

УДК 541.49

## ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА N-(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)ИМИНОДИПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2025 г. Г. П. Жарков<sup>a, b, \*</sup>, О. В. Филимонова<sup>a</sup>, Ю. С. Петрова<sup>a</sup>,  
А. В. Пестов<sup>a, c</sup>, Л. К. Неудачина<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>b</sup>Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал ФГУП “ВНИИМ им. Д.И. Менделеева”,  
ул. Красноармейская, 4, Екатеринбург, 620075 Россия

<sup>c</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620990 Россия  
\*e-mail: gennady.zharkov@mail.ru

Поступила в редакцию 06.04.2024 г.  
После доработки 16.01.2025 г.  
Принята к публикации 22.01.2025 г.

Методом алкалиметрического титрования водных растворов с рН-потенциометрической индикацией при  $I = 0.1$  моль/л ( $\text{KCl/KNO}_3$ ) и  $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$  определены показатели констант кислотной диссоциации функциональных групп в составе N-(2-гидроксиэтил)иминодипропионовой кислоты:  $\text{p}K_{a0} = 2.87 \pm 0.02$ ,  $\text{p}K_{a1} = 4.00 \pm 0.02$  и  $\text{p}K_{a2} = 9.25 \pm 0.01$ . Исследовано комплексообразование реагента с ионами переходных металлов. Показано, что присутствие 2-гидроксиэтильного заместителя в иминодипропионовой кислоте приводит к значительному понижению устойчивости комплексов с ионами меди(II) и никеля(II), в то время как с ионами кобальта(II), цинка(II) и кадмия(II) устойчивость координационных соединений незначительно возрастает. Относительно высокой устойчивостью характеризуются комплексы с ионами серебра(I). На основании полученных данных высказаны предположения о структуре исследуемых комплексов.

**Ключевые слова:** иминодипропионовая кислота, катионы 3d-металлов, комплексообразование, рН-потенциометрия

DOI: 10.31857/S0044457X25040118, EDN: HPHEEL

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы активно ведется направленный синтез селективных реагентов класса комплексонов. Простейший представитель комплексонов – иминодиуксусная кислота – реагент малоизбирательный. Внедрение в структуру иминодиуксусной кислоты заместителей, понижающих основность атома азота иминодиацетатной группы, приводит к сужению ряда связываемых ионов металлов. Избирательность может быть также повышена при замене в молекуле комплекса ацетатных группировок на пропионатные за счет изменения размера хелатного цикла.

Полидентатные β-аминокислоты вызывают интерес своей биологической активностью и могут быть использованы в качестве основы для создания лекарственных препаратов. Так, в недавних исследованиях *in vitro* и *in vivo* показано,

что производное соединение мураминомицина, содержащее дигептоксibenзил-β-аланил-β-аланин-фрагмент, является эффективным терапевтическим средством против метициллин-резистентного золотистого стафилококка [1]. Имеются данные, свидетельствующие о том, что введение фрагмента иминодипропионовой кислоты в молекулу пиллар[5]арена повышает селективность макроциклического рецептора на его основе [2]. С другой стороны, полидентатные β-аминокислоты являются эффективной заменой хелатных агентов на основе полиаминополиуксусных кислот в сфере промышленности и сельского хозяйства, поскольку они легче разлагаются и оказывают меньший негативный эффект на окружающую среду [3, 4].

Ранее нами установлены закономерности образования комплексов некоторых двухзарядных катионов металлов в ряду лигандов – N-производных

**Таблица 1.** Перечень статистических критериев  $\sigma^2$  и  $R^2$  для выбора наиболее вероятного набора стехиометрических коэффициентов

Система	$i$	$j$	$k$	$\lg\beta_{ijk}$	$\sigma^2$	$R_1^2$	$R_2^2$	$R_3^2$
H–Cu <sup>2+</sup> –L	0	1	1	7.64	3.36	0.978	0.991	0.982
	0	1	1	7.54	1.22	0.994	0.994	0.995
	0	2	1	12.46	1.38			
	0	1	1	7.55	0.48	0.997	0.998	0.998
	0	2	1	12.46	0.55			
	–1	2	1	2.89	0.84			
H–Ni <sup>2+</sup> –L	0	1	1	5.27	0.10	0.998	0.999	0.997
	0	1	1	5.27	0.10	0.998	0.999	0.997
	0	–1	1	–15.69	$8.35 \times 10^{18}$			
	0	1	1	5.27	0.10	0.998	0.999	0.997
	0	2	1	1.85	$4.25 \times 10^4$			
H–Co <sup>2+</sup> –L	0	1	1	5.07	0.07	0.998	0.998	0.998
	0	1	1	5.02	0.06	0.997	0.998	0.997
	0	2	1	7.93	0.17			
	0	1	1	5.03	0.02	0.999	0.999	0.999
	0	2	1	7.80	0.08			
	–1	2	1	–2.16	0.11			

