

УДК 547.458.88

**УСТОЙЧИВОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕНЗОЙНОЙ И АМИНОБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ, С ИОНАМИ МЕДИ(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**© Р. Х. Мударисова<sup>1\*</sup>, А. Ф. Сагитова<sup>2</sup>, С. В. Колесов<sup>1</sup><sup>1</sup>Уфимский институт химии УФИЦ РАН  
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября 71.<sup>2</sup>Башкирский государственный университет  
Россия, Республика Башкортостан, 450017 г. Уфа, ул. Мингажева 100.

Тел.: +7 (347) 228 62 65.

\*Email: mudarisova@anrb.ru

Проведена модификация яблочного пектина бензойной, пара- и/или орто-аминобензойной кислотами в водных растворах. Установлены химический состав, ряд устойчивости и оптимальные условия получения модифицированных соединений. Наличие амино-группы в пара-положении в структуре ароматической молекулы увеличивает устойчивость модифицированного пектина в пять раз по сравнению с пектином, содержащим бензойную или орто-аминобензойную кислоты. Спектральными методами изучены комплексообразующие свойства яблочного пектина, модифицированного органическими кислотами с ионами меди (II). Методами изомольярных серий и мольных отношений определен состав и константы устойчивости металлокомплексов. Показано, что устойчивость металлокомплексов изменяется в ряду: пектин + *p*-аминобензойная кислота +  $\text{Cu}^{2+}$  > пектин + *o*-аминобензойная кислота +  $\text{Cu}^{2+}$  > пектин + бензойная кислота +  $\text{Cu}^{2+}$  > пектин +  $\text{Cu}^{2+}$ . Обнаружено, что модификация пектина фармакофорами способствует повышению устойчивости металлокомплексов на 2–3 порядка в зависимости от структуры органической компоненты по сравнению с немодифицированным полисахаридом. Сочетанием методов спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и ИК установлено, что в координационном взаимодействии пектина, модифицированного фармакологически активными кислотами, с катионами меди (II) участвуют не только карбоксильные группы, но и гидроксильные функции полимерных матриц.

**Ключевые слова:** комплексообразование, яблочный пектин, аминобензойные кислоты, медь (II), константы устойчивости.

**Введение**

Комплексы полисахаридов с биологически активными молекулами представляют собой одни из наиболее интенсивно изучаемых объектов координационной химии. Главными результатами таких исследований являются увеличение растворимости биологических субстанций в составе комплексов с биополимерами, усиление фармакологической активности, пролонгирование терапевтического действия, снижение побочных эффектов и т.д. [1–3]. Среди полимеров-носителей, которые могут быть использованы для этой цели, наибольший интерес представляют пектиновые полисахариды, которые обладают широким спектром физиологической активности [4–5]. Наличие гидроксильных и карбоксильных групп в молекуле пектинов предопределяет очень важное их свойство – комплексообразование с биологически активными соединениями как органической, так и неорганической природы [6–8]. В последнее время появился ряд исследований, в которых проводилась предварительная модификация полисахаридов биологически активными органическими субстанциями, что позволило повысить устойчивость металлокомплексов на их основе [9–10].

Целью данной работы является изучение взаимодействия яблочного пектина, модифицированного бензойной (БК) и аминобензойными кисло-

тами (АБК) с катионами меди (II) выявление влияния структуры модифицирующего агента и полимерной матрицы на процесс комплексообразования.

В качестве органической низкомолекулярной компоненты использованы: бензойная кислота (БК), обладающая антисептическим и противоревматическим действием, а также фармакологически значимые соединения – *p*-аминобензойная (*p*АБК) и *o*-аминобензойная (*o*АБК) кислоты [11]. В качестве источника катионов Cu(II) использовали сульфат меди(II).

**Экспериментальная часть**

В экспериментах использовали яблочный пектин (II) товарной марки Uniprectine XPP 240 с молекулярной массой 26000 Da и степенью этерификации 66%, бензойную, *p*- и *o*-аминобензойные кислоты марки «х.ч.» использовали без дополнительной очистки и высушивали перед взятием навесок до постоянной массы при 333 К,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  марки «х.ч.». Элементный состав модифицированных пектинов представлен в *табл.* 1.

