

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТРИГЛИЦИНА С КОБАЛЬТОМ(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2020 г. Г. Г. Горболетова^{а,*}, С. А. Бычкова^а, К. О. Фролова^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: gorboletova@mail.ru

Поступила в редакцию 10.09.2019 г.

После доработки 10.09.2019 г.

Принята к публикации 12.11.2019 г.

Прямым калориметрическим методом определены тепловые эффекты реакций образования комплексов Co(II) с триглицином в водном растворе при температуре 298.15 К и ионной силе 0.2, 0.5, 1.0 (KNO₃). Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ($\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r S^\circ$) процессов комплексообразования в исследуемой системе.

DOI: 10.31857/S0044453720080099

Аминокислоты и пептиды являются одними из наиболее эффективных частиц для связывания катионов в физиологических условиях [1–3]. Комплексы переходных металлов с аминокислотами и пептидами представляют особый интерес, так как они участвуют в транспортировке ионов металлов в живых организмах, а также могут служить моделями металлопротеинов [4–9]. В последнее время металлокомплексы с аминокислотами и короткими пептидами все чаще используются в фармацевтике как диагностические агенты или химиотерапевтические препараты [10–12]. Кобальт в биологических системах служит прежде всего катализатором окислительно-восстановительных реакций [13–15].

Ранее [16] методом потенциометрического титрования исследовано комплексообразование триглицина с ионами Co²⁺ в широком интервале концентрационных соотношений при 298.15 К и $I = 0.2$ моль/л (KNO₃). Установлено существование частиц CoL⁺, CoH₋₁L, CoL₂ CoH₋₂L₂²⁻, CoL₃⁻, CoH₋₃L₃⁴⁻, определены их константы устойчивости: $\lg \beta^0(\text{CoL}^+) = 2.74 \pm 0.02$, $\lg \beta^0(\text{CoH}_{-1}\text{L}) = -4.50 \pm 0.02$, $\lg \beta^0(\text{CoL}_2) = 4.60 \pm 0.05$, $\lg \beta^0(\text{CoH}_{-2}\text{L}_2^{2-}) = -9.88 \pm 0.03$, $\lg \beta^0(\text{CoL}_3^-) = 7.13 \pm 0.05$, $\lg \beta^0(\text{CoH}_{-3}\text{L}_3^{4-}) = -19.59 \pm 0.22$.

Энтальпии процессов образования комплексов кобальта(II) с триглицином в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – определение тепловых эффектов образования комплексов кобальта(II) с триглицином прямым калориметриче-

ским методом при температуре 298.15 К и различных значениях ионной силы; расчет стандартных термодинамических характеристик процессов комплексообразования в системе Co²⁺–триглицин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

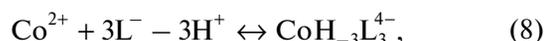
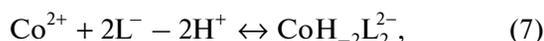
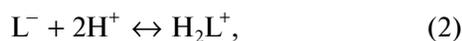
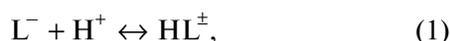
Измерения тепловых эффектов смешения и разведения проводили в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой калориметрического опыта [17]. Глицил-глицил-глицин фирмы “Sigma” чистотой 99.9% дополнительной очистке не подвергали. Растворы пептида готовили по точной навеске из кристаллического препарата, высушенного до постоянной массы при 343 К. Необходимое значение рН растворов триглицина создавали добавлением рассчитанного количества гидроксида калия марки “х. ч.”. Постоянную ионную силу поддерживали с помощью нитрата калия марки х.ч. Для приготовления растворов Co(NO₃)₂ использовали реактив марки “х.ч.”, концентрацию устанавливали комплексонометрически. Опыты проводили при 298.15 К и значениях ионной силы 0.2, 0.5, 1.0. Навески растворов взвешивали на весах марки ВЛР–200 с точностью 1×10^{-5} г. Величины рН контролировали с помощью прибора “Мульти-тест” ИПЛ-311. Для расчета доверительного интервала среднего значения ΔH из трех параллельных опытов критерий Стьюдента был взят при доверительной вероятности 0.95.

