

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.49:546.562:543.554.2:543.422.3

ГОМО- И ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
МЕДИ(II) С ГИДРАЗИДАМИ НЕКОТОРЫХ
АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ И *L*-ГИСТИДИНОМ

© 2020 г. Н. В. Трошанин^а, *, Т. И. Бычкова^а, В. В. Неклюдов^а, А. Е. Климовицкий^а

^аКазанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова,
ул. Кремлевская, 29/1, Казань, 420008 Россия

*e-mail: nikita-vt@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2019 г.

После доработки 08.05.2019 г.

Принята к публикации 17.08.2019 г.

Методом спектрофотометрии с привлечением математического моделирования определены составы и константы устойчивости гомо- и гетеролигандных комплексов меди(II) с гидразидом бензойной (*n*-метоксибензойной, *o*-оксибензойной) кислоты и *L*-гистидином в водном растворе на фоне 0.1 М KNO₃ при 25.0°C. Методом ИК-спектроскопии и с помощью квантово-химических расчетов установлены особенности строения некоторых комплексов, образующихся в бинарных и тройных системах.

Ключевые слова: медь(II), комплексообразование, константы устойчивости, структура

DOI: 10.31857/S0044457X20010171

ВВЕДЕНИЕ

Комплексообразование ионов переходных металлов с N,O-донорными органическими лигандами, такими как гидразиды карбоновых кислот и аминокислоты, на протяжении многих десятилетий является предметом изучения координационной, биоорганической, биокоординационной химии.

Большинство исследований, посвященных гомолигандным комплексам 3d-металлов, в частности меди(II), с гидразидами кислот, касается препаративного выделения комплексов из растворов и выяснения их структуры. Обзор части из них сделан в статьях [1–3], комплексы меди(II) исследованы в работах [4–12], вышедших в свет за последние пятнадцать лет; в работах [8–12] имеется биологическая часть. Результаты структурных исследований комплексов меди(II) с гидразидом бензойной кислоты (бензгидразидом) и гидразидом *n*-метоксибензойной (анисовой) кислоты свидетельствуют о том, что эти моногидразиды координируются к центральному двухзарядному иону металла посредством атома азота группы –NH₂ и атома кислорода группы >C=O, при этом в зависимости от pH среды образуются пятичленные металлоциклы с амидной (в слабокислой и нейтральной среде) или имидной (в щелочной) формой гидразидов. В то же время литературные данные [7, 13–16], полученные главным образом

на основании анализа ИК-спектров, формируют весьма неоднозначные представления о способе координации к 3d-металлам гидразида *o*-оксибензойной (салициловой) кислоты. Согласно [13, 14], лиганд в амидной форме связывается с центральным ионом бидентатно через гидразидный фрагмент, по данным [15, 16], – тридентатно с участием фенолятного кислорода. Для имидной формы гидразида также предложены два варианта координации: через аминогруппу и енолятный кислород [14] и через азот азометиновой группировки и фенолятный кислород [7].

Состояние комплексов меди(II) с гидразидами карбоновых кислот в растворах (водных и водно-органических) изучено в меньшей степени, чем структура кристаллов этих соединений. Термодинамические и кинетические параметры процессов комплексообразования меди(II) с рядом гидразидов и дигидразидов в водной среде определены в спектрофотометрических и pH-метрических исследованиях [17–22]. Следует отметить, что константы образования комплексов с гидразидом салициловой кислоты (L²H₂) состава CuL²H⁺, Cu(L²H)₂, CuL², CuL²(L²H)[–] (lg β равны соответственно 11.06, 21.11, 19.49, 29.75), найденные в [19] без детального уточнения техники эксперимента и принципов расчета, аномально велики и поэтому вызывают сомнения и требуют проверки.

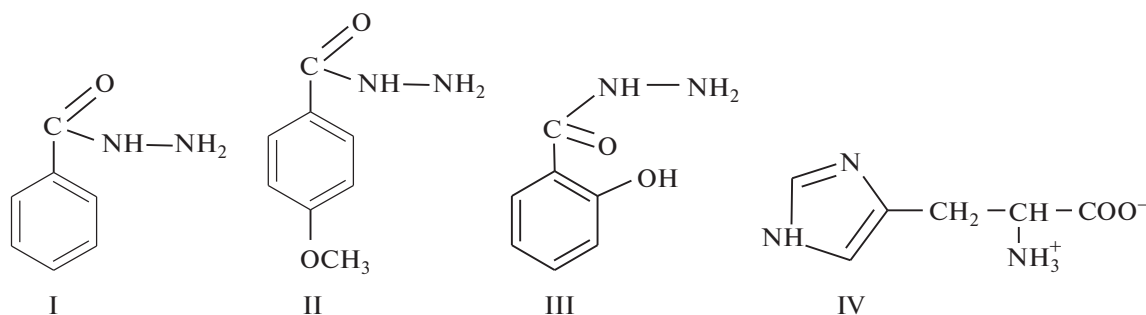


Рис. 1. Структурные формулы лигандов: I – гидразид бензойной кислоты (L), II – гидразид *n*-метоксибензойной (анисовой) кислоты (L'), III – гидразид *o*-оксибензойной (салициловой) кислоты (L''H₂), IV – гистидин (HisH).

Комплексы Cu(II) с гистидином исследованы довольно хорошо и в твердой фазе, и в растворе. На основании анализа кристаллов комплексов меди(II) с гистидином установлено, что медь(II) в них проявляет КЧ от 4 до 6 [23–27]. Термодинамические и кинетические характеристики реакций комплексообразования Cu(II) с *L*-гистидином в водных растворах определены при разных температурах и на разном солевом фоне; константы образования комплексов Cu(II) с *L*-гистидином, а также их спектральные параметры при 25.0°C на фоне 1.0 М нитрата калия были уточнены авторами [28].