$\beta$ -аланина [5] и его структурного аналога — таурина [6, 7], синтезированы комплексы с ионами меди(II), никеля(II) и кобальта(II), строение которых доказано методом РСА [8–13].

Настоящая работа является продолжением систематических исследований по направленному синтезу новых лигандов — производных  $\beta$ -аланина и посвящена изучению протолитических и комплексообразующих свойств N-(2-гидроксиэтил)иминодипропионовой кислоты в водном растворе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез N-(2-гидроксиэтил)иминодипропионовой кислоты (**2-ГЭИДП**) проводили по методике, описанной ранее [8].

Рабочие растворы солей металлов с концентрацией 0.1 моль/л готовили из соответствующих хлоридов квалификации “ч. д. а.” (нитрата квалификации “х. ч.” в случае серебра(I)). Стандартизацию рабочих растворов солей металлов осуществляли методом комплексонометрического титрования в соответствии с ГОСТ 10398-2016.

Алкалиметрическое титрование водных растворов проводили с рН-потенциометрической индикацией при ионной силе  $I = 0.1$  моль/л ( $\text{KCl/KNO}_3$ ) и  $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$  с использованием

иономера И-160МИ, оснащенного стеклянным (ЭС-10603) и хлорсеребряным (ЭСр-10103) электродами. При титровании серебросодержащих систем использовали двухключевой электрод сравнения (ЭСр-10101), для заполнения электролитического мостика применяли 3.5 М раствор нитрата калия. Иономер калибровали по стандартным буферным растворам (1.68, 6.86 и 9.18) при  $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Для титрования использовали автоматическую бюретку Dosimat 665.

В рамках исследования изучали растворы с содержанием 10 ммоль/л реагента в присутствии и в отсутствие 2 ммоль/л катионов меди(II), никеля(II) и кобальта(II). Концентрация ионов металлов (цинка(II), кадмия(II) и серебра(I)), способных образовывать потенциально малоустойчивые комплексные соединения с исследуемым реагентом, составляла 1 ммоль/л. Для перевода реагента в полностью протонированную форму ( $\text{H}_3\text{L}^+$ ) в титруемый раствор предварительно добавляли эквивалентное количество сильной кислоты ( $\text{HCl/HNO}_3$ ). В качестве титранта использовали приготовленный из фиксана 0.2 М раствор гидроксида натрия.

Для каждой системы проводили не менее трех экспериментов. Данные по трем параллелям обрабатывали в рамках одного алгоритма с помощью программы ChemEqui [14]. В табл. 1

приведены экспериментальные параметры для некоторых изученных систем.

В данной работе для моделирования использовали метод Монте-Карло, позволяющий находить глобальный минимум и контролировать, правильно ли он найден. Детали расчета в данном программном пакете изложены нами ранее [5–7]. Рассчитанные по программе ChemEqui константы равновесий являются смешанными константами Бренстеда, которые определяются не через равновесную концентрацию, а через активность протонов.

Расчет начальных приближений констант кислотной диссоциации реагентов проводили с помощью плагина Chemaxon  $pK_a$ , встроенного в химический редактор Marvin [15]. Программа предсказания  $pK_a$  основана на расчете распределения частичных зарядов донорных атомов в молекуле в сочетании с концепцией микроконстант [16, 17]. Плагин также имеет опцию обучения на пользовательских библиотеках, что позволяет создавать локальную модель для определенного типа центров ионизации. Для оценки надежности инструмента Chemaxon  $pK_a$  опубликованы результаты статистического анализа тестового набора, состоящего из 243 соединений, показана хорошая согласованность ( $R^2 = 0.88$ ,  $S = 1.11$ ,  $n = 243$ ) между прогнозируемыми и экспериментально полученными величинами  $pK_a$  при стандартной ионной силе  $I = 0.1$  моль/л.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Протолитические свойства

#### *N*-(2-гидроксиэтил)иминодипропионовой кислоты

Кривая алкалиметрического титрования 2-ГЭИДП имеет точки перегиба при значениях степени нейтрализации  $\alpha = 2$  и 3. Буферная область в диапазоне  $0 < \alpha < 2$  соответствует процессу кислотной ионизации пропионатных групп, а в диапазоне  $2 < \alpha < 3$  – депротонированию аммонийной группы по схеме 1. Область в диапазоне  $\alpha > 3$  обусловлена избытком гидроксид-ионов.