При взаимодействии растворов, содержащих ионы кобальта(II) и триглицин, возможно протекание следующих процессов:

Таблица 1. Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (0.8978 моль/кг раствора) с растворами триглицина (0.01000 моль/л)

I_{KNO_3}	$m_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}, \text{Г}$	$-\Delta_{\text{mix}}H_1$	$m_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}, \text{Г}$	$-\Delta_{\text{dil}}H$	$-\Delta_rH_1 = \Delta_{\text{mix}}H_1 - \Delta_{\text{dil}}H$
$c_{\text{Co}}^0 : c_{\text{L}}^0 = 1 : 1, \Delta\text{pH } 7.5\text{--}6.6$					
0.2	0.44990	2.84	0.45050	1.74	1.12
	0.45045	2.89	0.45015	1.70	1.17
	0.45015	2.92	0.45000	1.73	1.20
		(2.88 ± 0.10)		(1.72 ± 0.10)	(1.16 ± 0.14)
0.5	0.45005	4.37	0.45030	2.97	1.40
	0.45010	4.34	0.45005	2.94	1.37
	0.45000	4.42	0.45020	2.99	1.45
		(4.38 ± 0.10)		(2.97 ± 0.10)	(1.41 ± 0.14)
1.0	0.45045	5.66	0.45045	4.06	1.61
	0.45015	5.74	0.45030	4.09	1.69
	0.45025	5.69	0.45025	4.01	1.64
		(5.70 ± 0.10)		(4.05 ± 0.10)	(1.65 ± 0.14)

Примечание. В скобках приведены средние значения.



Были измерены энтальпии смешения помещенных в ампулу растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ с находящимися в реакционном стакане растворами триглицина, содержащими фоновый электролит. После смешения концентрация металла была приблизительно 1.05×10^{-2} моль/л. Оптимальные значения концентрации лиганда, а также pH растворов находили для каждого комплекса путем моделирования системы с помощью универсальных программ [18]. Исследования проводили при соотношениях $\text{Co} : \text{L} = 1 : 1, 1 : 2.7, 1 : 3, 1 : 5$. Были измерены также теплоты разведения растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в растворах фонового электролита. Значения тепловых эффектов смешения и разведения приведены в табл. 1, 2.

В условиях калориметрических опытов при соотношении $c_{\text{Co}}^0 : c_{\text{L}}^0 = 1 : 1$ в интервале pH 7.5–6.6 выход комплекса CoL^+ составлял 12%, вклад тепловых эффектов реакций образования остальных комплексов кобальта(II) с триглицином был пренебрежимо мал. Экспериментальные данные для расчета энтальпий образования частицы CoL^+ приведены в табл. 1.

Изучение комплекса CoH_{-1}L проводили также при соотношении концентраций $c_{\text{Co}}^0 : c_{\text{L}}^0 = 1 : 1$ при $\Delta\text{pH } 9.0\text{--}7.8$, что соответствовало образованию порядка 19% частиц CoH_{-1}L и 21% CoL^+ . Экспериментальные данные в виде разности энтальпий смешения и разведения приведены в табл. 2.

Расчет равновесного состава растворов показал, что независимое определение энтальпий образования комплексов CoL_3^- и $\text{CoH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$ невозможно. Измерения проводили в условиях одновременного протекания процессов (5) и (7) при соотношениях $c_{\text{Co}}^0 : c_{\text{L}}^0 = 1 : 3$ и $1 : 5$ в интервалах pH, соответственно, $\Delta\text{pH } 11.0\text{--}8.4$ и $\Delta\text{pH } 8.5\text{--}7.8$.

Доля образования комплекса CoL_3^- в зависимости от концентрации триглицина и pH раствора колебалась от 8 до 23%, а $\text{CoH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$ – от 27 до 37%. Для проверки надежности экспериментальных данных определение энтальпии образования частицы $\text{CoH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$ при ионной силе 0.2 и соотношении $\text{Co}^{2+} : \text{L}^- = 1 : 5$ проводили также в интервале pH = 11.4–8.9. В этих условиях выход изучаемого

Таблица 2. Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (0.8978 моль/кг раствора) с растворами триглицина