ИК спектры образцов записывали на спектрометре Shimadzu IR-Prestige-21 (700–3600  $\text{cm}^{-1}$ , вазелиновое масло). УФ спектры водных растворов соединений снимали в кварцевых кюветах толщиной 1 см на спектрофотометре UV-VIS SPECORD M-40. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H растворов в D<sub>2</sub>O записаны

на спектрометре Bruker AM-300 (рабочая частота 300 МГц). Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворов образцов в  $\text{D}_2\text{O}$  записывали на спектрометре Bruker Avance III 500 МГц. Для измерения рН среды использовали рН-метр «АНИОН 4100». Необходимую кислотность раствора создавали растворами соответствующих кислот и щелочей ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$ ).

Состав образующихся соединений в системах П-(БК)АБК и П-(БК)АБК- $\text{Cu}^{2+}$  определяли спектрофотометрическими методами изомолярных серий и молярных отношений [12]. Суммарная концентрация полисахарида и БК и/или АБК в изомолярной серии составляла  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Молярные отношения [П]:[АБК(БК)] варьировали от 50:1 до 1:20. В сериях растворов с постоянной концентрацией БК и/или АБК, равной  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, концентрацию П изменяли от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Суммарная концентрация П-АБК(БК) и сульфата меди в изомолярной серии составляла  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В сериях растворов с постоянной концентрацией сульфата меди, равной  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, концентрацию П-АБК(БК) изменяли от  $0.25 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Ионную силу поддерживали постоянной, равной 0.1 моль/л ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , «х.ч.»).

Общая методика получения медьсодержащего комплекса: к раствору П-АБК(БК) объемом 20 мл прибавляли (50–60°C) при перемешивании в течение 1.0–1.5 ч раствор 0.1 М  $\text{NaOH}$  в дистиллированной воде в количестве 0.1 г щелочи на 0.2 г П-(БК)АБК, затем добавляли раствор соли двухвалентного металла ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) с концентрацией 0.01 моль/л. Через 30 мин. целевой продукт осаждали ацетоном, центрифугировали, промывали этиловым спиртом, затем диэтиловым эфиром и сушили при 40–50°C под вакуумом [13].

### Результаты и их обсуждение

Взаимодействие бензойной и аминокислот с яблочным пектином изучалось методами УФ-, ЯМР $^1\text{H}$ -, ЯМР $^{13}\text{C}$ -, ИК- спектроскопии, вискозиметрии и элементным анализом. Исследованы

спектры поглощения индивидуальных соединений и смесей БК и/или АБК с П. Спектральные изменения для всех кислот в присутствии пектина сопровождаются гипсохромным сдвигом полосы поглощения (ПП) БК и/или АБК на 5–8 нм в зависимости от структуры органической кислоты и повышением интенсивности пика (табл. 2, рис. 1). Данные изменения в спектрах говорят о влиянии, оказываемом полисахаридом на электронную систему органической кислоты и могут быть объяснены образованием комплексного соединения.

Формирование комплексов П с БК и/или АБК подтверждают данные ИК-, ЯМР $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  – спектроскопии. В ИК-спектрах всех комплексов наблюдаются смещения максимумов поглощения  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{C})$  связей П в низкочастотную область (табл. 2). В комплексе П-БК полоса  $\nu(\text{C}=\text{O})$  карбоксильной группы бензойной кислоты смещается в низкочастотную область на  $5 \text{ см}^{-1}$  и ее интенсивность в спектре комплекса увеличивается. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$ , полученного при смешении П и оАБК наибольший сдвиг сигнала в слабое поле на 0.28 м.д. наблюдается для атома углерода, непосредственно связанного с амино-группой. В спектре ЯМР $^1\text{H}$ , зарегистрированного при смешении П и лАБК, сигналы протонов полученного соединения уширяются и трансформируются. Сигналы протонов амино-группы вместо дублета (6.9 м.д.) обнаруживаются в виде уширенного синглета (7.0 м.д.). Также изменяется сигнал протонов при С(2) и С(6) (7.9 м.д.), вместо дублета он проявляется виде уширенного синглета при 7.95 м.д. Исходя из наблюдаемых во всех спектрах изменений, можно предположить, что комплексообразование протекает путем координации амино-группы в случае АБК и карбоксильной группы для БК по карбонильным и гидроксильным группам пектина с образованием между ними межмолекулярных водородных связей.

