

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.032.732:544.3.032.1:[54-386:546.562]

КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ ГЛИЦИЛГЛИЦИНАТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) В ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2020 г. В. А. Исаева^{a,*}, А. С. Молчанов^b, К. А. Кипятков^b, В. А. Шарнин^a

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

^b Костромской государственный университет, Кострома, Россия

*e-mail: kvol1969@gmail.com

Поступила в редакцию 22.02.2019 г.

После доработки 22.02.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Методом потенциометрического титрования определены константы устойчивости нормальных и депротонированных моно- и бис-глицилглицинатных комплексов меди(II) в растворителе вода–диметилсульфоксид переменного состава при температуре 298 К и ионной силе растворов 0.1 (NaClO₄). Рассчитаны константы диссоциации пептидной группы в глицилглицинате меди(II) в водно-диметилсульфоксидных смесях. Установлено, что устойчивость комплексов меди(II) с глицилглицинат-ионом при увеличении содержания диметилсульфоксида в растворе возрастает. Дана оценка вкладов пересольватации реагентов в водно-диметилсульфоксидном растворителе в изменение энергии Гиббса реакции образования глицилглицината меди(II).

Ключевые слова: глицилглицинат-ион, медь(II), комплексообразование, константа устойчивости, водно-диметилсульфоксидный растворитель

DOI: 10.31857/S0044453720020132

Процесс образования глицилглицинатов меди(II) сопровождается диссоциацией пептидной группы лиганда, приводя к образованию не только нормальных, но и депротонированных глицилглицинатных комплексов Cu(II) [1, 2]. В водных растворах устойчивость глицилглицинатных комплексов меди(II) исследована многими авторами при различных условиях [3, 4]. В водно-органических растворах устойчивость комплексов изменяется, как свидетельствуют литературные данные по константам образования глицилглицинатов меди(II) в водно-диоксановом растворителе [5, 6]. Цель настоящей работы – изучение влияния растворителя вода–диметилсульфоксид переменного состава на смещение равновесий реакций образования комплексов меди(II) с глицилглицинат-ионом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение констант равновесия реакций образования глицилглицинатных комплексов меди(II) проводили методом потенциометрического титрования с использованием стеклянного и хлорсеребряного электродов. Внутренний раствор электрода сравнения готовили на основе водно-диметилсульфоксидного растворителя со-

ответствующего состава. Измерения выполняли при температуре 298 К и ионной силе $\mu = 0.1$ M (NaClO₄), в диапазоне pH от 3.5 до 8.3.

В ячейку помещали водно-диметилсульфоксидный раствор, содержащий Cu(ClO₄)₂ (8×10^{-3} моль/л) и HClO₄ (1×10^{-3} моль/л), титрант – раствор глицилглицината натрия (5×10^{-1} моль/л), который дозировали весовым способом с помощью микрошприца.

Перхлорат меди(II) получали из основного карбоната меди(II) “х.ч.” и хлорной кислоты “х.ч.” с последующей перекристаллизацией. Концентрацию раствора Cu(ClO₄)₂ определяли титрованием этилендиаминацетатом натрия (ЭДТА). Используемый в качестве фонового электролита перхлорат натрия марки “ч.” подвергали перекристаллизации из водного раствора с последующим высушиванием до постоянной массы. Раствор глицилглицината натрия готовили по точным навескам эквивалентных количеств глицилглицина (фирмы “Sigma” с содержанием основного вещества $\geq 99\%$) и бескарбонатного насыщенного раствора NaOH. Гидроксид натрия имел квалификацию “х.ч.”. Диметилсульфоксид (ДМСО) марки “ч.” очищали молекулярными ситами и перегонкой под вакуумом.

