфоксидном растворителях при 298 К, кДж/моль

Параметр	Концентрация органического компонента, мол. доли								
	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8	0.99
вода–этанол									
$\Delta_{tr}G^\circ(\text{HGG}^\pm)$	1.6	3.3	6.6	8.7					
$\Delta_{tr}G^\circ(\text{H}_2\text{GG}^+)$	1.0	1.0	1.7	1.0					
$\Delta_{tr}G^\circ(\text{GG}^-)$	1.2	2.1	6.3	9.9					
$\Delta_{tr}H^\circ(\text{GG}^-)$	1.9	2.8	5.9	12.1	14.4	16.1	18.9	21.1	
$T\Delta_{tr}S^\circ(\text{GG}^-)$	0.7	0.7	-0.4	2.2					
вода–диметилсульфоксид									
$\Delta_{tr}G^\circ(\text{HGG}^\pm)$	1.15	3.04	3.36						
$\Delta_{tr}G^\circ(\text{H}_2\text{GG}^+)$	-2.33	-4.66	-13.23						
$\Delta_{tr}G^\circ(\text{GG}^-)$	2.32	5.66	11.32						
$\Delta_{tr}H^\circ(\text{GG}^-)$	0.03	0.69	16.79	36.47	47.25	56.40	62.65	69.59	72.54
$T\Delta_{tr}S^\circ(\text{GG}^-)$	-2.3	-5.0	5.5						

том, что изменения  $\Delta G$  реакций образования  $[\text{CuGG}]^+$  и  $[\text{NiGG}]^+$  соизмеримы. Определяющий вклад в изменение устойчивости комплексов вносит ослабление сольватации глицилглицинат-иона. В работе [2] показано, что устойчивость комплексов *d*-металлов с аминами и карбоксилат-ионами в водно-органических растворителях не только зависит от сольватации лиганда, но и диапазон значений  $\Delta_{tr}G_r^\circ$  находится в пределах изменения функции лиганда ( $\Delta_{tr}G_L^\circ$ ). Полученные зависимости для глицилглицинатных комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  (рис. 2) соответствуют этой общей закономерности.

Соотношение термодинамических характеристик реакции комплексообразования ( $\Delta Y_r^\circ = (\Delta G_r^\circ, \Delta H_r^\circ)$ ) и изменения термодинамических свойств лиганда ( $\Delta Y_L^\circ$ ), как показано в работе [2], определяется коэффициентом различий ( $\alpha_{\text{dif}}$ ):

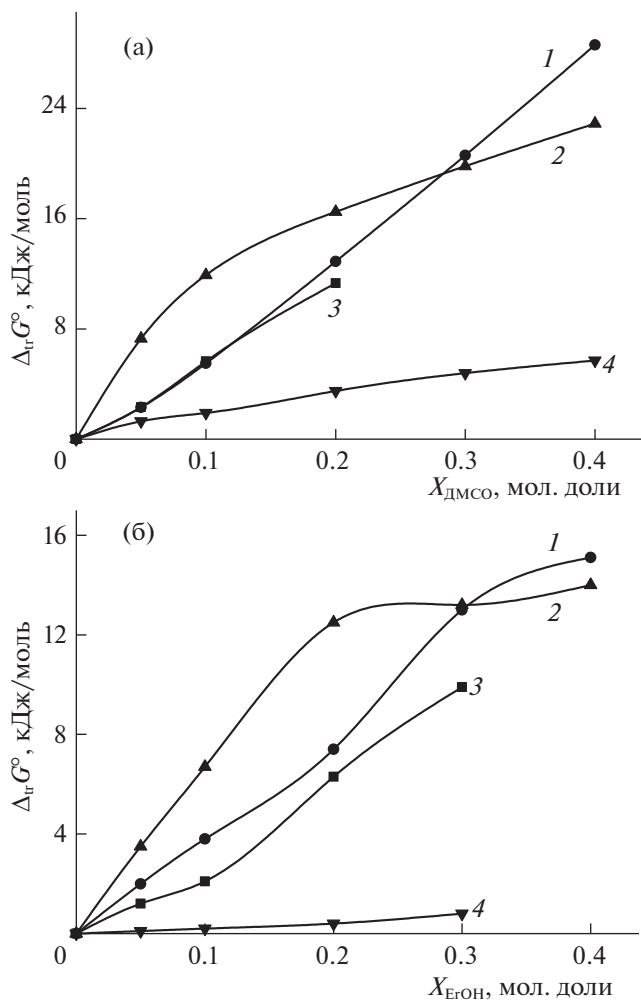
$$\Delta Y_r^\circ = (\alpha_{\text{dif}} - 1)\Delta Y_L^\circ. \quad (5)$$

