УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ КАЗАНСКОГО УНИВЕРСИТЕТА.
СЕРИЯ ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ

2017, Т. 159, кн. 1 ISSN 2542-064X (Print)
С. 40–57 ISSN 2500-218X (Online)

УДК 541.49:546.562:546.742

ГОМО- И ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ(II) С ГИДРАЗИДАМИ БЕНЗОЙНОЙ, *пара*-МЕТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ И *L*-ГИСТИДИНОМ

Н.В. Трошанин, А.А. Разрывина,
Э.М. Гилязетдинов, Т.И. Бычкова, В.Г. Штырлин

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия

Аннотация

Методами pH-метрического титрования, спектрофотометрии и математического моделирования изучено комплексообразование никеля(II) с гидразидами бензойной, *пара*-метоксибензойной кислот и *L*-гистидином в водной среде на фоне 0.1 М нитрата калия при 298 К. Определены константы диссоциации лигандов, а также составы, константы образования и спектральные параметры гомо- и гетеролигандных комплексных соединений. Показано, что устойчивость комплексов одинакового состава с гидразидом *пара*-метоксибензойной кислоты выше, чем с гидразидом бензойной кислоты, что согласуется с электронными свойствами метоксигруппы. Установлена и интерпретирована экстрастабилизация гетеролигандных комплексов никеля(II) с гидразидом бензойной (*пара*-метоксибензойной) кислоты и *L*-гистидином.

Ключевые слова: pH-метрия, спектрофотометрия, математическое моделирование, комплексообразование, никель(II), гидразид бензойной кислоты, гидразид *пара*-метоксибензойной кислоты, *L*-гистидин

Введение

Химия координационных соединений переходных металлов с полидентатными лигандами, включая гидразиды карбоновых кислот и аминокислоты, представляет как практический, так и теоретический интерес. При этом особого внимания заслуживают гетеролигандные комплексы, содержащие в координационной сфере молекулы биолигандов разных классов. Гетеролигандные комплексы обладают специфическими свойствами и играют существенную роль в каталитических процессах, протекающих в гомогенных и гетерогенных химических, биохимических и технологических системах.

Существующий материал по гетеролигандному комплексообразованию переходных металлов с гидразидами ароматических кислот и аминокислотами касается в основном препаративно выделенных соединений. Представляются актуальными исследования гетеролигандных комплексов металлов с биоактивными соединениями в растворах.

Цель настоящего исследования – определение констант диссоциации протонированных форм гидразидов бензойной, *пара*-метоксибензойной кислот, *L*-гистидина, термодинамической стабильности и спектральных параметров гомо-

и гетеролигандных комплексов никеля(II) с гидразидами ароматических кислот и *L*-гистидином, а также выявление закономерностей образования комплексных соединений в водной среде на фоне 0.1 М KNO_3.

Результаты и их обсуждение

Гидразиды кислот синтезировали по реакции Курциуса [1, 2]:

$$R–C(O)OC_2H_5 + N_2H_4·H_2O \rightarrow R–C(O)NH–NH_2 + C_2H_5OH + H_2O, \qquad (1)$$

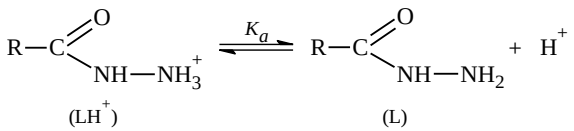
где R = $–C_6H_5$, $–C_6H_4(OCH_3)$.

Продукты синтеза очищены перекристаллизацией из водно-этанольного раствора и идентифицированы по температурам плавления и данным элементного анализа.

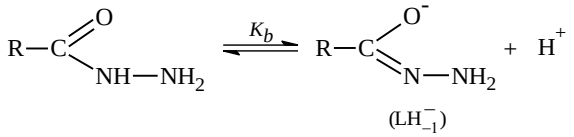
Использовали *L*-гистидин фирмы Reanal квалификации «хроматографически гомогенный», нитрат никеля(II) марки «х.ч.», гидроксид натрия фирмы Sigma, хлороводородную кислоту марки «ч.д.а.» и нитрат калия марки «ч.д.а.», дважды перекристаллизованный из водного раствора.

Константы диссоциации гидразидов бензойной, *пара*-метоксибензойной кислот и *L*-гистидина определены pH-потенциометрическим титрованием на фоне 0.1 М нитрата калия в водной среде при температуре 298.15 К. В качестве титранта использовали растворы гидроксида натрия, для закисления применяли концентрированную хлороводородную кислоту. Определение значений pH среды и титрование выполняли на автоматическом титраторе 907 Titrando (Metrohm) со стеклянным электродом Metrohm 6.0258.010 в условиях термостатирования (298.15 ± 0.05 К). Точность измерений pH была проверена в специальных экспериментах и составляла в среднем ±0.001 лог. ед. Тангенс угла наклона калибровочной зависимости составлял 1.000 ± 0.001. О воспроизводимости результатов судили по полному соответствию значений pH стандартных буферных растворов до и после титрования.

Протолитические равновесия в растворах гидразидов бензойной и *пара*-метоксибензойной кислот могут быть представлены уравнениями (2), (3), а в растворах гистидина – уравнениями (4)–(6).



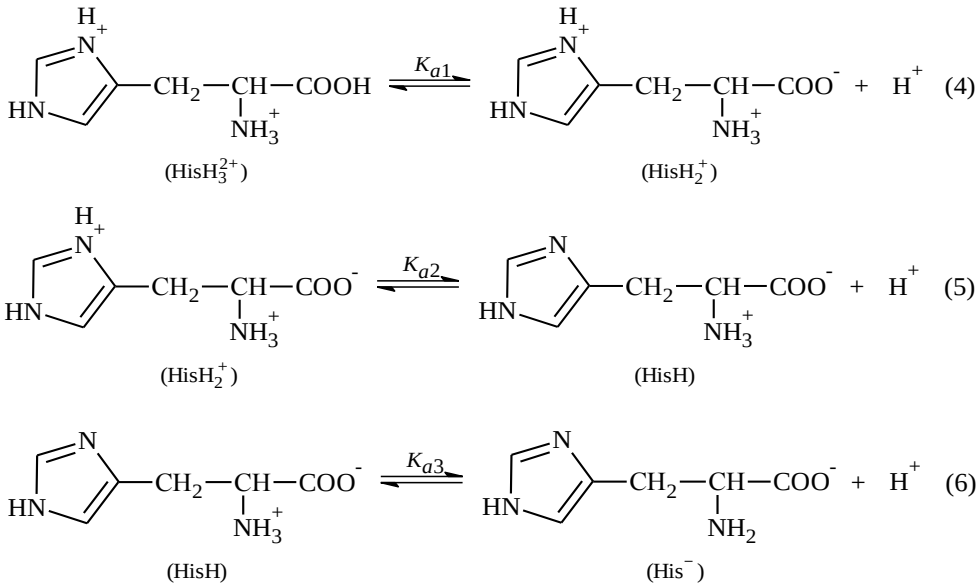
(2)



(3)

Здесь и далее L – гидразид бензойной кислоты (R = $–C_6H_5$), L' – гидразид *пара*-метоксибензойной кислоты (R = $–C_6H_4OCH_3$).

Кривые титрования лигандов при 298.15 К приведены на рис. 1, 2.



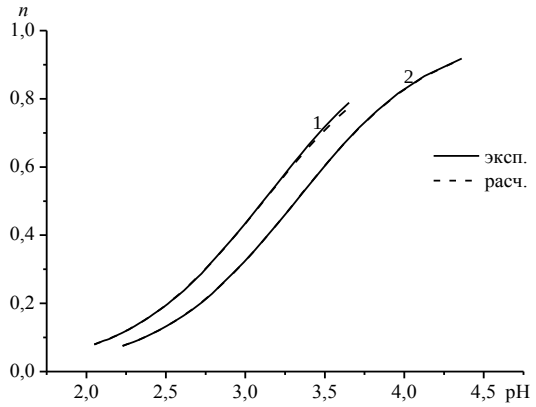


Рис. 1. Зависимости функции Бъеррума (n) от pH для систем: 1 – гидразид бензойной кислоты (L) – H_2O – 0.1 M KNO_3, $c_L = 1.0\cdot10^{-2}$ M; 2 – гидразид *пара*-метоксибензойной кислоты (L') – H_2O – 0.1 M KNO_3, $c_{L'} = 1.0\cdot10^{-2}$ M