В табл. 1 в качестве количественной оценки адекватности модели представлены коэффициенты детерминации  $R^2$  для некоторых систем. Значения рассчитанных коэффициентов детерминации лежат в диапазоне 0.9–0.99, что свидетельствует о высокой адекватности модели. Поиск наиболее адекватной модели осуществляли перебором матриц стехиометрических коэффициентов согласно табл. 2. По величинам глобального статистического критерия  $R^2$  (коэффициента детерминации) и локального статистического критерия  $\sigma^2$  (дисперсий, диагональных элементов матриц ковариаций) делали вывод об адекватности модели. Так, на примере системы  $H-Ni^{2+}-L$  наиболее вероятным может считаться процесс образования монокомплекса, так как добавление любого другого процесса в модель приводит к увеличению критерия  $\sigma^2$ , во много раз превышающего ошибку эксперимента.

Показатели констант кислотной диссоциации 2-ГЭИДП, рассчитанные по экспериментальным данным с помощью комплекса программ ChemEqui, приведены в табл. 3 наряду с соответствующими величинами ближайших структурных аналогов и значениями  $pK_a$ , рассчитанными с помощью плагина Chemaxon на основе распределения частичных зарядов донорных атомов в молекуле в сочетании с концепцией микроконстант [16, 17].

Показатели нулевых и первых констант кислотной диссоциации соответствуют депротонированию карбоксильных групп (схема 1). Их значения сопоставимы с литературными данными для  $\beta$ -аланина ( $pK_{a0} = 3.57$ ) [18]. Показатель второй константы кислотной диссоциации соответствует депротонированию аммонийной группы (схема 1). Из соотнесения данных табл. 2 очевидно, что аминогруппы N-замещенных гидроксильных производных менее основны, чем соответствующая группа в структуре иминодипропионовой кислоты (ИДП). Это

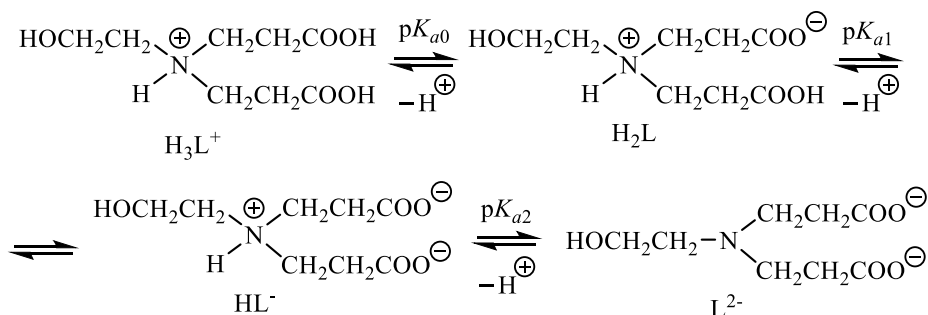


Схема 1.

**Таблица 2.** Экспериментальные параметры для систем Н–L, Н–Cu<sup>2+</sup>–L и Н–Ni<sup>2+</sup>–L (*I* = 0.1 моль/л, *t* = 25 ± 1°С)

Наименование экспериментального параметра	Обозначение	Величина
<b>Н–L</b>		
Состав раствора	$C_L$ pH	0.01 моль/л 2.5–11.9
Число наборов данных, число точек в каждом наборе		3 набора 81 точка
Метод расчета		ChemEqui
Константы протонирования	$\lg\beta_{11}$ $\lg\beta_{21}$ $\lg\beta_{31}$	$9.25 \pm 0.01$ $13.25 \pm 0.01$ $16.12 \pm 0.02$
Статистический критерий	$R_1^2$	1.000
	$R_2^2$	1.000
	$R_3^2$	1.000
<b>Н–Cu<sup>2+</sup>–L</b>		
Состав раствора	$C_L$ $C_M$ pH	0.01 моль/л 0.002 моль/л 2.5–12.0
Число наборов данных, число точек в каждом наборе		3 набора 81 точка
Метод расчета		ChemEqui
Константы устойчивости	$\lg\beta_{011}$ $\lg\beta_{012}$ $\lg\beta_{-112}$	$7.55 \pm 0.15$ $12.46 \pm 0.16$ $2.89 \pm 0.20$
Статистический критерий	$R_1^2$	0.997
	$R_2^2$	0.998
	$R_3^2$	0.998
<b>Н–Ni<sup>2+</sup>–L</b>		
Состав раствора	$C_L$ $C_M$ pH	0.01 моль/л 0.002 моль/л 2.5–10.9
Число наборов данных, число точек в каждом наборе		3 набора 61 точка
Метод расчета		ChemEqui
Константы устойчивости	$\lg\beta_{011}$	$5.27 \pm 0.08$
Статистический критерий	$R_1^2$	0.998
	$R_2^2$	0.999
	$R_3^2$	0.997

