

ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С ДИГИДРАЗИДАМИ МАЛОНОВОЙ, АДИПИНОВОЙ КИСЛОТ И L-ГИСТИДИНОМ

© 2020 г. Н. В. Трошанин*, Э. М. Гилязетдинов, Т. И. Бычкова, В. Г. Штырлин

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

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

Поступило в Редакцию 28 июля 2019 г.

После доработки 28 июля 2019 г.

Принято к печати 5 августа 2019 г.

Методом рН-метрии с привлечением математического моделирования исследовано комплексообразование в тройных системах медь(II)–гидразид малоновой (L)/адипиновой кислоты (L')–L-гистидин (HisH) в водной среде на фоне 1.0 М. раствора KNO_3 при 25.0°C. Определены константы устойчивости гетеролигандных комплексов (1:1:1). Выполнены квантово-химические расчеты структур гетеролигандных комплексов. Выявлено, что комплексы $\text{Cu}(\text{His})(\text{L})^+$ и $\text{Cu}(\text{His})(\text{L}')^+$ существуют преимущественно в *цис*-форме.

Ключевые слова: рН-метрия, медь(II), гетеролигандное комплексообразование, устойчивость

DOI: 10.31857/S0044460X20030126

Комплексные соединения жизненно важных металлов с N,O-донорными лигандами (аминокислотами, гидразидами, дигидразидами и др.) могут использоваться как модели биологических систем, например соединений белков с металлами, и для получения фармакологических субстратов. К настоящему времени накоплен обширный материал о структуре кристаллов гомолигандных комплексов 3d-металлов с гидразидами кислот и аминокислотами, а также об их устойчивости в водных и водно-органических растворах. Гетеролигандные (смешанно-лигандные) комплексы с указанными органическими лигандами изучены преимущественно в твердой фазе в заметно меньшей степени. Препаративно выделенные из различных растворителей, такие комплексы обычно имеют состав 1:1:1 [1–4]. Только немногие тройные системы металл–гидразид–аминокислота исследованы в водных растворах [1, 2, 5, 6].

Комплексообразование никеля(II) с гидразидами и дигидразидами карбоновых кислот (ацетилгидразин, бензоилгидразин, дигидразиды щавелевой, малоновой, янтарной и адипиновой кислот) и аминокислотами (глицин, серин, метионин,

глутаминовая кислота) приводит к образованию гетеролигандных комплексов $[\text{MA}_2\text{L}]$, $[\text{MAL}]^+$ и $[\text{MAL}_2]^{2+}$, где А – аминокислота в депротонированной форме, L – гидразид карбоновой кислоты [1, 2]. В отличие от никеля(II), кобальт(II) и цинк(II) не образуют в заметных количествах комплексных соединений $[\text{MA}_2\text{L}]$ и $[\text{MAL}_2]^{2+}$.

В системе никель(II)–гидразид бензойной/*n*-метоксибензойной кислоты–L-гистидин–вода– KNO_3 (0.1 моль/л) [5] обнаружены гетеролигандные комплексы 1:1:1, включающие нейтральную форму гидразида и L-гистидин в цвиттер-ионной или анионной форме. Из сопоставления рассчитанных констант пропорционирования для гетеролигандных комплексов с их статистическими величинами был сделан вывод о проявлении специфического межлигандного взаимодействия, стабилизирующего комплексы.

В системе медь(II)–гидразид изоникотиновой кислоты (L)–глицин (GlyH) [6] определены устойчивость и лабильность образующихся в кислой среде гетеролигандных комплексов состава $\text{Cu}(\text{Gly})\text{L}^+$ и $\text{Cu}(\text{Gly})\text{L}_2^+$. Низкое значение константы присоединения к комплексу $\text{Cu}(\text{Gly})\text{L}^+$ второй

Таблица 1. Константы диссоциации дигидразидов малоновой (L), адипиновой (L') кислот и L-гистидина (HisH) в водной среде на фоне 1.0 М. раствора KNO₃ при 25.0°C^a

Равновесие	pK _{a1}	pK _{a2}	pK _{a3}
LH ₂ ⁺ ⇌ LH ⁺ + H ⁺	2.342(1)		
LH ⁺ ⇌ L + H ⁺		3.267(1)	
L'H ₂ ⁺ ⇌ L'H ⁺ + H ⁺	3.066(1)		
L'H ⁺ ⇌ L' + H ⁺		3.759(1)	
HisH ₃ ⁺ ⇌ HisH ₂ ⁺ + H ⁺	1.986 [7]		
HisH ₂ ⁺ ⇌ HisH + H ⁺		6.265 [7]	
HisH ⇌ His ⁻ + H ⁺			9.200 [7]

^a В скобках даны стандартные отклонения в последней значащей цифре.

