

Для цитирования:

Молчанов А.С., Леденков С.Ф. Термодинамические характеристики комплексообразования никеля(II) с L-тирозином и сольватации реагентов в водных растворах этанола. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 10. С. 24–29.

For citation:

Molchanov A.S., Ledenkov S.F. Thermodynamic characteristics of complexation of nickel (II) with L-tyrosine and solvation of reagents in aqueous solutions of ethanol. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 10. P. 24–29.

УДК 544.35:544.3:54-386

А.С. Молчанов, С.Ф. Леденков

Молчанов Алексей Сергеевич

Кафедра химии, Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова, ул. 1 Мая, 14, Кострома, Российская Федерация, 156961

E-mail: mas_07@inbox.ru

Леденков Сергей Федорович (✉)

Кафедра общей химической технологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: 7_up@isuct.ru (✉)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НИКЕЛЯ(II) С L-ТИРОЗИНОМ И СОЛЬВАТАЦИИ РЕАГЕНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭТАНОЛА

Методом калориметрического титрования определены энтальпии реакции образования моно- и бис-тирозинатных комплексов никеля в бинарных растворителях с содержанием $\theta \neq 0,6$ мол. долей этанола. Рассчитаны энтропийный параметр реакции и энтальпии переноса реагентов из воды в бинарные растворители. Показано, что влияние растворителя на термодинамические параметры реакции образования комплекса существенным образом зависит от сольватного состояния лиганда, тирозинат-аниона.

Ключевые слова: L-тирозин, аминокислоты, координационные соединения, комплексообразование, энтальпия, калориметрия, сольватация, бинарные растворители

UDC 544.35:544.3:54-386

A.S. MOLCHANOV, S.F. LEDENKOV

Alexei S. Molchanov

Department of Chemistry, Nekrasov Kostroma State University, 1 May str., 14, Kostroma, 156961, Russia

E-mail: mas_07@inbox.ru

Sergei F. Ledenkov (✉)

Department of General Chemical Engineering, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: 7_up@isuct.ru (✉)

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF COMPLEXATION OF NICKEL (II) WITH L-TYROSINE AND SOLVATION OF REAGENTS IN AQUEOUS SOLUTIONS OF ETHANOL

By means of calorimetric titration the enthalpies of complex formation of nickel (II) with L-tyrosine in solvents containing 0 – 0.6 molar fractions of ethanol were determined at the temperature of 273 K and ion force of solution of 0. Initial solutions were L-tyrosinate of sodium and nickel perchlorate of analytical grade. Molar enthalpies were calculated taking into account the fraction distribution of formed complexes, their stability constants and dilution enthalpies of titrant. Stepwise stability constants of complexes of L-tyrosine with nickel (II) which are necessary to know for enthalpies calculations were determined by the method of potentiometric titration. The probable scheme of stepwise reactions of complex formation is discussed. Changes in entropy of reactions as well as the transfer enthalpies of all reagents from water in aqueous ethanol have been calculated. It has been established, that effect of solvent on the thermodynamic characteristics of complexation depends considerably on a solvation of ligand, i.e. anion of tyrosine.

Key words: L-tyrosine, amino acids, complex compounds, complexation, enthalpy, calorimetry, solvation, binary solvents

Влияние растворителя на комплексообразование исключительно велико, поскольку растворитель является не только средой для протекания химической реакции, но и одним из непосредственных участников химического взаимодействия. Одним из условий образования комплексного соединения в растворе является частичное разрушение сольватных оболочек, окружающих взаимодействующие ионно-молекулярные частицы. Энергетические затраты, связанные с изменением сольватации реагирующих частиц, необходимо учитывать, рассматривая процессы комплексообразования.

