

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТ ИЗ РАСТВОРОВ ДИГЛИЦИНА**С.Н. Гридчин, Р.Ф. Шеханов, А.В. Балмасов**

Сергей Николаевич Гридчин (ORCID 0000-0001-8612-7704)*

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

E-mail: sergei_gridchin@mail.ru*

Руслан Феликсович Шеханов (ORCID 0000-0002-2317-5327), Анатолий Викторович Балмасов (ORCID 0000-0003-4742-3767)

Кафедра технологии керамики и электрохимических производств, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: ruslanfelix@yandex.ru, balmasov@isuct.ru

В настоящей работе исследованы процессы электроосаждения покрытий никель-кобальт из хлоридно-диглициновых электролитов различного состава. Показано влияние соотношения компонентов электролита на химический состав и структуру покрытий. Введение в электролит диглицина, образующего с ионами Ni^{2+} и Co^{2+} устойчивые комплексы, препятствует выпадению соответствующих гидроксидов и обеспечивает увеличение рабочего интервала pH. Это имеет важное значение, поскольку наряду с разрядом ионов металлов происходит также разряд ионов водорода, и в прикатодном слое заметно растет концентрация гидроксильных ионов. Исследование кинетики электрохимических процессов методом циклической вольтамперометрии с платиновым электродом показало, что при электроосаждении покрытий никель-кобальт скорость их осаждения растет с увеличением доли ионов кобальта в растворе. Электроосаждение из исследуемых электролитов протекает с большой катодной поляризацией, способствующей получению качественных мелкокристаллических покрытий. Покрытия, осаждаемые на медную поверхность, получают равномерные, имеющие хорошее сцепление с основой. Покрытия осаждали с помощью лабораторного источника тока MPS-3005L-3 Matrix. Процесс осаждения проводили при температуре 25 °C и 50 °C и катодной плотности тока 1 А/дм². Температуру растворов поддерживали с точностью $\pm 0,5$ °C. Циклические вольтамперограммы регистрировали с использованием потенциостата Р-40Х при скорости развертки потенциала 5 мВ/с. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод, вспомогательным – платиновый. Концентрации сульфатов кобальта(II) и никеля(II) варьировались от 0 до 0,16 моль/л при постоянной концентрации диглицина и хлорида калия 0,40 и 1,68 моль/л, соответственно. Структуру и состав покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH с приставкой для элементного анализа. Содержание кобальта в покрытиях никель-кобальт, полученных из исследуемых электролитов, составляет от 31,1 до 88,1 ат.%. При этом увеличение температуры электролита с 25 до 50 °C практически не влияет на состав осаждаемого покрытия. Увеличение содержания в покрытии кобальта сопровождается существенным изменением структуры покрытия.

Ключевые слова: электроосаждение покрытий, комплексные электролиты, диглицин, покрытия никель-кобальт, циклические вольтамперные кривые

Для цитирования:

Гридчин С.Н., Шеханов Р.Ф., Балмасов А.В. Электроосаждение покрытий никель-кобальт из растворов диглицина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 11. С. 121–126. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.7286.

For citation:

Gridchin S.N., Shekhanov R.F., Balmasov A.V. Electrodeposition of nickel-cobalt coatings from solutions of diglycine. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 11. P. 121–126. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.7286.

ELECTRODEPOSITION OF NICKEL-COBALT COATINGS FROM SOLUTIONS OF DIGLYCINE

S.N. Gridchin, R.F. Shekhanov, A.V. Balmasov

Sergei N. Gridchin (ORCID 0000-0001-8612-7704)*

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

E-mail: sergei_gridchin@mail.ru*

Ruslan F. Shekhanov (ORCID 0000-0002-2317-5327), Anatoliy V. Balmasov (ORCID 0000-0003-4742-3767)

Department of Ceramics Technologies and Electrochemical Production, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: ruslanfelix@yandex.ru, balmasov@isuct.ru

