

УДК 541.49:546.56:547.461:547.466

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕДИ(II) С ЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ И НЕКОТОРЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

© 2023 г. Н. А. Скорик*, О. А. Васильева*

**Томский государственный университет, пр-т Ленина, 36, Томск, 634050 Россия*

**e-mail: Skorikninaa@mail.ru*

Поступила в редакцию 04.08.2022 г.

После доработки 20.12.2022 г.

Принята к публикации 30.12.2022 г.

Методами спектро- и фотометрии, pH-потенциометрии и растворимости изучено взаимодействие в водных растворах, содержащих ион “металла жизни” Cu^{2+} и биологически активные вещества — янтарную кислоту и (или) одну из аминокислот (аминоуксусную, глутаминовую, аспарагиновую). Определены общие константы протонизации кислот, состав и константы устойчивости однородно- и смешанолигандных комплексов меди(II) при ионной силе $I = 0.3$; для сукцината меди(II) состава $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ найдена константа растворимости ($\lg K_S = -7.59 \pm 0.06$).

Ключевые слова: синтез, медь(II), янтарная кислота и аминокислоты, однородно- и смешанолигандные комплексы, сукцинат меди(II)

DOI: 10.31857/S0044457X22601304, **EDN:** FKZNGV

ВВЕДЕНИЕ

Исследование соединений биометаллов (железо, медь, цинк, марганец, кобальт и др.) с карбоновыми и оксикарбоновыми кислотами, аминокислотами (АК), пептидами важно с точки зрения химии, биологии, медицины и имеет научное и прикладное значение. В последнее время вырос интерес к изучению систем со смешанолигандным комплексобразованием, которое преобладает в биологических и экологических условиях. Большинство процессов, протекающих в организме, включает в себя взаимодействие ионов металла с несколькими лигандами. Так, известно, что при транспортировке металлов большую роль играют смешанолигандные комплексы (СЛК) с участием двух аминокислот [1]. Большое значение придается изучению координационных соединений меди(II) с α -аминокислотами, поскольку они участвуют в транспорте меди в ткани, клетки и жидкости организма.

Однороднолигандные комплексы меди(II) с аминокислотами и карбоновыми кислотами (лимонная, щавелевая, янтарная, фумаровая, яблочная и др.), а также карбоксилатные соли меди(II) изучены достаточно полно [2–5]. Широкое применение в медицинской практике находит янтарная кислота $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ (H_2Suc). Она рекомендуется в качестве общеукрепляющего средства, применяется в медицине как активное бактерицидное вещество, ее соли могут быть ис-

пользованы в фармакологии, ветеринарии, медицине и пищевой промышленности в качестве лекарственных средств или биологически активных добавок. Сукцинаты d -металлов можно получить взаимодействием янтарной кислоты с гидроксидами и карбонатами металлов, взаимодействием сукцината натрия с солями d -металлов [6]. Из твердой фазы сукцинат меди(II) получен реакцией основного карбоната меди с янтарной кислотой [7]. Для сукцината меди $\text{CuSuc} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [8] определена константа растворимости $K_S = 2.9 \times 10^{-6}$. Добавление аминокислоты (серин, глицин, аланин) к этой соли увеличивает ее растворимость, расчетные данные для системы сукцинат меди(II)–аминокислота предсказывают образование СЛК. Это изменение растворимости сукцината меди авторы связывают с представлением о потенциальном увеличении биодоступности иона Cu^{2+} . В работе [9] дана информация о термическом поведении сукцинатов переходных металлов $\text{MC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$). Конечным продуктом термического разложения указанных сукцинатов являются Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , CuO и ZnO соответственно.

Получены и смешанолигандные соли меди(II) с янтарной кислотой, аминокислотами и другими лигандами.

Динуклеарная соль

$[\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ — сукцинат-ион, phen — 1,10-фенантролин) содержит мостиковый сукцинат-анион, ионы меди имеют квадрат-

но-плоскостную геометрию [10]. Из раствора синтезирована соль состава $[(\text{phen})_2\text{Cu}(\mu\text{-L})\text{Cu}(\text{phen})_2]\text{L} \cdot 12.5\text{H}_2\text{O}$ (L^{2-} — анион янтарной кислоты), которая состоит из сукцинатных мостиковых комплексных катионов $[(\text{phen})_2\text{Cu}(\mu\text{-L})\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}$, некоординированных сукцинатных анионов и молекул воды, связанных водородной связью [11]. Изучено применение при терапии опухоли соединения меди(II) с L-серином ($\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$) и глицином ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, HGLy) [12]. Эта работа показала, что смешанолигандные соединения меди(II) с α -аминокислотами перспективны для поиска новых противоопухолевых соединений. В работе [13] дан обзор химии соединений меди(II) со многими аминокислотами: глицином, аланином, гистидином, лизином, тирозином, серином и др.

К настоящему времени в литературе имеется достаточно данных по константам устойчивости сукцинатных комплексов меди(II) в растворах, однако они довольно противоречивы. В работе [5] методом капиллярного электрофореза определены константы равновесий в системе Cu^{2+} —янтарная кислота (H_2L): $\lg\beta(\text{CuL}) = 2.89 \pm 0.02$, $\lg K(\text{CuHL}^+) = 5.4 \pm 0.5$, $\lg\beta(\text{CuL}_2^{2-}) = 3.88 \pm 0.05$, $\lg R(\text{CuHL}_2^-) = 7.2 \pm 0.3$, приведены также литературные данные по константам равновесий в указанной системе.

