

Ганнова Ю.Н., Паладе Д.М. (ДонНТУ)

### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ СИСТЕМАХ КОБАЛЬТ II ФЕНАНТРОЛИН ДИПЕПТИДЫ ГЛИЦИЛОВОГО РЯДА

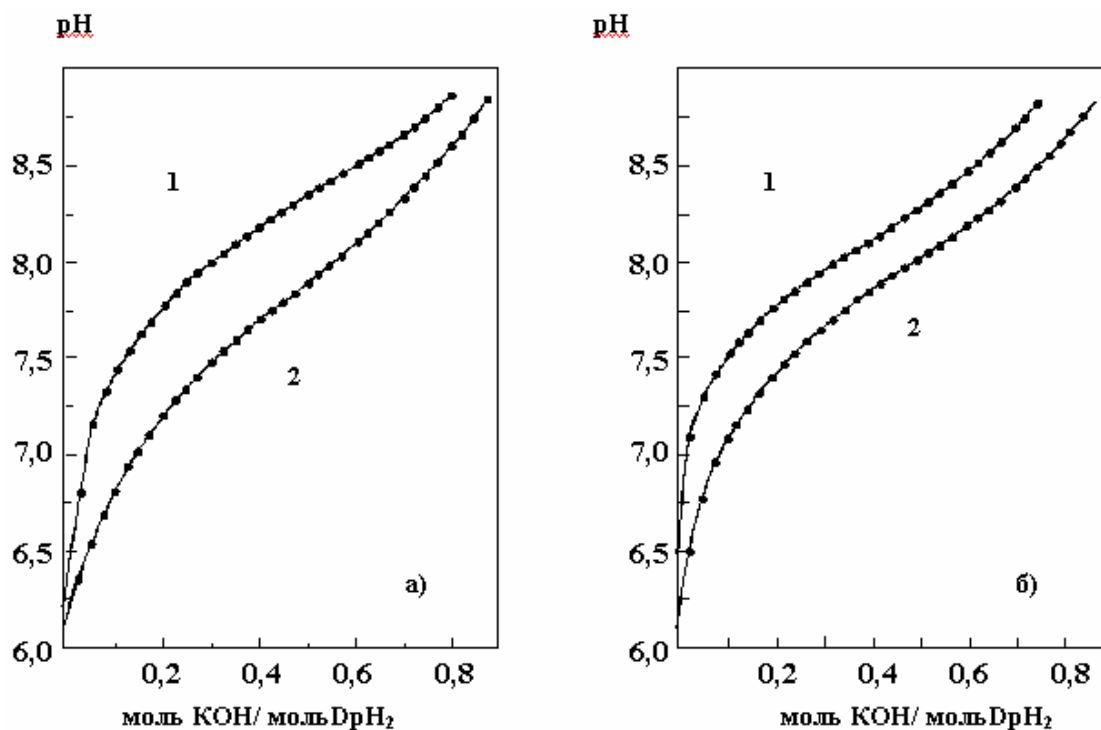
*pH метрически изучен процесс комплексообразования в смешаннолигандных системах кобальт фенантролин дипептид глицилового ряда в инертной атмосфере при C и ионной силе. Предложена схема равновесий включающая как образование смешаннолигандных так и однородных комплексов составлена математическая модель процесса и рассчитаны индивидуальные константы равновесия*

Ранее [1] были изучены процессы комплексообразования в инертной атмосфере в смешаннолигандных системах кобальт(II) – фенантролин - глицилаланин (глициллейцин). Данная работа посвящена изучению процессов комплексообразования в смешаннолигандных системах кобальт(II) – фенантролин – дипептид глицилового ряда (глицилглицин-Glugly, глицилвалин- Gluval, глицилнорвалин-Glu n-val, глицилнорлейцин-Glu n-leu).

В работе были использованы: гексагидрат нитрата кобальта квалификации “х.ч”, фенантролин фирмы Chemapol квалификации “ч.д.а”, дипептиды фирмы Reanal, 0,1 н раствор гидроксида калия свободный от карбонатов. Комплексообразование изучалось рН-метрически на милливольтметре “рН-121” при температуре 25 0,1°С и ионной силе 0,1 (KNO<sub>3</sub>), при различных концентрациях соли кобальта и мольном отношении Co: Phen: DpH<sub>2</sub>=1:1:1. Расчет значений констант равновесия проводили на ПЭВМ типа IBM PC AT по методу Нелдера и Мида [2] по программе, описанной в [3]. Доверительные интервалы значений констант определяли согласно [4].