Таблица 1

Элементный состав соединений

Соединение	Найдено, масс. %				Вычислено, масс. %			
	С	Н	N	$\text{Cu}^{2+}$	С	Н	N	$\text{Cu}^{2+}$
Пектин + <i>o</i> -аминобензойная кислота	46.01	5.21	4.95	–	44.40	4.70	3.45	–
Пектин + <i>n</i> -аминобензойная кислота	45.30	5.07	4.69	–	44.40	4.70	3.45	–
Пектин + бензойная кислота	49.54	4.83	–	–	51.20	4.87	–	–
Пектин + <i>орто</i> -аминобензойная кислота + $\text{Cu}(\text{II})$	34.63	4.68	3.21	6.13	35.89	4.70	2.99	6.84
Пектин + <i>n</i> -аминобензойная кислота + $\text{Cu}(\text{II})$	35.01	4.52	2.73	6.55	35.89	4.70	2.99	6.84
Пектин + бензойная кислота + $\text{Cu}(\text{II})$	38.43	3.09	–	6.98	37.75	2.92	–	7.19
Пектин + $\text{Cu}(\text{II})$	28.40	3.88	–	8.98	25.77	3.07	–	9.82

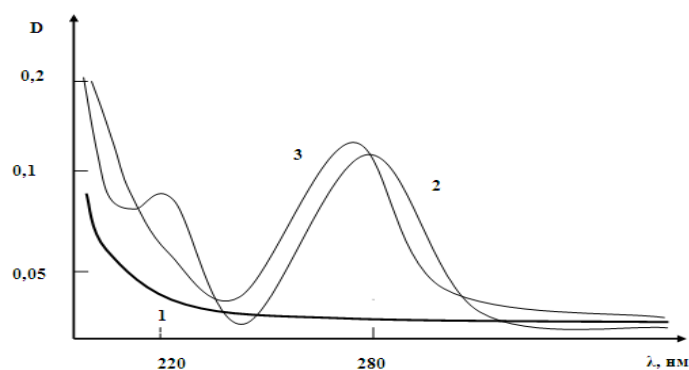


Рис. 1. Электронные спектры нативного пектина (1); *n*АБК (2); смеси П+*n*АБК (3); рН = 5.5,  $C_{\text{П}} = 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{nАБК}} = 10^{-4}$  моль/л,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $l = 1$  см, растворитель – вода.

Состав и константу устойчивости образующихся комплексов определяли методами изомольных серий и мольных отношений [12]. Согласно полученным обоими методами результатам, полисахарид образует с БК и/или АБК комплексы состава 1:1. Величины устойчивости комплексных соединений (табл. 2) показывают, что эффективность комплексообразования существенно зависит от структуры органических кислот. Согласно полученным результатам, устойчивость комплексов увеличивается в ряду П–*n*АБК > П–*o*АБК > П–БК. Следует отметить, что введение амино-группы в бензойную кислоту повышает устойчивость комплексов, причем перемещение  $\text{NH}_2$ -группы из *para*- в *ortho*-положение приводит к существенному понижению данного параметра. При комплексообразовании пектина как с БК, так и с АБК наблюдается уменьшение характеристической вязкости ком-

плексов, что может быть связано как со структурированием полисахаридной матрицы, так и с взаимодействием ароматического кольца органической компоненты с кислородсодержащими функциями пектинов, что согласуется со спектральными данными (табл. 2).

На основе пектинов, модифицированных БК и/или АБК (ПК), синтезированы медьсодержащие комплексы. Исследованы спектры поглощения ПК и смесей ПК с сульфатом меди в водных растворах в присутствии 0.1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при различных значениях рН среды (рис. 2). Спектральные изменения в растворах наблюдаются в интервале рН = 4.4–6.9, которые сопровождаются значительным гипсохромным сдвигом и резким возрастанием интенсивности ПП, характерных как для ПК в УФ-области, так и для ионов меди (II) при  $\lambda = 786\text{--}794$  нм в видимой области спектра (табл. 2, рис. 2).