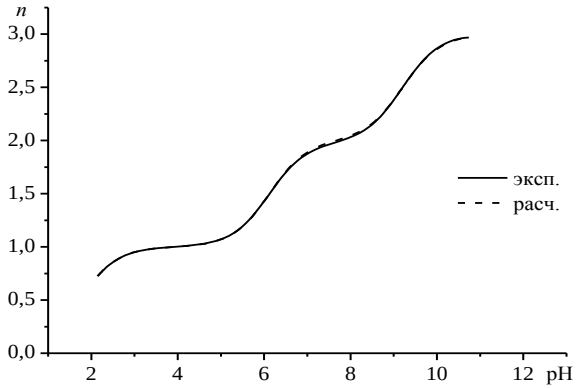


Рис. 2. Зависимость функции Бъеррума (n) от pH для системы *L*-гистидин (HisH) – H_2O – 0.1 M KNO_3, $c_{HisH} = 1.0\cdot10^{-2}$ M

Табл. 1

Константы кислотной диссоциации гидразидов бензойной (L), *пара*-метоксибензойной (L') кислот и *L*-гистидина (HisH) в водной среде на фоне 0.1 М KNO_3 при 298.15 К

Равновесие	pK_1	pK_2	pK_3
$LH^+ \rightleftarrows H^+ + L$	3.115 ± 0.001		
$L'H^+ \rightleftarrows H^+ + L'$	3.318 ± 0.001		
$HisH_3^{2+} \rightleftarrows H^+ + HisH_2^+$	1.725 ± 0.001		
$HisH_2^+ \rightleftarrows H^+ + HisH$		6.126 ± 0.001	
$HisH \rightleftarrows H^+ + His^-$			9.207 ± 0.003

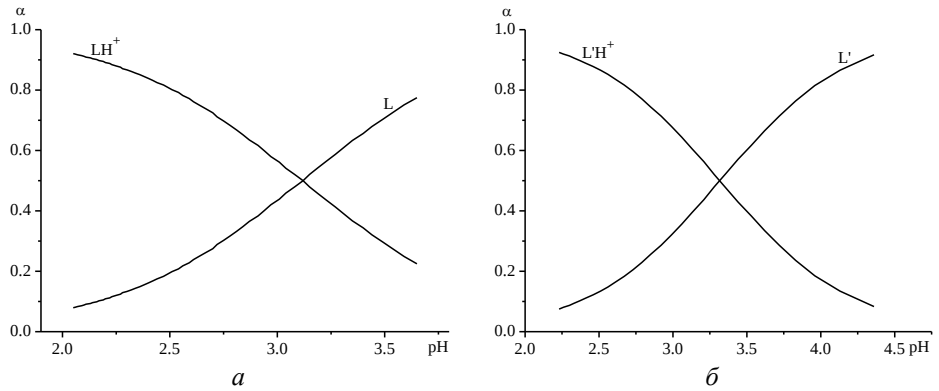


Рис. 3. Диаграммы долевого распределения протонированной и молекулярной форм гидразидов в системах: *а* – гидразид бензойной кислоты (L) – H_2O – 0.1 М KNO_3, $c_L = 1.0 \cdot 10^{-2}$ М; *б* – гидразид *пара*-метоксибензойной кислоты (L') – H_2O – 0.1 М KNO_3, $c_{L'} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ М

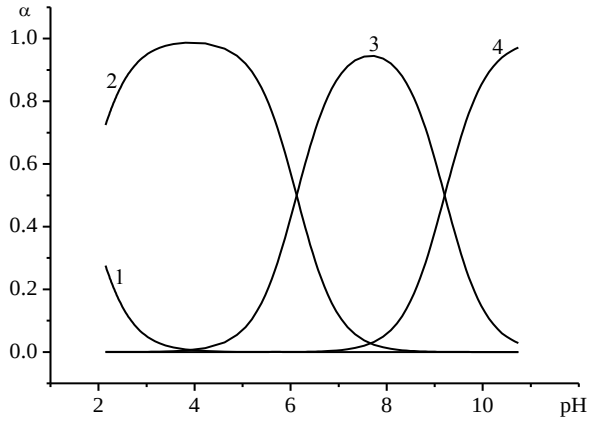


Рис. 4. Диаграмма долевого распределения форм в системе *L*-гистидин (HisH) – H_2O – 0.1 М KNO_3, $c_{HisH} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ М; 1 – $HisH_3^{2+}$, 2 – $HisH_2^+$, 3 – HisH, 4 – His^-

Рассчитанные по программе STALABS [3] значения констант кислотной диссоциации гидразидов и гистидина (табл. 1) хорошо коррелируют с литературными данными [4–7].

Долевые распределения различных форм гидразидов и *L*-гистидина при 298.15 К представлены на рис. 3 и 4.

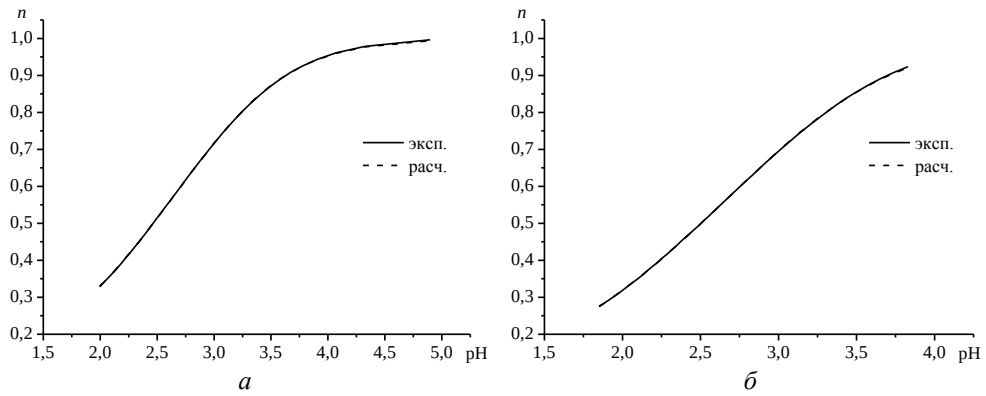


Рис. 5. Зависимости функции Бъеррума (n) от pH для систем: *а* – никель(II) – гидразид бензойной кислоты (L) – H_2O – 0.1 M KNO_3, $c_{Ni(II)} = 1.0\cdot10^{-2}$ M, $c_L = 3.0\cdot10^{-2}$ M; *б* – никель(II) – гидразид *пара*-метоксибензойной кислоты (L') – H_2O – 0.1 M KNO_3, $c_{Ni(II)} = 1.0\cdot10^{-2}$ M, $c_{L'} = 3.0\cdot10^{-2}$ M

Константа диссоциации (pK_1) протонированной формы гидразида *пара*-метоксибензойной кислоты, как следует из табл. 1, выше, чем для аналогичной формы гидразида бензойной кислоты, что согласуется с электронодонорными свойствами метоксигруппы в *пара*-положении. Полученные константы кислотной диссоциации лигандов использованы для расчёта констант устойчивости комплексов.

Изучение процессов комплексообразования никеля(II) с гидразидами кислот и *L*-гистидином проведено в работе pH-метрическим и спектрофотометрическим методами на фоне 0.1 M нитрата калия. Титрование осуществлено на автоматическом титраторе 907 Titrando (Metrohm). Спектры поглощения растворов были сняты на спектрофотометре Lambda-35 в кварцевой кювете толщиной 1 см. Оптическую плотность растворов определяли с точностью 0.001 лог. ед. и измеряли по отношению к раствору сравнения, содержащему все те же компоненты, что и исследуемый раствор, за исключением комплексообразователя. Все измерения проводились при температуре 298.0 ± 0.5 K (термостатирование). Для каждого исследуемого раствора проводилось не менее двух параллельных измерений оптической плотности и pH. Измерения pH растворов выполняли на приборах pH-673M и Unipractic. Кислотность регулировали при помощи титрованных растворов хлороводородной кислоты и гидроксида натрия.

В экспериментах для двойных систем соотношения металл:лиганд были равны 1:3 (pH-метрия), 1:2 и 1:3 (СФ-метрия).

На рис. 5 и 6 изображены кривые титрования при 298.15 K систем никель(II) – гидразид бензойной (*пара*-метоксибензойной) кислоты и никель(II) – *L*-гистидин.

Составы комплексов и константы их образования, рассчитанные по программам STALABS и CPESSP [8], представлены в табл. 2.

На рис. 7 и 8 приведены долевые распределения комплексных форм в условиях эксперимента, представленных на рис. 5 и 6.