Изучены смешанолигандные комплексы меди(II) с аминокислотами, карбоновыми кислотами и другими лигандами. В работах [1, 14] при $\text{pH} > 7$ для растворов с соотношением компонентов 1 : 1 : 1 определено образование комплексов состава CuAspSer^- ($\lg\beta_{\text{III}} = 24.5$) и CuAspVal^- ($\lg\beta_{\text{III}} = 19.9$) (Asp — аспарагиновая кислота, Ser, Val — серин, валин); в системе $\text{Cu}(\text{Gly})_2\text{—Hist}$ при изменяющейся концентрации гистидина (pH 5–6; 200–300 нм) спектрофотометрически установлено образование разнолигандных комплексов. Полярографически показано образование СЛК $[\text{Cu}(\text{Val}^-)(\text{Gly}^-)]$ ($\beta_{\text{III}} = 4.6 \times 10^{15}$) и $[\text{Cu}(\text{Val}^-)(\text{Leu}^-)]$ ($\beta_{\text{III}} = 7.2 \times 10^{15}$) в тройных системах Cu^{2+} —валинат-ион (Val^-)—глицинат-ион, Cu^{2+} —валинат-ион—лейцинат-ион (Leu^-) соответственно [15].

Исходя из литературных данных можно заметить, что разнолигандные комплексные соединения меди(II) на основе карбоновых и аминокарбоновых кислот при образовании в растворе чаще всего имеют состав 1 : 1 : 1, при выделении в твердом виде их состав и строение могут быть иными и меняться в широких пределах.

Изучение смешанолигандного комплексообразования важно в научном плане для решения вопросов совместимости лигандов, их взаимного

влияния в координационной сфере комплекса, устойчивости СЛК, изменения химических и биологических свойств СЛК по сравнению с однороднолигандными комплексами. В практическом плане на примере изучения реакций взаимодействия ионов биометаллов с лигандами, содержащими те же функциональные группы, что и какой-либо рассматриваемый биологический объект, возможно моделирование физиологических процессов.

Цель данной работы — исследование комплексообразования (состав и устойчивость комплексов) в двойных ($\text{Cu}^{2+}\text{—Suc}^{2-}(\text{L}^{m-})$) и тройных ($\text{Cu}^{2+}\text{—Suc}^{2-}\text{—L}^{m-}$) системах, содержащих сукцинат-ион и ионы L^{m-} некоторых аминокислот (аминоуксусной, аспарагиновой, глутаминовой), а также определение константы растворимости синтезированного сукцината меди(II) состава $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

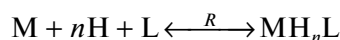
Для изучения взаимодействия в системах, содержащих медь(II), янтарную кислоту и (или) некоторые аминокислоты L-ряда, использовали растворы CuCl_2 , янтарной, аминоуксусной, глутаминовой $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (H_2Glu) и аспарагиновой $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})$ кислот, приготовленных из реактивов марок “х. ч.” и “ч. д. а”. Растворы кислот низких концентраций получали путем разбавления исходных растворов, приготовленных из навесок кислот. Концентрацию кислот уточняли рН-потенциометрически. Во всех исходных и рабочих растворах поддерживали постоянную ионную силу $I = 0.3$, создаваемую хлоридом натрия. Измерение рН в растворах осуществляли на рН-метре-673, стеклянный электрод которого калибровали по буферным растворам с рН в интервале 3.56–6.86 при 25°C. Спектральные измерения проводили на спектрофотометре модели UV-2800, фотоэлектроколориметре КФК-2-УХЛ 4.2 при толщине поглощающего слоя $l = 10$ мм. Для термического анализа синтезированной соли $\text{CuSuc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ использовали прибор марки Netzsch STA 449 C.

Для изучения смешанолигандного комплексообразования меди(II) с биологически активными лигандами (янтарной кислотой и аминокислотами) предварительно определяли общие константы протонизации кислот B_i при выбранной ионной силе $I = 0.3$, а также состав и константы устойчивости однороднолигандных комплексов меди(II). Константы протонизации кислот определяли рН-потенциометрическим методом, титруя растворы кислот бескарбонатной щелочью при перемешивании смеси очищенным азотом.

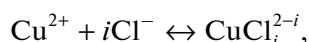
Состав комплекса $[\text{CuSuc}]$ (1 : 1) был установлен методом изомольярных серий (рН 2.20), заряд

и устойчивость ($\lg \beta_1 = 2.64$) — методом функциональной зависимости D – pH [16], представленной на рис. 1 и в табл. 1. Растворы серии В готовили сливанием растворов лиганда и металла и переменных количеств растворов $NaOH$, HCl и $NaCl$, чтобы общий объем составлял 6 мл ($I = 0.3$). Растворы серии А готовили аналогично, но вместо раствора лиганда брали равный объем 0.3 моль/л раствора $NaCl$. Во избежание выпадения осадка сукцината меди(II) измерения в растворах проводили в интервале pH 1.5–4.5.

Реакцию образования комплекса состава 1 : 1 можно представить уравнением:



(заряды частиц не указаны). По данным табл. 1 с помощью программы D – pH [17] одновременно определяли число протонов, входящих в состав координируемого лиганда ($n = 0$), и устойчивость комплекса $[CuSucc]$ (при $n = 0$ $\lg R = \lg \beta_1 = 2.64 \pm \pm 0.15$). В программе учтены побочные реакции комплексообразования Cu^{2+} с анионом фонового электролита (Cl^-), взятого для создания ионной силы:



реакция гидролиза комплексообразователя по первой ступени и протонизация не связанного в комплекс лиганда.

