

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ДИГЛИЦИНА С ИОНАМИ МЕДИ(II), НИКЕЛЯ(II) И КОБАЛЬТА(II) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

С. А. Бычкова, Г. Г. Горболетова, О. Н. Крутова, К. О. Фролова

СВЕТЛАНА АЛЕКСАНДРОВНА БЫЧКОВА – к.х.н., младший научный сотрудник кафедры аналитической химии Ивановского государственного химико-технологического университета. E-mail: bychkova_sv@mail.ru.

ГАЛИНА ГЕННАДЬЕВНА ГОРБОЛЕТОВА – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Ивановского государственного химико-технологического университета. E-mail: gorboletova@mail.ru.

ОЛЬГА НИКОЛАЕВНА КРУТОВА – к.х.н., научный сотрудник кафедры аналитической химии Ивановского государственного химико-технологического университета. E-mail: kdvkonkpd@yandex.ru.

КСЕНИЯ ОЛЕГОВНА ФРОЛОВА – студентка Ивановского государственного химико-технологического университета. E-mail: ksenya.fr.good98@gmail.com

153000, Шереметевский пр., д. 10, Иваново, Российская Федерация. Кафедра аналитической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет.

Методом потенциометрического титрования были изучены комплексообразующие свойства глицил-глицина с ионами меди(II), кобальта(II) и никеля(II) на фоне нитрата калия ($I = 0,2$) при температуре 298,15 К. Исследования проводили с помощью прибора «Мультитест» ИПЛ-311. Температуру потенциометрической ячейки, титранта и электрода поддерживали с точностью $\pm 0,1$ °С с помощью термостата LOIP. Были определены состав и устойчивость комплексов диглицина с ионами Cu(II), Co(II) и Ni(II) в широком интервале концентрационных соотношений: 1:1, 1:2, 1:3, 1:5 ($C_M = 0,01$ моль/л). Экспериментальные данные обрабатывали с помощью универсальной программы «PHMETR», предназначенной для расчета констант равновесия с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц. Установлено существование частиц состава: ML^+ , MH_1L , MH_2L^- , MHL^{2+} , ML_2 , $MH_1L_2^-$, $MH_2L_2^{2-}$ для системы медь(II) - диглицин, частиц состава: ML^+ , MH_1L , ML_2 , $MH_2L_2^{2-}$, ML_3^- , $MH_3L_3^{4-}$ для систем никель(II) - диглицин и кобальт(II) - диглицин. Для подтверждения состава комплексов, образующихся в системе M^{2+} - диглицин, использовали спектрофотометрический метод. Были сняты спектры поглощения растворов $M(NO_3)_2$ в присутствии диглицина при соотношении $M : L = 1 : 5$ и различных значениях pH.

Ключевые слова: диглицин, комплексообразование, константа устойчивости.

POTENTIOMETRIC STUDY OF THE STABILITY OF DIGLYCINE COMPLEXES WITH COPPER (II), NICKEL (II) AND COBALT (II) IONS IN AQUEOUS SOLUTION

S.A. Bychkova, G.G. Gorboletova, O.N. Krutova, K.O. Frolova

Department of Analytical Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000, Russia

Potentiometric titration was used to study the complexation of glycine-glycine with copper (II), cobalt (II) and nickel (II) ions, the background electrolyte of potassium nitrate ($I = 0.2$) at a temperature of 298.15 K. The studies were carried out using the "Multitest" IPL-311. The temperature of the potentiometric cell, titrant and electrode was maintained with an accuracy of ± 0.1 °C using a thermostat LOIP (он имеет русскую аббревиатуру). The composition and stability of complexes of diglycine with Cu (II), Co (II) and Ni (II) ions were determined in a wide concentration range at the metal: ligand ratios of 1:1, 1:2, 1:3, 1:5 ($C_M = 0.01$ mol / l). The experimental data were processed using the universal program "PHMETR", designed to calculate equilibrium constants with an arbitrary number of reactions from the measured equilibrium concentration of one of the particles. Particles of the following composition were supposed to exist in the systems: ML^+ , $MH_{-1}L$, $MH_{-2}L^-$, MHL^{2+} , ML_2 , $MH_{-1}L_2^-$, $MH_{-2}L_2^{2-}$ for the copper (II) system – diglycine, particles of the composition: ML^+ , $MH_{-1}L$, ML_2 , $MH_{-2}L_2^{2-}$, ML_3^- , $MH_{-3}L_3^{4+}$ for nickel (II) – diglycine and cobalt (II) – diglycine. To confirm the composition of the complexes formed in the M^{2+} - diglycine system, the spectrophotometric method was used. The absorption spectra of $M(NO_3)_2$ solutions in the presence of diglycine were recorded at a ratio of $M:L = 1:5$ and various pH values.

Key words: diglycine, complexation, stability constant.

Введение

Исследование реакционной способности аминокислот исключительно важно для понимания процессов жизнедеятельности любых организмов, поскольку аминокислоты являются мономерами природных полипептидов [1, 2]. Комплексы переходных металлов с аминокислотами и пептидами представляют особый интерес, так как они участвуют в транспортировке ионов металлов в живых организмах, а также могут служить моделями металлопротеинов [3–8]. Переходные металлы – «металлы жизни» – являются важнейшими участниками биологических процессов, обеспечивающими конформационные изменения и биологическую активность [9–11].