Примеры гетеролигандных комплексов, содержащих одновременно молекулы гидразида и аминокислоты, встречаются в литературе редко. Выделенные из различных растворителей такие комплексы обычно имеют состав 1 : 1 : 1; для них определены растворимость, молекулярная электропроводность, температуры плавления или разложения [29–32]. Не проведен, однако, рентгеноструктурный анализ гетерокомплексов с гидразидами кислот и аминокислотами, который позволил бы с уверенностью говорить об их строении. Более доступный метод ИК-спектроскопии мало полезен для выяснения структуры, поскольку в спектрах перекрываются полосы колебаний почти одинаковых функциональных групп гидразидов и аминокислот. Литературные данные о гетеролигандных комплексных соединениях в водных растворах ионов металлов с гидразидами кислот и аминокислотами немногочисленны [21, 29, 30, 33]. Вместе с тем эти и другие гетеролигандные комплексы с полидентатными органическими лигандами представляют интерес как с точки зрения фундаментальной науки (важно понимание способа координации лигандов и их взаимного влияния в координационной сфере ионов металлов), так и с позиции ее прикладных аспектов (главным образом благодаря потенциальной биологической и каталитической активности).

В настоящей статье изложены результаты исследования комплексов, образующихся в бинар-

ных системах медь(II)–гидразид бензойной (L) (*n*-метоксибензойной (L'), *o*-оксибензойной (L''H₂)) кислоты и медь(II)–*L*-гистидин (HisH), а также в тройных системах медь(II)–гидразид бензойной (*n*-метоксибензойной, *o*-оксибензойной) кислоты–*L*-гистидин в водной среде на фоне 0.1 М нитрата калия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нитрат меди(II) марки “х. ч.”, *L*-гистидин марки “хроматографически чистый” фирмы Reanal, гидразид *o*-оксибензойной кислоты марки “ч.”. Гидразида бензойной и *n*-метоксибензойной кислот получали действием гидразингидрата на этиловый эфир соответствующей карбоновой кислоты [34]. Чистота продуктов проверена по температурам плавления и данным элементного анализа (структурные формулы лигандов показаны на рис. 1).

Кроме того, использовали хлороводородную кислоту, гидроксид натрия и нитрат калия марки “х. ч.”. Концентрацию меди(II) определяли иодометрически, концентрации лигандов и фоновой соли KNO₃ задавали по их точным навескам. Титруемые растворы продували потоком аргона в течение всей процедуры титрования. При исследовании систем спектрофотометрическим методом необходимые значения pH создавали при помощи титрованных растворов хлороводородной кислоты и гидроксида натрия.

Определение значений pH среды и титрование выполняли с помощью pH-метра Unipractic. Точность измерений pH составляла в среднем ±0.05 лог. ед. Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре Perkin–Elmer Lambda-35 в кварцевой кювете толщиной 1.0 см. Оптическую плотность растворов измеряли с точностью 0.001 ед. по отношению к раствору сравнения, содержащему все те же компоненты, что и исследуемый раствор, за исключением комплексообразователя. Все измерения проводили при температуре 25.0°C (термостатирование).

Моделирование параметров равновесий комплексообразования и расчет спектральных характеристик зафиксированных в растворах комплексов осуществляли по программе SPRESSP [35]. Адекватность результатов расчета оценивали 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), 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 $\omega_{ii} = (X_{i,\text{эксп}} \times X_{i,\text{расч}})^{-1}$ — весовой коэффициент.

Квантово-химическая оптимизация структур комплексов проведена в программе GAUSSIAN 09 [36] методом теории функционала плотности (DFT) на уровне PBE0 с использованием валентно-расщепленного базисного набора 6-311G. Эффект смещения центра заряда в комплексах учтен включением в базисный набор поляризованных функций d - и p -типа (обозначается 6-311G(d,p)). В отдельных случаях базисный набор 6-311G(d,p) усложнен добавлением диффузных функций s - и p -типа (базис 6-311++G(d,p)). Эффект растворителя был учтен в соответствии с моделью поляризуемого континуума Томаси в интегральной форме (IEFPCM) [37]. Во всех расчетах критерий толерантности при оптимизации энергии составлял 10^{-8} хартри.

Для установления структуры препаративно синтезированных комплексов привлечена инфракрасная спектроскопия. ИК-спектры регистрировали с разрешением 2 см^{-1} на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с кристаллом ZnSe (MIRacle, PIKE Technologies).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Константы протолитических равновесий лигандов, использованные при расчете констант устойчивости комплексных соединений, указаны в табл. 1. Константы диссоциации гидразидов бензойной и анисовой кислот, а также L -гистидина на фоне 0.1 M KNO_3 были определены в работе [33]. Константы диссоциации гидразида o -оксибензойной кислоты на том же солевом фоне получены в этой работе методом рН-метрического

Таблица 1. Константы диссоциации гидразидов бензойной (L), n -метоксибензойной (L'), o -оксибензойной ($L''H_2$) кислот и L -гистидина (HisH) в водной среде на фоне 0.1 M KNO_3 при 25.0°C (в круглых скобках даны стандартные отклонения в последней значащей цифре)

Равновесие	pK_1	pK_2	pK_3
$\text{LH}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{L}$	3.115(1)		
$\text{L}'\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{L}'$	3.318(1)		
$\text{L}''\text{H}_3^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{L}''\text{H}_2$	3.140(8)		
$\text{L}''\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{L}''\text{H}^-$		7.838(7)	
$\text{L}''\text{H}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{L}^{2-}$			11.78(3)
$\text{HisH}_3^{2+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HisH}_2^+$	1.725(1)		
$\text{HisH}_2^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HisH}$		6.126(1)	
$\text{HisH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{His}^-$			9.207(3)

титрования, они близки к сообщенным ранее ($pK_1 = 3.30$, $pK_2 = 7.86$, $pK_3 = 12.71$ [19]).