$-\Delta_r H_2 = \Delta_{\text{mix}} H_2 - \Delta_{\text{dil}} H$	$-\Delta_r H_3 = \Delta_{\text{mix}} H_3 - \Delta_{\text{dil}} H$	$-\Delta_r H_4 = \Delta_{\text{mix}} H_4 - \Delta_{\text{dil}} H$	$-\Delta_r H_5 = \Delta_{\text{mix}} H_5 - \Delta_{\text{dil}} H$
$c_{\text{Co}}^0 : c_{\text{L}}^0 = 1 : 1$ $\Delta \text{pH} 9.0-7.8$	$c_{\text{Co}}^0 : c_{\text{L}}^0 = 1 : 3$ $\Delta \text{pH} 11.0-8.4$	$c_{\text{Co}}^0 : c_{\text{L}}^0 = 1 : 5$ $\Delta \text{pH} 8.5-7.8$	$c_{\text{Co}}^0 : c_{\text{L}}^0 = 1 : 2.7$ $\Delta \text{pH} 8.2-7.7$
$I_{\text{KNO}_3} = 0.2$			
8.13	32.21	26.29	16.21
8.19	32.33	26.40	16.26
8.04	32.15	26.21	16.13
(8.12 ± 0.17)	(32.23 ± 0.20)	(26.30 ± 0.21)	(16.20 ± 0.16)
$c_{\text{Co}}^0 : c_{\text{L}}^0 = 1 : 5$ $\Delta \text{pH} 11.4-8.9$			
		43.09	
		43.24	
		42.95	
		(43.09 ± 0.29)	
$I_{\text{KNO}_3} = 0.5$			
8.79	32.91	27.11	17.25
8.96	33.02	26.96	17.33
8.86	32.77	27.23	17.38
(8.87 ± 0.19)	(32.90 ± 0.25)	(27.10 ± 0.27)	(17.32 ± 0.16)
$I_{\text{KNO}_3} = 1.0$			
9.57	33.50	28.05	18.24
9.73	33.63	27.89	18.33
9.64	33.46	28.12	18.36
(9.65 ± 0.18)	(33.53 ± 0.19)	(28.02 ± 0.24)	(18.31 ± 0.15)

комплекса составлял 73%. Экспериментальные данные приведены в табл. 2.

При исследовании частицы CoL_2 в условиях $c_{\text{Co}}^0 : c_{\text{L}}^0 = 1 : 2.7$, $\Delta \text{pH} 8.2-7.7$ наряду с равновесием (4), полнота протекания которого составляла около 10%, учитывали протекание процессов комплексообразования (3), (5), (6), (7). Экспериментальные данные приведены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальный тепловой эффект имеет вид:

$$\Delta_{\text{mix}} H - \Delta_{\text{dil}} H = \alpha_1 \Delta H_{\text{CoL}^+} + \alpha_2 \Delta H_{\text{CoL}_2} + \alpha_3 \Delta H_{\text{CoL}_3^-} + \alpha_4 \Delta H_{\text{CoH}_{-1}\text{L}} + \alpha_5 \Delta H_{\text{CoH}_{-2}\text{L}_2^{2-}} + \sum \alpha_i \Delta_r H_i, \quad (11)$$

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

та разведения раствора нитрата кобальта(II) в растворах фонового электролита; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$ – полнота протекания процессов (3), (4), (5), (6) и (7) соответственно; $\sum \alpha_i \Delta_r H_i$ – вклад одновременно протекающих побочных процессов (1), (2), (8), (9), (10) 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 [19, 20], термодинамические параметры диссоциации воды – из [21]. Вклад тепловых эффектов процессов (8) и (10) стремился к нулю.

Тепловые эффекты образования комплексов $\text{CoL}^+, \text{CoH}_{-1}\text{L}, \text{CoL}_2, \text{CoH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$ и CoL_3^- рассчитывали по универсальной программе HEAT [22] путем минимизации критериальной функции F по искомым параметрам:

Таблица 3. Стандартные термодинамические характеристики процессов комплексообразования Co^{2+} с триглицином при различных значениях ионной силы

