

УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ(II) С ГЛИЦИНАТ-ИОНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

© 2024 г. В. А. Исаева^{1,*}, О. А. Безрукова¹

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: kvol1969@gmail.com

Поступило в редакцию 13 декабря 2024 г.

После доработки 22 января 2025 г.

Принято к печати 23 января 2025 г.

Определены константы устойчивости комплексов кадмия(II) с анионом глицина в водно-диметилсульфоксидных растворах методом потенциометрического титрования при температуре 298 К и ионной силе растворов 0.1 М. на фоне перхлората натрия. С увеличением концентрации диметилсульфоксида в растворе наблюдается рост устойчивости глицинатов кадмия(II). Полученные данные сопоставлены с литературными значениями констант устойчивости в водных растворах диметилсульфоксида глицинатных комплексов с ионами *d*-металлов, а также комплексов кадмия(II) с N,O-донарными лигандами. С использованием литературных данных рассчитаны значения энергии Гиббса переноса глицинатного комплекса кадмия(II) из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель и рассмотрен вклад пересольватации реагентов в изменение энергии Гиббса реакции образования комплексной частицы. Показано, что увеличение устойчивости глицинатного комплекса кадмия(II) в водных растворах диметилсульфоксида обусловлено в основном ослаблением сольватного состояния лиганда.

Ключевые слова: глицинат-ион, кадмий(II), комплексообразование, константа устойчивости, водно-диметилсульфоксидный растворитель

DOI: 10.31857/S0044460X24110062, **EDN:** QXOMJA

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач координационной химии является накопление и обобщение знаний по составу комплексных форм, структуре комплексов и константам их образования в растворах. К настоящему времени накоплен достаточно большой объем данных об устойчивости комплексных соединений ионов *d*-металлов с аминокислотами, однако исследования в этой области активно ведутся и в настоящее время [1], что обусловлено широким спектром применения этих комплексов в фармацевтике, медицине, косметологии, гальванотехнике [2–5].

В данной работе поставлена задача изучить влияние состава водно-диметилсульфоксидного

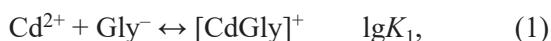
растворителя на устойчивость комплексов кадмия(II) с глицинат-ионом.

Известно, что соединения кадмия(II) оказывают токсическое действие на организм человека и негативное воздействие на окружающую среду [6, 7], тем не менее востребованность этих соединений и научный интерес к ним не снижается. В частности, на способности кадмия(II) образовывать прочные комплексы с аминокарбоксилатными лигандами основан хелатотерапевтический способ снижения интоксикации живых организмов этим металлом, ведутся разработки противоопухолевых препаратов на основе комплексных соединений Cd²⁺, комплексы кадмия(II) считаются потенциальным решением в поиске новых антибиотиков [8–10], рассматривается возможность использовать аминокислоты, как

хелаторы кадмия(II) для рекультивации почв [11]. Основное количество кадмия используется для нанесения эффективных антикоррозионных покрытий, позволяющих эксплуатировать кадмированные изделия в условиях повышенной влажности, контакта с морской водой [12–14]. В электрохимических процессах включение в состав электролита комплексообразующих аминокарбоксильных компонентов улучшает качество гальванических покрытий, оказывает ускоряющее действие на электровосстановление [5, 15, 16], использование органических и водно-органических сред увеличивает число электрохимических реакций, улучшает условия их протекания [15, 17, 18]. Исследование устойчивости комплексов кадмия(II) в различных растворителях является научной основой при разработке электролитов в гальванической технологии [16], при выборе хелаторов Cd^{2+} для фармакологических применений [19] и процессов экстракции ионов кадмия(II) из природных объектов [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При образовании комплексных соединений глицинат-ион, как бидентантный лиганд, образует две координационные связи с ионом металла посредством азота аминогруппы и кислорода карбоксилатной группы [21–24]. Ион двухвалентного кадмия может образовывать с анионом глицина (Gly^-) комплексы состава 1:1, 1:2 и 1:3 [25–30]:



Значения констант устойчивости глицинатных комплексов кадмия(II) в водном растворе при 298 К и ионной силе растворов 0.1–0.2 М. представлены в ряде работ (табл. 1), результаты которых различаются в широком диапазоне: $\lg K_1 = 3.78$ [29]–4.70 [27], $\lg K_2 = 2.22$ [29]–3.82 [36], $\lg K_3 = 1.51$ [26]–2.81 [27]. Определяемые в настоящей работе константы устойчивости глицинатов кадмия(II) в водной среде не выходят за рамки указанного интервала литературных значений $\lg K_{1,2,3}$ и согласуются с частью литературных данных (табл. 1). С помощью программы KEV [40],

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов кадмия(II) с глицинат-ионом в водном растворе при 298 К.

