

Г.Г. Горболетова, С.А. Бычкова, А.А. Метлин

Галина Геннадьевна Горболетова, Светлана Александровна Бычкова (✉), Андрей Александрович Метлин  
 Кафедра аналитической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет,  
 153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7  
 E-mail: gorboletova@mail.ru, bychkova\_sv@mail.ru (✉), metlin.andrey@yandex.ru

### ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ $Ni^{2+}$ С ТРИГЛИЦИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

*Потенциометрическим и спектрофотометрическим методами были определены состав и устойчивость комплексов триглицина с ионами  $Ni(II)$  в широком интервале концентрационных соотношений при  $T = 298,15$  К и  $I = 0,2$  ( $KNO_3$ ). Установлено существование частиц  $NiL^+$ ,  $NiH_1L$ ,  $NiL_2$ ,  $NiH_2L_2^{2-}$ ,  $NiL_3^-$ ,  $NiH_3L_3^{4-}$ .*

**Ключевые слова:** триглицин, комплексообразование, константа устойчивости

G.G. Gorboletova, S.A. Bychkova, A.A. Metlin

Galina G. Gorboletova, Svetlana A. Bychkova (✉), Andreiy A. Metlin  
 Department of Analytical Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology,  
 153000 Ivanovo, Sheremetievskiy Ave., 7, Russia  
 E-mail: gorboletova@mail.ru, bychkova\_sv@mail.ru (✉), metlin.andrey@yandex.ru

### THERMODYNAMICS OF COMPLEXATION OF $Ni^{2+}$ IONS WITH TRIGLYCINE IN AQUEOUS SOLUTION

*The composition and stability of complexes of triglycine with ions  $Ni(II)$  was determined in a wide range of concentration ratios at  $T = 298.15$  K and  $I = 0.2$  ( $KNO_3$ ) by potentiometric and spectrophotometric methods. The existence of particles  $NiL^+$ ,  $NiH_1L$ ,  $NiL_2$ ,  $NiH_2L_2^{2-}$ ,  $NiL_3^-$ ,  $NiH_3L_3^{4-}$  was established.*

**Key words:** triglycine, complexation, stability constant

Процессы комплексообразования ионов  $Ni^{2+}$  с триглицином (**L**) исследовались неоднократно. В литературе имеется ~10 работ по определению констант устойчивости комплексов  $Ni(II)$  с триглицином, где в качестве фоновых электролитов использовались  $KCl$  и  $KNO_3$ . Однако состав и значения  $\lg\beta$  комплексных частиц, приводимых в разных работах, существенно различаются.

Целью настоящей работы было определение состава и констант устойчивости комплексов, образующихся в системе  $Ni^{2+}$  – триглицин на “фоне” нитрата калия.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали методы потенциометрического титрования и спектрофотометрический. Препарат глицил-глицил-глицина фирмы “Sigma” чистотой 99,9 % дополнительной очистке

не подвергали. Растворы пептида готовили по точной навеске. Для приготовления растворов  $Ni(NO_3)_2$  использовали препарат марки «х.ч.», концентрацию устанавливали комплексонометрически. Заданное значение ионной силы ( $I = 0,2$ ) поддерживали с помощью нитрата калия марки «х.ч.». Титрантом служил 0,1М бескарбонатный раствор  $KOH$  [1]. Концентрация лиганда изменялась от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Исследования проводили при соотношениях  $Ni:L = 1:1; 1:2; 1:2,5; 1:3,5; 1:5$ .

Потенциометрическое титрование проходило по стандартной методике. Измерения ЭДС цепи  $Ag, AgCl, KCl_{нас} | H_2L, KNO_3, Ni(NO_3)_2 |$  стеклян.эл-д проводили с помощью прибора «Мультитест» ИПЛ-311. Абсолютная погрешность измерения потенциала составляла не более 0,5 мВ. Равновесие считалось установившимся, если измеряемое

значение ЭДС не изменялось в пределах 0,1 мВ в течение 5 мин. Температуру 298,15 К потенциометрической ячейки, титранта и электрода поддерживали с точностью  $\pm 0,10$  К с помощью воздушного и водяного термостатов.

