



Науковий вісник Львівського національного університету
ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького.
Серія: Харчові технології

Scientific Messenger of Lviv National University
of Veterinary Medicine and Biotechnologies.
Series: Food Technologies

ISSN 2519-268X print

<https://nvlvet.com.ua/index.php/food>

doi: 10.32718/nvlvet-f9122

UDC 613.292-021.632:577.118

Determination of complex forming ability of mixed-ligand organic systems relative to the metal ions

A. Kapustian, N. Chernо

Odesa National Academy of Food Technologies, Odesa, Ukraine

Article info

Received 06.02.2019

Received in revised form

07.03.2019

Accepted 08.03.2019

Odesa National Academy of Food
Technologies, Kanaina Str., 112,
Odesa, 65039, Ukraine.
Tel.: +38-096-758-88-34
E-mail: fst.journal@ukr.net

Kapustian, A., & Chernо, N. (2019). Determination of complex forming ability of mixed-ligand organic systems relative to the metal ions. Scientific Messenger of Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies. Series: Food Technologies, 21(91), 130–135. doi: 10.32718/nvlvet-f9122

It is shown that classical and specific methods for determining the complex forming ability of mixed-ligand organic systems relative to the metal ions is not perfect. Determination of complex-forming ability of mixed-ligand organic systems relative to the metal ions using the method of turbidimetry for media containing biometal chlorides, mixed-ligand systems and sodium carbonate is proposed. As mixed-ligand systems used the culture fluid *Bifidobacterium bifidum* AC-1670 (mixed-ligand system I), the culture fluid of the composition of probiotic bacteria (mixed-ligand system II), the culture fluid of the composition of probiotic bacteria with the introduction of exogenous chelating agents (mixed-ligand system III), culture fluid of probiotic bacteria composition and products of their cell walls processing (mixed-ligand system IV). A solution of metal chloride (magnesium or calcium, or cuprum, or manganese, or ferrum or zinc) was added discretely to the aliquots of the solution of the organic mixed-ligand system. The mixture was stirred and kept for 30 minutes at 40 °C, then a solution of sodium carbonate was added to the aliquots and discretely measured turbidity of the solution by turbidimetric method at a wavelength of 450 nm. When the increasing of the turbidity magnitude system by 0.02 opt. un, a conclusion about the maximum value of the mixed-ligand organic systems complex forming capacity relative to the metal ion was made. Further increase in the turbidity of the system indicates an increase in the metal content in inorganic form, respectively the complex formation potential of the mixed-ligand system is exhausted. It is determined that the highest complex forming ability in relation to ions of biometals has mixed-ligand system III. The proposed method allows precisely to determine the complex formation capacity of mixed-ligand organic systems in relation to metal ions without the use of aggressive reagents capable of destroying chelate bonds and without involving high-cost rare equipment.

Key words: complex forming ability, mixed-ligand organic systems, biometals, turbidimetry.

Визначення комплексоутворювальної здатності змішанолігандних органічних систем по відношенню до йонів металів

A.І. Капустян, Н.К. Черно

Одеська національна академія харчових технологій, м. Одеса, Україна

Показано, що класичні та специфічні методи визначення комплексоутворювальної здатності змішанолігандних органічних систем по відношенню до йонів металів є не досконалими. Запропоновано визначення комплексоутворювальної здатності змішанолігандних органічних систем по відношенню до йонів металів із залученням методу турбідиметрії для середовищ, що містять хлориди біометалів, змішанолігандні системи та натрію карбонат. У якості змішанолігандних систем використовували культуральну рідину *Bifidobacterium bifidum* AC-1670 (змішанолігандна система I), культуральну рідину композиції пробіотичних бактерій (змішанолігандна система II), культуральну рідину композиції пробіотичних бактерій із введенням екзогенних комплексонів (змішанолігандна система III), культуральну рідину композиції пробіотичних бактерій та продукти переробки їхніх клітинних стінок (змішанолігандна система IV). До аліквот розчину органічної змішанолігандної системи дискретно додавали розчин хлориду металу (магнію, або кальцію, або купруму, або мангану, або феруму, або цинку), суміш перемішували та витримували протягом 30 хв за

температури 40°C, після цього до аліквот додавали розчин натрію карбонату та дискретно вимірювали мутність розчину турбідиметричним методом при довжині хвилі 450 нм. При збільшенні величини мутності системи на 0,02 опт. од., робили висновок про максимальну величину комплексоутворювальної ємності змішанолігандної органічної систем по відношенню до йону металу. Подальший приріст мутності системи свідчить про збільшення вмісту металу в неорганічній формі, відповідно, комплексоутворювальний потенціал змішанолігандної системи – вичерпано. Визначено, що найвищою комплексоутворювальною здатністю по відношенню до йонів біометалів володіє змішанолігандна система III. Запропонований метод дозволяє точно визначити комплексоутворювальну ємність змішанолігандних органічних систем по відношенню до йонів металів без використання агресивних реактивів, здатних до руйнування хелатних зв'язків та без залучення високошвидкісного рідкісного обладнання.