молекулы гидразида обусловлено необходимостью раскрытия хелатного цикла первого лиганда L, связанного бидентатно, при вхождении второй молекулы. В дестабилизацию комплекса Cu(Gly)L₂⁺ вносит вклад и стерический фактор.

Методом рН-метрии нами исследовано комплексообразование в бинарных системах медь(II)–дигидразид малоновой (L)/адипиновой (L') кислоты и в тройных системах медь(II)–дигидразид малоновой/адипиновой кислоты–L-гистидин (HisH) в водной среде на фоне 1.0 М. раствора нитрата калия при 25.0°C, а также выполнены квантово-химические расчеты структур гетеролигандных комплексов.

Предварительно методом рН-метрического титрования на фоне 1.0 М. KNO₃ определены константы протолитических равновесий для дигидразидов. Полученные, а также известные константы диссоциации различных форм L-гистидина [7] представлены в табл. 1. Константы pK_{a1}, pK_{a2} для дигидразидов кислот характеризуют отщепление ионов водорода от двух групп C(O)NHNH₃⁺. Константы pK_{a1}, pK_{a2} и pK_{a3} для гистидина соответствуют диссоциации карбоксигруппы, протонированного атома азота имидазольного кольца и аммонийной группы соответственно.

Следующим этапом работы являлось рН-метрическое титрование растворов меди(II) с дигидразидом малоновой/адипиновой кислоты на

Таблица 2. Константы устойчивости гомолигандных комплексных соединений меди(II) с дигидразидами малоновой (L), адипиновой (L') кислот и L-гистидином (HisH) в водной среде на фоне 1.0 М. KNO₃ при 25.0°C

Равновесие	lgβ ^a	lg(K ₁ /K ₂)
Cu ²⁺ + LH ⁺ ⇌ Cu(LH) ³⁺	3.447(1)	
Cu ²⁺ + L ⇌ CuL ²⁺	4.406(1)	
Cu ²⁺ + 2LH ⁺ ⇌ Cu(LH) ₂ ⁴⁺	5.684(5)	1.21
Cu ²⁺ + L + LH ⁺ ⇌ Cu(LH)L ³⁺	6.927(2)	
Cu ²⁺ + 2L ⇌ CuL ₂ ⁴⁺	7.601(2)	1.21
2Cu ²⁺ + L ⇌ Cu ₂ L ⁴⁺	6.553(2)	
2Cu ²⁺ + 2L ⇌ Cu ₂ L ₂ ⁴⁺	10.06(3)	
Cu ²⁺ + L'H ⁺ ⇌ Cu(L'H) ³⁺	4.277(1)	
Cu ²⁺ + L' ⇌ Cu(L') ²⁺	5.217(2)	
Cu ²⁺ + L' ⇌ Cu(L'H ₁) ⁺ + H ⁺	0.89(2)	
Cu ²⁺ + 2L'H ⁺ ⇌ Cu(L'H) ₂ ⁴⁺	7.366(8)	1.19
Cu ²⁺ + L' + L'H ⁺ ⇌ Cu(L'H)(L') ³⁺	8.661(6)	
Cu ²⁺ + 2L' ⇌ Cu(L') ₂ ⁴⁺	9.18(1)	1.25
2Cu ²⁺ + L' ⇌ Cu ₂ (L') ⁴⁺	7.841(5)	
2Cu ²⁺ + 2L' ⇌ Cu ₂ (L') ₂ ⁴⁺	14.089(1)	
Cu ²⁺ + HisH ⇌ Cu(HisH) ²⁺	5.252 [7]	
Cu ²⁺ + His ⁻ ⇌ Cu(His) ⁺	10.056 [7]	
Cu ²⁺ + 2HisH ⇌ Cu(HisH) ₂ ²⁺	9.502 [7]	1.00
Cu ²⁺ + His ⁻ + HisH ⇌ Cu(HisH)(His) ⁺	14.875 [7]	
Cu ²⁺ + 2His ⁻ ⇌ Cu(His) ₂	17.985 [7]	2.13

^a В скобках даны стандартные отклонения в последней значащей цифре.