Таблица 2

Спектральные характеристики соединений

Соединение	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\lambda$ , нм	$[\eta]$ , дл/г	$\beta_{\text{к}} \cdot 10^{-3}$ , л·моль $^{-1}$
Пектин	3561 $\nu(\text{OH})$ , 1730 $\nu(\text{C}=\text{O})$ , 1015–1138 $\nu(\text{C}-\text{O}, \text{C}-\text{C})$	210	2.30	-
Пектин + бензойная кислота	3270 $\nu(\text{OH})$ , 1689 $\nu(\text{C}=\text{O})$ , 1101–1027 $\nu(\text{C}-\text{O}, \text{C}-\text{C})$ , 1602, 1584 $\nu(\text{Ph})$	225, 271	1.26	4.5±0.01
Пектин + <i>n</i> -аминобензойная кислота	3296 $\nu(\text{OH})$ , 1597 $\nu(\text{C}=\text{O})$ , 1102–1012 $\nu(\text{C}-\text{O}, \text{C}-\text{C})$ , 1552, 1527 $\nu(\text{Ph})$	226, 270	0.92	24.0±0.02
Пектин + <i>o</i> -аминобензойная	3282 $\nu(\text{OH})$ , 1612 $\nu(\text{C}=\text{O})$ , 1103–1014 $\nu(\text{C}-\text{O}, \text{C}-\text{C})$ , 1581, 1519 $\nu(\text{Ph})$	230, 317	1.15	4.7±0.01
Пектин+ $\text{Cu}^{2+}$	3291 $\nu(\text{OH})$ , 1609 $\nu(\text{COO}^-)$ , 1099–1019 $\nu(\text{C}-\text{O}, \text{C}-\text{C})$	208, 805	1.02	0.6±0.01
Пектин + бензойная кислота + $\text{Cu}^{2+}$	3316 $\nu(\text{OH})$ , 1596 $\nu(\text{COO}^-)$ , 1104–1023 $\nu(\text{C}-\text{O}, \text{C}-\text{C})$ , 1558 $\nu(\text{Ph})$	224, 268, 792	0.57	35.1±0.01
Пектин + <i>n</i> -аминобензойная кислота + $\text{Cu}^{2+}$	3335 $\nu(\text{OH})$ , 1605 $\nu(\text{COO}^-)$ , 1102–1017 $\nu(\text{C}-\text{O}, \text{C}-\text{C})$ , 1542 $\nu(\text{Ph})$	224, 265, 794	0.14	85±0.02
Пектин + <i>o</i> -аминобензойная + $\text{Cu}^{2+}$	3376 $\nu(\text{OH})$ , 1606 $\nu(\text{COO}^-)$ , 1109–1018 $\nu(\text{C}-\text{O}, \text{C}-\text{C})$ , 1552 $\nu(\text{Ph})$	228, 331, 786	0.30	80.0±0.2