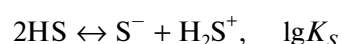
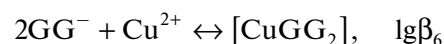
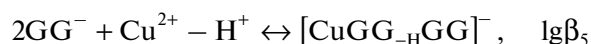
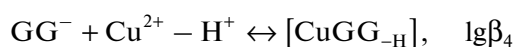
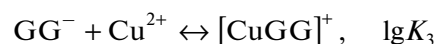
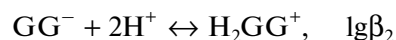
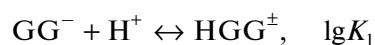
Расчет констант устойчивости комплексов по результатам потенциометрического титрования проводили по программе PHMETR [7]. Погрешность численных значений констант равновесий оценивали на основе статистической обработки результатов серии измерений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Глицилглицинат-ион (GG^-) проявляет комплексообразующие свойства с большинством *d*-металлов за счет наличия трех потенциально возможных центров координации: азота концевой аминогруппы, кислорода карбоксилатной группы и атома кислорода или азота пептидной группы. Установлено, что с ионом двухвалентной меди анион глицилглицина образует комплексы посредством азота аминогруппы и кислорода пептидной группы [1, 2]. Координация по пептидному азоту в комплексах, образованных с недиссоциированным по пептидной группе глицилглицинат-ионом, не подтверждена [1, 2]. В образовании комплексов $Cu(II)$ с депротонированным по пептидной группе глицилглицинат-ионом участвуют атомы азота амино- и пептидной групп лиганда [1, 2].

В растворе при взаимодействии иона меди(II) с анионом глицилглицина может образовываться около 16 комплексных частиц [3, 8]. Однако существование большинства из этих комплексов не подтверждается в виду того, что они не накапливаются в растворе в заметных количествах [4]. Наиболее вероятным считается образование моно- и *бис*-глицилглицинатов меди(II), как нормальных ($[CuGG]^+$, $[CuGG_2]$), так и содержащих депротонированную пептидную группу ($[CuGG_{-H}]$, $[CuGG_{-H}GG]^-$), термодинамические значения констант устойчивости которых для водного раствора приведены в работе [3]. При расчете равновесного состава смеси по программе RRSU [9] не исключали возможность образования глицилглицинового комплекса ($[CuHGG]^{2+}$) и гидроксочастиц ($[CuGG_{-H}OH]^-$, $[CuOH]^+$), константы устойчивости которых в водном растворе приведены в работах [10–12] соответственно. Учитывали также наряду с реакциями образования комплексных частиц протекание процессов кислотно-основного взаимодействия глицилглицина в водном растворе, константы которых взяты из [13] и автопротолиза воды [14]. Результаты расчета для водного раствора не подтвердили образования в системе глицилглицинового комплекса меди(II) и гидроксокомплексов. Таким образом, при расчете констант равновесий по данным по-

тенциометрического титрования в водно-диметилсульфоксидном растворителе по программе PHMETR [7] учитывали протекание следующих реакций:



Константы протолитических равновесий глицилглицина в водно-диметилсульфоксидных растворах взяты из работы [13], константы автопротолиза водно-диметилсульфоксидного растворителя ($\lg K_5$) – из [14]. В ходе эксперимента значение pH раствора в ячейке к концу титрования не превышало 8.3, что не способствовало образованию гидроксочастиц. Проверочные расчеты для водно-диметилсульфоксидных смесей по программе PHMETR [7] с введением в расчетную модель равновесий процессов образования $[CuHGG]^{2+}$, $[CuGG_{-H}OH]^-$ либо $[CuOH]^+$ не подтвердили появления этих частиц в равновесном составе смеси.

Определяемые на основе потенциометрического титрования константы равновесия процессов образования нормального и депротонированного моноглицилглицинатов меди(II) позволили рассчитать константу диссоциации пептидной группы глицилглицината в комплексной частице:

$$\lg K_a = -pK_a = \lg \beta_4 - \lg K_3. \quad (1)$$

Для водного раствора полученные значения констант устойчивости нормального и депротонированного моноглицилглицинатных комплексов меди(II), депротонированного *бис*-глицилглицината меди(II), константа диссоциации пептидной группы лиганда находятся в хорошем соответствии (табл. 1) с литературными данными для аналогичных условий ($T = 298 \text{ K}$, $\mu = 0.1 \text{ M}$). Константа образования в водном растворе нормального *бис*-глицилглицинатного комплекса меди(II) $\lg \beta_6 = 11.00$, полученная нами при $T = 298 \text{ K}$, $\mu = 0.1(\text{NaClO}_4)$, сопоставима со значением $\lg \beta_6 = 11.14$ ($T = 298 \text{ K}$, $\mu = 0.0$) [3] и $\lg \beta_6 = 10.68$ ($T = 293 \text{ K}$, $\mu = 0.2(\text{KCl})$) [22] с учетом различий в условиях эксперимента.