фоне 1.0 М. KNO₃ при различных соотношениях металл–лиганд (2:1, 1:1, 1:2). Гомолигандное комплексообразование в этих системах исследовано ранее без фонового электролита [8, 9]. Бинарная система медь(II)–L-гистидин на том же солевом фоне была изучена ранее [7]. В табл. 2 приведены

рассчитанные составы и константы устойчивости комплексов, существующих в гомолигандных системах при $\text{pH} = 1.5\text{--}5.5$.

Полидентатная природа дигидразидов кислот проявляется в формировании протонированных и димерных комплексов $\text{Cu}(\text{LH})^{3+}$, $\text{Cu}(\text{L}'\text{H})^{3+}$, Cu_2L^{4+} , $\text{Cu}_2(\text{L}')^{4+}$, $\text{Cu}_2\text{L}_2^{4+}$, $\text{Cu}_2(\text{L}')_2^{4+}$, $\text{Cu}(\text{LH})\text{L}^{3+}$ и $\text{Cu}(\text{L}'\text{H})(\text{L}')^{3+}$. В бинарной системе с дигидразидом адипиновой кислоты выявлено депротонирование комплекса $\text{Cu}(\text{L}')^{2+}$, в результате чего образуется форма $\text{Cu}(\text{L}'\text{H}_{-1})^+$; при концентрациях $c_{\text{Cu(II)}} = 4.92 \times 10^{-3}$, $c'_{\text{L}} = 5.01 \times 10^{-3}$ моль/л накапливается $\sim 7\%$ этой формы при $\text{pH} = 5.8$. Вследствие депротонирования гидразидных комплексов и образования нейтральных форм $\text{Cu}(\text{LH}_{-1})_2$ и $\text{Cu}(\text{L}'\text{H}_{-1})_2$, вероятно, происходит помутнение кислых растворов меди(II) с дигидразидами малоновой (при $\text{pH} \sim 3.6$) и адипиновой кислот (при $\text{pH} \sim 5.5$). Образование этих комплексов подтверждено спектрофотометрическим экспериментом: в спектрах растворов меди(II) с дигидразидом малоновой кислоты при $\text{pH} = 3.55\text{--}3.76$, когда растворы начинают опалесцировать, максимум полосы поглощения меди(II) существенно смещается в сторону коротких длин волн (рис. 1).

Как видно из табл. 2, устойчивость комплексов 1:1, 1:2 и 2:2 с протонированной и молекулярной формами дигидразида адипиновой кислоты заметно выше, чем с дигидразидом малоновой кислоты, что объясняется как увеличением электронной плотности на донорных атомах азота, так и уменьшением стерических препятствий для одновременной координации обоих гидразидных фрагментов к металлу при удлинении углеводородной цепи. В частности, логарифмы констант димеризации комплексов CuL^{2+} и $\text{Cu}(\text{L}')^{2+}$ составляют 1.248 и 3.655 соответственно.

Из сопоставления данных (табл. 2) следует, что отношения логарифмов ступенчатых констант устойчивости моно- и бискомплексов меди(II), $\lg(K_1/K_2)$, с монопротонированными формами дигидразидов малоновой и адипиновой кислот равны соответственно 1.21 и 1.19, а с депротонированными формами дигидразидов – соответственно 1.21 и 1.25, что близко к статистически ожидаемым значениям при бидентатной координации лигандов $\{\lg(K_1/K_2)_{\text{стат}} = 1.2\text{--}1.4 [10, 11]\}$.

