

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С ЯБЛОЧНЫМ ПЕКТИНОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ L-ГИСТИДИНОМ И L-ФЕНИЛАЛАНИНОМ

© 2021 г. Р. Х. Мударисова^{a,*}, О. С. Куковинец^b, С. В. Колесов^a

^a Уфимский институт химии Уфимского исследовательского центра Российской академии наук,
пр. Октября 71, Уфа, 450054 Россия

^b Башкирский государственный университет, Уфа, 450014 Россия
*e-mail: mudarisova@anrb.ru

Поступило в Редакцию 26 мая 2021 г.

После доработки 26 мая 2021 г.

Принято к печати 10 июня 2021 г.

На основе яблочного пектина, модифицированного L-гистидином и L-фенилаланином, получены новые полимерные комплексы меди(II). Спектрофотометрическими методами определена стехиометрия образующихся комплексов, интервалы pH их существования, а также рассчитаны константы устойчивости и стандартные термодинамические характеристики (ΔH° , ΔG° , ΔS°) комплексообразования. Выявлены особенности термического поведения медных комплексов на основе пектиновых лигандов.

Ключевые слова: яблочный пектин, химическая модификация, аминокислоты, комплексообразование, медь(II), константы устойчивости

DOI: 10.31857/S0044460X21080151

Комплексные соединения металлов на основе полимеров находят применение в качестве стимуляторов роста растений и животных, а также в качестве профилактических, лечебных и защитных средств [1, 2]. Среди полимерных металлокомплексов, в которых один из лигандов – аминокислота, а другой – биополимер, найдены соединения, обладающие потенциальной биологической активностью [3–9]. Изучение комплексообразования модифицированных аминокислотами полисахаридов с ионами «металлов жизни» связано с решением многих проблем биохимии и медицины [10–12]. Медь – типичный биометалл, играющий важную роль в ферментативных процессах, в кроветворении, а находясь в составе антиоксидантной ферментной защитной системы организма, участвует в детоксикации пероксидных радикалов.

Незаменимые аминокислоты фенилаланин и гистидин играют значительную роль в химических и биохимических процессах. Фенилаланин

принимает участие в формировании и стабилизации пространственной трехмерной структуры белков, которая необходима для их корректной работы в организме [13, 14]. Гистидин входит в состав активных центров многих ферментов и является предшественником в биосинтезе гистамина [15, 16]. Эта одна из важнейших аминокислот, которая способствует росту и восстановлению тканей, в большом количестве находится в гемоглобине. Используемые в качестве полимерной матрицы пектиновые полисахариды обладают разнообразной биологической активностью и способностью к комплексообразованию как с органическими, так и неорганическими субстанциями [17–21].

Нами исследованы комплексные соединения меди(II) с яблочным пектином, модифицированным L-гистидином и L-фенилаланином. Синтез гомолигандных медных комплексов на основе яблочного пектина (HL¹), индивидуальных фенилаланина (HL²) и гистидина (HL³) проводили в

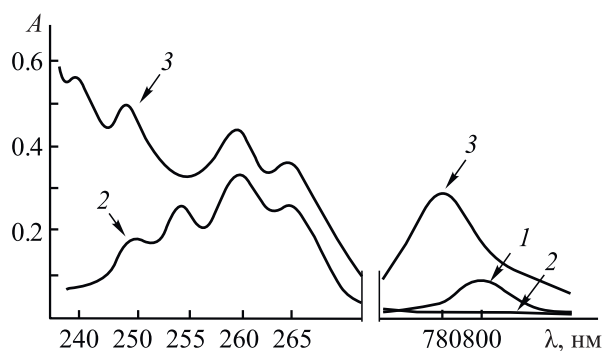


Рис. 1. Электронные спектры поглощения водных растворов Cu^{2+} (1), HL^4 (2), $\text{HL}^4\text{-Cu}^{2+}$ (3). $c_{\text{HL}} 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{Cu}^{2+}} 10^{-3}$ моль/л, 298 К, растворитель – вода.