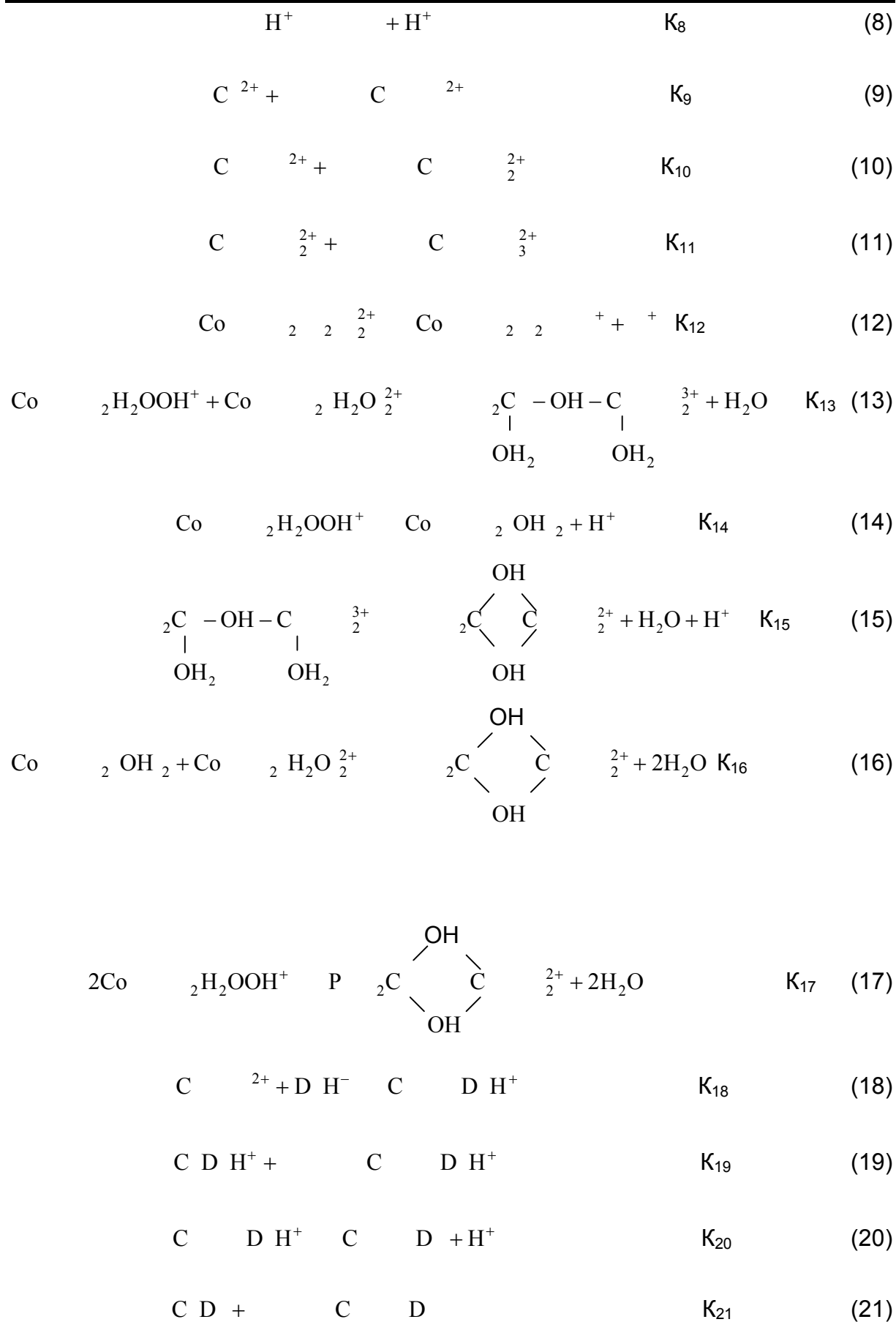
На рис.1 приведены кривые титрования чистых дипептидов (глицилнорлейцина и глицилнорвалина) и смеси соли кобальта, фенантролина и дипептида в инертной атмосфере. Кривые титрования смеси соли кобальта, фенантролина и дипептида в инертной атмосфере проходят ниже кривых титрования чистого дипептида, что говорит о координации иона кобальта(II) с анионом дипептида. Ранее [5] было установлено калориметрически, что с ионом кобальта координируется только однозарядный анион дипептида DpH<sup>-</sup>. При добавлении более 1,1 моля щелочи на моль кобальта (или, что тоже самое, на моль дипептида) к раствору смеси соли кобальта, фенантролина и дипептида (мольное отношение 1:1:1) наблюдается помутнение раствора за счет частичного образования гидроксида кобальта. Аналогичный вид имеют кривые титрования смеси монофенантролинового комплекса кобальта(II) с дипептидами всего глицилового ряда.

