

КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ L-АСПАРАГИНАТ И L-ЛЕЙЦИНАТ ИОНОВ С НЕКОТОРЫМИ ЛАНТАНОИДАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 298,15 К

А.И. Лыткин, Н.В. Чернявская, Д.К. Смирнова

Александр Иванович Лыткин, Наталья Вячеславовна Чернявская *, Дарья Константиновна Смирнова
Кафедра аналитической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет,
просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: natchernyavskaya@mail.ru

Лантаноиды имеют большое сродство к лигандам, содержащим донорные атомы кислорода. Среди них в первую очередь можно указать аминокислоты и комплексоны. Исключительная роль аминокислот в практике требует всестороннего изучения термодинамических характеристик растворов этих соединений. Исследование процессов комплексообразования аминокислот с катионами f-элементов дает ценную информацию для решения проблем супрамолекулярной химии, молекулярном распознавании и хиральной чувствительности биологических субстратов. Как правило, f-элементы не входят в состав биополимеров, но являются спектральными метками-зондами важных для бионеорганической химии металлов. Количественная оценка устойчивости комплексов необходима, прежде всего, для поиска внутренней связи между собственно константами и затем для нахождения корреляций между устойчивостью комплексов и свойствами комплексообразователя, лиганда и системы в целом. Такие корреляционные зависимости позволяют априори рассчитать или, по крайней мере, оценить константы устойчивости новых комплексов, а также глубже понять влияние природы химической связи и свойств системы в целом на образование и устойчивость комплексных соединений. Потенциометрическим методом определены константы устойчивости комплексов неодима, лантана с L-аспарагинат ионом и церия, самария с L-лейцинат ионом при 298,15 К и значении ионной силы 0,5 (KNO₃). Найденные значения констант устойчивости позволяют выполнять строгие термодинамические расчеты равновесий этих аминокислот в солевых растворах. Полученные данные, в частности, могут быть использованы для надежной интерпретации результатов калориметрических исследований процессов комплексообразования лантаноидов с участием исследованных аминокислот.

Ключевые слова: константа устойчивости, аминокислота, комплекс, растворы, потенциометрическое титрование

STABILITY CONSTANTS OF L-ASPARAGINE AND L-LEUCINE COMPLEXES WITH SOME LANTHANIDE IN AQUEOUS SOLUTIONS AT 298.15 K

A.I. Lytkin, N.V. Chernyavskaya, D.K. Smirnova

Alexandr I. Lytkin, Natalya V. Chernyavskaya*, Darya K. Smirnova
Department of Analytical Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: natchernyavskaya@mail.ru *

Lanthanides have a high affinity toward ligands containing donor oxygen atoms, especially amino acids and complexons. The study of the processes of complexation of amino acids with f-element cations provides valuable information for solving problems of supramolecular chemistry,

molecular recognition and chiral sensitivity of biological substrates. As a rule, f-elements are not components of biopolymers, but they are spectral label probes, which are important in the bioinorganic chemistry of metals. Quantitative estimation of the stability of complexes is necessary, first of all, to search for an internal connection between the constants themselves and then to find correlations between the stability of complexes and the properties of the complexing agent, the ligand, and the system as a whole. Such correlation dependencies make it possible to calculate a priori, or at least estimate the stability constants of new complexes, and also to better understand the influence of the nature of the chemical bond and the properties of the system as a whole on the formation and stability of complex compounds. In the present work, the complexation of neodymium, lanthanum with L-asparaginat ion and samarium, cerium with L-leucinat ion at 298.15 K and ionic strength values of 0.5 mol/l was studied by potentiometric titration and the stability constants of the complexes formed were determined. The values of the stability constants found allow us to perform rigorous thermodynamic calculations of the equilibria of these amino acids in salt solutions. The data obtained, in particular, can be used to reliably interpret the results of calorimetric studies of the complexation of lanthanides with the participation of the studied amino acids.

