

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ
В ИЗУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
В ЖИДКОФАЗНЫХ И ГЕТЕРОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ**

**М.И. Базанов, Н.М. Березина, С.Н. Гридчин, О.Н. Крутова, Г.Г. Горболетова,
С.А. Бычкова, А.И. Лыткин, Н.В. Чернявская, В.В. Черников, А.В. Волков**

Михаил Иванович Базанов (ORCID 0000-0003-0425-2021), Надежда Михайловна Березина (ORCID 0000-0003-1784-7091)*, Сергей Николаевич Гридчин (ORCID 0000-0001-8612-7704), Ольга Николаевна Крутова (ORCID 0000-0003-3594-2316), Галина Геннадьевна Горболетова (ORCID 0000-0002-3084-0196), Светлана Александровна Бычкова (ORCID 0000-0003-1578-3549), Александр Иванович Лыткин (ORCID 0000-0003-0985-9156), Наталья Вячеславовна Чернявская (ORCID 0000-0002-1369-7981), Виктор Владимирович Черников (ORCID 0000-0002-1095-1163), Алексей Владимирович Волков (ORCID 0000-0003-1334-7014)

Кафедра аналитической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: bazanov@isuct.ru, sky_berezina@rambler.ru*, sergei_gridchin@mail.ru, kdvkonkpd@yandex.ru, gorboletova@isuct.ru, bychkova_sv@mail.ru, alytk@mail.ru, natchernyavskaya@mail.ru, chernikov56@mail.ru, volkov@isuct.ru

Публикация отражает экспериментальное обоснование и фундаментальное развитие некоторых важных идей теории взаимного влияния функционального замещения в сложных молекулах макроциклических и хелатообразующих соединений на их координационные, сольватационные и окислительно-восстановительные свойства, а также формирование алгоритмов поиска практически полезных функций этих соединений. Сотрудники кафедры аналитической химии Ивановского государственного химико-технологического университета в течение ряда лет занимаются изучением электрохимического и термодинамического поведения порфиринов, комплексонов, аминокислот, пептидов и соответствующих комплексов с ионами d- и f-металлов, их влиянием на координационные, сольватационные и каталитические процессы. Полученные результаты в совокупности с литературными данными обсуждаются в обзоре.

Ключевые слова: металлопорфирины, аминокарбоновые соединения, комплексы, циклическая вольтамперометрия, электрокатализ, калориметрия, потенциометрия, константа равновесия, энтальпия, энтропия

Для цитирования:

Базанов М.И., Березина Н.М., Гридчин С.Н., Крутова О.Н., Горболетова Г.Г., Бычкова С.А., Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Черников В.В., Волков А.В. Теоретические и экспериментальные подходы в изучении электрохимических и термодинамических свойств полифункциональных органических соединений в жидкофазных и гетерофазных системах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 98–110. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6839j.

For citation:

Bazanov M.I., Berezina N.M., Gridchin S.N., Krutova O.N., Gorboletova G.G., Bychkova S.A., Lytkin A.I., Chernyavskaya N.V., Chernikov V.V., Volkov A.V. Theoretical and experimental approaches in the study of electrochemical and thermodynamic properties of polyfunctional organic compounds in liquid-phase and heterophase systems. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 98–110. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607. 6839j.

**THEORETICAL AND EXPERIMENTAL APPROACHES IN THE STUDY
OF ELECTROCHEMICAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF POLYFUNCTIONAL
ORGANIC COMPOUNDS IN LIQUID-PHASE AND HETEROPHASE SYSTEMS**

**M.I. Bazanov, N.M. Berezina, S.N. Gridchin, O.N. Krutova, G.G. Gorboletova,
S.A. Bychkova, A.I. Lytkin, N.V. Chernyavskaya, V.V. Chernikov, A.V. Volkov**

Mikhail I. Bazanov (ORCID 0000-0003-0425-2021), Nadezhda M. Berezina (ORCID 0000-0003-1784-7091)*, Sergey N. Gridchin (ORCID 0000-0001-8612-7704), Olga N. Krutova (ORCID 0000-0003-3594-2316), Galina G. Gorboletova (ORCID 0000-0002-3084-0196), Svetlana A. Bychkova (ORCID 0000-0003-1578-3549), Alexander I. Lytkin (ORCID 0000-0003-0985-9156), Natalia V. Chernyavskaya (ORCID 0000-0002-1369-7981), Viktor V. Chernikov (ORCID 0000-0002-1095-1163), Aleksey V. Volkov (ORCID 0000-0003-1334-7014)

Department of Analytical and Organic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: bazanov@isuct.ru, sky_berezina@rambler.ru*, sergei_gridchin@mail.ru, kdvkonkpd@yandex.ru, gorboletova@isuct.ru, bychkova_sv@mail.ru, alytk@mail.ru, natchernyavskaya@mail.ru, chernikov56@mail.ru, volkov@isuct.ru

The publication reflects the experimental substantiation and fundamental development of some important ideas of the theory of the mutual influence of functional substitution in complex molecules of macrocyclic and chelating compounds on their coordination, solvation and redox properties, as well as the formation of algorithms for searching useful functions of these compounds. Researchers of the Analytical Chemistry Department of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology have been studying the electrochemical and thermodynamic behavior of porphyrins, complexones, amino acids, peptides and the corresponding complexes with d- and f-metal ions, their influence on coordination, solvation and catalytic processes for a number of years. The results obtained together with the literature data are discussed in the review.

Key words: metalloporphyrins, aminocarbonic acids, complexes, cyclic voltammetry, electrocatalysis, calorimetry, potentiometry, equilibrium constant, enthalpy, entropy

ЭЛЕКТРОХИМИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛКИЛ-
И АРИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ

В настоящее время интенсивно развиваются области синтеза и исследования электрохимических свойств комплексов с полифункциональными лигандами очень сложной структуры. Известно, что электрохимическое поведение макроциклов порфиринов зависит от многих факторов, связанных с их природой и строением координационного узла (металла - комплексообразователя, дополнительной аксиальной координации лигандов), среды и условий проведения эксперимента [1, 2]. Электрохимические превращения и механизмы этих процессов в неводных средах для порфиринов и металлопорфиринов подробно обсуждались в ряде зарубежных публикаций [1, 3].

В рамках НИИ макрогетероциклических соединений ИГХТУ в лаборатории электрохимии на модельных электродах, близких по структуре и технологии приготовления к реальным гидрофобизированным катодам экспресс методом (циклическая вольтамперометрия) в водно-щелочных

растворах изучено влияние природы металла ($M = Co^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Fe^{III}$) на примере мезо-тетрапиридилпорфиринов ($M(ms-Py(4- \text{ и } 3))_4P$) [4], β -октаалкиламещения моно- и ди-пиридилпорфиринов $[M(\beta-Alk)_8(Py(4- \text{ и } 3)P)]$ ($M = Co^{II}, Cu^{II}, (Cl)Fe^{III}$), $[M(\beta-Alk)_8(Py(4- \text{ и } 3)_2P)]$ ($M = Co^{II}, (Py)Co^{II}, Cu^{II}, (OAc)Fe^{III}$) [5], а также влияние пара-, мета- и орто-изомерии пиридилных колец макроциклов на примере комплексов Co^{II} и $(OAc)Fe^{III}$ на электрохимическое поведение этого ряда порфиринов в водно-щелочном растворе [6-7]. Установлено, что для ряда пиридилпорфиринов характерны три последовательные одноэлектронные стадии электровосстановления (окисления) порфиринового макрокольца, включая электроактивные пиридилные заместители ($L \leftrightarrow L^{\cdot-}, L^{\cdot-} \leftrightarrow L^{2-}, L^{2-} \leftrightarrow L^{3-}$) (рис. 1). Показано, что в щелочном электролите электронные переходы свойственны для металлоцентров переменной валентности: процессы электроокисления фиксируются для $Co^{2+} \leftrightarrow Co^{3+}$, процессы электровосстановления $Cu^{2+} \leftrightarrow Cu^{1+}$, $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$, $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{1+}$ (в случае $Fe^{III}(\beta-Alk)_8(Py-3)P$ и $Fe^{III}(\beta-Alk)_8(Py-3)_2P$) (рис. 1).

