

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.49:546.732:543.422.3

doi: 10.26907/2542-064X.2021.1.45-60

ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II), НИКЕЛЯ(II), КОБАЛЬТА(II) С ГИДРАЗИДОМ ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ 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 медь(II)/никель(II)/кобальт(II) – гидразид изоникотиновой кислоты – L-гистидин в водной среде на фоне 0.1 М нитрата калия при 25.0 °С. Определены составы, константы образования и спектральные параметры гетеролигандных комплексных соединений с соотношением металл/гидразид/аминокислота, равным 1:1:1. Установлено, что устойчивость гетеролигандных комплексов с нейтральной формой гидразида изоникотиновой кислоты выше, чем с протонированной формой. Изменение устойчивости *бис*- и *трис*-комплексов одинакового состава в ряду медь(II) – никель(II) – кобальт(II) подчиняется закономерности Ирвинга – Уильямса. Методом молекулярной механики оптимизированы три изомера гетеролигандного комплекса никеля(II) с протонированной формой гидразида изоникотиновой кислоты и цвиттерионом гистидина. В системе с кобальтом(II) выявлено обратимое взаимодействие с кислородом воздуха.

Ключевые слова: спектрофотометрия, рН-метрия, математическое моделирование, комплексообразование, медь(II), никель(II), кобальт(II), гидразид изоникотиновой кислоты, L-гистидин

Введение

Исследование процессов образования гетеролигандных комплексов в равновесных системах – одна из главнейших проблем координационной химии. И особенно это важно, когда в координационной сфере металла находятся два полидентатных лиганда. В этом случае на первый план выходят вопросы взаимного влияния лигандов и их совместимости. Очень часто в процессе комплексообразования один лиганд повышает функциональную активность другого, что отражается на перераспределении электронной плотности, повышении реакционной способности, формировании новых структурных образований.

Предметом настоящего исследования служили гетеролигандные системы эссенциальных ионов металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) с органическими лигандами, которые также являются биологически активными агентами. Так, гидразид изоникотиновой кислоты (ГИНК) используется под фармацевтическим названием «тубазид» как противотуберкулезный препарат. Гистидин, а точнее его L-изомер, участвует в ряде метаболических реакций, способствует снабжению кислородом

органов и тканей, регуляции кислотности крови и, кроме того, помогает выводить из организма тяжелые металлы. Эти ценные свойства участников равновесий комплексообразования обеспечивают дополнительный интерес к указанным системам и создают предпосылки к всестороннему их изучению в химии и смежных областях.

Цель настоящего исследования – определение состава и устойчивости гетеролигандных комплексов меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с гидразидом изоникотиновой кислоты и *L*-гистидином в водном растворе на фоне 0.1 М нитрата калия.

Методика эксперимента

В работе использованы нитраты кобальта(II), никеля(II) и меди(II) квалификации х.ч., гидразид изоникотиновой кислоты квалификации х.ч., *L*-гистидин марки хроматографически чистый, гидроксид калия квалификации ч.д.а., хлороводородная кислота квалификации ч.д.а., нитрат калия квалификации ч.д.а., дважды перекристаллизованный из водного раствора. Все лиганды перед применением были очищены перекристаллизацией из водно-спиртового раствора.

Концентрации растворов кобальта(II) и никеля(II) определяли методом комплексонометрического титрования трилоном Б с мурексидом в качестве индикатора, а меди(II) – иодометрически. Концентрации лигандов и фоновой соли (нитрата калия) задавали по их точным навескам.

Константы диссоциации форм гидразида изоникотиновой кислоты на фоне 0.1 М KNO_3 определены методом рН-метрического титрования. Титрование выполняли на автоматическом титраторе Basic Titrino 794 фирмы Metrohm со стеклянным электродом Metrohm 6.0228.000 в условиях термостатирования (25.0 °С) с погрешностью ± 0.1 °С. Точность измерений рН 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 рН стандартных буферных растворов до и после титрования. Титровали раствором щелочи КОН с точной концентрацией ($c_{\text{КОН}} = 5.370 \cdot 10^{-2}$ М), предварительно очищенным от следов карбонатов. Солевой фон поддерживался как в титруемых, так и в титрующих растворах. Рабочие растворы продувались потоком аргона в течение всей процедуры титрования.

Исследование комплексообразования в системах проведено методом спектрофотометрии с привлечением математического моделирования.

Спектры поглощения растворов были сняты на спектрофотометре Perkin Elmer 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. Параллельно определяли значения рН среды с помощью рН-метра Unipractic. Точность измерений рН (в среднем ± 0.05 лог. ед.) проверяли каждый раз перед началом эксперимента и по его завершении по буферным растворам. Все измерения проводились при температуре 25.0 °С (термостатирование).

Моделирование параметров равновесий комплексообразования и расчет спектральных характеристик зафиксированных в растворах комплексов осуществлялись по программе CPRESSP (Complex Formation Parameters of Equilibrium in Solutions with Solid Phases) [1]. Адекватность результатов расчета оценивалась по величине двух критериев: Фишера (уравнение (1), всегда был $F \leq 1$) и Гамильтона (уравнение (2), $R \leq 3\%$):

$$F = \frac{\sum_i^N (X_{i, \text{эксп}} - X_{i, \text{расч}})^2 X_{i, \text{эксп}}^2}{\sigma^2}, \quad (1)$$

где $X_{i, \text{эксп}}$ и $X_{i, \text{расч}}$ – экспериментальные и расчетные величины, характеризующие свойство, i – номер эксперимента (всего N экспериментов) и σ – относительная ошибка измерения;

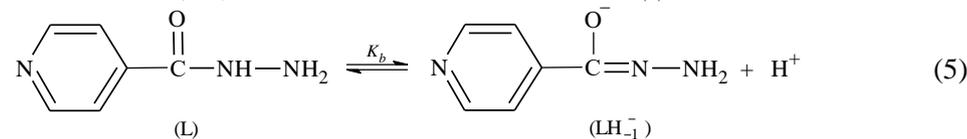
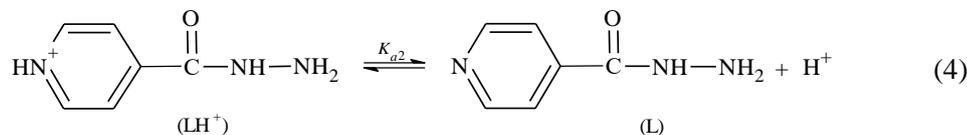
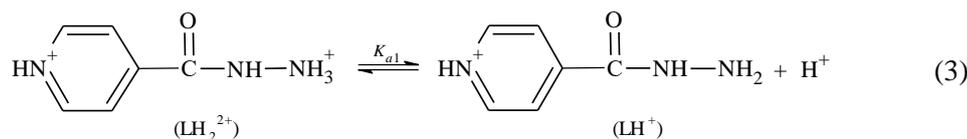
$$R = \sqrt{\frac{\sum_i^N \omega_{ii} (X_{i, \text{эксп}} - X_{i, \text{расч}})^2}{\sum_i^N \omega_{ii} (X_{i, \text{эксп}})^2}}, \quad (2)$$

где $\omega_{ii} = (X_{i, \text{эксп}} \cdot X_{i, \text{расч}})^{-1}$ – весовой коэффициент.