$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	Ионная сила	Ссылка
4.28	3.47	2.21	0.1 М. (NaClO_4)	Данная работа
4.30	–	–	0.1 М. (NaNO_3)	[31]
4.0	3.66	–	0.1 М. (KNO_3)	[32]
4.03	3.43	–	0.1 М. (KNO_3)	[33]
4.24	3.61	1.51	0.1 М. (KNO_3)	[26]
4.70	2.81	2.75	0.1 М. (NaNO_3)	[27]
4.05	3.32	2.29	0.1 М. (KNO_3)	[28]
4.27	3.46	–	0.1 М. (KNO_3)	[34]
3.95	3.22	–	0.1 М. (KCl)	[35]
4.26	3.82	–	0.1 М. (KNO_3)	[36]
4.5	3.5	–	0.1 М. (KNO_3)	[37]
3.78	2.22	2.81	0.1 М. (NaClO_4)	[29]
4.28	3.44	2.21	0.15 М. (NaNO_3)	[25]
4.03	3.69	–	0.2 М. (NaClO_4)	[38]
3.98	3.44	–	0.2 М. (NaClO_4)	[39]
4.26	3.57	2.68	0.2 М. (KNO_3)	[30]

используя полученные значения констант устойчивости глицинатов кадмия(II), а также литературные значения констант образования протонированного глицинат-иона $[\text{CdHGly}]^{2+}$ [41], CdOH^+ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ [42], построены диаграммы долевого распределения частиц относительно ионов кадмия(II) в водном растворе (рис. 1).

Как видно из табл. 2, увеличение концентрации диметилсульфоксида в смешанном растворителе приводит к росту устойчивости моно- и бисглицинатных комплексов кадмия(II). Авторами [43] определена полная константа устойчивости бис-лигандного комплекса кадмия(II) с глицинат-ионом в безводном диметилсульфоксидном растворе. Полученное в работе [43] значение $\lg \beta_2$ коррелирует с результатами настоящей работы (табл. 2).

Устойчивость трисглицината кадмия(II) в водно-диметилсульфоксидных растворах также возрастает (наблюдаемый прирост $\Delta \lg K_3 = 2.0$ при $x_{\text{ДМСО}} = 0.4$ мол. д.). Полученные значения $\lg K_3$ для водно-диметилсульфоксидного растворителя в работе не приводятся, так как в условиях проведения эксперимента малый выход комплекса $[\text{CdGly}_3]^-$ приводил к большой погрешности определения его константы

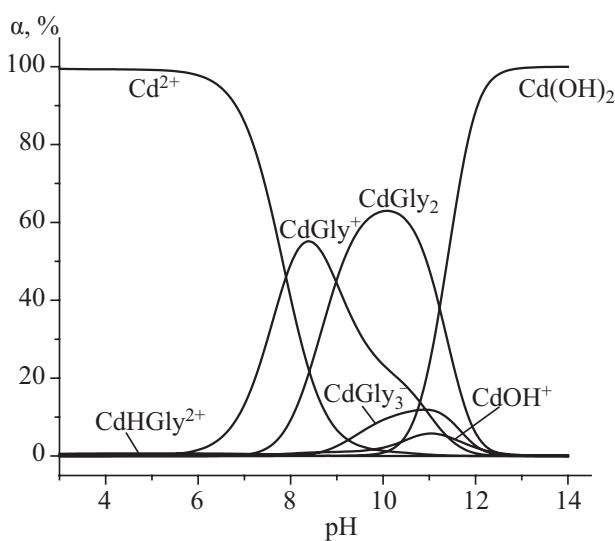


Рис. 1. Диаграмма долевого распределения частиц относительно ионов кадмия(II) в зависимости от pH водного раствора (мольное соотношение $\text{Cd}^{2+}:\text{Gly}^- = 1:3$).

устойчивости ($\lg K_3 \pm 0.4$). Надежное определение константы устойчивости трисглицинатного комплекса в водном растворе было достигнуто в дополнительном потенциометрическом эксперименте с использованием в качестве титранта раствора, содержащего глицин и щелочь в эквимолярном соотношении, что обеспечивало достаточную аналитическую концентрацию свободных глицинат-ионов. При проведении титрования в смешанном растворителе такие условия приводили к образованию осадка. Поэтому для определения констант в смесях вода–диметилсульфоксид была использована методика, описанная в экспериментальной части, которая не создавала оптимальные условия для формирования трисглицината кадмия(II).

Таблица 2. Константы устойчивости комплексов кадмия(II) с глицинат-ионом в водно-диметилсульфоксидных растворах при $\mu = 0.1 \text{ M}$. (298 К).

$x_{\text{ДМСО}}$, мол. д.	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	1.0
$\lg K_1 \pm 0.09$	4.28	4.54	4.66	5.03	5.32	
$\lg K_2 \pm 0.09$	3.47	3.70	3.94	4.54	4.95	
$\lg \beta_2 \pm 0.09$	7.75	8.24	8.60	9.57	10.27	17.50 [43]

Литературные данные об устойчивости комплексов кадмия(II) с глицинат-ионом в водно-органических растворителях немногочисленны. Установлено, что в водно-этанольных растворах устойчивость глицинат-ионом выше, чем в водном [44, 45] (рис. 1). Добавление в водный раствор диметилформамида также приводит к повышению устойчивости $[\text{CdGly}]^+$ [46] (рис. 2).

Результаты исследований процессов комплексообразования иона Cd^{2+} с различными лигандами показывают, что увеличение содержания диметилсульфоксида в растворе приводит к росту устойчивости комплексов кадмия(II) с этилендиамином [47], метиламином [48], тирозинат-ионом [49, 50] (рис. 3). Рост устойчивости комплексов в водно-диметилсульфоксидных смесях происходит при комплексообразовании кадмия(II) с гистидином [51], аспаргином [52], малеиновой кислотой [53], итаконовой кислотой [54].