The processes of electrodeposition of nickel-cobalt coatings from chloride-diglycine electrolytes of various compositions have been studied. The effect of the alloy components' ratio on chemical composition and structure of the coatings has been demonstrated. The introduction into the electrolyte of diglycine capable of forming stable complexes with Ni^{2+} and Co^{2+} ions makes it possible to prevent the formation of the corresponding hydroxides and increase the working pH range. This is very important, because the discharge of hydrogen ions occurs along with the metal ion discharge during the electroplating, and the concentration of hydroxyl ions noticeably increases in the near-cathodic layer. A study of the kinetics of the electrochemical processes by cyclic voltammetry with a platinum electrode shows, that during electrodeposition of the nickel-cobalt coatings, their deposition rate increases when the proportion of cobalt ions in solution increases. Electroplating from the electrolytes investigated occurs with high cathodic polarization favoring the formation of qualitative finely crystalline coatings of the plated alloys. The coatings plated on copper surface are uniform and characterized by high adhesion to the base metal. The coatings were deposited with an MPS-3005L-3 Matrix laboratory current source. The deposition process was performed at a temperature of 25-50 °C and a cathode current density of 1 A/dm². The temperature of the solutions was maintained with accuracy of ± 0.5 °C. Cyclic voltammograms were recorded with a P-40X potentiostat at 50 °C at a potential sweep rate of 5 mV/s. An saturated silver – silver chloride electrode served as a reference electrode, and a platinum electrode was an auxiliary electrode. Concentrations of cobalt(II) and nickel(II) sulfates were varied from 0 to 0.16 mole/l at fixed concentration values of 0.40 and 1.68 mole/l for diglycine and potassium chloride, respectively. The surface morphology and compositions of the coatings were studied on a Tescan Vega 3 SBH scanning electron microscope with an elemental analysis accessory. The cobalt content in nickel-cobalt coatings obtained from the investigated electrolytes is from 31.1 to 88.1 at.%. An increase in the electrolyte temperature from 25 to 50 °C does not affect the composition of the coatings deposited. A significant change in the structure of nickel-cobalt coatings occurs when they are significantly alloyed with cobalt.

Keywords: coating electrodeposition, complex electrolytes, diglycine, nickel-cobalt coatings, cyclic current-voltage curves

ВВЕДЕНИЕ

Процессы электроосаждения никеля и кобальта весьма чувствительны даже к небольшим изменениям кислотности, поскольку наряду с разрядом ионов металла происходит также разряд ионов водорода, и при этом в катодном слое заметно растет концентрация гидроксильных ионов вплоть до выпадения соответствующих гидроксидов. Низкая растворимость гидроксидов кобальта(II) и

никеля(II) существенно ограничивает область допустимых значений pH электроосаждения и вынуждает использовать кислые электролиты ($\text{pH} < 4$), обладающие низким выходом по току и связанным с этим питтингообразованием. Чтобы предупредить резкие колебания концентрации ионов водорода, в никелевые и кобальтовые электролиты обычно вводят соединения, образующие буферные системы (ацетат натрия, борную кислоту и т.п.). Перспективным способом увеличения рабочего

интервала pH может служить введение в электролит соединений, образующих с ионами Co^{2+} и Ni^{2+} устойчивые комплексы [1-8], которые препятствуют выпадению соответствующих гидроксидов. Использование в составе электролита комплексных соединений способствует также получению более мелкозернистой структуры покрытий и значительному увеличению их твердости [9].

Ранее нами была показана возможность получения качественных никель-кобальтовых покрытий из оксалатно-аммонийных и сульфатно-хлоридных электролитов [10-12]. Целью настоящей работы является исследование процессов осаждения гальванических сплавов никель-кобальт из растворов диглицина (глицил-глицина, HL, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$).