Оптимизация структур гетеролигандных комплексов никеля(II) выполнена в программе ChemBio3D Ultra 12.0, в которой используется расширенная и модифицированная версия силового поля ММ2; модификация потенциальных функций силового поля основана главным образом на работах Пондера [2].

Результаты и их обсуждение

В водных растворах при $\text{pH} < 7$ ГИНК находится в протонированных формах, в нейтральной среде существует в незаряженной молекулярной (кетонной, или амидной) форме, а в щелочной переходит с отщеплением протона в енольную (имидоалкогольную, или имидную) форму, процессы этих протолитических равновесий гидразида описаны уравнениями (3)–(5):



Значения констант (макроконстант) протолитического ГИНК в воде на фоне 0.1 М KNO_3 , установленные методом pH-метрического титрования (в диапазоне pH 2–11, $c_{\text{ГИНК}} = 1.003 \cdot 10^{-2}$ М), приведены в табл. 1.

Табл. 1

Константы диссоциации гидразида изоникотиновой кислоты в воде на фоне 0.1 М КNO₃ при 25.0 °С (погрешность ±0.002)

Равновесия	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_b
$LH_2^{2+} \rightleftharpoons LH^+ + H^+$	2.047 (1.91)		
$LH^+ \rightleftharpoons L + H^+$		3.671 (3.56)	
$L \rightleftharpoons LH_{-1}^- + H^+$			10.825

Найденные на солевом фоне константы диссоциации ГИНК мало отличаются от констант, полученных ранее в водной среде без поддержания постоянной ионной силы растворов (указаны в круглых скобках) [3].

В литературе имеется большое количество данных по ступенчатой диссоциации *L*-гистидина (рис. 1), определение констант выполнено при разных температурах и значениях ионной силы раствора [4–8].

Для расчета параметров равновесий комплексообразования в гетеролигандных системах были использованы константы, полученные в воде на фоне 0.1 М КNO₃ в одной из предыдущих работ (табл. 2) [8].

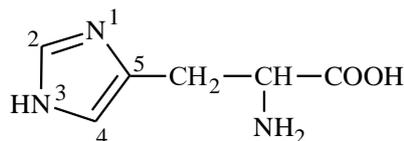


Рис. 1. Структура гистидина

Табл. 2

Константы диссоциации *L*-гистидина в воде на фоне 0.1 М КNO₃ при 25.0 °С

Равновесия	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
$HisH_3^{2+} \rightleftharpoons HisH_2^+ + H^+$	1.725		
$HisH_2^+ \rightleftharpoons HisH + H^+$		6.126	
$HisH \rightleftharpoons His^- + H^+$			9.207

Константа pK_{a1} отвечает диссоциации карбоксильной группы, pK_{a2} – депротонированию имидазольного атома азота N¹, pK_{a3} – азота аминогруппы. Традиционно считается, что этих трех констант «достаточно» для описания диссоциации гистидина в воде.

Константы устойчивости простых (гомолигандных) комплексов меди(II), никеля(II) и кобальта(II) с гидразидом изоникотиновой кислоты, а также с *L*-гистидином, необходимые для расчета констант устойчивости гетеролигандных комплексных соединений, были определены (или уточнены) нами с учетом работ других авторов ранее [3, 8, 10, 11], они представлены в табл. 3.

Табл. 3

Константы устойчивости гомолигандных комплексов меди(II), никеля(II), кобальта(II) с гидразидом изоникотиновой кислоты (L) и *L*-гистидином в водной среде при 25.0 °С на фоне 0.1 М KNO₃

№	Равновесия	lg β
1	$\text{Cu}^{2+} + \text{LH}^+ \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{LH})]^{3+}$	1.75
2	$\text{Cu}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons [\text{CuL}]^{2+}$	3.63
3	$\text{Cu}^{2+} + \text{LH}^+ + \text{L} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{LH})\text{L}]^{3+}$	4.27
4	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{L} \rightleftharpoons [\text{CuL}_2]^{2+}$	5.39
5	$\text{Ni}^{2+} + \text{LH}^+ \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{LH})]^{3+}$	1.54
6	$\text{Ni}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons [\text{NiL}]^{2+}$	3.02
7	$\text{Ni}^{2+} + \text{LH}^+ + \text{L} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{LH})\text{L}]^{3+}$	4.75
8	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{L} \rightleftharpoons [\text{NiL}_2]^{2+}$	5.40
9	$\text{Co}^{2+} + \text{LH}^+ \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{LH})]^{3+}$	1.47
10	$\text{Co}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons [\text{CoL}]^{2+}$	2.10
11	$\text{Co}^{2+} + \text{LH}^+ + \text{L} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{LH})\text{L}]^{3+}$	3.38
12	$\text{Co}^{2+} + 2\text{L} \rightleftharpoons [\text{CoL}_2]^{2+}$	3.27
13	$\text{Cu}^{2+} + \text{HisH} \rightleftharpoons [\text{CuHisH}]^{2+}$	5.13
14	$\text{Cu}^{2+} + \text{His}^- \rightleftharpoons [\text{CuHis}]^+$	10.12
15	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{HisH} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{HisH})_2]^{2+}$	9.02
16	$\text{Cu}^{2+} + \text{HisH} + \text{His}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{HisH})\text{His}]^+$	14.56
17	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{His}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{His})_2]$	18.11
18	$\text{Ni}^{2+} + \text{HisH} \rightleftharpoons [\text{NiHisH}]^{2+}$	2.85
19	$\text{Ni}^{2+} + \text{His}^- \rightleftharpoons [\text{NiHis}]^+$	8.66
20	$\text{Ni}^{2+} + \text{HisH} + \text{His}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{HisH})\text{His}]^+$	10.88
21	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{His}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{His})_2]$	15.58
22	$\text{Ni}^{2+} + 3\text{His}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{His})_3]^-$	15.94
23	$\text{Co}^{2+} + \text{HisH} \rightleftharpoons [\text{CoHisH}]^{2+}$	2.65
24	$\text{Co}^{2+} + \text{His}^- \rightleftharpoons [\text{CoHis}]^+$	6.86

Гетеролигандные комплексы меди(II) и никеля(II) с гидразидом изоникотиновой кислоты и *L*-гистидином

Процессы комплексообразования в гетеролигандных системах медь(II)/никель(II) – ГИНК – *L*-гистидин исследованы при соотношениях компонентов, равных 1:1:1, 1:2:2 и 2:1:1.

На рис. 2 в качестве примера приведены массивы электронных спектров поглощения растворов различной кислотности в этих системах. Максимумы в видимой части спектров медь(II)-содержащих растворов соответствуют электронному переходу (терму) ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$, а в спектрах растворов с никелем(II) наблюдаются три терма: ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$, *F* и ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$, *P*. Отслеживая смещение этих полос поглощения, а также по изменению оптической плотности растворов при длинах волн, соответствующих *d-d*-переходам ионов металлов, судили о наличии комплексообразования в системах. Интервал рН исследований (в среднем рН 0.5–5.0) ограничен растворимостью гидразида, которая уменьшается по мере повышения рН раствора, а в случае меди(II) еще и окислительно-восстановительным взаимодействием с лигандами, протекающим в заметной степени при рН ≥ 5.