Знание констант комплексообразования приводит к более глубокому пониманию процессов, происходящих в растворах аминокислот и пептидов, и составляет фундамент практического использования данных соединений в науке, медицине и промышленности.

Комплексообразование ионов Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} с диглицином (L) исследовалось неоднократно [12–27]. Литературные данные по константам устойчивости комплексов диглицина с ионами Cu(II), Ni(II) и Co(II) приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что константы устойчивости некоторых комплексов диглицина с медью(II) неплохо сходятся между собой. Однако, авторы предполагают образование различных по составу частиц в изучаемой системе. Состав и численные значения констант устойчивости диглицинатов никеля весьма противоречивы. Сведения об образовании комплексов диглицина с кобальтом(II) немногочисленны.

Целью настоящей работы было определение состава и констант устойчивости комплексных

частиц, образующихся в системе M^{2+} – диглицин, где M^{2+} – Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Методика эксперимента

В работе использовали метод потенциометрического титрования. Препарат глицил-глицина фирмы "Sigma" чистотой 99,9 % дополнительной очистке не подвергали. Растворы пептида готовили по точной навеске. Для приготовления растворов $M(NO_3)_2$, где M – Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , использовали препараты марки х.ч., концентрации устанавливали комплексонометрически и иодометрически. Заданное значение ионной силы ($I = 0,2$) поддерживали с помощью нитрата калия марки х.ч. Титрантами служили 0,1 М раствор HNO_3 и 0,1 М бескарбонатный раствор KOH, который готовили по методике [28]. Концентрация лиганда изменялась от $1 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Исследования проводили при соотношениях $M : L = 1:1$; $1:2$; $1:3$ и $1:5$.

Потенциометрическое титрование проходило по стандартной методике. Измерения ЭДС цепи:



проводили с помощью прибора «Мультитест» ИПЛ-311. Абсолютная погрешность измерения потенциала составляла не более 0,5 мВ. Равновесие считалось установившимся, если измеряемое значение ЭДС не изменялось в пределах 0,1 мВ в течение пяти минут. Температуру 298,15 К потенциометрической ячейки, титранта и электрода поддерживали с точностью $\pm 0,10$ К с помощью термостата LOIP и воздушного. Для каждого концентрационного соотношения M:L было проведено не менее 3–4 параллельных опытов.

Таблица 1

Литературные данные по константам устойчивости ($\lg\beta$) комплексов диглицина с ионами Cu(II), Ni(II) и Co(II)

Частица	$\lg\beta$		
	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)
MHL ²⁺	9,36 I = 1,0 (KNO ₃) [12] 9,42 [13] 9,25 I = 0,15 (NaCl) [14]		
ML ⁺	5,63 I = 1,0 (KNO ₃) [12] 5,62 I = 0,2 (KCl) [15] 5,63 I = 0,1 (NaNO ₃) [16] 5,51 I = 0,15 (NaCl) [14] 5,40 I = 0,1 (NaNO ₃) [17] 5,40 I = 0,1 (KCl) [17]	3,96 I = 0,2 (KCl) [19] 3,96 I = 0,15 (NaCl) [14] 4,38 I = 0,15 (NaClO ₄), 37 °C [20] 4,08 I = 0,2 (KCl), 20 °C [23] 4,03 I = 1,0 (NaClO ₄) [24] 4,17 I = 0,14, 20 °C [25] 3,34 I = 0,1 (KNO ₃) [26] 3,93 I = 0,16 [27]	3,49 I = 0,1 (KNO ₃) [21] 3,41 I = 0,1 (NaClO ₄), 20 °C [22]
MH ₋₁ L	1,24 I = 1,0 (KNO ₃) [11] 1,45 I = 0,2 (KCl) [14] 1,36 [12] 1,35 I = 0,1 (NaNO ₃) [15] 1,34 I = 0,15 (NaCl) [13] 1,14 I = 0,1 (NaNO ₃) [16] 1,47 I = 0,1 (KCl) [17]	-4,91 I = 0,2 (KCl) [19] -4,83 I = 0,15 (NaCl) [14] -2,06 I = 0,15 (NaClO ₄), 37 °C [20]	-11,25 I = 0,1 (KNO ₃) [21]
MH ₋₂ L ⁻	-8,28 I = 1,0 (KNO ₃) [11] -8,09 I = 0,2 (KCl) [14] -8,10 [12] -8,05 I = 0,1 (NaNO ₃) [15] -7,88 I = 0,15 (NaCl) [13] -7,52 I = 0,1 (KCl) [17]		
ML ₂	10,04 [13]	7,16 I = 0,2 (KCl) [19] 7,19 I = 0,15 (NaCl) [14] 7,32 I = 0,2 (KCl), 20 °C [23] 7,24 I = 1,0 (NaClO ₄) [24] 7,32 I = 0,14, 20 °C [25] 7,41 I = 0,1 (KNO ₃) [26] 7,18 I = 0,16 [27]	5,88 I = 0,1 (KNO ₃) [21] 5,98 I = 0,1 (NaClO ₄), 20 °C [22]
MH ₋₁ L ₂ ⁻	4,34 I = 1,0 (KNO ₃) [12] 4,56 I = 0,2 (KCl) [15] 4,51 [13] 4,32 I = 0,1 (NaNO ₃) [16] 4,77 I = 0,1 (KCl) [18]	-2,51 I = 0,2 (KCl) [19] 0,41 I = 0,15 (NaClO ₄) [20] -1,8 I = 0,2 (KCl), 20 °C [23]	
MH ₋₂ L ₂ ²⁻	-6,83 [13]	-11,99 I = 0,2 (KCl) [19] -11,45 I = 0,15 (NaCl) [14] -8,95 I = 0,15 (NaClO ₄), 37 °C [20] -11,57 I = 0,2 (KCl), 20 °C [23]	
ML ₃ ⁻		9,68 I = 0,2 (KCl), 20 °C [23] 9,41 I = 1,0 (NaClO ₄) [24] 9,34 I = 0,14, 20 °C [25] 9,91 I = 0,1 (KNO ₃) [26] 9,18 I = 0,16 [27]	