Key words: stability constant, amino acid, complex, solutions, potentiometric titration

Для цитирования:

Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Смирнова Д.К. Константы устойчивости комплексов L-аспарагинат и L-лейцинат ионов с некоторыми лантаноидами в водных растворах при 298,15 К. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 1. С. 37–41

For citation:

Lytkin A.I., Chernyavskaya N.V., Smirnova D.K. Stability constants of L-asparagine and L-leucine complexes with some lanthanide in aqueous solutions at 298.15 K. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 1. P. 37–41

Процессы комплексообразования лантана, церия, неодима, самария с L-аспарагином (HAsn) и L-лейцином (HLeu) исследовались рядом авторов [1-8]. Результаты этих работ приведены в табл. 1. Из анализа литературных данных видно, что значения констант для частицы LnL^{2+} (Ln^{3+} - Nd^{3+} , La^{3+} ,

Sm^{3+} , Ce^{3+} ; L^- - Asn^- , Leu^-) значительно различаются между собой, а для частицы LnL_2^+ имеются лишь единичные значения. При этом не ясно, учитывали ли авторы при обработке экспериментальных данных протекание процессов кислотно-основного взаимодействия лигандов, а также гидролиза Ln^{3+} .

Таблица 1

Литературные данные по логарифмам констант устойчивости комплексов Nd^{3+} , Sm^{3+} , Ce^{3+} и La^{3+} с L-аспарагинат и L-лейцинат ионами в водных растворах

Table 1. Literature data on logarithms of stability constants of complexes of the Nd^{3+} , Sm^{3+} , Ce^{3+} and La^{3+} with L-asparaginat and L-leucinat ions in aqueous solutions

№	Автор, год, ссылка	Условия определения (температура, ионная сила, фоновый электролит)	Логарифмы констант устойчивости	
			$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$
1	Тевари, Сривастава, 1973 [1]	298,15 К; I = 0,1, NaClO_4 Nd^{3+} с аспарагином La^{3+} с аспарагином Ce^{3+} с аспарагином		7,87 6,48 7,09
2	Макхиджан, Сангал, 1977, [2]	303,15 К; I = 0,2, NaClO_4 Nd^{3+} с аспарагином La^{3+} с аспарагином Ce^{3+} с аспарагином	4,26 3,53 3,78	
3	Йао Кемин, Лиу Мин, Ванг Гуангрэн и др., 1984, [3]	298,15 К; I = 1,0, KCl Nd^{3+} с аспарагином La^{3+} с аспарагином Sm^{3+} с аспарагином Ce^{3+} с аспарагином	3,77 3,47 3,94 3,53	6,38 6,82 5,88

4	Кхан, 1986 [4]	303,15 К; I = 0,1, NaClO ₄ Ce ³⁺ с аспарагином	3,52	
5	Ахмед, Эл-Роуди, Борай, 1996, [5]	298,15 К; I = 0,1, KNO ₃ Ce ³⁺ с аспарагином	5,14	
6	Лимае, Саксена, 1990 [6]	298,15 К; I = 0,2, KNO ₃ Nd ³⁺ с лейцином La ³⁺ с лейцином Sm ³⁺ с лейцином Ce ³⁺ с лейцином	5,97 5,27 5,78 5,35	
7	Филип, Пирзада, Йоши, 1987 [7]	298,15 К; I = 0,2, NaClO ₄ Nd ³⁺ с лейцином La ³⁺ с лейцином Sm ³⁺ с лейцином Ce ³⁺ с лейцином	4,93 4,59 5,39 5,03	8,68 8,63 9,38 8,94
8	Лимае, Саксена, 1986 [8]	298,15 К; I = 0,2, NaClO ₄ Nd ³⁺ с лейцином La ³⁺ с лейцином Sm ³⁺ с лейцином Ce ³⁺ с лейцином	6,03 5,61 6,18 5,84	

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе методом потенциометрического титрования исследованы реакции комплексообразования неодима, лантана с L-аспарагином и самария, церия с L-лейцином при 298,15 К и значениях ионной силы 0,5 моль/л. В работе использовали препараты аминокислот марки «хроматографически чистый» фирмы «Reanal» (Венгрия). Дополнительной очистке препараты не подвергались. В качестве «фонового» электролита использован нитрат калия. Растворы KOH и KNO₃ готовили из реактивов квалификации «х.ч». Концентрацию рабочих растворов устанавливали обычными титриметрическими методами [9]. Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного и насыщенного хлорсеребряного электродов.