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 90 № 3 2020

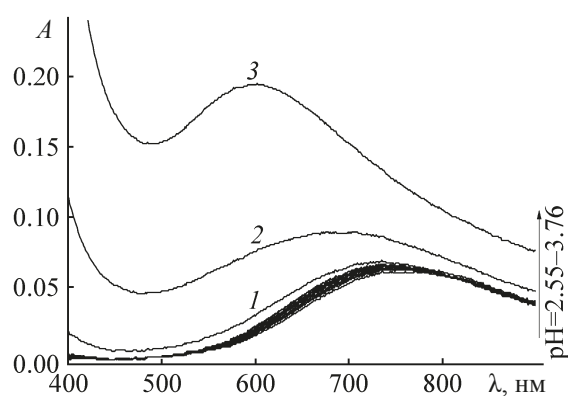


Рис. 1. Электронные спектры поглощения водных растворов меди(II) с дигидразидом малоновой кислоты (L) при $\text{pH} = 3.55$ (1), 3.62 (2), 3.76 (3). $c_{\text{Cu(II)}} = 5.02 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{L}} = 5.07 \times 10^{-3}$ моль/л, 25.0°C .

Комплексообразование в гетеролигандных системах медь(II)–гидразид малоновой/адипиновой кислоты–L-гистидин исследовано при соотношениях металл–дигидразид–гистидин 1:1:1 и 2:1:2. Кривые титрования в виде зависимостей функции Бьеррума (n) от pH в этих системах до областей образования осадков приведены на рис. 2. Рассчитанные из них стехиометрические параметры и константы образования комплексов представлены в табл. 3. Примеры долевого распределения комплексных форм показаны на рис. 3, 4.

Из табл. 3 следует, что устойчивость гетеролигандных комплексов одинакового состава $\text{Cu}(\text{HisH})\text{L}^{2+}$ и $\text{Cu}(\text{HisH})(\text{L}')^{2+}$ увеличивается при переходе от дигидразида малоновой кислоты к дигидразиду адипиновой кислоты, как и в случае гомолигандных комплексов, что согласуется с повышенными электронодонорными свойствами дигидразида адипиновой кислоты. Отсутствие в кислых рас-

Таблица 3. Константы устойчивости гетеролигандных комплексных соединений меди(II) с дигидразидами малоновой (L), адипиновой (L') кислот и L-гистидином (HisH) в водной среде на фоне 1.0 М. KNO_3 при 25.0°C

Равновесие	$\lg\beta^a$	$\Delta\lg K$
$\text{Cu}^{2+} + \text{HisH} + \text{L} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{HisH})\text{L}^{2+}$	8.90(1)	-0.750
$\text{Cu}^{2+} + \text{HisH} + \text{L}' \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{HisH})(\text{L}')^{2+}$	9.49(2)	-0.980
$\text{Cu}^{2+} + \text{His}^- + \text{L}' \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{His})(\text{L}')^+$	14.770(4)	-0.503

^a В скобках даны стандартные отклонения в последней значащей цифре.

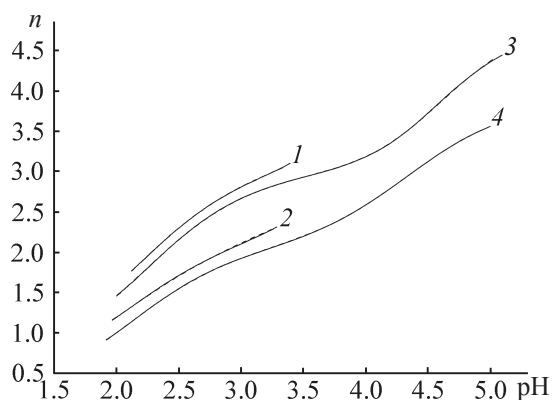


Рис. 2. Зависимости функции Бьеррума (n) от pH для систем медь(II)–дигидразид малоновой кислоты (L)–L-гистидин (HisH)–вода–1.0 М. KNO_3 (1, 2) и медь(II)–дигидразид адипиновой кислоты (L')–L-гистидин (HisH)–вода–1.0 М. KNO_3 (3, 4). 1 – $c_{\text{Cu(II)}} = 5.02 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{L}} = 5.07 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{HisH}} = 5.17 \times 10^{-3}$ моль/л; 2 – $c_{\text{Cu(II)}} = 9.76 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{L}} = 4.93 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{HisH}} = 9.88 \times 10^{-3}$ моль/л; 3 – $c_{\text{Cu(II)}} = 2.99 \times 10^{-3}$ моль/л, $c'_{\text{L}} = 3.08 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{HisH}} = 3.08 \times 10^{-3}$ моль/л; 4 – $c_{\text{Cu(II)}} = 2.99 \times 10^{-3}$ моль/л, $c'_{\text{L}} = 1.56 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{HisH}} = 3.08 \times 10^{-3}$ моль/л, 25.0°C.