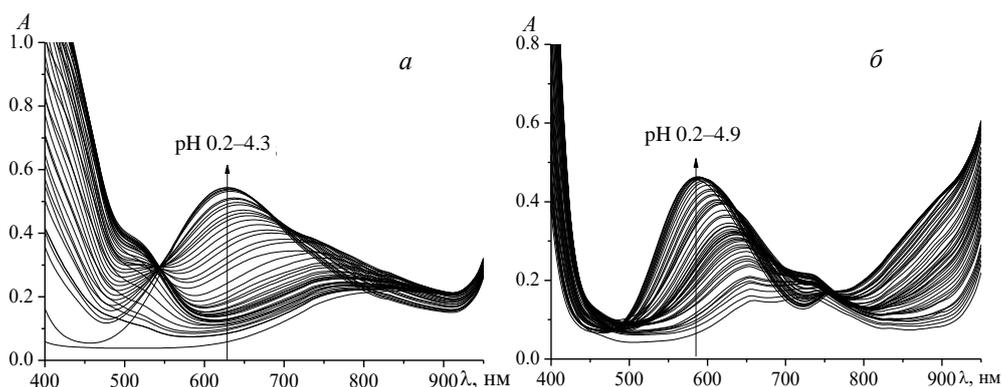


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов при различных значениях pH в системах: *a* – медь(II) – гидразид изоникотиновой кислоты (L) – *L*-гистидин (HisH) – H₂O, $c_{\text{Cu(II)}} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{L}} = 2.2 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{HisH}} = 2.2 \cdot 10^{-2}$ M; *б* – никель(II) – гидразид изоникотиновой кислоты (L) – *L*-гистидин (HisH) – H₂O, $c_{\text{Ni(II)}} = 5.0 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{L}} = 1.2 \cdot 10^{-1}$ M, $c_{\text{HisH}} = 1.2 \cdot 10^{-1}$ M; $T = 25.0$ °C

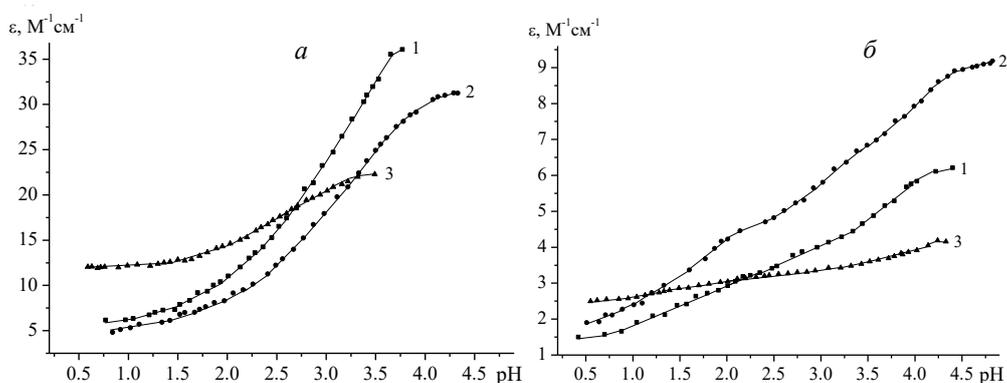


Рис. 3. Зависимость коэффициента экстинкции (ϵ) от pH для систем: *a* – медь(II) – гидразид изоникотиновой кислоты (L) – *L*-гистидин (HisH) – H₂O (1 – $c_{\text{Cu(II)}} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{L}} = 1.2 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{HisH}} = 1.2 \cdot 10^{-2}$ M, λ 659 нм; 2 – $c_{\text{Cu(II)}} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{L}} = 2.2 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{HisH}} = 2.2 \cdot 10^{-2}$ M, λ 628 нм; 3 – $c_{\text{Cu(II)}} = 1.6 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{L}} = 8.0 \cdot 10^{-3}$ M, $c_{\text{HisH}} = 8.0 \cdot 10^{-3}$ M, λ 736 нм), *б* – никель(II) – гидразид изоникотиновой кислоты (L) – *L*-гистидин (HisH) – H₂O (1 – $c_{\text{Ni(II)}} = 5.1 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{L}} = 6.0 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{HisH}} = 6.0 \cdot 10^{-2}$ M, λ 611 нм; 2 – $c_{\text{Ni(II)}} = 5.1 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{L}} = 1.2 \cdot 10^{-1}$ M, $c_{\text{HisH}} = 1.2 \cdot 10^{-1}$ M; λ 584 нм; 3 – $c_{\text{Ni(II)}} = 1.4 \cdot 10^{-1}$ M, $c_{\text{L}} = 6.0 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{HisH}} = 6.0 \cdot 10^{-2}$ M, λ 640 нм); $l = 1.0$ см, $T = 25.0$ °C

Комплексообразование меди(II) и никеля(II) в кислой среде гидролизом ионов металлов не осложнено.

Примечательной особенностью спектральных массивов является наличие изобестических точек, наиболее четко выраженных в системах с медью(II). В изобестической точке, как это принято считать, одна стабильная комплексная частица переходит в другую. Общеизвестно, однако, что изобестическая точка может иметься в спектрах любой многокомпонентной системы, если между концентрациями всех ее компонентов существует линейная зависимость.

На рис. 3 представлены зависимости молярного коэффициента погашения от кислотности растворов при различных соотношениях компонентов для обеих

Табл. 4

Константы устойчивости гетеролигандных комплексов, обнаруженных в системах медь(II)/никель(II)/кобальт(II) – гидразид изоникотиновой кислоты (L) – L-гистидин (HisH) в водной среде при 25.0 °С на фоне 0.1 М KNO₃

№	Равновесия	Интервал pH формирования комплексов	lg β	Δ lg K*
1	$\text{Cu}^{2+} + \text{LH}^+ + \text{HisH} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{LH})\text{HisH}]^{3+}$	1.8–3.8	7.63 ± 0.04	0.75
2	$\text{Cu}^{2+} + \text{L} + \text{HisH} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{L})\text{HisH}]^{2+}$	2.5–3.8	8.20 ± 0.02	–0.56
3	$\text{Ni}^{2+} + \text{LH}^+ + \text{HisH} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{LH})\text{HisH}]^{3+}$	1.6–4.4	6.30 ± 0.08	1.91
4	$\text{Ni}^{2+} + \text{L} + \text{HisH} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{L})\text{HisH}]^{2+}$	2.8–4.9	6.46 ± 0.04	0.59
5	$\text{Co}^{2+} + \text{LH}^+ + \text{HisH} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{LH})\text{HisH}]^{3+}$	2.2–4.2	6.06 ± 0.10	2.23
6	$\text{Co}^{2+} + \text{L} + \text{HisH} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{L})\text{HisH}]^{2+}$	2.9–4.2	6.22 ± 0.26	1.76

* $\Delta \lg K = \lg \beta_{\text{МАВ}} - \lg \beta_{\text{МВ}} - \lg \beta_{\text{МА}}$