Указанное соединение характеризуется высокой склонностью к образованию разнообразных гомо- и гетеролигандных комплексов [13-20]. В частности, для диглицина установлено образование большого количества однородных по лиганду комплексов кобальта(II) и никеля(II) разной стехиометрии: CoHL^{2+} , CoL^+ , CoH_2L , CoHL_2^+ , CoL_2 , CoH_2L_2^- , $\text{CoH}_3\text{L}_2^{2-}$, CoL_3^- , $\text{CoH}_3\text{L}_3^{4-}$, NiHL^{2+} , NiL^+ , NiH_2L , NiHL_2^+ , NiL_2 , NiH_2L_2^- , $\text{NiH}_3\text{L}_2^{2-}$, NiL_3^- , $\text{NiH}_3\text{L}_3^{4-}$. Кроме того, использование диглицина позволяет исключить из рецептуры традиционно используемые буферные добавки, поскольку растворы аминокислот сами по себе обладают высокой буферной емкостью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы электролитов для электроосаждения покрытий сплавами никель-кобальт готовили из реактивов марки «ч.д.а.». Использовали деионизованную воду (электропроводность 0,056 мкСм/см), полученную с помощью деионизатора мембранного ДМЭ-2Б ОПТИМА. Покрытия осаждали с помощью лабораторного источника тока MPS-3005L-3 Matrix на медные образцы размером 1×2 см. При этом использованы кобальтовые аноды. Процесс осаждения проводили при температуре 25, 50 °C и катодной плотности тока 1 А/дм². Температуру растворов поддерживали с точностью ±0,5 °C. Составы используемых для получения покрытий никель-кобальт электролитов приведены в таблице. Качество покрытий определяли по внешнему виду и сцеплению с основным металлом согласно ГОСТ 9.301-86 и ГОСТ 9.302-88 соответственно. Структуру и состав покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH с приставкой для элементного анализа. Циклические вольтамперограммы регистрировали с

использованием потенциостата Р-40Х при скорости развертки потенциала 5 мВ/с. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М1, вспомогательным – платиновый. Концентрация $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ варьировалась от 0 до 0,16 моль/л, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8$ – 0,40 моль/л, KCl – 1,68 моль/л.

Таблица

Составы электролитов для электроосаждения покрытий никель-кобальт

Table. Compositions of electrolytes for electrodeposition of nickel-cobalt coatings

Электролит:	№1	№2	№3	№4	№5
Компонент	Концентрация, моль/л				
Сульфат кобальта	0,03	0,05	0,08	0,11	0,13
Сульфат никеля	0,13	0,10	0,08	0,05	0,03
Диглицин	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Хлорид калия	1,68	1,68	1,68	1,68	1,68

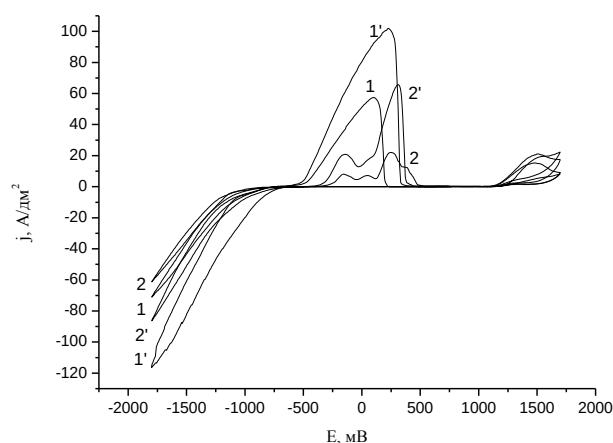


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые, полученные в кобальтовых (кривые 1 и 1') и никелевых (2 и 2') электролитах при 25 °C (1 и 2) и 50 °C (1' и 2'); $C(\text{M}^{2+})=0,16$ моль/л; $C(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8)=0,40$ моль/л; $C(\text{KCl})=1,68$ моль/л

Fig. 1. Cyclic voltammograms obtained in cobalt (curves of 1 and 1') and nickel (2 and 2') electrolytes investigated at 25 °C (1 and 2) and 50 °C (1' and 2'); $C(\text{M}^{2+})=0.16$ mole/l; $C(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8)=0.40$ mole/l; $C(\text{KCl})=1.68$ mole/l

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Циклические вольтамперограммы снимали на платиновом электроде, при этом потенциал электрода смещали вначале в область отрицательных значений. Как видно на рис. 1, при электроосаждении индивидуальных металлов разряд ионов кобальта происходит с меньшей поляризацией по сравнению с ионами никеля. Соответственно за время катодного полуцикла осаждается большее количество кобальта, что подтверждается большей площадью соответствующего анодного пика (повидимому, это связано с меньшей прочностью диглициновых комплексов кобальта по сравнению с

комплексами никеля). При электроосаждении покрытий никель-кобальт скорость их осаждения растет с увеличением доли ионов кобальта в растворе (рис. 2).