Процесс	$\lg \beta^\circ$	$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r G^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r S^\circ$, Дж/(мольК)
$I = 0.2$				
$\text{Co}^{2+} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{CoL}^+$	2.74 ± 0.02	-4.81 ± 0.21	-15.64 ± 0.11	36.3 ± 0.3
$\text{Co}^{2+} + 2\text{L}^- \leftrightarrow \text{CoL}_2$	4.60 ± 0.05	-12.83 ± 0.56	-26.26 ± 0.29	45.0 ± 0.9
$\text{Co}^{2+} + 3\text{L}^- \leftrightarrow \text{CoL}_3^-$	7.13 ± 0.05	-20.23 ± 0.36	-40.70 ± 0.29	68.7 ± 0.8
$\text{Co}^{2+} + \text{L}^- - \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CoH}_{-1}\text{L}$	-4.50 ± 0.02	19.92 ± 0.21	25.69 ± 0.11	-19.3 ± 1.1
$\text{Co}^{2+} + 2\text{L}^- - 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{CoH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$	-9.88 ± 0.03	44.04 ± 0.30	56.40 ± 0.17	-41.4 ± 1.6
$I = 0.5$				
$\text{Co}^{2+} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{CoL}^+$	2.64 ± 0.02	-6.83 ± 0.22	-15.07 ± 0.11	27.6 ± 0.4
$\text{Co}^{2+} + 2\text{L}^- \leftrightarrow \text{CoL}_2$	4.46 ± 0.05	-11.33 ± 0.54	-25.46 ± 0.29	47.4 ± 0.9
$\text{Co}^{2+} + 3\text{L}^- \leftrightarrow \text{CoL}_3^-$	6.99 ± 0.05	-22.24 ± 0.36	-39.90 ± 0.29	59.2 ± 0.8
$\text{Co}^{2+} + \text{L}^- - \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CoH}_{-1}\text{L}$	-4.60 ± 0.02	17.75 ± 0.24	26.26 ± 0.11	-28.5 ± 1.2
$\text{Co}^{2+} + 2\text{L}^- - 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{CoH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$	-9.90 ± 0.03	45.65 ± 0.31	56.51 ± 0.17	-36.4 ± 1.6
$I = 1.0$				
$\text{Co}^{2+} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{CoL}^+$	2.56 ± 0.02	-8.83 ± 0.22	-14.61 ± 0.11	19.4 ± 0.4
$\text{Co}^{2+} + 2\text{L}^- \leftrightarrow \text{CoL}_2$	4.36 ± 0.05	-9.87 ± 0.58	-24.89 ± 0.29	50.4 ± 1.0
$\text{Co}^{2+} + 3\text{L}^- \leftrightarrow \text{CoL}_3^-$	6.89 ± 0.05	-24.61 ± 0.37	-39.33 ± 0.29	49.4 ± 0.8
$\text{Co}^{2+} + \text{L}^- - \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CoH}_{-1}\text{L}$	-4.68 ± 0.02	15.81 ± 0.25	26.71 ± 0.11	-36.6 ± 1.2
$\text{Co}^{2+} + 2\text{L}^- - 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{CoH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$	-9.93 ± 0.03	48.17 ± 0.25	56.69 ± 0.17	-28.5 ± 1.4

$$F = \sum_{i=1}^N \omega_i (\Delta H_i^{\text{эксп}} - \Delta H_i^{\text{выч}})^2, \quad (12)$$

где $\Delta H_i^{\text{выч}}$ – рассчитанный тепловой эффект при заданных значениях общих концентраций $c_{\text{Co}^{2+}}^0$, $c_{\text{L}^-}^0$ и текущих $\lg \beta$ и $\Delta_r H$, N – число опытов, ω_i – весовые множители.

Результаты расчета приведены в табл. 3. Для ионной силы 0.2 $\Delta_r H(\text{CoH}_{-2}\text{L}_2^{2-})$, полученные при различных $\Delta_r H$, удовлетворительно согласуются между собой (в первом случае $\Delta_r H(\text{CoH}_{-2}\text{L}_2^{2-}) = 43.70 \pm 0.21$ кДж/моль, во втором – $\Delta_r H(\text{CoH}_{-2}\text{L}_2^{2-}) = 44.38 \pm 0.29$ кДж/моль). В табл. 3 приведено среднее значение энтальпии образования изучаемого комплекса.

Значение тепловых эффектов процессов образования комплексов CoL^+ , CoH_{-1}L , CoL_2 , $\text{CoH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$, CoL_3^- при нулевой ионной силе находили по уравнению с одним индивидуальным параметром:

$$\Delta H - \Delta Z^2 \Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (13)$$

где ΔH , ΔH° – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и $I = 0$, соответствен-

но; $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически; ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов; b – эмпирический коэффициент.

Рассчитанные значения стандартных термодинамических характеристик комплексообразования в системе Co^{2+} –триглицин сведены в табл. 3 и 4.