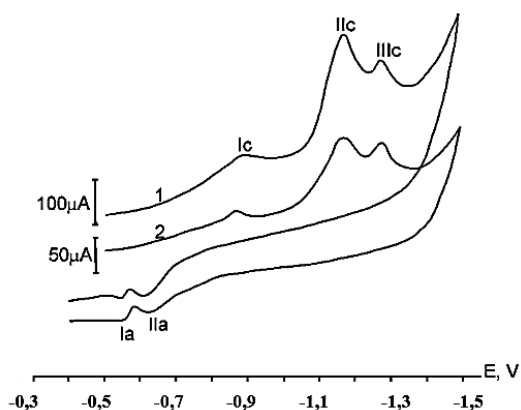


Рис. 1. I, E-кривые с нанесением $H_2(Py-4)_2TMeTetP$: 1 – второй цикл, 2 – десятый цикл. Ar. Скорость сканирования – 0,02 В/с

Fig. 1. I, E-curve with $H_2(Py-4)_2TMeTetP$: 1- second cycle, 2 – tenth cycle. Ar. Scan rate – 0.02 V·s⁻¹

В работах [2, 8-9] рассмотрено влияние эффекта заместителей - собственно пиридилного фрагмента, обладающего π -акцепторными свойствами, на примере *мезо*-тетрафенилпорфина ($M(ms-Ph_4)P$), *мезо*-тетрапиридилпорфина ($M(ms-Py)_4P$), *моно*-пиридилзамещения ($M(ms-(Py-4,3)Ph_3)P$), *мезо*-тетрапиридилпорфина ($M(ms-Py)_4P$) ($M = Co^{II}$, $(OAc)Fe^{III}$) на окислительно-восстановительные свойства соединений. Отмечается заметное влияние функционального C_6H_5N -заместителя на электрохимическое поведение в водно-щелочных растворах, проявляющееся в некоторых случаях в возрастании восстановительной способности пиридилпорфиринов.

В инертной среде (при продувке электролита аргоном) изомерия пиридилного заместителя (4-, 3-, 2-) для всех изученных пиридилпорфиринов оказывает несущественное влияние на электрохимические параметры редокс-процессов, но заметно проявляется в деполаризующем действии *мета*-изомеров в реакции электровосстановления молекулярного восстановления кислорода [2, 4, 8].

Интерес к исследованиям в области катализа электрохимического восстановления молекулярного кислорода продолжает сохраняться и будет расти вследствие необходимости разработки критически важных технологий в электрохимической энергетике. Важно, что каталитическая активность изучаемых нами порфириновых соединений обусловлена ароматическим характером сопряженной π -системы макроцикла, электронным влиянием координированного атома металла на эту π -систему, электронными и стерическими эффектами периферических заместителей, и легким изменением степени окисления центральных

атомов металла с переменной валентностью. Однако, в ряде случаев, они имеют недостаточно высокую химическую устойчивость, которая может быть улучшена путем функционального изменения порфириновой молекулы. Электронодонорные или электрооакцепторные заместители могут быть включены для регулирования плотности заряда центральных ионов металлов. Эти факторы имеют значение для эффективного моделирования каталитических свойств порфиринов, что делает их отличными «кандидатами в катализаторы» для многих процессов, в том числе для реакции электровосстановления молекулярного кислорода. В щелочных растворах с высокой электропроводностью могут быть созданы условия, при которых материалы с относительно низкой энергией адсорбции кислорода могут быть достаточно активными электрокатализаторами его восстановления.

В одной из глав монографии с участием ряда авторов этой статьи [2] детально обсуждены структура и электрохимические свойства *мезо*-пиридилзамещенных порфиринов, их электрохимическая активность в реакции электровосстановления кислорода. Отмечены влияние температуры и скорости сканирования потенциала на процесс восстановления O_2 .

В работах [8-10] дополнительно обсуждается влияние эффекта заместителей на примере β -алкил-, пиридил- и фенил-замещенных порфиринов на их редокс свойства в щелочном электролите. Для электрохимических реакций, катализируемых электродами с нанесением $[M(\beta-TMeTet)P]$ ($M = (AcO)Fe^{II}$, $(Cl)Mn^{III}$), увеличение длины β -заместителя способствует протеканию процессов электровосстановления при меньших значениях потенциалов. Отмечено положительное влияние пиридилного заместителя и электронодонорных групп на каталитическую активность соединений в реакциях электровосстановления молекулярного кислорода, а также показано, что по эффекту снижения поляризации *мезо*-пиридилпорфирины превосходят металлопорфирины близкого строения ($M(ms-Ph_4)P$). Максимальный электрокаталитический эффект металлопиридилпорфиринов зарегистрирован для комплексов кобальта(III), а для алкил-замещенных – для комплексов марганца(III) и железа(III).

Таким, образом, в кратком обзоре результатов последних лет проанализированы различные аспекты влияния структуры порфиринового макрокольца металлопорфиринов с координационным центром переменного-валентного состояния на электрохимическое поведение и электрокатализ процесса восстановления O_2 .

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ПОРФИРИНОВ

Сложность и многообразие структур порфиринов определяет специфику их поведения в химических реакциях и физико-химических процессах, имеющих место в растворах. Применение термохимического метода к исследованию сольватационных свойств полипиррольных соединений представляет большой практический и теоретический интерес, так как позволяет непосредственно охарактеризовать энергетику межчастичных взаимодействий в растворе.

Исследование состояния 5,10,15,20-тетраakis(1'-метил-пиридил)порфина тетраиодида в водном растворе является продолжением работ [11] с привлечением калориметрического и спектрального методов. Порфирин-лиганд метилзамещенного тетрапиридилпорфина является сильным электролитом с предельной степенью диссоциации. Последнее обстоятельство, по-видимому, обусловлено только лишь электростатическим взаимодействием четырех анионов и крупного катиона порфирина. Тепловой эффект растворения кристаллического образца тетрапиридилпорфина в воде определен прямым калориметрическим методом при 298,15 К и составил $\Delta_{\text{sol.}}H^m = 119,02 \pm 0,25$ кДж·моль⁻¹. Существенная эндотермичность растворения может объясняться сильным понижением гидратации $N^+-CH_3(I^-)$ благодаря наличию в структуре порфирина на ионизированном атоме азота гидрофобного не крупного алкила $-CH_3$ и наиболее слабо гидратируемого I^- .

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ АМИНО- И КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ранее [12] в одной из лабораторий кафедры аналитической химии были исследованы процессы кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования в водных растворах этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты (ЭДТА, H₄L). Указанное соединение вследствие удачного сочетания и взаимного расположения в молекуле донорных центров оказалось одним из наиболее эффективно действующих универсальных комплексонов, нашедших широкое применение в различных областях технологии, аналитической химии, медицины. В то же время, этот лиганд характеризуется низкой селективностью комплексообразования. Одним из направлений повышения избирательности комплексообразования по отношению к некоторым катионам является увеличение числа метиленовых звеньев между атомами азота

и введение в этот фрагмент функциональных групп, содержащих донорные атомы. Другим перспективным способом модификации служит реконструкция карбоксилатных групп комплексона.

В настоящем обзоре представлены результаты исследований протолитических равновесий в растворах этилендиамин-N,N'-диуксусной-N,N'-дипропионовой (ЭДАП, H₄L), этилендиамин-N,N,N',N'-тетрапропионовой (ЭДТП, H₄L), этилендиамин-N,N'-диглутаровой (ЭДДГ, H₄L), этилендиамин-N,N'-бис(α-пропионовой) (ЭДДП, H₂L), этилендиамин-N,N'-бис(β-гидрокси-α-пропионовой) (ЭДДОП, H₂L), N-(β-гидроксиэтил)этилендиамин-N,N',N'-триуксусной (ГЭДТА, H₃L), 2-гидроксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусной (ОПДТА, H₄L), триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной (ТМДТА, H₄L), тетраметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной (ДБАТА, H₄L) и гексаметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной (ГМДТА, H₄L) кислот.

Методом потенциометрического титрования определены константы ступенчатой диссоциации указанных комплексонов при 298,15 К в интервале значений ионной силы 0,1-1,0 (KNO₃). Прямым калориметрическим методом измерены тепловые эффекты реакций диссоциации комплексонов при идентичных концентрационных условиях. Методики потенциометрических и калориметрических измерений и обработки экспериментальных данных подробно описаны в работах [13-16]. Величины pK и ΔH , найденные при фиксированных значениях ионной силы, были экстраполированы на нулевое значение ионной силы в соответствии с рекомендациями [12]. Стандартные термодинамические характеристики реакций ступенчатой диссоциации исследованных алкилендиаминполикарбоновых кислот (pK° , $\Delta_{\text{dis}}G^\circ$, $\Delta_{\text{dis}}H^\circ$, $\Delta_{\text{dis}}S^\circ$) приведены в табл. 1, 2 вместе с соответствующими данными [17-21] для некоторых моноаминных соединений (H₂L), являющихся структурными аналогами указанных диаминных комплексонов: иминодиуксусной (ИДА), N-метилимидиуксусной (МИДА), глутаминовой (ГЛУ), глицил-глутаминовой (ГГА) и глициласпарагиновой (ГАА) кислот.