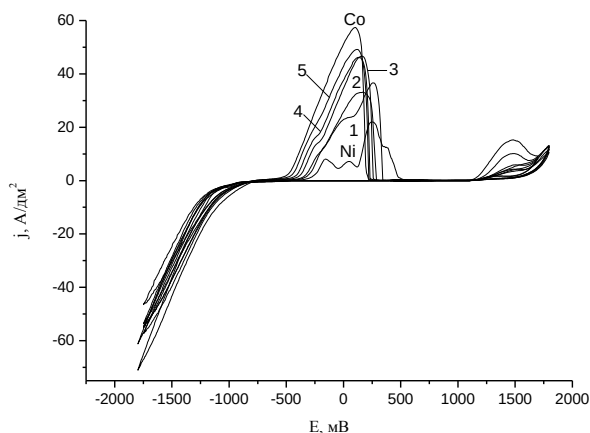


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые, полученные в исследуемых электролитах при 25 °С и соотношении концентраций $C(\text{Co}^{2+}):C(\text{Ni}^{2+}) = 1:4$ (1), $1:2$ (2), $1:1$ (3), $2:1$ (4), $4:1$ (5); Co – кобальтовый электролит без ионов Ni^{2+} ; Ni – никелевый электролит без ионов Co^{2+} ; $C(\text{Co}^{2+})+C(\text{Ni}^{2+})=0,16$ моль/л; $C(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8)=0,40$ моль/л; $C(\text{KCl})=1,68$ моль/л

Fig. 2. Cyclic voltammograms obtained in electrolytes investigated at 25 °С and $C(\text{Co}^{2+}):C(\text{Ni}^{2+})$ concentrations ratio of $1:4$ (1), $1:2$ (2), $1:1$ (3), $2:1$ (4), $4:1$ (5); Co – cobalt electrolyte without Ni^{2+} ions; Ni – nickel electrolyte without Co^{2+} ions; $C(\text{Co}^{2+})+C(\text{Ni}^{2+})=0.16$ mole/l; $C(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8)=0.40$ mole/l; $C(\text{KCl})=1.68$ mole/l

Электроосаждение из исследуемых электролитов протекает с большой катодной поляризацией, способствующей получению качественных мелкокристаллических покрытий. Покрытия, осаждаемые на медные пластины, получают равномерные, имеющие хорошее сцепление с основой. Содержание кобальта в покрытии никель-кобальт закономерно увеличивается с ростом содержания его ионов в растворе (рис. 3). При этом увеличение

температуры электролита с 25 до 50 °С практически не влияет на состав осаждаемого покрытия.

В качестве примера на рис. 4 приведены электронно-микроскопические снимки поверхности покрытий никель-кобальт, полученных из электролитов № 1 и № 5. Видно, что увеличение содержания в покрытии кобальта сопровождается существенным изменением структуры покрытия. Покрытия с высоким содержанием никеля имеют округлую форму кристаллитов, а в покрытиях с высоким содержанием кобальта кристаллиты приобретают вытянутую форму. Размер зерен кристаллов обогащенных никелем покрытий находится в пределах 0,5-1 мкм, а покрытий с высоким содержанием кобальта 0,1-0,25 мкм с длиной около 0,5 мкм. Вследствие высоких внутренних напряжений в покрытиях с высоким содержанием кобальта наблюдается появление трещин, перемещающихся по границам зерен кристаллов покрытия.