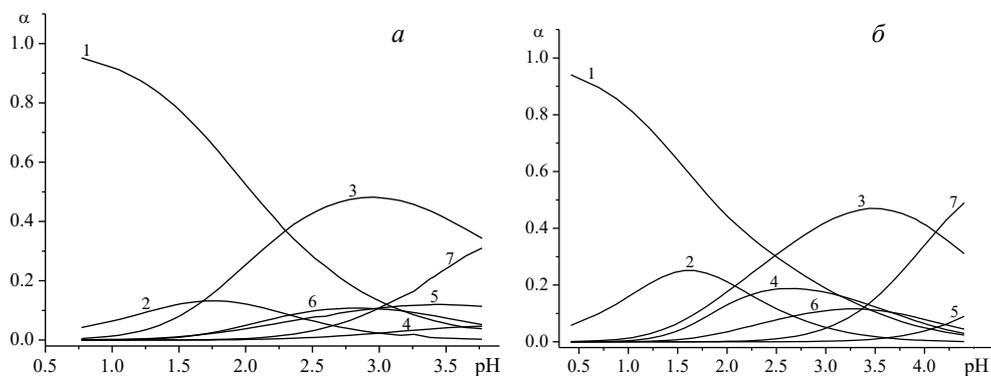


Рис. 4. Диаграммы долевого распределения комплексных форм в системах: *a* – медь(II) – гидразид изоникотиновой кислоты (L) – L-гистидин (HisH) – H₂O, $c_{\text{Cu(II)}} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ М, $c_{\text{L}} = 1.2 \cdot 10^{-2}$ М, $c_{\text{HisH}} = 1.2 \cdot 10^{-2}$ М (1 – Cu²⁺, 2 – [CuLH]³⁺, 3 – [CuL]²⁺, 4 – [CuL₂]²⁺, 5 – [CuHisH]²⁺, 6 – [Cu(LH)HisH]³⁺, 7 – [Cu(L)HisH]²⁺); *б* – никель(II) – гидразид изоникотиновой кислоты (L) – L-гистидин (HisH) – H₂O; $c_{\text{Ni(II)}} = 5.1 \cdot 10^{-2}$ М, $c_{\text{L}} = 6.0 \cdot 10^{-2}$ М, $c_{\text{HisH}} = 6.0 \cdot 10^{-2}$ М (1 – Ni²⁺, 2 – [NiLH]³⁺, 3 – [NiL]²⁺, 4 – [Ni(LH)L]³⁺, 5 – [NiHis]⁺, 6 – [Ni(LH)HisH]³⁺, 7 – [Ni(L)HisH]²⁺); $T = 25.0$ °С

систем. Вид кривых (их плавность и отсутствие явных перегибов), в свою очередь, тоже отражает сложность и взаимосвязанность равновесных процессов, происходящих в растворах. Путем математической обработки этих кривых по программе SPRESSP рассчитаны составы и константы образования гетеролигандных комплексных форм, указанные в табл. 4.

Перечисленные в табл. 4 комплексные формы с ионами меди(II) и никеля(II) зафиксированы во всех сериях, диаграммы долевого распределения этих и других комплексов в сериях с соотношением компонентов 1:1:1 представлены на рис. 4. При мольных отношениях металл/гидразид/гистидин 1:1:1, 1:2:2 и 2:1:1 максимальные доли накопления комплексов [Cu(LH)HisH]³⁺ и [Cu(L)HisH]²⁺ составляют соответственно 0.11 (pH 2.87), 0.20 (pH 2.67), 0.04 (pH 2.71) и 0.31 (pH 3.77), 0.58 (pH 4.13), 0.09 (pH 3.49), а комплексов [Ni(LH)HisH]³⁺ и [Ni(L)HisH]²⁺ – 0.12 (pH 3.22), 0.11 (pH 2.73), 0.04 (pH 2.94) и 0.49 (pH 4.40), 0.40

(рН 4.93), 0.11 (рН 4.14). Можно заметить, что в сериях 1:1:1 и 1:2:2 выходы однотипных гетеролигандных комплексов сопоставимы, а в сериях с избытком комплексообразователя – существенно ниже; биядерных комплексов не обнаружено.

Важно подчеркнуть, что при математическом моделировании параметров равновесий, реализующихся в гетеролигандных системах, в матрице расчета, в которой равновесия образования комплексов записываются как четырехбазисные функции (учитываются все базисные частицы-участники равновесия, включая протоны), условной записи 1–1–1–4 ($M^{2+}-LH^+-HisH_3^{2+}-H^+$) соответствуют сразу две комплексные формы: $[M(L)HisH]^{2+}$ и $[M(LH)His]^{2+}$. В строгом понимании это означает, что различить эти комплексы, а значит, и определить достоверно константы устойчивости и доли их накопления нельзя. Однако, принимая во внимание разграниченность областей существования в растворе протонированных и нейтральных форм лигандов, а именно LH^+ и L , $HisH$ и His^- , можно утверждать, что доля комплекса состава $[M(LH)His]^{2+}$ в растворе, если он вообще формируется, ничтожно мала, так как формы лигандов LH^+ и His^- не сосуществуют при одних и тех же значениях рН: первая из них существует в кислой среде (рН 1.9 ± 1), а вторая – в щелочной (рН 9.2 ± 1). Таким образом, найденные константы равновесий с матричной записью 1–1–1–4 во всех исследованных гетеролигандных системах были отнесены нами к процессу образования комплексных соединений состава $[M(L)HisH]^{2+}$, где $M = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$.

Из анализа данных табл. 4 видно, что устойчивость гетеролигандных комплексов одинакового состава возрастает при переходе от кобальта(II) к никелю(II) и далее к меди(II), что согласуется с закономерностью Ирвинга – Уильямса. Кажется логичным и тот факт, что устойчивость комплексных соединений состава $[M(L)HisH]^{2+}$ выше, чем состава $[M(LH)HisH]^{3+}$, поскольку молекулярная форма гидразида L обладает более высокой донорной способностью по сравнению с протонированной формой LH^+ , что напрямую связано с электроно-акцепторным влиянием атома водорода у гетероциклического атома азота ароматической системы ГИНК.

Наконец, обсуждая константы устойчивости, необходимо обратить внимание на величины $\Delta \lg K$, рассчитываемые с целью статистической оценки прочности обнаруженных гетеролигандных комплексов. Сравнение вычисленных $\Delta \lg K$ со статистическими значениями ($\Delta \lg K_{\text{стат}} \approx -0.9$ для медь(II)-содержащих комплексов, $\Delta \lg K_{\text{стат}} \approx -0.38$ для никелевых комплексов) указывает на повышенную прочность всех гетеролигандных комплексов, в особенности с протонированной формой ГИНК. Известно [12], что ароматические атомы азота обладают сродством к взаимодействию (через координационную сферу металла) с лигандами, в составе которых имеются донорные атомы кислорода. Иными словами, в гетеролигандных комплексах с гидразидом изоникотиновой кислоты и гистидином, по всей видимости, осуществляется межлигандное взаимодействие, но не в виде непосредственного контакта, а с участием иона металла. Таким взаимодействием, в частности, может быть перенос электронной плотности с донорных атомов гидразида на π -акцепторную систему L -гистидина или обратный аналогичный перенос.