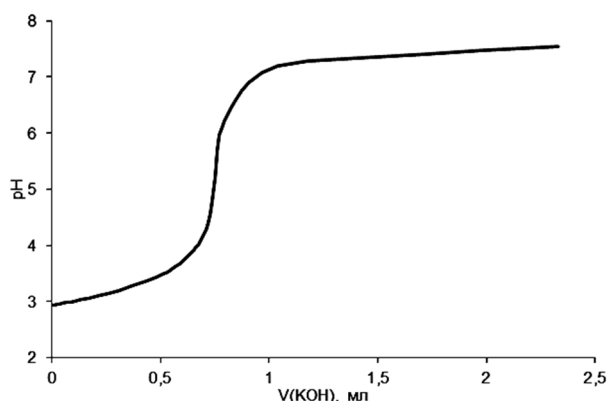


Рис. Кривая потенциометрического титрования в системе Sm³⁺-L-лейцин при I = 0,5 (KNO₃) и соотношении Sm³⁺: Leu⁻ = 1:4
Fig. Titration curve of Sm³⁺-L-leucine system at I = 0.5 (KNO₃) and ratio of Sm³⁺: Leu⁻ = 1:4

Методика выполнения потенциометрических измерений подробно рассмотрена ранее [10]. Пример кривой титрования приведен на рисунке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

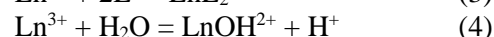
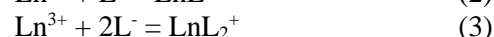
Определение состава и констант устойчивости образующихся комплексов проводили путем об-счета кривых титрования по программе «PHMETR» предназначенной для обработки данных потенциометрических измерений в системах с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц [11].

В основу работы программы положен принцип поиска минимума критериальной функции F путем варьирования в каждой итерации подлежащих определению значений lgK с использованием модифицированного алгоритма Хука-Дживса [12]. Критериальная функция имеет вид:

$$F = \sum (\lg[H^+]_{i, \text{эксп}} - \lg[H^+]_{i, \text{расч}})^2 \rightarrow \min \quad (1)$$

Здесь $\lg[H^+]_{i, \text{эксп}}$, $\lg[H^+]_{i, \text{расч}}$ – логарифмы равновесных концентраций H⁺, измеренные экспериментально и рассчитанные при текущих значениях lgK_j. Расчет равновесных концентраций осуществлялся по методу Бринкли [13].

В изучаемой системе возможно протекание следующих реакций:



Наиболее вероятные значения констант диссоциации аспарагина учитывали по [14, 15], лейцина по [16, 17], которые были выполнены при T = 298,15 К,

Таблица 2
Логарифмы констант устойчивости лантаноидов с L-аспарагинат и L-лейцинат ионами при 298,15 К и ионной силе 0,5 (KNO₃)
Table 2. Logarithms of stability constants of lanthanide with L-asparaginat and L-leucinat ions at 298.15 K and ionic strength of 0.5 (KNO₃)

Комплекс	Ln ³⁺ :L ⁻	Igβ
NdAsn ²⁺	1:4	4,28±0,07
	1:8	4,37±0,09
Средневзвешенное значение	4,32±0,08	
NdAsn ₂ ⁺	1:4	7,48±0,03
	1:8	7,56±0,06
Средневзвешенное значение	7,52±0,04	
LaAsn ²⁺	1:4	3,95±0,03
	1:8	4,12±0,06
Средневзвешенное значение	3,97±0,04	
LaAsn ₂ ⁺	1:4	6,56±0,05
	1:8	6,76±0,06
Средневзвешенное значение	6,66±0,04	
SmLeu ²⁺	1:4	4,06±0,05
	1:8	3,84±0,07
Средневзвешенное значение	3,95±0,06	
SmLeu ₂ ⁺	1:4	7,48±0,04
	1:8	7,56±0,06
Средневзвешенное значение	7,52±0,05	
CeLeu ²⁺	1:4	4,06±0,07
	1:8	3,77±0,09
Средневзвешенное значение	3,92±0,08	
CeLeu ₂ ⁺	1:4	6,65±0,03
	1:8	6,72±0,06
Средневзвешенное значение	6,68±0,04	