Градуировка стеклянного электрода проводилась по следующей методике. Для определения Нернстовского коэффициента η измеряли ЭДС в буферных растворах с рН 1,68; 4,01; 6,86; 9,01. При расчете по методу наименьших квадратов эта величина составила $\eta = 0,05833\text{В/ед.рН}$. Значение $E^0_{\text{каж}}$ определяли по стандартному раствору соляной кислоты с концентрацией 0,01 моль/л при заданном значении ионной силы до и после каждого опыта. Эти значения различались между собой не более чем на 0,0001В.

Полученные при обработке значения $E^0_{\text{каж}}$ и η были использованы для расчета рН_с растворов по уравнению:

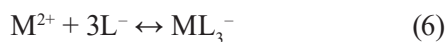
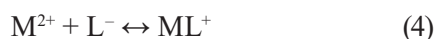
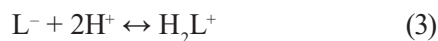
$$pH_c = \frac{E^0_{\text{каж}} - E}{\eta} \quad (1)$$

где $E^0_{\text{каж}}$ и E – кажущийся стандартный потенциал стеклянного электрода при $I = \text{const}$ и экспериментальное значение ЭДС, соответственно.

Экспериментальные данные обрабатывали по универсальной программе «РНМЕТР», предназначенной для расчета констант равновесия с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц [29].

Обсуждение результатов

Расчет констант устойчивости диглицинатов исследуемых металлов проводили с учетом протекания следующих процессов:



В расчетах использовали константы диссоциации диглицина, полученные в настоящей работе: $pK_1 = 2,98 \pm 0,01$, $pK_2 = 8,01 \pm 0,02$ при $I = 0,2$ (KNO_3). Учитывали также возможность гидролиза ионов исследуемых металлов [30]. Константа ионизации воды на “фоне” KNO_3 была взята из [31].

Критерием адекватности выбранной модели служили различия между рассчитанными и экспериментальными величинами рН. Они были знакопеременными и не превышали погрешности эксперимента.

Расчеты показали, что в системе $Cu(II) - L$ образуются комплексы CuL^+ , $CuH_{-1}L$, $CuH_{-2}L^-$, $CuHL^{2+}$, CuL_2 , $CuH_{-1}L_2^-$, $CuH_{-2}L_2^{2-}$. В системах $Ni(II)-L$ и $Co(II)-L$ образуются комплексы ML^+ , $MH_{-1}L$, ML_2 , $MH_{-2}L_2^{2-}$, ML_3^- , $MH_{-3}L_3^{4-}$. Значения констант устойчивости образующихся комплексов приведены в табл. 2. Для частиц $NiH_{-3}L_3^{4-}$, CoL_3^- и $CoH_{-3}L_3^{4-}$ величины $\lg\beta$ были определены нами впервые.

Для подтверждения состава комплексов, образующихся в системе $M^{2+} -$ диглицин, использовали спектрофотометрический метод. Спектры поглощения растворов $M(NO_3)_2$ в присутствии диглицина при соотношении $M : L = 1 : 5$ и различных значениях рН приведены на рис. 1, 3, 5.

Из рис. 1 видно, что увеличение рН раствора в системе $Cu^{2+} -$ диглицин приводит к росту оптической плотности и последовательному смещению максимума поглощения в коротковолновую часть спектра, что связано с процессами ступенчатого комплексообразования и соответствует, согласно диаграмме равновесий (рис. 2), увеличению количества координированных атомов. Значительно этот эффект проявляется при величинах рН, соответствующих появлению депротонированных комплексов $CuH_{-1}L$ и $CuH_{-2}L^-$. Также из рис. 2 видно, что при рН более 8 в растворе начинает накапливаться частица $CuH_{-2}L_2^{2-}$. В спектре поглощения в данной области рН (кривые 6, 7 на рис. 1) наблюдается некоторое снижение оптической плотности. Это можно объяснить стабилизацией электронной плотности и, как следствие, затруднением ее сдвига в координационной сфере депротонированного бискомплекса $CuH_{-2}L_2^{2-}$. Подобные зависимости наблюдались для системы $Cu^{2+} -$ триглицин [32].