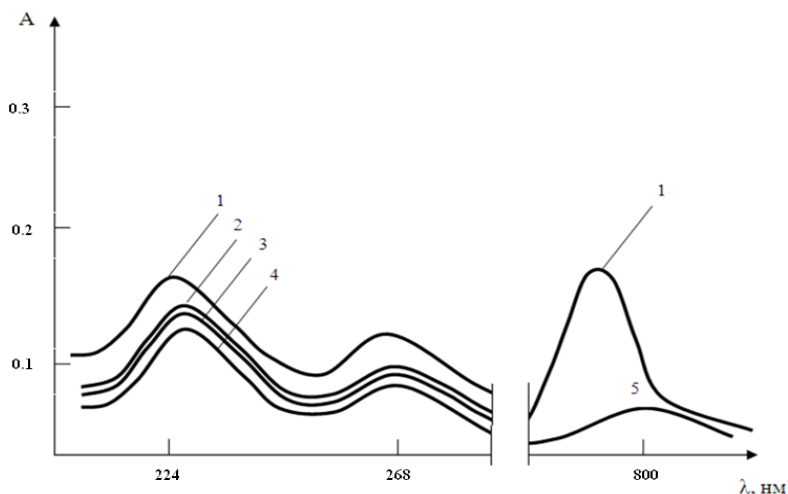


Рис. 2. Электронные спектры поглощения водных растворов комплекса П-БК+медь (II) при различных рН: 6.9 (1), 5.7 (2), 4.4 (3), комплекс П-БК (4),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (5). Растворитель  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $C_{\text{БК}} = 1.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{\text{Cu(II)}} = 1.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л.  $l = 1.0$  см,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Факт комплексообразования также подтверждают данные ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. При сопоставлении ИК-спектров (табл. 2) исходных веществ и полученных металлокомплексов наблюдается исчезновение ПП карбоксильных групп в области  $1740\text{--}1700$   $\text{cm}^{-1}$  и появление характерной ПП для карбоксианиона. Группа полос в области  $1020\text{--}1210$   $\text{cm}^{-1}$ , характерная для колебаний пиранозных колец биополимера у металлокомплексов смещается в низкочастотную область. Кроме того, следует отметить уширение ПП гидроксильных групп полимерного лиганда и ее смещение в сторону низких частот.

В спектре ЯМР $^1\text{H}$  комплекса ПК–Cu (II) (на примере системы П–oABK–Cu (II)) наблюдается уширение и сдвиг всех сигналов в сильное поле. Сигналы протонов карбоксильной (8.3 м.д.) группы трансформируются в уширенный синглет (7.8 м.д.) и сдвигаются на 0.5 м.д. Сигналы протонов ароматических колец Н (2;4), Н (3), Н (5) вместо дублета и триплетов выходят в виде уширенных синглетов и сдвигаются в низкочастотную область на 0.39, 0.42, 0.38 м.д., соответственно. Таким образом, данные ЯМР  $^1\text{H}$ - и ИК-спектров свидетельствуют о координационном взаимодействии П и/или ПК с катионами меди (II) не только за счет COOH функции, но и посредством OH-групп полимерной матрицы.

Мольное соотношение компонентов в комплексе ПК–Cu $^{2+}$  равно 2:1 и константы устойчивости определены методом изолярных серий и мольных отношений (табл. 2). Введение органической компоненты в пектин значительно повышает устойчивость металлокомплексов в зависимости от структуры органической кислоты. При этом азотсодержащая функция в oABK и nABK обеспечивает в 130–140 раз большую устойчивость металлокомплексов по сравнению с пектином и в 58 раз большую по сравнению с БК, в которой в качестве ком-

плексообразователя с полимерной матрицей выступает карбоксильная группа. Вероятно, образовавшаяся у ароматического кольца аммонийная функция в результате комплексообразования oABK и nABK с пектином, вследствие ее высокой электроотрицательности, увеличивает кислотность содержащейся в кольце карбоксильной группы, что, в свою очередь, благоприятно сказывается на увеличении константы устойчивости комплекса ПК–Cu (II).

Металлокомплексы на основе модифицированного пектина выделены путем осаждения ацетонам из водного раствора, очищены и исследованы спектральными, вискозиметрическими методами и элементным анализом (табл. 1–2). Все полученные металлокомплексы хорошо растворимы в воде при  $40\text{--}50$   $^\circ\text{C}$  и представляют собой порошки от светло-желтого до светло-коричневого цвета в зависимости от содержащейся органической кислоты. Обнаружено, что введение ионов меди (II) в полимерную матрицу приводит к значительному снижению характеристической вязкости металлокомплексов (табл. 2), что может быть связано с образованием внутримолекулярных хелатов, которые могут иметь весьма компактную структуру в растворе.

## Выводы

Спектральными методами показано, что пектин образует с БК и/или АБК комплексы состава 1:1. Установлен ряд устойчивости систем на основе пектинов, модифицированных органической компонентой: П–nABK > П–oABK > П–БК. Обнаружено, что введение в бензойную кислоту аминогруппы в пара-положение способствует увеличению сродства к пектину. Показано, что при комплексообразовании пектинов с фармакологически активными бензойными кислотами происходит уменьшение характеристической вязкости комплексов, что может быть связано как со структурированием полисахаридной матрицы, так и с взаи-

модействием ароматического кольца органической компоненты с кислородсодержащими функциями пектинов. Для медьсодержащих комплексов на основе систем П-БК и/или АБК отмечено, что более прочное комплексообразование характерно для пектина, модифицированного *para*-аминобензойной кислотой по сравнению с нативным пектином. Введение органической компоненты значительно (в 58–140 раз) повышает устойчивость металлокомплексов в зависимости от структуры лекарственного соединения по сравнению нативным пектином. Показано, что комплексообразование в системе: ПК–Cu<sup>2+</sup> осуществляется за счет кислородсодержащих групп модифицированной пектиновой матрицы.

