

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 544.032.732:544.3.032.1:[54-386:546.302]

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА РАСТВОРА EtOH : H₂O
НА УСТОЙЧИВОСТЬ ГЛИЦИЛГЛИЦИНАТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II)

© 2020 г. В. А. Исаева^а, А. С. Молчанов^{б, *}, М. В. Шишкин^б, К. А. Кипятков^а, В. А. Шарнин^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр-т, 7, Иваново, 153000 Россия

^бКостромской государственный университет, ул. Дзержинского, 17, Кострома, 156005 Россия

*e-mail: mas_07@inbox.ru

Поступила в редакцию 28.10.2019 г.

После доработки 13.11.2019 г.

Принята к публикации 27.11.2019 г.

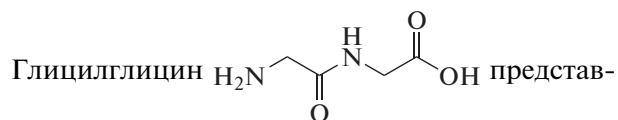
Константы устойчивости глицилглицинатных комплексов кобальта(II) в растворителе вода–этанол переменного состава определены потенциометрическим методом при температуре 298 К и ионной силе растворов 0.1 (NaClO₄). Установлено, что с ростом содержания этанола в растворе устойчивость комплексов кобальта(II) с глицилглицинат-ионом возрастает. Полученные значения констант устойчивости глицилглицината кобальта(II) сопоставлены с литературными данными по устойчивости комплексов никеля(II) и меди(II) с анионом глицилглицина. Дана оценка вкладов пересольватации реагентов в изменение энергии Гиббса реакции образования глицилглицината кобальта(II) в растворителе вода–этанол. Показано, что увеличение устойчивости комплексов с глицилглицинат-ионом обусловлено в основном ослаблением сольватации лиганда при переходе от воды к водно-этанольным растворителям.

Ключевые слова: глицилглицинат-ион, кобальт(II), комплексообразование, константа устойчивости, растворитель вода–этанол

DOI: 10.31857/S0044457X20040078

ВВЕДЕНИЕ

Изучение влияния состава растворителя на процессы комплексообразования является важным направлением исследований физической химии растворов. Это обусловлено значимостью координационных равновесий в водных и неводных растворителях, а также представляет теоретический интерес для установления взаимосвязи процессов сольватации и комплексообразования. К настоящему времени накоплен достаточно большой объем термодинамических данных о реакциях комплексообразования ионов *d*-металлов с лигандами аминного и карбоксилатного типа в водно-органических растворителях и дана количественная характеристика сольватационных вкладов реагентов в термодинамику реакций комплексообразования [1]. Поведение полифункциональных соединений в неводных растворителях имеет ряд особенностей, которые к настоящему времени недостаточно изучены.



Координационные соединения аниона глицилглицина с ионами микроэлементов играют значительную роль в биологических процессах, протекающих в организмах [3]. Изучение устойчивости комплексов *d*-металлов с биолигандами в смешанных растворителях необходимо для подбора оптимальных условий синтеза координационных соединений [4, 5]. Ранее изучена устойчивость глицилглицинатных комплексов меди(II) и никеля(II) в различных водно-органических растворителях [6–9]. В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено влияние раство-

рителя вода–этанол переменного состава на устойчивость комплексов глицилглицинат-иона с ионом кобальта(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Константы равновесия реакций комплексообразования кобальта(II) с глицилглицинат-ионом определены методом потенциометрического титрования с использованием стеклянного электрода, который широко применяется для исследования равновесных процессов в водно-этанольных смесях [10], и хлорсеребряного электрода, внутренний раствор которого приготовлен на основе водно-этанольного растворителя соответствующего состава с целью уменьшения диффузионного потенциала на концах электролитического мостика. Дозировку титранта осуществляли весовым способом с помощью микрошприца с последующим пересчетом на объем. Общий объем титранта составлял ~3.5 мл, объем одной порции – ~0.2 мл. Титрантом являлся раствор глицилглицината натрия (8×10^{-1} моль/л). В ячейке находился водно-этанольный раствор (50 мл), содержащий $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ (2×10^{-2} моль/л) и HClO_4 (1×10^{-2} моль/л). Титрование проводили до значения pH не более 7.5. Измерения выполняли при температуре 298 К и ионной силе $\mu = 0.1$ М на фоне перхлората натрия.