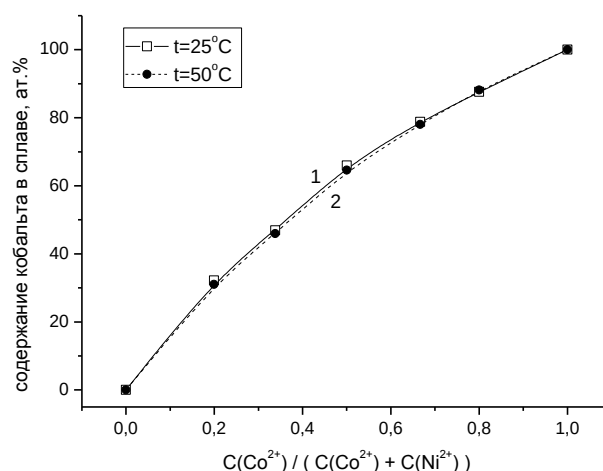
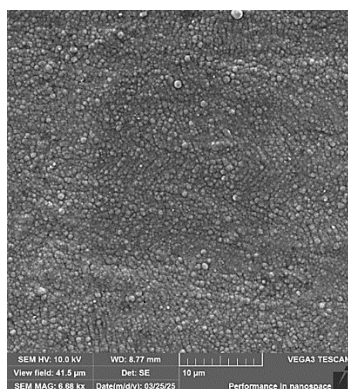
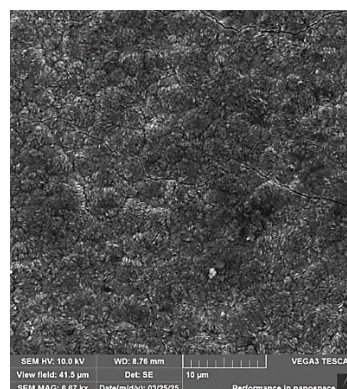


Рис. 3. Зависимость содержания кобальта в покрытии Ni-Co от концентрации ионов Ni^{2+} и Co^{2+} в электролите при 25 °С (1) и 50 °С (2)

Fig. 3. Dependence of cobalt content in Ni-Co coating on concentration of Ni^{2+} and Co^{2+} ions in electrolytes at 25 °С (1) and 50 °С (2)



№ 1



№ 5

Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки поверхности Ni-Co покрытий, полученных из электролитов №1 и №5 при $t=50$ °С и $j=1$ А/дм²

Fig. 4. SEM images of Ni-Co coatings deposited from electrolyte No.1 and No.5 at $t=50$ °С and $j=1$ А/дм²

Работа выполнена в рамках Государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2023-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

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

This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in accordance with a state assignment, project FZZW-2023-0010. The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Lačnjevac U., Jović B.M., Jović V.D. Electrodeposition of Ni, Sn and Ni–Sn alloy coatings from pyrophosphate-glycine bath. *J. Electrochem. Soc.* 2012. V. 159. N 5. P. D310–D318. DOI: 10.1149/2.042205JES.
2. Hammami O., Dhouibi L., Bercot P., Rezrazi E.A. Effect of diethanolamine and triethanolamine on the properties of electroplated Zn–Ni alloy coatings from acid bath. *Can. J. Chem. Eng.* 2013. V. 91. P. 19–26. DOI: 10.1002/cjce.21627.
3. Соцкая Н.В., Сапронова Л.В., Долгих О.В. Кинетика электрокристаллизации никеля из электролитов, содержащих серин. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. № 12. С. 1271–1276. DOI: 10.7868/S042485701412010X.
4. Kahoul A., Azizi F., Bouaoud M. Effect of citrate additive on the electrodeposition and corrosion behaviour of Zn–Co alloy. *Trans. IMF*. 2017. V. 95. N 2. P. 106–113. DOI: 10.1080/00202967.2017.1265766.
5. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н. Электроосаждение сплавов олово–кобальт из оксалатно–аммонийных электролитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 12. С. 111–116. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6965.
6. Мухаметова Г.М., Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Васильев В.В., Скопинцев В.Д. Многокритериальная оптимизация состава раствора комплексных соединений никеля с глицином и янтарной кислотой для химического осаждения сплава Ni–P. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 5. С. 88–97. DOI: 10.6060/ivkkt.20216405.6359.
7. Винокуров Е.Г., Гридчин С.Н., Мухаметова Г.М., Скопинцев В.Д., Бурухина Т.Ф. Протонированный комплекс бис-глицин никеля – эффективный прекурсор для химического осаждения сплава никель–фосфор. *Теор. основы хим. технологии*. 2021. Т. 55. № 5. С. 567–577. DOI: 10.31857/S0040357121040163.
8. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Братков И.В., Ершова Т.В., Донцов М.Г. Актуальные методы электрохимической обработки поверхности. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 151–158. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6841j.
9. Лайнер В.И. Защитные покрытия металлов. М.: Металлургия. 1974. 559 с.
10. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н. Электроосаждение сплава кобальт–никель из сульфатно–оксалатного электролита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 4. С. 68–71.
11. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н. Внутренние напряжения в электролитических сплавах кобальт–никель. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. V. 55. Вып. 8. С. 66–68.
12. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н. Электроосаждение сплавов кобальт–никель и цинк–никель из сульфатно–хлоридных электролитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 8. С. 47–51.