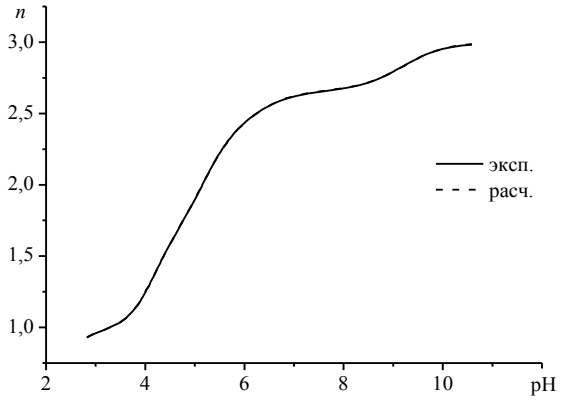


Рис. 6. Зависимость функции Бъеррума (n) от pH для системы никель(II) – *L*-гистидин (HisH) – H_2O – 0.1 M KNO_3, $c_{Ni(II)} = 1.0\cdot10^{-2}$ M, $c_{HisH} = 3.1\cdot10^{-2}$ M

Табл. 2

Константы устойчивости гомолигандных комплексных соединений никеля(II) с гидразидами бензойной (L), *пара*-метоксибензойной (L') кислот и *L*-гистидином (HisH) на фоне 0.1 M KNO_3

Равновесие	Методы		$\lg(K_1/K_2)$	$\lg(K_2/K_3)$	$\Delta\lg K$
	pH-метрия	СФ-метрия			
	$\lg\beta$ (298.15 K)	$\lg\beta$ (298.0 K)			
$Ni^{2+} + L \rightleftarrows NiL^{2+}$	3.063 ± 0.003	3.06 ± 0.04			
$Ni^{2+} + 2L \rightleftarrows NiL_2^{2+}$	5.200 ± 0.001	5.28 ± 0.06	0.93		
$Ni^{2+} + 3L \rightleftarrows NiL_3^{2+}$	6.900 ± 0.004	6.89 ± 0.19		0.44	
$Ni^{2+} + L' \rightleftarrows Ni(L')^{2+}$	3.258 ± 0.001	3.26 ± 0.03			
$Ni^{2+} + 2L' \rightleftarrows Ni(L')_2^{2+}$	5.677 ± 0.001	5.66 ± 0.14	0.84		
$Ni^{2+} + 3L' \rightleftarrows Ni(L')_3^{2+}$	7.731 ± 0.002	7.64 ± 0.10		0.37	
$Ni^{2+} + HisH \rightleftarrows Ni(HisH)^{2+}$	2.847 ± 0.005	2.85 ± 0.08			
$Ni^{2+} + His^- \rightleftarrows Ni(His)^+$	8.663 ± 0.001	8.60 ± 0.02			
$Ni^{2+} + HisH + His^- \rightleftarrows$ $\rightleftarrows Ni(His)(HisH)^+$	10.880 ± 0.005	–			–0.63
$Ni^{2+} + 2His^- \rightleftarrows Ni(His)_2$	15.578 ± 0.001	15.60 ± 0.04	1.75		
$Ni^{2+} + 3His^- \rightleftarrows Ni(His)_3^-$	15.940 ± 0.002	–		6.55	

Максимальные доли накопления комплексов с молекулярными формами лигандов NiL^{2+} и $Ni(L')^{2+}$ составляют 0.58 (pH 2.23–2.27) и 0.55 (pH 2.16–2.26), NiL_2^{2+} и $Ni(L')_2^{2+}$ – 0.43 (pH 4.90) и 0.42 (pH 3.83), NiL_3^{2+} и $Ni(L')_3^{2+}$ – 0.20 (pH 4.90) и 0.28 (pH 3.83) соответственно. Доли накопления комплексов состава 1:1 с цвиттерионной ($Ni(HisH)^{2+}$) и анионной ($Ni(His)^+$) формами гистидина достигают 0.08 (pH 4.02–4.11) и 0.71 (pH 4.64–4.67) соответственно; комплексов $Ni(His)_2$ и $Ni(His)_3^-$ – 1.00 (pH 8.0) и 0.015 (pH 10.59) соответственно. Доля накопления комплекса, содержащего в координационной сфере одновременно цвиттерионную и анионную формы гистидина ($Ni(His)(HisH)^+$), равна 0.09 (pH 5.08–5.14).

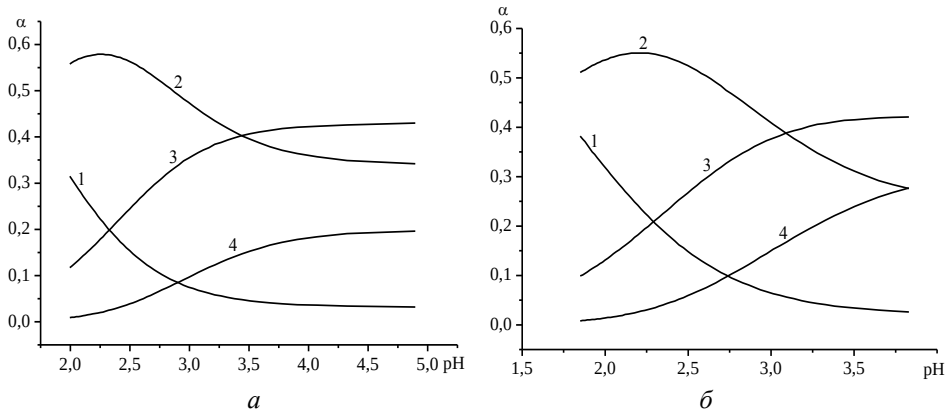


Рис. 7. Диаграммы долевого распределения комплексных форм в системах: *а* – никель(II) – гидразид бензойной кислоты (L) – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 1.0\cdot10^{-2}$ M, $c_L = 3.0\cdot10^{-2}$ M, 1 – Ni^{2+}, 2 – NiL^{2+}, 3 – NiL_2^{2+}, 4 – NiL_3^{2+}; *б* – никель(II) – гидразид *пара*-метоксибензойной кислоты (L') – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 1.0\cdot10^{-2}$ M, $c_{L'} = 3.0\cdot10^{-2}$ M; 1 – Ni^{2+}, 2 – $Ni(L')^{2+}$, 3 – $Ni(L')_2^{2+}$, 4 – $Ni(L')_3^{2+}$

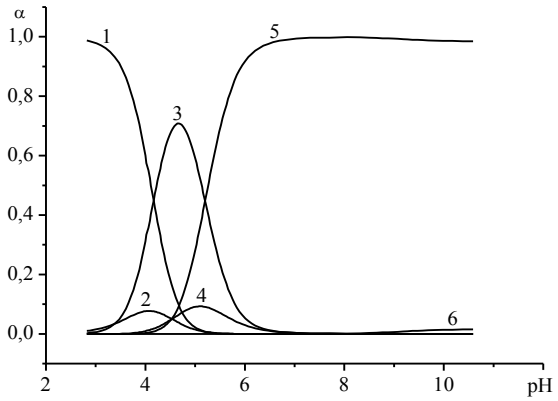


Рис. 8. Диаграмма долевого распределения комплексных форм в системе никель(II) – *L*-гистидин (HisH) – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 1.0\cdot10^{-2}$ M, $c_{HisH} = 3.1\cdot10^{-2}$ M; 1 – Ni^{2+}, 2 – $Ni(HisH)^{2+}$, 3 – $Ni(His)^{+}$, 4 – $Ni(His)(HisH)^{+}$, 5 – $Ni(His)_2$, 6 – $Ni(His)_3^{-}$

На рис. 9–11 приведены спектры поглощения растворов никеля(II) с гидразидами бензойной, *пара*-метоксибензойной кислот и *L*-гистидином для соотношения компонентов 1:3 при 298.0 К.

Как следует из рис. 9–11, с увеличением pH происходит возрастание оптической плотности растворов и смещение максимумов полос поглощения в коротковолновую область, что свидетельствует о комплексообразовании в системах.

На рис. 12–14 представлены реконструированные электронные спектры поглощения индивидуальных форм комплексов для бинарных систем.

Реконструированные электронные спектры поглощения позволяют определить максимумы полос поглощения каждой комплексной формы, образующейся в данных системах.