Несколько иная картина наблюдается в спектрах поглощения диглицинатных комплексов никеля(II) и кобальта(II), состав которых идентичен и отличается от состава диглицинатных комплексов меди(II).

Таблица 2

Константы устойчивости ($\lg\beta$) комплексов диглицина с M^{2+} при $T = 298,15\text{ K}$; $I = 0,2$

M^{2+}	M:L	ML^+	MH_1L	MH_2L^-	MHL_2^+	ML_2	$MH_1L_2^-$	$MH_2L_2^{2-}$	ML_3^-	$MH_3L_3^{4-}$
Cu^{2+}	1:1	$5,46 \pm 0,03$	$0,95 \pm 0,02$	$-7,95 \pm 0,02$	$10,00 \pm 0,03$					
	1:2					$11,32 \pm 0,05$	$4,53 \pm 0,03$	$-4,62 \pm 0,05$		
	1:5					$11,22 \pm 0,05$	$4,66 \pm 0,03$	$-4,78 \pm 0,05$		
	среднее	$5,46 \pm 0,03$	$0,95 \pm 0,02$	$-7,95 \pm 0,02$	$10,00 \pm 0,03$	$11,27 \pm 0,05$	$4,60 \pm 0,03$	$-4,70 \pm 0,05$		
Ni^{2+}	1:1	$4,00 \pm 0,02$	$-4,25 \pm 0,05$							
	1:2		$-4,14 \pm 0,02$					$-10,59 \pm 0,05$		
	1:5					$6,79 \pm 0,03$		$-10,58 \pm 0,05$	$9,36 \pm 0,03$	$-18,20 \pm 0,09$
	среднее	$4,00 \pm 0,02$	$-4,20 \pm 0,02$			$6,79 \pm 0,03$		$-10,58 \pm 0,05$	$9,36 \pm 0,03$	$-18,20 \pm 0,09$
Co^{2+}	1:1	$2,94 \pm 0,01$	$-5,51 \pm 0,02$							
	1:2	$2,86 \pm 0,01$	$-5,46 \pm 0,02$							
	1:3	$2,83 \pm 0,01$	$-5,52 \pm 0,05$			$4,79 \pm 0,08$		$-11,23 \pm 0,05$		
	1:5					$4,77 \pm 0,05$		$-11,20 \pm 0,03$	$7,16 \pm 0,03$	$-21,12 \pm 0,30$
среднее	$2,88 \pm 0,01$	$-5,50 \pm 0,02$			$4,78 \pm 0,05$		$-11,22 \pm 0,05$	$7,16 \pm 0,03$	$-21,12 \pm 0,30$	

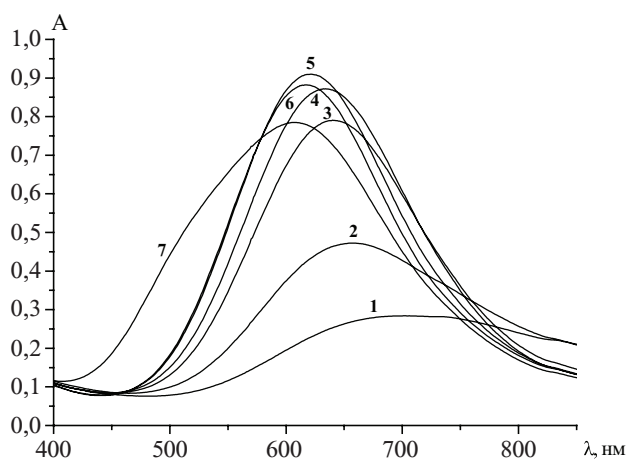


Рис. 1. Спектры поглощения иона Cu^{2+} ($C^{\circ}(Cu^{2+}) = 0,05$ моль/л) в присутствии диглицина ($C^{\circ}(L) = 0,01$ моль/л) при различных значениях pH:

1 – 3,77; 2 – 4,17; 3 – 5,03; 4 – 6,05; 5 – 7,21; 6 – 8,30; 7 – 10,47

В спектрах поглощения растворов $Ni(NO_3)_2$ и $Co(NO_3)_2$ в присутствии диглицина (соответственно рис. 3 и рис. 5) в области pH менее 7–8 наблюдаются полосы небольшой интенсивности, максимум которых с увеличением pH незначительно смещается в сторону более коротких волн, что, согласно диаграмме равновесий (рис. 4 и 6), связано с процессами образования комплексов ML^+ , ML_2 и ML_3^- . При увеличении pH раствора происходит резкий рост оптической плотности и смещение максимума поглощения в длинноволновую часть спектра (рис. 3 и 5), что связано с началом образования депротонированных комплексов MH_1L , $MH_2L_2^{2-}$, $MH_3L_3^{4-}$. Однако, при дальнейшем увеличении pH и доминировании частиц

