

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ Pr^{3+} и Sm^{3+} С ГЛИЦИЛГЛИЦИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2019 г. А. И. Лыткин, В. В. Черников, О. Н. Крутова*,
Д. К. Смирнова, А. А. Голубев

Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия
e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступило в Редакцию 19 июля 2018 г.
После доработки 19 июля 2018 г.
Принято к печати 31 июля 2018 г.

Калориметрическим методом определены энтальпии комплексообразования диглицина ($\text{HL}^\pm$) с ионами Pr^{3+} и Sm^{3+} при 303.15 К и значении ионной силы $I = 0.5$ (KNO_3). Рассчитаны термодинамические характеристики образования комплексов диглицина с ионами Pr^{3+} и Sm^{3+} при различных мольных соотношениях металл–лиганд.

Ключевые слова: термодинамика, дипептиды, диглицин, комплексообразование

DOI: 10.1134/S0044460X19020136

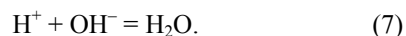
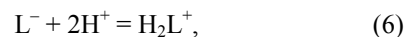
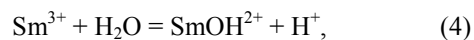
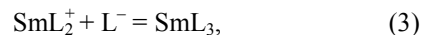
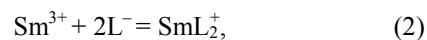
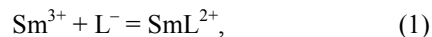
Одна из центральных задач современной физической химии – всестороннее исследование различного рода систем, состоящих из биоорганических молекул, что объясняется неослабевающим интересом к поиску путей создания новых перспективных материалов с заданными свойствами [1]. Подобные системы могут выступать в качестве биодатчиков, оптических фильтров, носителей лекарственных препаратов и др.

В литературе имеются данные по константам образования комплексов ионов Pr^{3+} и Sm^{3+} с диглицином (PrL^{2+} , PrL_2^+ , PrL_3 , SmL^{2+} , SmL_2^+ , SmL_3) [2]. Проведено потенциометрическое титрование систем металл–лиганд при разных соотношениях компонентов (при 303.15 и 313.15 К и ионной силе раствора $I = 0.1$, фоновый электролит NaClO_4) и выявлено образование комплексов металл–лиганд состава 1:1, 1:2 и 1:3.

Для интерпретации результатов калориметрических измерений были использованы значения концентрационных констант устойчивости комплексов дипептида с ионами Pr^{3+} и Sm^{3+} , пересчитанные на фиксированные значения ионной силы по уравнению, предложенному в работе [3]; эти величины были использованы в дальнейших расчетах (см. таблицу).

Данные по определению энтальпий образования комплексов ионов Pr^{3+} и Sm^{3+} с диглицином в водном растворе отсутствуют. Нами проведено прямое калориметрическое определение энтальпий комплексообразования Pr^{3+} и Sm^{3+} с диглицином при 308.15 К и значениях ионной силы раствора 0.5 (на фоне нитрата калия) при различных мольных соотношениях металл–лиганд и рассчитаны термодинамические характеристики изучаемых процессов.

В изучаемой системе возможно протекание реакций (1)–(7).



Аналогичные процессы происходят в системе ион Pr^{3+} –диглицин.

Для того чтобы подобрать необходимые условия проведения калориметрического опыта,

Термодинамические характеристики образования комплексов Pr^{3+} и Sm^{3+} с диглицином ($I = 0.5$, KNO_3 , 303.15 K)

Реакция	$\lg\beta$	$-\Delta_r H$, кДж/моль	$-\Delta_r G$, кДж/моль	$\Delta_r S$, Дж/(моль·K)
$\text{Pr}^{3+} + \text{L}^- = \text{PrL}^{2+}$	3.76 ± 0.05	6.92 ± 0.33	21.82 ± 0.56	49.2 ± 2.3
$\text{Pr}^{3+} + 2\text{L}^- = \text{PrL}_2^+$	2.76 ± 0.05	6.01 ± 0.33	16.02 ± 0.56	33.1 ± 2.3
$\text{PrL}_2^+ + \text{L}^- = \text{PrL}_3$	2.65 ± 0.05	5.21 ± 0.33	15.38 ± 0.56	33.5 ± 2.3
$\text{Sm}^{3+} + \text{L}^- = \text{SmL}^{2+}$	4.09 ± 0.05	8.56 ± 0.33	23.73 ± 0.56	50.0 ± 2.3
$\text{Sm}^{3+} + 2\text{L}^- = \text{SmL}_2^+$	2.87 ± 0.05	7.32 ± 0.33	16.65 ± 0.56	30.8 ± 2.3
$\text{SmL}_2^+ + \text{L}^- = \text{SmL}_3$	2.81 ± 0.05	6.31 ± 0.33	16.31 ± 0.56	32.9 ± 2.3

