

УДК 541.49:546.732:543.422.3

doi: 10.26907/2542-064X.2019.1.31-41

## ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(II) С ГИДРАЗИДАМИ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ И *L*-ГИСТИДИНОМ

*Н.В. Трошанин, Т.И. Бычкова*

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

### Аннотация

Методом спектрофотометрии с привлечением математического моделирования изучено комплексообразование в тройных системах кобальт(II) – гидразид бензойной / *n*-метоксибензойной / *o*-оксибензойной кислоты – *L*-гистидин в водной среде на фоне 0.1 М нитрата калия при 25.0 °С. Определены составы, константы образования и спектральные параметры гомо- и гетеролигандных комплексных соединений. Показано, что устойчивость гетеролигандных комплексов с гидразидом *o*-оксибензойной кислоты выше, чем с гидразидами *n*-метоксибензойной и бензойной кислот, выявлена и интерпретирована экстрастабилизация гетеролигандных комплексов. Проведена квантово-химическая оптимизация структуры комплекса кобальта(II), содержащего гидразид *o*-оксибензойной кислоты в однозарядной анионной форме и цвиттерион гистидина.

**Ключевые слова:** спектрофотометрия, математическое моделирование, комплексообразование, кобальт(II), гидразид бензойной кислоты, гидразид *n*-метоксибензойной кислоты, гидразид *o*-оксибензойной кислоты, *L*-гистидин

### Введение

Одно из перспективных и интенсивно разрабатываемых в настоящее время направлений современной координационной химии посвящено исследованию гетеролигандных комплексов 3*d*-металлов с N,O-донорными органическими лигандами, в частности с гидразидами кислот и аминокислотами. В этой области, однако, ощущим ещё недостаток информации как о структуре комплексных соединений, так и о состоянии их в растворах. В практическом отношении такие гетеролигандные комплексы, как и простые (гомолигандные), рассматриваются в качестве агентов, потенциально обладающих биологической активностью, а также в роли моделей, помогающих раскрыть особенности процессов комплексообразования ионов металлов с биолигандами в живых организмах. В рамках фундаментальной науки важно определить состав комплексов, их устойчивость и диапазон рН существования в конкретной среде, установить тип координации лигандов, чтобы извлечь из всех этих данных некоторые общие закономерности, которые могли бы способствовать углублению понимания природы координационной связи и комплексных соединений вообще.

Цель настоящего исследования – определение состава и устойчивости гетеролигандных комплексов, образующихся в тройных системах кобальт(II) –

гидразид бензойной (L) / *n*-метоксибензойной (анисовой, L') / *o*-оксибензойной (салициловой, L''H<sub>2</sub>) кислоты – *L*-гистидин (HisH) в водном растворе на фоне 0.1 М KNO<sub>3</sub>.

### Экспериментальная часть

В работе использованы *L*-гистидин фирмы Reanal квалификации «хроматографически гомогенный», нитрат кобальта(II) марки «х.ч.», гидразид салициловой кислоты «х.ч.», гидроксид натрия «ч.д.а.», хлороводородная кислота «ч.д.а.», нитрат калия «ч.д.а.», дважды перекристаллизованный из водного раствора. Гидразиды бензойной и анисовой кислот синтезированы по реакции Курциуса [1], продукты синтеза очищены перекристаллизацией из водно-этанольного раствора и идентифицированы по температурам плавления и данным элементного анализа.

Системы кобальт(II) – гидразид бензойной кислоты – *L*-гистидин при соотношениях компонентов, равных 1 : 1 : 1 и 2 : 1 : 1, и кобальт(II) – гидразид *n*-метоксибензойной/*o*-оксибензойной кислоты – *L*-гистидин (серии 1 : 1 : 1) изучены методом спектрофотометрии. Спектры поглощения растворов были сняты на спектрофотометре PerkinElmer Lambda-35 в кварцевой кювете толщиной 1.0 см. Оптическую плотность растворов определяли с точностью 0.001 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 25.0 ± 0.1 °С (термостатирование).

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 в качестве примера приведён массив спектров поглощения растворов, содержащих кобальт(II), гидразид бензойной кислоты и *L*-гистидин (серия 1 : 1 : 1).

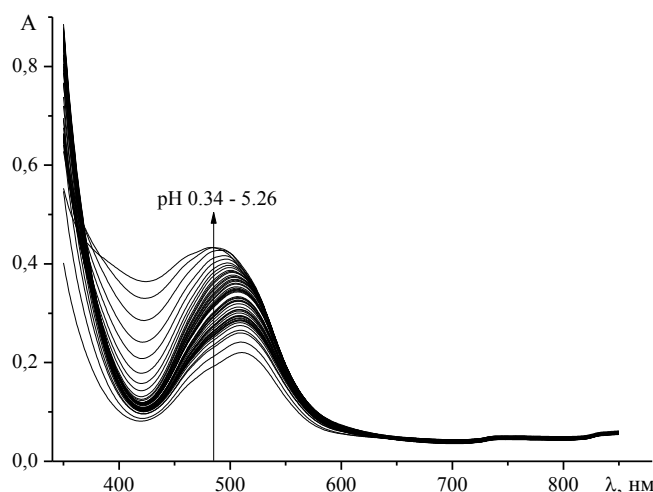


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов при различных значениях pH в системе кобальт(II) – гидразид бензойной кислоты (L) – *L*-гистидин (HisH) – H<sub>2</sub>O – 0.1 М KNO<sub>3</sub>;  $c_{\text{Co(II)}} = 2.18 \cdot 10^{-2}$  М,  $c_{\text{L}} = 2.40 \cdot 10^{-2}$  М,  $c_{\text{HisH}} = 2.40 \cdot 10^{-2}$  М;  $\lambda = 482$  нм,  $\ell = 1.0$  см,  $T = 25.0$  °С