Определение констант устойчивости однороднолигандных комплексов меди(II) с аминокислотами проводили методом Бьеррума. В табл. 2 для примера приведены данные pH -потенциометрического титрования в системе $CuCl_2$ – Gly и результаты расчета $\lg \beta_1$ для комплекса $[CuGly]^+$. Расчет величины $\lg \beta_1$ для комплексов CuL , где L — анион аминокислоты, проводили в интервале pH 3.5–6, где доминируют указанные комплексы. Частицы MH_nL , согласно диаграммам выхода комплексных частиц с аминокислотами [1, 18, 19], доминируют в интервале pH 1–4.

Состав и устойчивость разнOLIгандных комплексов $[CuGlySucc]^-$, $[CuAspSucc]^{2-}$ и $[CuGluSucc]^{2-}$ определяли методом кривых насыщения при $pH \sim 4$ (отсутствие частиц CuH_nL). Для примера на рис. 2 приведена кривая насыщения в системе $(Cu^{2+} - H_2Succ) - H_2Glu$, указывающая на образование комплекса состава 1 : 1 : 1, а в табл. S1 и S2 — данные для расчета константы устойчивости β_{III} СЛК в системах $(Cu^{2+} - H_2Succ) - H_2Glu$ и $(Cu^{2+} - H_2Glu) - H_2Succ$.

Синтез сукцината меди(II) проводили из водного раствора хлорида меди(II) и янтарной кислоты, частично нейтрализованной гидроксидом натрия, чтобы выделение осадка проходило при $pH \sim 4$. Мольное соотношение компонентов составляло 1 : 1. Сукцинат меди(II) — это мелкокри-

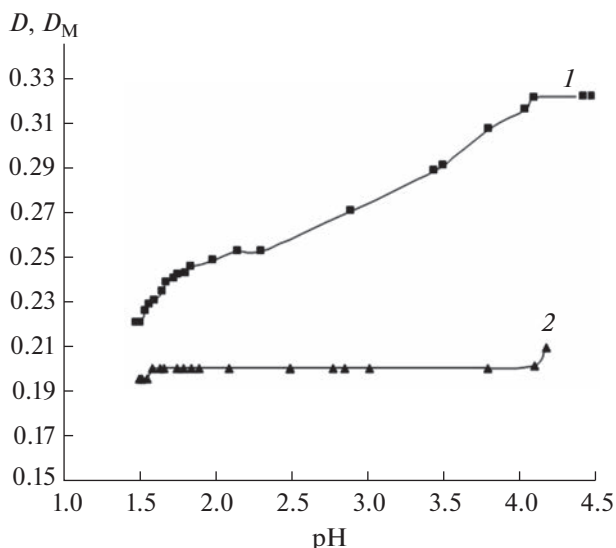


Рис. 1. Изменение оптической плотности в системе $Cu^{2+} - H_2Succ$ от pH ($C_{Cu}^0 = C_{Succ}^0 = 5 \times 10^{-2}$ моль/л; $V_M = V_L = 2$ мл; $V_{общ} = 6$ мл; $I = 0.3$; $\lambda_{эф} = 750$ нм): 1 — D ; 2 — D_M .

сталлическое вещество голубого цвета, которое малорастворимо в воде. В соли содержание меди находили иодометрически, воды, оксида металла и сукцинат-иона — гравиметрически и термогра-

Таблица 1. Данные по измерению оптической плотности, pH и определению заряда и устойчивости комплекса в системе $Cu^{2+} - H_2Succ$ ($C^0(CuCl_2) = C^0(H_2Succ) = 5 \times 10^{-2}$ моль/л; $V_M = V_L = \text{const} = 2$ мл; $V_{общ} = 6$ мл; $I = 0.3$; $\lambda_{эф} = 750$ нм; $D_\infty = 0.321$; $K_f(Cu^{2+}) = 2.95 \times 10^{-8}$; $\lg B_1 = 5.08$, $\lg B_2 = 8.97$)

Серия	D	D_M	pH	$\lg \beta_1$
А		0.200	2.50	
В	0.252		2.16	2.42
А		0.200	2.10	
В	0.248		2.00	2.70
А		0.200	1.90	
В	0.245		1.85	2.67
А		0.200	1.85	
В	0.242		1.82	2.70
А		0.200	1.80	
В	0.238		1.73	2.68
А		0.200	2.50	
В	0.252		2.10	2.59

Результаты расчета: для CuH_nSucc $n = 0$; $\lg \beta(CuSucc) = 2.64 \pm \pm 0.15$.