творях заметных количеств гетеролигандной частицы $\text{Cu}(\text{His})(\text{L})^+$ объясняется ограниченностью доступного для исследования диапазона pH ≤ 3.4 .

Для гетеролигандных комплексов $\text{Cu}(\text{HisH})(\text{L})^{2+}$ и $\text{Cu}(\text{HisH})(\text{L}')^{2+}$ разности между логарифмами

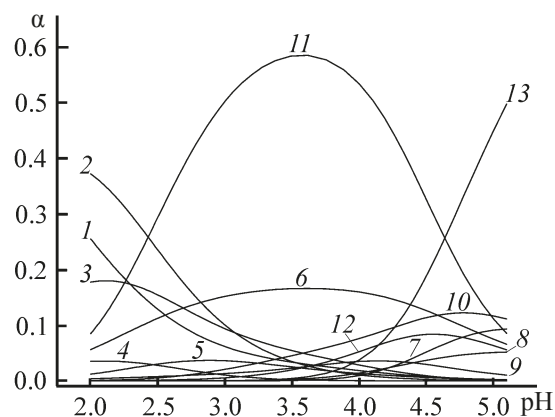


Рис. 4. Диаграмма долевого распределения комплексных форм в системе медь(II)–дигидразид адипиновой кислоты (L')–L-гистидин (HisH)–вода–1.0 М. KNO_3 . $c_{\text{Cu(II)}} = 2.99 \times 10^{-3}$ моль/л, $c'_{\text{L}} = 3.08 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{HisH}} = 3.08 \times 10^{-3}$ моль/л. 1 – Cu^{2+} , 2 – $\text{Cu}(\text{L}'\text{H})^{3+}$, 3 – $\text{Cu}_2(\text{L}')^{4+}$, 4 – $\text{Cu}(\text{L}'\text{H})_2^{4+}$, 5 – $\text{Cu}(\text{L}'\text{H})(\text{L}')^{3+}$, 6 – $\text{Cu}(\text{L}')^{2+}$, 7 – $\text{Cu}(\text{HisH})(\text{His})^+$, 8 – $\text{Cu}(\text{His})^+$, 9 – $\text{Cu}(\text{HisH})^{2+}$, 10 – $\text{Cu}(\text{L}')_2^{2+}$, 11 – $\text{Cu}_2(\text{L}')_2^{4+}$, 12 – $\text{Cu}(\text{HisH})(\text{L}')^{2+}$, 13 – $\text{Cu}(\text{His})(\text{L}')^+$.

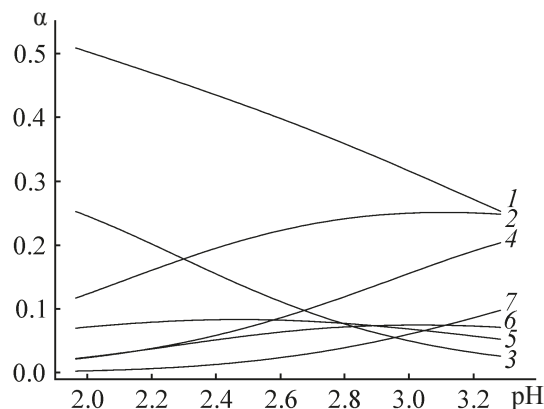


Рис. 3. Диаграмма долевого распределения комплексных форм в системе медь(II)–дигидразид малоновой кислоты (L)–L-гистидин (HisH)–вода–1.0 М. KNO_3 ; $c_{\text{Cu(II)}} = 9.76 \times 10^{-3}$, $c_{\text{L}} = 4.93 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{HisH}} = 9.88 \times 10^{-3}$ моль/л. 1 – Cu^{2+} , 2 – CuL^{2+} , 3 – $\text{Cu}(\text{LH})^{3+}$, 4 – $\text{Cu}(\text{HisH})^{2+}$, 5 – Cu_2L^{4+} , 6 – $\text{Cu}_2\text{L}_2^{4+}$, 7 – $\text{Cu}(\text{HisH})(\text{L})^{2+}$.