Для всех гидразидов константа pK_1 характеризует отщепление иона водорода от группы $-\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_3^+$. Константа pK_2 для гидразида салициловой кислоты соответствует диссоциации фенольного гидроксила, а pK_3 — амидно-имидному таутомерному переходу гидразида. Константы pK_1 , pK_2 и pK_3 для гистидина отвечают диссоциации карбоксигруппы, протонированного атома азота имидазольного кольца и аминогруппы соответственно.

Гомолигандные (бинарные) системы меди(II) с гидразидами кислот и L -гистидином исследованы при соотношениях металл : лиганд = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 (с бензгидразидом), 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 (с гидразидом анисовой кислоты), 1 : 2 и 1 : 3 (с гидразидом салициловой кислоты), 1 : 2 (с L -гистидином). На рис. 2, 3 изображены зависимости молярного коэффициента экстинкции растворов (ϵ), рассчитанного по уравнению (3), от рН для систем с гидразидом бензойной кислоты (ход зависимостей для систем с двумя другими гидразидами аналогичный), а также с L -гистидином.

$$\epsilon = \frac{A}{c_M l} = \sum_n^N \alpha_n \epsilon_n, \quad (3)$$

где A — оптическая плотность раствора, c_M — общая концентрация комплексообразователя (моль/л), l — толщина поглощающего слоя (см), α_n и ϵ_n — соответственно степень накопления и коэффициент экстинкции n -й индивидуальной формы.

С целью выявления полядерных комплексных форм система медь(II)—гидразид салицило-

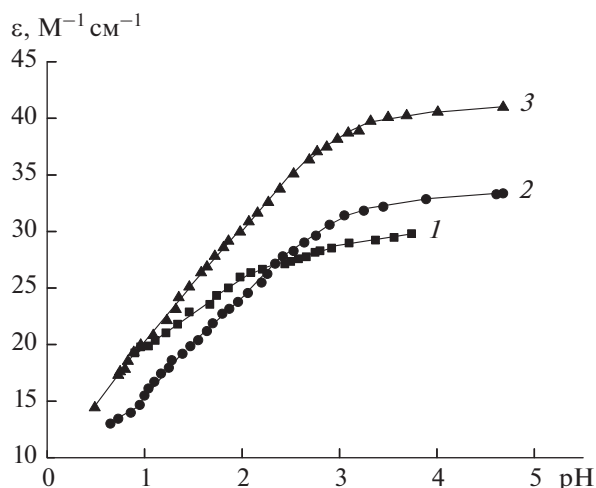


Рис. 2. Зависимости коэффициента экстинкции от pH в системе Cu(II)–гидразид бензойной кислоты (L)–0.1 М KNO₃–H₂O: 1 – $c_{\text{Cu(II)}} = 1.0 \times 10^{-2}$ моль/л, $c_L = 1.2 \times 10^{-2}$ моль/л, $\lambda = 736$ нм; 2 – $c_{\text{Cu(II)}} = 1.0 \times 10^{-2}$ моль/л, $c_L = 2.2 \times 10^{-2}$ моль/л, $\lambda = 697$ нм; 3 – $c_{\text{Cu(II)}} = 1.0 \times 10^{-2}$ моль/л, $c_L = 3.2 \times 10^{-2}$ моль/л, $\lambda = 686$ нм, $t = 25.0^\circ\text{C}$.

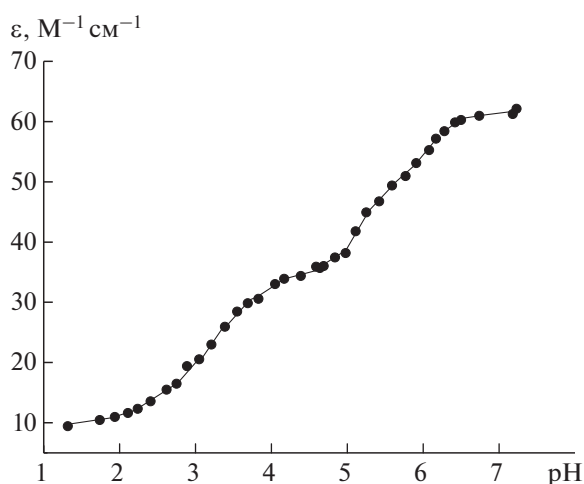


Рис. 3. Зависимость коэффициента экстинкции от pH в системе Cu(II)–L-гистидин (HisH)–0.1 М KNO₃–H₂O; $c_{\text{Cu(II)}} = 4.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{HisH}} = 8.2 \times 10^{-3}$ моль/л; $\lambda = 700$ нм, $t = 25.0^\circ\text{C}$.

вой кислоты изучена методом сдвига равновесий при постоянной концентрации гидразида и меняющейся вплоть до четырехкратного избытка концентрации меди(II) (без солевого фона, зависимости молярного коэффициента экстинкции от отрицательного десятичного логарифма концентрации меди(II) см. на рис. 4). Константы устойчивости комплексов, образующихся в этих простых системах, и максимальные доли их накопления представлены в табл. 2.