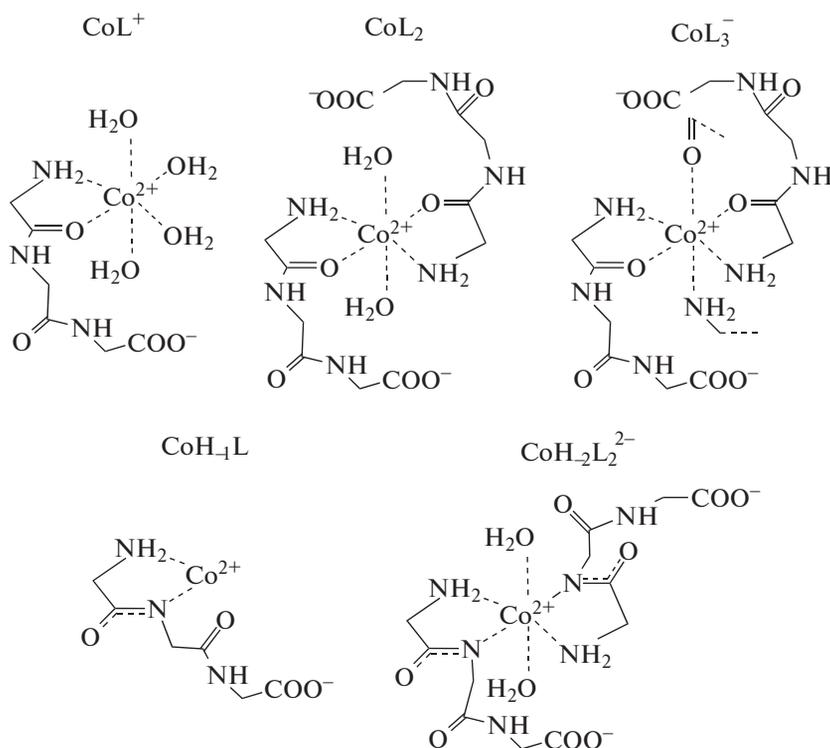
Также в табл. 4 приведены литературные данные по термодинамическим характеристикам образования глицинатных комплексов кобальта(II) [23]. Сравнение величин изменения энтальпии в процессах комплексообразования иона Co^{2+} с глицином и триглицином позволяет предположить бидентатную координацию обоих лигандов в моно-, бис- и трискомплексах. В глицинатных комплексах координация осуществляется через атом азота аминогруппы и атом кислорода карбоксильной группы с образованием пятичленного хелатного кольца, в триглицинатных комплексах – через атом азота аминогруппы и атом кислорода пептидной группы. При этом в моно- и бискомплексах лиганды координируются в экваториальном положении, в трискомплексе – в аксиальном положении (рис. 1). Так как кислород пептидной группы является более сла-

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики процессов комплексообразования Co^{2+} и Ni^{2+} с глицином и триглицином при $I = 0$