Исследуемые комплексоны в целом обладают сходными кислотно-основными свойствами. Последние две ступени диссоциации диаминных (или одна в случае моноаминных) комплексонов соответствуют отрыву «бетаиновых» протонов, остальные относятся к диссоциации карбоксильных групп. При этом диссоциация H₄L и H₃L⁻ (H₃L, H₂L) происходит в результате отщепления

протонов от α -карбоксильных групп ЭДТА, ГЭДТА, ОПДТА, ТМДТА, ДБАТА, ГМДТА, МИДА, ИДА, β -карбоксильных групп ЭДАП, ЭДТП, ГАА и γ -карбоксильных групп ЭДДГ, ГЛУ, ГГА (α -карбоксильные группы ЭДАП, ЭДДГ, ГЛУ, ГГА и ГАА, имеющие более высокую кислотность по сравнению с β - и γ -карбоксильными, изначально депротонированы при реализации цвиттер-ион-

ного строения H_4L и H_2L). Соответственно, образование катион-кислот $H_{n+1}L^+$ (и $H_{n+2}L^{2+}$ в случае диаминных комплексонатов) возможно за счет протонирования α -карбоксилатных групп ЭДТА, ГЭДТА, ЭДАП, ЭДДГ, ЭДДП, ЭДДОП, ОПДТА, ТМДТА, ДБАТА, ГМДТА, МИДА, ИДА, ГЛУ, ГГА, ГАА и β -карбоксилатных групп ЭДТП.

Таблица 1

Термодинамические константы ступенчатой диссоциации некоторых диаминных комплексонатов и моноаминодикарбоновых кислот

Table 1. Thermodynamic stepwise dissociation constants of some diamine complexones and monoaminedicarboxylic acids

Комплексон	pK°_{00}	pK°_0	pK°_1	pK°_2	pK°_3	pK°_4
ЭДТА	0,9±0,2	1,30±0,08	2,23±0,04	3,17±0,04	6,80±0,04	11,05±0,03
ЭДАП	0,9±0,2	1,78±0,09	3,20±0,04	4,29±0,05	6,72±0,03	10,69±0,03
ЭДТП	1,2±0,2	2,81±0,07	3,61±0,06	4,68±0,04	6,88±0,06	10,48±0,04
ЭДДГ	—	1,96±0,13	3,70±0,06	4,69±0,09	7,49±0,08	10,67±0,11
ЭДДП	1,6±0,1	2,39±0,04	6,83±0,04	9,99±0,05	—	—
ЭДДОП	1,4±0,1	2,28±0,04	6,27±0,05	9,63±0,04	—	—
ГЭДТА	—	1,44±0,08	2,78±0,04	5,79±0,03	10,52±0,03	—
ОПДТА	—	1,27±0,12	2,08±0,05	3,19±0,05	7,79±0,04	10,51±0,03
ТМДТА	—	1,29±0,08	2,25±0,04	3,10±0,04	8,47±0,03	11,07±0,03
ДБАТА	—	1,41±0,14	2,26±0,05	3,09±0,04	9,70±0,07	11,44±0,05
ГМДТА	—	1,33±0,15	2,35±0,06	3,13±0,04	10,33±0,04	11,57±0,04
МИДА	—	1,52±0,11	2,53±0,03	9,99±0,03	—	—
ИДА	—	1,85±0,03	2,80±0,07	9,80±0,05	—	—
ГЛУ	—	2,15±0,02	4,38±0,02	10,03±0,02	—	—
ГГА	—	2,87±0,04	4,59±0,04	8,77±0,04	—	—
ГАА	—	2,83±0,04	4,54±0,04	8,81±0,05	—	—

Таблица 2

Стандартные термодинамические характеристики реакций диссоциации некоторых моно- и диаминных комплексонатов

Table 2. The standard thermodynamic characteristics of dissociation reactions of some mono- and diamine complexones

Комплексон	Реакция	$\Delta_{dis}G^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta_{dis}H^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta_{dis}S^{\circ}$, Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5
ГЭДТА	$H_3L = H_2L^- + H^+$	15,87±0,23	-1,68±0,17	58,8±1,0
	$H_2L^- = HL^{2-} + H^+$	33,05±0,17	12,41±0,24	69,2±1,0
	$HL^{2-} = L^{3-} + H^+$	60,05±0,17	21,95±0,21	127,8±0,9
ЭДТА	$H_4L = H_3L^- + H^+$	12,73±0,23	-1,51±0,21	47,8±1,0
	$H_3L^- = H_2L^{2-} + H^+$	18,09±0,23	-6,19±0,25	81,4±1,1
	$H_2L^{2-} = HL^{3-} + H^+$	38,81±0,23	16,86±0,25	73,6±1,1
	$HL^{3-} = L^{4-} + H^+$	63,07±0,17	22,59±0,17	135,8±0,8
ЭДАП	$H_4L = H_3L^- + H^+$	18,27±0,23	1,45±0,34	56,4±1,4
	$H_3L^- = H_2L^{2-} + H^+$	24,49±0,29	1,80±0,14	76,1±1,1
	$H_2L^{2-} = HL^{3-} + H^+$	38,36±0,17	12,11±0,10	88,0±0,7
	$HL^{3-} = L^{4-} + H^+$	61,02±0,17	22,00±0,17	130,9±0,8
ЭДДГ	$H_2L^{2-} = HL^{3-} + H^+$	42,75±0,46	19,82±0,46	76,9±2,2
	$HL^{3-} = L^{4-} + H^+$	60,90±0,63	23,96±0,48	123,9±2,7
ОПДТА	$H_4L = H_3L^- + H^+$	11,87±0,29	-1,05±0,29	43,4±1,4
	$H_3L^- = H_2L^{2-} + H^+$	18,21±0,29	1,23±0,27	56,9±1,3

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5
	$H_2L^{2-} = HL^{3-} + H^+$	44,47±0,23	15,68±0,25	96,5±1,1
	$HL^{3-} = L^{4-} + H^+$	59,99±0,17	20,11±0,24	133,8±1,0
ТМДТА	$H_4L = H_3L^- + H^+$	12,84±0,23	0,73±0,38	40,6±1,5
	$H_3L^- = H_2L^{2-} + H^+$	17,70±0,23	1,15±0,25	55,5±1,1
	$H_2L^{2-} = HL^{3-} + H^+$	48,35±0,17	19,25±0,24	97,6±1,0
	$HL^{3-} = L^{4-} + H^+$	63,19±0,17	21,93±0,26	138,4±1,0
ДБАТА	$H_2L^{2-} = HL^{3-} + H^+$	55,37±0,40	24,35±0,23	104,0±1,5
	$HL^{3-} = L^{4-} + H^+$	65,30±0,29	25,41±0,45	133,8±1,8
ГМДТА	$H_2L^{2-} = HL^{3-} + H^+$	58,96±0,23	25,18±0,27	113,3±1,2
	$HL^{3-} = L^{4-} + H^+$	66,04±0,23	26,55±0,45	132,4±1,7
МИДА	$H_3L^+ = H_2L + H^+$	8,68±0,63	1,63±0,38	23,6±2,5
	$H_2L = HL^- + H^+$	14,44±0,17	2,14±0,17	41,3±0,8
	$HL^- = L^{2-} + H^+$	57,02±0,17	27,39±0,19	99,4±0,9
ИДА	$H_3L^+ = H_2L + H^+$	10,56±0,17	3,93±0,42	22,2±1,5
	$H_2L = HL^- + H^+$	15,98±0,40	3,05±0,33	43,4±1,7
	$HL^- = L^{2-} + H^+$	55,94±0,29	32,84±0,33	77,5±1,5
ГЛУ	$H_3L^+ = H_2L + H^+$	12,27±0,11	3,28±0,20	30,1±0,8
	$H_2L = HL^- + H^+$	25,00±0,11	2,39±0,13	75,8±0,6
	$HL^- = L^{2-} + H^+$	57,25±0,11	40,06±0,23	57,6±0,8

