

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 633.34 + 004.94

ГЛИЦИНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ, МОДЕЛИ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Бобоназарзода Гулрухсор БобоназарНаучно-исследовательский институт Таджикского национального университета,
eshova81@mail.ru

Аннотация. Методом окислительного потенциала Кларка–Никольского изучено комплексообразование в системе Fe(II)–Fe(III)–Gly–Na(H)ClO₄–H₂O при температуре 308,15 К, $I = 0,50$, $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_{\text{Gly}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л в интервале pH 0,5–8,5. Получены экспериментальные кривые зависимости ЭДС системы от концентрационных параметров: pH, $pC_{\text{Fe(III)}}$, $pC_{\text{Fe(II)}}$, pC_L . Для расчета констант образования комплексов использован метод последовательного приближения теоретической и экспериментальной окислительной функций с применением программы Excel.

Ключевые слова: железо(II), железо(III), глицин, координационные соединения, зависимость, ЭДС, устойчивость, модель

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2026-67-2-140-145

Финансирование. Работа выполнена в рамках проекта Научно-исследовательского института Таджикского национального университета.

Для цитирования: Бобоназарзода Г.Б. Глицинатные комплексы, модели их образования // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2026. Т. 67. № 2. С. 140–145.

ORIGINAL ARTICLE

GLICINATE COMPLEXES, MODELS OF THEIR FORMATION

Bobonazarzoda Gulrukhsor BobonazarResearch Institute of the Tajik National University, Dushanbe, 734025, Tajikistan,
eshova81@mail.ru

Abstract. The Clarke-Nikolsky oxidation potential method was used to study complex formation in the Fe(II)–Fe(III)–Gly–Na(H)ClO₄–H₂O system at a temperature of 308.15 K, $I = 0.50$, $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$, and $C_{\text{Gly}} = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/L in the pH range of 0.5–8.5. Experimental curves of the system EMF dependence on concentration parameters: pH, $pC_{\text{Fe(III)}}$, $pC_{\text{Fe(II)}}$, pC_L . For the calculation of complex formation constants, the method of successive approximation of the theoretical and experimental oxidation functions using the Excel program was used.

Keywords: iron(II), iron(III), glycine, coordinating connections, dependence, E.M.F., stability, model

Financial Support. The work was carried out within the framework of the project of the Research Institute of the Tajik National University.

For citation: Bobonazarzoda G.B. Glicinate complexes, models of their formation // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2026. T. 67. № 2. S. 140–145.

Трудно переоценить значение координационных соединений, особенно переходных металлов, для живой и неживой природы, а также жизни современного общества. Более чем 500 областей науки, техники и производства товаров широкого потребления, медицины, косметологии, фармакологии, аграрного производства пользуются разработками, основой которых являются различные координационные соединения металлов переменной валентности с органическими и неорганическими лигандами [1, 2].

Следует отметить, что в самой структуре лигандов органического происхождения как бы запрограммирована способность формировать прочные комплексы с металлами. Поэтому исследование биологически активных координационных соединений с заранее заданными свойствами является одним из актуальных направлений координационной химии. Кроме того, без результатов указанных исследований невозможно выявление условий образования и существования комплексов в растворах, проведение синтеза, а также выделение их в твердом виде.

За последние годы потребность в значительном количестве аминокислот неуклонно возрастает в связи с широким использованием их в медицинской, микробиологической, пищевой и фармацевтической промышленности [3].

Выбор глицина в качестве одного из основных компонентов растворов обусловлен не только тем, что он сочетает в себе различные электроно-донорные, мостиковые и буферизирующие свойства [4], но и тем, что, являясь бидентатным лигандом, глицин может образовывать в растворах гетеровалентные комплексы [5].

Для более подробного исследования комплексообразования железа в двух степенях окисления с глицином необходимо изучить эти процессы в системах $\text{Fe(II)-Fe(III)-Gly-Na(H)ClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Fe(0)-Fe(II)-Gly-Na(H)ClO}_4\text{-H}_2\text{O}$, что позволяет использовать их в качестве модельных систем. Результаты этих исследований представлены в работах [6–8].

Экспериментальная часть

Цель нашей работы состояла в изучении процессов комплексообразования в системе $\text{Fe(II)-Fe(III)-Gly-Na(H)ClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при температуре 308,15 К и ионной силе раствора 0,50 моль/л с применением классического метода окислительного потенциала Кларка–Никольского. Этот метод является высокочувствительным, недорогим, простым в постановке эксперимента и удобным

для изучения ступенчатого комплексообразования в растворах окислительно-восстановительных систем [9–11].