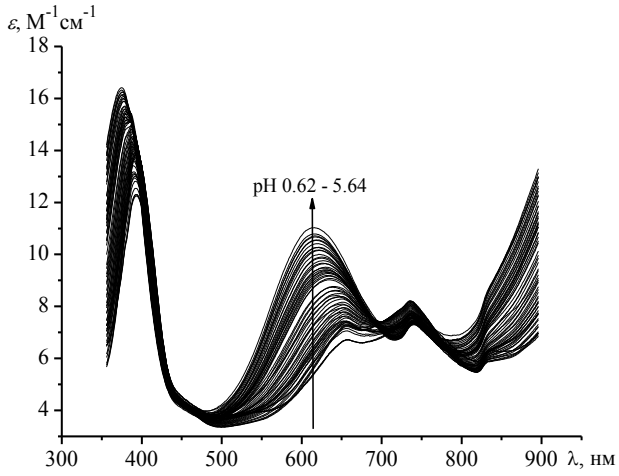


Рис. 9. Электронные спектры поглощения растворов при различных значениях pH в системе никель(II) – гидразид бензойной кислоты (L) – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 9.8\cdot10^{-3}$ M, $c_L = 3.0\cdot10^{-2}$ M

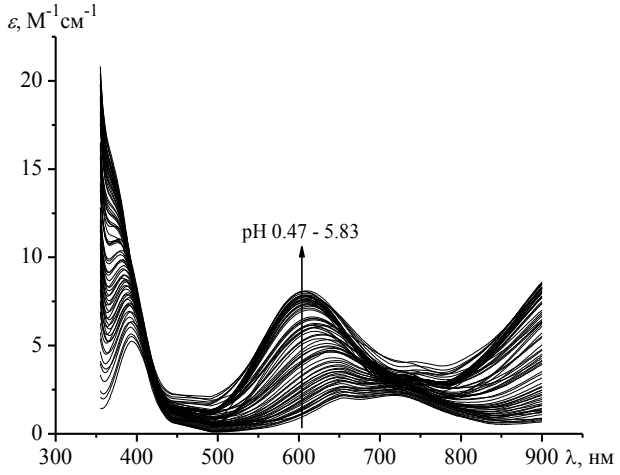


Рис. 10. Электронные спектры поглощения растворов при различных значениях pH в системе никель(II) – гидразид *пара*-метоксибензойной кислоты (L') – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 9.7\cdot10^{-3}$ M, $c_{L'} = 3.0\cdot10^{-2}$ M

Как следует из табл. 2, величины констант устойчивости обнаруженных гомолигандных комплексов, полученные разными методами, хорошо согласуются между собой, что говорит о достоверности результатов. В табл. 2 представлены также значения ступенчатых констант ($\lg K$) и разности значений ступенчатых констант устойчивости комплексов, $\lg(K_1/K_2)$ и $\lg(K_2/K_3)$.

Устойчивость комплексов с гидразидом *пара*-метоксибензойной кислоты выше, чем с гидразидом бензойной кислоты, что вполне согласуется с электронодонорными свойствами метоксигруппы. Значения $\lg(K_1/K_2)$ близки к статистически ожидаемой величине ($\lg(K_1/K_2)_{стат} = 0.68$ [9]) для комплексов никеля(II) при бидентатной координации лигандов.

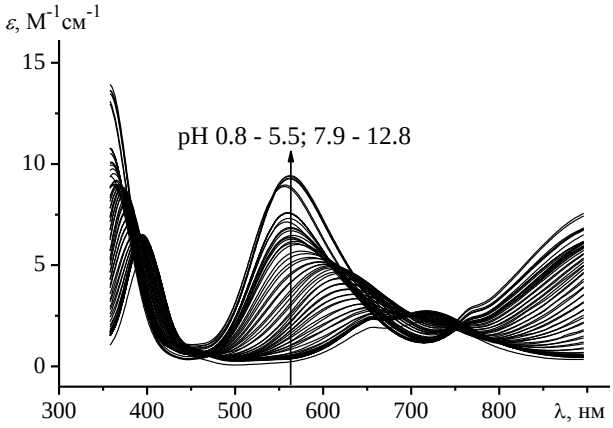


Рис. 11. Электронные спектры поглощения растворов при различных значениях pH в системе никель(II) – *L*-гистидин (HisH) – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 3.0\cdot10^{-2}$ M, $c_{HisH} = 1.2\cdot10^{-1}$ M

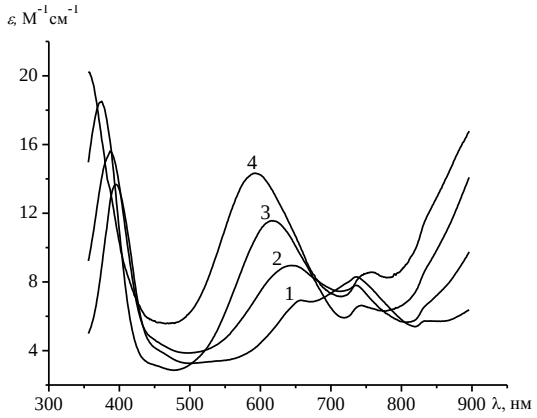


Рис. 12. Реконструированные электронные спектры поглощения комплексов в системе никель(II) – гидразид бензойной кислоты (L) – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 9.8\cdot10^{-3}$ M, $c_L = 3.0\cdot10^{-2}$ M; 1 – Ni^{2+}, 2 – NiL^{2+}, 3 – NiL_2^{2+}, 4 – NiL_3^{2+}

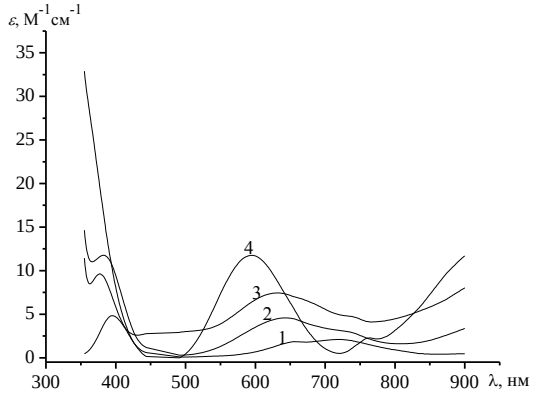


Рис. 13. Реконструированные электронные спектры поглощения комплексов в системе никель(II) – гидразид *пара*-метоксибензойной кислоты (L') – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 9.7\cdot10^{-3}$ M, $c_{L'} = 3.0\cdot10^{-2}$ M; 1 – Ni^{2+}, 2 – $Ni(L')^{2+}$, 3 – $Ni(L')_2^{2+}$, 4 – $Ni(L')_3^{2+}$

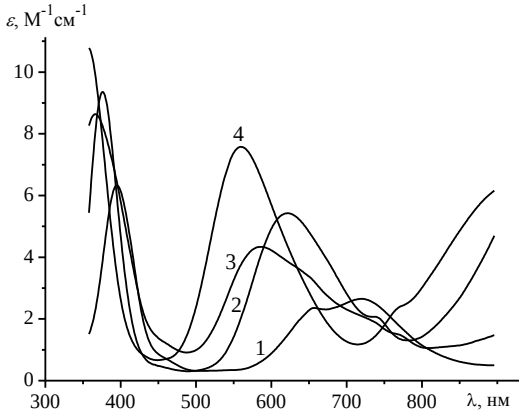


Рис. 14. Реконструированные электронные спектры поглощения комплексов в системе никель(II) – *L*-гистидин (HisH) – 0.1 М KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 3.0\cdot10^{-2}$ М, $c_{HisH} = 1.2\cdot10^{-1}$ М; 1 – Ni^{2+}, 2 – $Ni(His)^{+}$, 3 – $Ni(HisH)^{2+}$, 4 – $Ni(His)_2$

Разность между значениями ступенчатых констант присоединения HisH к Ni^{2+} и к $Ni(His)^{+}$ ($\Delta \lg K$) составляет –0.63 и близка к статистически ожидаемой величине (–0.60 [9]) для октаэдрических комплексов при тридентатной координации одного лиганда (His^{-}) и бидентатной другого (HisH). При этом в комплексе $Ni(His)(HisH)^{+}$ между координированной карбоксигруппой His^{-} и протонированной имидазольной группой HisH может образоваться водородная связь через молекулу воды, как это было установлено ранее для соответствующего комплекса меди(II), $Cu(His)(HisH)^{+}$ [10].

В случае *бис*-комплекса с депротонированной формой гистидина $Ni(His)_2$ разность значений ступенчатых констант устойчивости выше статистически ожидаемой величины для бидентатной координации и составляет 1.75 (табл. 2), что подтверждает тридентатную координацию лигандов.

Отношения ступенчатых констант $\lg(K_2/K_3)$ для комплексов никеля(II) ниже статистически ожидаемой величины ($\lg(K_2/K_3)_{стат} = 0.97$ [9]). Применительно к гидразидам это означает, что имеет место специфическое межлигандное взаимодействие, которое стабилизирует *трис*-комплекс. Особо высокое значение $\lg(K_2/K_3)$ в случае *L*-гистидина (6.55) явно указывает на тридентатную координацию обоих лигандов в комплексе $Ni(His)_2$, то есть на занятость всех шести координационных позиций, что препятствует связыванию третьего лиганда.

Полученные термодинамические данные составили основу для дальнейшего исследования тройных систем.

Комплексообразование в гетеролигандных системах никель(II) – гидразид бензойной (*пара*-метоксибензойной) кислоты – *L*-гистидин исследовано двумя методами при соотношении компонентов 1:1:1.

На рис. 15 представлены кривые титрования растворов в тройных системах при 298.15 К. В табл. 3 приведены рассчитанные из данных pH-метрии по программе STALABS константы образования гетеролигандных комплексов. На рис. 16 и 17 даны диаграммы долевого распределения комплексных форм.