В общем случае с увеличением рН наблюдается возрастание оптической плотности и гипсохромный сдвиг полос поглощения, что свидетельствует о комплексообразовании в системах. Вид спектров (полосы  ${}^4T_{1g},F \rightarrow {}^4T_{1g},P$ ,  ${}^4T_{1g},F \rightarrow {}^4A_{2g},F$ ) указывает на то, что в растворе комплексы Со(II) имеют октаэдрическую конфигурацию.

Оптические плотности растворов кобальта(II), содержащих гидразид бензойной/анисовой/салициловой кислоты и *L*-гистидин с рН  $\approx 5$  уменьшаются с течением времени. Например, раствор кобальта(II) с бензгидразидом и *L*-гистидином с рН 5.7 сразу после приготовления, будучи жёлто-оранжевым, имел  $A_{483} \approx 0.7$ , а через 10 мин –  $A_{483} \approx 0.5$ . Стремясь определить, влияет ли на изменение окраски растворов и их оптические плотности кислород, через раствор Со(II) – гидразид бензойной кислоты – *L*-гистидин с рН 5.7 продували воздух в течение 1 ч, после чего раствор помутнел, приобретя винно-красный цвет. Отфильтровав нерастворимые частицы, измерили оптическую плотность раствора, она оказалась высокой ( $A_{483} = 2.20$ ) и не изменилась ни через 15 мин, ни после 2 недель хранения раствора в герметично закрытом бюксе.

Необычно большими оказались оптические плотности растворов Со(II) – гидразид салициловой кислоты – *L*-гистидин, которые были подкислены HCl после помутнения, спровоцированного введением небольших количеств щёлочи (при рН 0.7  $A_{500} = 1.01$ ). Эти растворы окрашены в красный цвет, не характерный для свежеприготовленных растворов с соответствующими рН (растворы с рН  $\approx 5$ , созданном за счёт компонентов, имеют оранжевый цвет, более кислые растворы – розовые). Путём добавления к раствору с рН 0.7 по каплям 0.485 М раствора гидроксида натрия вплоть до рН 2.5 была выявлена тенденция к уменьшению светопоглощающей способности.

Из растворов при рН  $\approx 5.5$  после стояния на воздухе выпадают мелкозернистые осадки бурого цвета.

Из всего вышеизложенного следует, что комплексообразование в гетеролигандных системах кобальта(II) с гидразидом бензойной (*n*-метоксибензойной, *o*-оксибензойной) кислоты и *L*-гистидином при рН  $\geq 5.5$  осложнено целым рядом процессов: взаимодействием с кислородом, которое может привести к образованию оксигенированных комплексных форм, в том числе биядерных, или к необратимому окислению Со(II) до Со(III), а также образованием гидроксо-комплексов или труднорастворимых в воде соединений. В силу этих обстоятельств в настоящей работе интервал рН исследования (в нём оптические плотности не менялись во времени) ограничен собственной кислотностью свежеприготовленных растворов кобальта(II) с лигандами.

На рис. 2 представлены зависимости молярного коэффициента погашения от кислотности растворов изученных систем. Перегибы на кривых отражают сложность и взаимосвязанность равновесных процессов, происходящих в растворах.

Путём математической обработки этих кривых по программе CPESP [2] определены стехиометрия и термодинамические характеристики существующих в растворах комплексных соединений, которые сведены в табл. 1. Адекватность результатов расчёта оценивалась по величине двух критериев: Фишера (всегда был  $F \leq 1$ ) и Гамильтона ( $R \leq 3\%$ ). Необходимые для расчёта констант устойчивости гетеролигандных комплексов константы диссоциации лигандов были