ЛИТЕРАТУРА

1. **Tewari R., Srivastava M.** Formation and stabilities of some rare earth metal ion chelates of L-asparagine and L-glutamine. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973. V. 35. N 8. P. 3044-3045. DOI: 10.1016/0022-1902(73)80542-1.
2. **Makhijani S., Sangal S.** Rare earth complexes of some amino acids: a potentiometric study. *J. Indian Chem. Soc.* 1977. V. 54. N 7. P. 670-673.
3. **Yao Kemin, Liu Min, Wang Guangrin, Zhang Ye.** Coordination of rare earths with L- aspartic acid and D,L – asparagine. *Chem. J. of Chin. Univ.* 1984. N 5. P. 603-605.
4. **Khan F.** Rare earth complexes of some amino acids: a polarographic study. *J. Indian Chem Soc.* 1986. V. 63. N 4. P. 340-344.
5. **Ahmed I., El-Roudi O., Boraie A.** Equilibrium studies of the ternary complex systems Mn⁺⁺ + dipicolinic acid + N-(2-acetamido)iminodiacetic acid or amino acids. *J. Chem. Eng. Data.* 1996. V. 41. N 3. P. 386-390. DOI: 10.1021/je 9502408.
6. **Limaye S., Saxena M.** Formation constants of some ternary lanthanide complexes with o-phenanthroline and aliphatic amino acids. *J. Indian Chem. Soc.* 1990. V. 67. N 1. P. 162-165.
7. **Phlip M., Peerzada M., Joshi J.** Formation constants of lanthanide complexes with some amino acids. *J. Indian Chem. Soc.* 1987. V. 64. N 7. P. 436-440.
8. **Limaye S., Saxena M.** Relative complexing tendencies of O—O, O—N, and O—S donor (secondary) ligands in some lanthanide-EDTA mixed-ligand complexes. *Can. J. Chem.* 1986. V. 64. N 5. P. 865-870. DOI: 10.1139/v 86-143.

I = 0,1 (KNO₃). Значения констант гидролиза лантаноидов приведены в [18].

Наиболее вероятные значения логарифмов констант реакций комплексообразования были вычислены в результате определения средневзвешенных величин IgK трех - шести опытов и представлены в табл. 2. Как видно из таблицы, значения логарифмов констант устойчивости, полученные из различных соотношений, удовлетворительно согласуются между собой, что говорит о надежности полученных данных и правильно выбранной схеме расчета. Устойчивость биолигандного комплекса в два раза выше, чем монолигандного, что говорит о сохранении хелатного способа координации лиганда.

Найденные значения констант устойчивости позволяют выполнять строгие термодинамические расчеты равновесий этих аминокислот в солевых растворах. Полученные данные, в частности, могут быть использованы для надежной интерпретации результатов калориметрических исследований процессов комплексообразования лантаноидов с участием исследованных аминокислот.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (проект №2293).

Работа выполнена в рамках НИИ ТуК ИГХТУ.

REFERENCES

1. **Tewari R., Srivastava M.** Formation and stabilities of some rare earth metal ion chelates of L-asparagine and L-glutamine. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973. V. 35. N 8. P. 3044-3045. DOI: 10.1016/0022-1902(73)80542-1.
2. **Makhijani S., Sangal S.** Rare earth complexes of some amino acids: a potentiometric study. *J. Indian Chem. Soc.* 1977. V. 54. N 7. P. 670-673.
3. **Yao Kemin, Liu Min, Wang Guangrin, Zhang Ye.** Coordination of rare earths with L- aspartic acid and D,L – asparagine. *Chem. J. of Chin. Univ.* 1984. N 5. P. 603-605.
4. **Khan F.** Rare earth complexes of some amino acids: a polarographic study. *J. Indian Chem Soc.* 1986. V. 63. N 4. P. 340-344.
5. **Ahmed I., El-Roudi O., Boraie A.** Equilibrium studies of the ternary complex systems Mn⁺⁺ + dipicolinic acid + N-(2-acetamido)iminodiacetic acid or amino acids. *J. Chem. Eng. Data.* 1996. V. 41. N 3. P. 386-390. DOI: 10.1021/je 9502408.
6. **Limaye S., Saxena M.** Formation constants of some ternary lanthanide complexes with o-phenanthroline and aliphatic amino acids. *J. Indian Chem. Soc.* 1990. V. 67. N 1. P. 162-165.
7. **Phlip M., Peerzada M., Joshi J.** Formation constants of lanthanide complexes with some amino acids. *J. Indian Chem. Soc.* 1987. V. 64. N 7. P. 436-440.
8. **Limaye S., Saxena M.** Relative complexing tendencies of O—O, O—N, and O—S donor (secondary) ligands in some lanthanide-EDTA mixed-ligand complexes. *Can. J. Chem.* 1986. V. 64. N 5. P. 865-870. DOI: 10.1139/v 86-143.