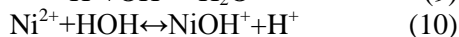
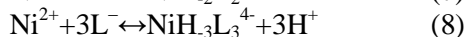
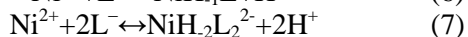
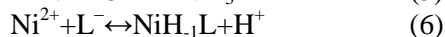
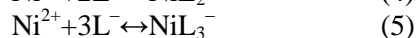
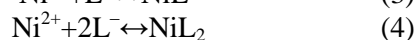
Градуировку стеклянного электрода проводили по стандартным растворам соляной кислоты при  $I = 0,2$  ( $\text{KNO}_3$ ). Полученная при обработке этих данных по методу наименьших квадратов величина  $\text{tg}\alpha$  составляла 0,05833 В/ед рН. Для каждого соотношения металл : лиганд проводили по три-четыре параллельных опыта.

Спектры поглощения растворов  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  в присутствии глицил-глицил-глицина получали на спектрофотометре СФ-56.

Экспериментальные данные обрабатывали по универсальной программе «РНМЕТР», предназначенной для расчета констант равновесия с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц [2].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет констант устойчивости триглицинатов никеля(II) проводили с учетом протекания следующих процессов:



В расчетах использовали константы диссоциации триглицина, полученные в настоящей работе:  $\text{pK}_1 = 3,25 \pm 0,01$ ,  $\text{pK}_2 = 7,90 \pm 0,02$  при  $I = 0,2$  ( $\text{KNO}_3$ ).

Учитывали также возможность гидролиза ионов  $\text{Ni}(\text{II})$  [3]. Константа ионизации воды на “фоне”  $\text{KNO}_3$  была взята из [4].

Критерием адекватности выбранной модели служили различия между рассчитанными и экспериментальными величинами рН. Они были знакопеременными и не превышали погрешности эксперимента.

Расчеты показали, что при соотношении  $\text{Ni}:\text{L} = 1:1$  в растворе присутствуют только частицы  $\text{NiL}^+$  и  $\text{NiH}_1\text{L}$ . При соотношении  $\text{Ni}:\text{L} = 1:2$  в растворе наряду с  $\text{NiL}^+$  и  $\text{NiH}_1\text{L}$  присутствуют частицы  $\text{NiL}_2$ ,  $\text{NiH}_2\text{L}_2^{2-}$ , при соотношениях  $\text{Ni}:\text{L} = 1:2,5$ ;  $1:3,5$ ;  $1:5$  дополнительно образуются  $\text{NiL}_3^-$  и  $\text{NiH}_3\text{L}_3^{4-}$ . Вследствие высоких коэффициентов корреляции между отдельными искомыми параметрами значения  $\text{lg}\beta(\text{NiH}_1\text{L})$  при некоторых соотношениях  $\text{Ni}:\text{L}$  вводили в расчет как независимо полученные величины, значение  $\text{lg}\beta(\text{NiH}_3\text{L}_3^{4-})$  определяли только при соотношении  $\text{Ni}:\text{L} = 1:5$ . Найденные значения логарифмов констант устойчивости комплексов триглицина с  $\text{Ni}^{2+}$  приведены в таблице. Как видно, для различных соотношений металл : лиганд получены удовлетворительно совпадающие значения  $\text{lg}\beta$  для частиц одного состава. В таблице приведены литературные данные [5-7] по константам устойчивости триглицинатных комплексов  $\text{Ni}(\text{II})$ . Как можно видеть, величины  $\text{lg}\beta$  для  $\text{NiL}^+$  и  $\text{NiL}_2$ , полученные в настоящей работе, удовлетворительно согласуются с найденными в литературе.