Процесс	$\lg \beta^\circ$	$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r G^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r S^\circ$, Дж/(мольК)
$\text{Co}^{2+} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{CoL}^+$	3.28 ± 0.02	-3.18 ± 0.34	-18.72 ± 0.11	52.1 ± 0.8
$\text{Co}^{2+} + 2\text{L}^- \leftrightarrow \text{CoL}_2$	5.41 ± 0.05	-12.11 ± 0.56	-30.88 ± 0.29	63.0 ± 0.9
$\text{Co}^{2+} + 3\text{L}^- \leftrightarrow \text{CoL}_3^-$	7.94 ± 0.05	-18.01 ± 0.21	-45.32 ± 0.29	91.6 ± 0.8
$\text{Co}^{2+} + \text{L}^- - \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CoH}_{-1}\text{L}$	-3.96 ± 0.02	21.52 ± 0.45	22.60 ± 0.11	-3.6 ± 1.9
$\text{Co}^{2+} + 2\text{L}^- - 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{CoH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$	-9.88 ± 0.03	43.04 ± 0.30	56.40 ± 0.17	-44.8 ± 2.0
$\text{Co}^{2+} + \text{Gly}^- \leftrightarrow \text{CoGly}^+$ [23]	5.19 ± 0.05	-9.06 ± 0.30	-29.62 ± 0.28	69.0 ± 0.3
$\text{Co}^{2+} + 2\text{Gly}^- \leftrightarrow \text{CoGly}_2$	9.23 ± 0.04	-27.10 ± 0.30	-52.68 ± 0.23	85.8 ± 0.3
$\text{Co}^{2+} + 3\text{Gly}^- \leftrightarrow \text{CoGly}_3^-$	12.03 ± 0.09	-44.51 ± 0.30	-68.67 ± 0.51	81.0 ± 0.7
$\text{Ni}^{2+} + \text{L}^- \leftrightarrow \text{NiL}^+$ [24]	4.18 ± 0.01	-11.36 ± 0.30	-23.86 ± 0.06	41.9 ± 0.5
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{L}^- \leftrightarrow \text{NiL}_2$	7.18 ± 0.02	-33.53 ± 0.50	-40.98 ± 0.11	25.0 ± 0.9
$\text{Ni}^{2+} + 3\text{L}^- \leftrightarrow \text{NiL}_3^-$	10.10 ± 0.02	-56.90 ± 0.40	-57.65 ± 0.11	2.5 ± 0.9
$\text{Ni}^{2+} + \text{L}^- - \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NiH}_{-1}\text{L}$	-3.14 ± 0.02	34.03 ± 0.30	17.92 ± 0.11	54.0 ± 0.9
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{L}^- - 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{NiH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$	-9.29 ± 0.05	88.47 ± 0.30	53.03 ± 0.28	118.9 ± 0.9
$\text{Ni}^{2+} + 3\text{L}^- - 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{NiH}_{-3}\text{L}_3^{4-}$	-17.13 ± 0.20	132.42 ± 0.30	97.78 ± 1.14	116.2 ± 2.7

бым донором электронной плотности по сравнению с кислородом карбоксильной группы, энтальпии образования частиц CoL^+ , CoL_2 , CoL_3^- по абсолютной величине меньше, чем $\Delta_r H^\circ$ комплексов CoGly^+ , CoGly_2 и CoGly_3^- .

Существенное отличие термодинамики процессов комплексообразования аминокислот и коротких пептидов обусловлено участием в координации последних атомов азота пептидной группы. В щелочной среде происходит депрото-


Рис. 1. Структуры комплексов кобальта(II) с триглицином.

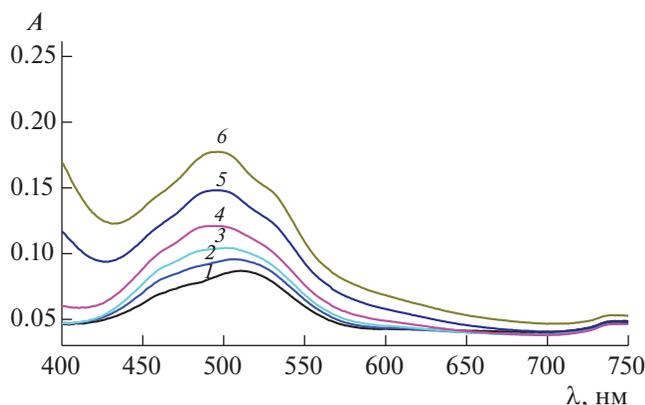


Рис. 2. Спектры поглощения иона Co^{2+} ($C^\circ(\text{Co}^{2+}) = 1 \times 10^{-2}$ моль/л) в присутствии глицина ($C^\circ(\text{L}) = 5 \times 10^{-2}$ моль/л) при различных значениях pH: 1 – 4.67, 2 – 6.33, 3 – 7.00, 4 – 7.78, 5 – 8.60, 6 – 9.12.

нирование и координация азота пептидной группы триглицина и образование частиц CoH_{-1}L и $\text{CoH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$, предполагаемые структуры которых приведены на рис. 1.

Для подтверждения состава комплексов, образующихся в системе кобальт(II)–триглицин, использовали спектрофотометрический метод. На рис. 2 и 3 приведены спектры поглощения растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии глицина и триглицина при соотношении металл : лиганд = 1 : 5 и различных значениях pH. В спектрах поглощения растворов кобальта(II) в присутствии глицина (рис. 2) наблюдаются полосы небольшой интенсивности, максимум которых с увеличением pH незначительно смещается в сторону более длинных волн, что связано с процессами ступенчатого комплексообразования.