Некоторое различие термодинамических характеристик реакций диссоциации соответствующих функциональных групп комплексонов – производных этилендиамина, по-видимому, связано с особенностями строения би- и трифуркатных блоков внутримолекулярных водородных связей N–H...O, сопряженных по связи N–H [22]. В частности, «бетаиновые» протоны ЭДТА образуют трифуркатные «вилочные» водородные связи N–H...O с двумя атомами кислорода близлежащих ацетатных фрагментов и с одним атомом кислорода другой половины молекулы. В то же время, для ЭДАП не найдены структуры, содержащие два трифуркатных ННО-блока. Комплексон образует бифуркатные ННО-блоки. Изменению величины $\Delta_{\text{dis}}S^\circ$ реакций диссоциации также может способствовать увеличение степени гидратации соответствующих цвиттер-ионов ЭДАП за счет увеличения расстояния между носителями положительных и отрицательных зарядов. Большей гидратацией анионов в результате возрастания их формальных зарядов (точнее, увеличения числа функциональных групп – носителей заряда), по-видимому, объясняется и уменьшение значений $\Delta_{\text{dis}}S^\circ$ соответствующих реакций диссоциации ЭДТА по сравнению с ГЭДТА. Существенное увеличение тепловых эффектов диссоциации «бетаиновых» групп ЭДДГ связано с заменой третичных аминогрупп в ЭДТА и ГЭДТА на вторичные в ЭДДГ. Аналогичное изменение теплового эффекта диссоциации «бетаиновой» группы наблю-

дается и для являющихся структурными фрагментами указанных диаминных комплексонов моноаминных соединений при переходе от МИДА (содержащей группу \equiv^+NH) к ИДА (\equiv^+NH_2) и ГЛУ (\equiv^-NH_3). При этом изменение $\Delta_{\text{dis}}S^\circ_4$ диссоциации HL^{3-} при переходе от ЭДТА к ЭДДГ согласуется с соответствующим изменением $\Delta_{\text{dis}}S^\circ_2$ диссоциации «бетаиновой» группы HL^- при переходе от ИДА к ГЛУ.

В ряду ЭДТА–ОПДТА–ТМДТА–ДБАТА–ГМДТА величины pK°_0 , pK°_1 и pK°_2 , соответствующие диссоциации α -карбокислых групп частиц H_3L^+ , H_4L и H_3L^- , практически не изменяются. В то же время увеличение числа метиленовых звеньев в углеводородной цепочке, соединяющей атомы азота в молекуле алкилендиаминтетрауксусной кислоты, вызывает существенное увеличение pK°_3 и $\Delta_{\text{dis}}H^\circ_3$ предпоследней ступени диссоциации комплекса при сравнительно небольшом изменении pK°_4 и $\Delta_{\text{dis}}H^\circ_4$ последней ступени. При этом наиболее резкое изменение термодинамических характеристик реакций наблюдается при переходе от ЭДТА к ТМДТА. Величины изменения энтальпии и энтропии реакции диссоциации H_3L^- для ТМДТА и ОПДТА почти не различаются, но существенно отличаются от соответствующих величин для ЭДТА. Отрыв «бетаинового» протона от частицы H_2L^{2-} в случае ЭДТА также происходит значительно легче, чем для ТМДТА. Этому может способствовать образование «свернутой» конформации ЭДТА [22, 23], со-

проводящееся замыканием перекрестных водородных связей, приводящих к ослаблению связи N–H. В то же время ТМДТА и ОПДТА образуют устойчивые конформации только с «развернутым» типом строения центрального фрагмента, поскольку увеличение длины алифатической цепочки между атомами азота препятствует сближению двух иминодиацетатных фрагментов комплексона и возникновению подобных перекрестных связей [23]. Сворачивание комплексона может быть причиной значительного увеличения $\Delta_{\text{dis}}S^{\circ}_3$ в случае ЭДТА по сравнению с ТМДТА и ОПДТА. Перераспределением сольватированных молекул растворителя при переходе от «развернутых» структур ТМДТА и ОПДТА к «свернутой» структуре ЭДТА, по-видимому, объясняются и различия термодинамических характеристик реакций диссоциации этих комплексонов по второй ступени. Подтверждением этого предположения может служить близость величин $\Delta_{\text{dis}}S^{\circ}_2 + \Delta_{\text{dis}}S^{\circ}_3 = -155,0 \pm 1,6$ (ЭДТА); $-153,1 \pm 1,5$ (ТМДТА); $-153,4 \pm 1,7$ (ОПДТА) Дж/моль·К. Уменьшение величин pK° и $\Delta_{\text{dis}}H^{\circ}$ диссоциации «бетаиновых» групп при введении в центральный фрагмент ТМДТА гидроксильной группы, вероятно, вызвано ослаблением связи N–H в результате индуктивного эффекта OH-группы и образования дополнительной связи N–H...OH нитрилооксиэтильного типа [23], а близкие значения $\Delta_{\text{dis}}S^{\circ}$ свидетельствуют о похожем характере строения и сольватации соответствующих цвиттер-ионов в водном растворе. Увеличение значений pK° и $\Delta_{\text{dis}}H^{\circ}$ диссоциации «бетаиновых» групп в ряду ТМДТА–ДБАТА–ГМДТА может быть связано с повышением основности атомов азота в результате увеличения электронодонорного индуктивного эффекта алифатической цепочки центрального фрагмента комплексона. При этом последовательное изменение соответствующих величин $\Delta_{\text{dis}}S^{\circ}$, по-видимому, объясняется изменением распределения сольватированных молекул растворителя вокруг комплексона, вызванным увеличением количества гидрофобных групп $-CH_2-$ при переходе от ТМДТА к ГМДТА.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЛАНТАНОИДОВ
С ЭТИЛЕНДИАМИДИАНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ,
ГЛИЦИНОМ И L-АСПАРАГИНОМ

Аминокарбоксилатные соединения были выбраны в качестве объектов исследования по причине большего сродства катионов лантаноидов к лигандам, содержащим донорные атомы кислорода. Среди них, в первую очередь, можно указать

аминокислоты и комплексоны. Выбор указанных соединений в качестве лигандов основывался на постепенном уменьшении дентатности в ряду этилендиамидиантарной кислоты (Edds), аспарагина (Asn), глицина (Gly), а также варьировании размеров образующегося хелатного металлоцикла.

Таблица 3

Величины логарифмов констант устойчивости
в системе Ln(III)-Edds

Table 3. The logarithms of the stability constants
in the Ln(III)-Edds system

Ln	$\lg K(\text{LnL}^-)$ $\text{Ln}^{3+} + \text{L}^{4-} =$ LnL^-	$\lg K(\text{LnHL})$ $\text{Ln}^{3+} + \text{HL}^{3-} =$ LnHL	$\lg K(\text{LnH}_2\text{L}^+)$ $\text{Ln}^{3+} + \text{H}_2\text{L}^{2-} =$ LnH_2L^+
$I = 0,5$			
La	10,09±0,02	6,53±0,02	4,01±0,04
Nd	10,98±0,02	4,73±0,02	3,58±0,03
Sm	10,30±0,02	6,64±0,02	4,01±0,04
Gd	11,43±0,02	4,61±0,02	3,95±0,03
Ho	13,03±0,03	6,40±0,09	3,50±0,02

Таблица 4

Термодинамические параметры реакций образования комплексов в системах $\text{Ln}^{3+} - \text{L}^{4-}$ и $\text{Ln}^{3+} - \text{HL}^{3-}$ при 298,15 К и $I=0,5$ (KNO_3)

Table 4. Thermodynamic parameters of complex formation reactions in $\text{Ln}^{3+} - \text{L}^{4-}$ and $\text{Ln}^{3+} - \text{HL}^{3-}$ systems at 298.15 K and $I=0.5$ (KNO_3)

Ln^{3+}	$-\Delta_r H$ кДж/моль	$-\Delta_r G$ кДж/моль	$\Delta_r S$, Дж/моль К
$\text{Ln}^{3+} + \text{L}^{4-} = \text{LnL}^-$			
La	10,13±0,80	64,7±0,1	183±3
Ce	10,67±0,20	71,5±0,1	204±1
Pr	11,85±0,09	62,2±0,1	185±1
Nd	12,90±0,39	44,7±0,1	193±1
Sm	16,63±0,50	68,1±0,1	172±2
Gd	18,17±0,24	65,4±0,1	158±1
Ho	15,27±0,41	72,4±0,2	191±2
Er	15,90±0,34	75,4±0,1	199±1
Yb	16,78±0,61	75,5±0,1	203±2
Lu	10,05±0,08	77,9±0,1	192±1
$\text{Ln}^{3+} + \text{HL}^{3-} = \text{LnHL}$			
La	1,07±0,66	30,0±0,2	97±2
Ce	6,60±0,35	32,7±0,1	88±1
Pr	4,36±0,98	34,4±0,1	101±3
Nd	5,97±0,58	43,1±0,1	86±2
Sm	3,72±0,74	31,4±0,2	98±3
Gd	6,05±0,75	29,6±0,1	56±3
Ho	7,53±0,32	38,1±0,2	102±2
Er	2,14±1,05	38,0±0,2	110±3
Yb	3,23±0,99	40,3±0,2	130±3
Lu	1,25±0,47	36,3±0,2	133±2

Была изучена термодинамика процессов комплексообразования лантаноидов с этилендиамин- N,N' -диянтарной кислотой (Edds, H_4L), а также с глицином (Gly) и L-аспарагином (Asn).