L-тирозин относится к группе заменимых протеиногенных аминокислот и входит в состав почти всех белков, в частности пепсина и инсулина. Он входит в состав многих ферментов, в некоторых из них тирозин регулирует функциональную активность. Важной биохимической функцией тирозина является его участие в процессах синтеза нейротрансмиттеров (дофамина, адреналина, норадреналина), тиреоидных гормонов и пигмента меланина [1].

Термодинамические данные по комплексообразованию тирозина с ионами *d*-металлов в неводных растворах в литературе практически отсутствуют. В работе [2] определены энтальпии комплексообразования тирозина с ионами переходных металлов в водном растворе при 25 °С, $I = 0,2$ КСl. Для реакции образования монокомплекса никеля(II) найдено $\Delta_r H = -35,9 \pm 0,5$ кДж/моль. Для нахождения энтальпии авторы использовали методы калориметрии и потенциометрии, однако из

текста статьи не ясно, каким методом были найдены энтальпии образования комплекса никеля. В настоящее время IUPAC не рекомендует использовать потенциометрию для нахождения величин $\Delta_r H$. В связи с этим калориметрическое исследование комплексообразования Ni(II) с тирозином в водных и смешанных растворителях представляется актуальным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В эксперименте использовали раствор тирозината натрия, приготовленный из L-тирозина квалификации «ос.ч.» («Ajinomoto», Япония) и раствора NaOH, перхлорат никеля квалификации «х.ч.». Этанол «ректификат» перегоняли в присутствии щелочи. Остаточное содержание воды в этаноле (4–5%) определяли денсиметрическим методом и учитывали при приготовлении растворов. Фоновый электролит не добавлялся. В условиях, когда концентрация ионов в исследуемом растворе является малой и значение ионной силы невелико, ее влиянием на термодинамические параметры реакции можно пренебречь, поскольку величина этого влияния сопоставима с реальными погрешностями эксперимента. Дополнительным аргументом в пользу отказа от фонового электролита являются константы устойчивости комплексов, которые были измерены при $I \rightarrow 0$. Другой причиной является низкая растворимость тирозина, которая в присутствии «фона» может еще более уменьшаться из-за эффекта высаливания.

Для определения энтальпий комплексообразования был использован микрокалориметр тит-

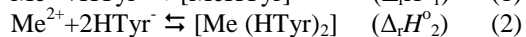
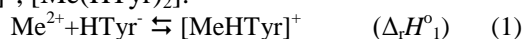
рования ТАМ III (TA Instruments USA). Высокая чувствительность калориметра позволяет определять тепловые эффекты реакций при низких концентрациях реагентов. В реакционную ячейку объемом 20 мл помещали водно-этанольный раствор тирозината натрия с $\approx 0,001-0,1$ моль/л, в шприце-дозаторе (1 мл) находился раствор перхлората никеля(II) концентрацией порядка 0,2–0,7 моль/л, приготовленный на основе растворителя с соответствующей мольной долей этанола. В отдельном опыте определяли теплоты разведения раствора перхлората никеля. Конечное соотношение C_{Ni}/C_{Tyr} изменялось в разных опытах от 1:1 до 1:3.

Молярные энтальпии реакций рассчитывались с учетом долевого распределения образующихся комплексов, их констант устойчивости и энтальпий разведения титранта [3]. Проверка калориметра проводилась по стандартной методике [4] путем измерения энтальпии комплексообразования 18-краун-6 с барием (II). Полученное значение $\Delta_r H = -30,9 \pm 1$ кДж/моль хорошо согласуется с рекомендованной величиной: $\Delta_r H = 31,5 \pm 1,2$ кДж/моль.