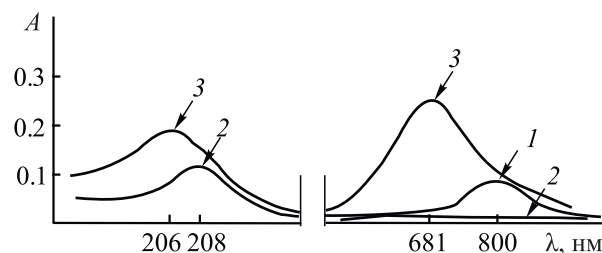


Рис. 2. Электронные спектры поглощения водных растворов Cu^{2+} (1), HL^5 (2), $\text{HL}^5\text{-Cu}^{2+}$ (3). $c_{\text{HL}} 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{Cu}^{2+}} 10^{-3}$ моль/л, 298 К, растворитель – вода.

водной среде в одну стадию при взаимодействии с сульфатом меди(II). Гетеролигандные комплексы меди с модифицированными фенилаланином (HL^4) и гистидином (HL^5) пектинами проводили в две стадии. На первой стадии при взаимодействии пектина с фенилаланином или с гистидином получали модифицированные пектиновые лиганды. На второй стадии из полимерных лигандов и сульфата меди(II) получали медные комплексы модифицированных пектинов.

За основу изучения образования комплексов было принято изменение формы спектров поглощения и величин оптической плотности растворов сульфата меди(II) в присутствии исследуемых лигандов (HL). Формирование комплексов HL-Cu^{2+} сопровождается гиперхромным эффектом и гипсохромным сдвигом (рис. 1, 2) и зависит от кислотности среды. В качестве оптимальной выбрана длина волны 800 нм, при которой собственное поглощение реагентов при разных величинах pH

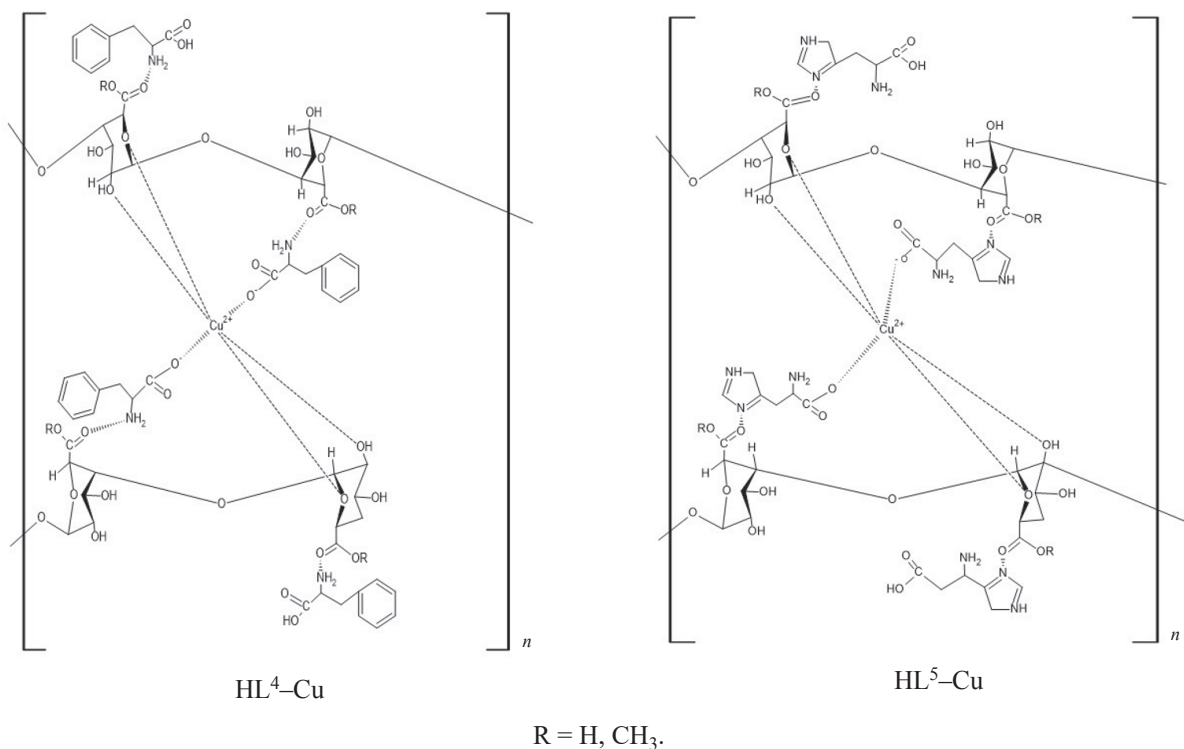
незначительно, а комплексные соединения обнаруживают значительный гиперхромный эффект. Формирование максимума светопоглощения и возрастание оптической плотности происходит постепенно с понижением кислотности растворов. Комплексообразование начинается в кислой среде и продолжается в средах с pH 6–8 в зависимости от природы лигандов (рис. 3). При оптимальной величине pH 6–8 оптическая плотность комплекса как в УФ области, так и в видимой области спектра достигает наибольшего значения. Уменьшение кислотности до $\text{pH} > 8$ приводит к гидролизу комплекса и выпадению осадка гидроксида меди(II).