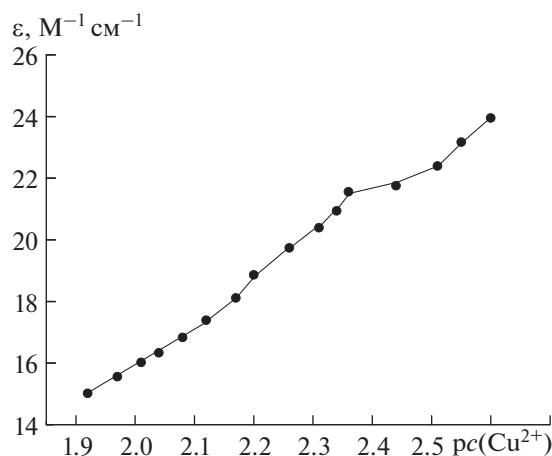


Рис. 4. Зависимость молярного коэффициента экстинкции растворов от отрицательного десятичного логарифма концентрации комплексообразователя в системе медь(II)–гидразид *o*-оксибензойной кислоты (L'H₂)–H₂O; $c_{L'H_2} = 2.5 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{Cu(II)}} = 2.5 \times 10^{-3}$ – 1.2×10^{-2} моль/л; pH 2.6–3.1; $\lambda = 775$ нм, $t = 25.0^\circ\text{C}$.

Логарифм отношения ступенчатых констант устойчивости *моно*- и *бис*-комплексов меди(II) с цвиттер-ионной формой *L*-гистидина соответствует значению, ожидаемому на основании статистических соображений для комплексов с бидентатно-координированными лигандами ($\lg(K_1/K_2)_{\text{стат}} = 1.2$ [38]). В случае комплекса с анионной формой *L*-гистидина – Cu(His)₂ – $\lg(K_1/K_2) = 2.28$ выше статистического значения для бидентатной координации, а значит, один из лигандов, скорее всего, связан с ионом меди(II) тридентатно, что создает препятствие присоединению второго.

Из табл. 2 следует, что устойчивость комплексов одинакового состава с гидразидом *n*-метоксибензойной кислоты выше, чем с гидразидами *o*-оксибензойной и бензойной кислот, что коррелирует с величинами констант диссоциации гидразидов по группе –C(O)NHNH₃⁺. Из этой закономерности, однако, выбивается *трис*-комплекс с салицилгидразидом, который оказался стабильнее аналогичной формы с гидразидом анисовой кислоты.

Анализируя значения ступенчатых констант устойчивости комплексов, приходим к выводу, что в *бис*-комплексах гидразида в амидной форме координированы к иону меди(II) бидентатно и, по всей видимости, однотипно, т.е. через гидразидный фрагмент. Заниженное значение $\lg(K_1/K_2)$ для незаряженного комплекса Cu(L'H)₂ указывает на эффект его стабилизации, обусловленный, возможно, наличием ионных связей лигандов с комплексообразователем. Отношения ступенчатых констант

Таблица 2. Константы устойчивости гомолигандных комплексных соединений меди(II) с гидразидами бензойной (L), *p*-метоксибензойной (L') и *o*-оксибензойной (L''H₂) кислот, а также с L-гистидином на фоне 0.1 M KNO₃ при 25.0°C

Равновесие	lgβ	α _{max} (pH _{max})**	lg($\frac{K_1}{K_2}$)	lg($\frac{K_2}{K_3}$)	Δlg K
Cu ²⁺ + L ⇌ CuL ²⁺	3.68 ± 0.02	0.67 (1.72)			
Cu ²⁺ + 2L ⇌ CuL ₂ ²⁺	6.11 ± 0.04	0.44 (3.20)	1.25		
Cu ²⁺ + 3L ⇌ CuL ₃ ²⁺	8.14 ± 0.07	0.41 (4.68)		0.40	
Cu ²⁺ + L' ⇌ CuL' ²⁺	3.97 ± 0.02	0.70 (1.73)			
Cu ²⁺ + 2L' ⇌ CuL' ₂ ²⁺	6.55 ± 0.04	0.47 (3.21)	1.39		
Cu ²⁺ + 3L' ⇌ CuL' ₃ ²⁺	8.64 ± 0.11	0.45 (4.79)		0.48	
Cu ²⁺ + L''H ₂ ⇌ CuL''H ₂ ²⁺	3.75 ± 0.01	0.58 (1.46)			
Cu ²⁺ + 2L''H ₂ ⇌ Cu(L''H ₂) ₂ ²⁺	6.43 ± 0.04	0.28 (2.28)	1.07		
Cu ²⁺ + 3L''H ₂ ⇌ Cu(L''H ₂) ₃ ²⁺	8.72 ± 0.08	0.18 (3.06)		0.41	
Cu ²⁺ + L''H ⁻ ⇌ CuL''H ⁺	9.02 ± 0.05	0.18 (2.80)			
Cu ²⁺ + L''H ₂ + L''H ⁻ ⇌ Cu(L''H ₂)L''H ⁺	11.70 ± 0.03	0.43 (3.06)			-1.07
Cu ²⁺ + 2L''H ⁻ ⇌ Cu(L''H) ₂	17.21 ± 0.14*	0.05 (2.60)	0.83		
2Cu ²⁺ + 2L'' ²⁻ ⇌ Cu ₂ L''	37.50 ± 0.05*	0.10 (2.26)			
Cu ²⁺ + HisH ⇌ CuHisH ²⁺	5.13 ± 0.03	0.51 (3.55)			
Cu ²⁺ + His ⁻ ⇌ CuHis ⁺	10.12 ± 0.13	0.30 (4.40)			
Cu ²⁺ + 2HisH ⇌ Cu(HisH) ₂ ²⁺	9.02 ± 0.14	0.08 (4.05)	1.24		
Cu ²⁺ + HisH + His ⁻ ⇌ Cu(HisH)His ⁺	14.56 ± 0.08	0.59 (5.11)			-0.69
Cu ²⁺ + 2His ⁻ ⇌ Cu(His) ₂	18.11 ± 0.06	0.97 (7.23)	2.13		

* Константа определена без солевого фона.