При сопоставлении значений $\lg K_1$ глицинатных комплексов кадмия(II), серебра(I) [55], мышьяка(III) [56], кобальта(II) [57], никеля(II) [58], меди(II) [59], свинца(II) [60, 61] отмечено, что в водно-диметилсульфоксидных смесях сохраняется такое же соотношение констант устойчивости

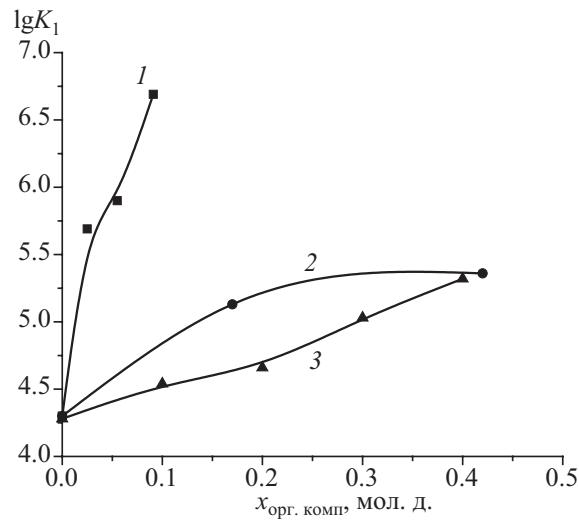


Рис. 2. Влияние состава смеси растворителей вода–диметилформамид (1) ($\mu = 1 \text{ M}$, 300 K [46]), вода–этанол (2) ($\mu = 0.15 \text{ M}$, 310 K [44, 45]), вода–диметилсульфоксид (3) ($\mu = 0.1 \text{ M}$, 298 K) на константу устойчивости моноглицинат-ионом кадмия(II).

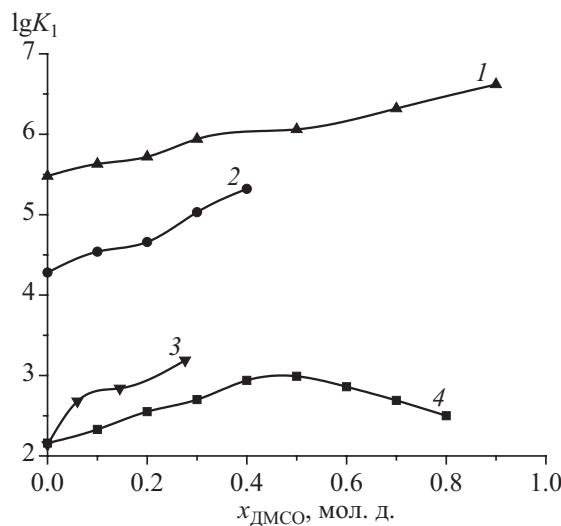


Рис. 3. Влияние состава водно-диметилсульфоксидного растворителя на устойчивость монолигандных комплексов кадмия(II) с этилендиамином (1) ($\mu = 0.0$ М., 298 К [47]), глицинат-ионом (2) ($\mu = 0.1$ М., 298 К), тирозинат-ионом (3) ($\mu = 0.5$ М., 300 К [49, 50]), метиламином (4) ($\mu = 0.0$ М., 298 К [48]).

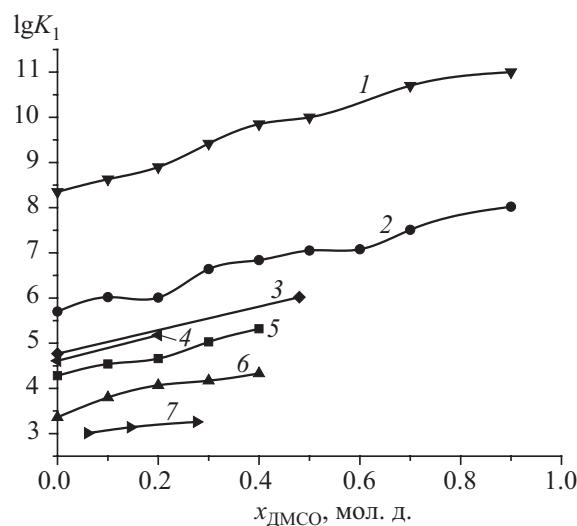


Рис. 4. Влияние состава водно-диметилсульфоксидного растворителя на устойчивость моноглицинатного комплекса меди(II) (1) ($\mu = 0.1$ М., 298 К [59]), никеля(II) (2) ($\mu = 0.3$ М., 298 К [58]), кобальта(II) (3) ($\mu = 0.1$ М., 303 К) [57], свинца(II) (4) ($\mu = 0.5$ М., 308 К, $x_{\text{ДМСО}} = 0.0$ [60]; $\mu = 0.1$ М., 305 К, $x_{\text{ДМСО}} = 0.2$ [61]), кадмия(II) (5) ($\mu = 0.1$ М., 298 К), серебра(I) (6) ($\mu = 0.3$ М., 298 К [55]), мышьяка(II) (7) ($\mu = 1.0$ М., 304 К [62]).