Образование комплексных соединений подтверждается данными ИК спектроскопии (табл. 1). В ИК спектрах комплексов HL-Cu^{2+} полосы поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ проявляются в области 1622–1600 и 1415–1395 cm^{-1} соответственно. При координации депротонированной карбоксильной группы с атомом металла частота асимметричного

Таблица 1. Спектральные характеристики комплексов меди(II) с модифицированным яблочным пектином

Комплекс	УФ спектр, λ, нм	ИК спектр, ν, cm^{-1}
$\text{HL}^1\text{-Cu}^{2+}$	805	3307 $\nu(\text{O-H})$, 1609 $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$, 1411 $\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$, 1143–1019 $\nu(\text{C-O}, \text{C-C})$
$\text{HL}^2\text{-Cu}^{2+}$	241, 250, 260, 264, 787	3333 $\nu(\text{N-H})$, 3249 $\nu(\text{N-H})$, 1620 $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$, 1496 $\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$, 1564 $\delta(\text{N-H})$, 1574 $\nu(\text{C=C}_{\text{Ar}})$
$\text{HL}^3\text{-Cu}^{2+}$	208, 687	3133 $\nu(\text{N-H})$, 1620 $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$, 1590 $\delta(\text{N-H})$, 1400 $\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$
$\text{HL}^4\text{-Cu}^{2+}$	240, 250, 260, 263, 780	3326 $\nu(\text{N-H})$, 3252 $\nu(\text{N-H})$, 3600–3100 $\nu(\text{O-H})$, 1615 $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$, 1415 $\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$, 1138, 1020 $\nu(\text{C-O}, \text{C-C})$
$\text{HL}^5\text{-Cu}^{2+}$	206, 681	3600–3100 $\nu(\text{O-H})$, 3139 $\nu(\text{N-H})$, 1600 $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$, 1409 $\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$, 1144, 1022 $\nu(\text{C-O}, \text{C-C})$

Схема 1.



валентного колебания повышается, а частота симметричного валентного колебания понижается. Так как разность волновых чисел валентных асимметричных и симметричных колебаний ионизированных карбоксильных групп меньше 300 см^{-1} , можно предполагать бидентантную координацию карбоксильных групп лиганда с катионом меди(II) [22]. В полимерных комплексах $\text{HL}^1\text{-Cu}^{2+}$, $\text{HL}^4\text{-Cu}^{2+}$ и $\text{HL}^5\text{-Cu}^{2+}$ наблюдается высокочастотное смещение полосы поглощения вторичных гидроксильных групп полимерного лиганда в результате ослабления водородных связей за счет координации катионов меди(II) с кислородными атомами гидроксильных групп при атомах C^2 углеводных остатков. Кроме того, положение полос поглощения $\nu(\text{C}-\text{O}, \text{C}-\text{C})$ пиранозного цикла полимерного лиганда смещается в длинноволновую область. Это может быть обусловлено связью ионов меди с кольцевым кислородным атомом пиранозного цикла, что характерно для мономерных уруновых кислот [23].

На основе литературных [23–25] и полученных нами спектральных данных ниже приведены пред-

полагаемые графические формулы полимерных комплексов, включающих фенилаланин ($\text{HL}^4\text{-Cu}$) и гистидин ($\text{HL}^5\text{-Cu}$) (схема 1).