Как показывают данные табл. 2, с ростом концентрации диметилсульфоксида в растворе происходит упрочнение глицилглицинатных ком-

Таблица 1. Константы образования глицилглицинатных комплексов меди(II) и депротонирования пептидной группы глицилглицината меди(II) (pK_a) в водном растворе, $T = 298$ К, $\mu = 0.1$ М

$\lg K_3$ [CuGG] ⁺	$\lg \beta_4$ [CuGG _{-H}]	$\lg \beta_5$ [CuGG _{-H} GG] ⁻	$\lg \beta_6$ [CuGG ₂]	pK_a	Фоновый электролит	Источник
5.56	1.46	4.64	11.00	4.10	NaClO ₄	наши данные
5.68	1.47	4.31	—	4.21	KNO ₃	[10]
5.56	1.50	—	—	4.06	NaClO ₄	[11]
5.40	1.47	5.14	—	3.93	KCl	[15]
5.44	1.25	—	—	4.19	KCl	[16]
5.55	1.56	—	—	3.99	NaClO ₄	[17]
5.71	1.56	—	—	4.15	NaClO ₄	[18]
5.68	1.50	—	—	4.18	KNO ₃	[19]
5.56	1.44	4.61	—	4.12	KNO ₃	[20]
5.43	1.26	—	—	4.17	NaCl	[21]

Таблица 2. Константы образования глицилглицинатных комплексов меди(II) и депротонирования пептидной группы глицилглицината меди(II) (pK_a) в водно-диметилсульфоксидном растворителе, $T = 298$ К, $\mu = 0.1$ (NaClO₄)

Константа равновесия	Комплексная частица	Состав растворителя, мол. доли ДМСО						
		0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
$\lg K_3 \pm 0.05$	[CuGG] ⁺	5.56	6.16	6.59	7.10	7.48	7.67	7.78
$\lg \beta_4 \pm 0.08$	[CuGG _{-H}]	1.46	1.48	1.54	1.78	2.10	2.44	2.81
$\lg \beta_5 \pm 0.08$	[CuGG _{-H} GG] ⁻	4.64	5.51	6.12	6.39	6.64	6.89	7.07
$\lg \beta_6 \pm 0.08$	[CuGG ₂]	11.00	12.23	13.07	13.71	14.13	14.28	14.38
$pK_a \pm 0.08$		4.10	4.68	5.05	5.32	5.38	5.23	4.97

плексов меди(II) и ухудшение диссоциации пептидной группы лиганда.

Для глицилглицина характерны два вида кислотно-основных равновесий в растворе, обусловленных диссоциацией карбоксильной группы глицилглициний-иона и диссоциацией аминогруппы цвиттер-иона глицилглицина. Диссоциация пептидной группы лиганда возможна только в присутствии иона металла в образующемся комплексе [1, 2]. Ранее установлено, что в водно-диметилсульфоксидных растворах диссоциация протонированной аминогруппы глицилглицина описывается экстремальной с минимумом зависимостью $pK = f(X_{\text{ДМСО}})$ [13], аналогичной для процессов диссоциации протонированных аминов [23] (рис. 1). Изменение константы диссоциации карбоксильной группы глицилглициний-иона характеризуется прямолинейной зависимостью от состава растворителя [13], что характерно для процессов диссоциации незаряженных кислот [24] (рис. 1). Диссоциация пептидной группы глицилглицината меди(II) в водно-диметилсуль-

фоксидном растворителе не описывается прямолинейной зависимостью $pK_a = f(X_{\text{ДМСО}})$, но также ухудшается, как и диссоциация незаряженных кислот (рис. 1).

Изменение констант устойчивости глицилглицинатных комплексов меди(II) в водно-диметилсульфоксидных растворах также не характеризуется прямолинейными зависимостями. Константа образования депротонированного моноглицилглицината меди(II) практически не меняется в диапазоне составов растворителя 0.0–0.3 мол. доли ДМСО (табл. 2). Это объясняется тем, что $\lg \beta_4$ представляет собой брутто-константу ($\lg \beta_4 = \lg K_3 + \lg K_a$), определяемую ростом положительного значения $\lg K_3$ и отрицательного значения $\lg K_a$ с увеличением концентрации диметилсульфоксида в растворе. Для прочих глицилглицинатных комплексов меди(II) в диапазоне составов растворителя 0.0–0.3 мол. доли ДМСО наблюдается наибольший прирост устойчивости (табл. 2). Ступенчатые константы обра-