Необходимые для расчетов величин $\Delta_r H$ константы устойчивости тирозинатных комплексов были определены методом потенциометрического титрования, как это описано в работе [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тирозин можно рассматривать как потенциально тридентатный лиганд, имеющий донорные амино-, гидроксо- и карбоксилатную группы, однако возможность координации гидроксогруппы в литературе не рассматривается. Можно предположить, что стерические затруднения препятствуют координации диссоциированной гидроксогруппы. Известно [6], что тирозинат-анион $HTyr^-$ образует с *d*-металлами комплексы состава $[MeHTyr]^+$, $[Me(HTyr)_2]$:



Водный раствор тирозината натрия имеет слабощелочную реакцию; комплексообразование, как и в случае других аминокислотных комплексов, происходит в области pH 6–9. При этом образование гидроксокомплексов вида $[NiOH]^+$ маловероятно, т.к. гидролиз соли никеля в присутствии сравнительно высокой концентрации тирозинатного лиганда подавлен. Недиссоциированные аминокислоты, по-видимому, не образуют комплексов, по крайней мере, в слабощелочных растворах.

Для корректного расчета энтальпий комплексообразования ($\Delta_r H_1$, $\Delta_r H_2$) необходимо иметь надежные значения констант устойчивости комплексов $[NiHTyr]^+$, $[Ni(HTyr)_2]$ ($\lg K_1$, $\lg K_2$), которые были определены ранее методом потенциометрического титрования и представлены в табл. 1. Приведенные в таблице значения констант для водного раствора согласуются с величинами $\lg K_1$ из работы [6], которые находятся в интервале 4,90–5,15 при $I = 0,05-0,2$ и 298 К.

Таблица 1

Ступенчатые константы устойчивости комплексов L-тирозина с никелем (II) в водно-этанольных смесях, 298 К, $I \rightarrow 0$

Table 1. Stepwise stability constants of complexes of L-tyrosine with nickel (II) in water-ethanol mixtures, 298 K, $I \rightarrow 0$

| Константа | X_2 , мол. доля EtOH | | | | |
|-----------|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 0 | 0,20 | 0,40 | 0,60 | 0,70 |
| $\lg K_1$ | 4,92±0,10 | 5,23±0,10 | 5,87±0,10 | 6,05±0,10 | 6,16±0,10 |
| $\lg K_2$ | 3,47±0,15 | 3,39±0,15 | 3,92±0,15 | 4,46±0,15 | 4,75±0,15 |

По программе, рассмотренной в работе [3], были рассчитаны молярные энтальпии комплексообразования, которые приведены в табл. 2. Представленные значения можно считать стандартными, так как они были получены при низких значениях ионной силы раствора, когда ее влияние на определяемые термодинамические параметры реакции сопоставимо с иными погрешностями эксперимента.

Таблица 2

Молярные энтальпии ступенчатых реакций образования тирозинатных комплексов никеля(II) в водно-этанольных растворителях при 298 К, $I \rightarrow 0$

Table 2. Molar enthalpies of stepwise reactions of complex formation of nickel (II) with tyrosine in aqueous ethanol solvents at 298 K, $I \rightarrow 0$

| Энтальпия, кДж/моль | X_2 , мол. доля EtOH | | | |
|--------------------------|------------------------|-------|-------|-------|
| | 0,00 | 0,20 | 0,40 | 0,60 |
| $-\Delta_r H_1 \pm 0,50$ | 4,32 | 16,31 | 14,36 | 9,28 |
| $-\Delta_r H_2 \pm 0,50$ | 10,89 | 13,09 | 13,93 | 16,38 |

При образовании моно-тирозинатного комплекса (рис. 1, кр. 1), в области составов растворителя 0–0,2 мол. долей EtOH наблюдается рост экзотермичности процесса. При дальнейшем увеличении концентрации этанола экзотермичность комплексообразования понижается. При образовании бис-тирозината никеля наблюдается монотонное уменьшение энтальпии $\Delta_r H^{\circ}_2$ по мере обогащения растворителя спиртом (рис. 1., кр. 2).