В работе использовали гексагидрат перхлората кобальта фирмы “Sigma-Aldrich”. Содержание основного вещества – $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – уточняли методом прямого комплексонометрического титрования этилендиаминтетраацетатом натрия (ЭДТА) с индикатором мурексидом в присутствии аммиачного буфера при pH ~ 6. Перхлорат натрия (ч.) очищали перекристаллизацией из водного раствора. Раствор глицилглицината натрия готовили по точным навескам эквимолярных количеств глицилглицина (Sigma-Aldrich, содержание основного вещества $\geq 99\%$) и бескарбонатного насыщенного раствора NaOH. Гидроксид натрия имел квалификацию “х. ч.”. Этанол (EtOH) марки “ректификат” перегоняли, остаточное содержание воды учитывали при приготовлении растворов. Для предотвращения окисления $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ воду (бидистиллят), используемую для приготовления растворов, дополнительно деаэрировали с целью удаления растворенного кислорода. Титрование проводили в среде инертного газа.

Расчет констант устойчивости комплексов по результатам потенциометрического титрования проводили по программе PHMETR [11]. При вычислении констант устойчивости комплексов в программе использовали алгоритм итеративного поиска при заданных начальных приближениях констант минимума целевой функции:

$$F = \sum_{i=1}^n (\text{pH}_{\text{расч}} - \text{pH}_{\text{эксп}})^2 \omega_i, \quad (1)$$

где n – число экспериментальных точек, ω_i – весовой множитель, $\text{pH}_{\text{эксп}}$, $\text{pH}_{\text{расч}}$ – pH раствора, измеренное экспериментально и рассчитанное при текущих значениях $\lg K_{\text{уст}}$.

Погрешность численных значений констант оценивали на основе статистической обработки результатов 3–4 параллельных опытов в каждой точке составов растворителя.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В водном растворе ион двухвалентного кобальта образует с анионом глицилглицина (GG^-) моно- и бис-координированные комплексы [2]:



При обработке данных потенциометрического титрования в расчетной схеме программы PHMETR [11] были учтены реакции образования моно- и бис-глицилглицинатов кобальта(II), а также процессы кислотно-основных взаимодействий глицилглицина в водно-этанольных растворах и автопротолиза водно-этанольного растворителя переменного состава, константы равновесия которых приведены соответственно в работах [7] и [12]. Образование комплекса кобальта(II) с глицилглицинат-ионом состава 1 : 3 расчетами не подтверждалось ни в водном, ни в водно-этанольном растворе. Проверочные расчеты свидетельствовали об отсутствии процесса гидролиза кобальта(II), поскольку введение в расчетную схему реакции образования гидроксокомплекса кобальта(II), константа равновесия которой для водного раствора была взята из [13], не изменяло значение критериальной функции программы PHMETR [11] и не влияло на значения рассчитываемых констант $\lg K_1$ и $\lg K_2$. Полученные нами значения констант устойчивости моно- и бис-глицилглицинатных комплексов кобальта(II) для водного раствора находятся в хорошем соответствии с литературными данными (табл. 1). Найденное значение константы устойчивости монолигандного комплекса кобальта(II) $\lg K_1 = 3.72$ при содержании этанола в растворе 0.1 мол. д. сопоставимо с литературным значением $\lg K_1 = 3.6$ [18], полученным при $X_{\text{EtOH}} = 0.09$ мол. д., $T = 298$ К, $\mu = 0.1$ (KNO_3).

Значения констант устойчивости глицилглицинатов кобальта(II), определенные в водно-этанольных растворах с различной концентрацией этанола (табл. 2), показывают, что повышение содержания этанола в растворе способствует увеличению устойчивости образующихся комплексов.

Таблица 1. Константы устойчивости глицилглицинатных комплексов кобальта(II) в водном растворе, $T = 298$ К

$\lg K_1$	$\lg K_2$	Ионная сила, μ	Фоновый электролит	Источник
3.48	2.66	0.1	NaClO ₄	Экспериментальные данные
3.49	2.39	0.1	KNO ₃	[14]
3.07	—	0.1	KNO ₃	[15]
2.94	2.48	0.1	NaCl	[16]
3.18	2.74	0.12	NaCl	[17]

Аналогичное влияние водно-этанольного растворителя наблюдалось при образовании комплексов кобальта(II) с анионами янтарной [19] и малеиновой кислот [20] (рис. 1).