связано со стандартными стерическими затруднениями, характерными для третичных аминов. При этом суммарные пространственные затруднения аминогруппы будут усиливаться в ряду ИДП > 3-ГПИДП > 2-ГЭИДП ~ 2,3-ДГПИДП, поскольку при переходе от 3-ГПИДП к 2-ГЭИДП усиливается внутримолекулярная водородная

связь N··H–O, а в случае 2,3-ДГПИДП присутствуют две гидроксильные группы, формирующие большие пространственные затруднения. В этом же ряду вместе с уменьшением основности аминогруппы ожидается и снижение устойчивости металлокомплексов. Этот принцип представляет один из вариантов известного в химии способа дифференцирования свойств ряда химических соединений путем их ослабления [19].

Закономерное расхождение экспериментально полученных величин с литературными данными для 2-ГЭИДП [20] объясняется влиянием условий эксперимента. Вероятно, повышение температуры приводит к снижению основности функциональных групп реагента. Это предположение хорошо согласуется с результатами расчета методом Chemaxon. Так, для 2-ГЭИДП при 25°С  $pK_{a2} = 9.36$ , а при 30°С  $pK_{a2} = 9.22$  (табл. 3). Также необходимо отметить, что экспериментально полученные величины  $pK_{a2}$  для 2-ГЭИДП и ИДП закономерно ниже, чем соответствующие величины, рассчитанные методом Chemaxon. Данное обстоятельство, вероятно, связано с тем, что в методе не учитывается процесс образования внутримолекулярных водородных связей, приводящий к уменьшению числа микроконстант. В этом случае некоторые структурные формы становятся неразличимы, превращаясь в одну структуру [21].

#### Комплексообразующие свойства

##### *N*-(2-гидроксиэтил)-иминодипропионовой кислоты

Общие константы образования комплексов некоторых катионов металлов, рассчитанные с помощью комплекса программ ChemEqui, приведены в табл. 4 для 2-ГЭИДП и ИДП. Ранее методом pH-потенциометрического титрования авторами [20] были изучены кислотно-основные и комплексообразующие свойства 2-ГЭИДП, установлен стехиометрический состав предполагаемых комплексов и определены константы их образования. Однако в работе был использован устаревший метод обработки кривых титрования с помощью вспомогательной функции комплексообразования, так называемый метод Бьеррума. В некоторых случаях данный метод непригоден для интерпретации экспериментальных данных [21], поскольку в основу расчетов концентрационных констант положена упрощенная математическая модель, которая включает вклад только двух процессов: протонирования лиганда и ступенчатого комплексообразования. В большинстве случаев равновесный состав исследуемых систем не ограничивается присутствием частиц, участвующих в данных

**Таблица 3.** Константы кислотной диссоциации некоторых комплексонов моноаминового ряда ( $I = 0.1$  моль/л)

Реагент	$pK_{a0}$	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$t, ^\circ\text{C}$	Метод расчета	Источник
2-ГЭИДП	$2.87 \pm 0.02$	$4.00 \pm 0.02$	$9.25 \pm 0.01$	25	ChemEqui	Настоящая работа
	3.01	3.73	9.36	25	Chemaxon	
	3.02	3.74	9.22	30	Chemaxon	
	н. д.	3.93	8.91	30	Аналит.	[20]
3-ГПИДП	3.10	3.81	9.77	25	Chemaxon	Настоящая работа
	3.11	3.83	9.62	30		
2,3-ДГПИДП	2.96	3.66	9.33	25	Chemaxon	Настоящая работа
	2.98	3.68	9.19	30		
ИДП	3.07	3.83	10.32	25	Chemaxon	Настоящая работа
	3.08	3.84	10.16	30		
	н. д.	4.11	9.61	30	Аналит.	[30]

Примечание. 2-ГЭИДП – N-(2-гидроксиэтил)иминодипропионовая кислота;

3-ГПИДП – N-(3-гидроксипропил)иминодипропионовая кислота; 2,3-ДГПИДП – N-(2,3-дигидроксипропил)иминодипропионовая кислота; ИДП – иминодипропионовая кислота; Аналит. – аналитический метод расчета; н. д. – нет данных.