Согласно диаграмме равновесий в исследуемой системе Co^{2+} –триглицин (рис. 4) при pH 5.5 в растворе присутствует комплексная частица CoL^+ . В спектре поглощения (рис. 3) при данном значении pH наблюдается полоса небольшой интенсивности с максимальным поглощением при длине волны 510 нм (кривая 1). При увеличении pH раствора происходит рост оптической плотности и смещение максимума в коротковолновую часть спектра. На рис. 4 видно, что в интервале pH 5.5–9.0 в растворе образуются комплексные частицы состава CoH_{-1}L , CoL_2 , CoL_3^- и $\text{CoH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$. При дальнейшем увеличении pH положение максимума полос поглощения практически не изменяется, что связано с доминированием в этой области депротонированных комплексов состава $\text{CoH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$ и $\text{CoH}_{-3}\text{L}_3^{2-}$.

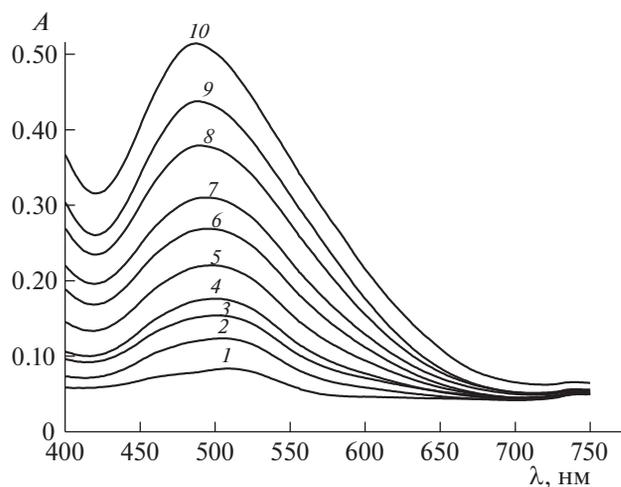


Рис. 3. Спектры поглощения иона Co^{2+} ($C^\circ(\text{Co}^{2+}) = 8 \times 10^{-3}$ моль/л) в присутствии триглицина ($C^\circ(\text{L}) = 4.0 \times 10^{-2}$ моль/л) при различных значениях pH: 1 – 5.46, 2 – 7.12, 3 – 7.46, 4 – 7.75, 5 – 8.01, 6 – 8.24, 7 – 8.62, 8 – 9.23, 9 – 9.56, 10 – 9.86.

Суммарные процессы диссоциации и комплексообразования частиц CoH_{-1}L и $\text{CoH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$ характеризуются положительными величинами изменения энтальпии. Следовательно, эндоеффект процесса диссоциации NH-группы триглицина превышает экзоеффект образования связей иона кобальта(II) с азотом аминогруппы и азотом пептидной группы. Однако, эндотермичность процессов образования комплексов CoH_{-1}L и $\text{CoH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$ оказалась существенно меньше, чем можно было бы ожидать из-за более низкой

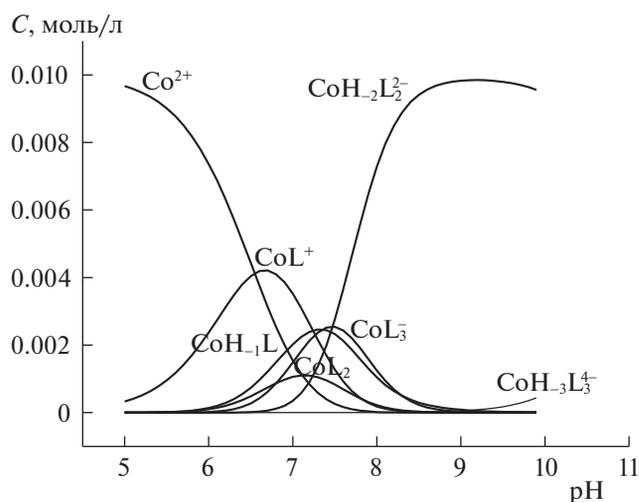


Рис. 4. Диаграмма распределения частиц в системе $\text{Co}(\text{II})$ –триглицин ($C^\circ(\text{Co}^{2+}) = 0.01$ моль/л; $C^\circ(\text{L}) = 0.05$ моль/л).

устойчивости моно-, бис- и трискомплексов кобальта(II) с триглицидом по сравнению с аналогичными комплексами никеля(II), изученными ранее [24].