Сравнение экспериментальных данных с константами устойчивости глицилглицинатных комплексов никеля(II) [7] и меди(II) [6] (рис. 2) показало, что для всех составов водно-этанольного растворителя соотношение констант устойчивости комплексов с ионами двухвалентных металлов соответствует ряду Ирвинга–Уильямса ($\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$).

Прирост констант устойчивости моноглицилглицинатных комплексов никеля(II) [7] и меди(II) [6] в водно-этанольных смесях составляет более двух логарифмических единиц (при $X_{\text{EtOH}} = 0.6$), что превышает изменение устойчивости глицилглицината кобальта(II) в данном растворителе (рис. 2). Однако изменение сольватного состояния иона-комплексобразователя в смешанном растворителе не вносит определяющий вклад в изменение устойчивости образующихся комплексов, поскольку при соизмеримом приросте $\lg K_1$ глицилглицината никеля(II) и меди(II) в водно-этанольном растворе изменение энергии Гиббса пересольватации ионов этих металлов различно. Перенос иона никеля(II) из воды в водно-этанольный растворитель [21] характеризуется отрицательным (при $X_{\text{EtOH}} > 0.15$ мол. д.) значением энергии Гиббса пересольватации, в то время как изменение энергии Гиббса пересольватации иона меди(II) положительно во всей области составов водно-этанольного растворителя [22].

Для оценки вклада пересольватации лиганда в смешанном растворителе в изменение энергии Гиббса реакции комплексообразования рассчитали значения ΔG° переноса из воды в водно-этанольные смеси глицилглицинат-иона (GG^-) по уравнению:

$$\Delta_r G_r^\circ = \Delta_r G^\circ(\text{GG}^-) + \Delta_r G^\circ(\text{H}^+) - \Delta_r G^\circ(\text{HGG}^\pm) \quad (4)$$

Для этого использовали литературные данные об изменении энергии Гиббса реакции диссоциации глицилглицина ($\Delta_r G_r^\circ$) [7] и $\Delta_r G^\circ$ протона [23] в водно-этанольном растворителе переменного состава. Значения изменения энергии Гиббса переноса глицилглицина (HGG^\pm) из воды в растворитель вода–этанол переменного состава были рассчитаны по уравнению:

$$\Delta_r G^\circ(\text{HGG}^\pm) = -2.303RT \lg(C_{\text{mix}}/C_w), \quad (5)$$

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

Численные значения растворимости глицилглицина (мг/мл) при 298 К приведены в работе [24] в диапазоне составов водно-этанольного растворителя 0–60 об. %. Данные [24] 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 [25].

Из-за отсутствия данных об изменении сольватного состояния иона кобальта(II) в растворителе вода–этанол по полученным значениям $\Delta_r G^\circ$ глицилглицинат-иона и $\Delta_r G$ реакции образования $[\text{CoGG}]^+$ рассчитали величину различий в изменении энергии Гиббса пересольватации комплексной частицы и Co^{2+} в водно-этанольном растворителе:

Таблица 2. Константы устойчивости глицилглицинатных комплексов кобальта(II) в водно-этанольных растворах переменного состава, $T = 298$ К, $\mu = 0.1$ (NaClO₄)

Параметр	Мольная доля этанола						
	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
$\lg K_1 \pm 0.04$	3.48	3.72	3.87	4.12	4.26	4.47	4.64
$\lg K_2 \pm 0.07$	2.66	2.88	2.94	3.11	3.24	3.36	3.59