Табл. 3

Константы устойчивости гетеролигандных комплексных соединений никеля(II) с гидразидами бензойной (L), *пара*-метоксибензойной (L') кислот и *L*-гистидином (HisH) на фоне 0.1 М KNO_3 при 298.15 К

Равновесие	lg β	Δ lg *K*	lg K_d
Ni^{2+} + HisH + L ⇄ $Ni(HisH)L^{2+}$	6.070 ± 0.004	0.16	
Ni^{2+} + His^- + L ⇄ $Ni(His)L^+$	11.508 ± 0.003	–0.22	1.12
Ni^{2+} + HisH + L' ⇄ $Ni(HisH)(L')^{2+}$	6.220 ± 0.003	0.12	
Ni^{2+} + His^- + L' ⇄ $Ni(His)(L')^+$	11.700 ± 0.003	–0.22	1.07

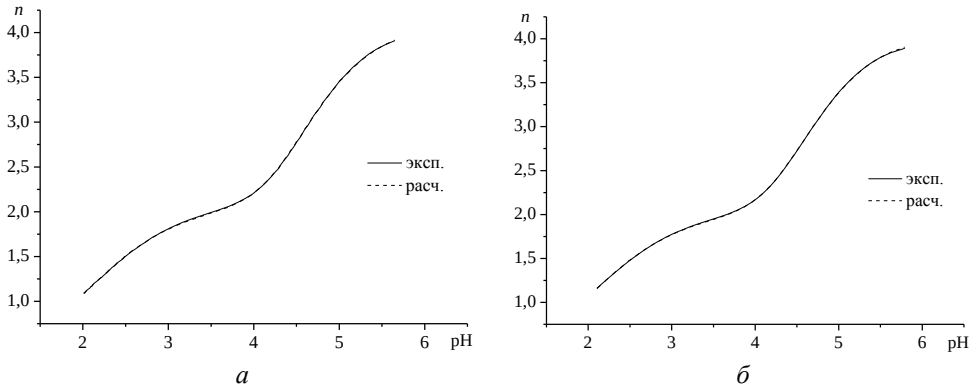


Рис. 15. Зависимости функции Бъеррума (*n*) от pH для систем: *а* – никель(II) – гидразид бензойной кислоты (L) – *L*-гистидин (HisH) – H_2O – 0.1 М KNO_3, $c_{Ni(II)} = 9.9\cdot10^{-3}$ М, $c_L = 1.1\cdot10^{-2}$ М, $c_{HisH} = 1.0\cdot10^{-2}$ М; *б* – никель(II) – гидразид *пара*-метоксибензойной кислоты (L') – *L*-гистидин (HisH) – H_2O – 0.1 М KNO_3, $c_{Ni(II)} = 9.9\cdot10^{-3}$ М, $c_{L'} = 1.0\cdot10^{-2}$ М, $c_{HisH} = 1.0\cdot10^{-2}$ М

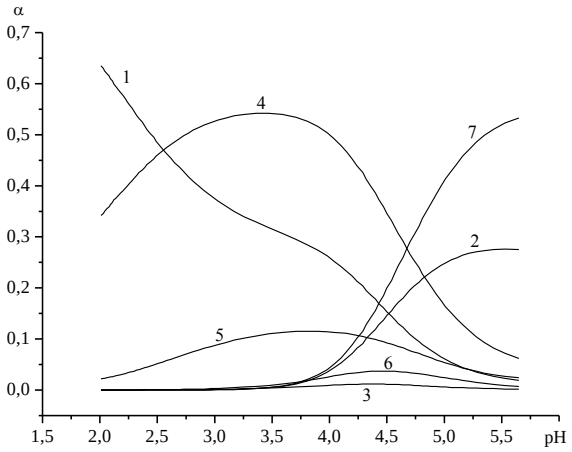


Рис. 16. Диаграмма долевого распределения комплексных форм в системе никель(II) – гидразид бензойной кислоты (L) – *L*-гистидин (HisH) – H_2O – 0.1 М KNO_3, $c_{Ni(II)} = 9.9\cdot10^{-3}$ М, $c_L = 1.1\cdot10^{-2}$ М, $c_{HisH} = 1.0\cdot10^{-2}$ М; 1 – Ni^{2+}, 2 – $Ni(His)^+$, 3 – $Ni(HisH)^{2+}$, 4 – NiL^{2+}, 5 – NiL_2^{2+}, 6 – $Ni(HisH)L^{2+}$, 7 – $Ni(His)L^+$

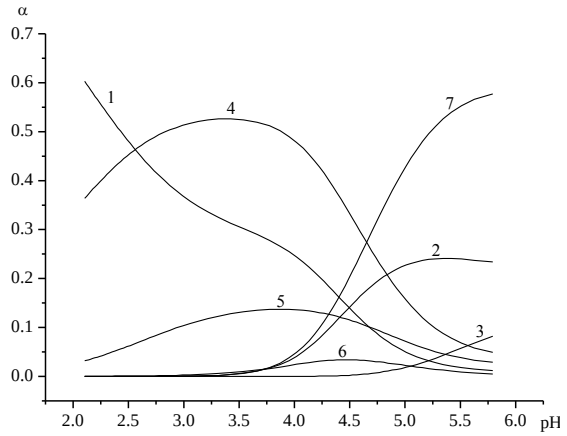


Рис. 17. Диаграмма долевого распределения комплексных форм в системе никель(II) – гидразид *пара*-метоксибензойной кислоты (L') – *L*-гистидин (HisH) – H_2O – 0.1 M KNO_3, $c_{Ni(II)} = 9.9\cdot10^{-3}$ M, $c_{L'} = 1.0\cdot10^{-2}$ M, $c_{HisH} = 1.0\cdot10^{-2}$ M; 1 – Ni^{2+}, 2 – $Ni(His)^{+}$, 3 – $Ni(His)_2$, 4 – $Ni(L')^{2+}$, 5 – $Ni(L')_2^{2+}$, 6 – $Ni(HisH)(L')^{2+}$, 7 – $Ni(His)(L')^{+}$

Максимальные доли накопления гетеролигандных комплексов составляют: $Ni(His)L^{+}$ и $Ni(His)(L')^{+}$ – 0.53 (pH 5.65) и 0.58 (pH 5.79), $Ni(HisH)L^{2+}$ и $Ni(HisH)(L')^{2+}$ – 0.04 (pH 4.36–4.57) и 0.03 (pH 4.39–4.56) соответственно.

Спектры поглощения растворов тройных систем никеля(II) с гидразидами кислот и *L*-гистидином при 298.0 К приведены на рис. 18 и 19. С увеличением pH оптические плотности растворов возрастают и наблюдается гипсохромный сдвиг полос поглощения, что свидетельствует об образовании гетеролигандных комплексов.

Реконструированные электронные спектры поглощения комплексов для двух систем представлены на рис. 20 и 21.

Как следует из табл. 3, гетеролигандные комплексы с гидразидом *пара*-метоксибензойной кислоты термодинамически устойчивее аналогичных комплексов с гидразидом бензойной кислоты, что согласуется с повышенными электронодонорными свойствами гидразида *пара*-метоксибензойной кислоты.

Образование гетеролигандных комплексов можно характеризовать с помощью константы равновесия реакции [11, 12]:

$$MA + MB \rightleftarrows MAB + M, \qquad (7)$$

обозначаемой $\Delta \lg K$. Численное значение $\Delta \lg K$ определяется уравнением:

$$\Delta \lg K = \lg \beta_{MAB} - \lg \beta_{MA} - \lg \beta_{MB}. \qquad (8)$$

По статистике для гетеролигандных комплексных соединений никеля(II) следует ожидать значения $\Delta \lg K_{стат} = -0.38$.

Разность значений ступенчатых констант устойчивости для гетеролигандных комплексных соединений с гидразидами бензойной, *пара*-метоксибензойной кислот и нейтральной формой *L*-гистидина ($\Delta \lg K$) составляет 0.16 и 0.12 соответственно, а с анионной формой аминокислоты –0.22. Эти величины заметно превосходят ожидаемое на основе статистических соображений значение –0.38, что свидетельствует об экстрастабилизации гетеролигандных соединений.