REFERENCES

1. Lačnjevac U., Jović B.M., Jović V.D. Electrodeposition of Ni, Sn and Ni–Sn alloy coatings from pyrophosphate-glycine bath. *J. Electrochem. Soc.* 2012. V. 159. N 5. P. D310–D318. DOI: 10.1149/2.042205JES.
2. Hammami O., Dhouibi L., Bercot P., Rezrazi E.A. Effect of diethanolamine and triethanolamine on the properties of electroplated Zn–Ni alloy coatings from acid bath. *Can. J. Chem. Eng.* 2013. V. 91. P. 19–26. DOI: 10.1002/cjce.21627.
3. Sotskaya N.V., Sapronova L.V., Dolgikh O.V. Kinetics of nickel electrocrystallization from serine-containing electrolytes. *Russ. J. Electrochem.* 2014. V. 50. N 12. P. 1134–1141. DOI: 10.1134/S1023193514120106.
4. Kahoul A., Azizi F., Bouaoud M. Effect of citrate additive on the electrodeposition and corrosion behaviour of Zn–Co alloy. *Trans. IMF*. 2017. V. 95. N 2. P. 106–113. DOI: 10.1080/00202967.2017.1265766.
5. Shekhanov R.F., Gridchin S.N. Electrodeposition of tin-cobalt alloys from ammonium oxalate electrolytes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 12. P. 111–116. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6965.
6. Mukhametova G.M., Vinokurov E.G., Burukhina T.F., Vasil'ev V.V., Skopintsev V.D. Multiobjective optimization of solution's composition on the base of nickel complexes with glycine and succinic acid for electroless deposition of Ni–P alloy. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 5. P. 88–97. DOI: 10.6060/ivkkt.20216405.6359.
7. Vinokurov E.G., Gridchin S.N., Mukhametova G.M., Skopintsev V.D., Burukhina T.F. Protonated nickel bis-glycine chelate: effective precursor for electroless deposition of nickel-phosphorus alloy. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55. N 5. P. 870–879. DOI: 10.1134/S0040579521040345.
8. Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Bratkov I.V., Ershova T.V., Dontsov M.G. Actual methods of electrochemical surface treatment. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 151–158. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6841j.
9. Laiyner V.I. Protective coatings of metals. M.: Metallurgiya. 1974. 559 p. (in Russian).
10. Shekhanov R.F., Gridchin S.N. Electrodeposition of cobalt-nickel alloys from sulfate-oxalate electrolyte. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2011. V. 54. N 4. P. 68–71.
11. Shekhanov R.F., Gridchin S.N. Internal stresses in nickel-cobalt alloys. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2012. V. 55. N 8. P. 66–68.
12. Shekhanov R.F., Gridchin S.N. Electrodeposition of cobalt-nickel and zinc-nickel alloys from sulfamate-chloride electrolyte. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2014. V. 57. N 8. P. 47–51.