Ключові слова: комплексоутворювальна здатність, змішанолігандні органічні системи, біометали, турбідиметрія.

Вступ

Підвищення біодоступності біоелементів – одна з актуальних задач для дослідників в області біофізики, біотехнології, фармакології, харчових технологій. У даний час існує особливий інтерес до профілактики та лікування багатьох гіпомікроелементозів за допомогою біокоординаційних сполук, в яких життєво необхідні мікроелементи містяться у вигляді хелатного комплексу з біолігандами – природними носіями біоелементів (Karkishchenko et al., 2013).

У якості біолігандів для хелатування металів, як правило, використовують амінокислоти, карбонові кислоти, білки та пептиди. Крім того, більшість процесів, що протікають в біологічних системах, включають в себе взаємодію йонів металу з декількома лігандами, тому особливий інтерес представляє отримання і вивчення властивостей змішанолігандних хелатних комплексів біометалів з біологічно активними лігандами. Вивчення змішанолігандних комплексів біометалів набуло значного поширення, в літературі описано способи отримання і характеристики деяких із них (Kornev & Keppel, 2009; Belayet, 2012; Shcheglova et al., 2014).

Як правило, синтез хелатних комплексів біометалів проводять із заздалегідь відомим складом лігандів відомої дентантності. Це дозволяє вводити до реакції комплексоутворення необхідну кількість металу, що забезпечує ефект повної хеляції. У результаті реакцій такого типу, визначення комплексоутворювальної здатності змішанолігандних органічних систем по відношенню до йонів металів є не доцільним (Rabindra & Mohan, 2000; Rusu et al., 2009; Tripathi & Kamal Aarti, 2015).

Існує проблема визначення комплексоутворювальної ємності змішанолігандних органічних систем по відношенню до йонів металів, які мають не визначений склад органічних лігандів, відповідно, їхню дентантність передбачити не можливо. До таких систем можна віднести продукти метаболізму та переробки молочнокислих бактерій, білкові, сироваткові гідролізати, гепарин та ін.

Класичні методи визначення форми металів у складі змішанолігандних органічних системах є невірними, оскільки реактиви, що застосовуються, є достатньо агресивними. Це може обумовлювати руйнування йонних, координаційних зв'язків комплексів, що не забезпечить достовірних результатів та не дасть змоги визначити в якій формі знаходиться метал у даній системі – органічній, чи неорганічній.

Існують деякі специфічні методи визначення комплексоутворювальної здатності змішанолігандних

органічних систем по відношенню до йонів металів. Комплекси Cr (III), Fe (III), Cu (II) і Zn (III) з полівінілхлоридом досліджували за допомогою спектроскопічних методів (Mahmoud et al., 2013), але у спектрах сполук, що містять значну кількість функціональних груп, можливе перекривання смуг поглинання, що значно ускладнює задачу інтерпретації стану металу (органічна, чи неорганічна форма).

Методом ядерної магнітної релаксації досліджено реакції утворення змішанолігандних комплексів кобальту (III) з етилендіаміном і етилендіамінтетраоцтовою кислотою в водних розчинах (Shcheglova et al., 2014), але даний метод досить складний у реалізації та не доводить, що метал може знаходитись саме у хелатній формі.

У роботі (Karkishchenko et al., 2013) визначення комплексоутворювальної ємності гідролізату сироваткових білків молока по відношенню до йонів Mg, Zn, Mn, Cu і Co вивчали атомно-абсорбційним методом. Але до складу таких систем можуть входити метали в органічній та неорганічній формі, адже при комплексоутворенні можливе недостатнє, або надмірне введення солей металу до складу змішанолігандного розчину гідролізату сироваткових білків, дентантність якого невідома. При цьому визначення стану металу у такій системі атомно-абсорбційним методом є складним у реалізації та не завжди достовірним.

При отриманні хелатних систем часто використовують потенціометричне титрування (Siggia et al., 1955; Verma et al., 2015). Наприклад, у роботі (Nikolayeva et al., 2011) комплексоутворення біометалів кальцію та магнію із змішанолігандною системою у складі гепарин і гліцин, контролювали за допомогою потенціометричного титрування. Але потенціометричне титрування, як метод визначення комплексоутворювальної ємності змішанолігандних органічних систем, є не досить ефективним, якщо в змішанолігандній системі присутні речовини, що утворюють з металом комплекси різної стійкості. У такому випадку на кривій титрування буде спостерігатись кілька стрибків, що значно ускладнює інтерпретацію ходу комплексоутворення. Дуже розведені розчини біолігандів титрувати також не можна, тому що на кривій титрування не буде стрибка і, отже, не буде виявлена точка еквівалентності.