*Анализы (измерения и расчеты) выполнялись на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.*

*Работа выполнена в рамках программы ФНИ государственных академий на 2013–2010 гг. Гос. задание №АААА-А17-117011910026-3.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Сибикина О. В., Иозеп А. А., Москвин А. В. Комплексы полисахаридов с катионами металлов: применение и строение // Хим-фарм журн. 2009. Т. 43. №6. С. 35–39.
2. Minzanova S. T., Mironov V. F., Vyshakalyuk A. B., Tsepaeva O. V., Mironova L. G., Mindubaev A. Z., Nizameev I. R., Kholin K. V., Milyukov V. A. Complexation of pectin with macro- and microelements. Antianemic activity of Na, Fe and Na, Ca, Fe complexes // Carbohydrate Polymers. 2015. V. 134. P. 524–533.
3. Romanova A. O., Chibunova E. S., Kumeev R. S., Fedorov M. V., Terekhova I. V. Cyclodextrin/aminobenzoic acid binding in salt solutions at different pH: dependence on guest structure // International Journal of Biological Macromolecules. 2013. V. 57. P. 255–258.
4. Донченко Л. В., Фирсов Г. Г. Пектин: основные свойства, производство и применение. М.: ДеЛи, 2007. 276 с.
5. Маркин П. А., Попов С. В., Никитина И. Р., Оводова Р. Г., Оводов Ю. С. Противовоспалительная активность пектинов и их галактуронанового кора // Химия растительного сырья. 2010. №1. С. 21–26.
6. Куковинец О. С., Мударисова Р. Х., Володина В. П., Тарасова А. В., Мокина А. З., Абдуллин М. И. Комплексообразование яблочного пектина с некоторыми азот- и кислородсодержащими органическими фармакофорами // Химия природных соединений. 2014. №1. С. 48–51.
7. Bermúdez-Oriaa A., Rodríguez-Gutiérrez G., Rodríguez-Juana E., González-Benjumeab A., Fernández-Bolaños J. Molecular interactions between 3,4-dihydroxyphenylglycol and pectin and antioxidant capacity of this complex in vitro // Carbohydrate Polymers. 2018. V. 197. P. 260–268.
8. Минзанова С. Т., Миронов В. Ф., Выштакалюк А. Б., Цепяева О. В., Миронова Л. Г., Рыжкина И. С., Муртазина Л. И., Губайдуллин А. Т. Комплексы пектинового полисахарида с ацетилсалициловой кислотой // ДАН. 2013. Т. 452. №2. С. 177–180.
9. Куковинец О. С., Мударисова Р. Х., Абдуллин М. И., Сагитова А. Ф. Особенности комплексообразования яблочного пектина, модифицированного никотиновой кислотой с ионами меди (II) // Вестник БашГУ. Т. 20. №4. С. 1201–1205.
10. Феофанова М. А., Францева Ю. В., Журавлев Е. В., Рясенский С. С., Баранова Н. В. Расчет химических равновесий в системе гепарин-ион Co<sup>2+</sup>- глицин // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. №8. С. 1432–1434.
11. Машковский М. Д. Лекарственные средства. Харьков: Торсинг, 1997. Т. 2. 590 с.
12. Булатов И. П., Калинин М. И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1986. 432 с.
13. Миронов В. Ф., Карасева А. Н., Цепяева О. В., Выштакалюк А. Б., Минзанова С. Т., Морозов В. И., Карлин В. В., Юнусов Э. Р., Миндубаев А. З. Некоторые новые аспекты комплексообразования пектиновых полисахаридов с катионами d-металлов // Химия и компьютерное моделирование. Казань. 2003. С. 45–50.

*Поступила в редакцию 21.02.2019 г.*

## STABILITY OF COORDINATION COMPOUNDS OF PECTIN POLYSACCHARIDES MODIFIED BY BENZOIC AND AMINOBENZOIC ACIDS WITH IONS OF COPPER (II) IN AQUEOUS SOLUTIONS

© R. Kh. Mudarisova<sup>1\*</sup>, A. F. Sagitova<sup>2</sup>, S. V. Kolesov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS  
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

<sup>2</sup>Bashkir State University  
100 Mingazhev Street, 450017 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

Phone: +7 (347) 228 62 65.