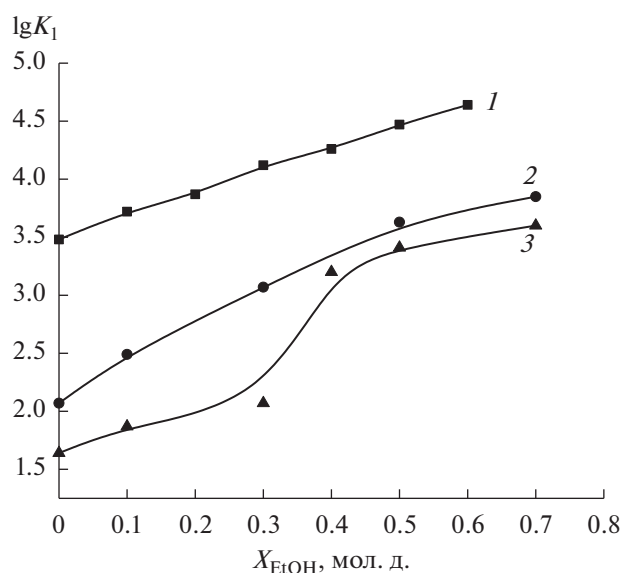


Рис. 1. Влияние состава водно-этанольного растворителя на константы устойчивости монолигандных комплексов кобальта(II) с анионами: 1 – глицилглицина, 2 – малеиновой кислоты [16], 3 – янтарной кислоты [15].

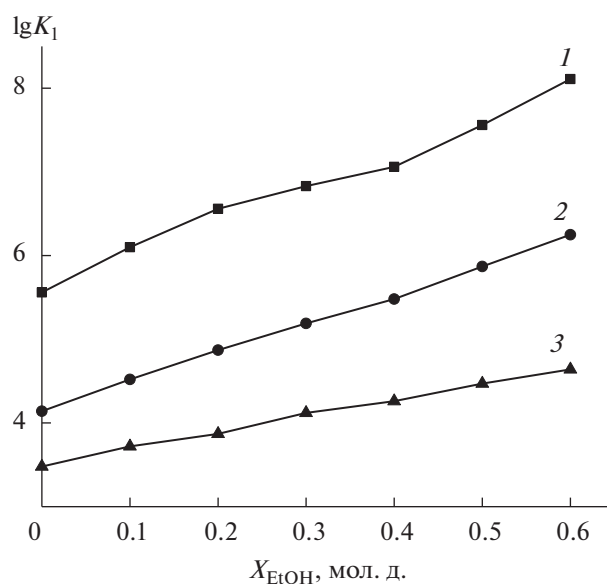


Рис. 2. Влияние состава водно-этанольного растворителя на константы устойчивости глицилглицинатных комплексов: 1 – меди(II) [2], 2 – никеля(II) [3], 3 – кобальта(II).

$$\Delta_r G_{r1}^\circ = \Delta_r G^\circ([\text{CoGG}]^+) - \Delta_r G^\circ(\text{Co}^{2+}) - \Delta_r G^\circ(\text{GG}^-). \quad (6)$$

В расчетах по уравнениям (4) и (6) значения $\Delta_r G$ реакций диссоциации глицилглицина и образования глицилглицината кобальта(II), полученные при $\mu = 0.1$ М, принимали за стандартные величины.

Как показывает рис. 3, уменьшение энергии Гиббса реакции образования $[\text{CoGG}]^+$ в основном определяется ослаблением сольватации глицилглицинат-иона в водно-этанольных смесях при частичной компенсации этого вклада различием в изменении сольватного состояния комплексного и центрального ионов. Подобное соотношение сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакции в водно-органических растворах установлено для большинства процессов комплексообразования d -металлов с N-, O-донорными лигандами [1].

В работе [1] показано, что термодинамические характеристики реакции комплексообразования находятся в пределах изменения соответствующих характеристик лиганда (L):

$$\Delta G_r^\circ = (\alpha_{dif} - 1)\Delta G_L^\circ. \quad (7)$$

Коэффициенты различий (α_{dif}) для комплексов ионов d -металлов с N-, O-донорными лигандами в большинстве случаев равны 0.6–0.8. Рассчитанный для процесса образования $[\text{CoGG}]^+$

коэффициент различий при концентрации этанола 0.3 мол. д. составил 0.63.

Таким образом, при изучении процесса образования глицилглицината кобальта(II) общие закономерности изменения термодинамических параметров реакций комплексообразования и пе-