Константы комплексообразования этилендиамин- N,N' -диянтарной кислоты с лантаноидами (III) определили методом потенциометрического титрования растворов содержащих лантаноид и H_4L при $I = 0,1-1,0$ (KNO_3). Калориметрические измерения проводили при 298,15 К и значениях ионной силы 0,5-1,5 (KNO_3) [24, 25].

Как видно из данных табл. 4, реакции комплексообразования всех изученных форм комплексов сопровождаются экзоэффектом и положительным изменением энтропии. Экзотермичность реакций указывает на то, что образование связей между лантаноидами и лигандом (L)-энтальпийно выгодный процесс, величина Δ_rH которого компенсирует затраты тепла, связанные с дегидратацией центрального иона и лиганда.

Тепловой эффект образования комплексов LnL^- складывается, в основном, из вкладов процессов разрыва связей центрального иона с двумя или тремя молекулами воды, вытеснения некоторого количества молекул воды из гидратных оболочек лигандов, образования связей между центральным ионом и лигандами. Увеличение общего числа свободных частиц вследствие дегидратации существенно перекрывает эффект уменьшения числа частиц за счет, собственно, комплексообразования и приводит к увеличению энтропии.

Термодинамические функции протонированных форм $LnHL$ комплексов ниже таковых для комплексов состава LnL^- . При протонировании анионов аминокислот первый протон присоединяется к аминогруппе и образование связи N-H приводит к разрушению координационной связи N-Ln, что влечет за собой изменение хелатной структуры с уменьшением дентатности лиганда и, как следствие, уменьшение термодинамических параметров. Внутренняя энтропия протонированных лигандов должна быть меньше внутренней энтропии полностью депротонированных соответствующих анионов за счет образования аммонийным атомом водорода группировки $(R)_3NH^+$ вилочных внутримолекулярных водородных связей с двумя (бифуркатные) или тремя (трифуркатные) атомами кислорода карбоксильных групп [23].

На рис. 2, 3 и 4 приведены зависимости термодинамических параметров изученных реакций от порядкового номера лантаноида. Как видно из табл. 3 и рис. 2, зависимость $\lg K = f(N_f)$ комплексов LnL^- и $LnHL$ носит монотонный характер

с характерным гадолиниевым изломом. Такие зависимости наблюдаются для многих комплексных соединений лантаноидов (этилендиаминтетрауксусной кислоты (Edta) и нитрилотриуксусной кислоты (Nta)), при этом значения $\lg K$ для соседних по ряду лантаноидов, как правило, отличаются незначительно и носят малоинформативный характер. Сравнение констант устойчивости реакций образования этилендиаминдисукуцинатных, этилендиаминтетраацетатных и нитрилотриацетатных комплексов лантаноидов показывает определенную симбатность этих зависимостей, что обусловлено их координационной ненасыщенностью.

Этилендиамин- N,N' -диянтарная кислота может рассматриваться как структурный ближайший аналог этилендиаминтетрауксусной кислоты (Edta), но в отличие от Edta этилендиамин- N,N' -диянтарная кислота образует как пяти-, так и шестичленные хелатные циклы. Сравнение термодинамических характеристик реакций образования комплексов $Ln(III)$ с Edds и соответствующих данных для этилендиамин- N,N,N',N' -тетрауксусной кислоты (Edta) показывает существенное уменьшение устойчивости этилендиаминдисукуцинатных комплексов по сравнению с этилендиаминтетраацетатными. Это может быть объяснено заменой двух пятичленных глицинатных металлоциклов в комплексах Edta на шестичленные β -аланинатные в комплексах Edds. Близость тепловых эффектов лантаноидов иттриевого ряда пар комплексных соединений Edds и Edta, (Nta и HEdds), указывает на однотипность в строении их координационной сферы, а существенное различие для Ho(III) и Lu(III) можно объяснить стерическими факторами, связанными с деформацией хелатных циклов.

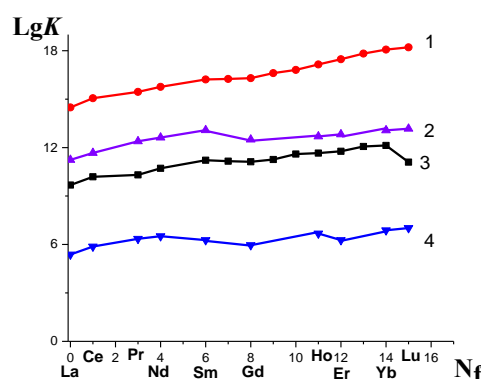


Рис. 2. Зависимость логарифмов константы равновесия реакций от числа f-электронов в ряду лантаноидов, где 1-Edta, 2-Edds (LnL^-), 3- Nta, 4-HEdds ($LnHL$)

Fig. 2. Dependence of the logarithms of the equilibrium constant reactions on the number of f-electrons in the series of lanthanides, where 1-Edta, 2-Edds (LnL^-), 3-Nta, 4-HEdds ($LnHL$)

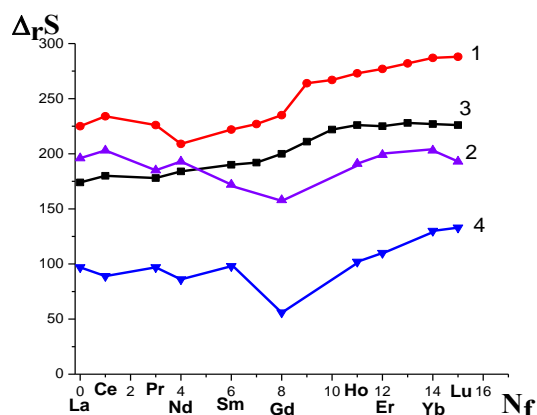


Рис. 3. Зависимость изменения энтропий реакций от числа f-электронов в ряду лантаноидов, где 1-Edta, 2-Edds(LnL⁻), 3- Nta, 4-HEdds(LnHL)

Fig. 3. Dependence of the change in reaction entropy on the number of f-electrons in the series of lanthanides, where 1-Edta, 2-Edds(LnL⁻), 3-Nta, 4-HEdds (LnHL)

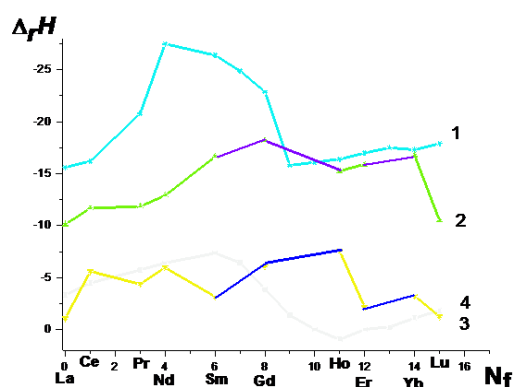
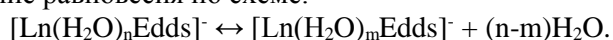


Рис. 4. Зависимость изменения энтальпий реакций от числа f-электронов в ряду лантаноидов, где 1-Edta, 2-Edds(LnL⁻), 3-Nta, 4-HEdds(LnHL)

Fig. 4. Dependence of the change in reaction enthalpies on the number of f-electrons in the series of lanthanides, where 1-Edta, 2-Edds(LnL⁻), 3-Nta, 4-HEdds (LnHL)

В то же время зависимости $\Delta_r H = f(N_f)$ и $\Delta_r S = f(N_f)$ (рис. 3 и 4) указывают на резкое различие в величине теплового эффекта и изменения энтропии в реакциях комплексообразования с лантаноидами, расположенными в начале и конце ряда, что связано с изменением координационного числа (КЧ) с 9 в начале ряда лантаноидов до 8 в конце. По данным литературы [26] для комплексов лантаноидов с Edta, в середине ряда, изменения термодинамических параметров происходит не скачкообразно, а в результате постепенного смещения равновесия. Данные, полученные в нашей работе, подтверждают постепенное смещение равновесия по схеме:



Вместе с тем, уменьшение степени внутрисферной гидратации в комплексе $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Edds}]^+$ приводит к проигрышу в энтальпийной составля-

ющей. Соответственно для лантаноидов, занимающих промежуточное положение между Sm^{3+} и Dy^{3+} , следует ожидать наличия в растворах их этилендиаминдисулфонатов равновесия между обеими формами комплексов с КЧ 9 и 8.