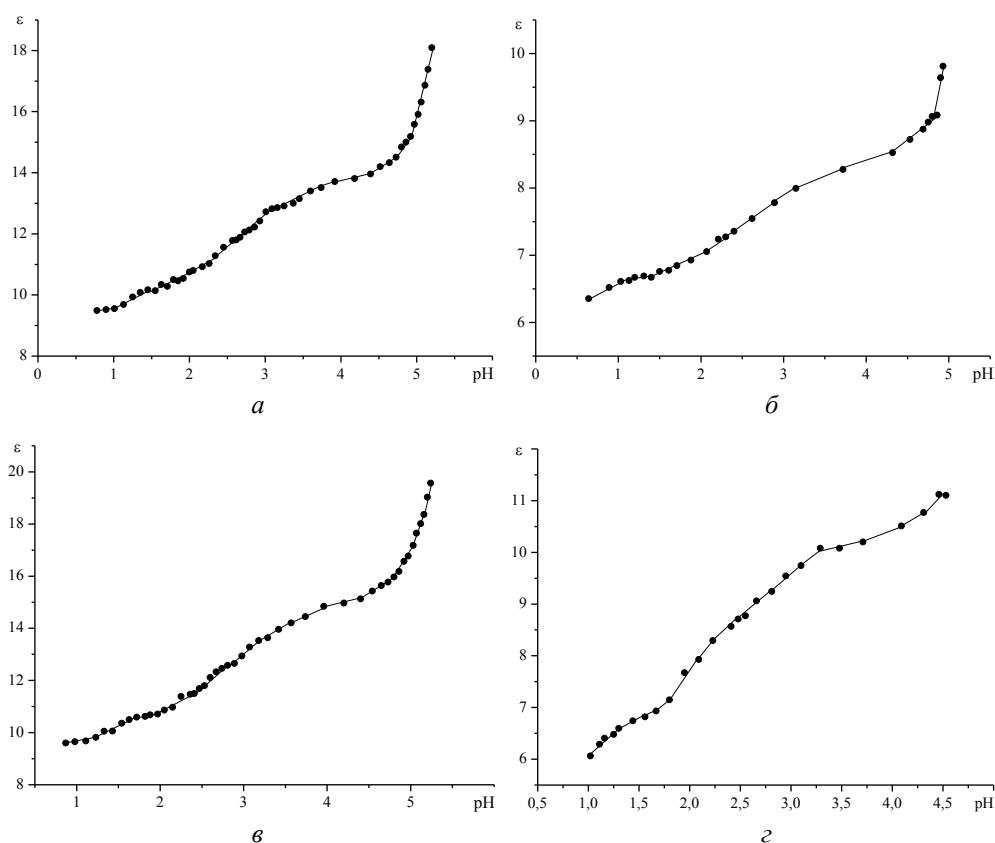


Рис. 2. Зависимости коэффициента экстинкции ( $\epsilon$ ) от pH для систем: *a* – кобальт(II) – гидразид бензойной кислоты (L) – *L*-гистидин (HisH) – 0.1 М  $\text{KNO}_3$ ,  $c_{\text{Co(II)}} = 2.18 \cdot 10^{-2}$  М,  $c_L = 2.40 \cdot 10^{-2}$  М,  $c_{\text{HisH}} = 2.40 \cdot 10^{-2}$  М,  $\lambda = 482$  нм; *б* – кобальт(II) – гидразид бензойной кислоты – *L*-гистидин – 0.1 М  $\text{KNO}_3$ ,  $c_{\text{Co(II)}} = 3.02 \cdot 10^{-2}$  М,  $c_L = 1.40 \cdot 10^{-2}$  М,  $c_{\text{HisH}} = 1.40 \cdot 10^{-2}$  М,  $\lambda = 504$  нм; *в* – кобальт(II) – гидразид *n*-метоксибензойной кислоты (L') – *L*-гистидин – 0.1 М  $\text{KNO}_3$ ,  $c_{\text{Co(II)}} = 2.18 \cdot 10^{-2}$  М,  $c_{L'} = 2.40 \cdot 10^{-2}$  М,  $c_{\text{HisH}} = 2.40 \cdot 10^{-2}$  М,  $\lambda = 482$  нм; *г* – кобальт(II) – гидразид *o*-оксибензойной кислоты (L''H<sub>2</sub>) – *L*-гистидин – 0.1 М  $\text{KNO}_3$ ,  $c_{\text{Co(II)}} = 2.19 \cdot 10^{-2}$  М,  $c_{L''\text{H}_2} = 2.40 \cdot 10^{-2}$  М,  $c_{\text{HisH}} = 2.40 \cdot 10^{-2}$  М,  $\lambda = 503$  нм,  $\ell = 1.0$  см,  $T = 25.0$  °С

установлены на фоне 0.1 М  $\text{KNO}_3$  в предыдущих исследованиях [3, 4], а константы устойчивости гомолигандных комплексных соединений кобальта(II) с гидразидами кислот и *L*-гистидином – в работах [5–7].

На рис. 3–5 показано долевое распределение обнаруженных комплексных частиц. Максимальные доли накопления гетеролигандных комплексов состава  $\text{CoL}(\text{HisH})^{2+}$ ,  $\text{CoL}'(\text{HisH})^{2+}$ ,  $\text{CoL}''\text{H}_2(\text{HisH})^{2+}$  соответственно равны 0.38 (pH 4.86), 0.35 (pH 4.92), 0.21 (pH 4.09), а комплексов  $\text{CoL}(\text{His})^+$ ,  $\text{CoL}'(\text{His})^+$ ,  $\text{CoHisH}(\text{L}''\text{H})^+$  – 0.29 (pH 5.20), 0.35 (pH 5.24), 0.17 (pH 4.53). В серии 2:1:1 с бензгидразидом биядерных комплексов не найдено.