Таблица 2. Данные pH-потенциометрического титрования в системе Cu^{2+} –HGly (5 мл 5×10^{-3} моль/л раствора HGly и 5 мл 5×10^{-3} моль/л раствора CuCl_2 ; $\Delta\text{pH} = -0.37$; $C_{\text{NaOH}} = 1.07 \times 10^{-2}$ моль/л)

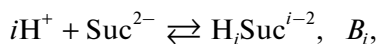
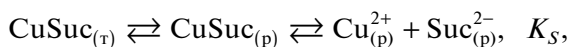
№	V_{NaOH} , мл	$\text{pH}_{\text{изм}}$	$\lg \beta_1$	№	V_{NaOH} , мл	$\text{pH}_{\text{изм}}$	$\lg \beta_1$
1	0.0	3.70	8.10	16	1.5	4.87	8.18
2	0.1	3.74	8.11	17	1.6	4.95	8.20
3	0.2	3.80	8.08	18	1.7	4.98	8.19
4	0.3	3.90	8.09	19	1.8	5.04	8.24
5	0.4	4.00	8.13	20	1.9	5.08	8.21
6	0.5	4.09	8.12	21	2.0	5.14	8.23
7	0.6	4.22	8.12	22	2.1	5.18	8.22
8	0.7	4.28	8.13	23	2.2	5.25	8.26
9	0.8	4.34	8.12	24	2.3	5.28	8.27
10	0.9	4.42	8.12	25	2.4	5.34	8.29
11	1.0	4.49	8.13	26	2.5	5.40	8.31
12	1.1	4.56	8.13	27	2.6	5.46	8.35
13	1.2	4.64	8.11	28	2.7	5.51	8.40
14	1.3	4.71	8.12	29	2.8	5.56	8.37
15	1.4	4.81	8.16	30	2.9	5.70	8.44

$\lg \beta(\text{CuGlyc}^+) = 8.13 \pm 0.17$.

виметрически. Результаты анализа синтезированной соли представлены ниже.

	Cu^{2+}	Suc^{2-}	H_2O	CuO
Найдено, %:	29.9,	54.5,	16.4,	37.3.
Для $\text{CuSuc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
вычислено, %:	29.47,	53.82,	16.71,	36.89.

По данным растворимости сукцината меди(II) в 0.3 моль/л растворах (H, Na)Cl (табл. 3) с учетом равновесий и их констант равновесия



рассчитана константа растворимости соли $\text{CuSuc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\lg K_S = -7.59 \pm 0.06$) по формуле:

$$K_S(\text{CuSuc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = C_{\text{Cu}}^2 / f\omega,$$

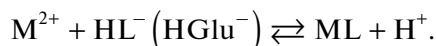
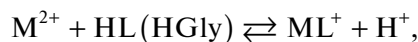
где C_{Cu} – концентрация иона металла в насыщенном растворе; функция протонизации сукцинат-аниона $f = 1 + B_1[\text{H}^+] + B_2[\text{H}^+]^2$ (B_1, B_2 – общие константы протонизации янтарной кислоты для $I = 0.3$); $\omega = 1 + K_{h1}/h$ – функция гидролиза иона Cu^{2+} , K_{h1} – константа гидролиза иона Cu^{2+} по первой ступени; $h = [\text{H}^+]$. Концентрацию ионов

Cu^{2+} в насыщенных растворах сукцината меди(II) определяли иодометрически.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально определенные константы протонизации глутаминовой, аспарагиновой и янтарной кислот ($I = 0.3$) согласуются с данными [20], пересчитанными на $I = 0.3$ по уравнению Дэвиса (табл. 4).

Расчеты констант протонизации лигандов, констант устойчивости однороднолигандных комплексов по данным pH-потенциометрии, метода D –pH проведены на ЭВМ [17]. При pH-потенциометрическом определении констант устойчивости меди(II) с аминокислотами методом Бьеррума установлено, что кривые титрования соответствующих кислот с солью металла лежат ниже кривых титрования самих кислот, что связано с вытеснением комплексообразователем протонов из доминирующих в системе (pH 3.5–6) форм лигандов:



Доминирование частиц HGly, HGlu[–] и HAsp[–] в указанном интервале pH подтверждается диаграммами выхода кислот.

Электронные спектры поглощения одинарных, двойных и тройных систем указывают на образование СЛК (рис. 3). Повышение оптической плотности, смещение максимумов поглощения в коротковолновую область в системах с однородными и разными лигандами по сравнению с исход-

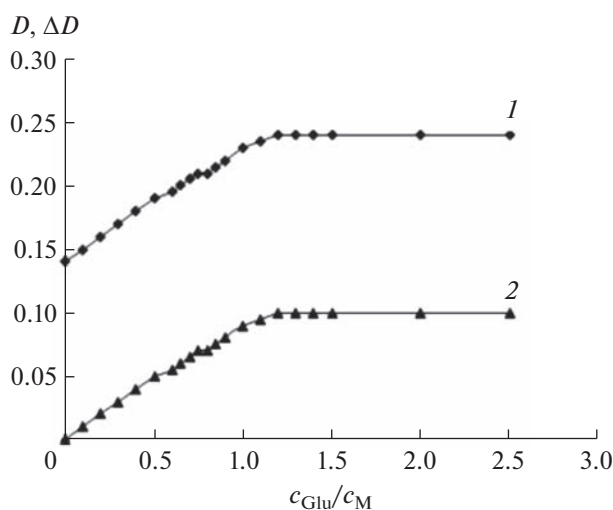


Рис. 2. Изменение оптической плотности в растворах (кривая насыщения) системы $(\text{Cu}^{2+} - \text{H}_2\text{Suc}) - \text{H}_2\text{Glu}$ ($C_{\text{Cu}} = C_{\text{Suc}} = 8.34 \times 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{Glu}} \neq \text{const}$; pH 4.13; $\lambda_{\text{эф}} = 750$ нм): 1 – D ; 2 – ΔD .