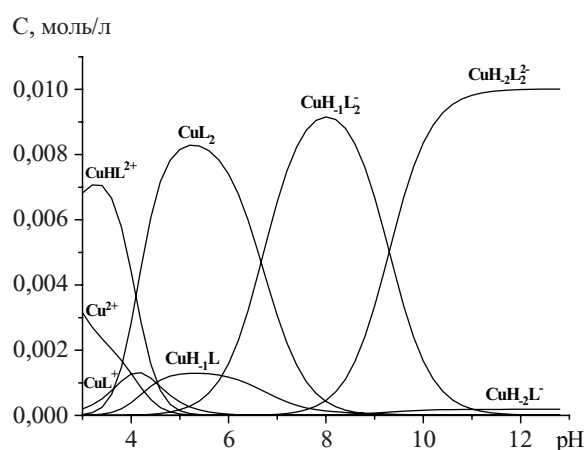


Рис. 2. Диаграмма распределения частиц в системе $Cu(II)$ – диглицин ($C^{\circ}(Cu^{2+}) = 0,01$ моль/л; $C^{\circ}(L) = 0,05$ моль/л)

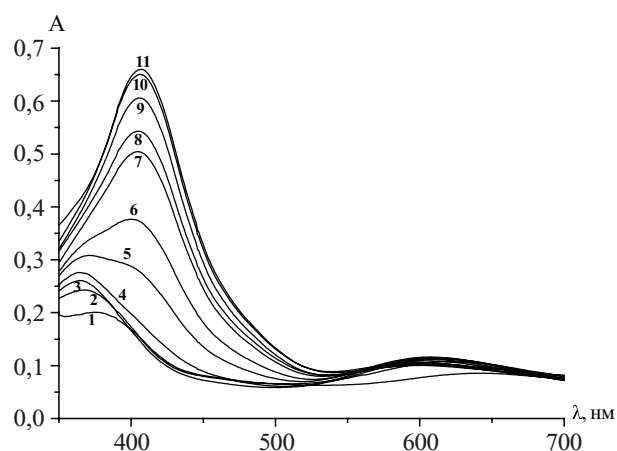


Рис. 3. Спектры поглощения иона Ni^{2+} ($C^{\circ}(Ni^{2+}) = 0,05$ моль/л) в присутствии диглицина ($C^{\circ}(L) = 0,01$ моль/л) при различных значениях pH: 1 – 6,07; 2 – 7,23; 3 – 7,85; 4 – 8,69; 5 – 9,18; 6 – 9,48; 7 – 9,71; 8 – 9,92; 9 – 10,18; 10 – 10,60; 11 – 11,84

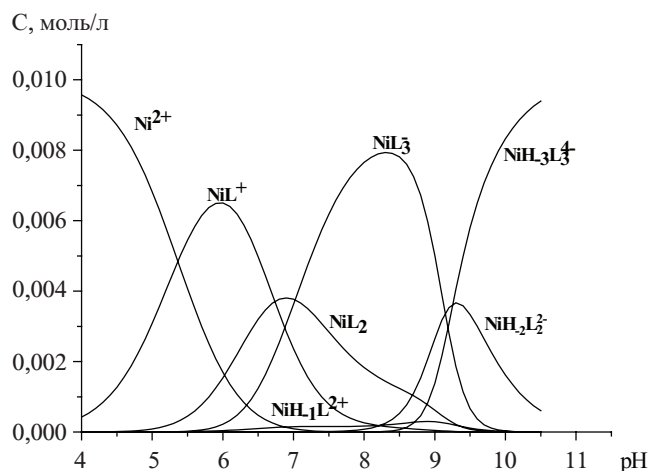


Рис. 4. Диаграмма распределения частиц в системе Ni(II) – триглицин ($C^{\circ}(\text{Ni}^{2+}) = 0,01$ моль/л; $C^{\circ}(\text{L}) = 0,05$ моль/л)

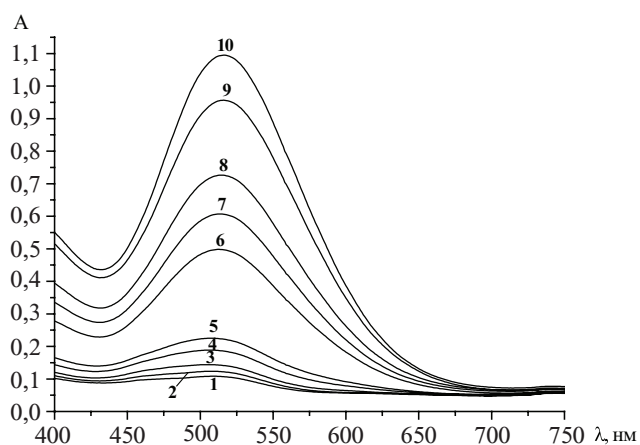


Рис. 5. Спектры поглощения иона Co^{2+} ($C^{\circ}(\text{Co}^{2+}) = 0,05$ моль/л) в присутствии диглицина ($C^{\circ}(\text{L}) = 0,01$ моль/л) при различных значениях pH: 1 – 4,90; 2 – 6,07; 3 – 6,72; 4 – 7,17; 5 – 7,38; 6 – 7,71; 7 – 7,98; 8 – 8,16; 9 – 8,40; 10 – 8,96