Для визуализации строения координационного соединения $[Ni(LH)HisH]^{3+}$ оптимизированы три его изомера (рис. 5). Во всех изомерах протонированная молекула гидразида изоникотиновой кислоты связана с комплексообразователем

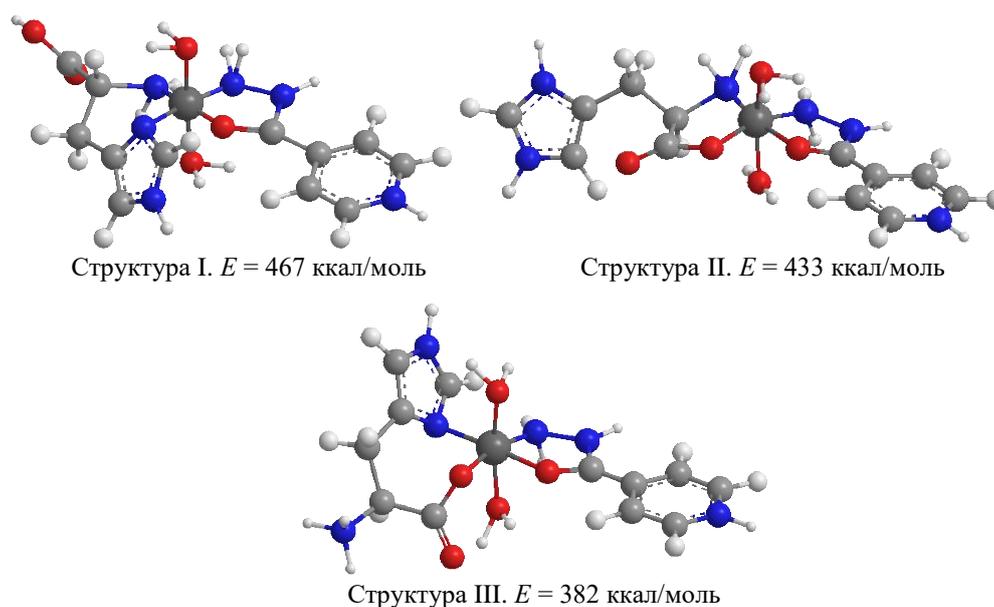


Рис. 5. Изомерные структуры комплекса $[\text{Ni}(\text{LH})\text{HisH}]^{3+}$, оптимизированные методом молекулярной механики в модели поля ММ2

бидентатно через гидразидный фрагмент, цвиттер-ион *L*-гистидина координирован к металлу вариативно: в структуре I – через пиридиновый атом азота и аминогруппу, в структуре II – через карбокси- и аминогруппы, в структуре III – через пиридиновый атом азота и карбоксильный кислород.

Наименьшей энергией обладает структура III, в которой при бидентатной координации *L*-гистидина к иону никеля(II) остается незадействованной группа $-\text{NH}_3^+$, принявшая на себя протон от атома азота имидазольного кольца. Такой способ координации вполне согласуется с порядком диссоциации отдельных донорных групп этого лиганда, поэтому даже без уточнения энергетических и геометрических параметров структуры III можно принять ее наиболее выгодной и вероятной из рассмотренных структур.

Гетеролигандные комплексы кобальта(II) с гидразидом изоникотиновой кислоты и *L*-гистидином

Тройная система кобальт(II) – ГИНК – *L*-гистидин была исследована нами при различных концентрационных условиях. Методика эксперимента (спектрофотометрическое титрование) состояла из стандартных операций, аналогичных тем, которые выполнялись в ходе работы с системами меди(II) и никеля(II). Однако полученные кривые зависимости молярного коэффициента погашения от pH для серий с соотношениями металл/гидразид/гистидин 1:1:1 и 1:2:2 (рис. 6) даже по внешнему виду своему вызывают целый ряд вопросов. Чем обусловлено стремительное уменьшение поглощения растворов в области pH 0.8–0.2? Почему при pH 5.2–4.8 наблюдается резкий скачок коэффициента экстинкции (зарегистрирован в серии 1:2:2)? Какие процессы, происходящие в растворах, обеспечивают столь сильное светопоглощение, не характерное для комплексов кобальта(II) с лигандами слабого поля?

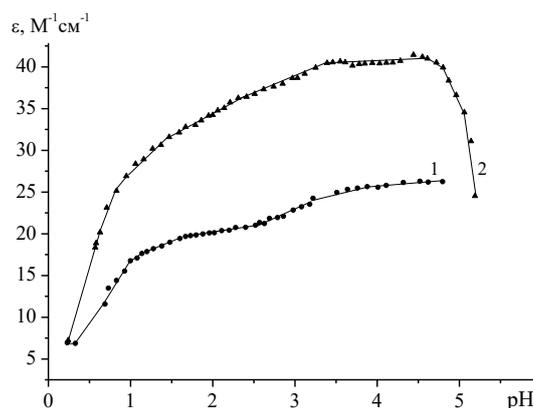


Рис. 6. Зависимость коэффициента экстинкции (ϵ) от pH для систем кобальт(II) – гидразид изоникотиновой кислоты (L) – L-гистидин (HisH) – H_2O : 1 – серия 1:1:1; 2 – серия 1:2:2; $T = 25.0$ °C

Важнейшим свойством кобальта(II), отличающим его от меди(II) и никеля(II), является способность к окислению. Окисляющими агентами при этом могут выступать органические лиганды или кислород воздуха. В специальных исследованиях, посвященных кинетике обратимого присоединения молекулярного кислорода гистидинатными комплексами кобальта(II) в растворах [13, 14], установлено, что процесс образования оксигенированных комплексных соединений начинается в кислой среде, примерно при pH 5. Таким образом, вероятно, уже исходные растворы с $pH \approx 5$ и $\epsilon \approx 24$ (см. рис. 6, крайние точки на кривых 1 и 2) содержали некоторое количество комплексов с кислородом. При титровании, то есть при «движении по кривой» от более высоких значений pH к низким, надо понимать, процесс присоединения кислорода комплексами протекал с еще большей интенсивностью (это выражается в увеличении ϵ при уменьшении кислотности в области pH 5.2–4.8 на кривой 2), чему способствовало проникновение новых порций кислорода через границу газ – жидкость по мере добавления титранта и перемешивания титруемого раствора. Когда титруемый раствор далее закислялся ($pH \leq 4.8$), координированные органические лиганды постепенно протонировались (значения ϵ плавно уменьшаются), но комплексы по-прежнему содержали O_2 , поэтому и общий уровень светопоглощения растворов оставался высоким. В пользу такого объяснения свидетельствует то обстоятельство, что скорость разрушения гистидинатных комплексов (конкретно – $Co(His)_2O_2$) не зависит от pH (pH 4–6) и равна скорости процесса бескислотной деоксигенации [13]. В конечном итоге, по достижении $pH < 1$, когда в растворах стал преобладать уже аквакомплекс иона кобальта(II), все комплексные формы, включая оксигенированные, разрушились, и коэффициенты ϵ резко снизились. Почти то же самое имеет место и в случае растворов с содержанием кобальта(II) и лигандов в мольном отношении 1:1:1, однако видно (рис. 6, кривая 1), что ход зависимости ϵ от pH в целом несколько отличный: на кривой есть плавные перегибы, отсутствует спад при $pH \geq 4.8$. Это свидетельствует в первую очередь о том, что процессы присоединения кислорода к комплексам идут с меньшей скоростью. Так или иначе, программная обработка кривых 1 и 2, изображенных на рис. 6,