комплексных частиц, как и в водных растворах ($\text{As}^{3+} < \text{Ag}^+ < \text{Cd}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$) (рис. 4). При этом можно заметить, что изменение констант устойчивости ($\Delta \lg K_1$) моноглицинатов этих металлов в смешанном растворителе идет в той же последовательности. Наибольший прирост $\lg K_1$ в водно-диметилсульфоксидных растворах (в диапазоне составов 0.0–0.4 мол. д. органического сопроводителя) наблюдается для комплексов меди(II), наименьший для комплексов мышьяка(III): $\Delta \lg K_1 = 0.46$ ($[\text{AsGly}]^{2+}$), (получено экстраполяцией данных [56]), $\Delta \lg K_1 = 0.97$ ($[\text{AgGly}]$) [55], $\Delta \lg K_1 = 1.04$ ($[\text{CdGly}]^+$), $\Delta \lg K_1 = 1.04$ ($[\text{CoGly}]^+$) [57], $\Delta \lg K_1 = 1.16$ ($[\text{NiGly}]^+$) [58], $\Delta \lg K_1 = 1.50$ ($[\text{CuGly}]^+$) [59]. Для глицината свинца(II) прирост $\lg K_1$ в диапазоне концентраций диметилсульфоксида 0.0–0.4 мол. д. оценили как $\Delta \lg K_1 \approx 1.14$ ($[\text{PbGly}]^+$) экстраполяцией данных [60, 61], что не противоречит представленной выше закономерности. Однако как корректную количественную характеристику полученную величину $\Delta \lg K_1$ для $[\text{PbGly}]^+$ рассматривать не можем ввиду различий в условиях получения константы этой комплексной частицы в водном [60] и водно-диметилсульфоксидном [61] растворах. Аналогичное соотношение величин

констант устойчивости и их прироста в водно-диметилсульфоксидных смесях было выявлено при рассмотрении процессов комплексообразования *d*-металлов с глицилглицинат-ионом [62].

Полученные в работе данные показывают, что увеличение концентрации диметилсульфоксида в растворе сопровождается более значительным ростом константы устойчивости бисглицината кадмия(II) по сравнению с монолигандным комплексом (рис. 5). Нивелирование ступенчатых констант устойчивости в водно-диметилсульфоксидных растворах прослеживается при образовании глицинатов никеля(II) [58], свинца(II) [60, 61] (рис. 5), а также при образовании комплексов переходных металлов с другими N-,O-донорными лигандами (например, этилендиаминовых комплексов кадмия(II) [47], никеля(II) [63], цинка(II) [64], аммиачных комплексов никеля(II) [63], глицилглицинатов кобальта(II) [62]), ацетатов никеля(II) [65]). В работе [47] высказано предположение, что большая стабилизация координационно-насыщенных комплексов при переходе от воды к смесям вода–диметилсульфоксид связана с различным влиянием растворителя на энтропийную

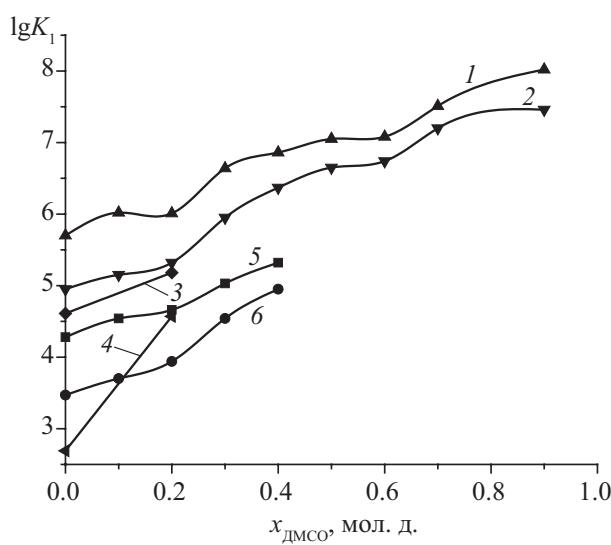


Рис. 5. Влияние состава водно-диметилсульфоксидного растворителя на устойчивость моноглицинатных (1, 3, 5) и бисглицинатных (2, 4, 6) комплексов никеля(II) (1, 2) ($\mu = 0.3$ М., 298 К [58]), свинца(II) (3, 4) ($\mu = 0.5$ М., 308 К, $x_{\text{ДМСО}} = 0.0$ [60]; $\mu = 0.1$ М., 305 К, $x_{\text{ДМСО}} = 0.2$ [61]), кадмия(II) (5, 6) ($\mu = 0.1$ М., 298 К).

составляющую процессов образования моно- и полилигандных комплексов.

Полученные значения констант устойчивости глицинатов кадмия(II) и литературные данные об энергии Гиббса переноса иона Cd^{2+} [66] и глицинат-иона [67] из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси позволяют рассчитать $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ комплексных частиц ($[\text{CdGly}]^+$ и $[\text{CdGly}_2]$) и оценить сольватационные вклады реагентов в изменение энергии Гиббса реакций образования комплексов в данном растворителе:

$$\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r1}}^\circ = \Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{CdGly}]^+) - \Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Cd}^{2+}) - \Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Gly}^-), \quad (4)$$

$$\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r2}}^\circ = \Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{CdGly}_2]) - \Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{CdGly}]^+) - \Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{Gly}^-), \quad (5)$$

$$\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r1,2}} = -2.303RT(\lg K_{1,2\text{solv}} - \lg K_{1,2\text{w}}), \quad (6)$$

где $\lg K_{1,2\text{solv}}$ и $\lg K_{1,2\text{w}}$ – значения констант устойчивости глицинатов кадмия(II) в водно-диметилсульфоксидном и водном растворах соответственно.