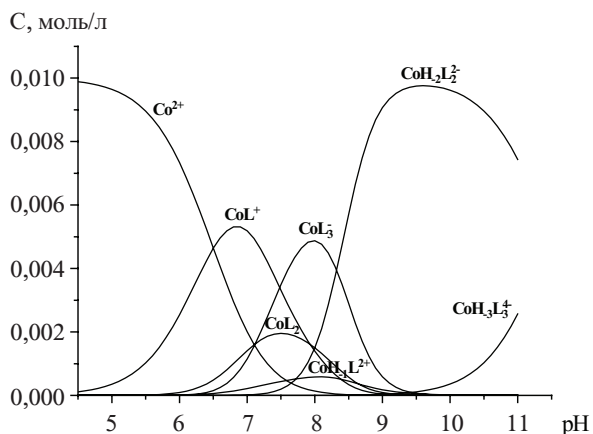


Рис. 6. Диаграмма распределения частиц в системе Co(II) – диглицин ($C^{\circ}(\text{Co}^{2+}) = 0,01$ моль/л; $C^{\circ}(\text{L}) = 0,05$ моль/л)

$\text{MH}_2\text{L}_2^{2-}$, $\text{MH}_3\text{L}_3^{4-}$, положение максимума полос поглощения практически не изменяется.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0009.

Литература

1. Кустова Т.П., Кочетова Л.Б. Кинетика и механизм сульфонилования α -аминокислот и дипептидов. Журнал «Известия Академии наук. Серия химическая» (Москва). 2019. №4. С. 809–816.
2. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Смирнова Д.К. Термодинамика реакций комплексообразования ионов Ce^{3+} и La^{3+} с глицилглицином в водном растворе. Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. №5. С. 811–814.
3. Bukharov M.S., Shtyrlin V.G., Mukhtarov A.S., Mamin G.V. et al. Study of structural and dynamic characteristics of copper (II) amino acid complex in solutions by combined EPR and NMR relaxation methods. Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 9411. DOI: 10.1039/c4cp00255e.
4. Deschamps P., Kulkarni P., Gautam-Basak M., Sarkar B. The saga of copper (II)–L-histidine. Coordination Chemistry Reviews. 2005. V. 249. P. 895. doi.org/10.1016/j.ccr.2004.09.013.
5. Srisuknimit V., Qiao Y., Schaefer K., Kahne D., Walker S. Peptidoglycan Cross-Linking Preferences of Staphylococcus aureus Penicillin-Binding Proteins Have Implications for Treating MRSA Infections. J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 9791. doi: 10.1021/jacs.7b04881.
6. Bukharov M.S., Shtyrlin V.G., Mamin G.V., Stapf S. et al. Structure and dynamics of solvation shells of copper (II) complexes with N,O-containing ligands. Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 9777. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01467.
7. Li H., Jiang J., Luo Y. The papain-like protease of avian infectious bronchitis virus has deubiquitinating activity. Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 15030. DOI 10.1007/s00705-017-3328-y.
8. Marsh B.M., Zhou J., Garand E. Vibrational spectroscopy of isolated copper (II) complexes with deprotonated triglycine and tetraglycine peptides. RSC Advances. 2015. V. 5. P. 1790. DOI: 10.1039/c4ra09655j.
9. Pacheco P.H., Smichowski P., Polla G., Martinez L.D. Solid phase extraction of Co ions using L-tyrosine immobilized on multiwall carbon nanotubes. Talanta. 2009. V. 79(2). P. 249. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.03.050.
10. Zhang C.X., Lippard S.J. New metal complexes as potential therapeutics. Curr. Opin. Chem. Biol. 2003. V. 7. N 4. P. 481. DOI: 10.1016/S1367-5931(03)00081-4.
11. Esakku S., Selvam A., Joseph K., Palanivelu K. Assessment of heavy metal species in decomposed municipal solid waste. Chem. Speciation Bioavailability. 2005. V.17. P. 95. DOI: 10.3184/095422905782774883.
12. Shtyrlin V., Gogolashvili E. et al. Composition, stability and lability of copper (II) dipeptide complex. J. Chem.