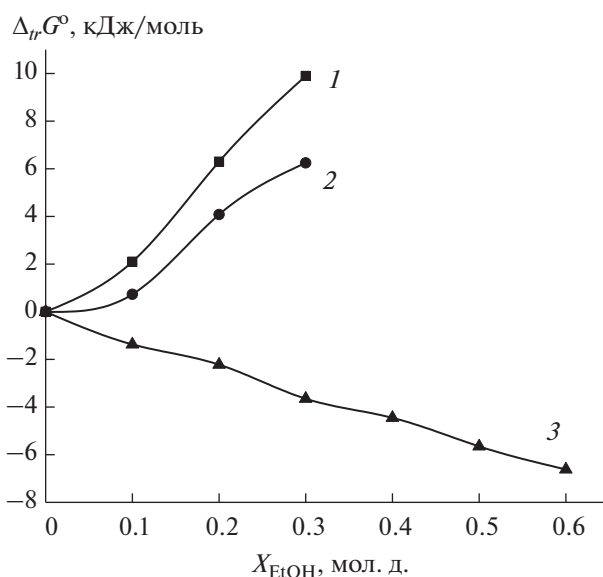


Рис. 3. Влияние состава водно-этанольного растворителя на изменение энергии Гиббса реакции образования глицилглицината кобальта(II) и пересольватации реагентов: 1 – $\Delta_r G^\circ([\text{CoGG}]^+ - \text{Co}^{2+})$, 2 – $\Delta_r G^\circ(\text{GG}^-)$, 3 – $\Delta_r G_{r1}^\circ$.

ресольватации лигандов в водно-органических растворителях, установленные для аминных и карбоксилатных комплексов *d*-металлов [1], нашли подтверждение.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шарнин В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 44.
2. Rabin B.R. // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. P. 1130.
3. Комов В.П., Шведова В.Н. Биохимия: учеб. для вузов. М.: Дрофа, 2004. 638 с.
4. Malinina E.A., Kochneva I.K., Avdeeva V.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. P. 1210. [Малинина Е.А., Кочнева И.К., Авдеева В.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1031.] <https://doi.org/10.1134/S0044457X19100088>
5. Sharutin V.V., Sharutin O.K., Senchurin V.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 8. P. 1025. [Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 8. С. 862.] <https://doi.org/10.1134/S0044457X19080130>
6. Isaeva V.A., Molchanov A.S., Kipyatkov K.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2019. V. 93. № 8. P. 1460. [Исаева В.А., Молчанов А.С., Кипятков К.А. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 8. С. 1164.] <https://doi.org/10.1134/S0036024419080107>
7. Naumov V.V., Isaeva V.A., Sharnin V.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 7. P. 1139. [Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А. // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 7. С. 1208.]
8. Naumov V.V., Isaeva V.A., Kovaleva Yu. A., Sharnin V.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2013. V. 87. № 7. P. 1135. [Наумов В.В. Исаева В.А., Ковалева Ю.А., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 7. С. 1160.] <https://doi.org/10.7868/S0044453713070236>
9. Isaeva V.A., Naumov V.V., Sharnin V.A. // Russ. J. Coord. Chem. 2009. V. 35. № 11. P. 868. [Исаева В.А., Наумов В.В., Шарнин В.А. // Коорд. химия. 2009. Т. 35. № 11. С. 878.] <https://doi.org/10.1134/S107032840911013X>
10. Батлер Дж. // Электрохимия металлов в неводных растворах / Под ред. Колотыркина Я.М. М.: Мир, 1977. 440 с.
11. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
12. Woollej E.H., Hurkot D.G., Herber L.G. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 22. P. 3908.
13. Bolzan J.A., Arvia A.J. // Electrochim. Acta. 1962. V. 7. P. 589.
14. Palade D.M., Gannova Yu.N. // Russ. J. Coord. Chem. 2003. V. 29. № 2. P. 106. [Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 2. С. 113.]
15. Harris W.R., Martell A.E. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 6746.
16. Biester J., Ruoff P. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 6517.
17. Петров Н.В., Набоков В.С., Жаданов Б.В. и др. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 9. С. 2208.
18. Boraie A., Ahmed I. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 2002. V. 32. P. 981.
19. Tukumova N.V., Tran Thi Dieu Thuan, Usacheva T.R. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2017. V. 91. № 4. P. 662. [Тукумова Н.В., Тхуан Чан Тхи Зьеу, Усачева Т.Р. и др. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 639.] <https://doi.org/10.7868/S0044453717040318>
20. Тукумова Н.В., Усачева Т.Р., Чан Тхуан, Шарнин В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 9. С. 16.
21. Невский А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Коорд. химия. 1983. Т. 9. № 3. С. 391.
22. Lewandowski A. // Electrochim. Acta. 1984. V. 29. P. 547.
23. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 3. P. 819.
24. Lu J., Wang X.-J., Yang X., Ching C.-B. // J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51. P. 1593.
25. Yilmaz H. // Turk. J. Phys. 2002. V. 26. P. 243.