** В сериях с наибольшим избытком лиганда (серии 1 : 3 с гидразидами и серия 1 : 2 с L-гистидином). В случае комплексов Cu(L''H)₂ и Cu₂L'' вместо pH_{max} указаны pC_{Cu(II)max}.

lg(K₂/K₃) для *трис*-комплексов очень малы (обычно для 3d-металлов lg(K₂/K₃) > lg(K₁/K₂)), что свидетельствует о легкости вхождения третьей молекулы гидразида во внутреннюю координационную сферу комплексов. Учитывая ян-теллеровское искажение октаэдра меди(II), допустимо полагать, что третий лиганд координируется монодентатно в аксиальном положении при наличии двух других хелатно связанных лигандов в экваториальной плоскости. Причем, как показали квантово-химические расчеты в вакууме, третьей молекуле гидразида в аксиальной позиции выгоднее образовать связь с центральным ионом через атом азота NH₂-группы, нежели через атом кислорода карбонильной группы. Определенный вклад в стабилизацию комплекса Cu(L''H₂)₃²⁺ может вносить образование внутри- или межмолекулярных водородных связей с участием ОН-

групп молекул салицилгидразида. В то же время π-стэкинг ароматических колец, который часто обеспечивает упрочнение комплексных соединений с гидразидами ароматических кислот, в случае *трис*-комплексов с рассматриваемыми лигандами маловероятен. По крайней мере, попытки смоделировать π-стэкинг-взаимодействие при оптимизации комплекса CuL₃²⁺ · H₂O влекли за собой увеличение общей энергии структуры.

Комплекс Cu(L''H₂)L''H⁺ характеризуется статистической устойчивостью, показателем этого служит величина Δlg K (Δlg K_{стат} ≈ -0.9 [38]).

Биядерный комплекс с гидразидом салициловой кислоты обладает высокой стабильностью (lgβ = 37.50). Результаты квантово-химической оптимизации структуры комплекса Cu₂L'' · 4H₂O

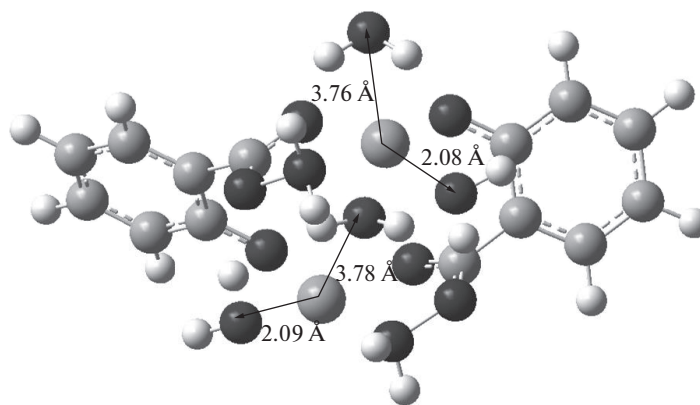


Рис. 5. Структура комплекса $\text{Cu}_2\text{L}'_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, оптимизированная по программе GAUSSIAN 09 в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала PBE0 и базисного набора 6-311++G(d,p) с учетом гидратного эффекта в модели IEFPCM.

(рис. 5) дают основание полагать, что лиганды в его составе выполняют тридентатную функцию, а ионы Cu^{2+} имеют КЧ = 4 (две из четырех заданных в явном виде молекул воды удалены на расстояние, превышающее длину донорно-акцепторной связи).

При естественном испарении воды из раствора, содержащего медь(II) и салицилгидразид в соотношении металл : лиганд = 1 : 1, образовались кристаллические агрегаты; было интересно установить их структуру (образец 1). Кроме того, механохимически были синтезированы *бис*-комплексы: образец 2 – растиранием тригидрата нитрата меди(II) с двукратным избытком салицилгидраза, образец 3 – растиранием тех же веществ с гидроксидом калия (соотношение реагентов 1 : 2 : 4). Все образцы, а также чистый гидразид салициловой

кислоты для сравнения были изучены методом ИК-спектроскопии; расшифровка ИК-спектров гидразида и комплексных соединений приведена в табл. 3.

По данным ИК-спектроскопии, в комплексах 1 (состава 1 : 1) и 2 (состава 1 : 2) молекулы гидразида салициловой кислоты координированы к иону меди(II) хелатно посредством кислорода карбонильной группы и азота аминогруппы, причем тип связывания не меняется при переходе от *моно*-комплекса к *бис*-комплексу, в противном случае спектры образцов различались бы существенно. В комплексе 3, очевидно, реализуется координация имидной формы гидразида – молекулы лиганда связаны с медью(II) через атом азота аминогруппы и атом кислорода фрагмента $\text{NH}_2\text{N}=\text{C}-\text{O}^-$. Важный в практическом отноше-

Таблица 3. Отнесение некоторых колебательных частот гидразида салициловой кислоты (ГСК) и салицилгидразидных комплексов меди(II), синтезированных при соотношениях металл : лиганд = 1 : 1 и 1 : 2 различными способами (условия синтеза см. в тексте)

Формы колебаний	Характеристические частоты, cm^{-1}			
	ГСК	образец 1	образец 2	образец 3
$\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{H}_2\text{O})$	3250–3260	пик 3256	пик 3257	3100–3300
$\nu(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{NH})$	{ 3100–3150, пик 3320	3160–3220, пик 3293	3160–3220, пик 3293	пик 3270
$\nu(\text{C}=\text{O})$ и др. (амид-I)	1645	1631	1631	–
$\nu(\text{C}=\text{N})$	–	–	–	1603
$\delta(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{NNH})$	1583	1600–1610	1600–1610	1583?
$\nu(\text{C}-\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\delta(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{NH})$, $\delta(\text{NCO})$ и др. (амид-II) } $\nu(\text{C}-\text{O})$	1510–1530	1525–1545	1525–1545	–
	–	–	–	1320–1330

нии вывод касается применимости “сухого” метода синтеза комплексов меди(II) с амидной и имидной формами гидразида, особенно удобного в условиях, когда растворенные в воде реагенты способны вступать в окислительно-восстановительные реакции или гидролизироваться.