Таблица 3. Данные по растворимости (0.3 моль/л растворы (H, Na)Cl) и расчета K_S соли CuSuc · 2H₂O

C_{Cu} , моль/л	pH	$-\lg K_S$
2.66×10^{-4}	5.17	7.53
2.41×10^{-4}	5.24	7.57
2.66×10^{-4}	5.23	7.49
2.81×10^{-4}	5.21	7.47
3.46×10^{-4}	4.78	7.59
4.53×10^{-4}	4.52	7.62
6.00×10^{-4}	4.30	7.63
6.80×10^{-4}	4.17	7.69
7.86×10^{-4}	4.08	7.69

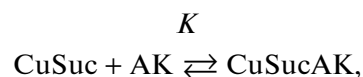
$\lg K_S = -7.59 \pm 0.06$.

ным водным раствором хлорида меди(II) свидетельствуют об образовании комплексных частиц — однородно- и разнолигандных комплексов. Замещение молекул воды в координационной сфере иона Cu^{2+} на более прочно связываемые лиганды (лучшие доноры электронных пар) увеличивает разность энергий расщепленных d -подуровней комплексообразователя, и его $d-d$ -полоса поглощения смещается в сторону более коротких длин волн (гипсохромный эффект). Образование смешанолигандных комплексов в растворе связано со сродством d -катиона Cu^{2+} (d^9) к донорным атомам как азота, так и кислорода выбранных лигандов — некоторых аминокислот и янтарной кислоты.

Авторы работы [5] приводят для комплекса [CuSuc] следующие литературные значения $\lg \beta_1$: 2.70, 2.59, 2.50, 2.60, 2.61, 2.85, 2.98, 3.20, 3.22. В работе [2] показано, что при ионной силе 0.1 и всех выбранных соотношениях металл : лиганд образуются комплексные частицы $CuHSuc^+$ ($\lg \beta_{11} = 1.99$) и $CuSuc$ ($\lg \beta_1 = 3.02, 2.98$). Определенная нами методом D -pH величина $\lg \beta_1 = 2.64 \pm 0.15$ имеет меньшее значение при большей ионной силе ($I = 0.3$).

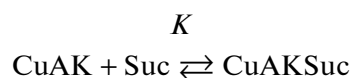
Из данных по кривым насыщения систем $(Cu^{2+}-H_2Suc)-AK$ и $(Cu^{2+}-AK)-H_2Suc$ (табл. S1, S2) рассчитаны константы устойчивости β_{111} сме-

шанолигандных комплексов по методике, изложенной в [21]. Для равновесия с участием сукцинатных комплексов меди(II) состава 1 : 1 и 1 : 1 : 1



где АК — анион аминокислоты (для удобства заряды опущены), константа равновесия K связана с константами устойчивости указанных комплексов уравнением $\beta_{111} = K \cdot \beta_{CuSuc}$. Константа равновесия $K = \alpha_{\infty} f_{AK} / (1 - \alpha_{\infty})(C_{AK} - \alpha_{\infty} C_{Cu})$, где $\alpha_{\infty} = (\epsilon_i - \epsilon_{CuSuc}) / (\epsilon_{\infty} - \epsilon_{CuSuc})$; $\epsilon_i = D/C_{Cu}$; $\epsilon_{\infty} = D_{\infty}/C_{Cu}$; $\epsilon_{CuSuc} = D_{CuSuc}/C_{Cu}$; α_{∞} — максимальный выход комплекса $CuSucAK$, ϵ — коэффициент молярного поглощения соответствующих частиц: $CuSuc$ (ϵ_{CuSuc}), $CuSucAK$ (ϵ_{∞}), $CuSuc + CuSucAK$ (ϵ_i); $f_{AK} = 1 + B_1[H^+] + B_2[H^+]^2$.

Для равновесия



константа равновесия $K = \alpha_{\infty} f_{Suc} / (1 - \alpha_{\infty})(C_{Suc} - \alpha_{\infty} C_{Cu})$, где

$$\alpha_{\infty} = (\epsilon_i - \epsilon_{CuAK}) / (\epsilon_{\infty} - \epsilon_{CuAK}); \quad \epsilon_i = D/C_{Cu};$$

$$\epsilon_{\infty} = D_{\infty}/C_{Cu}; \quad \epsilon_{CuAK} = D_{CuAK}/C_{Cu}$$

и $\beta_{111} = K \cdot \beta_{CuAK}$. Для одной и той же аминокислоты (H_2Glu) отмечается хорошая сходимость величин $\lg \beta_{111}$ (табл. 5), рассчитанных из данных по изучению обоих типов равновесий (табл. S1, S2). В табл. 5 приведены также коэффициенты молярного поглощения ϵ_{∞} частиц $CuAKSuc$.

Из табл. 5 видно, что константы устойчивости однороднолигандных комплексов меди с глицинат-, глутаминат- и аспарагинат-анионами ($\lg \beta_1$ составляет 8.05, 8.49 и 8.56 соответственно), как и константы устойчивости смешанолигандных комплексов меди(II) с сукцинат-ионом и ионами аминокислот ($\lg \beta_{111}$ соответственно составляет 12.88, 13.07, 13.21), не сильно изменяются в указанных рядах, что может быть связано с близостью строения и кислотно-основных свойств изучаемых АК (так, для глицинат-, глутаминат- и аспарагинат-анионов величина $\lg B_1$ составляет соответственно 9.53, 9.56 и 9.51).