Ранее, при использовании этого метода и его основного, первого варианта теоретических основ были исследованы все равновесия в растворах с аминокислотами, одноосновными, многоосновными кислотами и полифункциональными нейтральными лигандами, но только в кислой области до pH 3,5 и чуть выше. Для изучения сложных систем, где процессы образования координационных соединений протекали во всем диапазоне pH, потребовались новые подходы в постановке экспериментов, использование более современных расчетных методов и принципов моделирования реакций формирования комплексов. Это было связано и с тем, что сейчас все теоретические и практические достижения координационной химии тесно связаны с привлечением компьютерных программ и моделирования процессов, учитывающих влияние почти всех объективных и субъективных факторов.

Получены экспериментальные кривые зависимостей ЭДС (E , мВ) от одного из концентрационных параметров при постоянстве всех остальных: $E - pC_o$, $E - pC_r$ и $E - pC_L$, где C_o и C_r – р-обратные логарифмы общей концентрации окисленной и восстановленной форм железа, C_L – р-обратные логарифмы общей концентрации глицина. В качестве примера на рис. 1 приведена зависимость ЭДС системы от pH при $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и трех значениях концентрации глицина.

При увеличении концентрации лиганда от $1 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л протяженность линейного участка с тангенсом угла наклона, равным нулю, уменьшается и сдвигается в сторону кислой области раствора. При увеличении концентрации глицина наблюдается большее уменьшение ЭДС, что свидетельствует об увеличении концентрации комплексных соединений или изменении их состава.

Получены экспериментальные кривые зависимости ЭДС от других концентрационных параметров (pC_o , pC_r , pC_L), которые имеют прямолинейный характер с определенным наклоном. В качестве примера приведена зависимость ЭДС от pC_r (рис. 2).

Численные значения тангенсов угла наклона экспериментальных кривых зависимостей ЭДС системы от концентрационных параметров составили основу стехиометрической матрицы (математической модели) имеющихся в растворе равновесий (табл. 1).

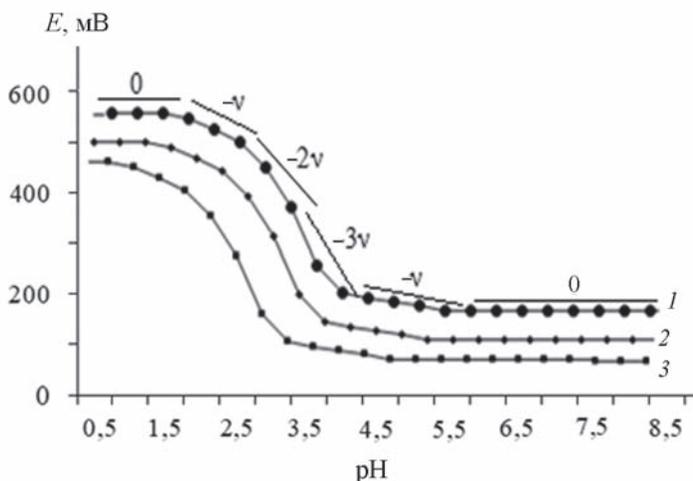


Рис. 1. Зависимость ЭДС (E , мВ) от рН для системы Fe(II)–Fe(III)–Gly–Na(H)ClO₄–H₂O при температуре 308,15 К, $I = 0,50$; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \cdot 10^{-3}$, $C_{Gly} = 1 \cdot 10^{-3}$ – $3 \cdot 10^{-3}$; (кривая 1), $1 \cdot 10^{-3}$; (кривая 2), $2 \cdot 10^{-3}$; (кривая 3), $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л

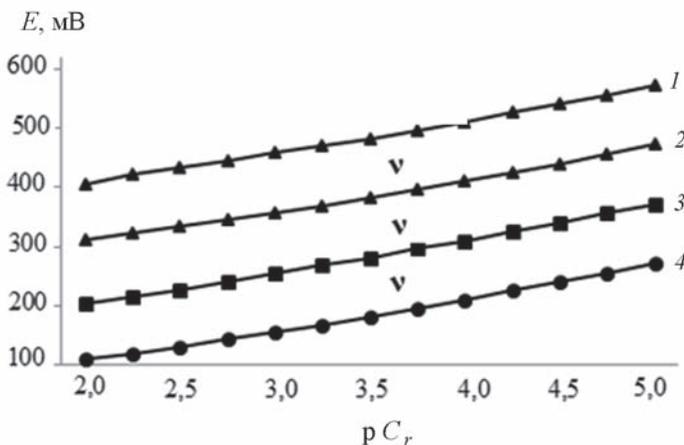


Рис. 2. Зависимость ЭДС (E , мВ) системы Fe(II)–Fe(III)–Gly–Na(H)ClO₄–H₂O от pC_r при температуре 308,15 К, $I = 0,50$; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_{Gly} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Значения рН: 1 – 4,5; 2 – 5,5; 3 – 6,5; 4 – 8,0