Отже, підсумовуючи вищевикладене, класичні та специфічні методи визначення комплексоутворювальної здатності змішанолігандних органічних систем по відношенню до йонів металів є не досить досконалими. У зв'язку з цим, актуальним є розроблення методу, що дозволить точно визначити даний показник для змішанолігандних органічних систем невста-

новленої дентантності та отримувати біодоступні органічні комплекси металів без залучення додаткових засобів та обладнання.

Мета роботи – розроблення удосконаленого методу визначення комплексоутворювальної здатності змішанолігандних органічних систем по відношенню до йонів металів шляхом застосування методу турбідиметрії для систем, що містять хлориди біометалів, змішанолігандні органічні системи та натрію карбонат.

Завдання досліджень:

- Підбір змішанолігандних органічних систем.
- Обґрунтування методу для визначення комплексоутворювальної здатності змішанолігандних органічних систем
- Визначення комплексоутворювальної здатності змішанолігандних органічних систем по відношенню до йонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} шляхом застосування методу турбідиметрії.

Матеріал і методи досліджень

У якості джерела біометалів використовували хлориди металів CaCl_2 , CuCl_2 , MnCl_2 , ZnCl_2 , FeCl_3 , MgCl_2 (STAB, Нідерланди).

Змішанолігандна система I – культуральна рідина *Bifidobacterium bifidum* AC-1670 з концентрацією сухих речовин 3% (НВП “Аріадна”, м. Одеса). Вміст органічних кислот: оцтова – 445,5 мг/дм³, молочна – 284,6 мг/дм³, бензойна 1,3 мг/дм³. Вміст амінокислот та розчинного білка – 0,8 мг/см³ та 4,2 мг/см³ відповідно (Kapustian et al., 2018).

Змішанолігандна система II – культуральна рідина композиції пробіотичних бактерій *Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus*, *Bifidobacterium bifidum*, *Lactococcus lactis subsp. lactis*, *Lactococcus lactis subsp. cremoris*, *Streptococcus thermophilus* з концентрацією сухих речовин 4% (НВП “Аріадна”, м. Одеса). Вміст органічних кислот: щавелева – 1,6 мг/дм³, лимонна – 22,1 мг/дм³, оцтова – 575,8 мг/дм³, молочна – 236,3 мг/дм³, бензойна 1,5 мг/дм³. Вміст амінокислот та розчинного білка – 1,2 мг/см³ та 5 мг/см³ відповідно (Kapustian et al., 2018).

Змішанолігандна система III – до 50-ти см³ культуральної рідини композиції пробіотичних бактерій *Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus*, *Bifidobacterium bifidum*, *Lactococcus lactis subsp. lactis*, *Lactococcus lactis subsp. cremoris*, *Streptococcus thermophilus* додавали 100 мг глютамінової кислоти та 100 мг молочної кислоти. Концентрація сухих речовин суміші складала 4,2%.

Змішанолігандна система IV – культуральна рідина композиції пробіотичних бактерій *Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus*, *Bifidobacterium bifidum*, *Lactococcus lactis subsp. lactis*, *Lactococcus lactis subsp. cremoris*, *Streptococcus thermophilus* та продукти переробки їхніх клітинних стінок (Kapustian et al., 2018) з концентрацією сухих речовин 4%. Вміст органічних кислот ідентичний змішанолігандній системі II, вміст низькомолекуляр-

них пептидів 5 мг/см³, амінокислот – 3,8 мг/см³, розчинного білка – 4,2 мг/см³.

Визначення комплексоутворювальної здатності змішанолігандних органічних систем по відношенню до йонів металів. До розчину змішанолігандної системи об’ємом 50 см³ додавали 1 см³ 0,5%-го розчину хлориду металу, перемішували протягом 1 хв та залишали для повної хеляції при температурі 40°C протягом 30 хв. Після цього до суміші додавали еквімолярну кількість 0,5%-го розчину Na_2CO_3 (1 см³), перемішували протягом 1 хв та вимірювали мутність систем за довжини хвилі 450 нм (Klenin et al., 1977). До наступної аліквоти об’ємом 50 см³, що містила біоліганди, додавали 2 см³ 0,5%-го розчину MgCl_2 , суміш перемішували протягом 1 хв та залишали для повної хеляції при температурі 40°C протягом 30 хв. Після цього до суміші додавали еквімолярну кількість 0,5%-го розчину Na_2CO_3 (2 см³), перемішували протягом 1 хв та вимірювали мутність систем за довжини хвилі 450 нм. Далі дослідження проводили аналогічно, але зі збільшенням об’єму 0,5%-го розчину MgCl_2 з кроком 1 см³. Вимірювання проводили до тих пір, поки приріст величини мутності системи не склав 0,02 опт. од.