Молярное соотношение компонентов в комплексах HL-Cu^{2+} , равное 2:1, установлено методами

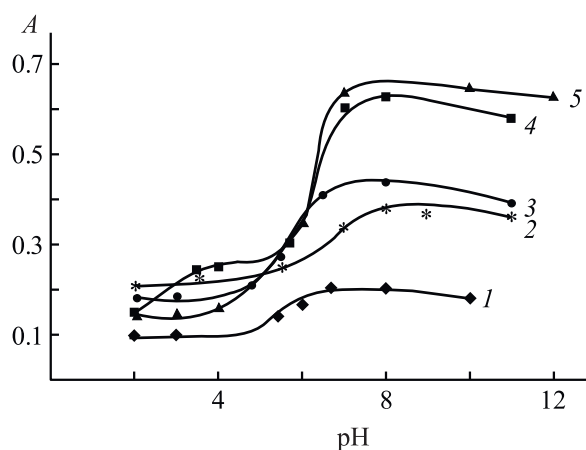


Рис. 3. Изменение оптической плотности от pH водных растворов $\text{HL}^1\text{-Cu}^{2+}$ (1), $\text{HL}^4\text{-Cu}^{2+}$ (2), $\text{HL}^2\text{-Cu}^{2+}$ (3), $\text{HL}^3\text{-Cu}^{2+}$ (4), $\text{HL}^5\text{-Cu}^{2+}$ (5). $c_{\text{HL}} 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{Cu}^{2+}} 10^{-3}$ моль/л, 298 К.

Таблица 2. Константы устойчивости и термодинамические характеристики комплексов Cu(II) с модифицированным яблочным пектином

Соединение	<i>T</i> , К	$\beta_k \times 10^{-3}$, л/моль	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль·К)	ΔG° , кДж/моль
HL ¹ -Cu ²⁺	273	1.2±0.1	-9.1±0.1	35.6±0.2	-19.8±0.1
	298	0.6±0.1			
	313	1.0±0.1			
HL ² -Cu ²⁺	273	1.3±0.1	-10.7±0.1	20.8±0.1	-16.8±0.1
	298	1.0±0.1			
	313	0.7±0.1			
HL ³ -Cu ²⁺	273	1.5±0.2	-14.3±0.1	10.3±0.1	-17.3±0.1
	298	1.3±0.1			
	313	0.8±0.1			
HL ⁴ -Cu ²⁺	273	1.8±0.1	-13.7±0.1	12.4±0.1	-17.4±0.1
	298	1.4±0.1			
	313	0.8±0.1			
HL ⁵ -Cu ²⁺	273	5.1±0.2	-15.0±0.1	16.8±0.1	-19.9±0.1
	298	3.1±0.2			
	313	2.0±0.1			

изомолярных серий и мольных отношений. Из угла наклона зависимости $[\text{Cu}^{2+}]_0/(A - A_0)$ от $1/[\text{HL}]$, где $[\text{Cu}^{2+}]_0$ – начальная концентрация сульфата меди(II), $[\text{HL}]$ – концентрация лиганда, A и A_0 – оптические плотности растворов в присутствии и в отсутствие HL, определены константы устойчивости комплексов (табл. 2). Устойчивость комплексов с Cu^{2+} изменяется в следующем порядке: $\text{HL}^1 < \text{HL}^2 < \text{HL}^3 < \text{HL}^4 < \text{HL}^5$. Таким образом, модификация пектина аминокислотами повышает устойчивость комплексов в 1.5–5 раз, что можно объяснить повышением основности модифицированного пектинового лиганда, а также его полидентантностью и способностью к кооперативным взаимодействиям. На устойчивость комплексов также влияет вид модифицирующей полисахарид аминокислоты. Устойчивость комплексов $\text{HL}^5\text{-Cu}^{2+}$ выше, чем $\text{HL}^4\text{-Cu}^{2+}$, что может быть обусловлено строением молекулы HL^5 , в состав которой входят пиррольный и пиридиновый атомы азота, оказывающие влияние на комплексообразование. Вероятнее всего, причина стабилизации комплекса – эффект так называемого d - π -взаимодействия [26] с переносом электронной плотности с p -орбитали атома кислорода карбонильной группы пектиновой матрицы через d -орбиталь иона металла на π -акцепторную систему имидазольного фрагмента гистидина.