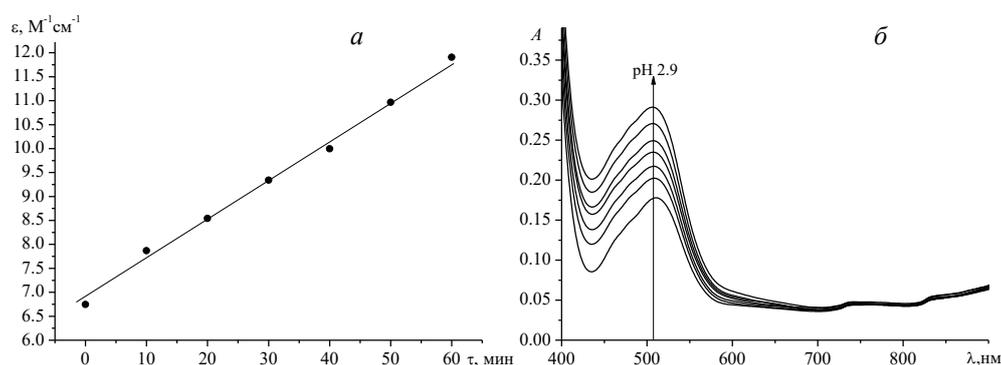


Рис. 7. Изменение с течением времени коэффициента экстинкции (а) и спектры (б) раствора кобальт(II) – гидразид изоникотиновой кислоты (L) – L-гистидин (HisH) – H₂O с разной насыщенностью кислородом; $c_{\text{Cu(II)}} = 2.2 \cdot 10^{-2}$ М, $c_{\text{L}} = 2.4 \cdot 10^{-2}$ М, $c_{\text{HisH}} = 2.4 \cdot 10^{-2}$ М; $T = 25.0$ °С

не позволила адекватно оценить константы устойчивости комплексных соединений, ибо учет равновесий обратимого присоединения кислорода к комплексам кобальта(II) с гистидином в присутствии гидразида изоникотиновой кислоты требует знания констант соответствующих равновесий, а такими константами мы не располагаем.

Чтобы окончательно подтвердить наличие поглощения кислорода кислыми растворами кобальта(II) с ГИНК и L-гистидином, был поставлен следующий незамысловатый опыт. Был приготовлен и сразу помещен в ток аргона раствор с pH 2.9, каждые 10 мин из него отбирали пробу и измеряли оптическую плотность; постоянство оптической плотности раствора сохранялось на протяжении 1 ч. Через другой раствор с такой же кислотностью (pH 2.9), содержащий названные вещества, в склянке Дрекслея продували воздух и с периодичностью в 10 мин снимали спектры этого раствора в течение 1 ч. В результате была получена линейная зависимость коэффициента экстинкции от времени (рис. 7, а), наглядно доказывающая наличие реакций с кислородом. В спектрах этого раствора (рис. 7, б) со временем происходит возрастание оптической плотности, тогда как смещения максимума полосы поглощения не наблюдается; на основании последнего можно заключить, что реакции с кислородом сводятся именно к обратимой оксигенации, а не к необратимому окислению кобальта(II) до кобальта(III).

Не имея технической возможности изолировать титруемый раствор от атмосферы, серии 1:1:1 и 1:2:2 были повторены путем приготовления отдельных, каждый раз свежих растворов с различными значениями pH, которые задавались введением хлороводородной кислоты. Но и этот эксперимент оказался безуспешным, в растворы все-таки проникал воздух, и кислород успевал повлиять на их оптические плотности. Единственная серия, также состоявшая из отдельных растворов, которая была исследована небезрезультатно, – серия с соотношением компонентов 2:1:1. На массиве спектров (рис. 8, а) читаются полосы поглощения иона кобальта(II), соответствующие переходам ${}^4T_{1g},F \rightarrow {}^4T_{1g},P, {}^4T_{1g},F \rightarrow {}^4A_{2g},F$. Зависимость ϵ от pH для этой серии имеет привычный вид (рис. 8, б), значения коэффициентов экстинкции лежат в пределах 5.2–7.3.

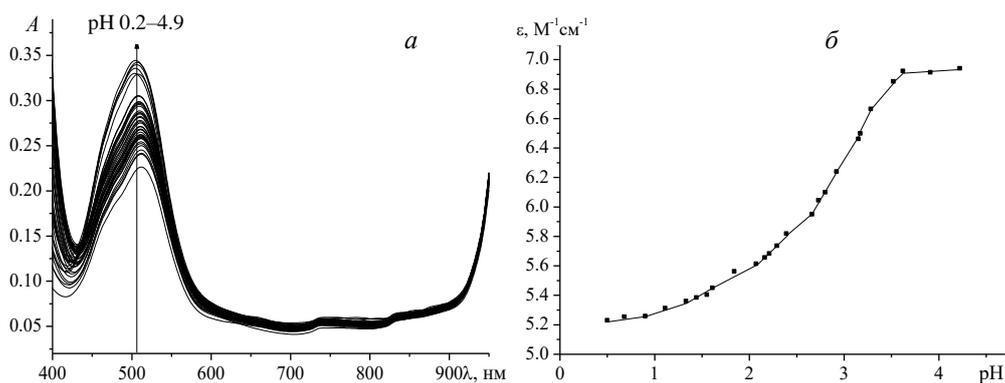


Рис. 8. Электронные спектры поглощения растворов при различных значениях pH (а) и зависимость коэффициента экстинкции при λ 503 нм от pH (б) в системе кобальт(II) – гидразид изоникотиновой кислоты (L) – L-гистидин (HisH) – H₂O; $c_{\text{Co(II)}} = 3.0 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{L}} = 1.4 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{HisH}} = 1.4 \cdot 10^{-2}$ M; $T = 25.0$ °C

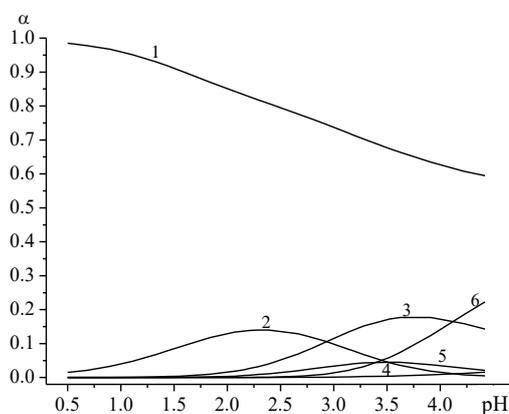


Рис. 9. Диаграмма долевого распределения комплексных форм в системе кобальт(II) – гидразид изоникотиновой кислоты (L) – L-гистидин (HisH) – H₂O; $c_{\text{Co(II)}} = 3.0 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{L}} = 1.4 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{HisH}} = 1.4 \cdot 10^{-2}$ M; 1 – Co²⁺, 2 – [CoLH]³⁺, 3 – [CoL]²⁺, 4 – [CoHisH]²⁺, 5 – [Co(LH)HisH]³⁺, 6 – [Co(L)HisH]²⁺; $T = 25.0$ °C

Скорее всего, избыток комплексообразователя послужил фактором, подавляющим взаимодействие комплексов с кислородом. Во всяком случае, по данным, полученным при исследовании серии 2:1:1, удалось с удовлетворительным качеством рассчитать составы и константы устойчивости комплексных соединений (см. табл. 4).