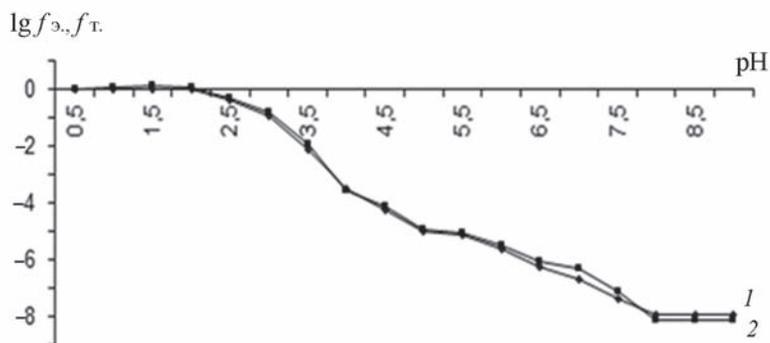


Рис. 3. Зависимости логарифмических значений экспериментальной – f_3 (1) и теоретической – f_T (2) окислительных функций от рН для системы Fe(II)–Fe(III)–Gly–Na(H)ClO₄–H₂O при температуре 308,15 К, $I = 0,50$; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_{Gly} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Таблица 1

Экспериментальные значения угловых коэффициентов зависимостей ЭДС от концентрационных переменных системы Fe(II)–Fe(III)–Gly–Na(H)ClO₄–H₂O для комплексов Fe(III) и Fe(II) при температуре 308,15 К, I = 0,50; C Fe(II) = C Fe(III) = 1·10⁻³ и C_{Gly} = 2·10⁻³ моль/л

Экспериментальные значения наклонов зависимости ЭДС от переменных				Состав комплексов
pH	pC _o	pC _r	pC _L	
-v	-v	-	-	[FeHL(H ₂ O) ₅] ³⁺
-2v	-v	-	2v	[Fe(HL) ₂ (H ₂ O) ₄] ³⁺
-3v	-v	-	v	[Fe ₂ (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆] ²⁺
-3v	-v	-	2v	[Fe ^{III} Fe ^{II} (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆] ⁺
-v	-	v	v	[FeHL(H ₂ O) ₅] ²⁺
-2v	-	v	v	[Fe(HL)(OH)(H ₂ O) ₄] ⁺
-2v	-	v	2v	[Fe(HL)L(H ₂ O) ₄] ⁺
-3v	-	v	v	[Fe(HL)(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ³⁺
-3v	-	v	2v	[Fe(HL) ₂ (OH)(H ₂ O) ₄] ³⁺
-3v	-v	v	2v	[Fe ^{II} Fe ^{III} (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆] ⁺

С учетом состава всех образующихся комплексов и их констант образования, а также существующего баланса равновесий системы выведена теоретическая окислительная функция (f_{τ}^0), которая представляет следующий вид:

$$\begin{aligned}
 f_{\tau} = & (h^6 + \beta_{10110}K_1C_{al}h^5 + \beta_{10111}K_1C_{al}h^4 + \\
 & + \beta_{10112}K_1C_{al}h^3 + \beta_{10221}K_1^2C_{al}^2h^3 + \\
 & + \beta_{10120}K_1^2K_2C_{al}^2h^3 + \\
 & + 2\beta_{11224}K_1^2C_{al}^2[Fe(III)]_p)/(h^6 + \\
 & + \beta_{01220}K_1^2C_{al}^2h^4 + 2\beta_{02224}^{1/2} \\
 & G_{02224}^{1/2}K_1C_{al}h^3 + 2\beta_{11224}K_1^2C_{al}^2[Fe(II)]_p), \quad (1)
 \end{aligned}$$

где: h – концентрация ионов водорода; K_a – константа диссоциации глицина; C_a – общая концентрация глицина.

Далее строится график зависимости логарифма f_{τ}, f_{τ}^0 от pH (рис. 3). Зависимость логарифма теоретической и экспериментальной окислительной функции от pH показывает максимальное совпадение, что свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Методом итерации окислительной функции [12] рассчитаны значения констант образования глицинатных комплексов железа, их мольные доли (степени накопления) и области существования. Эти модельные параметры приведены в табл. 2.