Комплексообразование исследуемых систем характеризуются отрицательными значениями энтальпии и положительными значениями энтропии, т.е. связывание компонентов комплексов энтальпийно-энтропийно благоприятно ($\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ > 0$). Увеличение экзотермичности реакций при переходе от двух- к трехкомпонентным комплексам меди(II), по-видимому, можно объяснить стабилизацией комплексов за счет кооперативного характера взаимодействия полимерного лиганда с ионом металла [25]. Положительные значения энтропии связаны с высвобождением молекул воды из координационной сферы металлокомплексов.

К одной из физико-химических характеристик комплексов меди с полимерами, определяющих их применение, относится термическая устойчивость. Термоокислительное разложение всех лигандов и комплексов металлов с полимерами протекает в две ступени. С практической точки зрения, наиболее важна первая ступень потери массы в интервале 313–626 К. Из данных по термической устойчивости комплексов (табл. 3) следует, что комплекс $\text{HL}^1\text{-Cu}^{2+}$ характеризуется более высокой устойчивостью, чем сам пектин, по всей вероятности, из-за стабилизирующего влияния ионов Cu^{2+} . Комплексы $\text{HL}^2\text{-Cu}^{2+}$ и $\text{HL}^3\text{-Cu}^{2+}$ также характеризуются повышенной термоокислительной

Таблица 3. Характеристики распада полученных соединений на первой ступени термоокислительного разложения

Соединение	Температура начала ступени, К	Температура конца ступени, К	Потеря массы, %
HL ¹	333.5	620.7	63.5
HL ²	460.9	625.6	93.4
HL ³	284.2	634.4	38.4
HL ⁴	320.2	481.7	23.6
HL ⁵	328.9	505.9	30.3
HL ¹ -Cu ²⁺	403.0	625.9	52.0
HL ² -Cu ²⁺	326.8	572.8	53.9
HL ³ -Cu ²⁺	293.9	581.2	20.9
HL ⁴ -Cu ²⁺	312.9	558.6	41.4
HL ⁵ -Cu ²⁺	314.9	586.4	43.2

Таблица 4. Элементный состав комплексов Cu(II) с модифицированным яблочным пектином

Комплекс	Найдено, %				Формула	Вычислено, %			
	C	H	N	Cu ²⁺		C	H	N	Cu ²⁺
HL ¹ -Cu ²⁺	29.44	4.88	–	11.08	[Cu(C ₁₃ H ₁₆ O ₁₂) ₂] _n	29.41	3.39	–	12.06
HL ² -Cu ²⁺	54.31	4.63	7.12	15.45	Cu(C ₉ H ₉ NO ₂) ₂	54.77	5.58	7.10	16.23
HL ³ -Cu ²⁺	37.79	4.01	21.97	16.32	Cu(C ₆ H ₇ N ₃ O ₂) ₂	38.46	4.81	22.44	17.09
HL ⁴ -Cu ²⁺	32.02	2.97	1.31	5.66	[Cu(C ₁₃ H ₁₈ O ₁₂ ·2C ₉ H ₉ NO ₂) ₂] _n	31.71	3.07	1.48	6.77
HL ⁵ -Cu ²⁺	35.31	5.68	9.17	6.49	[Cu(C ₁₃ H ₁₈ O ₁₂ ·2C ₆ H ₇ N ₃ O ₂) ₂] _n	34.20	4.80	9.20	7.0

устойчивостью: для комплекса HL³-Cu²⁺ потеря массы на первой ступени на 17.5%, а для комплекса HL²-Cu²⁺ – на 39.5% меньше, чем потеря массы при деструкции индивидуальных лигандов. Полимерные комплексы HL⁴-Cu²⁺ и HL⁵-Cu²⁺ характеризуются еще большей стабильностью: потеря массы начинается при более низкой температуре, не сопровождаясь тепловыми эффектами, и составляет 41–43%. Данные элементного анализа полученных комплексов представлены в табл. 4.

Таким образом, при взаимодействии яблочного пектина, модифицированного L-гистидином и/или L-фенилаланином, с сульфатом меди(II) получены комплексы металл–лиганд, 1:2. При формировании комплексов координация с ионом меди(II) осуществляется как за счет функциональных групп модифицирующей пектин аминокислоты (карбоксильной, а в случае гистидина и азота имидазольного кольца), так и посредством водородных связей с гидроксигруппами пектина. Устойчивость комплексов с модифицированными пектинами возрастает по сравнению с комплексами на осно-

ве индивидуальных аминокислот и с комплексом медь–пектин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали пектин марки Uniprectine XPP 240 с молекулярной массой 26000 Да и степенью этерификации 66%. Phe, His (ХЧ) использовали без дополнительной очистки и перед взятием навесок высушивали в вакуумном шкафу до постоянной массы при 343 К.