Обращает на себя внимание разница в константах устойчивости комплексов [Co(L)HisH]²⁺ и [Co(LH)HisH]³⁺, которая, как и для никелевых гетеролигандных комплексов, составляет 0.16. Это может служить указанием на однотипность координации лигандов в комплексах кобальта(II) и никеля(II) и косвенно на структурность этих соединений (правильные октаэдры). Значения $\Delta \lg K$ для комплексов кобальта(II) положительные, а это означает, что гетеролигандные комплексы образуются без каких-либо препятствий и, наоборот, при образовании гетеролигандных комплексов из простых происходит стабилизация, выражающаяся,

скорее всего, в выгодном перераспределении электронной плотности между лигандами и комплексообразователем в комплексе.

На диаграмме (рис. 9) показано распределение комплексных форм по pH (для серии 2:1:1). Избыток кобальта(II) обеспечил накопление комплексов (равновесия благодаря избытку металла смещены в сторону комплексов), однако и несвязанного (аквакомплекса) иона кобальта(II) оказалось довольно много (60%) даже при максимально достигнутом pH 4.42.

Максимальные выходы гетеролигандных форм равны соответственно 4.5% (pH 3.52) и 22.3% (pH 4.42). Малое накопление формы $[\text{Co}(\text{LH})\text{HisH}]^{3+}$ заставляет рассматривать константу ее устойчивости лишь в качестве предварительной, требующей проверки.

Благодарности. Выражаем благодарность кандидату химических наук, главному инженеру проекта Э.М. Гилязетдинову за помощь в проведении pH-метрического титрования гидразида изоникотиновой кислоты на автоматическом титраторе Basic Titrimo 794 фирмы Metrohm и в определении констант диссоциации этого лиганда на фоне 0.1 М нитрата калия.

Литература

1. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 288 с.
2. Dudek M.J., Ponder J.W. Accurate modeling of the intramolecular electrostatic energy of proteins // J. Comput. Chem. – 1995. – V. 16, No 7. – P. 791–816. – doi: 10.1002/jcc.540160702.
3. 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.
4. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю. Влияние температуры на термодинамические характеристики диссоциации L-гистидина в водном растворе // Журн. общ. химии. – 1985. – Т. 55, № 12. – С. 2780–2787.
5. Зильберман Я.Е., Штырлин В.Г., Захаров А.В., Сапрыкова З.А. Устойчивость и лабильность комплексов никеля(II) с аминокислотами // Журн. неорг. химии. – 1992. – Т. 37, Вып. 2. – С. 388–396.
6. Яцимирский К.Б., Крисс Е.Е., Гвяздовская В.Л. Константы устойчивости комплексов металлов с биолигандами: Справочник / Под общ. ред. К.Б. Яцимирского. – Киев: Наукова думка, 1979. – 225 с.
7. Девятов Ф.В., Игнатьева К.А. Кислотно-основные свойства L-гистидина в средах вода – ацетонитрил и вода – диметилформамид переменного состава // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2005. – Т. 147, кн. 3. – С. 49–64.
8. 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*-метоксibenзойной кислот и L-гистидином // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2017. – Т. 159, кн. 1. – С. 40–57.
9. Shtyrilin 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.

10. Трошанин Н.В., Бычкова Т.И., Неклюдов В.В., Климовицкий А.Е. Гомо- и гетеролигандные комплексные соединения меди(II) с гидразидами некоторых ароматических кислот и L-гистидином // Журн. неорганической химии. – 2020. – Т. 65, № 1. – С. 56–64. – doi: 10.31857/S0044457X20010171.
11. 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.
12. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. – М.: Химия, 1983. – 224 с.
13. Паладе Д.М. Обратимое присоединение молекулярного кислорода гистидинатными комплексами кобальта(II) // Координац. химия. – 1997. – Т. 23, Вып. 10. – С. 723–732.
14. Паладе Д.М., Ожерельев И.Д., Беляева И.В. Комплексообразование в системе соль кобальта(II) – гистидин – кислород // Координац. химия. – 1997. – Т. 23, Вып. 9. – С. 679–682.

Поступила в редакцию
25.12.2020

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

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

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

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

2021, vol. 163, no. 1, pp. 45–60

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2021.1.45-60

**Heteroligand Copper(II), Nickel(II), and Cobalt(II) Complexes
with Isonicotinic Acid Hydrazide and L-Histidine**

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

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

Received December 25, 2020

Abstract

Complex formation in the ternary systems copper(II)/nickel(II)/cobalt(II) – isonicotinic acid hydrazide – L-histidine was studied by the methods of spectrophotometry and mathematical modeling in an aqueous solution with 0.1 mol dm⁻³ KNO₃ as a background electrolyte. The compositions, formation constants, and spectral parameters of the heteroligand complexes with a metal/hydrazide/amino acid ratio of 1:1:1 were determined. It was found that the heteroligand complexes with the neutral form of isonicotinic acid hydrazide

have higher stability values than those with the protonated form. The stability of *bis*- and *tris*-complexes of the same composition in the series copper(II) – nickel(II) – cobalt(II) is in agreement with the Irving–Williams order. Three isomers of the heteroligand complex of nickel(II) with the protonated form of isonicotinic acid hydrazide and histidine zwitterion were optimized by the method of molecular mechanics. In the system with cobalt(II), a reversible interaction with atmospheric oxygen was revealed.

Keywords: spectrophotometry, pH-metry, mathematical modeling, complex formation, copper(II), nickel(II), cobalt(II), isonicotinic acid hydrazide, *L*-histidine

Acknowledgments. We are grateful to E.M. Gilyazetdinov, Candidate of Chemistry, for his help in the pH-metric titrimetry of isonicotinic acid hydrazide using a Basic Titrino 794 automatic titrator (Metrohm) and in determining the dissociation constants of this ligand at the background of 0.1 M KNO₃.

Figure Captions

Fig. 1. Histidine structure.

Fig. 2. Electronic absorption spectra of solutions at various pH values in the systems: *a* – copper(II) – isonicotinic acid hydrazide (L) – *L*-histidine (HisH) – H₂O, $c_{\text{Cu(II)}} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{L}} = 2.2 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{HisH}} = 2.2 \cdot 10^{-2}$ M; *b* – nickel(II) – isonicotinic acid hydrazide (L) – *L*-histidine (HisH) – H₂O, $c_{\text{Ni(II)}} = 5.0 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{L}} = 1.2 \cdot 10^{-1}$ M, $c_{\text{HisH}} = 1.2 \cdot 10^{-1}$ M; $T = 25.0$ °C.