Как и в предыдущих исследуемых системах [1] в смешаннолигандных системах кобальт(II) – фенантролин – дипептид в инертной атмосфере устанавливается сложное равновесие, которое можно описать 21 уравнением реакций:



**Рисунок.** Кривые титрования раствора дипептидов (кривая 1) и смеси монофенантролинового комплекса кобальта(II) и дипептида в атмосфере аргона (кривые 2). (Точками нанесены экспериментальные данные, линии расчетные кривые). а) Glu n-leu, б) Glu n-val





Первые 7 реакций схемы (уравнения (1)–(7)) это реакции образования различных однородных дипептидных комплексов кобальта(II), а также реакции депротонирования свободной молекулы дипептида и координированных монозарядных анионов дипептида ( $DpH^-$ ) [6]. Последующие 10 реакций схемы (уравнения (8)–(17)) это реакции образования различных однородных фенантролиновых комплексов кобальта(II), а также реакции депротонирования катиона фенантролина ( $PhenH^+$ ), депротонирования координированных молекул воды и образования гидроксо- и дигидроксокомплексов кобальта (мономеров и димеров) [7–8]. Последние 4 реакции схемы (уравнения (18)–(21)) это реакции образования смешаннолигандных комплексов кобальта как путем взаимодействия  $CoPhen^{2+}$  с анионами дипептида  $DpH^-$  (уравнение (18)), так и, наоборот, путем взаимодействия  $CoDpH^+$  с фенантролином (уравнение (19)), а также депротонирования координированного  $DpH^-$ -аниона (уравнение (20)) с образованием комплекса  $CoPhenDp$ . Последняя реакция образование  $CoPhenDp$  взаимодействием  $CoDp$  с фенантролином  $Phen$  (уравнение (21)). Реакции взаимодействия  $CoPhen$  с дважды депротонированным анионом дипептида невозможна из-за отсутствия в растворе свободного аниона  $Dp^{2-}$  [6].

**Таблица .** Данные pH-метрического титрования смешаннолигандных систем кобальта(II) – фенантролина – дипептида глицилового ряда (глицилглицин, глицилвалин, глицилнорвалин, глицилнорлейцин) в инертной атмосфере  $[Co^{2+}]:[DpH^-]=1:1$ ,  $\approx 25^\circ C$ ,  $\mu = 0,1(KNO_3)$ ,  $\alpha = \text{моль}KOH/\text{моль}Co^{2+}$

	pH			
	Gluygly	Glu n-val	Glu n-leu	Gluval
0,05	6,38	6,31	6,35	6,32
0,10	6,83	6,63	6,79	6,74
0,15	7,03	6,98	7,06	7,01
0,20	7,18	7,09	7,19	7,15
0,25	7,27	7,24	7,32	7,28
0,30	7,39	7,38	7,43	7,40
0,35	7,52	7,51	7,52	7,51
0,40	7,64	7,66	7,56	7,62
0,45	7,73	7,79	7,77	7,67
0,50	7,81	7,85	7,89	7,84
0,55	7,96	7,92	7,96	7,94
0,60	8,04	8,05	8,04	8,03
0,65	8,13	8,17	8,23	8,14
0,70	8,25	8,36	8,36	8,24
0,75	8,36	8,55	8,51	8,37
0,80	8,46	8,75	8,63	8,52
0,85	8,48	8,80	8,69	8,62
0,90	8,56	8,88	8,74	8,70

Примечание: в таблице приведены средние значения, доверительный интервал не превышает 0,07

Для приведенной выше схемы равновесий (уравнения (1)–(21)), аналогично методике, описанной в [1], была составлена математическая модель процесса путем совместного решения уравнений материального баланса по кобальту, фенантролину, дипептиду, и уравнения электронейтральности с использованием равновесных концентраций всех компонентов уравнений, выраженных через равновесные концентрации свободных ионов кобальта, свободного дипептида, свободного фенантролина и экспериментально определяемых концентраций водородных ионов.

**Таблица .** Значения логарифмов индивидуальных констант равновесия процесса комплексообразования в системе кобальт(II)–фенантролин–дипептид глицилового ряда (глицилглицин, глицилвалин, глицилнорвалин, глицилнорлейцин) при  $t=25^{\circ}\text{C}$ ,  $\mu = 0,1$  ( $\text{KNO}_3$ )