ИК спектры образцов записывали на спектрометре Shimadzu IR-Prestige-21 (700–3600 см⁻¹, вазелиновое масло). Величину удельного вращения измеряли на поляриметре Perkin-Elmer (модель 141). УФ спектры водных растворов соединений снимали в кварцевых кюветах толщиной 1 см на спектрофотометре UV-VIS SPECORD M-40. Кислотность растворов контролировали на рН-метре “АНИОН 4100”. Необходимую кислотность раствора создавали, добавляя растворы HCl и NaOH. Изучение термического разложения образцов проводили на приборе синхронного термического

анализа ТГА–ДСК (Mettler Toledo) при нагревании на воздухе со скоростью 5 град/мин в интервале температур от 298 до 773 К. Образцы соединений массой 5–8 мг нагревали в тиглях из оксида алюминия объемом 70 мкл.

Состав образующихся соединений при взаимодействии пектина с катионами меди(II) определяли спектрофотометрическими методами изомольных серий и мольных отношений [27]. Суммарная концентрация компонентов в изомольной серии $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В сериях растворов с постоянной концентрацией катиона меди(II), равной $5.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, концентрацию полисахарида изменяли от $2.5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Постоянство ионной силы поддерживали 0.1 М. раствором Na_2SO_4 (ХЧ).

Пектиновые лиганды (HL⁴ и HL⁵). Общая методика. Полисахарид (1 г, 5.68 ммоль) растворяли в 20 мл воды (рН 7–7.1). Аминокислоту (5.68 ммоль) суспендировали в 20 мл воды и доводили рН смеси до 7–7.1. К раствору полисахарида при интенсивном перемешивании по каплям прибавляли раствор аминокислоты при 298 К. Реакцию проводили 4 ч. По окончании реакции модифицированный полисахарид осаждали этиловым спиртом, переосаждали из водного раствора в спирт, осадок отделяли и промывали трижды спиртом, затем диэтиловым эфиром и сушили в вакууме.

Яблочный пектин (HL¹). α_D^{20} 228.0°. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 3388 (О–Н), 1741 (С=О), 1149, 1024 (С–О–С). УФ спектр (вода), λ_{max} , нм: 210. Найдено, %: С 40.25; Н 5.49. $(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_{12})_n$. Вычислено, % С 42.11; Н 4.86.

Фенилаланин (HL²). α_D^{20} –57.0°. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 3087–3031 (N–H), 2929 (C–H), 2717, 2551, 2170 (NH_3^+), 1619, 1458 (C=O в COO^-), 1587 (C=C_{Ar}). УФ спектр (вода), λ_{max} , нм: 249, 255, 262, 267.

Гистидин (HL³). α_D^{20} –59.8°. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 3126–3004 (N–H), 2711, 2017 (NH_3^+), 1634, 1413 (C=O в COO^-), 1588–1570 (N=CH). УФ спектр (вода), λ_{max} , нм: 211.

Пектин, модифицированный фенилаланином (HL⁴). α_D^{20} (H₂O) 144°. УФ спектр, λ_{max} , нм: 249, 254, 260, 266. Выход 83.4%. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3050–2400 (О–Н), 3390, 3337 (N–H), 3049–3028

(C–H_{Ar}), 1605 [δ (N–H)], 1582 (C=O в COO^-), 1144–1019 (C–O, C–C). Найдено, %: С 52.13; Н 5.81; N 5.01. $(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_{12} \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2)_n$. Вычислено, %: С 53.45; Н 5.75; N 4.02.

Пектин, модифицированный гистидином (HL⁵). Выход 85.6%. α_D^{20} (H₂O) 99°. УФ спектр, λ_{max} , нм: 206. ИК спектр, см^{-1} : 3127–3560 ν (O–H), 1634 ν (C=O в COO^-), 1148–1018 ν (C–O, C–C), 1593–1568 ν (N=CH), 1085 [δ (N–H)]. Найдено, %: С 42.83; Н 5.23; N 11.25. $(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_{12} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2)_n$. Вычислено, %: С 44.38; Н 5.33; N 11.40.