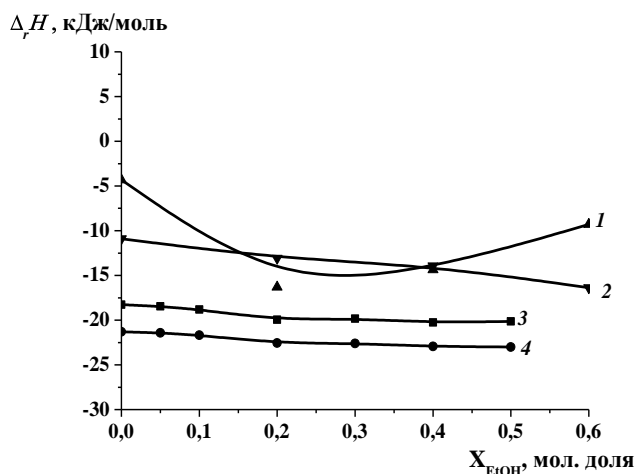


Рис. 1. Влияние состава водно-этанольного растворителя на энтальпии ступенчатых реакций образования тирозинатов и глицинатов Ni(II): 1- [NiHTyr]⁺, 2- [Ni(HTyr)₂], 3- [NiGly]⁺ [7], 4- [Ni(Gly)₂] [7]

Fig. 1. Influence of the water-ethanol solvent composition on enthalpy of stepwise reactions of formation of tyrosinate and glycinate complexes of Ni (II): 1 – [NiHTyr]⁺, 2 – [Ni(HTyr)₂], 3 – [NiGly]⁺ [7], 4 – [Ni(Gly)₂] [7]

Ранее, при анализе энтальпий образования аминоккомплексов в водно-органических растворителях было установлено [8], что изменения энтальпии комплексообразования $\Delta_r H^\circ$ при замене растворителя вызываются, главным образом, ослаблением сольватации электронодонорных атомов лиганда, вступающих в координацию с центральным ионом. При этом строение и размер углеводородного фрагмента лиганда слабо влияют на изменения $\Delta_r H^\circ$, вызванные заменой растворителя. Прирост экзотермичности реакции в неводной среде пропорционален числу координационных связей, образующихся между лигандом и центральным ионом. На рис. 1 (кр. 3, 4) приведены зависимости $\Delta_r H = f(X_{\text{EtOH}})$ для аминокислотных комплексов никеля (II). Как показывает график, энтальпии реакций образования комплексов [Ni(HTyr)₂], [NiGly]⁺, [Ni(Gly)₂] изменяются в зависимости от состава растворителя примерно одинаковыми темпами. Это косвенно указывает на то, что координация как тирозинатного, так и глицинатного лигандов происходит по одним и тем же донорным группам: аминной и карбоксилатной. Подобный вывод был сделан при анализе функций $\lg K = f(X_{\text{EtOH}})$ для тирозинатных и глицинатных комплексов никеля(II).

С использованием полученных величин $\Delta_r H$ и рассчитанных из констант устойчивости значений $\Delta_r G$ были вычислены энтропийные параметры $T\Delta_r S$ реакции, протекающей в бинарных растворителях различного состава. Изменения

термодинамических функций комплексообразования представлены на рис. 2.

Графики показывают, что в области составов растворителя 0–0,2 мол. долей EtOH наблюдается рост экзотермичности реакции образования монокомплекса и уменьшение энтропийного параметра. Первый фактор способствует комплексообразованию, второй – препятствует. Для диапазона 0,2–0,6 мол. долей EtOH наблюдается обратный характер зависимостей. При этом энтропия благоприятствует росту устойчивости комплекса.