Стандартные термодинамические величины образования частиц NiL^+ , NiL_2 , NiL_3^- , NiH_{-1}L , $\text{NiH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$ и $\text{NiH}_{-3}\text{L}_3^{4-}$ представлены в табл. 4. Из табл. 4 видно, что отрицательные величины $\Delta_r H^\circ$ для частиц NiL^+ , NiL_2 , NiL_3^- в несколько раз превышают аналогичные величины для моно-, бис- и трискомплексов кобальта(II). Для тепловых эффектов образования депротонированных частиц с участием обоих катионов картина меняется на противоположную. Анализ величин $\Delta_r S^\circ$ исследуемых реакций показывает, что большое влияние на процессы образования изучаемых комплексов оказывает их взаимодействие с молекулами растворителя. Отрицательные величины изменения энтропии в случае образования депротонированных комплексов кобальта(II) свидетельствуют об их стабилизации с помощью молекул воды. Тогда как величины изменения энтропии в реакциях образования депротонированных частиц NiH_{-1}L , $\text{NiH}_{-2}\text{L}_2^{2-}$ и $\text{NiH}_{-3}\text{L}_3^{4-}$ положительны и гораздо больше величин $\Delta_r S^\circ$ реакций образования моно-, бис- и трискомплексов никеля(II). Таким образом, в случае комплексообразования с участием иона кобальта(II) координация депротонированной NH-группы вызывает более существенное упорядочение системы, чем координация карбонильного кислорода пептидной группы. В случае никеля(II) – наоборот.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках Государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanna D., Ágoston C.G., Giovanni Micera, Sóvágó I. // *Polyhedron*. 2001. V. 20. P. 3079.
2. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. // *Журн. физ. химии*. 2018. Т. 92. № 1. С. 81.
3. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. // *Там же*. 2017. Т. 91. № 7. С. 1167.
4. Bukharov M.S., Shtyrlin V.G., Mukhtarov A.S., Mamin G.V. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 9411.
5. Deschamps P., Kulkarni P., Gautam-Basak M., Sarkar B. // *Coordination Chemistry Reviews*. 2005. V. 249. P. 895.
6. Srisuknimit V., Qiao Y., Schaefer K., Kahne D., Walker S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 9791.
7. Bukharov M.S., Shtyrlin V.G., Mamin G.V., Stapf S. et al. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 9777.
8. Li H., Jiang J., Luo Y. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 15030.
9. Marsh B.M., Zhou J., Garand E. // *RSC Advances*. 2015. V. 5. P. 1790.
10. Aljazzar S.O. // *Int. J. Pharm. Sci. Review and Research*. 2016. V. 37. P. 105.
11. Gielen M., Tiekink ERT. *Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents. The Use of Metals in Medicine*. Wiley: Chichester, 2005. Hambley TW, Metal-Based Therapeutics, Science, 584 p.
12. Zhang C.X., Lippard S.J. // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2003. V. 7. № 4. P. 481.
13. Pacheco P.H., Smichowski P., Polla G., Martinez L.D. // *Talanta*. 2009. V. 79(2). P. 249.
14. Zhang X.-C., Huang Y., Fan Yue, Cheng X. // *Chin. J. Inorg. Chem.* V. 29. № 11. P. 2387.
15. Esakku S., Selvam A., Joseph K., Palanivelu K. // *Chem. Speciation Bioavailability*. 2005. V. 17. P. 95.
16. Бычкова С.А., Горболетова Г.Г., Фролова К.О. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 21.
17. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Скворцов И.А., Корчагина А.С. // *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91. № 1. С. 5.
18. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. *Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах*. М.: Высшая школа, 1993. С. 112.
19. Горболетова Г.Г., Бычкова С.А., Метлин А.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 2. С. 57.
20. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Горболетова Г.Г., Скворцов И.А., Корчагина А.С. // *Журн. неорганической химии*. 2017. Т. 62. № 2. С. 249.
21. Васильев В.П., Лобанов Г.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1969. Т. 12. № 6. С. 740.
22. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // *Журн. неорганической химии*. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169.
23. Горболетова Г.Г., Метлин А.А. // *Журн. физ. химии*. 2016. Т. 90. № 2. С. 206.
24. Горболетова Г.Г., Метлин А.А., Бычкова С.А. // *Там же*. 2018. Т. 92. № 5. С. 684.