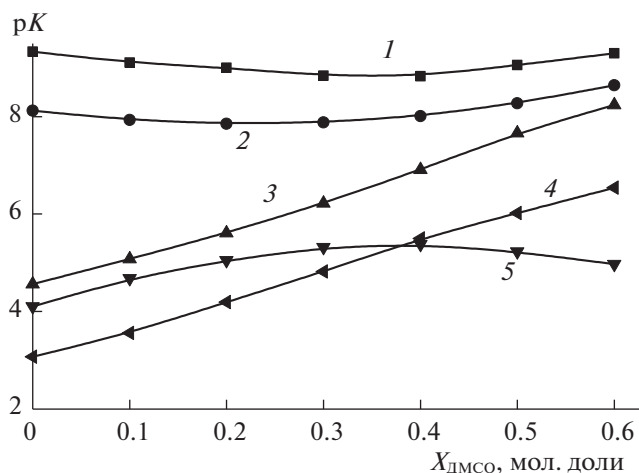


Рис. 1. Влияние состава водно-диметилсульфоксидного растворителя на константы диссоциации: 1 – иона аммония ($\mu = 0.3(\text{NaClO}_4)$) [23], 2 – глицилглицина ($\mu = 0.1(\text{NaClO}_4)$) [13], 3 – уксусной кислоты ($\mu = 0.3(\text{NaClO}_4)$) [24], 4 – глицилглициний-иона ($\mu = 0.1(\text{NaClO}_4)$) [13], 5 – пептидной группы в глицилглициenate меди(II) ($\mu = 0.1(\text{NaClO}_4)$).

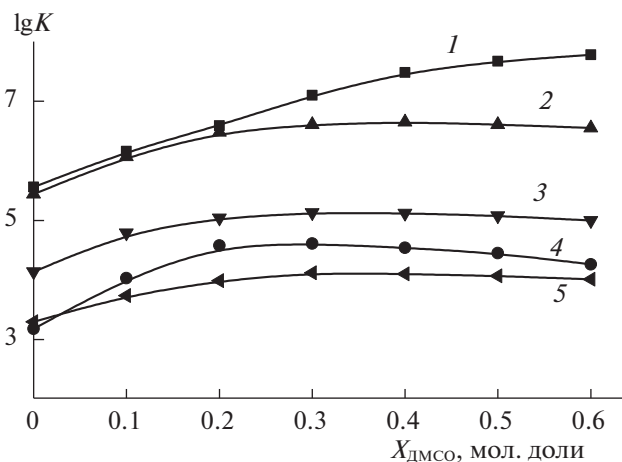


Рис. 2. Влияние состава водно-диметилсульфоксидного растворителя на ступенчатые константы устойчивости комплексов ($T = 298 \text{ K}$, $\mu = 0.1(\text{NaClO}_4)$): 1 – $[\text{CuGG}]^+$, 2 – $[\text{CuGG} \cdot \text{HGG}]^-$, 3 – $[\text{NiGG}]^+$ [25], 4 – $[\text{CuGG}_2]$, 5 – $[\text{NiGG}_2]$ [25].

зования бисглицилглицианатов меди(II), рассчитанные как

$$\lg K_5 = \lg \beta_5 - \lg \beta_4, \quad (2)$$

$$\lg K_6 = \lg \beta_6 - \lg K_3, \quad (3)$$

также характеризуются значительным ростом в области низких концентраций ДМСО (рис. 2). Схожий характер изменения констант устойчивости в водно-диметилсульфоксидных растворителях был установлен для глицилглицинатных комплексов никеля(II) [25] (рис. 2). Для других лигандов карбоксилатного типа (ацетат- и глицинат-ионов) устойчивость их комплексов с Cu^{2+} и Ni^{2+} возрастает монотонно с ростом концентра-

ции диметилсульфоксида в растворе [26–29]. При различном характере зависимостей $\lg K_{\text{уст}}$ от состава растворителя для глицилглицианатов, глицианатов и ацетатов меди(II) и никеля(II) наблюдается значительное и соизмеримое увеличение устойчивости комплексов, существенно превышающее рост устойчивости аммиачных комплексов [30, 31] (табл. 3). Для лигандов карбоксилатного типа их комплексы с ионом Cu^{2+} имеют большую устойчивость и характеризуются большим упрочнением в водно-диметилсульфоксидном растворителе по сравнению с комплексами с ионом Ni^{2+} (табл. 3).