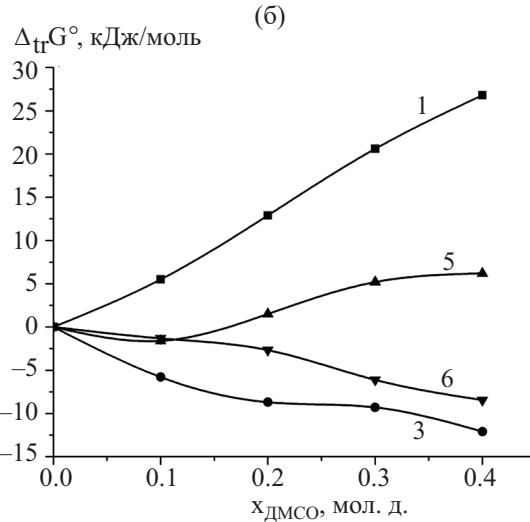
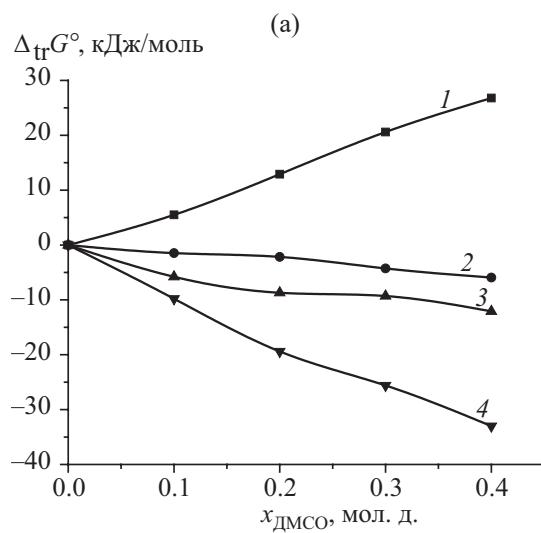


Рис. 6. Изменение энергии Гиббса реакций образования моноглицинатного (2) (а) и бисглицинатного (6) (б) комплексов кадмия(II) в смесях вода–ДМСО и энергии Гиббса переноса из воды в водно-диметилсульфоксидный растворитель глицинат-иона (1) [67], моноглицината Cd^{2+} (3), иона Cd^{2+} (4) [66], бисглицината Cd^{2+} (5).

При расчетах значений $\Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{CdGly}]^+)$ и $\Delta_{\text{tr}}G^\circ([\text{CdGly}_2])$ в уравнениях (4) и (5) $\Delta_{\text{tr}}G$ реакций, полученные при $\mu = 0.1$ М., использовали как $\Delta_{\text{tr}}G^\circ$ ввиду отсутствия заметной зависимости (в диапазоне $\mu = 0.0$ – 0.2 М.) концентрационных констант устойчивости комплексов от приведенных к нулевой ионной силе растворов [25].

Как видно из рис. 6а, изменение сольватного состояния иона-комплексообразователя в водно-диметилсульфоксидном растворе не способствует упрочнению образующегося моноглицинатного комплекса. Определяющий вклад в изменение устойчивости комплекса $[CdGly]^+$ в водно-диметилсульфоксидных растворах вносит ослабление сольватации глицинат-иона при частичной компенсации разницей $\{\Delta_{tr}G^\circ([CdGly]^+) - \Delta_{tr}G^\circ(Cd^{2+})\}$, что соответствует общей закономерности, установленной для процессов комплексообразования *d*-металлов с N,O-донорными лигандами в водно-органических растворителях [48, 68]. При образовании бисглицинатного комплекса кадмия(II) значительный рост положительного значения $\Delta_{tr}G^\circ$ лиганда с повышением содержания диметилсульфоксида в растворе также является определяющим фактором уменьшения энергии Гиббса реакции, поскольку ослабление сольватного состояния $[CdGly_2]$ и усиление сольватации $[CdGly]^+$ не способствуют снижению $\Delta_{tr}G^\circ_{r2}$ (рис. 6б).

В работе [68] установлено, что $\Delta_{tr}G^\circ$ реакции образования комплексов металлов с N,O-донорными лигандами в водно-органических растворах составляет долю от величины $\Delta_{tr}G^\circ$ лиганда (L), определяемую коэффициентом различий α_{dif} :

$$\Delta_{tr}G^\circ_{r} = (\alpha_{dif} - 1) \cdot \Delta_{tr}G^\circ(L). \quad (7)$$

Для лигандов карбоксилатного типа α_{dif} имеет значение в диапазоне 0.6–0.8 [68]. Рассчитанное для процесса образования моноглицинатного комплекса кадмия(II) значение коэффициента различий составило 0.78 (при концентрации диметилсульфоксида 0.4 мол. д.).

ВЫВОДЫ

Таким образом, полученные в работе данные свидетельствуют о том, что с увеличением содержания диметилсульфоксида в растворе устойчивость комплексов кадмия(II) с глицинат-ионом возрастает. При этом общие закономерности изменения термодинамических параметров реакций комплексообразования в водно-органических смесях, установленные для комплексов *d*-металлов с N,O-донорными лигандами, нашли подтверждение для процессов образования глицинатов кадмия(II) в водно-диметилсульфоксидных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали глицин (фармацевтический), $HClO_4$ (ХЧ), $NaClO_4$ (ХЧ), $Cd(NO_3)_2$ (ХЧ), $NaOH$ (ХЧ), диметилсульфоксид (ХЧ) и бидистиллированную воду.

Определение констант равновесия реакций образования глицинатов кадмия(II) проводили методом потенциометрического титрования со стеклянным (ЭСЛ-43-07СР) и хлорсеребряным (ЭВЛ-1М3.1) электродами. Для измерения ЭДС в ходе титрования использовали иономер И-160МИ с заявленной погрешностью ± 0.7 мВ. Измерения выполнялись при температуре 298 К и ионной силе растворов $\mu = 0.1$ М., которая создавалась добавками перхлората натрия. В ячейке находился водно-диметилсульфоксидный раствор, содержащий нитрат кадмия(II) ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и хлорную кислоту ($3 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Титрантом являлся водно-диметилсульфоксидный раствор, содержащий глицин ($6 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и гидроксид натрия ($4 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Для приготовления раствора титранта использовали щелочь в виде водного бескарбонатного концентрированного раствора. Дозировку титранта осуществляли объемным способом с помощью пипеточного одноканального дозатора.