13. **Kittl W.S., Rode B.M.** Complex formation of nickel ion with aliphatic dipeptides. *Inorg. Chim. Acta.* 1982. V. 66. P. 105-112. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)85797-7.
14. **Pyreu D., Kuvalakova S., Gridchin S.** Ternary nickel(II) complexes with histidine and glycylglycine in solution: thermodynamic approach. *Inorg. Chim. Acta.* 2020. V. 508. 119624. DOI: 10.1016/j.ica.2020.119624.
15. **Nagy N.V., Szabo-Planka T., Rockenbauer A., Peintle, G., Nagypal I., Korecz L.** Great structural variety of complexes in copper(II)–oligoglycine systems: microspeciation and coordination modes as studied by the two-dimensional simulation of electron paramagnetic resonance spectra. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 5227-5235. DOI: 10.1021/ja021245+.
16. **Sovago I., Kallay C., Varnagy K.** Peptides as complexing agents: Factors influencing the structure and thermodynamic stability of peptide complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2012. V. 256. P. 2225-2233. DOI: 10.1016/j.ccr.2012.02.026.
17. **Pyreu D., Gruzdev M., Kumeev R., Gridchin S.** Thermodynamics of mixed-ligand complex formation of zinc nitrilotriacetate with amino acids and dipeptides in solution. *Thermochim. Acta.* 2014. V. 594. P. 50-57. DOI: 10.1016/j.tca.2014.08.031.
18. **Pyreu D., Gridchin S., Kozlovskii E.** Mixed ligand complexes of copper(II) iminodiacetate with di- and tripeptides in solution. *J. Coord. Chem.* 2016. V. 69. N 22. P. 3424-3435. DOI: 10.1080/00958972.2016.1230205.
19. **Makowska J., Wyrzykowski D., Chmurzyński L.** Copper(II) coordination properties of GxG peptides: key role of side chains of central residues on coordination of formed systems; combined potentiometric and ITC studies. *J. Chem. Thermodyn.* 2019. V. 128. P. 336-343. DOI: 10.1016/j.jct.2018.08.040.
20. **Tauler R., Rode B.M.** Reactions of Cu(II) with glycine and glycylglycine in aqueous solution at high concentrations of sodium chloride. *Inorg. Chim. Acta.* 1990. V. 173. P. 93-98. DOI: 10.1016/S00201693(00)91059-4.
13. **Kittl W.S., Rode B.M.** Complex formation of nickel ion with aliphatic dipeptides. *Inorg. Chim. Acta.* 1982. V. 66. P. 105-112. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)85797-7.
14. **Pyreu D., Kuvalakova S., Gridchin S.** Ternary nickel(II) complexes with histidine and glycylglycine in solution: thermodynamic approach. *Inorg. Chim. Acta.* 2020. V. 508. 119624. DOI: 10.1016/j.ica.2020.119624.
15. **Nagy N.V., Szabo-Planka T., Rockenbauer A., Peintle, G., Nagypal I., Korecz L.** Great structural variety of complexes in copper(II)–oligoglycine systems: microspeciation and coordination modes as studied by the two-dimensional simulation of electron paramagnetic resonance spectra. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 5227-5235. DOI: 10.1021/ja021245+.
16. **Sovago I., Kallay C., Varnagy K.** Peptides as complexing agents: Factors influencing the structure and thermodynamic stability of peptide complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2012. V. 256. P. 2225-2233. DOI: 10.1016/j.ccr.2012.02.026.
17. **Pyreu D., Gruzdev M., Kumeev R., Gridchin S.** Thermodynamics of mixed-ligand complex formation of zinc nitrilotriacetate with amino acids and dipeptides in solution. *Thermochim. Acta.* 2014. V. 594. P. 50-57. DOI: 10.1016/j.tca.2014.08.031.
18. **Pyreu D., Gridchin S., Kozlovskii E.** Mixed ligand complexes of copper(II) iminodiacetate with di- and tripeptides in solution. *J. Coord. Chem.* 2016. V. 69. N 22. P. 3424-3435. DOI: 10.1080/00958972.2016.1230205.
19. **Makowska J., Wyrzykowski D., Chmurzyński L.** Copper(II) coordination properties of GxG peptides: key role of side chains of central residues on coordination of formed systems; combined potentiometric and ITC studies. *J. Chem. Thermodyn.* 2019. V. 128. P. 336-343. DOI: 10.1016/j.jct.2018.08.040.
20. **Tauler R., Rode B.M.** Reactions of Cu(II) with glycine and glycylglycine in aqueous solution at high concentrations of sodium chloride. *Inorg. Chim. Acta.* 1990. V. 173. P. 93-98. DOI: 10.1016/S00201693(00)91059-4.

Поступила в редакцию 26.06.2025

Принята к опубликованию 01.09.2025

Received 26.06.2025

Accepted 01.09.2025