Тройные системы меди(II) с гидразидом бензойной (*n*-метоксибензойной, *o*-оксибензойной) кислоты и *L*-гистидином исследованы при соотношениях компонентов 1 : 1 : 1 и 1 : 2 : 2 (с гидразидом *o*-оксибензойной кислоты). Из зависимостей молярного коэффициента экстинкции от pH, подобных той, которая изображена на рис. 6 для системы с салицилгидразидом, были рассчитаны составы, доли накопления и константы равновесий образования комплексов (табл. 4).

Максимальные доли накопления комплексов Cu(L)HisH^{2+} и Cu(L')HisH^{2+} соответственно равны 0.21 (pH 4.09) и 0.23 (pH 4.05), а комплексов Cu(L)His^+ и Cu(L')His^+ – 0.18 (pH 4.09) и 0.22 (pH 4.05). В растворах, содержащих медь(II), гидразид *o*-оксибензойной кислоты и *L*-гистидин в молярном отношении 1 : 1 : 1, зафиксирован один гетеролигандный комплекс состава $\text{Cu(L''H}_2\text{)HisH}^{2+}$, которого удалось накопить лишь 4%. При двукратном избытке лигандов по отношению к меди(II) обнаружен комплекс $\text{CuL''H}_2(\text{HisH})_2^{2+}$; его максимальная доля составляет 0.13 (pH 2.49). Большее накопление гетеролигандных форм при заданных концентрациях реагентов оказалось неосуществимо из-за высаливания гидразидов под действием нитрата калия.

Значения констант устойчивости однотипных гетеролигандных комплексов меди(II) с гидразидами кислот и *L*-гистидином состава 1 : 1 : 1 (табл. 4) увеличиваются, как и для простых комплексов, при переходе от гидразида бензойной кислоты к гидразиду *o*-оксибензойной кислоты и далее к гидразиду

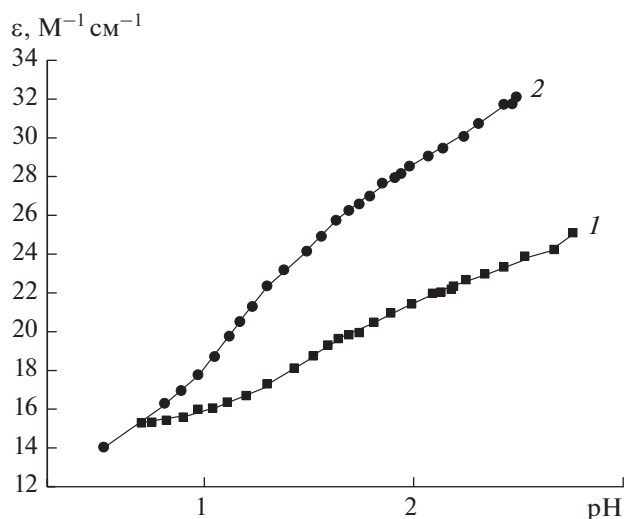


Рис. 6. Зависимости коэффициента экстинкции от pH в системе Cu(II)–гидразид *o*-оксибензойной кислоты (L''H₂)–*L*-гистидин (HisH)–0.1 М KNO₃–H₂O: 1 – $c_{\text{Cu(II)}} = 1.0 \times 10^{-2}$ моль/л, $c_{\text{L''H}_2} = 8.5 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{HisH}} = 8.5 \times 10^{-3}$ моль/л, $\lambda = 745$ нм; 2 – $c_{\text{Cu(II)}} = 1.0 \times 10^{-2}$ моль/л, $c_{\text{L''H}_2} = 2.2 \times 10^{-2}$ моль/л, $c_{\text{HisH}} = 2.2 \times 10^{-2}$ моль/л, $\lambda = 714$ нм, $t = 25.0^\circ\text{C}$.

n-метоксибензойной кислоты. Близкое сходство констант присоединения $\lg K^{\text{add}}$ гидразидных лигандов к CuHisH^{2+} (для соединений 1, 3, 5) или к CuHis^+ (для соединений 2, 4) и констант устойчивости соответствующих простых моно-гидразидо-комплексов говорит об отсутствии заметных затруднений при вхождении молекул гидразидов во внутреннюю координационную сферу комплексов меди(II) с *L*-гистидином. Сравнение $\lg \beta$ с $\lg \beta^{\text{стат}}$ (уравнение (4)), а также $\Delta \lg K$ (уравнение (5)) и $\lg K_s$ (уравнение (6)) со статистически ожи-

Таблица 4. Константы устойчивости гетеролигандных комплексных соединений меди(II) с гидразидом бензойной (L) (*n*-метоксибензойной (L'), *o*-оксибензойной (L''H₂)) кислоты и *L*-гистидином (HisH) на фоне 0.1 М KNO₃ при 25.0°C

Равновесие	$\lg \beta$	$\lg \beta^{\text{стат}}$	$\Delta \lg K$	$\lg K_s$	$\lg K^{\text{add}*}$
$\text{Cu}^{2+} + \text{L} + \text{HisH} \rightleftharpoons \text{Cu(L)HisH}^{2+}$	8.19 ± 0.03	7.9	–0.52	0.59	3.16
$\text{Cu}^{2+} + \text{L} + \text{His}^- \rightleftharpoons \text{Cu(L)His}^+$	13.25 ± 0.12	12.3	–0.56	1.21	3.12
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}' + \text{HisH} \rightleftharpoons \text{Cu(L')HisH}^{2+}$	8.53 ± 0.03	8.1	–0.47	0.71	3.50
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}' + \text{His}^- \rightleftharpoons \text{Cu(L')His}^+$	13.68 ± 0.17	12.6	–0.42	1.41	3.55
$\text{Cu}^{2+} + \text{L''H}_2 + \text{HisH} \rightleftharpoons \text{Cu(L''H}_2\text{)HisH}^{2+}$	8.40 ± 0.20	8.0	–0.38	0.64	3.37
$\text{Cu}^{2+} + \text{L''H}_2 + 2\text{HisH} \rightleftharpoons \text{CuL''H}_2(\text{HisH})_2^{2+}$	14.29 ± 0.07				5.20

