М.Г. Никитина, М.С. Груздев, Д.Ф. Пырэу Смешанолигандное комплексообразование цинка с орнитином и гистидином в водном растворе //

Журнал неорганической химии.

Таблица S1. Логарифмы констант равновесия процессов, использованных в работе

2

2

Равновесие

LgK

лит

H2O = H+ + OH–

-13.68

[16]

Zn2+ + H2O = ZnOH+ + H+

-8.96

[31]

His- + H+ = HHis

9.20

[12]

His- + 2H+ = H His +

15.47

His- + 3H+ = H3His2+

17.46

Orn- + H+ = HOrn

10.52

[13]

Orn- + 2H+ = H Orn +

19.35

Orn- + 3H+ = H3Orn 2+

21.42

Zn2+ + His– = ZnHis+

6.31

[15]

Zn2+ + 2His– = ZnHis2

11.84

Zn2+ + H++His- = ZnHHis2+

11.37

Zn2+ + H+ + 2His- = ZnHHis2+

17.55

Zn2+ + Orn– = ZnOrn+

6.17

[14]

Zn2+ + H++ Orn- = ZnHOrn2+

14.25

Zn2+ + 2H++ 2Orn- = Zn(HOrn)2

Таблица S2. Тепловые эффекты смешения раствора сульфата цинка (1,006 моль/кг р-ра) c растворами (HHis·HCl + HOrn·HCl + NaOH +

KNO3) при 298,15 К и I = 0,5 (KNO3)

CHis = 0.005217 моль/л; COrn = 0.005410 моль/л; CH = 0.000324 моль/л

CHis = 0.005113 моль/л; COrn = 0.005119 моль/л; CH = 0.01041 моль/л

CHis = 0.005091 моль/л; COrn = 0.005138 моль/л; CH =0.005315 моль/л

CHis = 0.005081 моль/л; COrn = 0.005223 моль/л; CH =0.005465 моль/л

CHis = 0.005586 моль/л; COrn = 0.005445 моль/л; CH =0.001808 моль/л

Навеска раствора

ZnSO4, г

Концентрация Zn после смешения, моль/л

mixH,

кДж/моль ZnSO4

mixH - dilH,

кДж/моль ZnSO4

+

0.26095

0.005243

-35.46

-33.726

0.26310

0.005286

-36.07

-34.336

+

0.25575

0.005138

-23.34

–21.606

0.25470

0.005117

–23.89

–22.156

+

0.25455

0.005114

-34.22

–32.486

0.25100

0.005043

-36.67

–34.936

+

0.24860

0.004962

–33.60

–31.866

0.25345

0.005058

–33.39

–31.656

+

0.25615

0.005147

–43.77

–42.036

0.25260

0.005075

–44.65

–42.916

Zn2+ + H++ 2Orn- = ZnHOrn2+

19.31

2+

27.85

CHis = 0.005078 моль/л; COrn = 0.01016 моль/л; CH =0.01023 моль/л

CHis = 0.005052 моль/л; COrn = 0.01026 моль/л; CH =0.01037 моль/л

CHis = 0.005100 моль/л; COrn = 0.01024 моль/л; CH =0.005424 моль/л

CHis = 0.005072 моль/л; COrn = 0.01016 моль/л; CH =0.01504 моль/л

CHis = 0.01012 моль/л; COrn = 0.005159 моль/л; CH =0.005310 моль/л

CHis = 0.01015 моль/л; COrn = 0.005075 моль/л; CH =0.01019 моль/л

CHis = 0.01013 моль/л; COrn = 0.005143 моль/л; CH =0.000260 моль/л

CHis = 0.01012 моль/л; COrn = 0.005192 моль/л; CH =0.01548 моль/л

+

0.24930

0.005008

–40.85

–39.116

0.25325

0.005087

–39.87

–38.136

+

0.25640

0.005117

–38.461

–36,727

0.25615

0.005112

–38.006

–36,272

+

0.25790

0.005181

–42.49

–40.756

0.24855

0.004993

–42.77

–41.036

+

0.25470

0.005083

-34.69

–32.956

0.25545

0.005097

-34.68

–32.946

+

0.25565

0.005135

–52.74

–51.006

0.25565

0.005135

–52.61

–50.876

+

0.25590

0.005140

–44.42

–42.686

0.25680

0.005159

–46.14

–44.406

+

0.25195

0.005029

–50.96

–49.226

0.24745

0.004939

–51.49

–49.756

+

0.25600

0.005109

–26.05

–24.316

0.25795

0.005148

–26.20

–24.466

CHis = 0.01014 моль/л; COrn = 0.005100 моль/л; CH =0.01022 моль/л

Таблица S3. Значения химических сдвигов на ядрах 1H

с = синглет, д = дублет, т = триплет, м = мультиплет

\*- не охарактеризовано в силу наложения линий

\*\* – уширение линии

Мольное соотношение ZnSO4:HHis·HCl: HOrn·HCl :KOH в растворе (доминирующие частицы)