Важно подчеркнуть, что при математическом моделировании параметров равновесий, реализующихся в системе кобальт(II) – гидразид салициловой кислоты – *L*-гистидин, не представляется возможным различить формы  $\text{CoHisH}(\text{L}''\text{H})^+$  и  $\text{CoL}''\text{H}_2(\text{His})^+$ , а значит, и определить доли накопления и константы устойчивости

Табл. 1

Константы устойчивости гомо- и гетеролигандных комплексов кобальта(II) с гидразидами бензойной (L), *n*-метоксибензойной (L'), *o*-оксибензойной (L''H<sub>2</sub>) кислот и *L*-гистидином (HisH) в водной среде на фоне 0.1 М KNO<sub>3</sub> при 25.0 °С

№	Равновесия	lg β	Δ lg K*
1	Co <sup>2+</sup> + L ⇌ CoL <sup>2+</sup>	2.18 ± 0.05	
2	Co <sup>2+</sup> + L' ⇌ CoL' <sup>2+</sup>	2.47 ± 0.05	
3	Co <sup>2+</sup> + L''H <sub>2</sub> ⇌ CoL''H <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2.61 ± 0.03	
4	Co <sup>2+</sup> + L''H <sup>-</sup> ⇌ CoL''H <sup>+</sup>	7.55 ± 0.03	
5	Co <sup>2+</sup> + L''H <sub>2</sub> + L''H <sup>-</sup> ⇌ CoL''H <sub>2</sub> (L''H) <sup>+</sup>	9.41 ± 0.06	
6	Co <sup>2+</sup> + HisH ⇌ CoHisH <sup>2+</sup>	2.65 ± 0.27	
7	Co <sup>2+</sup> + His <sup>-</sup> ⇌ CoHis <sup>+</sup>	6.86 ± 0.20	
8	Co <sup>2+</sup> + L + HisH ⇌ CoL(HisH) <sup>2+</sup>	5.67 ± 0.17	0.84
9	Co <sup>2+</sup> + L + His <sup>-</sup> ⇌ CoL(His) <sup>+</sup>	9.60 ± 0.10	0.56
10	Co <sup>2+</sup> + L' + HisH ⇌ CoL'(HisH) <sup>2+</sup>	6.07 ± 0.27	0.95
11	Co <sup>2+</sup> + L' + His <sup>-</sup> ⇌ CoL'(His) <sup>+</sup>	9.84 ± 0.11	0.51
12	Co <sup>2+</sup> + L''H <sub>2</sub> + HisH ⇌ CoL''H <sub>2</sub> (HisH) <sup>2+</sup>	7.20 ± 0.04	1.94
13	Co <sup>2+</sup> + L''H <sup>-</sup> + HisH ⇌ CoHisH(L''H) <sup>+</sup>	10.51 ± 0.09	0.31

\* Δ lg K = lg β<sub>МАВ</sub> - lg β<sub>МВ</sub> - lg β<sub>МА</sub>.

каждой из этих форм в отдельности. Тем не менее, опираясь на тот факт, что в указанной системе практически не образуется простого гистидинатного комплекса CoHis<sup>+</sup> (видимо, из-за конкуренции с CoL''H<sup>+</sup>, lg β<sub>CoL''H</sub> > lg β<sub>CoHis</sub>), можно отдать предпочтение форме CoHisH(L''H)<sup>+</sup> и предположить при этом, что в случае если некоторое количество комплекса CoL''H<sub>2</sub>(His)<sup>+</sup> всё-таки присутствует в растворе, то от этого вклад в ошибку найденной константы образования CoHisH(L''H)<sup>+</sup> незначителен по сравнению с общей погрешностью расчёта.

В подтверждение этого предположения заметим, что в бинарной системе Co(II) – *L*-гистидин комплексообразование в области pH 0.5–4.5 практически отсутствует (коэффициент экстинкции меняется меньше, чем на единицу). По достижении более высоких значений pH первой ожидаемо начинает накапливаться форма CoHisH<sup>2+</sup>, а затем CoHis<sup>+</sup>; при pH 5.0 доли обеих форм доходят до 0.05.

Как следует из табл. 1, устойчивость гетеролигандных комплексов с гидразидом *o*-оксибензойной кислоты выше, чем с гидразидами *n*-метоксибензойной и бензойной кислот, что связано с уменьшением электронодонорных свойств гидразидов в этой последовательности.

Стоит отметить высокую стабильность гетеролигандных комплексов. Сопоставление величин Δ lg K, рассчитываемых как разность между константами устойчивости гетеролигандного и двух соответствующих ему простых комплексов, со статистическим значением (Δ lg K<sub>стат</sub> = -0.38 [8]) выявляет экстрастабилизацию гетеролигандных комплексов. Сильнее всего это заметно для формы CoL''H<sub>2</sub>(HisH)<sup>2+</sup> (Δ lg K = 1.94). Причиной экстрастабилизации, вероятнее всего,

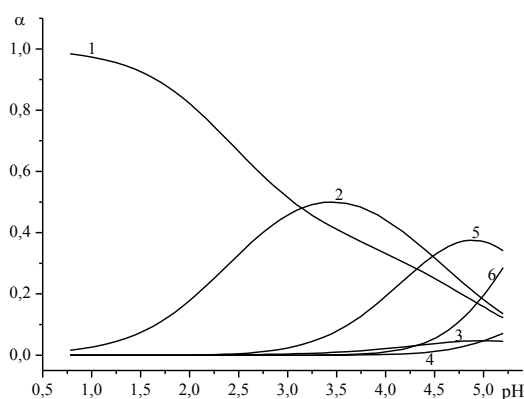


Рис. 3. Диаграмма долевого распределения комплексных форм в системе кобальт(II) – гидразид бензойной кислоты (L) – L-гистидин (HisH) – 0.1 М KNO<sub>3</sub>;  $c_{\text{Co(II)}} = 2.18 \cdot 10^{-2}$  М,  $c_{\text{L}} = 2.40 \cdot 10^{-2}$  М,  $c_{\text{HisH}} = 2.40 \cdot 10^{-2}$  М: 1 – Co<sup>2+</sup>, 2 – CoL<sup>2+</sup>, 3 – CoHisH<sup>2+</sup>, 4 – CoHis<sup>+</sup>, 5 – CoL(HisH)<sup>2+</sup>, 6 – CoL(His)<sup>+</sup>