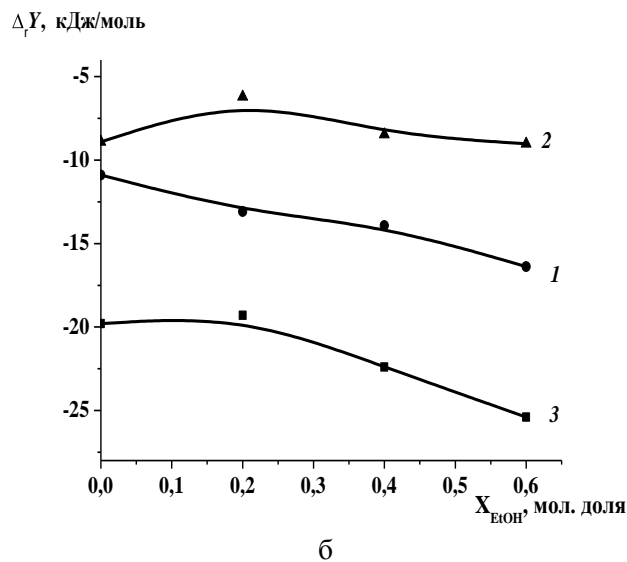
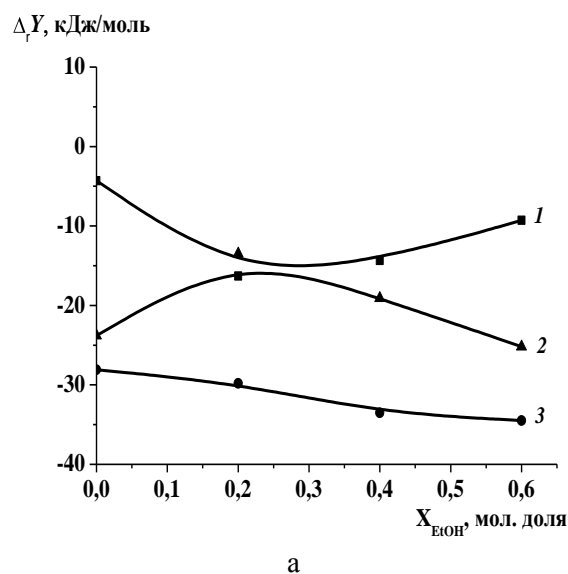


Рис. 2. Зависимость величин $\Delta_r H$ (1), $-T\Delta_r S$ (2) и $\Delta_r G$ (3) реакции образования моно-тирозинатного (а) и бис-тирозинатного (б) комплексов никеля (II) от состава водно-этанольного растворителя

Fig. 2. Dependence of values $\Delta_r H$ (1), $-T\Delta_r S$ (2) and $\Delta_r G$ (3) for reaction of formation of mono-tyrosine (a) and bis-tyrosine (б) complexes of nickel (II) on composition of water-ethanol solvent

С ростом содержания этанола происходит энтальпийная стабилизация бискомплекса, энтропийный вклад при этом остается практически неизменным. Характер зависимостей ($\Delta_r H$, $T\Delta_r S$ на рис. 2а) указывает на компенсационный эффект энтальпийного и энтропийного параметров, который обеспечивает плавное изменение свободной энергии Гиббса при замене растворителя.

Для выявления роли растворителя в процессе комплексообразования рассмотрим влияние параметров сольватации реагентов на энтальпию реакции. Это можно сделать, используя соотношение, полученное на основе термодинамического цикла переноса:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ(\text{НТyr}^-) + \Delta_r H^\circ(\text{Ni}^{2+}) - \Delta_r H^\circ([\text{NiНТyr}]^+) \quad (3)$$

Энтальпии переноса $\Delta_r H(\text{Ni}^{2+})$ приводятся в литературе [9]. Для нахождения значения $\Delta_r H(\text{НТyr}^-)$ необходимы данные по теплотам растворения тирозина в воде и водном этаноле. Ввиду низкой растворимости аминокислоты, экспериментально найти такие данные затруднительно. В связи с этим величина $\Delta_r H(\text{НТyr}^-)$ была оценена на основе так называемого метода коэффициентов различий, предложенного в работе [10].