Orn

His

CHα

СH2β

СН2γ

СН2δ

СН2β

СНα

C2HIm

C4HIm

0:0:1:2 (Orn-)

3.08-3.10 (т)

1.39-1.47 (м)

1.30-1.34 (м)

2.48-2.51 (т)

-

0:1:0:2 (His-)

-

2.73-2.91 (д)

3.51-3.54 (т)

6.72 (с)

6.59 (с)

1:1:1:2 (ZnHHisHOrn2+, ZnHis+)

3.57-3.78 (т)

1.54-1.70(м)\*\*, \*

2.87-2.90 (т)

2.96-3.06(д)

3.76-3.78 (т)

7.74

6.90

1:1:1:3 (ZnHOrnHis+)

3.43-3.45 (т)

1.54-1.69(м)\*\*

2.85-2.88(т)

3.00 -3.04(д)

3.73-3.75 (т)

7.57

6.82

1:1:1:3.5 (ZnHOrnHis+, ZnOrnHis)

3.43\*\*

1.56-1.68(м)\*\*

2.87-2.85(т)

3.00-3.04(д)

3.76\*\*

7.57

6.82

1:2:1:4 (ZnHHis2HOrn+, ZnHis2)

3.56-3.58(т)

1.60-

1.65(м)\*\*

1.54-

1.59(м)\*\*

2.84-2.87(т)

2.92-3.03(д)

3.75-3.77(т)

7.66

6.86

1:2:1:5 (ZnHOrnHis2, ZnHis2)

3.47-3.50(т)

1.54-1.67(м)\*\*

2.81-2.84(т)

2.87-3.01(д)

3.75-3.77(т)

7.53

6.80

1:2:1:6 (ZnHOrnHis2, ZnOrnHis2-,

ZnHis2)

3.27-3.24(т)

1.55-

1.63(м)\*\*

1.48-

1.53(м)\*\*

2.74-2.77(т)

2.81-2.95(д)

3.69-3.71(т)

7.49

6.77

+

0.25315

0.005053

–46.483

–44.749

0.25450

0.005079

–46.350

–44.616

Таблица S4. Значения химических сдвигов на ядрах 13С

Мольное соотношение

ZnSO4:HHis·HCl: HOrn·HCl :KOH в растворе (доминирующие частицы)

Orn

His

COO-

СН2 α

СН2 β

СН2 γ

СН2 δ

СН2β

СНα

C4HIm

C5Im

C2HIm

COO

0:0:1:2 (Orn-)

183.75

56.13

27.96

32.39

40.77

0:1:0:2 (His-)

30.86

55.95

117.91

133.32

136.45

179.25

1:1:1:2 (ZnHHisHOrn2+,

ZnHis+)

178.76(у)

54.26

23.31

28.21\*

39.32

28.21\*

53.87

117.42\*

133.04\*

136.61

176.08\*\*

1:1:1:3 (ZnHOrnHis+)

179.77

53.96

23.61

29.18

39.37

28.67

53.42

117.41\*\*

133.65\*\*

136.86

178.81\*\*

1:1:1:3.5 (ZnHOrnHis+,

ZnOrnHis)

179.89

53.92\*

23.70

29.42

39.39

28.74

53.92\*

117.50\*\*

133.22\*\*

136.77

179.02

1:2:1:4 (ZnHHis2HOrn+,

ZnHis2)

175.25\*\*

54.34

23.22

28.18\*

39.29

28.18\*

54.05

118.41

132.11\*\*

136.66

177.90

1:2:1:5 (ZnHOrnHis2, ZnHis2)

176.80

54.38

23.42

28.70

39.35

28.83

54.36

116.16

134.70

136.62

179.23

\* - не охарактеризовано в силу наложения линий

\*\* – уширение линии

1:2:1:6 (ZnHOrnHis2, ZnOrnHis2-, ZnHis2)

180.37

54.84

24.20

30.53

39.69

29.14

54.56

54.63\*\*

116.59

134.83

136.94

179.49