констант устойчивости гетеро- и двух соответствующих гомолигандных комплексов ($\Delta \lg K = \lg \beta_{\text{МАВ}} - \lg \beta_{\text{МА}} - \lg \beta_{\text{МВ}}$) близки к ожидаемым на основе статистических соображений ($\Delta \lg K_{\text{стат}} = -0.90$ [11, 12]), в то время как для соединения $\text{Cu}(\text{His})(\text{L}')^+$ наблюдается некоторая экстрастабилизация ($\Delta \lg K = -0.503$).

Квантово-химические расчеты структур гетеролигандных комплексов выполнены с учетом установленной ранее пентакоординации соединений меди(II) в растворах [13–15]. В первую координационную сферу каждого комплекса была включена только одна молекула воды, а эффект остальных молекул растворителя учтен в рамках континуальной модели С-PCM [16]. Как показали расчеты (рис. 5), в комплексах $\text{Cu}(\text{HisH})(\text{L})^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{HisH})(\text{L}')^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ реализуется цепь водородных связей между протонированной имидазольной группой гистидина и атомом кислорода гидразидного фрагмента через аксиально координированную молекулу воды.

Из рис. 5 следует, что *cis*-структуры гетеролигандных комплексов $\text{Cu}(\text{His})(\text{L})^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{His})(\text{L}')^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, в которых молекула воды несколько смещена из аксиального положения, энергетически более

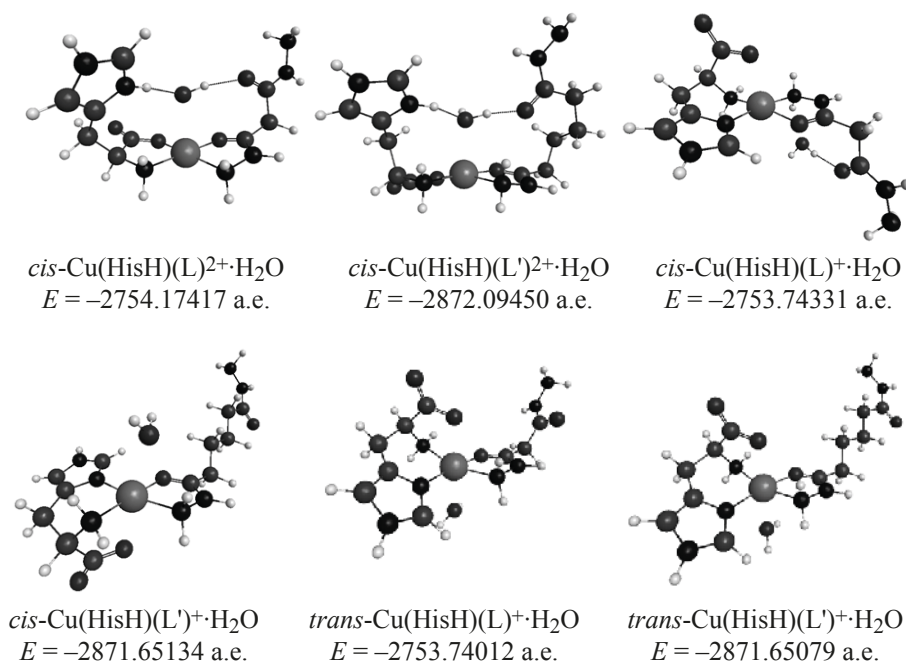


Рис. 5. Структуры и энергии изомеров гетеролигандных комплексов меди(II) с L-гистидином и дигидразидами малоново́й (L) и адипиновой (L') кислот, оптимизированные в расчетах методом DFT по программе GAMESS на уровне CAM-B3LYP/TZVP с учетом эффекта растворителя в модели C-PCM.

выгодны, чем соответствующие *транс*-структуры. Это объясняется проявлением *транс*-влияния в комплексах меди(II), при котором наиболее сильные *транс*-лигандные фрагменты (группы NH₂) не располагаются на одной координате. Такой эффект был установлен ранее для гомолигандных комплексов меди(II) с L/DL-гистидином [7]. Проявление трансвлияния в гетеролигандных комплексах меди(II) с гистидином и гидразидами дикарбоновых кислот установлено впервые.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы нитрат меди(II) марки ХЧ, L-гистидин фирмы «Reanal», дигидразид адипиновой кислоты марки ХЧ. Дигидразид малоново́й кислоты синтезировали по реакции Курциуса действием диэтилового эфира малоново́й кислоты на гидразингидрат по стандартной методике [17] с последующей перекристаллизацией из воды и этанола и высушиванием при 60°C; чистоту продукта реакции проверяли по температуре плавления. Перед применением все соединения очищали перекристаллизацией из водно-спиртового раствора.