**Таблица 4.** Константы образования металлокомплексов некоторых комплексонов моноаминового ряда ( $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $I = 0.1$  моль/л (KCl))

Реагент		$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Ag}^+$	Источник
2-ГЭИДП	$\lg\beta_1$	$7.6 \pm 0.2$	$5.27 \pm 0.08$	$5.03 \pm 0.03$	$5.2 \pm 0.1$	$3.6 \pm 0.1$	$7.3 \pm 0.2$	Настоящая работа
	$\lg\beta_2$	$12.5 \pm 0.2$	н. д.	$7.80 \pm 0.07$	$7.94 \pm 0.2$	н. д.	$10.7 \pm 0.2$	
	$\lg\beta_1^*$	8.4	5.7	4.4	4.6	2.9	н. д.	[20]
ИДП	$\lg\beta_1^*$	9.36	6.14	4.92	4.95	3.51	н. д.	[30]
	$\lg\beta_2^*$	13.04	9.91	8.18	н. д.	н. д.	н. д.	

Примечание. н. д. – нет данных; \*  $t = 30^\circ\text{C}$ .

процессах. Известно несколько работ, посвященных изучению гидролитической тенденции металлокомплексов похожих реагентов [22–25], подтверждающих необходимость расширенной математической модели, включающей также вклад образования растворимых продуктов гидролиза типа  $\text{MLN}^{-1}$ ,  $\text{MLN}^{-2}$ ,  $\text{ML}_2\text{N}^{-1}$  (или  $\text{MLON}$ ,  $\text{ML}(\text{OH})_2$  и  $\text{ML}_2\text{OH}$ ) и т.п.

В настоящей работе установлено, что 2-ГЭИДП наиболее эффективно взаимодействует с ионами меди(II). По устойчивости комплексов, образующихся с участием 2-ГЭИДП, ионы меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) можно расположить в последовательности  $\text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ , соответствующей ряду Ирвинга–Вильямса [26]. Следует отметить, что образование бис-комплекса никеля(II) в настоящей работе не выявлено. Показано, что наиболее

вероятным является процесс образования монокомплекса (табл. 2), так как добавление любого другого процесса в модель приводит к увеличению критерия  $\sigma^2$ , во много раз превышающего ошибку эксперимента.

Неожиданно относительно высокой устойчивостью характеризуются комплексы 2-ГЭИДП с ионами серебра(I).

При введении 2-гидроксиэтильной группы в структуру иминодипропионовой кислоты (лиганд 2-ГЭИДП) стабильность монокомплексов меди(II) и никеля(II) снижается, а устойчивость монокомплексов кобальта(II), цинка(II) и кадмия(II), наоборот, растет (табл. 4). Об этом свидетельствует разница в величинах соответствующих констант  $\Delta\lg\beta_1$ :  $-1.81$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ),  $-0.87$  ( $\text{Ni}^{2+}$ ),  $+0.11$  ( $\text{Co}^{2+}$ ),  $+0.24$  ( $\text{Zn}^{2+}$ ),  $+0.13$  ( $\text{Cd}^{2+}$ ). Снижение устойчивости монокомплексов меди(II) и

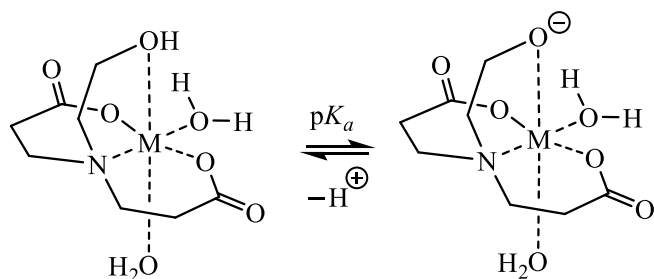


Схема 2.