9. **Коростелев П.П.** Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР. 1962. 398 с.
10. **Бычкова С.А., Чернявская Н.В., Корнилова М.С.** Комплексообразование L-аспарагиновой кислоты с Hg(II) в водном растворе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 10. С. 39-40.
11. **Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.** Обработка результатов потенциметрического исследования комплексообразования в растворах на ЭЦВМ. *Ж. неорг. химии.* 1986. Т. 31. № 1. С. 10-16.
12. **Химмельблау Д.** Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир. 1975. 417 с.
13. **Бугаевский А.А., Дунай Б.А.** Расчет равновесного состава и буферных свойств растворов на электронных цифровых вычислительных машинах. *Ж. аналит. химии.* 1971. Т. 26. № 2. С. 205-209.
14. **Gharib F., Monajjemi N, Katabi S, Zoroufi F.** Complexation of asparagine and glutamine by dioxovanadium. *Zh. Neorg. Khim.* 2001. V. 46. N 3. P. 424-427.
15. **Arena G., Conato C., Contino A., Pulidori F.** Cu(II) – L – glutamine and L – asparagine binary complexes. A thermodynamic and spectroscopic study. *Ann. Chim. (Rome).* 1998. V. 88. N 1. P. 1-12.
16. **Zhang X.D., Liu Y., Sun J.Y.** Study on the stability of Zn(II) -12-pentyl-1,4,7,10 - tetraazacyclotridecane-11,13-dione- α -amino acids ternary complexes. *Acta Chimica Sinica.* 2000. V. 58. N 7. P. 662-665.
17. **Vilarino T., Fiol S., Sastre de Vicente M.** Effect of ionic strength on the protonation of various aminoacids analysed by the mean spherical approximation. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1997. V. 93. N 3. P. 413-417. DOI: 10.1039/A605917A.
18. **Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.** Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат. 1979. 192 с.
9. **Korostelev P.P.** Preparation of Solutions for Chemical Analyses. M.: Izd-vo AN SSSR. 1962. 398 p. (in Russian).
10. **Bychkova S.A., Chernyavskaya N.V., Kornilova M.S.** Complex formation of L-aspartic acid with Hg(II) in aqueous solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 10. P. 39-40 (in Russian).
11. **Borodin V.A., Kozlovskiy E.V., Vasil'ev V.P.** Processing of the results of potentiometric investigation of complexation in solutions on the computer. *Zhurn. Neorg. Khim.* 1986. V. 31. N 1. P. 10-16 (in Russian).
12. **Khimmel'blau D.** Applied non-linear programming. M.: Mir. 1975. 417 p. (in Russian).
13. **Bugaevskiy A.A., Dunaiy B.A.** Calculation of the equilibrium composition and buffer properties of solutions on electronic digital computers. *Zhurn. Analit. Khim.* 1971. V. 26. N 2. P. 205-209 (in Russian).
14. **Gharib F., Monajjemi N, Katabi S, Zoroufi F.** Complexation of asparagine and glutamine by dioxovanadium. *Zh. Neorg. Khim.* 2001. V. 46. N 3. P. 424-427.
15. **Arena G., Conato C., Contino A., Pulidori F.** Cu(II) – L – glutamine and L – asparagine binary complexes. A thermodynamic and spectroscopic study. *Ann. Chim. (Rome).* 1998. V. 88. N 1. P. 1-12.
16. **Zhang X.D., Liu Y., Sun J.Y.** Study on the stability of Zn(II) -12-pentyl-1,4,7,10 - tetraazacyclotridecane-11,13-dione- α -amino acids ternary complexes. *Acta Chimica Sinica.* 2000. V. 58. N 7. P. 662-665.
17. **Vilarino T., Fiol S., Sastre de Vicente M.** Effect of ionic strength on the protonation of various aminoacids analysed by the mean spherical approximation. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1997. V. 93. N 3. P. 413-417. DOI: 10.1039/A605917A.
18. **Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M.** Hydrolysis of metal ions in dilute solutions. M.: Atomizdat. 1979. 192 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 16.05.2017
Принята к опубликованию 14.06.2017

Received 16.05.2017
Accepted 14.06.2017