Концентрацию меди(II) определяли иодометрически, концентрации лигандов и фоновой соли

KNO₃ задавали по их точным навескам. Солевой фон создавали введением перекристаллизованного из водного раствора нитрата калия марки ХЧ. Этот фон поддерживали как в титруемых, так и в титрующих растворах. Для удаления следов карбонатов исходные свежие насыщенные растворы KOH очищали декантацией и выдерживали в атмосфере аргона. Титрующие и титруемые растворы продували аргоном в течение всей процедуры титрования. Применяли только свежеприготовленные растворы.

Титрование выполняли на автоматических титраторах Basic Titrino 794 (Metrohm) со стеклянными электродами Metrohm 6.0228.000 и 907 Titrando (Metrohm) со стеклянными электродами Metrohm 6.0258.010 в условиях термостатирования (25.0±0.1°C). Точность измерений pH была проверена в специальных экспериментах и составляла в среднем ±0.001 лог. ед. Тангенс угла наклона калибровочной зависимости составлял 1.000±0.001. О воспроизводимости результатов судили по полному соответствию pH стандартных буферных растворов до и после титрования.

Электронные спектры растворов регистрировали на спектрофотометре PerkinElmer Lambda

EZ-210 в кювете толщиной 1.0 см. Оптическую плотность растворов определяли при 25.0°C (термостатирование) с точностью 0.001 лог. ед. по отношению к раствору в отсутствие меди(II).

Обработка экспериментальных данных выполнена по программе STALABS [18, 19], с помощью которой рассчитаны параметры равновесий образующихся комплексов.