Расчет констант устойчивости комплексов по результатам потенциометрического титрования проводили по программе PHMETR [69]. В качестве вспомогательных величин при расчетах использовали константы кислотно-основных равновесий глицина [70, 71] и константы автопротолиза водно-диметилсульфоксидного растворителя [72]. Экспериментальную погрешность определения констант оценивали, как частное отклонение отдельных измерений от среднего значения измеряемой величины, исходя из обработки результатов не менее двух параллельных опытов. Для водного раствора отклонение от среднего значения величины при определении lgK_1 , lgK_2 и lgK_3 составляло 2.1, 2.6 и 18.1% соответственно.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования (проект FZZW-2023-0008).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саркисян А.Р., Григорян Г.С., Маркарян Ш.А. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технолог. 2023. Т. 66. Вып. 2. С. 62. doi 10.6060/ivkkt.20236602.6740.
2. Chetry N., Devi Th.G., Karlo T. // J. Mol. Struct. 2022. Vol. 1250. P. 131670. doi 10.1016/j.molstruc.2021.131670
3. Farhangian H., Kharat A.N. // Inorg. Chem. Commun. 2023. Vol. 158. P. 111477. doi 10.1016/j.inoche.2023.111477
4. Abendrot M., Pluciennik E., Felczak A., Zawadzka K., Piatczak E., Nowaczyk P., Kalinowska-Lis U. // Int. J. Mol. Sci. 2021. Vol. 22. P. 1641. doi 10.3390/ijms22041641
5. Ibrahim M.A.M., Al Radadi R.M. // Int. J. Electrochem. Sci. 2015. Vol. 10. N 6. P. 4946. doi 10.1016/S1452-3981(23)06678-6
6. Фазлыева А.С., Даукаев Р.А., Каримов Д.О. // Медицина труда и экология человека. 2022. N 1. С. 220.
7. Haider F.U., Liqun C., Coulter J.A., Cheema S.A., Wu J., Zhang R., Wenjun M., Farooq M. // Ecotoxicol. Environ. Safety. 2021. Vol. 211. P. 11887. doi 10.1016/j.ecoenv.2020.111887
8. Титов А.Ф., Казнина Н.М., Таланова В.В. Тяжелые металлы и растения. Петропавловск: Карельский научный центр РАН, 2014. 194 с.
9. Голубева И.С., Бармашов А.Е., Рудакова А.А., Барышникова М.А., Рукк Н.С., Скрябина А.Ю., Апрышко Г.Н. // Рос. биотерапевт. ж. 2017. Т. 16. № 3. С. 75.
10. Kokanov S.V., Filipovic N.R., Visnjevac A., Nikolic M., Novakovic I., Janjic G., Hollo B.B., Ramotowska S., Nowicka P., Makowski M., Uguz O., Koca A., Todorovic T.R. // Appl. Organomet. Chem. 2023. Vol. 37. P. e6942. doi 10.1002/aoc.6942
11. Yao W., Yang Z., Huang L., Su C. // Appl. Sci. 2022. Vol. 12. N 3. P. 1114. doi 10.3390/app12031114
12. Wang P.-N., Chang S.-H. // Mater. Transact. 2018. Vol. 59. N 3. P. 406. doi 10.2320/matertrans.M2017282
13. Korpinen H., Huttunen-Saarivirta E., Kuokkala V.-T., Paajanen H. // Surf. Coating. Technolog. 2014. Vol. 248. P. 91. doi 10.1016/j.surfcoat.2014.03.036
14. Аверина Ю.М., Нырков Н.П., Шувалов Д.А., Мусеева Н.А., Капустин Ю.И. // Усп. хим. и хим. технол. 2018. Т. 32. № 14. С. 57.
15. Дуран Дельгадо О.А., Скибина Л.М. // Вестн. ТГТУ. 2019. Т. 25. № 4. С. 635. doi 10.17277/vestnik.2019.04. pp. 635-643
16. Березин Н.Б., Чевела В.В., Межевич Ж.В., Иванова В.Ю. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технолог. 2023. Т. 66. Вып. 6. С. 31. doi 10.6060/ivkkt.20236606.6789
17. Трубачев А.В., Трубачева Л.В. Минерально-органические растворители в вольтамперометрии металлов. Ижевск: Удмуртский университет, 2018. 224 с.
18. Gore R.B., Pandey R.K. // Thin Solid Films. 1988. Vol. 164. P. 255. doi 10.1016/0040-6090(88)90145-9
19. Remelli M., Nurchi V.M., Lachowicz J.I., Medici S., Zoroddu M.A., Peana M. // Coord. Chem. Rev. 2016. Vol. 327–328. N 15. P. 55. doi 10.1016/j.ccr.2016.07.004
20. Зыкова И.В., Исаков В.А. // Вестн. СПГУТД. Сер. 1. Естественные и технические науки. 2011. № 3. С. 10.
21. Shoeib T., Rodriguez C.F., Siu K.W.M., Hopkinson A.C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. Vol. 3. P. 853. doi 0.1039/b008836f
22. Marino T., Toscano M., Russo N., Grand A. // J. Phys. Chem. (B). 2006. Vol. 110. N 48. P. 24666. doi 10.1021/jp0645972
23. Banu L., Blagojevic V., Bohme D.K. // Int. J. Mass Spectr. 2012. Vol. 330–332. P. 168. doi 10.1016/j.ijms.2012.07.012
24. Murphy J.M., Powell B.A., Brumaghim J.L. // Coord. Chem. Rev. 2020. Vol. 412. P. 213253. doi 10.1016/j.ccr.2020.213253
25. Kiss T., Sovago I., Gergely A. // Pure Appl. Chem. 1991. Vol. 63. N 4. P. 597. doi 10.1351/pac199163040597
26. Barnard G.M., Boddington T., Gregor J.E., Pettit L.D., Taylor N. // Talanta. 1990. Vol. 37. N 2. P. 219. doi 10.1016/0039-9140(90)80026-C
27. Jingwan K., Zhongping Z., Xiaoquan L., Guangde C., Jinzhang O., Guangbi B. // Chem. J. Chin. Univ. 1990. Vol. 11. N 8. P. 813.
28. Branica-Jurkovic G., Simeon V. // J. Electroanal. Chem. 1989. Vol. 266. N 1. P. 83. doi 10.1016/0022-0728(89)80217-7
29. Gavioli G.B., Benedetti L., Grandi G., Marcotrigiano G., Pellacani G.C., Tonelli M. // Inorg. Chim. Acta. 1979. Vol. 37. P. 5. doi 10.1016/S0020-1693(00)95511-7
30. Sovago I., Varnagy K., Benyei A. // Magyar Kem. Foly. 1986. Vol. 92. P. 114.
31. Khalil M.M., Attia A.E. // J. Chem. Eng. Data. 2000. Vol. 45. N 6. P. 1108. doi 10.1021/je000128w
32. Correia dos Santos M.M., Gonpdives M.L.S., Cupelo S. // Electroanalysis. 1996. Vol. 8. N 2. P. 178. doi 10.1002/elan.1140080216
33. Lopes da Conceicao A.C., Simoes Goncalves M.L.S., Correia dos Santos M.M. // Anal. Chim. Acta. 1995. Vol. 302. N 1. P. 97. doi 10.1016/0003-2670(94)00434-N
34. Mellor D.P., McKenzie H.A. // Austral. J. Chem. 1961. Vol. 14. N 4. P. 562. doi 10.1071/CH9610562
35. Münze R., Güthert A., Matthes H. // Zeit. Phys. Chem. 1969. Vol. 2410. N 1. P. 240. doi 10.1515/zpch-1969-24130
36. Israeli M., Pettit L.D. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. Vol. 37. N 4. P. 999. doi 10.1016/0022-1902(75)80686-5