был проведен предварительный расчет по программе RRSU [4] с учетом всех протекающих реакций (1)–(7). На основании результатов расчета строили зависимости равновесной концентрации частиц в растворе от pH при различных соотношениях металл–лиганд. Невозможно выделить такую область pH, где протекала бы только одна из реакций (1)–(3). Независимое определение теплот комплексообразования в изучаемых системах провести сложно. Поэтому измеряли суммарный тепловой эффект комплексообразования; подбор условий при проведении эксперимента осуществляли таким образом, чтобы в калориметрическом сосуде при смешивании растворов в каждой из серий термодинамических измерений доминировала одна из трех реакций (1)–(3). Во всех сериях опытов частично протекала реакция (4), ее вклад в суммарный тепловой эффект не превышал 10%.

Наиболее вероятные значения констант ступенчатой диссоциации диглицина представлены в работах [5, 6], измерения были выполнены при 298.15 K, $I = 0.1$ (KNO_3), гидролиз ионов Pr^{3+} и Sm^{3+} и энтальпии реакции (4) учитывали по данным работы [7], энтальпии кислотно-основного взаимодействия в растворах диглицина – по данным, представленным авторами [8], термодинамические параметры диссоциации воды были взяты из работы [9]. Константы устойчивости комплексов и константы диссоциации диглицина пересчитывали по уравнению с одним индивидуальным параметром [3] на необходимое значение ионной силы раствора.

Экспериментально измеряли суммарные тепловые эффекты образования комплексных частиц в исследуемых системах. На основании полученного массива данных рассчитывали теплоты реакций комплексообразования, удовлетворяющие минимуму функции (8).

$$F = \sum_{i=1}^n (\Delta_r H_i^{\text{эксп}} - \Delta_r H_i^{\text{расч}}) \omega_i^2 \rightarrow \min. \quad (8)$$

Здесь $\Delta_r H_i^{\text{эксп}}$ – экспериментально измеренные энтальпии; $\Delta_r H_i^{\text{расч}}$ – энтальпии, рассчитанные по уравнению (9).

$$\begin{aligned} \Delta_r H_i^{\text{расч}} = & (\Delta[\text{HL}^+] \Delta_r H_5 + \Delta[\text{SmL}^{2+}] \Delta_r H_2 \\ & + \Delta[\text{SmL}_2^+] \Delta_r H_3 + \Delta[\text{SmL}_3] \Delta_r H_4 \\ & + \Delta[\text{SmOH}^{+2}] \Delta_r H_5 + \Delta[\text{OH}^-] \Delta_r H_w), \end{aligned} \quad (9)$$

где $\Delta[\text{SmL}^{2+}]$, $\Delta[\text{SmL}_2^+]$, $\Delta[\text{SmL}_3]$, $\Delta[\text{SmOH}^{+2}]$ и $\Delta[\text{HL}^+]$ – разность конечных и начальных равновесных концентраций соответствующих частиц; $\Delta_r H_2$, $\Delta_r H_3$, $\Delta_r H_4$ – энтальпии (кДж/моль) образования частиц SmL^{2+} , SmL_2^+ , SmL_3 соответственно; $\Delta_r H_5$ – энтальпия (кДж/моль) протонирования анионной частицы диглицина; n – число опытов; ω_i – весовой множитель, определяемый по соотношению (10).

$$\omega_i = A / \sigma_i^2, \quad (10)$$

где A – произвольное число, позволяющее выбрать удобное для расчета значение ω_i ; σ_i^2 – дисперсия.

По экспериментальным данным были рассчитаны среднеарифметические значения тепловых эффектов по результатам трех-четырёх опытов. Для расчета доверительного интервала среднего значения ΔH критерий Стьюдента $t_\alpha = 3.18$ был взят при доверительной вероятности 0.95.

Термодинамические характеристики комплексообразования Pr^{3+} и Sm^{3+} с диглицином в водном растворе были найдены при совместном использовании результатов термодинамических измерений и данных по константам комплексообразования (см. таблицу).

Ранее были определены термодинамические характеристики комплексообразования Ce^{3+} и La^{3+} с диглицином в водном растворе [10]. Если за

критерий прочности связи металл–лиганд брать константы устойчивости комплексов, то можно заметить, что в ряду $\text{Sm(III)} > \text{Pr(III)} > \text{Ce(III)} > \text{La(III)}$ устойчивость комплексов ослабевает. Возможно, это связано с различным числом электронов на $4f$ -орбиталях у ионов лантанидов, которые эффективно защищены от взаимодействия с электронами лиганда $5s$ - и $5p$ -орбиталями. Гибридизация включает незанятые более высокие по энергии орбитали (например, $5s$, $6s$, $6p$). Возникновение ковалентного взаимодействия, однако, совсем исключить нельзя.