Состав комплексов никеля (II) с триглицином подтверждается спектрофотометрическим методом. На рис. 1 приведены спектры поглощения в системе  $\text{Ni}^{2+}$  – триглицин в зависимости от рН раствора. В спектре поглощения наблюдается полоса небольшой интенсивности с максимумом при 400 нм (рис. 1, кр. 1). Увеличение рН раствора

Таблица

Константы устойчивости ( $\text{lg}\beta$ ) комплексов  $\text{Ni}^{2+}$  с триглицином при 298,15 К,  $I = 0,2$  ( $\text{KNO}_3$ ) в водном растворе  
Table. Stability constants ( $\text{lg}\beta$ ) of complexes of  $\text{Ni}^{2+}$  with triglycine at 298.15 K,  $I = 0.2$  ( $\text{KNO}_3$ ) in water solution

Соотношение	$\text{NiL}^+$	$\text{NiH}_1\text{L}$	$\text{NiL}_2$	$\text{NiL}_3^-$	$\text{NiH}_2\text{L}_2^{2-}$	$\text{NiH}_3\text{L}_3^{4-}$
1 : 1	3,80 $\pm$ 0,02	-3,76 $\pm$ 0,03	-	-	-	-
1 : 2	3,57 $\pm$ 0,02	-3,50 $\pm$ 0,02	6,53 $\pm$ 0,08	-	-8,88 $\pm$ 0,06	-
1 : 2,5	3,60 $\pm$ 0,01	-3,79 $\pm$ 0,08	6,24 $\pm$ 0,07	9,34 $\pm$ 0,09	-9,50 $\pm$ 0,20	-
1 : 3,5	3,63 $\pm$ 0,01	-	6,37 $\pm$ 0,02	9,16 $\pm$ 0,02	-9,53 $\pm$ 0,25	-
1 : 5	3,60 $\pm$ 0,01	-	6,35 $\pm$ 0,05	9,36 $\pm$ 0,04	-9,27 $\pm$ 0,21	-15,52 $\pm$ 0,20
[5] $I=0,2$ (KCl)	3,75	-5,45	6,77	-	-	-
[6] $I=0,1$ ( $\text{KNO}_3$ )	3,80	-4,75	6,88	-	-	-
[7] $I=0,1$ ( $\text{KNO}_3$ )	3,72	-	6,51	-	-	-

приводит к росту оптической плотности раствора и смещению максимума в коротковолновую часть спектра (рис. 1, кр. 1-4), что очевидно связано с процессами ступенчатого комплексообразования в исследуемой системе. Так, согласно диаграмме распределения (рис. 2), в интервале pH 5-8 в растворе присутствуют главным образом частицы  $NiL^+$ ,  $NiL_2$  и  $NiL_3^-$ . Дальнейшее увеличение pH приводит к значительному росту оптической плотности и смещению полосы поглощения в длинноволновую часть спектра (рис.1, кр. 6-9), раствор приобретает ярко желтую окраску. При  $pH > 8$  происходит увеличение выхода депротонированных комплексов и  $NiH_1L$ ,  $NiH_2L_2^{2-}$ ,  $NiH_3L_3^{4-}$  (рис. 2) с максимумом в спектре поглощения при 429 нм. При дальнейшем увеличении pH положение полос поглощения не меняется.

На основании предложенного математического описания нами разработана имитационная модель, позволяющая одновременно изучать кинетику протекающих реакций в системе при получении пенокарбидов кремния. Эта модель реализована в среде Matlab средствами Simulink и представлена на рис. 1.