- Soc., Dalton Trans. 1989. №7. P. 1293. DOI: 10.1039/DT9890001293.
13. *Nóra Veronika Nagy, Terézia Szabó-Plánka et al.* 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. №17. P. 5227. DOI: 10.1021/ja021245+.
 14. *Marafie H., Youngo H., El-Ezaby M.* Binary and ternary complexes involved in the systems methionine-hydroxamic acid – Glycylglycine – Ni (II) or Cu (II) ions. *J. Coord. Chem.* 2003. V. 56. P. 579. DOI: 10.1080/0095897031000110637.
 15. *Kittl W., Rode B.* Electron-spin resonance determination of formation-constants of copper (II) dipeptide complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1983. V. 3. P. 409. DOI: 10.1039/dt9830000409.
 16. *Shehata M., Shoukry M., Bakarar M.* Coordination properties of 6-aminopenicillanic acid: Binary and ternary complexes involving biorelevant ligands. *J. Coord. Chem.* 2004. V. 57. P. 1369. DOI: 10.1080/0095897042000261935.
 17. *Shoukry M., Khairy E., El-Sherif A.* Ternary complexes involving copper (II) and amino acids, peptides and DNA constituents. The kinetics of hydrolysis of α -amino acid esters. *Transition Met. Chem.* 2002. V. 27. P. 656. DOI: 10.1023/A:1019831618658.
 18. *Bordignon-Luiz M., Szpoganicz B. et al.* Equilibrium studies and molecular recognition in the glycylglycine, DL-alanyl-DL-alanine and glycyl-L-leucine Cu(II)-1, 4, 7, 13, 16, 19 – hexaaza - 10, 22 - dioxacyclotetracosane complexes. *Inorg. Chim. Acta.* 1997. V. 254. P. 345.
 19. *Agoston C., Miskolczy Z., Nagy Z., Sovago I.* The effect of ring size of fused chelates on the stability constants and spectroscopic properties of nickel (II) and palladium (II) complexes of peptides. *Polyhedron.* 2003. V. 22. P. 2607. DOI: 10.1016/S0277-5387(03)00367-X.
 20. *Nair M.S., Neelakantan M., Gnanaselvi B.* Effect of nickel (II) ternary complex-formation on the coordination behavior of glycylglycine in aqueous-solution. *Indian J. Chem.* 1995. V. 34A. P. 576.
 21. *Паладе Д.М., Ганнова Ю.Н.* Комплексообразование кобальта (II) с некоторыми дипептидами глицилового ряда в инертной атмосфере. *Коор. химия.* 2003. Т. 29. №2. С. 113–116.
 22. *Kufelnicki A.* Uptake of molecular-oxygen by Co (II) chelates with peptides in aqueous-solution. 1. Complexation, amide group deprotonation and oxygenation equilibria in the Co (II) – glycylglycine system. *Pol. J. Chem.*, 1988. V. 62. N 1–3. P. 19–30.
 23. *Kittl W., Rode B.* Complex Formation of Nickel Ion with Aliphatic Dipeptides. *Inorg.Chim.Acta*, 1982. V. 66. P. 105. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)85797-7
 24. *Martin R., Mosoni L.* *Bull.Soc.Chim.Fr.*1970, P. 2917
 25. *Morazzini-Pelletier S.* *J. Chim. Phys.* 1969, V. 66, P. 1434
 26. *Kim M.K., Martel A.E.* Nickel (II) Complexes of Glycine Peptides in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.*1967, V. 89, P. 5138
 27. *Martin R., Chamberlin M., Edsall J.* The Association of Nickel(II) Ion with Peptides. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, V. 82, P. 495.
 28. *Карякин Ю.В.* Чистые химические вещества. М.: Химия. 1974. 217 с.
 29. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* Обработка результатов потенциометрического исследования комплексообразования в растворах на ЭЦВМ. *Ж. неорг. химии.* 1986. Т. 31. №1. С.10.
 30. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат. 1979. 120 с.
 31. *Васильев В.П., Лобанов Г.А.* Теплота ионизации воды в растворах некоторых I-I электролитов при 25 °С. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1969. Т. 12. №6. С. 740–743.
 32. *Горболетова Г.Г., Бычкова С.А.* Термодинамика образования бис-комплексов меди(II) с триглицином в водных растворах. *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. №9. С. 1342–1348. DOI: 10.1134/S0044453719080089.

References

1. *Kustova T.P., Kochetova L.B.* Kinetics and mechanism of sulfonylation of α -amino acids and dipeptides. *J. Russian Chemical Bulletin Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Division of Chemical Sciences.* 2019. N 4. P. 809–816.
2. *Lytin A.I., Chernikov V.V., Krutova O.N., Smirnova D.* Thermodynamics of Complex Formation of Ce^{3+} and La^{3+} Ions with Glycylglycine in Aqueous Solution. *Rus. J. General Chem.* 2018. V. 88. N. 5, P. 954–957, DOI: 10.1134/S1070363218050195.
3. *Bukharov M.S., Shtyrlin V.G., Mukhtarov A.S., Mamin G.V. et al.* Study of structural and dynamic characteristics of copper (II) amino acid complex in solutions by combined EPR and NMR relaxation methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 9411. DOI: 10.1039/c4cp00255e.
4. *Deschamps P., Kulkarni P., Gautam-Basak M., Sarkar B.* The saga of copper (II)–L-histidine. *Coordination Chemistry Reviews.* 2005. V. 249. P. 895. doi.org/10.1016/j.ccr.2004.09.013.
5. *Srisuknimit V., Qiao Y., Schaefer K., Kahne D., Walker S.* Peptidoglycan Cross-Linking Preferences of *Staphylococcus aureus* Penicillin-Binding Proteins Have Implications for Treating MRSA Infections. *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 9791. doi: 10.1021/jacs.7b04881.
6. *Bukharov M.S., Shtyrlin V.G., Mamin G.V., Stapf S. et al.* Structure and dynamics of solvation shells of copper (II) complexes with N,O-containing ligands. *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 9777. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01467.
7. *Li H., Jiang J., Luo Y.* The papain-like protease of avian infectious bronchitis virus has deubiquitinating activity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 15030. DOI 10.1007/s00705-017-3328-y.
8. *Marsh B.M., Zhou J., Garand E.* Vibrational spectroscopy of isolated copper (II) complexes with deprotonated