\*Email: mudarisova@anrb.ru

Apple pectin was modified by benzoic, *para*- and/or *ortho*-aminobenzoic acids in aqueous solutions. The chemical composition, range of stability and optimal conditions for obtaining modified compounds were found out. The presence of the amino group in the *para* position in the structure of the aromatic molecule increases the stability of the modified pectin five times more as compared with pectin containing benzoic or *ortho*-aminobenzoic acid. The spectral properties of apple pectin modified with organic acids with copper (II) ions were studied by spectral methods. The composition and stability constants of metal complexes were determined by the methods of isomolar series and molar ratios. It was shown that the stability of metal complexes varies in the series: pectin+*para*-aminobenzoic acid+Cu<sup>2+</sup> > pectin+*ortho*-aminobenzoic acid+Cu<sup>2+</sup> > pectin+benzoic acid+Cu<sup>2+</sup> > pectin+Cu<sup>2+</sup>. It was found that the modification of pectin with pharmacophores contributes to an increase in the stability of metal complexes by 2–3 orders of magnitude, depending on the structure of the organic component, as compared to the unmodified polysaccharide. By the combination of <sup>1</sup>H NMR and IR spectroscopy methods, it was proved that not only carboxyl groups, but also hydroxyl functions of polymer matrices are involved in the coordination interaction of pectin modified by pharmacologically active acids with cations of copper (II).

**Keywords:** complexation, apple pectin, aminobenzoic acids, copper (II), stability constants.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin\_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

### REFERENCES

1. Sibikina O. V., Iozep A. A., Moskvina A. V. *Khim-farm zhurn.* 2009. Vol. 43. No. 6. Pp. 35–39.
2. 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. *Carbohydrate Polymers.* 2015. Vol. 134. Pp. 524–533.
3. Romanova A. O., Chibunova E. S., Kumeev R. S., Fedorov M. V., Terekhova I. V. *International Journal of Biological Macromolecules.* 2013. Vol. 57. Pp. 255–258.
4. Donchenko L. V., Firsov G. G. *Pektin: osnovnye svoystva, proizvodstvo i primeneniye* [Pectin: basic properties, production and use]. Moscow: DeLi, 2007.
5. Markin P. A., Popov S. V., Nikitina I. R., Ovodova R. G., Ovodov Yu. S. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya.* 2010. No. 1. Pp. 21–26.
6. Kukovinets O. S., Mudarisova R. Kh., Volodina V. P., Tarasova A. V., Mokina A. Z., Abdullin M. I. *Khimiya prirodnykh soedinenii.* 2014. No. 1. Pp. 48–51.
7. Bermúdez-Oria A., Rodríguez-Gutiérrez G. *Carbohydrate Polymers.* 2018. Vol. 197. Pp. 260–268.
8. Minzanova S. T., Mironov V. F., Vyshtakalyuk A. B., Tsepaeva O. V., Mironova L. G., Ryzhkina I. S., Murtazina L. I., Gubaidullin A. T. *DAN.* 2013. Vol. 452. No. 2. Pp. 177–180.
9. Kukovinets O. S., Mudarisova R. Kh., Abdullin M. I., Sagitova A. F. *Vestnik BashGU.* Vol. 20. No. 4. Pp. 1201–1205.
10. Feofanova M. A., Frantseva Yu. V., Zhuravlev E. V., Ryasenskii S. S., Baranova N. V. *Zhurnal fizicheskoi khimii.* 2013. Vol. 87. No. 8. Pp. 1432–1434.
11. Mashkovskii M. D. *Lekarstvennye sredstva* [Medicines]. Khar'kov: Torsing, 1997. Vol. 2.
12. Bulatov I. P., Kalinkin M. I. *Prakticheskoe rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza* [Practical guide to photometric methods of analysis]. Leningrad: Khimiya, 1986.
13. Mironov V. F., Karaseva A. N., Tsepaeva O. V., Vyshtakalyuk A. B., Minzanova S. T., Morozov V. I., Karlin V. V., Yunusov E. R., Mindubaev A. Z. *Khimiya i komp'yuternoe modelirovaniye.* Kazan'. 2003. Pp. 45–50.

Received 21.02.2019.