Таблица 4. Данные определения ($I = 0.3, 25^\circ C$) и пересчета логарифма общих констант протонизации кислот $\lg B_i$

Кислота	Величина $\lg B_i$	
	$I = 0.1$ [20]; $I = 0.3$ (пересчет)	эксперимент ($I = 0.3$)
Янтарная	5.28, 9.28; 5.17, 9.12	5.08, 8.97
Аминоуксусная	9.62, 12.0; 9.53, 11.89	—
Глутаминовая	9.67, 13.95; 9.56, 13.77	9.52, 13.70
Аспарагиновая	9.62, 13.32; 9.51, 13.17	9.45, 13.12

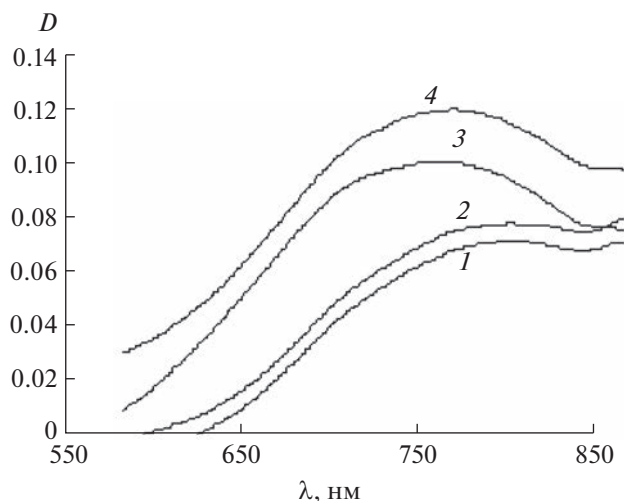


Рис. 3. Спектры поглощения систем: 1 – CuCl_2 ; 2 – $\text{CuCl}_2\text{--H}_2\text{Suc}$; 3 – $\text{CuCl}_2\text{--HGly}$; 4 – $\text{CuCl}_2\text{--H}_2\text{Suc--HGly}$ ($C_M = C_L = 9.26 \times 10^{-3}$; $\text{pH} \sim 3$).

Относительная стабильность разнолигандных комплексов по сравнению с устойчивостью соответствующих однороднолигандных комплексов, а также совместимость разных лигандов (А, В) во внутренней сфере СЛК состава МАВ могут быть оценены различными способами [22–25], а именно: с помощью параметра $\Delta \lg K$, имеющего вид $\Delta \lg K(\text{МАВ}) = \lg \beta(\text{МАВ}) - \lg \beta(\text{МА}) - \lg \beta(\text{МВ})$, и константы сопоропорционирования ($\lg K_S$, $\lg X$), связанной с общими константами устойчивости комплексов соотношением $\lg K_S = \lg \beta(\text{МАВ}) - 1/2 \lg \beta(\text{МА}_2) - 1/2 \lg \beta(\text{МВ}_2)$. При совместимости лигандов величина $\lg K_S$ для устойчивых комплексов должна быть больше нуля, в ином случае разнолигандный комплекс МАВ подвергается дис-

пропорционированию на комплексы МА_2 и МВ_2 , т.е. оказывается неустойчивым независимо от величины его константы устойчивости $\lg \beta(\text{МАВ})$ [26]. Можно показать, что в изучаемой нами системе при соотношении компонентов 1 : 1 : 1 в комплексе $[\text{CuGlySuc}]^-$ ($\lg \beta_{\text{III}} = 12.88$, табл. 5) лиганды совместимы, так как при $\lg \beta(\text{CuSuc}_2^{2-}) = 3.88$ [5] и $\lg \beta(\text{CuGly}_2) = 14.73$ [3] величина $\lg K_S$ равна 3.58. Стабильность разнолигандных комплексов также интерпретируется с помощью статистического метода [25]. Константа стабилизации $\Delta \lg \beta$ получается из разности измеренной константы стабильности для СЛК и константы, рассчитанной на основе статистических данных: $\Delta \lg \beta = \lg \beta_{\text{изм}} - \lg \beta_{\text{стат}}$. Значение константы образования смешанолигандного комплекса состава МАВ, ожидаемое по статистике, рассчитывается по уравнению: $\lg \beta_{\text{стат}} = 1/2(\lg \beta(\text{МА}_2) + \lg \beta(\text{МВ}_2)) + \lg 2$. Совместимость лигандов во внутренней сфере СЛК состава $[\text{CuGlySuc}]^-$ подтверждается и величиной $\Delta \lg \beta = \lg \beta_{\text{изм}}(\text{CuGlySuc}) - \lg \beta_{\text{стат}}(\text{CuGlySuc}) = 12.88 - 9.60 = 3.28$. Значительное отличие $\lg \beta_{\text{изм}}$ от $\lg \beta_{\text{стат}}$ может быть связано с тем, что последняя величина не учитывает координации молекул растворителя в комплексе и сродства лигандов к иону металла. Отличие указанных выше величин наблюдается в ряде работ. Так, константы стабилизации $\Delta \lg \beta$ комплексов $\text{Cu}(\text{ИМА})\text{L}$, где ИМА – имидазол-4-уксусная кислота, L – фенилаланин, аланин (заряды комплексных частиц опущены), составляют 2.73 и 1.39 соответственно [24]. Используя данные работы [27], можно рассчитать константы стабилизации $\Delta \lg \beta$ комплексов NiAdeAsp (4.39) и NiAdeGlu (3.98), где Ade – аденин; Asp, Glu – аспарагиновая и глутаминовая кислоты L-ряда. Дополнительное повышение