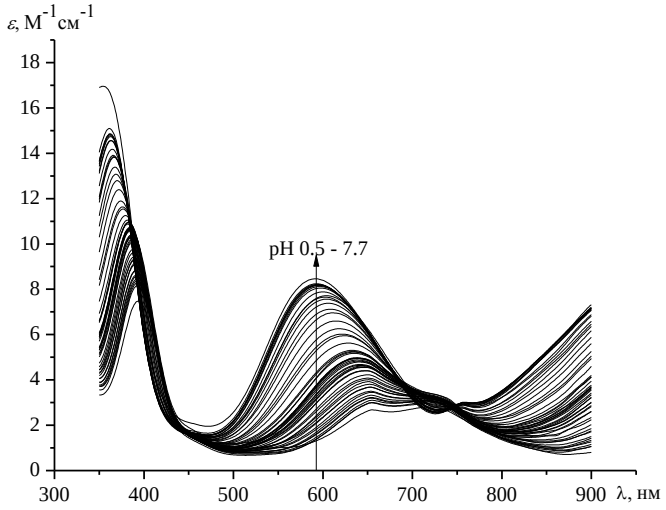


Рис. 18. Электронные спектры поглощения растворов при различных значениях pH в системе никель(II) – гидразид бензойной кислоты (L) – *L*-гистидин (HisH) – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 5.1\cdot10^{-2}$ M, $c_L = 5.5\cdot10^{-2}$ M, $c_{HisH} = 5.5\cdot10^{-2}$ M

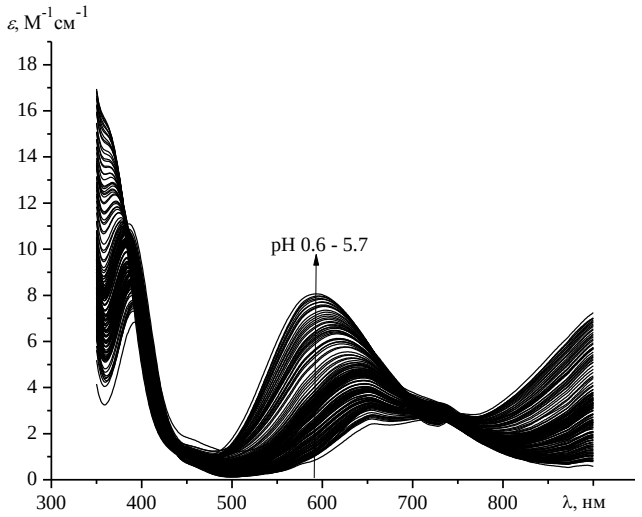


Рис. 19. Электронные спектры поглощения растворов при различных значениях pH в системе никель(II) – гидразид *пара*-метоксибензойной кислоты (L') – *L*-гистидин (HisH) – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 5.1\cdot10^{-2}$ M, $c_{L'} = 5.5\cdot10^{-2}$ M, $c_{HisH} = 5.5\cdot10^{-2}$ M

Рассматривая различные пути образования комплексных соединений, можно рассчитать статистические значения констант равновесия для образования гетеролигандных комплексов из простых (MA_m и MB_m) по реакции [13]:

$$ {}^{i}/_{m}\, MA_m + {}^{j}/_{m}\, MB_m \rightleftarrows MA_iB_j, \qquad (9)$$

где $i + j = m$. Константа равновесия, или константа сопропорционирования K_d, этой реакции может быть выражена [13] через константы устойчивости гомолигандных ($\beta_{m,0}$ и $\beta_{0,m}$) и гетеролигандного ($\beta_{i,j}$) комплексов:

$$K_d = \beta_{i,j}\cdot\beta_{m,0}^{-i/m}\cdot\beta_{0,m}^{-j/m}. \qquad (10)$$

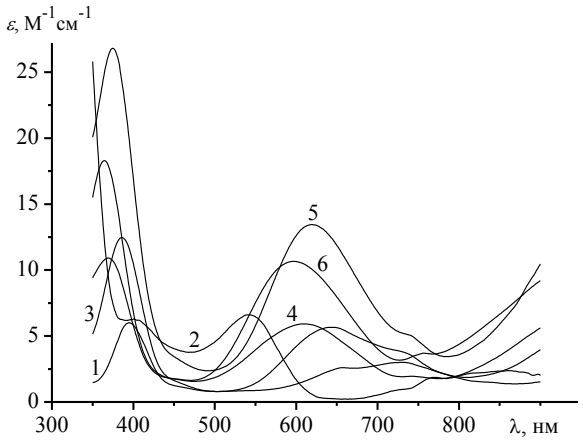


Рис. 20. Реконструированные электронные спектры поглощения комплексов в системе никель(II) – гидразид бензойной кислоты (L) – *L*-гистидин (HisH) – 0.1 М KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 5.1\cdot10^{-2}$ М, $c_L = 5.5\cdot10^{-2}$ М, $c_{HisH} = 5.5\cdot10^{-2}$ М; 1 – Ni^{2+}, 2 – $Ni(His)_2$, 3 – NiL^{2+}, 4 – NiL_2^{2+}, 5 – $Ni(HisH)L^{2+}$, 6 – $Ni(His)L^{+}$

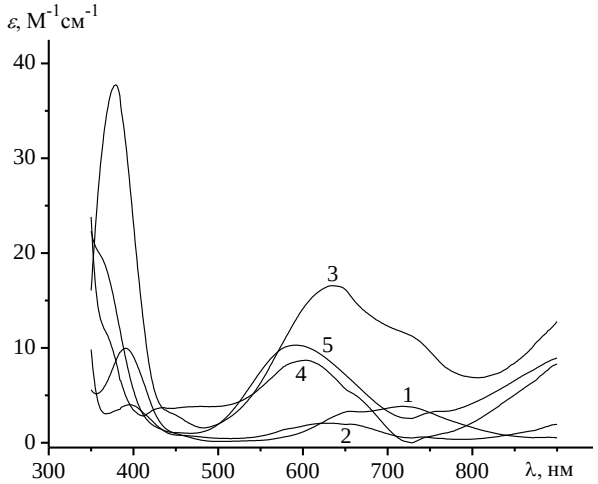


Рис. 21. Реконструированные электронные спектры поглощения комплексов в системе никель(II) – гидразид *пара*-метоксибензойной кислоты (L') – *L*-гистидин (HisH) – 0.1 М KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 5.1\cdot10^{-2}$ М, $c_{L'} = 5.5\cdot10^{-2}$ М, $c_{HisH} = 5.5\cdot10^{-2}$ М; 1 – Ni^{2+}, 2 – $Ni(L')^{2+}$, 3 – $Ni(L')_2^{2+}$, 4 – $Ni(HisH)(L')^{2+}$, 5 – $Ni(His)(L')^{+}$

Статистическая составляющая константы сопропорционирования рассчитывается по соотношению $K_{d(\text{стат.})} = m!/(i!j!)$ и для случая *бис*-комплексов равна 0.3 (см. также [11, 12]).

Повышенное значение рассчитанных констант $\lg K_d$ (табл. 3) в сравнении со статистической составляющей константы сопропорционирования (0.3) также свидетельствует об экстрастабилизации гетеролигандных комплексов.

Причиной экстрастабилизации, вероятнее всего, является эффект так называемого *d*-π-взаимодействия [11, 12] с переносом электронной плотности с *p*-орбитали атома кислорода карбонильной группы гидразида через *d*-орбиталь иона

металла на π-акцепторную систему имидазольного фрагмента гистидина. Не исключено, что гетеролигандный комплекс может стабилизироваться также и посредством межлигандного стэкинг-взаимодействия.

Таким образом, совместное применение методов pH-метрии и спектрофотометрии позволяет получать достоверные оценки констант устойчивости и спектральных параметров гетеролигандных комплексов, образующихся в системах никель(II) – гидразид ароматической кислоты – *L*-гистидин, и на этой основе сделать некоторые заключения о характере координации лигандов.