Значения коэффициента различий для комплексов ионов *d*-металлов с заряженными N-, O-донорными лигандами в большинстве случаев лежат в пределах 0.6–0.8, для аминных комплексов характерно меньшее значение  $\alpha_{\text{dif}}$  [2]. В табл. 2 приведены значения  $\alpha_{\text{dif}}$  для комплексов никеля(II) с аммиаком, ацетат-ионом ( $\text{Ac}^-$ ) и глицинат-ионом ( $\text{Gly}^-$ ) в водно-диметилсульфоксидном растворителе, для комплексов меди(II) с этими лигандами в водных растворах этанола и диметилсульфоксида – рассчитанные через изменения энергий Гиббса реакций и сольватации лигандов в водно-органических растворителях с использованием данных [5, 6, 9–11, 14–18, 21–27].

При образовании глицилглицинатных комплексов Ni(II) в растворителе вода–диметилсульфоксид значение  $\alpha_{\text{dif}}$ , рассчитанное по изменению энергии Гиббса реакции [10] и  $\Delta G^\circ$  пересольватации лиганда [5] составило 0.5 (табл. 2). Коэффициент различий, рассчитанный через изменение энтальпии реакции образования глицилглицината Ni(II) [28] и изменение энтальпии пересольватации аниона глицилглицина [4] в растворителе вода–диметилсульфоксид, также имел значение 0.5. Ниже ожидаемого для карбоксилатных комплексов значения составили и ве-

**Таблица 2.** Значения коэффициентов различий для реакций образования комплексов меди(II) и никеля(II) с N- и O-донорными лигандами в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворителях ( $x_2$  – концентрация органического компонента X)

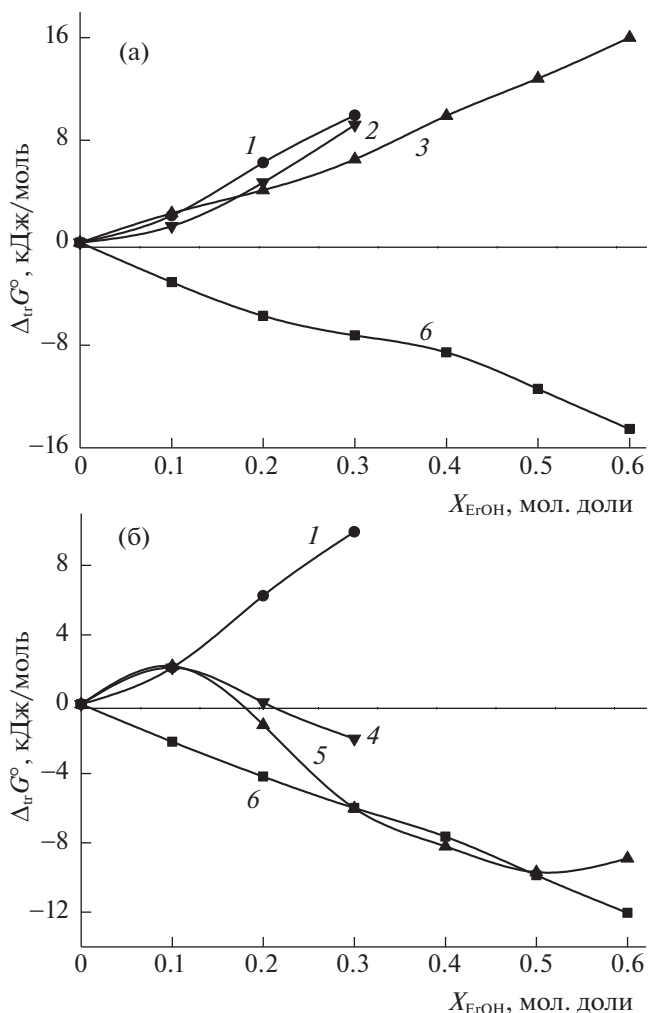
Реакция	X	$x_2$ , мол. доли	$\alpha_{\text{dif}}$
$\text{Cu}^{2+} + \text{GG}^- \leftrightarrow [\text{CuGG}]^+$	EtOH	0.3	0.3
$\text{Ni}^{2+} + \text{GG}^- \leftrightarrow [\text{NiGG}]^+$	EtOH	0.3	0.4
	DMSO	0.2	0.5
$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{CuNH}_3]^{2+}$	EtOH	0.7	0.2
$\text{Ni}^{2+} + \text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{NiNH}_3]^{2+}$	EtOH	0.6	0.5
	DMSO	0.4	0.6
$\text{Cu}^{2+} + \text{Ac}^- \leftrightarrow [\text{CuAc}]^+$	EtOH	0.4	0.5
$\text{Ni}^{2+} + \text{Ac}^- \leftrightarrow [\text{NiAc}]^+$	EtOH	0.4	0.7
	DMSO	0.4	0.8
$\text{Cu}^{2+} + \text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{CuGly}]^+$	EtOH	0.4	0.7
$\text{Ni}^{2+} + \text{Gly}^- \leftrightarrow [\text{NiGly}]^+$	EtOH	0.4	0.7
	DMSO	0.4	0.8