$\lg K_i$	Glygly	Gly n val	Gly n leu	Glyval
$\lg K_1$	-8,26	-8,32	-8,41	-8,23
$\lg K_2$	3,49	3,18	3,15	3,32
$\lg K_3$	2,39	2,09	2,14	2,49
$\lg K_4$	-11,25	-11,19	-11,09	-11,14
$\lg K_5$	-10,95	-10,61	-10,60	-10,84
$\lg K_6$	-11,14	-10,83	-10,84	-10,62
$\lg K_7$	2,69	2,67	2,63	2,79
$\lg K_8$	-5,04	-5,04	-5,04	-5,04
$\lg K_9$	7,25	7,25	7,25	7,25
$\lg K_{10}$	6,70	6,70	6,70	6,70
$\lg K_{11}$	5,95	5,95	5,95	5,95
$\lg K_{12}$	-10,16	-10,16	-10,16	-10,16
$\lg K_{13}$	2,41	2,41	2,41	2,41
$\lg K_{14}$	-11,05	-11,05	-11,05	-11,05
$\lg K_{15}$	-11,11	-11,11	-11,11	-11,11
$\lg K_{16}$	2,75	2,75	2,75	2,75
$\lg K_{17}$	1,46	1,46	1,46	1,46
$\lg K_{18}$	3,14 0,04	2,64 0,04	2,58 0,04	2,86 0,04
$\lg K_{19}$	6,90 0,07	6,71 0,08	6,68 0,07	6,79 0,07
$\lg K_{20}$	-11,36 0,09	-11,18 0,08	-11,04 0,05	-11,05 0,05
$\lg K_{21}$	6,79 0,07	6,72 0,07	6,73 0,08	6,88 0,09

Равновесные константы образования однородных дипептидных комплексов кобальта(II) ( $K_1 - K_7$ ) и однородных фенантролиновых комплексов кобальта(II) ( $K_8 - K_{17}$ ) были рассчитаны ранее [6–8]. Расчет отдельных констант равновесия в смешаннолигандной системе в инертной атмосфере ( $K_{18} - K_{21}$ ) проводили, решая на ЭВМ математическую модель в виде системы нелинейных уравнений по экспериментальным рН-метрическим данным, приведенных в табл. 1.

Следует подчеркнуть, что константы  $K_{19}$ ,  $K_{21}$  рассчитаны по уравнениям (22) и (23) и являются производными константами.

$$K_{19} = \frac{K_9 K_{18}}{K_7} \quad (22)$$

$$K_{21} = \frac{K_9 K_{18} K_{20}}{K_2 K_4} \quad (23)$$

Адекватность математической модели реальному процессу проверялась путем сравнения константы  $K_3$ , полученной расчетным путем по математической модели со значением, взятым из литературы [9], отклонение значения константы, рассчитанной по модели, от значения константы, взятой из литературы, составляет не более 0,22 логарифмических единиц сравнением кривых титрования, полученных экспериментальным путем (на рисунке это точки) с кривыми титрования рассчитанными по математической модели (на рисунке линии), доверительные границы не превышают 0,1 единицы рН.

Полученные значения логарифмов индивидуальных констант равновесия процесса комплексообразования в системе кобальт(II)–фенантролин–дипептид глицилового ряда (глицилглицин, глицилвалин, глицилнорвалин, глицилнорлейцин) приведены в табл. 2.

### Список литературы

1. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. Комплексообразование в смешаннолигандной системе кобальт(II) – фенантролин – глицилаланин (глициллейцин) // ВХХТ, 2002. № 4. С. 22–25.
2. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. 534 с.
3. Ожерельев И.Д., Антонова Г.В. Программа поиска экстремума функции // Деп. ОНИИТЭХИМ. № 1150–ХИ 86, 1987. 21 с.
4. Щербакова Э.С., Бугаевский А.А., Карпов И.И. и др. Математические вопросы исследования химических равновесий. Томск: Изд. томск. ун-та, 1978. 230 с.
5. Ожерельев И.Д. Оксигенация диаминдипептидных комплексов кобальта(II): Автореф. дис. кан-та хим. наук: 02.00.01/ Одесский физико-хим. ин-т. Одесса, 1987. 22 с.
6. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н. Комплексообразование кобальта(II) с некоторыми дипептидами глицилового ряда в инертной атмосфере // Координ.химия, 2003. Т. 29. № 2. С. 113–116.
7. Паладе Д.М., Ишков Б.В., Ганнова Ю.Н. Комплексообразование и оксигенация в системах кобальт(II)–диамин–кислород // Координ.химия, 2003. Т. 29. № 2. С. 117–121.
8. Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н., Ишков Б.В. Математическое моделирование процесса образования биядерного бимостикового оксигенированного фенантролинового комплекса кобальта(II) // Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія, 2001. Вип. 33. С. 8–19.
9. Константы устойчивости комплексов металлов с биоллигандами / Под ред. К.Б. Яцемирского // Киев.: Наукова думка, 1979. 223 с.

© Ганнова Ю Н Паладе Д М