*При расчете $\lg K^{\text{add}}$ процесс образования гетеролигандных комплексов 1, 3, 5 рассматривался как результат присоединения молекулы гидразида к комплексу CuHisH^{2+} ($\lg \beta = 5.03$), комплексов 2, 4 – к CuHis^+ ($\lg \beta = 10.13$), а комплекса 6 – к $\text{Cu}(\text{HisH})_2^{2+}$ ($\lg \beta = 9.09$).

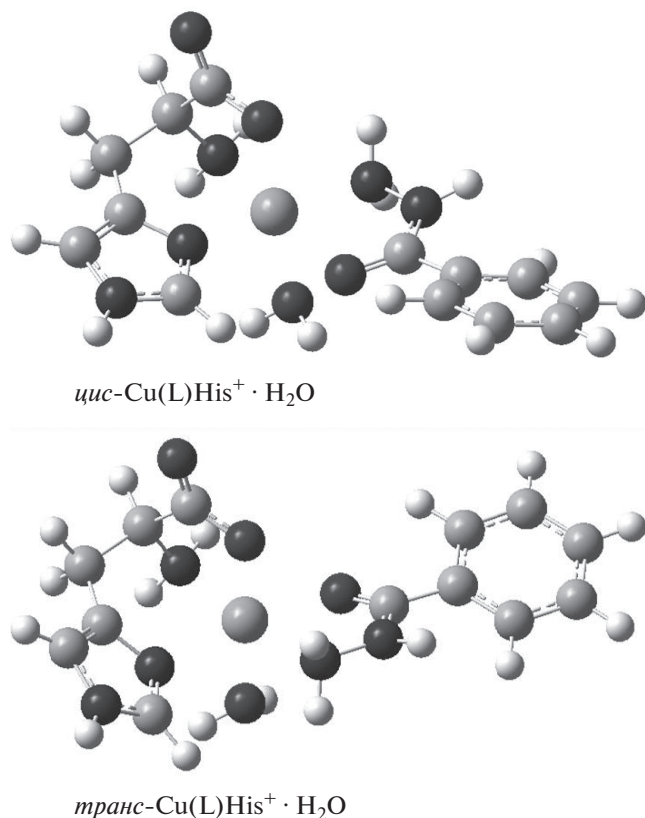


Рис. 7. Структуры изомерных форм комплекса Cu(L)His⁺ · H₂O, оптимизированные по программе GAUSSIAN 09 в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала PBE0 и базисного набора 6-311G(d) с учетом гидратного эффекта в модели IEFPCM.

даемыми $\Delta \lg K_{\text{стат}} \approx -0.9$ и $\lg K_{s(\text{стат})} = 0.3$ [38] вскрывает наличие эффекта экстрастабилизации гетеролигандных комплексов.

$$\lg \beta_{\text{МАВ}}^{\text{стат}} = \frac{1}{2} (\lg \beta_{\text{МА}_2} + \lg \beta_{\text{МВ}_2}) + \lg 2, \quad (4)$$

$$\Delta \lg K = \lg \beta_{\text{МАВ}} - \lg \beta_{\text{МА}} - \lg \beta_{\text{МВ}}, \quad (5)$$

$$\lg K_s = \lg \beta_{\text{МАВ}} - \frac{1}{2} \lg \beta_{\text{МВ}_2} - \frac{1}{2} \lg \beta_{\text{МА}_2}, \quad (6)$$

$$\lg K_A^{\text{add}} = \lg \beta_{\text{МАВ}} - \lg \beta_{\text{МВ}}, \quad (7)$$

$$\lg K_B^{\text{add}} = \lg \beta_{\text{МА}_2\text{В}} - \lg \beta_{\text{МА}_2}. \quad (8)$$

Оценить с точки зрения статистики прочность CuL''H₂(HisH)₂²⁺ проблематично, ведь гетеролигандные комплексы меди(II) состава 1 : 1 : 2 с гидразидами кислот и аминокислотами не описаны в литературе. Рассчитать $\lg \beta_{\text{стат}}$ и $\lg K_s$ нельзя, так как неизвестна устойчивость комплекса Cu(HisH)₃²⁺, но для расчета константы присоединения ($\lg K^{\text{add}}$, уравнения (7), (8)) молекулы гидрази-

да к *бис*-комплексу Cu(HisH)₂²⁺ данных достаточно. Величина $\lg K^{\text{add}}$ для комплекса 6 на 1.45 логарифмических единиц больше константы устойчивости формы CuL''H₂²⁺ ($\lg \beta = 3.75$), значит, имеются факторы, благоприятствующие присоединению молекулы гидразида к комплексу Cu(HisH)₂²⁺. Повышенную устойчивость гетеролигандного соединения CuL''H₂(HisH)₂²⁺ можно объяснить дополнительной поляризацией иона металла в неоднородном электростатическом поле лигандов [39].