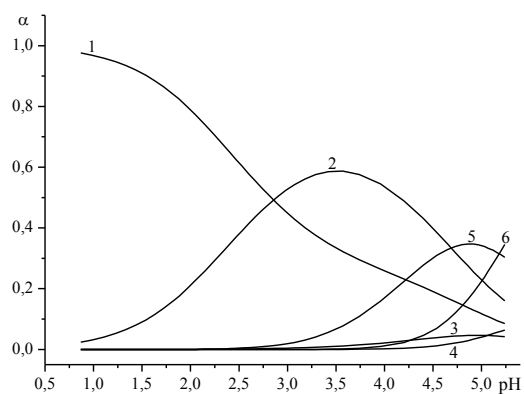


Рис. 4. Диаграмма долевого распределения комплексных форм в системе кобальт(II) – гидразид *n*-метоксибензойной кислоты (L') – L-гистидин (HisH) – 0.1 М KNO<sub>3</sub>;  $c_{\text{Co(II)}} = 2.18 \cdot 10^{-2}$  М,  $c_{\text{L}'} = 2.40 \cdot 10^{-2}$  М,  $c_{\text{HisH}} = 2.40 \cdot 10^{-2}$  М: 1 – Co<sup>2+</sup>, 2 – CoL'<sup>2+</sup>, 3 – CoHisH<sup>2+</sup>, 4 – CoHis<sup>+</sup>, 5 – CoL'(HisH)<sup>2+</sup>, 6 – CoL'(His)<sup>+</sup>

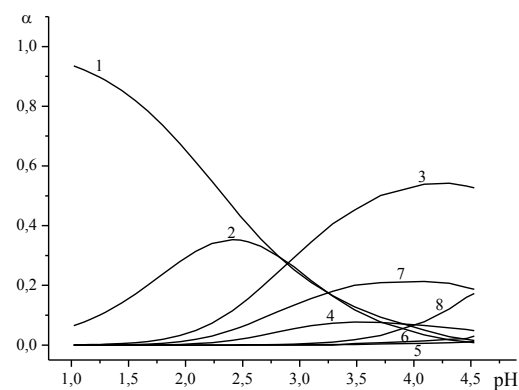


Рис. 5. Диаграмма долевого распределения комплексных форм в системе кобальт(II) – гидразид *o*-оксибензойной кислоты (L''H<sub>2</sub>) – L-гистидин (HisH) – 0.1 М KNO<sub>3</sub>;  $c_{\text{Co(II)}} = 2.19 \cdot 10^{-2}$  М,  $c_{\text{L}''\text{H}_2} = 2.40 \cdot 10^{-2}$  М,  $c_{\text{HisH}} = 2.40 \cdot 10^{-2}$  М: 1 – Co<sup>2+</sup>, 2 – CoL''H<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 3 – CoL''H<sup>+</sup>, 4 – CoL''H<sub>2</sub>(L''H)<sup>+</sup>, 5 – CoHisH<sup>2+</sup>, 6 – CoHis<sup>+</sup>, 7 – CoL''H<sub>2</sub>(HisH)<sup>2+</sup>, 8 – CoHisH(L''H)<sup>+</sup>

является специфическое межлигандное взаимодействие во внутренней координационной сфере комплексов. Таким взаимодействием может быть  $\pi$ -стэкинг ароматических колец лигандов, водородная связь, участие (посредством иона металла) несвязывающих электронных пар донорных атомов кислорода и азота в системе  $\pi$ -электронов, распространённых на молекулу целиком.

Вопрос о типе координации разнородных лигандов в комплексах непременно вызывает особый интерес. Но ответить на него крайне трудно, когда комплексные соединения не могут без изменения быть выделены из раствора и проанализированы в твёрдой фазе. Первый шаг к определению структуры комплексов в растворе обычно заключается в компьютерной оптимизации геометрии молекул с точки зрения механистической модели без учёта среды. Такая оптимизация была проделана для изомерных форм  $\text{CoL}^{\text{H}}\text{H}_2(\text{HisH})(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$  и  $\text{CoHisH}(\text{L}^{\text{H}}\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2^+$  с координационным числом иона кобальта(II), равным шести, в программе ChemBio3D Ultra 12.0, в которой используется модифицированная версия силового поля MM2; модификация потенциальных функций силового поля основана главным образом на работах Пондера [9].