Таблица 5. Данные определения состава и констант устойчивости однородно- и разнолигандных комплексов меди(II) ($I = 0.3$, 25°C)

Состав комплекса	Методы определения констант устойчивости			Литературные данные
	рН-метрия, $\lg \beta_1$	фотометрия		
		$\lg \beta_1, \lg \beta_{\text{III}}$	ϵ_∞ (750 нм), л моль ⁻¹ см ⁻¹	
[CuSuc]		2.64 ± 0.15	19.3	3.02, 2.98, $I = 0.1$; 2.89 [2, 5]
[CuGlyc] ⁺	8.13 ± 0.17	—		8.1, $I = 0.1$ [20]
[CuGlu]	8.49 ± 0.36	—		7.85, $I = 0.02$ [20]
[CuAsp]	8.56 ± 0.37	—		—
[CuGlycSuc] ⁻	—	12.88 ± 0.24	21.6	
[CuGluSuc] ²⁻	—	13.07 ± 0.25	28.8	
[CuSucGlu] ²⁻	—	12.97 ± 0.21	28.8	
[CuAspSuc] ²⁻	—	13.21 ± 0.48	42.0	

стабильности СЛК (по сравнению со статистическими данными) может иметь место при взаимодействии между двумя лигандами, связанными с одним и тем же комплексообразователем, например, за счет образования водородной связи. Некоторые авторы считают, что при формировании разнолигандных комплексов из простых происходит стабилизация, которая выражается, вероятно, в выгодном перераспределении электронной плотности между лигандами и комплексообразователем в комплексе [18].

Найденные константы устойчивости СЛК меди(II) с янтарной кислотой и аминокислотами (табл. 5) использовали для построения диаграммы выхода частиц в зависимости от pH в изученных системах при мольном соотношении компонентов 1 : 1 : 1 (рис. 4). Расчет равновесного состава раствора и построение диаграммы выполнены с помощью программы HySS2009 [28] с учетом равновесий (1)–(12) и соответствующих констант равновесий.

Равновесие	Логарифм константы равновесия
$\text{Suc}^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HSuc}^-$,	(1), $\lg B_{1S} = 5.08$,
$\text{Suc}^{2-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{Suc}$,	(2), $\lg B_{2S} = 8.97$,
$\text{Gly}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HGly}$,	(3), $\lg B_{1G} = 9.53$,
$\text{Gly}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{Gly}^+$,	(4), $\lg B_{2G} = 11.89$,
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}^+ + \text{Suc}^{2-} \leftrightarrow \text{CuHSuc}^+$,	(5), $\lg R = 7.04$ [5],
$\text{Cu}^{2+} + \text{Suc}^{2-} \leftrightarrow \text{CuSuc}$,	(6), $\lg \beta_{1S} = 2.89$ [5],
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Suc}^{2-} \leftrightarrow \text{CuSuc}_2^{2-}$,	(7), $\lg \beta_{2S} = 3.88$ [5],
$\text{Cu}^{2+} + \text{Gly}^- \leftrightarrow \text{CuGly}^+$,	(8), $\lg \beta_{1G} = 8.13$,
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Gly}^- \leftrightarrow \text{CuGly}_2$,	(9), $\lg \beta_{2G} = 14.73$ [3],
$\text{Cu}^{2+} + \text{Suc}^{2-} + \text{Gly}^- \leftrightarrow \text{CuSucGly}^-$,	(10), $\lg \beta_{111} = 12.88$,
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$,	(11), $\lg K_h = -7.53$,
$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$,	(12), $\lg K_w = -13.8$.

Как видно из рис. 4, смешанолигандные частицы CuSucGly^- оказываются доминирующими формами в широком диапазоне pH. Совместимость во внутренней сфере СЛК меди(II) кислот- и азотсодержащих донорные атомы лигандов обеспечивает его высокий выход по сравнению со всеми другими комплексными частицами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены общие константы протонизации янтарной кислоты и аминокислот (H_2Glu , H_2Asp) при ионной силе 0.3, а также состав и константы устойчивости однороднолигандных комплексов меди(II) с анионами янтарной, аминокислотной,

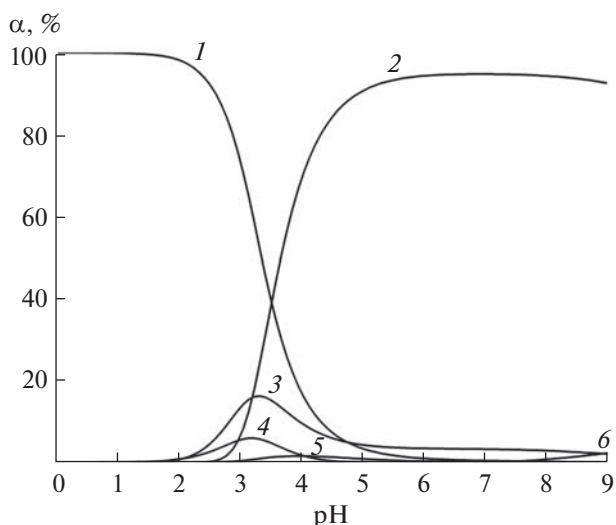


Рис. 4. Диаграмма выхода частиц от pH в системе Cu^{2+} – H_2Suc – HGly : 1 – Cu^{2+} , 2 – CuSucGly^- , 3 – CuGly^+ , 4 – CuHSuc^+ , 5 – CuSuc , 6 – CuOH^+ ($C_{\text{Cu}} = C_{\text{Suc}} = C_{\text{Gly}} = 8.34 \times 10^{-3}$ моль/л).