Литература

1. *Щукин В.А.* Исследование комплексов меди(II) и никеля(II) с гидразидами ряда ароматических кислот. Дис. … канд. хим. наук. – Казань, 1972. – 135 с.
2. *Смит П.А.С.* Органические реакции. Сб. 3. – М.: Иностр. лит., 1951. – С. 322–347
3. *Krutikov A.A., Shtyrlin V.G., Spiridonov A.O., Serov N.Yu., Il'yin A.N., Bukharov M.S., Gilyazetdinov E.M.* New program for computation of the thermodynamic, spectral, and NMR relaxation parameters of coordination compounds in complex systems // J. Phys.: Conf. Ser. – 2012. – V. 394. – Art. 012031, P. 1–6. – doi: 10.1088/1742-6596/394/1/012031.
4. *Попель А.А., Щукин В.А.* Исследование комплексообразования ионов Cu(II) и Ni(II) с гидразидами ряда ароматических кислот в водных растворах // Журн. неорган. химии. – 1975. – Т. 20, Вып. 7. – С. 1917–1924.
5. *Васильев В.П., Кочергина А.А., Гаравин В.Ю., Ибрагим Б.* Равновесия взаимодействия протона с гидразидами изоникотиновой и бензойной кислот в водном растворе // Журн. физ. химии. – 1990. – Т. 64, Вып. 4. – С. 929–934.
6. *Бычкова Т.И., Боос Г.А., Агеева Л.А.* Диссоциация сопряженных кислот гидразидов некоторых ароматических кислот в водно-этанольных средах. – Черкассы, 1988. – Деп. в ОНИИТЭХим, № 244-XII.88. РЖХ 15Б 3202.
7. *Зильберман Я.Е., Штырлин В.Г., Захаров А.В., Сапрыкова З.А.* Устойчивость и лабильность комплексов никеля(II) с аминокислотами // Журн. неорган. химии. – 1992. – Т. 37, Вып. 2. – С. 388–396.
8. *Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В.* Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 288 с.
9. *Бек М., Надьпал И.* Исследование комплексообразования новейшими методами. – М.: Мир, 1989. – 413 с.
10. *Shtyrlin V.G., Zyavkina Yu.I., Gilyazetdinov E.M., Bukharov M.S., Krutikov A.A., Garipov R.R., Mukhtarov A.S., Zakharov A.V.* Complex formation, chemical exchange, species structure, and stereoselective effects in the copper(II) – *L*/*DL*-histidine systems // Dalton Trans. – 2012. – V. 41, No 4. – P. 1216–1228. – doi: 10.1039/c1dt11309g.
11. *Sigel H.* Ternary Cu^{2+} complexes: stability, structure, and reactivity // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1975. – V. 14, No 6. – P. 394–402. – doi: 10.1002/anie.197503941.
12. *Sigel H.* Stability, structure, and reactivity of mixed ligand complexes in solution // IUPAC Coord. Chemistry – 20. Invit. Lect. 20th Int. Conf. Coord. Chem., Calcutta, 10–14 Dec. 1979 / Ed. by D. Banerjea. – Oxford, N. Y.: Pergamon Press 1980. – P. 27–45.
13. *Бъеррум Я.* Образование амминов металлов в водном растворе. – М.: Изд-во иностр. лит., 1961. – 308 с.

Поступила в редакцию
24.01.17

Трошанин Никита Владиславович, студент Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

Разрывина Анастасия Александровна, студент Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

Гилязетдинов Эдуард Махмутович, кандидат химических наук, главный инженер проекта кафедры неорганической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

Бычкова Тамара Ильинична, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия
E-mail: *Tamara.Bychkova@kpfu.ru*

Штырлин Валерий Григорьевич, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии

Казанский (Приволжский) федеральный университет
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

ISSN 2542-064X (Print)
ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI

(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2017, vol. 159, no. 1, pp. 40–57

Homo- and Heteroligand Nickel(II) Complexes with Benzoic and *para*-Methoxybenzoic Acid Hydrazides and *L*-Histidine

N.V. Troshanin, A.A. Razryvina,
E.M. Gilyazetdinov, T.I. Bychkova[*]*, V.G. Shtyrlin*

Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia
E-mail: [*]*Tamara.Bychkova@kpfu.ru*

Received January 24, 2017

Abstract

Complex formation of nickel(II) with benzoic, *para*-methoxybenzoic acid hydrazides, and *L*-histidine have been studied by the methods of pH-metric titrimetry, spectrophotometry, and mathematical modelling in aqueous solutions with 1.0 mol dm^{-3} KNO_3 as background at 298 K. Dissociation constants of ligands, as well as composition, formation constants, and spectral parameters of homo- and heteroligand complexes have been determined. It has been shown that stability of the complexes formed with *para*-methoxybenzoic acid hydrazide is higher than with benzoic acid hydrazide, which is consistent with the electron-donor properties of the methoxy group. Extra stabilization of the nickel(II) heteroligand complexes with benzoic (*para*-methoxybenzoic) acid hydrazide and *L*-histidine has been discovered and interpreted.

Keywords: pH-metry, spectrophotometry, mathematical modelling, complex formation, nickel(II), benzoic acid hydrazide, *para*-methoxybenzoic acid hydrazide, *L*-histidine

Figure Captions

Fig. 1. Dependences of Bjerrum function (n) on pH for the following systems: 1 – benzoic acid hydrazide (L) – H_2O – 0.1 M KNO_3, $c_L = 1.0\cdot10^{-2}$ M; 2 – *para*-methoxybenzoic acid hydrazide (L') – H_2O – 0.1 M KNO_3, $c_{L'} = 1.0\cdot10^{-2}$ M.

Fig. 2. Dependence of Bjerrum function (n) on pH for the system L-histidine (HisH) – H_2O – 0.1 M KNO_3, $c_{HisH} = 1.0\cdot10^{-2}$ M.

Fig. 3. Diagrams of sharing of the protonated and molecular forms of hydrazides in the systems: *a* – benzoic acid hydrazide (L) – H_2O – 0.1 M KNO_3, $c_L = 1.0\cdot10^{-2}$ M; *b* – *para*-methoxybenzoic acid hydrazide (L') – H_2O – 0.1 M KNO_3, $c_{L'} = 1.0\cdot10^{-2}$ M.

Fig. 4. Diagram of sharing of the forms in the system L-histidine (HisH) – H_2O – 0.1 M KNO_3, $c_{HisH} = 1.0\cdot10^{-2}$ M; 1 – $HisH_3^{2+}$, 2 – $HisH_2^{+}$, 3 – HisH, 4 – His^{-}.

Fig. 5. Dependences of Bjerrum function (n) on pH for the following systems: *a* – nickel(II) – benzoic acid hydrazide (L) – H_2O – 0.1 M KNO_3, $c_{Ni(II)} = 1.0\cdot10^{-2}$ M, $c_L = 3.0\cdot10^{-2}$ M; *b* – nickel(II) – *para*-methoxybenzoic acid hydrazide (L') – H_2O – 0.1 M KNO_3, $c_{Ni(II)} = 1.0\cdot10^{-2}$ M, $c_{L'} = 3.0\cdot10^{-2}$ M.

Fig. 6. Dependence of Bjerrum function (n) on pH for the system nickel(II) – L-histidine (HisH) – H_2O – 0.1 M KNO_3, $c_{Ni(II)} = 1.0\cdot10^{-2}$ M, $c_{HisH} = 3.1\cdot10^{-2}$ M.

Fig. 7. Diagrams of sharing of the complex forms in the systems: *a* – nickel(II) – benzoic acid hydrazide (L) – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 1.0\cdot10^{-2}$ M, $c_L = 3.0\cdot10^{-2}$ M, 1 – Ni^{2+}, 2 – NiL^{2+}, 3 – NiL_2^{2+}, 4 – NiL_3^{2+}; *b* – nickel(II) – *para*-methoxybenzoic acid hydrazide (L') – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 1.0\cdot10^{-2}$ M, $c_{L'} = 3.0\cdot10^{-2}$ M; 1 – Ni^{2+}, 2 – $Ni(L')^{2+}$, 3 – $Ni(L')_2^{2+}$, 4 – $Ni(L')_3^{2+}$.

Fig. 8. Diagram of sharing of the complex forms in the system nickel(II) – L-histidine (HisH) – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 1.0\cdot10^{-2}$ M, $c_{HisH} = 3.1\cdot10^{-2}$ M; 1 – Ni^{2+}, 2 – $Ni(HisH)^{2+}$, 3 – $Ni(His)^{+}$, 4 – $Ni(His)(HisH)^{+}$, 5 – $Ni(His)_2$, 6 – $Ni(His)_3^{-}$.

Fig. 9. Electron absorption spectra of the solutions at various pH values in the system nickel(II) – benzoic acid hydrazide (L) – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 9.8\cdot10^{-3}$ M, $c_L = 3.0\cdot10^{-2}$ M.

Fig. 10. Electron absorption spectra of the solutions at various pH values in the system nickel(II) – *para*-methoxybenzoic acid hydrazide (L') – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 9.7\cdot10^{-3}$ M, $c_{L'} = 3.0\cdot10^{-2}$ M.

Fig. 11 Electron absorption spectra of the solutions at various pH values in the system nickel(II) – L-histidine (HisH) – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 3.0\cdot10^{-2}$ M, $c_{HisH} = 1.2\cdot10^{-1}$ M.

Fig. 12. Reconstructed electron spectra of absorption of the complexes in the system nickel(II) – benzoic acid hydrazide (L) – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 9.8\cdot10^{-3}$ M, $c_L = 3.0\cdot10^{-2}$ M; 1 – Ni^{2+}, 2 – NiL^{2+}, 3 – NiL_2^{2+}, 4 – NiL_3^{2+}.

Fig. 13. Reconstructed electron spectra of absorption of the complexes in the system nickel(II) – *para*-methoxybenzoic acid hydrazide (L') – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 9.7\cdot10^{-3}$ M, $c_{L'} = 3.0\cdot10^{-2}$ M; 1 – Ni^{2+}, 2 – $Ni(L')^{2+}$, 3 – $Ni(L')_2^{2+}$, 4 – $Ni(L')_3^{2+}$.