37. *Heijne G.J.M., Van der Linden W.E.* // *Talanta*. 1975. Vol. 22. N 10–11. P. 923. doi 10.1016/0039-9140(75)80199-8
38. *Patel M., Patel N., Patel M., Joshi J.* // *J. Ind. Chem. Soc.* 1993. Vol. 70. P. 569.
39. *Никитенко В.Н., Литовченко К.И., Кублановский В.С.* // *ЖХХ*. 1979. Т. 24. С. 662.
40. *Meshkov A.N., Gamov G.A.* // *Talanta*. 2019. Vol. 198. P. 200. doi 10.1016/j.talanta.2019.01.107
41. *Cukrowski I., Ngigi G.* // *Electroanalysis*. 2001. Vol. 13. N 15. P. 1242. doi.org/10.1002/1521-4109(200110)13:15<1242::AID-ELAN1242>3.0.CO;2-J
42. *Powell K.J., Brown P.L., Byrne R.H., Gajda T., Hefter G., Leuz A.-K., Sjoberg S., Wanner H.* // *Pure Appl. Chem.* 2011. Vol. 83. N 5. P. 1163. 2011. doi 10.1351/PAC-REP-10-08-09
43. *Andreoli R., Benedetti L., Grandi G., Battistuzzi G.* // *Electrochim. Acta*. 1984. Vol. 29. N 2. P. 227. doi 10.1016/0013-4686(84)87051-6
44. *Amrallah A.H., Abdalla N.A., El-Hatay E.Y.* // *Talanta*. 1998. Vol. 46. N 4. P. 491. doi 10.1016/S0039-9140(97)00218-X
45. *Zhang F., Liu Q.* // *J. Coord. Chem.* 1993. Vol. 28. N 3–4. P. 197. doi 10.1080/00958979308037097
46. *Kumar S., Meena, Barjatya A.K., Gupta O.D.* // *Rasayan J. Chem.* 2009. Vol. 2. N 2. P. 371.
47. *Леденков С.Ф., Чистякова Г.В.* // *ЖФХ*. 2003. Т. 77. № 4. С. 600; *Ledenkov S.F., Chistyakova G.V.* // *Russ. J. Phys. Chem. (A)*. 2003. Vol. 77. N 4. С. 527.
48. *Шарнин В.А., Усачева Т.Р., Кузьмина И.А., Гамов Г.А., Александрийский В.В.* Комплексообразование в неводных средах: сольватационный подход к описанию роли растворителя. М.: ЛЕНАНД, 2019. 304 с.
49. *Chaturvedi D.N., Gupta C.M.* // *Zeit. Anal. Chem.* 1972. Vol. 260. P. 120. doi 10.1007/BF00428805
50. *Kumar S., Gupta O.D.* // *Orient. J. Chem.* Vol. 26. N 2. P. 697.
51. *Naik K.B.K., Kumar B.A., Raju S., Rao G.N.* // *Int. J. Inorg. Chem.* 2012. Article ID 265249. doi 10.1155/2012/265249
52. *Rao C.N., Ramanaiah M., Sailaja B.B.V.* // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 2016. Vol. 30. N 1. P. 71. doi 10.4314/bcse.v30i1.6
53. *Chopra N.R., Bogi S., Vasireddy G.K., Sailaja B.B.V.* // *Pharm. Chem.* 2015. Vol. 7. N 6. P. 8.
54. *Karadia C., Gupta O.D.* // *Rasayan J. Chem.* 2009. Vol. 2. N 2. P. 403.
55. *Исаева В.А., Наумов В.В., Гессе Ж.Ф., Шарнин В.А.* // *Координ. хим.* 2008. Т. 34. № 8. С. 631; *Isaeva V.A., Naumov V.V., Gesse Zh.F., Sharnin V.A.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2008. Vol. 34. N 8. P. 624. doi 10.1134/S1070328408080113
56. *Kajala A., Gupta O.D.* // *Rasayan J. Chem.* 2009. Vol. 2. N 4. P. 833.
57. *El-Ezaby M.S., Al-Hassan J.M., Eweiss N.F., Al-Mas-saad F.* // *Canad. J. Chem.* 1979. Vol. 57. N 1. P. 104. doi 10.1139/v79-017
58. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Леденков С.Ф.* // *Координ. хим.* 1995. Т. 21. № 5. С. 396.
59. *Фадеев Ю.Ю., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // *ЖХХ*. 1997. Т. 42. № 7. С. 1220.
60. *Casale A., De Robertis A., De Stefano C., Gianguzza A., Patane G., Rigano C., Sammartano S.* // *Thermochim. Acta* 1995. Vol. 255. P. 109. doi 10.1016/0040-6031(94)02181-M
61. *Thanavelan R., Ramalingam G., Manikandan G., Thani-kachalam V.* // *J. Saudi Chem. Soc.* 2014. Vol. 18. N 3. P. 227. doi 10.1016/j.jscs.2011.06.016
62. *Исаева В.А., Молчанов А.С., Шишкин М.В., Шарнин В.А.* // *ЖХХ*. 2022. Т. 67. № 5. С. 629. doi 10.31857/S0044457X22050087; *Isaeva V.A., Molchanov A.S., Shishkin M.V., Sharnin V.A.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 67. N 5. P. 699. doi 10.1134/S0036023622050084
63. *Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // *Координ. хим.* 1990. Т. 16. № 9. С. 1264.
64. *Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Исаева В.А.* // *Координ. хим.* 1993. Т. 19. № 9. С. 691.
65. *Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Леденков С.Ф.* // *ЖФХ*. 1996. Т. 70. № 7. С. 1320; *Isaeva V.A., Sharnin V.A., Shormanov V.A., Ledenkov S.F.* // *Russ. J. Phys. Chem. (A)*. 1996. Vol. 70. N 7. P. 1232.
66. *Kalidas C., Hefter G., Marcus Y.* // *Chem. Rev.* 2000. Vol. 100. N 3. P. 819. doi 10.1021/cr980144k
67. *Гессе Ж.Ф., Исаева В.А., Шарнин В.А.* // *ЖФХ*. 2010. Т. 84. № 2. С. 385; *Gesse Zh.F., Isaeva V.A., Sharnin V.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. (A)*. 2010. Vol. 84. N 2. P. 329. doi 10.1134/S0036024410020299
68. *Шарнин В.А.* // *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 44.
69. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // *ЖХХ*. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
70. *Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // *ЖФХ*. 1993. Т. 67. № 11. С. 2202.
71. *Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // *Координ. хим.* 1995. Т. 21. № 5. С. 396.
72. *Bosch E., Fonrodona G., Rafols C., Roses M.* // *Anal. Chim. Acta*. 1997. Vol. 349. N 1–3. P. 367. doi 10.1016/S0003-2670(97)00191-8