Следует отметить, что немонотонность изменения термодинамических параметров реакций в начале и конце ряда лантаноидов может быть обусловлена особенностями электронного строения лантаноидов, связанного с неравномерным сжатием 4f-оболочки, а также обменными и спин-орбитальными взаимодействиями между неспаренными электронами.

Характерное для комплексов лантаноидов увеличение $\lg K$, $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ по ряду лантаноидов с уменьшением роста устойчивости у гадолиния более выражено для комплексов с Edds по сравнению с Edta. Наблюдаемое нарушение монотонности изменения периодических свойств в ряду лантаноидов на атоме гадолиния является следствием вторичной периодичности (тетрад-эффект).

Полная термодинамическая характеристика этилендиаминдисулфонатных комплексов лантаноидов получена впервые. Также были получены термодинамические характеристики процессов комплексообразования лантаноидов с аминокислотами: глицином (Gly) и аспарагином (Asn) [27, 28].

Как видно из данных табл. 5, образование комплексов LnAsn^{2+} , LnGly^{2+} , LnAsn_2^+ , LnGly_2^+ протекает с экзоэффектом, как и в случае с Edds. Изменение энтропии имеет большое положительное значение. Для двух-координированного комплекса присоединение каждого последующего лиганда увеличивает энтальпии $\Delta_r H_{\text{LnGly}_2^+}$ и $\Delta_r H_{\text{LnAsn}_2^+}$ больше, чем в два раза, по сравнению с энтальпиями образования LnGly^{2+} и LnAsn^{2+} комплексов соответственно. Можно сделать вывод, что атом азота аминокислотной группы оказывает существенное влияние на термодинамику процессов образования двухкоординированных комплексов. В то же время, по величинам табл. 5 $\Delta_r H_{\text{LnGly}_2^+}$ и $\Delta_r H_{\text{LnAsn}_2^+}$ можно предположить, что в случае образования этих комплексов, аминокислотная группа не вносит заметного вклада в энтальпию процесса комплексообразования и координация идет по карбоксильной группе без участия атома азота.

Анализ зависимостей термодинамических функций от порядкового номера лантаноида для аминокислот также показывает характерное для комплексов лантаноидов увеличение $\lg K$, $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ по ряду лантаноидов с уменьшением роста у гадолиния (тетрад-эффект), характерный для комплек-

сонов (Edds, Edta, Nta). Таким образом, можно отметить, что общая картина изменения термодинамических характеристик от электронной структу-

ры лантаноидов не меняется как для комплексона с множеством функциональных групп (Edds), так и для более простых молекул (глицин, L-аспарагин).

Таблица 5

Термодинамические характеристики образования комплексов с глицином (Gly⁻) и L-аспарагином (Asn⁻) при I = 0,5 и T=298,15 К

Table 5. Thermodynamic characteristics of the formation of complexes with glycine (Gly⁻) and L-asparagine (Asn⁻) at I = 0.5 and T=298.15 K

Процесс	lgK	-Δ _r H, кДж/моль	-Δ _r G, кДж/моль	Δ _r S, Дж/моль·К
La ³⁺ + Gly ⁻ = LaGly ₂ ⁺	3,87±0,03	0,55±0,16	22,1±0,2	72±1
La ³⁺ + 2Gly ⁻ = LaGly ₂ ⁺	7,19±0,05	2,93±0,22	41,1±0,3	128±1
Ce ³⁺ + Gly ⁻ = CeGly ₂ ⁺	4,45±0,03	3,51±0,33	25,4±0,2	73±1
Ce ³⁺ + 2Gly ⁻ = CeGly ₂ ⁺	7,98±0,05	9,21±0,30	45,6±0,3	122±1
Nd ³⁺ + Gly ⁻ = NdGly ₂ ⁺	4,28±0,03	3,28±0,20	24,4±0,2	70±1
Nd ³⁺ + 2Gly ⁻ = NdGly ₂ ⁺	8,22±0,05	11,08±0,17	46,9±0,3	120±1
Gd ³⁺ + Gly ⁻ = GdGly ₂ ⁺	4,64±0,03	3,07±0,20	26,5±0,2	78±1
Gd ³⁺ + 2Gly ⁻ = GdGly ₂ ⁺	8,47±0,05	10,50±0,32	48,3±0,3	127±2
Er ³⁺ + Gly ⁻ = ErGly ₂ ⁺	4,99±0,03	4,21±0,33	28,5±0,2	81±1
Er ³⁺ + 2Gly ⁻ = ErGly ₂ ⁺	8,88±0,05	12,52±0,30	50,7±0,3	128±1
La ³⁺ + Asn ⁻ = LaAsn ₂ ⁺	3,50±0,04	0,28±0,06	18,4±0,2	61±1
La ³⁺ + 2Asn ⁻ = LaAsn ₂ ⁺	6,48±0,06	5,18±0,44	34,8±0,3	99±2
Nd ³⁺ + Asn ⁻ = NdAsn ₂ ⁺	4,26±0,04	2,05±0,20	23,6±0,2	72±1
Nd ³⁺ + 2Asn ⁻ = NdAsn ₂ ⁺	7,87±0,06	5,43±0,17	42,7±0,3	125±1
Gd ³⁺ + Asn ⁻ = GdAsn ₂ ⁺	3,85±0,04	2,30±0,06	21,9±0,2	66±1
Gd ³⁺ + 2Asn ⁻ = GdAsn ₂ ⁺	6,81±0,06	5,81±0,44	38,8±0,3	111±2

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОЛИГОГЛИЦИНАМИ

Изучение комплексов аминокислот и олигопептидов с ионами переходных металлов имеет большое значение для медицины и фармацевтики [29-32]. Короткие пептиды представляют интерес как сами по себе, так и в качестве моделей для исследования фрагментов белковых молекул. Аналитические и клинические данные подтверждают, что ионы переходных металлов играют значительную роль в конформационных изменениях и последующей агрегации белков [33].

Существенную роль для определения состава и свойств равновесной системы, состоящей из катиона металла и биолиганда, играют потенциометрический и калориметрический методы исследования. Данные методы были использованы для изучения процессов образования комплексов никеля(II) и кобальта(II) с глицином, диглицином и триглицином. Экспериментальные аспекты проведенного исследования подробно изложены в работах [34-37]. Состав и значения констант устойчивости образующихся комплексов, а также величины стандартных термодинамических ха-

рактеристик комплексообразования в системах Ni²⁺, Co²⁺ – глицин, диглицин, триглицин приведены в табл. 6.

Ранее в результате изучения термодинамики реакций диссоциации с участием аминокислот и коротких пептидов нами были отмечены некоторые особенности. В работе [38] было высказано предположение, что в процессах ступенчатой ионизации какие-либо сольватационные изменения происходят в основном на функциональных группах этих соединений, так как суммарные значения Δ_rS⁰ ступенчатых реакций диссоциации дипептидов имеют близкие значения с суммой Δ_rS⁰ диссоциации карбоксильных и бетаиновых групп соответствующих аминокислот. Данное предположение нашло подтверждение при изучении термодинамики протолитических равновесий в растворах диглицина и триглицина.

Величины стандартных термодинамических характеристик, приведенные в табл. 6, показывают, что гидратационные равновесия, происходящие на функциональных группах аминокислот и пептидов, не только оказывают существенное влияние на процессы диссоциации этих лигандов, но также играют большую роль при образовании их комплексов с катионами металлов.

Сравнение величин изменения энтальпии в процессах комплексообразования ионов Ni^{2+} и Co^{2+} с глицином, диглицином и триглицином позволяет предположить бидентатную координацию 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 диглицинатных и 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. Так как кислород пептидной группы является более слабым донором электронной плотности по сравнению с кислородом карбоксильной группы, энтальпии образования комплексов Ni^{2+} и Co^{2+} с диглицином и триглицином по абсолютной величине меньше, чем $\Delta_r H^\circ$ комплексов Ni^{2+} и Co^{2+} с глицином.