- triglycine and tetraglycine peptides. RSC Advances. 2015. V. 5. P. 1790. DOI: 10.1039/c4ra09655j.
9. Pacheco P.H., Smichowski P., Polla G., Martinez L.D. Solid phase extraction of Co ions using L-tyrosine immobilized on multiwall carbon nanotubes. Talanta. 2009. V. 79(2). P. 249. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.03.050.
 10. Zhang C.X., Lippard S.J. New metal complexes as potential therapeutics. Curr. Opin. Chem. Biol. 2003. V. 7. N 4. P. 481. DOI: 10.1016/S1367-5931(03)00081-4.
 11. Esakku S., Selvam A., Joseph K., Palanivelu K. Assessment of heavy metal species in decomposed municipal solid waste. Chem. Speciation Bioavailability. 2005. V.17. P. 95. DOI: 10.3184/095422905782774883.
 12. Shtirlin V., Gogolashvili E. et al. Composition, stability and lability of copper (II) dipeptide complex. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1989. №7. P. 1293. DOI: 10.1039/DT9890001293.
 13. Nóra Veronika Nagy, Terézia Szabó-Plánka et al. 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. №17. P. 5227. DOI: 10.1021/ja021245+.
 14. Marafie H., Youngo H., El-Ezaby M. Binary and ternary complexes involved in the systems methionine-hydroxamic acid – Glycylglycine – Ni (II) or Cu (II) ions. J. Coord. Chem. 2003. V. 56. P. 579. DOI: 10.1080/0095897031000110637.
 15. Kittl W., Rode B. Electron-spin resonance determination of formation-constants of copper (II) dipeptide complexes. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1983. V. 3. P. 409. DOI: 10.1039/dt9830000409.
 16. Shehata M., Shoukry M., Bakarar M. Coordination properties of 6-aminopenicillanic acid: Binary and ternary complexes involving biorelevant ligands. J. Coord. Chem. 2004. V. 57. P. 1369. DOI: 10.1080/0095897042000261935.
 17. Shoukry M., Khairy E., El-Sherif A. Ternary complexes involving copper (II) and amino acids, peptides and DNA constituents. The kinetics of hydrolysis of α -amino acid esters. Transition Met. Chem. 2002. V. 27. P. 656. DOI: 10.1023/A:1019831618658.
 18. Bordignon-Luiz M., Szpoganicz B. et al. Equilibrium studies and molecular recognition in the glycylglycine, DL-alanyl-DL-alanine and glycyl-L-leucine Cu(II)-1, 4, 7, 13, 16, 19 – hexaaza - 10, 22 - dioxacyclotetrasane complexes. Inorg. Chim. Acta. 1997. V. 254. P. 345.
 19. Agoston C., Miskolczy Z., Nagy Z., Sovago I. The effect of ring size of fused chelates on the stability constants and spectroscopic properties of nickel (II) and palladium (II) complexes of peptides. Polyhedron. 2003. V. 22. P. 2607. DOI: 10.1016/S0277-5387(03)00367-X.
 20. Nair M.S., Neelakantan M., Gnanaselvi B. Effect of nickel (II) ternary complex-formation on the coordination behavior of glycylglycine in aqueous-solution. Indian J. Chem. 1995. V. 34A. P. 576.
 21. Palade D., Gannova Y. Complexation of cobalt(II) with some glycyl dipeptides under inert atmosphere. Koord. Khim. 2003. V. 29. N 2. P. 106–109. DOI: 10.1023/A:1022386017609.
 22. Kufelnicki A. Uptake of molecular-oxygen by Co (II) chelates with peptides in aqueous-solution. 1. Complexation, amide group deprotonation and oxygenation equilibria in the Co (II) – glycylglycine system. Pol. J. Chem., 1988. V. 62. N 1–3. P. 19–30.
 23. Kittl W., Rode B. Complex Formation of Nickel Ion with Aliphatic Dipeptides. Inorg.Chim.Acta, 1982. V. 66. P. 105. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)85797-7
 24. Martin R., Mosoni L. Bull.Soc.Chim.Fr.1970, P. 2917
 25. Morazzini-Pelletier S. J. Chim. Phys. 1969, V. 66, P. 1434.
 26. Kim M.K., Martel A.E. Nickel (II) Complexes of Glycine Peptides in Aqueous Solution. J. Am. Chem. Soc.1967, V. 89, P. 5138
 27. Martin R., Chamberlin M., Edsall J. The Association of Nickel(II) Ion with Peptides. J. Am. Chem. Soc. 1960, V. 82, P. 495
 28. Karyakin Yu.V. Pure chemicals. M.: Chemistry. 1974. P. 217.
 29. Borodin V.A., Vasilyev V.P., Kozlovsky E.V. Processing the results of a potentiometric study of complexation in solutions on a digital computer. Russ. J. neorg. chemistry. 1986. V. 31. N 1. P.10.
 30. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M. Hydrolysis of metal ions in dilute solutions. M.: Atomizdat. 1978. P. 120.
 31. Vasil'ev V.P., Lobanov G.A. The heat of ionization of water in solutions of some of the first and second electrolytes at 25 °C. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1969. V. 12. N 6. P. 740–743.
 32. Gorboletova G.G., Bychkova S.A. Thermodynamics of the formation of copper(II) bis-complexes with triglycine in aqueous solutions. Zhurn. physical chemistry. 2019. V. 93. N 9. P. 1342–1348. DOI: 10.1134/S0044453719080089.