В комплексе  $\text{CoL}^{\text{H}}\text{H}_2(\text{HisH})(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ , по всей видимости, нет серьёзных препятствий для бидентатной координации молекулы гидразида салициловой кислоты. Единственный способ бидентатной координации гидразида в нейтральной форме к центральному иону – через гидразидный фрагмент. Молекула *L*-гистидина гипотетически может быть связана с ионом кобальта(II) одновременно через 1) карбоксильную группу и пиридиновый атом азота имидазольного кольца, 2) amino- и карбоксигруппы или 3) аминогруппу и пиридиновый атом азота. По результатам оптимизации в такой последовательности вероятность реализации перечисленных типов связывания уменьшается, что согласуется с величинами констант диссоциации отдельных донорных групп *L*-гистидина. В комплексе  $\text{CoHisH}(\text{L}^{\text{H}}\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2^+$  молекула *L*-гистидина аналогичным образом может быть связана с ионом кобальта(II) тремя способами, а молекула гидразида после отщепления от неё одного протона (имеется в виду диссоциация фенольного гидроксила) приобретает дополнительный донорный центр – фенолятный кислород, тогда бидентатно она способна связываться с комплексообразователем уже тремя различными способами. Все допустимые с учётом перечисленных условий варианты строения комплекса  $\text{CoHisH}(\text{L}^{\text{H}}\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2^+$  были оценены, и оказалось, что наименьшим значением энергии обладает структура, в которой гидразид салициловой кислоты связан с кобальтом(II) через кислород карбонильной группы и фенолятный кислород, а *L*-гистидин – посредством группы  $\text{COO}^-$  и пиридинового атома азота. Именно эта структура (рис. 6) была оптимизирована в программе Gaussian 09 [10] методом теории функционала плотности (DFT) [11] с помощью трёхпараметрического обменного функционала Беке [12] и корреляционного функционала Ли – Янга – Парра [13] (B3LYP), а также базисного набора 6-31G(d). Для учёта эффектов растворителя (воды) использована модель поляризуемого континуума Томаси в интегральной форме (IEF-PCM) [14].

Из рис. 6 видно, что в комплексе  $\text{CoHisH}(\text{L}^{\text{H}}\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2^+$  лиганды вряд ли способны к непосредственному контакту, поэтому стабилизирующее межлигандное взаимодействие, о котором говорилось выше, сводится в этом октаэдрическом комплексе, по-видимому, к так называемому *d*- $\pi$ -взаимодействию с переносом

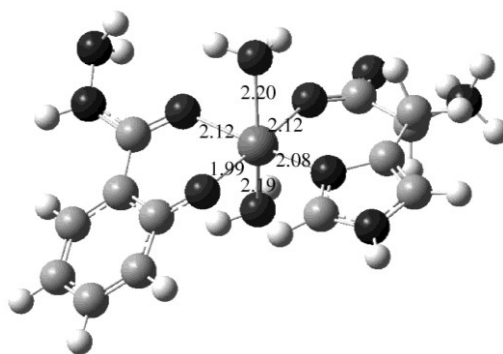


Рис. 6. Структура гетеролигандного комплекса кобальта(II) с гидразидом салициловой кислоты и *L*-гистидином состава  $\text{CoHisH(L}^{\text{H}}\text{)(H}_2\text{O)}_2^+$ , оптимизированная в расчётах методом DFT по программе Gaussian 09 на уровне B3LYP/6-31G(d) с учётом эффекта растворителя в модели IEF-PCM (длины связей указаны в ангстремах)

электронной плотности с *p*-орбитали атома кислорода карбонильной группы гидразида через *d*-орбиталь иона металла на  $\pi$ -акцепторную систему имидазольного фрагмента гистидина. Определённый вклад в стабилизацию может вносить также наличие ионной связи между кобальтом(II) и анионом гидразида салициловой кислоты.

#### Литература

1. Смит П.А.С. Органические реакции. Сб. 3. – М.: Иностр. лит., 1951. – С. 322–347.
2. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 288 с.
3. 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, *para*-метоксибензойной кислот и *L*-гистидином // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2017. – Т. 159, кн. 1. – С. 40–57.
4. Трошанин Н.В., Бычкова Т.И. Салицилгидразидные комплексы никеля(II) // Сб. науч. статей КФУ 2017 года: по результатам Конкурса на лучшую научную работу студентов КФУ 2017 г. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2017. – С. 7–10.
5. Афанасьева Г.В. Комплексообразование и химический обмен в водных и водно-органических растворах меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с гидразидами некоторых кислот. Дис. ... канд. хим. наук. – Казань, 2008. – 240 с.
6. Трошанин Н.В., Бычкова Т.И., Штырлин В.Г. Устойчивость и структура комплексных соединений кобальта(II) и никеля(II) с гидразидом салициловой кислоты // Тез. Итоговой науч.-об. конф. студентов КФУ 2017 г.: Сб. тез.: в 4 т. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2017. – Т. 3. – С. 132–133.
7. Паладе Д.М., Ожерельев И.Д., Беляева И.В. Комплексообразование кобальта(II) с гистидином в инертной атмосфере // Координац. химия. – 1994. – Т. 20. – № 6. – С. 462–465.
8. Бек М., Надьял И. Исследование комплексообразования новейшими методами. – М.: Мир, 1989. – 413 с.
9. Dudek M.J., Ponder J.W. Accurate modeling of the intramolecular electrostatic energy of proteins // J. Comput. Chem. – 1995. – V. 16. – P. 791–816.
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M.,



- Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E. Jr., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian 09, Revision B.01. – Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2010.
11. *Kohn W., Becke A.D., Parr R.G.* Density functional theory of electronic structure // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100, No 31. – P. 12974–12980. – doi: 10.1021/jp960669l.
  12. *Becke A.D.* Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98, No 7. – P. 5648–5652. – doi: 10.1063/1.464913.
  13. *Lee C.T., Yang W.T., Parr R.G.* Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37, No 2. – P. 785–789. – doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
  14. *Tomasi J., Menucci B., Cancés E.* The IEF version of the PCM solvation method: An overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level // *J. Mol. Struct. (Theochem).* – 1999. – V. 464, No 1–3. – P. 211–226. – doi: 10.1016/S0166-1280(98)00553-3.