Таким образом, исследование процессов комплексообразования дипептидов с катионами f -элементов дает ценную информацию для решения проблем молекулярной биологии. Эти данные необходимы также для анализа термодинамических характеристик реакций образования координационных соединений в водном растворе

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический диглицин ($\geq 99\%$, Sigma, США) без дополнительной очистки. Исходное значение pH раствора создавали путем добавления к раствору диглицина рассчитанного количества бескарбонатного гидроксида калия ($c_{\text{кон}} = 0.4$ моль/л), приготовленного по обычной методике [11]. Растворы нитратов Pr^{3+} и Sm^{3+} готовили из перекристаллизованных препаратов марки ХЧ. Концентрацию ионов Pr^{3+} и Sm^{3+} в растворе определяли комплексонометрическим методом [12]. Для поддержания заданного значения ионной силы использовали перекристаллизованный нитрат калия марки ХЧ.

Измерения тепловых эффектов проводили в ампульном калориметре с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры и автоматической записью кривой температура–время [13]. Работа калориметрической установки была проверена по общепринятым калориметрическим стандартам – теплоте растворения кристаллического хлорида калия в воде. КСI очищали двукратной перекристаллизацией реактива марки ХЧ из бидистиллята. Перед взятием навесок хлорид калия высушивали в сушильном шкафу при 393.15 К до постоянной массы. Согласование экспериментально полученных теплот растворения КСI(к) в воде [$\Delta_{\text{sol}}H(\infty\text{H}_2\text{O}) = -17.25 \pm 0.06$ кДж/моль] с наиболее надежными

литературными данными [14] свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки. Навески взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью 2×10^{-4} г.

Экспериментально измеряли суммарные энтальпии образования комплексных частиц в системе Pr^{3+} –диглицин или Sm^{3+} –диглицин при 308.15 К и значениях ионной силы 0.5 (KNO_3). В калориметрический стакан помещали 43.13 мл раствора $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ или $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ ($c_0 = 0.04003$ моль/л) с заданным значением ионной силы. В ампуле находился раствор дипептида ($c_0 = 0.05809$ моль/кг раствора). Были измерены теплоты разведения раствора дипептида в растворах фонового электролита. Величину pH контролировали pH-метром 340. Совпадение расчетных и экспериментальных значений pH свидетельствовало о правильности выбора концентрационных условий проведения калориметрического эксперимента.

Расчет энтальпий образования комплексов Pr^{3+} и Sm^{3+} с диглицином выполняли по программе HEAT, алгоритм которой описан в работе [4].

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания (проект № 4.7104.2017/89).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 134 с.
2. Saxena R.S., Bansal S.P. // *Electrochim. Acta*. 1980. Vol. 25. P. 1577. doi 10.1016/0013-4686(80)80007-7
3. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: ВШ, 1982. С. 202.
4. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: ВШ, 1993. С. 81.
5. Martins G., Szpoganicz B., Tomisic V., Sala L. // *Inorg. Chim. Acta*. 2004. N 357. P. 2261. doi 10.1016/j.ica.2004.01.020

6. Mohamer M. // J. Coord. Chem. 2003. N 56. P. 745. doi 10.1080/0095897031000110619
7. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1978. С. 46.
8. Горболетова Г.Г., Гридчин С.Н., Сазонова Е.С. // ЖФХ. 2005. Т. 79. № 8. С. 1390; Gorboletova G.G., Gridchin S.N., Sazonova E.S. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2005. Vol. 79. N 8. P. 1222.
9. Васильев В.П., Шеханова Л.Д. // ЖНХ. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
10. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Смирнова Д.К. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 5. С. 811; Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Smirnova D.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 5. P. 812. doi 10.1134/S1070363218050195
11. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М: АН СССР, 1962. С. 398.
12. Васильев В.П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А. Аналитическая химия. М.: Дрофа, 2004.
13. Lytkin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Skvortsov I.A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. Vol. 130 N 1. P. 457. doi 10.1007/s10973-017-6134
14. Archer D.G. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. Vol. 28. N 1. P. 1. doi 10.1063/1.556034

Thermodynamics of Complexation Reactions of Pr^{3+} and Sm^{3+} Ions with Glycylglycine in Aqueous Solution

A. I. Lytkin, V. V. Chernikov, O. N. Krutova*, D. K. Smirnova, and A. A. Golubev

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, pr. Sheremetevskii 7, Ivanovo, 153000 Russia
e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Received July 19, 2018; revised July 19, 2018; accepted July 31, 2018

Enthalpies of complexation of diglycin ($\text{HL}^{\pm}$) with Pr^{3+} and Sm^{3+} ions at 303.15 K and $I = 0.5$ (KNO_3) were determined by the calorimetric method. The thermodynamic characteristics of the formation of diglycin complexes with Pr^{3+} and Sm^{3+} ions were calculated at various molar ratios of metal ligand.

Keywords: thermodynamics, dipeptides, diglycine, complexation