Возвращаясь к причинам экстрастабилизации комплексов состава 1 : 1 : 1 с цвиттер-ионной и анионной формами L-гистидина, предположим, что этот эффект сводится к так называемому *d*- π -взаимодействию с переносом электронной плотности с *p*-орбитали атома кислорода карбонильной группы гидразида через *d*-орбиталь иона металла на π -акцепторную систему имидазольного фрагмента гистидина. Особо значимой роль такого *d*- π -взаимодействия становится, если перенос электронной плотности происходит по *транс*-координате [39]. Действительно, как показала квантово-химическая оптимизация двух изомерных форм комплекса Cu(L)His⁺ · H₂O (рис. 7), существование *транс*-изомера наряду с *цис*-изомером возможно и даже немного более предпочтительно (разница в энергиях изомеров составляет 1.33 ккал/моль).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Швелашвили А.Е., Мачхошвили Р.И. // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 4. С. 570.
2. Миминошвили Э.Б. // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. С. 174. <https://doi.org/10.1007/s10947-009-0205-x>
3. Кокшарова Т.В., Мандзий Т.В., Скакун Т.С., Анисимов Ю.А. // Вісник ОНУ. Хімія. 2017. Т. 22. Вып. 1 (61). С. 79. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1\(61\).94714](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.1(61).94714)
4. Soares Fontes A.P., Guerra W., Machado F.C. et al. // Trans. Met. Chem. 2004. V. 29. № 4. P. 382. <https://doi.org/10.1023/B:TMCH.0000027451.42739.b5>
5. Emmanuel S.A., Thomas S.A., Idris S.O., Iyun J.F. // Der Pharma Chemica. 2012. V. 4. № 1. P. 370.
6. Adekunle F.A.O., Semire B., Odunola O.A. // Asian J. Chem. V. 25. № 13. 2013. P. 7371. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.14669>
7. Characterisation of salicylic acid hydrazide and its metal complexes. http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/63297/8/08_chapter%202.pdf.

8. Patel R.N., Singh A., Shukla K.K. et al. // J. Coord. Chem. 2010. V. 63. № 19. P. 3483.
<https://doi.org/10.1080/009558971003628850>
9. Nwabueze J.N., Salawu O.W. // Adv. Pure Appl. Chem. 2012. V. 1. № 2. P. 40.
10. Ojo A.S., Nwabueze J.N. // J. Pharm. Chem. Biol. Sci. 2016. V. 4. № 2. P. 281.
11. Paixão D.A., Marzano I.M., Jaimes E.H.L. et al. // J. Inorg. Biochem. 2017. V. 172. P. 138.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2017.04.024>
12. Adeoye I.O., Adelowo O.O., Oladipo M.A., Odunola O.A. // Res. J. Appl. Scien. 2007. V. 2. № 5. P. 590.
13. Salami H.A., Haruna A.U., Ezeala F.T., Salawu O.W. // J. Der Pharma Chemica. 2015. V. 7. 4. P. 261.
14. Харитонов Ю.Я., Мачхошвили Р.И., Генералова Н.Б. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 7. С. 1856.
15. Mach J. // Acta Univ. Palack. Olomuc. Facult. Rerum Naturalium. 1974. Т. 45. S. 15.
16. Kachhawaha M.S., Bhattacharya A.K. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1963. V. 25. P. 361.
17. Попель А.А., Шукин В.А. // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 7. С. 1917.
18. Fallab S., Erlenmeyer H. // Helv. Chim. Acta. 1953. V. 36. Fasc. I. № 3. S. 6.
19. Був П.Н., Печурова Н.И. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 1. С. 133.
20. Був П.Н., Печурова Н.И., Никитенко С.И. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 7. С. 1953.
21. Бычкова Т.И., Штырлин В.Г., Захаров А.В. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 11. С. 2820.
22. Бычкова Т.И., Афанасьева Г.В., Ижболдина Э.В. // Учен. зап. КГУ. Естеств. науки. 2009. Т. 151. Кн. 4. С. 39.
23. Deschamps P., Kulkarni P.P., Gautam-Basak M., Sarkar B. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 895.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.09.013>
24. Nakimi M., Aliabadi T.S. // World Appl. Programming. 2012. V. 2. P. 431.
25. Stanila A., Marcu A., Rusu D. et al. // J. Mol. Struct. 2007. V. 834. P. 364.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.11.048>
26. Alabdali A.J., Ibrahim F.M. // J. Appl. Chem. 2014. V. 6. P. 60.
<https://doi.org/10.9790/5736-0666063>
27. Tripathi I.P., Kamal A. // Am. J. Adv. Drug Delivery. 2015. V. 3. № 1. P. 95.
28. Shtyrlin V.G., Zyavkina Yu.I., Gilyazetdinov E.M. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. № 4. P. 1216.
<https://doi.org/10.1039/c1dt11309g>
29. Фридман Я.Д., Сванидзе О.П., Долгашова Н.В. и др. // Изв. АН Киргиз. ССР. 1973. № 6. С. 54.
30. Фридман Я.Д., Сванидзе О.П., Долгашова Н.В. и др. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 12. С. 3304.
31. Каркарашвили М.В., Бешкенадзе И.А. // Сб. иссл. в обл. химии компл. и простых соед. некоторых перех. и редких металлов. Тбилиси, 1978. Вып. 3. С. 32.
32. Каркарашвили М.В., Бешкенадзе И.А. // Сб. иссл. в обл. химии компл. и простых соед. некоторых перех. и редких металлов. Тбилиси, 1978. Вып. 3. С. 44.
33. Трошанин Н.В., Разрывина А.А., Гилязетдинов Э.М. и др. // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. естеств. науки. 2017. Т. 159. Кн. 1. С. 40.
34. Смит П.А.С. Органические реакции. Ч. 3. М.: Изд-во иностр. литер., 1951. С. 322–347.
35. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. 288 с.
36. Gaussian 09, Revision B.01. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
37. Tomasi J., Mennucci B., Cancas E. // J. Mol. Struct. 1999. V. 464. P. 211.
[https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(98\)00553-3](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(98)00553-3)
38. Бек М., Надьнал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 413 с.
39. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. М.: Химия, 1983. 224 с.