Комплексы лигандов HL¹–HL⁵ с медью(II) (общая методика). К 20 мл раствора лиганда прибавляли при перемешивании при 323 К в течение 1.0–1.5 ч 0.1 М. раствор NaOH в дистиллированной воде (0.1 г щелочи на 0.2 г лиганда), затем добавляли раствор сульфата меди(II), с 0.01 моль/л. Через 30 мин продукт реакции осаждали ацетоном, центрифугировали, промывали этиловым спиртом, затем диэтиловым эфиром и сушили при 313–323 К в вакууме.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мударисова Роза Ханифовна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6597-3124>

Колесов Сергей Викторович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5790-3452>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий на 2013–2020 г. г. (госзадание № АААА-А20-120012090024-5) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии РАН и Регионального центра коллективного пользования «Агидель» Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кайшева Н.Ш., Кайшев А.Ш. Фармакохимические основы применения пектинов и альгинатов. Пятигорск.: РИА-КМВ, 2016. 260 с.

2. Kumar R.S., Arunachalam S. // Eur. J. Med. Chem. 2009. Vol. 44. P. 1878. doi 10.1016/j.ejmech.2008.11.001
3. Николаева Л.С., Семенов А.Н., Бурова Л.И. // ЖНХ. 2011. Т. 56. № 4. С. 689; Nikolaeva L.S., Semenov A.N., Burova L.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. Vol. 56. N 4. P.689. doi 10.1134/S003602361104022X
4. Aree T., Arunchai R., Koonrugsa N., Intasiri A. // Spectrochim. Acta (A). 2012. Vol. 96. P. 736. doi 10.1016/j.saa.2012.07.049
5. Yoksan R., Akashi M. // Carbohydr. Polym. 2009. Vol. 75. P. 95. doi 10.1016/j.carbpol.2008.07.001
6. Akita T., Matsui Y., Yamamoto T.A. // J. Mol. Struct. 2014. Vol. 1060. P. 138. doi 10.1016/j.molstruc.2013.12.020
7. Park J.S., Han T.H., Lee K.Y., Han S.S., Hwang J.J., Moon D.H., Kim S.Y., Cho Y.W. // J. Controlled Release. 2006. Vol. 115. P. 37. doi 10.1016/j.jconrel.2006.07.011
8. Ляпина Л.А., Оберган Т.Ю., Григорьева М.Е., Майстренко Е.С., Калугина М.Д. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. Вып. 11–13. С. 412.
9. Wang Y., Han Q., Wang Y., Qin D., Luo Q., Zhang H. // Colloids and Surfaces (A). 2020. Vol. 597. P. 124763. doi 10.1016/j.colsurfa.2020.124763
10. Исаева Э.Л., Асламбекова Э.Р. // Вестн. Мед. инст. 2019. Т. 15. Вып. 1. С. 18.
11. Феофанова М.А., Францева Ю.В., Журавлев Е.В., Рясенский С.С., Баранова Н.В. // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 8. С. 1432.; Feofanova M.A., Frantseva Yu.V., Zhuravlev E.V., Ryasensky S.S., Baranova N.V. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2013. Vol. 87. N. 8. P. 1417. doi 10.1134/S0036024413080116
12. Мударисова Р.Х., Сагитова А.Ф., Куковинец О.С., Ахметшина Л.И. // Вестн. БашГУ. 2018. Т. 23. Вып. 2. С. 323.
13. Якубке Х. Д. Ешкайт Х. Аминокислоты, пептиды, белки. М.: Мир, 1985. 82 с.
14. Хазова О.А. Аминокислоты. М.: Предтеча, 2010. 64 с.
15. Болотин С.Н., Буков Н.Н., Волюнкин В.А., Панюшкин В.Т. Координационная химия природных аминокислот. М.: ЛКИ, 2008. 240 с.
16. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Медицина, 1984. Т. 2. 405 с.
17. Марков П.А., Попов С.В., Никитина И.Р., Оводова Р.Г., Оводов Ю.С. // Хим. раст. сырья. 2010. № 1. С. 21; Markov P.A., Popov S.V., Nikitina I.R., Ovodova R.G., Ovodov Y.S. // Russ. J. Bioorg. Chem. 2011. Vol. 37. P. 817. doi 10.1134/S1068162011070132