Fig. 14. Reconstructed electron spectra of absorption of the complexes in the system nickel(II) – L-histidine (HisH) – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 3.0\cdot10^{-2}$ M, $c_{HisH} = 1.2\cdot10^{-1}$ M; 1 – Ni^{2+}, 2 – $Ni(His)^{+}$, 3 – $Ni(HisH)^{2+}$, 4 – $Ni(His)_2$.

Fig. 15. Dependences of Bjerrum function (n) on pH for the following systems: *a* – nickel(II) – benzoic acid hydrazide (L) – L-histidine (HisH) – H_2O – 0.1 M KNO_3, $c_{Ni(II)} = 9.9\cdot10^{-3}$ M, $c_L = 1.1\cdot10^{-2}$ M, $c_{HisH} = 1.0\cdot10^{-2}$ M; *b* – nickel(II) – *para*-methoxybenzoic acid hydrazide (L') – L-histidine (HisH) – H_2O – 0.1 M KNO_3, $c_{Ni(II)} = 9.9\cdot10^{-3}$ M, $c_{L'} = 1.0\cdot10^{-2}$ M, $c_{HisH} = 1.0\cdot10^{-2}$ M.

Fig. 16. Diagram of sharing of the complex forms in the system nickel(II) – benzoic acid hydrazide (L) – L-histidine (HisH) – H_2O – 0.1 M KNO_3, $c_{Ni(II)} = 9.9\cdot10^{-3}$ M, $c_L = 1.1\cdot10^{-2}$ M, $c_{HisH} = 1.0\cdot10^{-2}$ M; 1 – Ni^{2+}, 2 – $Ni(His)^{+}$, 3 – $Ni(HisH)^{2+}$, 4 – NiL^{2+}, 5 – NiL_2^{2+}, 6 – $Ni(HisH)L^{2+}$, 7 – $Ni(His)L^{+}$.

Fig. 17. Diagram of sharing of the complex forms in the system nickel(II) – *para*-methoxybenzoic acid hydrazide (L') – L-histidine (HisH) – H_2O – 0.1 M KNO_3, $c_{Ni(II)} = 9.9\cdot10^{-3}$ M, $c_{L'} = 1.0\cdot10^{-2}$ M, $c_{HisH} = 1.0\cdot10^{-2}$ M; 1 – Ni^{2+}, 2 – $Ni(His)^{+}$, 3 – $Ni(His)_2$, 4 – $Ni(L')^{2+}$, 5 – $Ni(L')_2^{2+}$, 6 – $Ni(HisH)(L')^{2+}$, 7 – $Ni(His)(L')^{+}$.

Fig. 18. Electron absorption spectra of the solutions at various pH values in the system nickel(II) – benzoic acid hydrazide (L) – L-histidine (HisH) – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 5.1\cdot10^{-2}$ M, $c_L = 5.5\cdot10^{-2}$ M, $c_{HisH} = 5.5\cdot10^{-2}$ M.

Fig. 19. Electron absorption spectra of the solutions at various pH values in the system nickel(II) – *para*-methoxybenzoic acid hydrazide (L') – L-histidine (HisH) – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 5.1\cdot10^{-2}$ M, $c_{L'} = 5.5\cdot10^{-2}$ M, $c_{HisH} = 5.5\cdot10^{-2}$ M.

Fig. 20. Reconstructed electron absorption spectra of the complexes at various pH values in the system nickel(II) – benzoic acid hydrazide (L) – L-histidine (HisH) – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 5.1\cdot10^{-2}$ M, $c_L = 5.5\cdot10^{-2}$ M, $c_{HisH} = 5.5\cdot10^{-2}$ M; 1 – Ni^{2+}, 2 – $Ni(His)_2$, 3 – NiL^{2+}, 4 – NiL_2^{2+}, 5 – $Ni(HisH)L^{2+}$, 6 – $Ni(His)L^{+}$.

Fig. 21. Reconstructed electron absorption spectra of the complexes in the system nickel(II) – *para*-methoxybenzoic acid hydrazide (L') – *L*-histidine (HisH) – 0.1 M KNO_3 – H_2O, $c_{Ni(II)} = 5.1\cdot10^{-2}$ M, $c_{L'} = 5.5\cdot10^{-2}$ M, $c_{HisH} = 5.5\cdot10^{-2}$ M; 1 – Ni^{2+}, 2 – $Ni(L')^{2+}$, 3 – $Ni(L')_2^{2+}$, 4 – $Ni(HisH)(L')^{2+}$, 5 – $Ni(His)(L')^{+}$.

References

1. Shchukin V.A. Investigation of copper(II) and nickel(II) complexes with some aromatic acids hydrazides. *Cand. Chem. Sci. Diss.* Kazan, 1972. 135 p. (In Russian)
2. Smith P.A.S. Organic Reactions. Adams R. (Ed.). New York, Wiley, 1946, 337 p.
3. Krutikov A.A., Shtyrlin V.G., Spiridonov A.O., Serov N.Yu., Il'yin A.N., Bukharov M.S., Gilyazetdinov E.M.. New program for computation of the thermodynamic, spectral, and NMR relaxation parameters of coordination compounds in complex systems. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2012, vol. 394, art. 012031, pp. 1–6, doi: 10.1088/1742-6596/394/1/012031.
4. Popel A.A., Shchukin V.A. Investigation of copper(II) and nickel(II) ions complexing with some aromatic acids hydrazides in aqueous solutions. *Neorg. Khim.*, 1975, vol. 20, no. 7, pp. 1917–1924. (In Russian)
5. Vasiliev V.P., Kochergina A.A., Garavin V.Yu., Ibragim B. The equilibriums of proton interaction with isonicotinic and benzoic acids hydrazides in aqueous solution. *Zh. Fiz. Khim.*, 1990, vol. 64, no. 4, pp. 929–934. (In Russian)
6. Bychkova T.I., Boos G.A., Ageeva L.A. The Dissociation of the Conjugate Acids of Some Aromatic Acids Hydrazides in Water-Ethanol Media. Cherkassy, 1988. Dep. to ONIITEKhim., no. 244-XII 88. RZhKh 15B 3202. (In Russian)
7. Zilderman Ya.E., Shtyrlin V.G., Zaharov A.V., Saprykova Z.A. Stability and lability of nickel(II) complexes with amino acids. *Zh. Neorg. Khim.*, 1992, vol. 37, no. 2, pp. 388–396. (In Russian)
8. Sal'nikov Yu.I., Glebov A.N., Devyatov F.V. Polynuclear Complexes in Solutions. Kazan, Izd. Kazan. Univ., 1989. 288 p. (In Russian)
9. Beck M., Nagypál I. Chemistry of Complex Equilibria. Budapest, Akad. Kiado, 1989. 402 p.
10. Shtyrlin V.G., Zyavkina Yu.I., Gilyazetdinov E.M., Bukharov M.S., Krutikov A.A., Garipov R.R., Mukhtarov A.S., Zakharov A.V. Complex formation, chemical exchange, species structure, and stereoselective effects in the copper(II) – *L*/*DL*-histidine systems. *Dalton Trans.*, 2012, vol. 41, no. 4, pp. 1216–1228. doi: 10.1039/c1dt11309g.
11. Sigel H. Ternary Cu^{2+} complexes: Stability, structure, and reactivity. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1975, vol. 14, no. 6, pp. 394–402. doi: 10.1002/anie.197503941.
12. Sigel H. Stability, structure, and reactivity of mixed ligand complexes in solution. *IUPAC Coord. Chem. – 20. Invitation Lect. 20th Int. Conf. Coord. Chem., Calcutta, Dec. 10–14, 1979*. Banerjea D. (Ed.). Oxford, New York, Pergamon Press, 1980, pp. 27–45.
13. Bjerrum J. Metal Ammine Formation in Aqueous Solution: Theory of the Reversible Step Reactions, Copenhagen, P. Haase and Son, 1941. 296 p.

***Для цитирования*:** *Трошанин Н.В., Разрывина А.А., Гилязетдинов Э.М., Бычкова Т.И., Штырлин В.Г.* Гомо- и гетеролигандные комплексные соединения никеля(II) с гидразидами бензойной, *пара*-метоксибензойной кислот и *L*-гистидином // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2017. – Т. 159, кн. 1. – С. 40–57.

***For citation*:** Troshanin N.V., Razryvina A.A., Gilyazetdinov E.M., Bychkova T.I., Shtyrlin V.G. Homo- and heteroligand nickel(II) complexes with benzoic and *para*-methoxybenzoic acid hydrazides and *L*-histidine. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2017, vol. 159, no. 1, pp. 40–57. (In Russian)