Структуры изомеров ряда гетеролигандных комплексов были оптимизированы в расчетах методом теории функционала плотности (DFT) [20] по программе GAMESS (US) [21] с помощью трехпараметрического обменного функционала Becke [22] и корреляционного функционала Lee–Yang–Parr [23] в известной модификации CAM-B3LYP [24], а также полноэлектронного базисного набора Schäfer и др. [25], TZVP. Для учета эффектов растворителя была использована модель поляризуемого континуума (C-PCM) [16]. Во всех расчетах критерий толерантности при оптимизации энергии составлял 10^{-5} Хартри. Расчеты выполнены с использованием кластеров Казанского федерального университета и Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Фридман Я.Д., Сванидзе О.П., Долгашова Н.В., Гогоршвили П.В. // Изв. АН Киргиз. ССР. 1973. № 6. С. 54.
- Фридман Я.Д., Сванидзе О.П., Долгашова Н.В., Гогоршвили П.В. // ЖНХ. 1974. Т. 19. № 12. С. 3304.
- Каркарашвили М.В., Бешкенадзе И.А. // Иссл. в обл. химии компл. и простых соед. некоторых переходных и редких металлов. 1978. Вып. 3. С. 32.
- Каркарашвили М.В., Бешкенадзе И.А. // Иссл. в обл. химии компл. и простых соед. некоторых переходных и редких металлов. 1978. Вып. 3. С. 44.
- Трошанин Н.В., Разрывина А.А., Гилязетдинов Э.М., Бычкова Т.И., Штырлин В.Г. // Уч. записки Казанск. унив. Сер. Естеств. науки. 2017. Т. 159. Кн. 1. С. 40.
- Бычкова Т.И., Штырлин В.Г., Захаров А.В. // ЖНХ. 1989. Т. 34. № 11. С. 2820.
- Shtyrlin V.G., Zyavkina Yu.I., Gilyazetdinov E.M., Bukharov M.S., Krutikov A.A., Garipov R.R., Mukhtarov A.S., Zakharov A.V. // Dalton Trans. 2012. Vol. 41. P. 1216. doi 10.1039/c1dt11309g
- Афанасьева Г.В., Бычкова Т.И., Штырлин В.Г., Шакирова А.Р., Захаров А.В. // ЖОХ. 2006. Т. 76. № 5. С. 794; Afanas'eva G.V., Bychkova T.I., Shtyrlin V.G., Shakirova A.R., Zakharov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2006. Vol. 76. N 5. P. 757. doi 10.1134/S1070363206050185
- Бычкова Т.И., Афанасьева Г.В., Ижболдина Э.В. // Уч. записки Казанск. унив. Сер. Естеств. науки. 2009. Т. 151. Кн. 4. С. 39.
- Яцимирский К.Б., Кресс Е.Е., Гвяздовская В.Л. Константы устойчивости комплексов металлов с биолигандами. Киев: Наукова думка, 1979. 228 с.
- Sigel H. // IUPAC Coord. Chem. 20. Invit. Lect. 20th Int. Conf. Coord. Chem. Calcutta, 1979. Oxford; New York: Pergamon Press, 1980. P. 27.
- Бек М., Надьнал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 413 с.
- Bukharov M.S., Shtyrlin V.G., Mukhtarov A.Sh., Mamin G.V., Stapf S., Mattea C., Krutikov A.A., Il'in A.N., Serov N.Yu. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Vol. 16. N 20. P. 9411. doi 10.1039/c4cp00255e
- Bukharov M.S., Shtyrlin V.G., Mamin G.V., Stapf S., Mattea C., Mukhtarov A.Sh., Serov N.Yu., Gilyazetdinov E.M. // Inorg. Chem. 2015. Vol. 54. N 20. P. 9777. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b01467
- Bukharov M.S., Shtyrlin V.G., Gilyazetdinov E.M., Serov N.Y., Madzhidov T.I. // J. Comput. Chem. 2018. Vol. 39. N 14. P. 821. doi 10.1002/jcc.25154
- Cossi M., Rega N., Scalmani G., Barone V. // J. Comput. Chem. 2003. Vol. 24. N 6. P. 669. doi 10.1002/jcc.10189
- Смун П.А.С. Органические реакции. М.: ИЛ, 1951. Ч. 3. С. 322.
- Krutikov A.A., Shtyrlin V.G., Spiridonov A.O., Serov N.Yu., Il'yin A.N., Bukharov M.S., Gilyazetdinov E.M. // J. Phys. 2012. Vol. 394. P. 012031. doi 10.1088/1742-6596/394/1/012031
- Shtyrlin V.G., Gilyazetdinov E.M., Serov N.Yu., Pyreu D.F., Bukharov M.S., Krutikov A.A., Aksenin N.S., Gizatullin A.I., Zakharov A.V. // Inorg. Chim. Acta. 2018. Vol. 477. P. 135. doi 10.1016/j.ica.2018.02.018
- Kohn W., Becke A.D., Parr R.G. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. N 31. P. 12974. doi 10.1021/jp9606691
- Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. N 11. P. 1347. doi 10.1002/jcc.540141112
- Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. N 7. P. 5648. doi 10.1063/1.464913
- Lee C.T., Yang W.T., Parr R.G. // Phys. Rev. (B). 1988. Vol. 37. N 2. P. 785. doi 10.1103/PhysRevB.37.785
- Yanai T., Tew D.P., Handy N.C. // Chem. Phys. Lett. 2004. Vol. 393. P. 51. doi 10.1016/j.cplett.2004.06.011
- Schäfer A., Huber C., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100. N 8. P. 5829. doi 10.1063/1.467146

Heteroligand Complexes of Copper(II) with Malonic and Adipic Acids Dihydrazides and L-Histidine

N. V. Troshanin*, E. M. Gilyazetdinov, T. I. Bychkova, and V. G. Shtyrlin

Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, 420008 Russia

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

Received July 28, 2019; revised July 28, 2019; accepted August 5, 2019

Using the methods of pH metry and mathematical modeling, we studied the complexation in copper(II)–malonic (L)/adipic acid (L')–L-histidine (HisH) ternary systems in an aqueous medium against a 1.0 M. KNO₃ solution at 25.0°C. The stability constants of heteroligand complexes (1:1:1) were determined. Quantum chemical calculations of the structures of heteroligand complexes were performed. It was revealed that the Cu(His)(L)⁺ and Cu(His)(L')⁺ complexes exist predominantly in a *cis*-form.

Keywords: pH-metry, copper(II), heteroligand complexes, complex stability