Таблица 6

Стандартные термодинамические характеристики процессов комплексообразования Co^{2+} и Ni^{2+} с глицином (Gly), диглицином(2Gly) и триглицином(3Gly) при $I = 0$

Table 6. Standard thermodynamic characteristics of the complexation of Co^{2+} and Ni^{2+} with glycine (Gly), diglycine (2Gly) and triglycine (3Gly) at $I = 0$

Процесс	$\lg \beta^n$	$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r G^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r S^\circ$, Дж/моль·К
$Ni^{2+} + Gly^- \leftrightarrow NiGly^+$	6,15±0,03	-17,74±0,26	-35,09±0,17	58,2±1,0
$Ni^{2+} + 2Gly^- \leftrightarrow Ni(Gly)_2$	11,12±0,03	-39,98±0,41	-63,49±0,17	78,8±1,5
$Ni^{2+} + 3Gly^- \leftrightarrow Ni(Gly)_3^-$	14,63±0,10	-62,50±0,39	-83,51±0,57	70,4±2,3
$Ni^{2+} + (2Gly)^- \leftrightarrow Ni(2Gly)^+$	4,54±0,02	-16,34±0,25	-25,91±0,11	32,1±0,5
$Ni^{2+} + 2(2Gly)^- \leftrightarrow Ni(2Gly)_2$	7,60±0,03	-38,30±0,35	-43,38±0,17	17,0±0,6
$Ni^{2+} + 3(2Gly)^- \leftrightarrow Ni(2Gly)_3^-$	10,17±0,03	-55,93±0,30	-58,05±0,17	7,1±0,4
$Ni^{2+} + (2Gly)^- - H^+ \leftrightarrow NiH_1(2Gly)$	-3,66±0,02	15,15±0,30	20,89±0,11	-19,3±1,4
$Ni^{2+} + 2(2Gly)^- - 2H^+ \leftrightarrow NiH_2(2Gly)_2^{2-}$	-10,58±0,05	38,72±0,45	60,39±0,28	-72,7±2,5
$Ni^{2+} + 3(2Gly)^- - 3H^+ \leftrightarrow NiH_3(2Gly)_3^{4-}$	-19,81±0,09	89,19±0,40	113,07±0,51	-80,1±3,1
$Ni^{2+} + (3Gly)^- \leftrightarrow Ni(3Gly)^+$	4,18±0,01	-11,36±0,30	-23,86±0,06	41,9±0,5
$Ni^{2+} + 2(3Gly)^- \leftrightarrow Ni(3Gly)_2$	7,18±0,02	-33,53±0,50	-40,98±0,11	25,0±0,9
$Ni^{2+} + 3(3Gly)^- \leftrightarrow Ni(3Gly)_3^-$	10,10±0,02	-56,90±0,40	-57,65±0,11	2,5±0,9
$Ni^{2+} + (3Gly)^- - H^+ \leftrightarrow NiH_1(3Gly)$	-3,14±0,02	34,03±0,30	17,92±0,11	54,0±0,9
$Ni^{2+} + 2(3Gly)^- - 2H^+ \leftrightarrow NiH_2(3Gly)_2^{2-}$	-9,29±0,05	88,47±0,30	53,03±0,28	118,9±0,9
$Ni^{2+} + 3(3Gly)^- - 3H^+ \leftrightarrow NiH_3(3Gly)_3^{4-}$	-17,13±0,20	132,42±0,30	97,78±1,14	116,2±2,7
$Co^{2+} + Gly^- \leftrightarrow CoGly^+$	5,19±0,05	-9,06±0,30	-29,62±0,28	69,0±0,3
$Co^{2+} + 2Gly^- \leftrightarrow CoGly_2$	9,23±0,04	-27,10±0,30	-52,68±0,23	85,8±0,3
$Co^{2+} + 3Gly^- \leftrightarrow CoGly_3^-$	12,03±0,09	-44,51±0,30	-68,67±0,51	81,0±0,7
$Co^{2+} + (3Gly)^- \leftrightarrow Co(3Gly)^+$	3,28±0,02	-3,18±0,34	-18,72±0,11	52,1±0,8
$Co^{2+} + 2(3Gly)^- \leftrightarrow Co(3Gly)_2$	5,41±0,05	-12,11±0,56	-30,88±0,29	63,0±0,9
$Co^{2+} + 3(3Gly)^- \leftrightarrow Co(3Gly)_3^-$	7,94±0,05	-18,01±0,21	-45,32±0,29	91,6±0,8
$Co^{2+} + (3Gly)^- - H^+ \leftrightarrow CoH_1(3Gly)$	-3,96±0,02	21,52±0,45	22,60±0,11	-3,6±1,9
$Co^{2+} + 2(3Gly)^- - 2H^+ \leftrightarrow CoH_2(3Gly)_2^{2-}$	-9,88±0,03	43,04±0,30	56,40±0,17	-44,8±1,6

Процессы образования комплексных частиц $Ni(Gly)^+$, $Ni(Gly)_2$ и $Ni(Gly)_3^-$ связаны с существенной дегидратацией, так как характеризуются довольно значительными положительными величинами $\Delta_r S^\circ$. Величина изменения энтропии немного снижается только в результате присоединения третьего лиганда. В случае образования диглицинатных и триглицинатных комплексов никеля(II) дегидратация гораздо меньше. Она снижается по мере присоединения большего количества лигандов. Значительная дегидратация в процессе комплексообразования с участием глицина связана, по-видимому, с близостью к координационной сфере карбонильного кислорода кар-

боксильной группы аминокислоты, разрушающего гидратационную оболочку катиона никеля(II). В случае образования диглицинатных и триглицинатных комплексов иона Ni^{2+} кислород пептидной группы принимает участие в комплексообразовании и не создает проблем для связанной никелем(II) внутрисферной воды.

Существенное отличие термодинамики процессов комплексообразования аминокислот и коротких пептидов обусловлено участием в координации последних атомов азота пептидной группы. В щелочной среде происходит депротонирование и координация азота пептидных групп диглицина и триглицина с образованием частиц

$\text{NiH}_1(2\text{Gly})$, $\text{NiH}_2(2\text{Gly})_2^{2-}$ и $\text{NiH}_3(2\text{Gly})_3^{4-}$,
 $\text{NiH}_1(3\text{Gly})$, $\text{NiH}_2(3\text{Gly})_2^{2-}$ и $\text{NiH}_3(3\text{Gly})_3^{4-}$,
 $\text{CoH}_1(3\text{Gly})$, $\text{CoH}_2(3\text{Gly})_2^{2-}$.

Суммарные процессы диссоциации и комплексообразования характеризуются положительными величинами изменения энтальпии. Следовательно, эндоэффект процесса диссоциации NH-группы пептидов значительно превышает экзоэффект образования связей катиона металла с азотом аминогруппы и азотом пептидной группы.

Эндотермичность процессов образования комплексов $\text{CoH}_1(3\text{Gly})$, $\text{CoH}_2(3\text{Gly})_2^{2-}$ оказалась существенно меньше, чем можно было бы ожидать из-за более низкой устойчивости моно-, бис- и трискомплексов кобальта(II) с триглицидом по сравнению с аналогичными комплексами никеля(II). Из табл. 6 следует, что отрицательные величины $\Delta_r H^\circ$ для частиц $\text{Ni}(\text{Gly})^+$, $\text{Ni}(\text{Gly})_2$ и $\text{Ni}(\text{Gly})_3^-$ 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. 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 $\text{NiH}_1(3\text{Gly})$, $\text{NiH}_2(3\text{Gly})_2^{2-}$ и $\text{NiH}_3(3\text{Gly})_3^{4-}$ 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.

Приведенные результаты работ раскрывают важность фундаментальных исследований в области электрохимии и термодинамики процессов с участием разнообразных классов органических соединений и металлокомплексов.

Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научной аппаратурой ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, № 075-15-2021-671).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Sci-