Таблица 3. Константы устойчивости монолигандных комплексов меди(II) и никеля(II) в водном растворе и их изменение ($\Delta \lg K_{\text{уст}}$) в диапазоне составов растворителя 0.0–0.3 мол. доли диметилсульфоксида, $T = 298 \text{ K}$

Лиганд	Комплексная частица	$\mu(\text{NaClO}_4)$	$\lg K_{\text{уст}}$	$\Delta \lg K_{\text{уст}}$	Источник
Глицилглицинат-ион	$[\text{CuGG}]^+$	0.1	5.56	1.54	наши данные
	$[\text{NiGG}]^+$	0.1	4.14	0.99	
Глицинат-ион	$[\text{CuGly}]^+$	0.1	8.35	1.07	[28]
	$[\text{NiGly}]^+$	0.3	5.70	0.94	[29]
Ацетат-ион	$[\text{CuAc}]^+$	0.3	1.77	1.28	[26]
	$[\text{NiAc}]^+$	0.3	1.17	0.93	[27]
Аммиак	$[\text{CuNH}_3]^{2+}$	0.3	4.09	0.14	[30]
	$[\text{NiNH}_3]^{2+}$	0.3	2.74	0.35	[31]

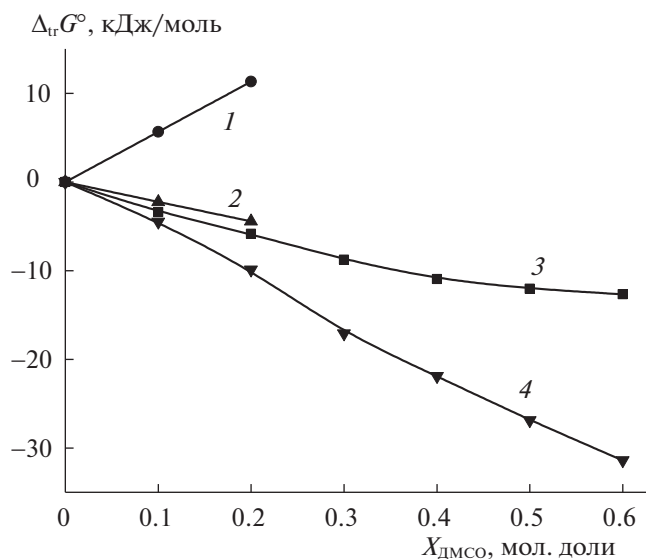


Рис. 3. Влияние состава водно-диметилсульфоксидного растворителя на величины: 1 – $\Delta_{tr}G^\circ (GG^-)$ [33], 2 – $\Delta_{tr}G^\circ ([CuGG]^+)$, 3 – $\Delta_{tr}G_{f3}^\circ$, 4 – $\Delta_{tr}G^\circ (Cu^{2+})$ [32].

Полученные значения констант устойчивости глицилглицината меди(II) и литературные данные об изменении энергии Гиббса пересольватации иона меди(II) [32] и глицилглицинат-иона [33] в водно-диметилсульфоксидных смесях позволяют рассчитать ΔG° пересольватации комплексной частицы $[CuGG]^+$ в растворителе вода–диметилсульфоксид и оценить сольватационные вклады реагентов в изменение энергии Гиббса реакции образования комплекса в данном растворителе:

$$\Delta_{tr}G_{f3}^\circ = \Delta_{tr}G^\circ([CuGG]^+) - \Delta_{tr}G^\circ(Cu^{2+}) - \Delta_{tr}G^\circ(GG^-). \quad (4)$$

При расчетах $\Delta_{tr}G^\circ([CuGG]^+)$ в уравнении (4) $\Delta_{tr}G$ реакции, полученное при $\mu = 0.1$, принимали за стандартное значение этой величины.