Поступила в редакцию  
28.12.18

**Трошанин Никита Владиславович**, аспирант Химического института им. А.М. Бутлерова

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [nikita-vt@mail.ru](mailto:nikita-vt@mail.ru)

**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](mailto:Tamara.Bychkova@kpfu.ru)

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

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI  
(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2019, vol. 161, no. 1, pp. 31–41

doi: 10.26907/2542-064X.2019.1.31-41

**Heteroligand Cobalt(II) Complexes  
with Some Aromatic Acid Hydrazides and L-Histidine**

*N.V. Troshanin*\*, *T.I. Bychkova*\*\*

*Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*  
E-mail: \*[nikita-vt@mail.ru](mailto:nikita-vt@mail.ru), \*\*[Tamara.Bychkova@kpfu.ru](mailto:Tamara.Bychkova@kpfu.ru)

Received December 28, 2018

**Abstract**

Complex formation in the ternary systems cobalt(II) – benzoic / *p*-methoxybenzoic / *o*-hydroxybenzoic acid hydrazide – *L*-histidine has been studied by the methods of spectrophotometry and mathematical

modelling in the aqueous solutions with  $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$  as a background. The formation constants and spectral parameters of homo- and heteroligand complexes have been determined. It has been shown that the stability of the complexes formed with *o*-hydroxybenzoic acid hydrazide was higher than that with *p*-methoxybenzoic and benzoic acid hydrazides. Extra stabilization of the heteroligand complexes has been identified and interpreted. The quantum-chemical optimization of the cobalt(II) heteroligand complex structure containing the single-charged anionic form of *o*-hydroxybenzoic acid hydrazide and histidine zwitterion has been carried out.

**Keywords:** spectrophotometry, mathematical modelling, complex formation, cobalt(II), benzoic acid hydrazide, *p*-methoxybenzoic acid hydrazide, *o*-hydroxybenzoic acid hydrazide, *L*-histidine

### Figure Captions

- Fig. 1. Electron absorption spectra of the solutions at different pH values in the system cobalt(II) – benzoic acid hydrazide (L) – *L*-histidine (HisH) –  $\text{H}_2\text{O}$  –  $0.1 \text{ M KNO}_3$ ;  $c_{\text{Co(II)}} = 2.18 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $c_{\text{L}} = 2.40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $c_{\text{HisH}} = 2.40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  $\lambda = 482 \text{ nm}$ ,  $\ell = 1.0 \text{ cm}$ ,  $T = 25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Fig. 2. Dependencies of the extinction coefficient ( $\epsilon$ ) on the pH value for the following systems: *a* – cobalt(II) – benzoic acid hydrazide (L) – *L*-histidine (HisH) –  $0.1 \text{ M KNO}_3$ ,  $c_{\text{Co(II)}} = 2.18 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $c_{\text{L}} = 2.40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $c_{\text{HisH}} = 2.40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $\lambda = 482 \text{ nm}$ ; *b* – cobalt(II) – benzoic acid hydrazide – *L*-histidine –  $0.1 \text{ M KNO}_3$ ,  $c_{\text{Co(II)}} = 3.02 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $c_{\text{L}} = 1.40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $c_{\text{HisH}} = 1.40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $\lambda = 504 \text{ nm}$ ; *c* – cobalt(II) – *p*-methoxybenzoic acid hydrazide (L') – *L*-histidine –  $0.1 \text{ M KNO}_3$ ,  $c_{\text{Co(II)}} = 2.18 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $c_{\text{L}'}$  =  $2.40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $c_{\text{HisH}} = 2.40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $\lambda = 482 \text{ nm}$ ; *d* – cobalt(II) – *o*-hydroxybenzoic acid hydrazide (L''H<sub>2</sub>) – *L*-histidine –  $0.1 \text{ M KNO}_3$ ,  $c_{\text{Co(II)}} = 2.19 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $c_{\text{L}''\text{H}_2}$  =  $2.40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $c_{\text{HisH}} = 2.40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $\lambda = 503 \text{ nm}$ ,  $\ell = 1.0 \text{ cm}$ ,  $T = 25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Fig. 3. Diagram of sharing of the complex forms in the system cobalt(II) – benzoic acid hydrazide (L) – *L*-histidine (HisH) –  $0.1 \text{ M KNO}_3$ ;  $c_{\text{Co(II)}} = 2.18 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $c_{\text{L}} = 2.40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $c_{\text{HisH}} = 2.40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ : 1 –  $\text{Co}^{2+}$ , 2 –  $\text{CoL}^{2+}$ , 3 –  $\text{CoHisH}^{2+}$ , 4 –  $\text{CoHis}^+$ , 5 –  $\text{CoL}(\text{HisH})^{2+}$ , 6 –  $\text{CoL}(\text{His})^+$ .
- Fig. 4. Diagram of sharing of the complex forms in the system cobalt(II) – *p*-methoxybenzoic acid hydrazide (L') – *L*-histidine –  $0.1 \text{ M KNO}_3$ ;  $c_{\text{Co(II)}} = 2.18 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $c_{\text{L}'}$  =  $2.40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $c_{\text{HisH}} = 2.40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ : 1 –  $\text{Co}^{2+}$ , 2 –  $\text{CoL}'^{2+}$ , 3 –  $\text{CoHisH}^{2+}$ , 4 –  $\text{CoHis}^+$ , 5 –  $\text{CoL}'(\text{HisH})^{2+}$ , 6 –  $\text{CoL}'(\text{His})^+$ .
- Fig. 5. Diagram of sharing of the complex forms in the system cobalt(II) – *o*-hydroxybenzoic acid hydrazide (L''H<sub>2</sub>) – *L*-histidine –  $0.1 \text{ M KNO}_3$ ;  $c_{\text{Co(II)}} = 2.19 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $c_{\text{L}''\text{H}_2}$  =  $2.40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $c_{\text{HisH}} = 2.40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ : 1 –  $\text{Co}^{2+}$ , 2 –  $\text{CoL}''\text{H}_2^{2+}$ , 3 –  $\text{CoL}''\text{H}^+$ , 4 –  $\text{CoL}''\text{H}_2(\text{L}''\text{H})^+$ , 5 –  $\text{CoHisH}^{2+}$ , 6 –  $\text{CoHis}^+$ , 7 –  $\text{CoL}''\text{H}_2(\text{HisH})^{2+}$ , 8 –  $\text{CoHisH}(\text{L}''\text{H})^+$ .
- Fig. 6. Structure of the cobalt(II) heteroligand complex with salicylic acid hydrazide and *L*-histidine having the composition of  $\text{CoHisH}(\text{L}''\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2^+$ , which is optimized in the calculation procedure by the DFT method using the Gaussian 09 program at the B3LYP/6-31G(d) level with account of the solvent effect in the IEF-PCM model (bond lengths given in Angstrom units).