Stability of Cadmium(II) Complexes with Glycinate Ion in Dimethyl Sulfoxide Aqueous Solutions

V. A. Isaeva^{1,*} and O. A. Bezrukova¹

¹ Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia

*e-mail: kvol1969@gmail.com

Received December 13, 2024; revised January 22, 2025; accepted January 23, 2025

The stability constants of cadmium(II) complexes with glycine anion in aqueous dimethyl sulfoxide solutions were determined by potentiometric titration at a temperature of 298 K and an ionic strength of 0.1 M solutions at sodium perchlorate background. When the concentration of dimethyl sulfoxide in the solution increases, an increase in the stability of cadmium(II) glycinate is observed. The obtained data are compared with the literature values of stability constants in aqueous solutions of dimethylsodium oxide glycinate complexes with *d*-metal ions, as well as cadmium(II) complexes with N,O-donor ligands. The Gibbs energies of the cadmium(II) glycinate complex transfer from water to aqueous dimethyl sulfoxide were calculated using the literature data. The contribution of the reactants' resolution to the Gibbs energy change of the complex formation was considered. We concluded that the increased stability of cadmium(II) glycinate in aqueous solutions of dimethyl sulfoxide is mainly due to a weakening of the solvate state of the ligand.

Keywords: glycinate ion, cadmium(II), complexation, stability constant, water-dimethyl sulfoxide solvent