никеля(II) может быть связано с понижением основности аминогруппы ( $\Delta pK_{a2} = -0.36$ ), в то время как увеличение устойчивости монокомплексов кобальта(II), цинка(II) и кадмия(II) нельзя объяснить этой же причиной. Вполне вероятно, что в этих случаях 2-гидроксиэтильная группа участвует в координации металлоцентров, замыкая дополнительный пятичленный хелатный цикл (схема 2), тем самым частично компенсируя потерю устойчивости металлокомплекса из-за уменьшения донорности аминогруппы.

В связи с этим можно предположить, что процесс сопровождается отщеплением протона от координированной 2-гидроксиэтильной группы, что приводит к образованию высокоосновного аминоксидного фрагмента, с которым, в отличие от аминоксидного фрагмента, координационная связь упрочняется [25, 27]. Вследствие поляризующего действия металлоцентра на координированную 2-гидроксиэтильную группу такой процесс потенциально возможен, поскольку ранее экспериментально наблюдался (по данным РСА) в ряду N-гидроксиалкильных производных  $\beta$ -аланина [10, 11]. Также не исключен процесс депротонирования координационной воды с образованием гидроксокомплексов смешаннолигандной природы состава  $MLH^{-1}$ ,  $MLH^{-2}$ ,  $ML_2H^{-1}$  (или  $MLOH$ ,  $ML(OH)_2$  и  $ML_2OH$ ) и т.п.

Таким образом, методом pH-потенциометрии процесс кислотной диссоциации комплексов 2-ГЭИДП можно оценить количественно, т.е. определить константу равновесия, но доказать механизм депротонирования комплексов (внутрисферной воды или 2-гидроксиэтильной группы) невозможно, поскольку частицы стехиометрического состава  $MLH^{-1}$ ,  $MLH^{-2}$  и  $ML_2H^{-1}$  (или  $MLOH$ ,  $ML(OH)_2$  и  $ML_2OH$  соответственно) данным методом неразличимы.

Следует отметить, что предположение о тетраэдрентатности лиганда 2-ГЭИДП в структуре монокомплекса меди(II) подтверждено нами ранее методом РСА [8] для монокристаллического комплексного соединения стехиометрического

**Таблица 5.** Константы кислотной диссоциации бис-комплексов 2-ГЭИДП ( $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $I = 0.1$  моль/л (KCl))

Комплекс	$pK_a(ML_2)$	$\lg\beta_{012}$	$\lg\beta_{-112}$
$[AgL_2]^{3-}$	$8.3 \pm 0.3$	$10.7 \pm 0.2$	$2.4 \pm 0.2$
$[CuL_2]^{2-}$	$9.6 \pm 0.3$	$12.5 \pm 0.2$	$2.9 \pm 0.2$
$[CoL_2]^{2-}$	$10.0 \pm 0.1$	$7.8 \pm 0.1$	$-2.2 \pm 0.1$
$[ZnL_2]^{2-}$	$10.0 \pm 0.3$	$7.9 \pm 0.1$	$-2.1 \pm 0.2$

состава  $CuL$ . Однако комплексы в кристаллическом состоянии и в растворе могут иметь разное строение. Так, в кристаллическом состоянии нами доказана структура комплексов, в которых координационная сфера металлоцентра представляет собой винтовую тригональную бипирамиду с молекулой 2-ГЭИДП в качестве тетраэдрентатного лиганда. В растворе образование таких структур маловероятно из-за низкой концентрации компонентов ( $C_M = 2$  ммоль/л,  $C_L = 10$  ммоль/л), и приходится говорить об образовании более типичного для ионов меди(II) координационного полиэдра — вытянутой тетрагональной бипирамиды.

В табл. 5 представлены рассчитанные с помощью пакета программ ChemEqui константы кислотной диссоциации бис-комплексов 2-ГЭИДП (схема 2). Величины  $pK_a(ML_2)$  находили как разность логарифмов констант  $pK_a = \lg\beta_{012} - \lg\beta_{-112}$ , где  $\lg\beta_{012}$  — логарифм константы образования бис-комплекса,  $\lg\beta_{-112}$  — логарифм константы образования комплекса стехиометрического состава  $ML_2H_{-1}$ . Как следует из полученных данных, кислотность по Льюису металлоцентров при одинаковом бис-карбоксаминном координационном окружении уменьшается в ряду  $Ag^+ > Cu^{2+} > Co^{2+} \sim Zn^{2+}$ . Эта же закономерность является экспериментальным подтверждением ранее высказанной гипотезы об изменении аффинности карбоксиэтиламинного сорбента в процессе сорбции из-за образования координационных соединений на его поверхности [28].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом алкалиметрического титрования водных растворов с pH-потенциометрической индикацией при  $I = 0.1$  моль/л (KCl/KNO<sub>3</sub>) и  $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$  установлено, что присутствие 2-гидроксиэтильной группы в иминодипропионовой кислоте практически не изменяет кислотность карбоксильных групп ( $pK_{a0} = 2.87 \pm 0.02$ ,  $pK_{a1} = 4.00 \pm 0.02$ ), но уменьшает основность ее аминогруппы (для сопряженной кислоты