### References

1. Smith P.A.S. *Organic Reactions*. Adams R. (Ed.). New York, Wiley, 1946. 337 p.
2. Sal'nikov Yu.I., Glebov A.N., Devyatov F.V. *Poliyadernye komplekсы v rastvorakh* [Polynuclear Complexes in Solutions]. Kazan, Izd. Kazan Univ., 1989. 288 p. (In Russian)
3. 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 Estestvennyye Nauki*, 2017, vol. 159, no. 1, pp. 40–57. (In Russian)
4. Troshanin N.V., Bychkova T.I. Salicyl hydrazide complexes of nickel(II). In: *Sb. nauch. statei KFU 2017 goda: po rezul'tatam Konkursa na luchshuyu nauchnuyu rabotu studentov KFU 2017 g.* [Collection of Scholarly Papers of Kazan Federal University in 2017: According to the Results of the Competition for the Best Scientific Work among KFU Students in 2017]. Kazan: Izd. Kazan Univ., 2017, pp. 7–10. (In Russian)
5. Afanas'eva G.V. Formation and chemical exchange of copper(II), nickel(II), and cobalt(II) complexes with hydrazides of certain acids in aqueous and aqueous-organic solutions. *Cand. Chem. Sci. Diss.* Kazan, 2008. 240 p. (In Russian)

6. Troshanin N.V., Bychkova T.I., Shtyrlin V.G. Stability and structure of cobalt(II) and nickel(II) complexes with salicylic acid hydrazide. *Tez. Itogovoi nauch.-ob. konf. studentov KFU 2017 g.* [Proc. of the Sci. and Educ. Rev. Conf. of KFU Students of 2017]. Vol. 3. Kazan, Izd. Kazan. Univ., 2017, pp. 132–133. (In Russian)
7. Palade D.M., Ozherel'ev I.D., Belyaeva I.V. Complexation of cobalt(II) with histidine in an inert atmosphere. *Koord. Khim.*, 1994, vol. 20, no. 6, pp. 462–465. (In Russian)
8. Beck M., Nagypál I. *Chemistry of Complex Equilibria*. Budapest, Akad. Kiado, 1989. 402 p.
9. Dudek M.J., Ponder J.W. Accurate modeling of the intramolecular electrostatic energy of proteins. *J. Comput. Chem.*, 1995, vol. 16, pp. 791–816.
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E. Jr., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian 09, Revision B.01*. Wallingford, Conn., Gaussian, Inc., 2010.
11. Kohn W., Becke A.D., Parr R.G. Density functional theory of electronic structure. *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, no. 31, pp. 12974–12980. doi: 10.1021/jp960669l.
12. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652. doi: 10.1063/1.464913.
13. Lee C.T., Yang W.T., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 1988, vol. 37, no. 2, pp. 785–789. doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
14. Tomasi J., Mennucci B., Cancés E. The IEF version of the PCM solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level // *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 1999, vol. 464, nos. 1–3, pp. 211–226. doi: 10.1016/S0166-1280(98)00553-3.

**Для цитирования:** Трошанин Н.В., Бычкова Т.И. Гетеролигандные комплексы кобальта(II) с гидразидами некоторых ароматических кислот и L-гистидином // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2019. – Т. 161, кн. 1. – С. 31–41. – doi: 10.26907/2542-064X.2019.1.31-41.

**For citation:** Troshanin N.V., Bychkova T.I. Heteroligand cobalt(II) complexes with some aromatic acid hydrazides and L-histidine. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2019, vol. 161, no. 1, pp. 31–41. doi: 10.26907/2542-064X.2019.1.31-41. (In Russian)