**Рис. 1.** Влияние водно-этанольного (а) и водно-диметилсульфоксидного (б) растворителей на изменение энергии Гиббса сольватации лигандов: 1 – глицинат-иона [14, 16], 2 – ацетат-иона [15], 3 – глицилглицинат-иона, 4 – аммиака [17, 18].

личины  $\alpha_{\text{dif}}$ , определенные для процессов комплексообразования ионов металлов с глицилглицинат-ионом в растворителе вода–этанол по изменению энергии Гиббса реакций и  $\Delta G^\circ$  пересольватации лиганда (табл. 2).

Таким образом, оценка вклада термодинамических параметров пересольватации глицилглицинат-иона в изменение устойчивости его комплексов с ионами меди(II) и никеля(II) в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворителях показала некоторые отличия от процессов комплексообразования с другими лигандами карбоксилатного типа. При этом общие закономерности изменения термодинамических параметров реакций комплексообразования и пересольватации реагентов в водно-органических



**Рис. 2.** Влияние водно-этанольного растворителя на изменение энергии Гиббса сольватации реагентов и реакций образования глицилглицинатов меди(II) (а) и никеля(II) (б); 1 –  $\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{GG}^-)$ , 2 –  $\Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{CuGG}]^+)$ , 3 –  $\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Cu}^+)$  [12], 4 –  $\Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{NiGG}]^+)$ , 5 –  $\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Ni}^{2+})$  [13], 6 –  $\Delta_{\text{tr}}G_r^\circ$ .

растворителях, установленные для аминных и карбоксилатных комплексов *d*-металлов нашли подтверждение для процессов образования глицилглицинатов меди(II) и никеля(II).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комплексообразование в неводных средах / Г.А. Крестов, В.Н. Афанасьев, А.В. Агафонов и др. М.: Наука, 1989. 256 с.
2. Шарнин В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 44.
3. Исаева В.А., Наумов В.В., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 5. С. 721.
4. Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А. // Там же. 2014. Т. 88. № 3. С. 443.

5. *Наумов В.В., Исаева В.А., Кузина Е.Н., Шарнин В.А.* // Там же. 2012. Т. 86. № 12. С. 1907.
6. *Lu J., Wang X.-J., Yang X., Ching C.-B.* // J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51. № 5. P. 1593.
7. *Yilmaz H.* // Turk. J. Phys. 2002. V. 26. P. 243.
8. *Kalidas C., Hefter G., Marcus Y.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 819.
9. *Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А.* // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 7. С. 1208.
10. *Наумов В.В., Исаева В.А., Ковалева Ю.А., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 7. С. 1160.
11. *Кипятков К.А., Молчанов А.С., Исаева В.А.* // Сборник статей XVIII Междунар. научно-практич. конф. "Российская наука в современном мире". 15 ноября 2018, Москва. М.: Научн.-издат. центр "Актуальность. РФ", 2018. С. 46–47.
12. *Lewandowski A.* // Electrochim. Acta. 1984. V. 29. P. 547.
13. *Невский А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Коорд. химия. 1983. Т. 9. № 3. С. 391.
14. *Dey B.P., Lahiri S.C.* // Indian J. Chem. A. 1986. V. 25. № 2. P. 136.
15. *Wells C.F.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1979. V. 75. P. 53.
16. *Гессе Ж.Ф., Исаева В.А., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 385.
17. *Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Коорд. химия. 1983. Т. 9. № 3. С. 391.
18. *Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 9. С. 2568.
19. *Гоголашвили Э.Л., Захаров А.В., Фаррахова Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. № 1. С. 10.
20. *Кочергина Л.А., Емельянов А.В.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 4. С. 592.
21. *Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Коорд. химия. 1990. Т. 16. № 9. С. 1264.
22. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Леденков С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 7. С. 1320.
23. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Там же. 1998. Т. 72. № 12. С. 2182.
24. *Sigel H., Malini-Balakrishava R., Haring O.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 18. P. 5137.
25. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 12. С. 912.
26. *Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Журн. неорганической химии. 1994. Т. 39. № 12. С. 2028.
27. *Фадеев Ю.Ю., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Там же. 1997. Т. 42. № 7. С. 1220.
28. *Наумов В.В., Ковалева Ю.А., Исаева В.А., Усачева Т.Р., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 6. С. 969.