глутаровой и аспарагиновой кислот состава 1 : 1 ($\lg \beta_1$ составляет 2.64, 8.13, 8.49 и 8.56 соответственно).

Состав (1 : 1 : 1) разнолигандных комплексов $[\text{CuGlySuc}]^-$, $[\text{CuGluSuc}]^{2-}$, $[\text{CuAspSuc}]^{2-}$ и их константы устойчивости (соответственно $\lg \beta_{111}$ составляет 12.88, 13.07, 13.21) определены методом кривых насыщения.

Электронные спектры поглощения растворов одинарной, двойной и тройной систем в видимой части спектра подтверждают образование смешанолигандных комплексов.

Для синтезированного сукцината меди(II) $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по данным растворимости ($I = 0.3$) рассчитана константа растворимости $\lg K_s = -7.59 \pm 0.06$.

Полученные данные по устойчивости СЛК меди(II) с янтарной кислотой и аминокислотами могут быть полезным материалом для исследователей, проводящих работы в биологических средах.

Рассчитанная диаграмма долевого распределения частиц в системе Cu^{2+} – H_2Suc –АК указывает на области их доминирования, что позволяет использовать диаграмму для направленного синтеза соединений из раствора.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. Данные измерения оптической плотности в системе (Cu^{2+} – H_2Suc)– H_2Glu

Таблица S2. Данные измерения оптической плотности в системе (Cu^{2+} – H_2Glu)– H_2Suc .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трудникова Н.М., Болотин С.Н., Скляр А.А., Панюшкин В.Т. // Изв. вузов: Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2006. № 1(133). С. 71.
2. Васильев В.П., Зайцева Г.А., Тукумова Н.В. и др. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 10. С. 1651.
3. Васильев В.П., Зайцева Г.А., Гарфутдинова Л.В. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 3. С. 506.
4. Симеу А.С., Ермолина Г.Е., Молодкин А.К. и др. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 8. С. 2043.
5. Sursyakova V.V., Burmakina G.V., Rubaylo A.I. // J. Coord. Chem. 2017. V. 70. № 3. P. 431.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2016.1270450>
6. Кадырова Р.Г., Папуниди К.Х., Гильметдинов Б.М. Пат. RU 2 174 508 С1. Казань, 2001.
7. Bassi P.S., Chopra G.S., Gupta B.R. // Thermochim. Acta. 1988. V. 124. P. 197.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)87022-9](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)87022-9)
8. Sobela S., Haigneyb A., Kim M. et al. // Chem. Speciation Bioavailability. 2010. V. 22. P. 109.
<https://doi.org/10.3184/095422910X12692705325385>
9. Caires F.J., Lima L.S., Carvalho C.T., Ionashiro M. // Thermochim. Acta. 2010. V. 500. № 1–2. P. 6.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.11.015>
10. Koo Bon K., Kim J., Lee U. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2010. V. 363. № 8. P. 1760.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.02.032>
11. Padmanabhan M., Kumary S.M., Huang X., Li J. // Inorg. Chim. Acta. 2005. V. 358. № 13. P. 3537.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.05.027>
12. Трещалина Е.М., Коновалова А.Л., Преснов М.А. и др. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 5. С. 1273.
13. Hakimi M., Aliabadi T.S. // World Applied Programming. 2012. V. 2. № 10. P. 431.
14. Зайцев П.М., Дорофеева Г.И., Венковский Н.У. и др. // Журн. общей химии. 1998. Т. 68. № 5. С. 729.
15. Sanz Alaejos M.T., Rodríguez Placeres J.C., García Montelongo F.J. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1992. V. 57. P. 1405.
<https://doi.org/10.1135/cccc19921405>
16. Кумок В.Н., Скорик Н.А. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1983. 140 с.
17. Скорик Н.А., Чернов Е.Б. Расчеты с использованием персональных компьютеров в химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 2009. 90 с.
18. Трошанин Н.В., Бычкова Т.И. // Ученые записки Казанского ун-та. Сер. Естественные науки. 2021. Т. 163. Кн. 1. С. 45.
<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2021.1.45-60>
19. Woźniczka M., Vogt A., Kufelnicki A. // Chem. Cent. J. 2016. V. 10. № 14.
<https://doi.org/10.1186/s13065-016-0160-5>
20. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. 376 с.
21. Мигаль П.К., Гэрбэлэу А.П., Чапурина З.Ф. // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. № 3. С. 727.
22. Фридман Я.Д., Левина М.Г., Долгашова Н.В. и др. Устойчивость смешанных комплексных соединений в растворе. Фрунзе: ИЛИМ, 1971. 181 с.
23. Лукачина В.В. Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов. К.: Наук. думка, 1988. 184 с.
24. Aljahdali M., El-Sherif A.A., Shoukry M.M., Seham E.M. // J. Solution Chem. 2013. V. 42. № 5. P. 1028.
<https://doi.org/10.1007/s10953-013-0015-9>
25. Бек М., Надьнал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 413 с.
26. Трошанин Н.В. Дис. ... канд. хим. наук. Казань, 2022. 161 с.
27. Turkel N. // J. Solution Chem. 2015. V. 44. № 6. P. 1267.
28. Alderighi L., Gans P., Ienco A. et al. // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 184. № 1. P. 311.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00260-4](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00260-4)