Из данных табл. 1, 2 видно, что от pH 0,5 до 9,5 образуются 10 комплексов различного состава, первый из которых является гидроксо-комплексом, затем ступенчато, один за другим образуются следующие 9 координационных

Модельные параметры координационных соединений системы Fe(III)–Gly–Na(H)ClO₄–H₂O при температуре 308,15 К, I = 0,50; C Fe(II) = C Fe(III) = 1·10⁻³ и C_{Gly} = 2·10⁻³ моль/л

Состав комплекса	Интервалы существования по шкале pH	Константа образований $\lg\beta_{\text{qpsik}}^*$	$\alpha_{\text{max}}, \%$	pH
[FeHL(H ₂ O) ₅] ³⁺	0,5–3,0	2,90±0,02	23,9	2,0
[Fe(HL) ₂ (H ₂ O) ₄] ³⁺	0,5–3,5	6,18±0,1	32,7	2,5
[Fe ₂ (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆] ²⁺	2,0–4,5	-1,04±0,02	73,2	3,0
[Fe ^{III} Fe ^{II} (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆] ⁺	2,5–5,5	7,78±0,03	99,5	5,0
[FeHL(H ₂ O) ₅] ²⁺	0,5–4,5	3,31±0,06	52,0	2,5
[Fe(HL)(OH)(H ₂ O) ₄] ⁺	1,0–6,0	0,61±0,06	55,4	3,0
[Fe(HL)L(H ₂ O) ₄] ⁺	2,5–6,5	10,64±0,04	7,1	5,0
[Fe(HL)(OH) ₂ (H ₂ O) ₄] ³⁺	2,0–8,0	-3,14±0,02	63,6	5,0
[Fe(HL) ₂ (OH)(H ₂ O) ₄] ³⁺	2,0–7,0	1,64±0,03	25,0	5,0
[Fe ^{II} Fe ^{III} (HL) ₂ (OH) ₄ (H ₂ O) ₆] ⁺	4,0–8,5	7,78±0,03	99,5	8,5

* Указанные количества окисленной, восстановленной форм железа, протонов, лигандов и гидроксильных групп q, p, s, l и k, соответственно, являются основными базисными частицами и приводятся в индексе обозначения констант образования комплексов β .

соединений. Значения констант устойчивости образующихся комплексов показали, что в условиях проведенного эксперимента наиболее устойчивым является гетеровалентное координационное соединение состава [Fe^{II}Fe^{III}(HL)₂(OH)₄(H₂O)₆]⁺, которое имеет максимальную степень накопления 99,5 % при pH 8,5. Рассчитанные модельные параметры можно использовать как справочные данные для направленного синтеза координационных соединений и термодинамических расчетов.

Выводы

На основании совместного анализа экспериментальных зависимостей ЭДС от концентрации параметров установлены составы образующихся глицинатных и гидроксоглицинатных координационных соединений железа (II) и железа (III). Установлено, что состав соединений находится в прямой зависимости от концентрации глицина. Определены интервалы существования координационных соединений по pH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильева Л.Ю. Взаимосвязь структуры и функций биологически активных комплексных соединений. Тверь, 1995. 63 с.
2. Войнар А.К. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М., 1960. 543 с.
3. Болотин С.Н., Буков Н.Н., Волькин В.А., Панюшкин В.Т. Координационная химия природных аминокислот. М., 2008. 240 с.

4. Сырoвая А.О., Шаповал Л.Г., Макаров В.А., Петюни-на В.Н., Грабовецкая Е.Р., Андреева С.В., Наконечная С.А., Бачинский Р.О., Лукьянова Л.В., Козуб С.Н., Левашова О.Л. Аминокислоты глазами химиков, фармацевтов, биологов. Т. 1. Ташкент, 2014. С. 12.
5. Гринштейн Дж., Виниц М. Химия аминокислот и пептидов: Пер. с англ. М., 1965. 826 с.
6. Davlatshoeva J.A., Eshova G.B., Rahimova M.M., Guriev M.O., Kvyatkovskaya L.V. // *Am. J. Chemistry*. 2017. 7 (2). 58–65 p. (DOI: 10.5923/j.chemistry.20170702.03).
7. Эшова Г.Б. Давлатшоева Дж.А., Рахимова М., Квятковская Л.В., Гуриев М.О // *Журнал Неорганической химии*. 2018. Т. 63. № 4. С. 525. (DOI: 10.7868/S0044457X18040207).
8. Эшова Г.Б. Давлатшоева Дж.А., Рахимова М., Гуриев М.О., Квятковская Л.В. // *Журнал Неорганической химии*. 2018. Т. 63. № 6. С. 736. (DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044457X18060119>).
9. Clark W.M. *Oxidation-Reduktion Potentials of Organic-Systems*. Baltimore, The Williams and Wilkins Company. 1960. 584 p.
10. Никольский Б.П. Оксредметрия. Л., 1975. 304 с.
11. Захарьевский М.С. Оксредметрия. Л., 1968. 118 с.
12. Юсупов З.Н. Способ определения состава и констант образования координационных соединений. Пат. РТ № Т1 295. Заявка № 37000501. Опуб. в бюл. № 21, 2001 г.

Информация об авторе

Бобоназарзода Гулрухсор Бобоназар – ст. науч. сотр. Научно-исследовательского института Таджикского национального университета, канд. хим. наук, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки 17; (eshova81@mail.ru).

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 16.06.2023;
одобрена после рецензирования 16.06.2023;
принята к публикации 25.09.2024.