$pK_{a2} = 9.25 \pm 0.01$ ). В результате это сказывается на формировании менее устойчивых ( $\Delta \lg \beta < 0$ ) комплексов меди(II) и никеля(II). Наоборот, в случае кобальта(II), цинка(II) и кадмия(II) устойчивость комплексов незначительно возрастает ( $\Delta \lg \beta > 0$ ). При этом следует отметить, что впервые обнаружена сопоставимая устойчивость комплексов серебра(I) ( $\lg \beta_1 = 7.3 \pm 0.2$ ;  $\lg \beta_2 = 10.7 \pm 0.2$ ) и меди(II) ( $\lg \beta_1 = 7.6 \pm 0.2$ ;  $\lg \beta_2 = 12.5 \pm 0.2$ ) в ряду аминокислот. В свою очередь, это позволило сопоставить кислотность по Льюису металлоцентров при бис-карбокси-аминном координационном окружении, которая уменьшается в ряду  $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} \sim \text{Zn}^{2+}$ . Таким образом, стратегия увеличения дентатности лигандов — производных  $\beta$ -аланина — позволяет не только формировать полиядерные координационные соединения меди(II) и никеля(II) [29], но и количественно оценить кислотность металлоцентров по Льюису.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что конфликт интересов отсутствует.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kagoshima Y., Tokumitsu A., Masuda T. et al. // J. Antibiot. 2019. V. 72. № 12. P. 956. <https://doi.org/10.1038/s41429-019-0235-3>
2. Shurpik D.N., Aleksandrova Yu.I., Stoikov I.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 12. P. 2518. <https://doi.org/10.1134/S1070363218120101>
3. Kołodziej D. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2013. V. 20. № 9. P. 5939. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1576-2>
4. Pinto I.S.S., Neto I.F.F., Soares H.M.V.M. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2014. V. 21. № 20. P. 11893. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2592-6>
5. Zharkov G.P., Filimonova O.V., Petrova Yu.S. et al. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. № 1. P. 152. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3389-2>
6. Жарков Г.П., Буева Е.И., Филимонова О.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 8. С. 537. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601791>
7. Жарков Г.П., Филимонова О.В., Петрова Ю.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 8. С. 1059. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22602218>
8. Molochnikov L.S., Pestov A.V., Slepukhin P.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. № 6. P. 1133. <https://doi.org/10.1134/S1070363209060176>
9. Pestov A.V., Slepukhin P.A., Yatluk Yu.G. // Russ. J. Coord. Chem. 2011. V. 37. № 8. P. 619. <https://doi.org/10.1134/S1070328411070116>
10. Pestov A.V., Slepukhin P.A., Koryakova O.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 4. P. 216. <https://doi.org/10.1134/S107032841404006X>
11. Ul'yanova M.I., Baskakova S.A., Aksenova T.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. № 4. P. 240. <https://doi.org/10.1134/S1070328415040090>
12. Zemlyakova E.O., Pestov A.V., Slepukhin P.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 11. P. 667. <https://doi.org/10.1134/S107032841811009X>
13. Землякова Е.О., Хамидуллина Л.А., Пузырев И.С. и др. // Коорд. химия. 2023. Т. 49. № 7. С. 441. <https://doi.org/10.31857/S0132344X2260045X>
14. Solov'ev V.P., Tsivadze A.Yu. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2015. V. 51. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S2070205115010153>
15. <https://chemaxon.com/marvin> (accessed July 28, 2023)
16. Szegezdi J., Csizmadia F. // Prediction of dissociation constant using microconstants. 2004. [https://docs.chemaxon.com/display/docs/attachments/attachments\\_1814016\\_1\\_Prediction\\_of\\_dissociation\\_constant\\_using\\_microconstants.pdf](https://docs.chemaxon.com/display/docs/attachments/attachments_1814016_1_Prediction_of_dissociation_constant_using_microconstants.pdf) (accessed September 8, 2023).
17. Szegezdi J., Csizmadia F. // A method for calculating the pKa values of small and large molecules. 2007. [https://docs.chemaxon.com/display/docs/attachments/attachments\\_1814017\\_1\\_Calculating\\_pKa\\_values\\_of\\_small\\_and\\_large\\_molecules.pdf](https://docs.chemaxon.com/display/docs/attachments/attachments_1814017_1_Calculating_pKa_values_of_small_and_large_molecules.pdf) (accessed September 8, 2023).
18. Sovago I., Kiss T., Gergely A. // Pure Appl. Chem. 1993. V. 65. № 5. P. 1029. <https://doi.org/10.1351/pac199365051029>
19. Kotov A.V. // J. Anal. Chem. 1988. V. 43. № 5. P. 937.
20. Chaberek S., Martell A.E. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 1. P. 215. <https://doi.org/10.1021/ja01630a055>
21. Бек М., Надьял И. // Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989.
22. Courtney R.C., Gustafson R.L., Chaberek S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 3. P. 519. <https://doi.org/10.1021/ja01512a004>
23. Chaberek S., Gustafson R.L., Courtney R.C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 3. P. 515. <https://doi.org/10.1021/ja01512a003>
24. Courtney R.C., Gustafson R.L., Chaberek S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 9. P. 2121. <https://doi.org/10.1021/ja01542a025>
25. Martell A.E., Chaberek S., Courtney R.C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 12. P. 3036. <https://doi.org/10.1021/ja01569a014>
26. Irving H., Williams R.J.P. // J. Chem. Soc. (Resumed). 1953. P. 3192. <https://doi.org/10.1039/jr9530003192>