Значение $\Delta_r H$ для реакции комплексообразования было найдено экспериментально (табл. 2). Величина $\Delta_r H([\text{NiНТyr}]^+)$ вычислена по уравнению (3). Рассчитанные энтальпийные функции переноса реагентов приведены на рис. 3.

График на рис. 3. показывает, что в этаноле тирозинатный лиганд сольватирован слабее, чем в воде (кр. 1). Функции переноса лиганда, иона металла и комплексного иона $\Delta_r H = f(X_{\text{EtOH}})$ (кр. 1, 3, 4) имеет эндотермический экстремум при $X_{\text{EtOH}} \approx 0,20-0,25$ мол. доли, что, вероятно, связано с изменением структуры растворителя в этой области состава.

При этом зависимости (3, 4) изменяются симбатно, причем $\Delta_r H([\text{NiНТyr}]^+) \approx \Delta_r H(\text{Ni}^{2+})$, следовательно, эти вклады частично взаимно компенсируются (ур-е 3). Таким образом, можно сделать вывод, что влияние растворителя на термодинамические функции $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ реакции образования комплекса $[\text{NiНТyr}]^+$ зависит наиболее значительным образом от сольватного состояния лиганда, то есть тирозинат-аниона.

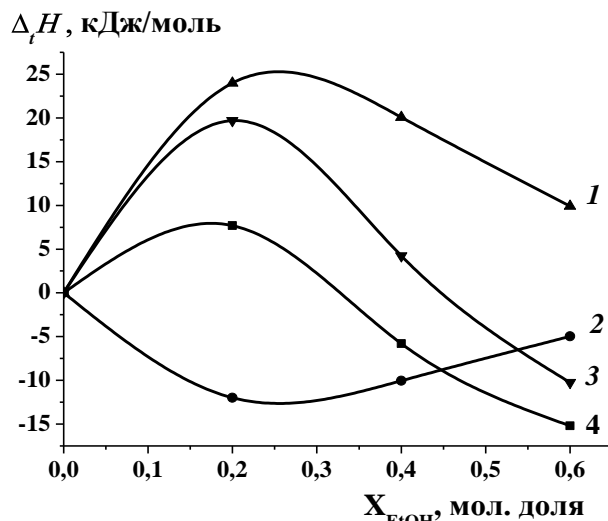


Рис. 3. Изменения $\Delta_r H$ для процессов переноса из воды в водно-этанольный растворитель 1 – лиганда НТyr⁻, 3 – комплекса $[\text{NiНТyr}]^+$, 4 – иона Ni^{2+} , 2 – реакции образования $[\text{NiНТyr}]^+$
Fig. 3. Change in $\Delta_r H$ for transfer process from water in the water-ethanol solvent 1 - ligand НТyr⁻, 3 - complex $[\text{NiНТyr}]^+$, 4 - ion Ni^{2+} , 2 - reactions of $[\text{NiНТyr}]^+$ formation

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (The research was carried out in framework of the State Task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation)

ЛИТЕРАТУРА

1. Бак З.М. Химическая передача нервного импульса. М.: Мир. 1977. 118 с.
2. Kiss T., Gergely A. Complex-forming properties of tyrosine isomers with transition metal ions. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984. P. 1951 – 1957. DOI: 10.1039/DT9840001951.
3. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. Обработка результатов калориметрических измерений на ЭЦВМ при изучении сложных равновесий в растворах. *Журн. неорг. химии.* 1982. Т. 27. № 9. С. 2169 – 2172.
4. Buschmann H.J. A test reaction from macrocyclic chemistry for calorimetric titrations. *Thermochim. Acta.* 1999. V. 333. P. 49-53. DOI: 10.1016/S0040-6031(99)00096-9

REFERENCES

1. Bacq Z.M. Chemical Transmission of Nerve Impulses. *AnHistoricalSketch*: Elsevier. 1975. 106 p.
2. Kiss T., Gergely A. Complex-forming properties of tyrosine isomers with transition metal ions. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984. P. 1951 – 1957. DOI: 10.1039/DT9840001951.
3. Borodin V.A., Kozlovsky E.V., Vasilev V.P. Treatment of results of calorimetric measurements by PC at study of complex equilibria in solutions. *Zhurn. Neorg. Khim.* 1982. V. 27. N 9. P. 2169 – 2172 (in Russian).
4. Buschmann H.J. A test reaction from macrocyclic chemistry for calorimetric titrations. *Thermochim. Acta.* 1999. V. 333. P. 49-53. DOI: 10.1016/S0040-6031(99)00096-9.