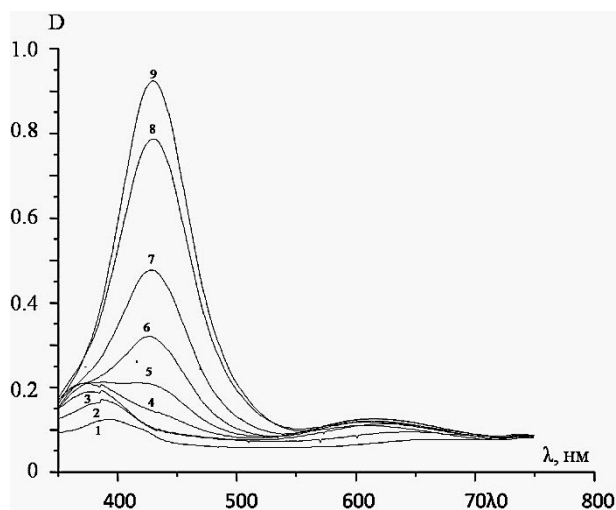


Рис. 1. Спектры поглощения иона  $Ni^{2+}$  в присутствии  $3,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л триглицина при различных значениях pH: 1 – 4,67; 2 – 5,89; 3 – 7,00; 4 – 7,90; 5 – 8,19; 6 – 8,42; 7 – 8,60; 8 – 8,86; 9 – 8,98

Fig. 1. Absorption spectra of  $Ni^{2+}$  ions in the presence of  $3,5 \cdot 10^{-2}$  mol/l of triglycine at different pH values: 1 – 4.67; 2 – 5.89; 3 – 7.00; 4 – 7.90; 5 – 8.19; 6 – 8.42; 7 – 8.60; 8 – 8.86; 9 – 8.98

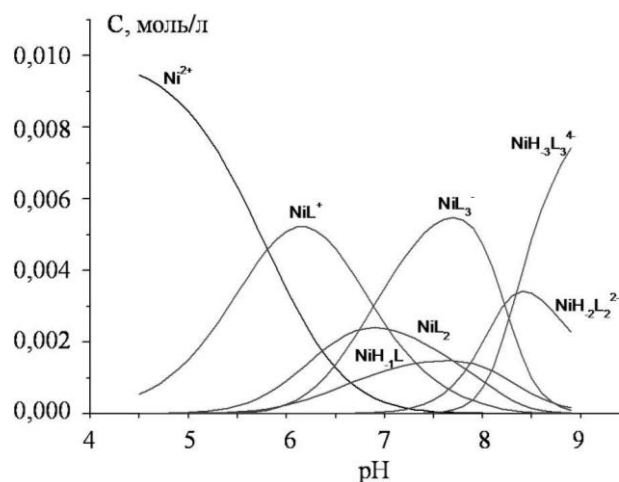


Рис. 2. Диаграмма распределения частиц в системе Ni(II) – триглицин ( $C^{\circ}(Ni(II))=0,01$  моль/л;  $C^{\circ}(L)=0,035$  моль/л)  
Fig. 2. The diagram of distribution of particles in the system Ni(II) – triglycine. ( $C^{\circ}(Ni(II))=0.01$  mol/l;  $C^{\circ}(L)=0.035$  mmol/l)

Работа выполнена в рамках НИИ термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Карякин Ю.В.** Чистые химические вещества. М.: Химия. 1974. 217 с.;  
**Karyakin Yu.V.** Pure chemicals substances. M.: Khimiya. 1974. 217 p. (in Russian).
2. **Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.** // Ж. неорг. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10-16;  
**Borodin V.A., Vasil'ev V.P., Kozlovskiy E.V.** // Zhurn. Neorg. Khim. 1986. V. 31. N 1. P. 10-16 (in Russian).
3. **Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.** Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат. 1979. 120 с.;  
**Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M.** Hydrolysis of metal ions in dilute solutions. M.: Atomizdat. 1979. 120 p. (in Russian).
4. **Васильев В.П., Лобанов Г.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. Вып. 6. С. 740-743;  
**Vasil'ev V.P., Lobanov G.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1969. V. 12. N 6. P. 740-743 (in Russian).
5. **Agoston C., Miskolczy Z., Nagy Z., Sovago I.** // Polyhedron. 2003. V. 22. P. 2607-2615.
6. **Brookes G., Pettit L.** // J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1975. P. 2106-2110.
7. **Kaneda A., Martell A.** // J. Coord. Chem. 1975. V. 4. P. 137-151.