27. Chaberek S., Courtney R.C., Martell A.E. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 20. P. 5057.  
<https://doi.org/10.1021/ja01140a019>
28. Неудачина Л.К., Пестов А.В., Баранова Н.В. и др. // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 2. С. 238.
29. Pestov A.V., Slepukhin P.A., Charushin V.N. // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. № 3. P. 310.  
<https://doi.org/10.1070/RCR4461>
30. Chaberek S., Martell A.E. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 20. P. 5052.  
<https://doi.org/10.1021/ja01140a018>

## PROTOLYTIC AND COMPLEXING PROPERTIES OF N-(2-HYDROXYETHYL)-IMINODIPROPIONIC ACID IN AQUEOUS SOLUTION

G. P. Zharkov<sup>a, b, \*</sup>, O. V. Filimonova<sup>a</sup>, Yu. S. Petrova<sup>a</sup>, A. V. Pestov<sup>a, c</sup>, L. K. Neudachina<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ural Federal University, the first President of Russia B.N. Yeltsin, st. Mira, 19, Yekaterinburg, 620002 Russia

<sup>b</sup>Ural Research Institute of Metrology, branch of the Federal State Unitary Enterprise "VNIIM named after. D.I. Mendeleev", st. Krasnoarmeyskaya, 4, Ekaterinburg, 620075 Russia

<sup>c</sup>Institute of Organic Synthesis, Russian Academy of Sciences, AND I. Postovsky Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, st. Akademicheskaya, 20, Yekaterinburg, 620990 Russia

\*e-mail: gennady.zharkov@mail.ru

By the method of alkalimetric titration of aqueous solutions with pH-potentiometric indication at  $I = 0.1 \text{ mol/dm}^3$  (KCl/KNO<sub>3</sub>) and  $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$  the acid dissociation constants of functional groups in the composition of a new reagent N-(2-hydroxyethyl)iminodipropionic acid  $\text{p}K_{a_0} = 2.87 \pm 0.02$ ,  $\text{p}K_{a_1} = 4.00 \pm 0.02$  and  $\text{p}K_{a_2} = 9.25 \pm 0.01$ . The complexation of the reagent with transition metal ions was studied. It is shown that N-functionalization of iminodipropionic acid by introduction of 2-hydroxyethyl substituent leads to a significant decrease in stability of complexes with copper(II) and nickel(II) ions, with cobalt(II), zinc(II) and cadmium(II) ions the stability of complexes does not significantly increase. Relatively high stability is characterized by complexes with silver(I) ions. Based on the obtained data, assumptions about the structure of the studied complexes were made.

**Keywords:** iminodipropionic acid, 3d-metal cations, complexation, pH-potentiometry