Fig. 3. Dependence of the extinction coefficient (ϵ) on pH for the systems: *a* – copper(II) – isonicotinic acid hydrazide (L) – *L*-histidine (HisH) – H₂O (1 – $c_{\text{Cu(II)}} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{L}} = 1.2 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{HisH}} = 1.2 \cdot 10^{-2}$ M, λ 659 nm; 2 – $c_{\text{Cu(II)}} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{L}} = 2.2 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{HisH}} = 2.2 \cdot 10^{-2}$ M, λ 628 nm; 3 – $c_{\text{Cu(II)}} = 1.6 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{L}} = 8.0 \cdot 10^{-3}$ M, $c_{\text{HisH}} = 8.0 \cdot 10^{-3}$ M, λ 736 nm), *b* – nickel(II) – isonicotinic acid hydrazide (L) – *L*-histidine (HisH) – H₂O (1 – $c_{\text{Ni(II)}} = 5.1 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{L}} = 6.0 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{HisH}} = 6.0 \cdot 10^{-2}$ M, λ 611 nm; 2 – $c_{\text{Ni(II)}} = 5.1 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{L}} = 1.2 \cdot 10^{-1}$ M, $c_{\text{HisH}} = 1.2 \cdot 10^{-1}$ M; λ 584 nm; 3 – $c_{\text{Ni(II)}} = 1.4 \cdot 10^{-1}$ M, $c_{\text{L}} = 6.0 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{HisH}} = 6.0 \cdot 10^{-2}$ M, λ 640 nm); $l = 1.0$ cm, $T = 25.0$ °C.

Fig. 4. Shared distribution diagrams of the complex forms in the systems: *a* – copper(II) – isonicotinic acid hydrazide (L) – *L*-histidine (HisH) – H₂O, $c_{\text{Cu(II)}} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{L}} = 1.2 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{HisH}} = 1.2 \cdot 10^{-2}$ M (1 – Cu²⁺, 2 – [CuLH]³⁺, 3 – [CuL]²⁺, 4 – [CuL₂]²⁺, 5 – [CuHisH]²⁺, 6 – [Cu(LH)HisH]³⁺, 7 – [Cu(L)HisH]²⁺); *a* – nickel(II) – isonicotinic acid hydrazide (L) – *L*-histidine (HisH) – H₂O; $c_{\text{Ni(II)}} = 5.1 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{L}} = 6.0 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{HisH}} = 6.0 \cdot 10^{-2}$ M (1 – Ni²⁺, 2 – [NiLH]³⁺, 3 – [NiL]²⁺, 4 – [Ni(LH)L]³⁺, 5 – [NiHis]⁺, 6 – [Ni(LH)HisH]³⁺, 7 – [Ni(L)HisH]²⁺); $T = 25.0$ °C.

Fig. 5. Isometric structures of the complex [Ni(LH)HisH]³⁺ optimized by the method of molecular mechanics in the model of the MM2 field.

Fig. 6. Dependence of the extinction coefficient (ϵ) on pH for the systems cobalt(II) – isonicotinic acid hydrazide (L) – *L*-histidine (HisH) – H₂O: 1 – series 1:1:1; 2 – series 1:2:2; $T = 25.0$ °C.

Fig. 7. Time-related changes in the extinction coefficient (*a*) and spectra (*b*) of the solution cobalt(II) – isonicotinic acid hydrazide (L) – *L*-histidine (HisH) – H₂O with different oxygen saturation; $c_{\text{Co(II)}} = 2.2 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{L}} = 2.4 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{HisH}} = 2.4 \cdot 10^{-2}$ M; $T = 25.0$ °C.

Fig. 8. Electronic absorption spectra of solutions at various pH values (*a*) and dependence of the extinction coefficient at λ 503 nm on pH (*b*) in the system cobalt(II) – isonicotinic acid hydrazide (L) – *L*-histidine (HisH) – H₂O; $c_{\text{Co(II)}} = 3.0 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{L}} = 1.4 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{HisH}} = 1.4 \cdot 10^{-2}$ M; $T = 25.0$ °C.

Fig. 9. Shared distribution diagram of the complex forms in the system cobalt(II) – isonicotinic acid hydrazide (L) – *L*-histidine (HisH) – H₂O; $c_{\text{Co(II)}} = 3.0 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{L}} = 1.4 \cdot 10^{-2}$ M, $c_{\text{HisH}} = 1.4 \cdot 10^{-2}$ M; 1 – Co²⁺, 2 – [CoLH]³⁺, 3 – [CoL]²⁺, 4 – [CoHisH]²⁺, 5 – [Co(LH)HisH]³⁺, 6 – [Co(L)HisH]²⁺; $T = 25.0$ °C.

References

1. 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)
2. Dudek M.J., Ponder J.W. Accurate modeling of the intramolecular electrostatic energy of proteins. *J. Comput. Chem.*, 1995, vol. 16, no. 7, pp. 791–816. doi: 10.1002/jcc.540160702.

3. 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)
4. Vasiliev V.P., Kochergina L.A., Garavin V.Yu. The effect of temperature on the thermodynamic characteristics of L-histidine dissociation in an aqueous solution. *Zh. Obshch. Khim.*, 1985, vol. 55, no. 12, pp. 2780–2787. (In Russian)
5. Zilberman Ya.E., Shtyrin V.G., Zakharov 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)
6. Yatsimirsky K.B., Kriss E.E., Gvyazdovskaya V.L. *Konstanty ustoychivosti kompleksov metallov s bioligandami* [Stability Constants of Metal Complexes with Bioligands: Handbook]. Yatsimirsky K.B. (Ed.). Kiev, Naukova Dumka, 1979. 225 p. (In Russian)
7. Devyatov F.V., Ignatyeva K.A. L-histidine protolytic properties in mixtured aqua-organic solvents (with dymethylformamide and acetonitrile). *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2005, vol. 147, no 3, pp. 49–64. (In Russian)
8. Troshanin N.V., Razryvina A.A., Gilyazetdinov E.M., Bychkova T.I., Shtyrin 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)
9. Shtyrin 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.
10. Troshanin N.V., Bychkova T.I., Neklyudov V.V., Klimovitskii A.E. Homo- and heteroligand copper(II) complexes with some aromatic acid hydrazides and L-histidine. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2020, vol. 65, no. 1, pp. 52–60. doi: 10.1134/S0036023620010179.
11. 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)
12. Pilipenko A.T., Tananaiko M.M. *Raznoligandnye i raznometall'nye komplekсы i ikh primeneniye v analiticheskoi khimii* [Mixed-Ligand and Mixed-Metal Complexes and Their Application in Analytical Chemistry]. Moscow, Khimiya, 1983. 224 p. (In Russian)
13. Palade D.M. Reversible addition of molecular oxygen by histidinate complexes of cobalt(II). *Koord. Khim.*, 1997, vol. 23, no. 10, pp. 723–732. (In Russian)
14. Palade D.M., Ozherel'ev I.D., Belyaeva I.V. Complexation in the system cobalt(II) salt – histidine – oxygen. *Koord. Khim.*, 1997, vol. 23, no. 9, pp. 679–682. (In Russian)

Для цитирования: Трошанин Н.В., Бычкова Т.И. Гетеролигандные комплексы меди(II), никеля(II), кобальта(II) с гидразидом изоникотиновой кислоты и L-гистидином // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2021. – Т. 163, кн. 1. – С. 45–60. – doi: 10.26907/2542-064X.2021.1.45-60.

For citation: Troshanin N.V., Bychkova T.I. Heteroligand copper(II), nickel(II), and cobalt(II) complexes with isonicotinic acid hydrazide and L-histidine. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2021, vol. 163, no. 1, pp. 45–60. doi: 10.26907/2542-064X.2021.1.45-60. (In Russian)