Как показывает рис. 3, изменение сольватного состояния иона-комплексобразователя в водно-диметилсульфоксидном растворе не способствует упрочнению образующегося комплекса. Определяющий вклад в изменение устойчивости комплекса $[CuGG]^+$ в растворителе вода–диметилсульфоксид вносит ослабление сольватации глицилглицинат-иона при частичной компенсации разностью ($\Delta_{tr}G^\circ([CuGG]^+) - \Delta_{tr}G^\circ(Cu^{2+})$), что соответствует общей закономерности, установленной для процессов комплексообразования *d*-металлов с N-, O-донорными лигандами в водно-органических растворителях [34]. В работе [34] также показано, что $\Delta_{tr}G^\circ$ реакции комплек-

сообразования составляет долю от $\Delta_{tr}G^\circ$ лиганда (L), определяемую коэффициентом различий α_{dif} :

$$\Delta_{tr}G_r^\circ = (\alpha_{dif} - 1) \times \Delta_{tr}G_L^\circ. \quad (5)$$

Для лигандов карбоксилатного типа величина α_{dif} лежит в диапазоне 0.6 – 0.8 [34]. Рассчитанное для процесса образования $[CuGG]^+$ значение коэффициента различий (при концентрации ДМСО 0.2 мол. доли) составило 0.5, что несколько ниже установленного предела, но сопоставимо с величиной α_{dif} , рассчитанной для реакции образования глицилглицината никеля(II) в растворителе вода–диметилсульфоксид.

Таким образом, полученные данные по изменению устойчивости глицилглицинатных комплексов меди(II) в водно-диметилсульфоксидных растворителях согласуются с аналогичными данными для глицилглицинатных комплексов никеля(II) и имеют некоторые отличия от процессов комплексообразования с другими лигандами карбоксилатного типа. При этом общие закономерности изменения термодинамических параметров реакций комплексообразования в водно-органических растворителях, установленные для аминных и карбоксилатных комплексов *d*-металлов нашли подтверждение для процессов образования глицилглицинатов меди(II) в водно-диметилсульфоксидных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Datta S.P., Rabin B.R. // Trans. Faraday Society. 1956. V. 52. P. 1117.
2. Nakon R., Angelici R.J. // Inorg. Chem. 1973. V. 12. № 6. P. 1269.
3. Кочергина Л.А., Емельянов А.В. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 4. С. 592.
4. Гоголашвили Э.Л., Захаров А.В., Фаррахова Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. № 1. С. 10.
5. Pelletier S. // J. Chim. Phys. 1972. V. 69. P. 751.
6. Chakraborty D., Bhattacharya P. // J. Inorg. Biochem. 1991. V. 41. P. 57.
7. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
8. Эйхгорн Г. Неорганическая химия. Т. 1 / пер. с англ. под ред. М.Е. Вольпина, К.Б. Яцимирского. М.: Мир, 1978. 713 с.
9. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высшая школа, 1993. 112 с.
10. Kaneda A., Martell A. // J. Coord. Chem. 1974. V. 4. P. 137.
11. Brunetti A., Lim M., Nancollas G. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5120.
12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.

13. *Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 10. С. 1881.
14. *Ferroni G., Galea J.* // Ann. Chim. 1975. V. 10. № 1. P. 41.
15. *Bordignon-Luiz M., Szpoganicz B., Rizzoto M., Martell A.E., Basallote M.G.* // Inorg. Chim. Acta. 1997. V. 254. P. 345.
16. *Яцимирский К.Б., Манорик П.А., Давиденко Н.К.* // Коорд. химия. 1988. Т. 14. № 3. С. 311.
17. *Sigel H., Prijs B., Martin R.* // Inorg. Chim. Acta. 1981. V. 56. P. 45.
18. *Sigel H., Grisser R., Prijs B.* // Z. Naturforsch. 1972. V. 27B. P. 353.
19. *Yamauchi O., Hirano Y., Nakao Y., Nakahara A.* // Can. J. Chem. 1969. V. 47. P. 3441.
20. *Martin R.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1967. P. 2217.
21. *Biester J.L., Ruoff P.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 6517.
22. *Kittl W., Rode B.* // Inorg. Chim. Acta. 1981. V. 55. P. 21.
23. *Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 114.
24. *Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Исаева В.А.* // Там же. 1995. Т. 69. № 6. С. 994.
25. *Наумов В.В., Исаева В.А., Ковалева Ю.А., Шарнин В.А.* // Там же. 2013. Т. 87. № 7. С. 1160.
26. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Шербина И.В.* // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 2. С. 149.
27. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Леденков С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 7. С. 1320.
28. *Фадеев Ю.Ю., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1220.
29. *Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 5. С. 396.
30. *Михеев С.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 8. С. 1330.
31. *Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Коорд. химия. 1990. Т. 16. № 9. С. 1264.
32. *Kalidas C., Hefter G., Marcus Y.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 819.
33. *Наумов В.В., Исаева В.А., Кузина Е.Н., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 12. С. 1907.
34. *Шарнин В.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 44.