ence and Higher Education of Russia, N. 075-15-2021-671).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Kadish K.M., Saemelbecke E.V., Royal G.** Electrochemistry of Metalloporphyrins in Nonaqueous Media. In: *The Porphyrin Handbook*. Ed. by K.M. Kadish. San Diego: Academic Press. 2000. V. 8. Chap. 55. P. 1-114.
2. **Березина Н.М., Базанов М.И., Койфман О.И.** Пирридилзамещенные порфирины: электрохимия и катализ процесса электровосстановления молекулярного кислорода. В кн.: *Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений*. Под ред. О.И. Койфмана. М.: ЛЕНАНД. 2019. С. 619-656.
Berezina N.M., Bazanov M.I., Koifman O.I. Pyridyl-substituted porphyrins: electrochemistry and catalysis of electrocatalysis of the oxygen reduction reaction. In: *Materials based on tetrapyrrole macroheterocyclic functional compounds*. Ed. by O.I. Koifman. M.: LENAND. 2019. С. 619-656 (in Russian).
3. **Masa J., Ozoemena K., Schuhmann W., Zagal J.H.** // *J. Porph. Phtal.* 2012. V. 16. P. 761-784. DOI: 10.1142/S1088424612300091.
4. **Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С., Глазунов А.В.** // *Электрохимия*. 2011. Т. 47. № 1. С. 46-51.
Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Glazunov A.V. // *Russ. J. Electrochem.* 2011. V. 47. N 1. P. 42-46. DOI: 10.1134/S1023193511010046.
5. **Do Ngoc Minh, Berezina N.M., Bazanov M.I., Gyseinov S.S., Berezin M.B., Koifman O.I.** // *J. Porph. Phtal.* 2016. V. 20. N 5. P. 615-623. DOI: 10.1142/S1088424616500437.
6. **Do Ngoc Minh, Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Glazunov A.V.** // *Macroheterocycles*. 2014. V. 7. N 1. P. 73-79. DOI: 10.6060/mhc131159b.
7. **Berezina N.M., Do Ngoc Minh, Bazanov M.I., Semeikin A.S., Maksimova A.A.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 29-34.
Berezina N.M., Do N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Maksimova A.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 2. P. 29-34 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186102.5652.
8. **Березина Н.М., Базанов М.И., Максимова А.А., Семейкин А.С.** // *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91. № 12. С. 2084-2090.
Berezina N.M., Bazanov M.I., Maksimova A.A., Semeikin A.S. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017. V. 91. N 12. P. 2377-2382. DOI: 10.1134/S0036024417120032.
9. **Berezina N.M., Klyueva M.E., Bazanov M.I.** // *Macroheterocycles*. 2017. V. 10. N 3. P. 308-312. DOI: 10.6060/mhc170507b.
10. **Березина Н.М., Туманова Н.Н., До Нгок Минь, Базанов М.И., Семейкин А.С., Глазунов А.В.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 2. С. 7-13.
Berezina N.M., Tumanova N.N., Do Ngoc Minh, Bazanov M.I., Semeikin A.S., Glazunov A.V. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2016. V. 59. N 2. P. 7-13 (in Russian).
11. **Berezina N.M., Berezin M.B., Semeikin A.S.** // *J. Molec. Liq.* 2019. V. 290. P. 111196. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111196.
12. **Васильев В.П.** Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. шк. 1982. 320 с.
Vasil'ev V.P.

- Thermodynamic properties of solutions of electrolytes. M.: Vyssh. shk. 1982. 320 p. (in Russian).
13. Гридчин С.Н., Никольский В.М. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 4. С. 581-585. DOI: 10.7868/S0044453714040104. Gridchin S.N., Nikol'skii V.M. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 88. N 4. P. 573-577. DOI: 10.1134/S0036024414040098.
 14. Гридчин С.Н. // Рос.хим.журн. 2015. Т. 59. № 1-2. С. 107-113. Gridchin S.N. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 89. N 3. P. 655-662. DOI: 10.1134/S1070363217030446.
 15. Гридчин С.Н., Никольский В.М. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1816-1818. DOI: 10.7868/S0044453717100144. Gridchin S.N., Nikol'skii V.M. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017. V. 91. N 10. P. 2061-2063. DOI: 10.1134/S0036024417100132.
 16. Гридчин С.Н., Никольский В.М. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 9. С. 1320-1324. DOI: 10.31857/S0044453722090138. Gridchin S.N., Nikol'skii V.M. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2022. V. 96. N 9. P. 1958-1962. DOI: 10.1134/S0036024422090138.
 17. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Орлова Т.Д., Самошкина Т.Д. // Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. № 2. С. 292-299. Vasil'ev V.P., Kochergina L.A., Orlova T.D., Samoshkina T.D. // *Zhurn. Obshch. Khim.* 1981. V. 51. N 2. P. 292-299 (in Russian).
 18. Гридчин С.Н. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1914-1919. DOI: 10.1134/S0044453718120154. Gridchin S.N. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2018. V. 92. N 12. P. 2435-2439. DOI: 10.1134/S0036024418120154.
 19. Гридчин С.Н., Ромодановский П.А., Пырзу Д.Ф. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 1. С. 156-160. DOI: 10.1134/S0036024409010270. Gridchin S.N., Romodanovskii P.A., Pyreu D.F. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2009. V. 83. N 1. P. 138-142. DOI: 10.1134/S0036024409010270.
 20. Гридчин С.Н., Никольский В.М. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 10. С. 1612-1614. DOI: 10.31857/S0044453721100095. Gridchin S.N., Nikol'skii V.M. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2021. V. 95. N 10. P. 2174-2176. DOI: 10.1134/S0036024421100095.
 21. Гридчин С.Н., Чернявская Н.В., Никольский В.М. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 9. С. 1434-1436. DOI: 10.31857/S0044453720090095. Gridchin S.N., Chernyavskaya N.V., Nikol'skii V.M. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. N 9. P. 1959-1961. DOI: 10.1134/S0036024420090095.
 22. Гридчин С.Н., Базанов М.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 6. С. 23-26. Gridchin S.N., Bazanov M.I. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2008. V. 51. N 6. P. 23-26 (in Russian).
 23. Гридчин С.Н., Базанов М.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 2. С. 85-88. Gridchin S.N., Bazanov M.I. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2007. V. 50. N 2. P. 85-88 (in Russian).
 24. Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Чернов А.С., Литвиненко В.Э. // Журн. неорг. химии. 2016. Т. 61. № 4. С. 549-554. DOI: 10.7868/S00444537X16040127. Lytkin A.I., Chernyavskaya N.V., Chernov A.S., Litvinenko V.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. N 4. P. 526-530. DOI: 10.1134/S0036023616040124.
 25. Лыткин А.И., Литвиненко В.Э., Чернов А.С., Черников В.В., Чернявская Н.В. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 8. С. 1264-1268. DOI: 10.7868/S0044453715080208. Lytkin A.I., Litvinenko V.E., Chernov A.S., Chernikov V.V., Chernyavskaya N.V. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2015. V. 89. N 8. P. 1402-1406. DOI: 10.1134/S0036024415080208.
 26. Кривоногих Т.С., Пырзу Д.Ф., Козловский Е.В., Титова Е.С. // Журн. неорг. химии. 2012. Т. 57. № 4. С. 699-702. DOI: 10.1134/S0036023612040158. Krivonogikh T.S., Pyreu D.F., Kozlovskii E.V., Titova E.S. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 57. N 4. P. 634-637. DOI: 10.1134/S0036023612040158.
 27. Чернявская Н.В., Лыткин А.И., Чернов А.С., Литвиненко В.Э. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 626-629. DOI: 10.7868/S0044453717040057. Chernyavskaya N.V., Lytkin A.I., Chernov A.S., Litvinenko V.E. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017. V. 91. N 4. P. 650-653. DOI: 10.1134/S0036024417040045.
 28. Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Чернов А.С., Литвиненко В.Э. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 12. С. 1812-1815. DOI: 10.7868/S0044453716120207. Lytkin A.I., Chernyavskaya N.V., Chernov A.S., Litvinenko V.E. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2016. V. 90. N 12. P. 2383-2386. DOI: 10.1134/S0036024416120207.
 29. Zhang C.X., Lippard S.J. // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2003. V. 7. N 4. P. 481-489. DOI: 10.1016/S1367-5931(03)00081-4.
 30. Srisuknimit V., Qiao Y., Schaefer K., Kahne D., Walker S. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 9791-9794. DOI: 10.1021/jacs.7b04881.
 31. Li H., Jiang J., Luo Y. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 15030-15038. DOI: 10.1039/C7CP01997A.
 32. Marsh B.M., Zhou J., Garand E. // *RSC Advances*. 2015. V. 5. P. 1790-1795. DOI: 10.1039/C4RA09655J.
 33. Balogh B.D., Szunyog G., Lukács M. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2021. N 50. P. 14411-14420. DOI: 10.1039/D1DT02324A.
 34. Горболетова Г.Г., Бычкова С.А., Фролова К.О. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 9. С. 1311-1319. Gorboletova G.G., Bychkova S.A., Frolova K.O. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2022. V. 96. N 9. P. 1909-1916. DOI: 10.31857/S0044453722090126.
 35. Горболетова Г.Г., Метлин А.А., Бычкова С.А. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 5. С. 684-689. Gorboletova G.G., Metlin A.A., Bychkova S.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2018. V. 92. N 5. P. 823-828. DOI: 10.7868/S0044453718050023.
 36. Горболетова Г.Г., Метлин А.А. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 2. С. 206-210. Gorboletova G.G., Metlin A.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2016. V. 92. N 2. P. 334-338. DOI: 10.1134/S0036024416010118.
 37. Горболетова Г.Г., Бычкова С.А., Фролова К.О. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 8. С. 1167-1173. Gorboletova G.G., Bychkova S.A., Frolova K.O. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. N 8. P. 1549-1555. DOI: 10.1134/S0036024420080099.
 38. Gorboletova G.G., Kochergina L.A. // *J. Therm. Anal. Calorimetry*. 2007. V. 87. N 2. P. 561-565. DOI: 10.1007/s10973-006-7679-y.

Поступила в редакцию (Received) 13.03.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 20.03.2023