18. Куковинец О.С., Мударисова Р.Х., Володина В.П., Тарасова А.В., Мокина А.З., Абдуллин М.И. // ХПС. 2014. Вып. 1. С. 48; Kukovinets O.S., Mudarisova R.K., Volodina V.P. Tarasova A.V., Mokina A.Z., Abdullin M.I. // Chem. Natur. Compd. 2014. Vol. 50. N 1. P. 50. doi 10.1007/s10600-014-0864-5
19. Minzanova S.T., Mironov V.F., Vyshtakalyuk A.B., Tsepaeva O.V., Mironova L.G., Mindubaev A.Z., Nizameev I.R., Kholin K.V., Milyukov V.A. // Carbohydr. Polym. 2015. Vol. 134. P. 524. doi 10.1016/j.carbpol.2015.07.034
20. Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Миронова Л.Г., Немtareв А.В., Выштакалюк А.Б., Холин К.В., Нузамеева Г.Р., Миллюков В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. Т. 68. № 1. С. 48; Minzanova S.T., Mironov V.F., Mironova L.G., Nemtarev A.V., Vyshtakalyuk A.B., Kholin K.V., Nizameeva G.R., Milyukov V.A. // Russ. Chem. Bull. 2019. Vol. 68. N 1. P. 48. doi 10.1007/s11172-019-2414-6
21. Куковинец О.С., Мударисова Р.Х., Сагитова А.Ф., Абдуллин М.И. // ЖОХ. 2017. Т.87. Вып. 4. С. 645; Kukovinets O.S., Mudarisova R.Kh., Sagitova A.F., Abdullin M.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol 87. N 4. P. 645. doi 10.1134/S1070363217040181
22. Chu D.Q., Xu J.Q., Duan L.M., Wang T.G., Tang A.Q., Ye L. // Eur. J. Inorg. Chem. 2001. Vol. 5. P. 1135.
23. Алексеев Ю.Е., Гарновский А.Д., Жданов Ю.А. // Усп. хим. 1998. Т. 67. № 8. С. 723; Alekseev Yu.E., Garnovskii A.D., Zhdanov Yu.A. // Russ. Chem. Rev. 1998. Vol. 67. N. 8. P. 649. doi 10.1070/RC1998v067n08ABEH000343
24. Миронов В.Ф., Карасева А.Н., Ценаева О.В., Выштакалюк А.Б., Минзанова С.Т., Морозов В.И., Карлин В.В., Юнусов Э.Р., Миндубаев А.З. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровск. сообщ. 2003. Вып. 3. С. 45.
25. Кайшева Н.Ш., Кайшев А.Ш // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 9. С. 1527; Kaisheva N.S., Kaishev A.S // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2013. Vol. 87. N 12. P. 2044. doi 10.1134/S0036024413120108
26. Sigel H. // IUPAC Coord. Chem. 20. Invit. Lect. 20th Int. Conf. Coord. Chem., Calcutta, 1979. Oxford: Pergamon Press, 1980. P. 27.
27. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Ленинград.: Химия, 1986. 432 с.
28. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Практическое руководство. М.: ВШ, 2001. 463 с.

Copper(II) Complexes with Apple Pectin Modified with L-Histidine and L-Phenylalanine

R. Kh. Mudarisova^{a,*}, O. S. Kukovinets^b, and S. V. Kolesov^a

^a Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia

^b Bashkir State University, Ufa, 450078 Russia

*e-mail: mudarisova@anrb.ru

Received May 26, 2021; revised May 24, 2021; accepted June 10, 2021

New metal-polymer copper(II) complexes were obtained on the basis of apple pectin modified with L-histidine and L-phenylalanine. Spectrophotometric methods were used to determine the stoichiometry of the resulting complexes, the pH ranges of their existence, and also calculated the constants of stability and standard thermodynamic characteristics (ΔH° , ΔG° , ΔS°) of the complexation process. The features of the thermal behavior of copper complexes based on pectin ligands have been revealed.

Keywords: apple pectin, chemical modification, histidine, phenylalanine, complexation, copper(II), stability constants