5. **Молчанов А.С., Леденков С.Ф.** Термодинамика образования комплексов никеля(II) с L-тирозином в водно-этанольных растворителях. *Журн. физич. химии*. 2009. Т. 83. № 12. С. 2227-2230. DOI: 10.1134/S0036024409120048.
6. **Petit L.D.** Critical survey of formation constants of complexes of histidine, phenylalanine, tyrosine, L-DOPA and tryptophan. *Pure & Appl. Chem.* 1984. V. 56. N 2. P. 247. DOI: 10.1351/pac198456020247
7. **Михеев С.В., Шарнин В.А.** Термодинамические характеристики реакции образования глицинатов никеля (II) и сольватации реагентов в водных растворах этанола. *Журн. физич. химии*. 2010. Т. 84. № 2. С. 205-209. DOI: 10.1134/S0036024410020019
8. **Леденков С.Ф.** Термодинамическая устойчивость комплексных соединений и энтальпийные характеристики комплексообразования в водно-органических растворителях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2005. Т. 48. Вып. 2. С. 12-18.
9. **Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А., Пирогова Е.С.** Термодинамика сольватации ионов в водно-этанольных растворителях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1984. Т. 27. Вып. 6. С. 730-733.
10. **Шарнин В.А.** Закономерности влияния водно-органических растворителей на термодинамику реакций комплексообразования. II. Изменения энтальпии и энтропии при образовании аминных и карбоксилатных комплексов. *Журн. Общ. Химии*. 2001. Т. 71. № 9. С. 1452-1458. DOI: 10.1023/A:1013949801938
5. **Molchanov A.S., Ledenkov S.F.** The thermodynamic characteristics of formation of nickel (II) complexes with L-tyrosine in aqueous-ethanolic solvents. *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 83. N 12. P. 2028-2031. DOI: 10.1134/S0036024409120048
6. **Petit L.D.** Critical survey of formation constants of complexes of histidine, phenylalanine, tyrosine, L-DOPA and tryptophan. *Pure & Appl. Chem.* 1984. V. 56. N 2. P. 247. DOI: 10.1351/pac198456020247
7. **Mikheev S.V., Sharnin V.A.** Thermodynamic characteristics of the formation reactions of nickel(II) glycinate and the solvation of reagents in aqueous ethanol solutions. *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 84. N 2. P. 153-157. DOI: 10.1134/S0036024410020019.
8. **Ledenkov S.F.** Thermodynamic stability of complex compounds and enthalpy parameters of complexation in aqueous-organic solvents. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2005. V. 48. N 2. P. 12-18 (in Russian).
9. **Nevsky A.V., Shormanov V.A., Krestov G.A., Pirogova E.S.** Thermodynamics of ions solvation in water-ethanol solvents. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 1984. V. 27. N 6. P. 730-733 (in Russian).
10. **Sharnin A.V.** Regularities in the Influence of Water-Organic Solvents on the Thermodynamics of Complex Formation: II. Changes in Enthalpy and Entropy of Formation of Ammonia and Carboxylate Complexes. *Rus. J. Gen. Chem.* 2001. V. 71. N 9. P. 1373-1379. DOI: 10.1023/A:1013949801938

Поступила в редакцию 06.05.2016
Принята к опубликованию 02.06.2016

Received 06.05.2016
Accepted 02.06.2016