Результати та їх обговорення

У якості основного джерела органічних лігандів для комплексоутворення використовували культуральну рідину, що утворюється після культивування пробіотичних бактеріальних культур. Даний вибір обґрунтовано тим, що метаболіти пробіотичних бактерій, які є потенційними лігандами для утворення органічних комплексів з біометалами, як і самі бактерії, є абсолютно безпечними для організму людини, та, як правило, культуральна рідина після нарощування біомаси пробіотичних бактерій утилізується як побічний продукт.

Раніше досліджено культуральну рідину монокультур пробіотичних бактерій та їхніх композицій на предмет наявності потенційних органічних лігандів (органічних кислот, амінокислот, низькомолекулярних пептидів та білків) та визначено, що дані об’єкти є перспективними комплексоутворювальними агентами (Kapustian et al., 2018).

Комплексоутворювальну здатність таких систем досліджували із залученням методу турбідиметрії. Відомо, що йони металів утворюють з натрій карбонатом нерозчинні солі, які провокують помутніння реакційної суміші. Отже, в основу даного методу покладено гіпотезу про те, що йон металу у зв’язаній органічній формі не може взаємодіяти з натрій карбонатом, утворюючи нерозчинні солі, які забезпечують помутніння системи, на відміну від вільних йонів металів. Таким чином, при насиченні змішанолігандної системи йоннами металів, їхній комплексоутворювальний потенціал вичерпується, і присутність йонів у не зв’язаній неорганічній формі обумовлює зміну показника мутності системи у присутності натрію карбонату.

На рис. 1. наведено турбідиметричне визначення залежності мутності змішанолігандної системи, що

містить культуральну рідину *Bifidobacterium bifidum* АС-1670 з концентрацією сухих речовин 3% від вмісту Mg^{2+} . Підвищення мутності системи свідчить, що у розчині містяться вільні йони Mg^{2+} , що не вступили до реакції комплексоутворення, та провокують помутніння системи, адже утворюють з Na_2CO_3 нерозчинні солі. Отже, при отриманні хелатних комплексів Mg^{2+} з культуральною рідиною *Bifidobacterium bifidum* АС-1670, ефект повної хеляції досягається при кількості Mg^{2+} 32 моль/дм³*10⁻². Подальший приріст мутності системи свідчить про збільшення вмісту металу в неорганічній формі, відповідно, комплексоутворювальний потенціал змішанолігандної системи – вичерпано.

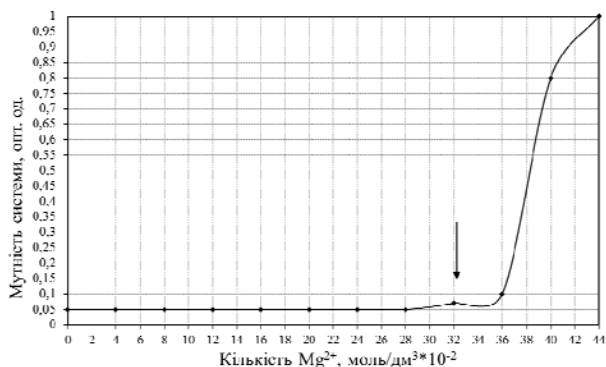


Рис. 1. Турбідиметричне визначення залежності мутності змішанолігандної системи, що містить культуральну рідину *Bifidobacterium bifidum* АС-1670 з концентрацією сухих речовин 3% від вмісту кількості Mg^{2+}

У таблицях 1–4 наведено турбідиметричне визначення залежності мутності змішанолігандних систем I – IV від вмісту ряду йонів біометалів.

У всіх випадках підвищення мутності реакційного середовища на 0,02 опт. од. відповідає максимальному зв'язуванню металу конкретною системою. До досягнення точки еквівалентності, йон металу, зв'язаний системою, також знаходиться в органічній формі, але комплексоутворювальний потенціал даної системи ще не вичерпано.

На рис. 2 показано порівняльну характеристику максимальної комплексоутворювальної здатності змішанолігандних органічних систем I – IV по відношенню до йонів біометалів. У змішанолігандних системах II – IV кількість потенційних лігандів для комплексоутворення з йонами металів переважає, порівняно з системою I (див. розділ “Матеріали та методи досліджень”), що виражається у збільшенні кількості зв'язаних йонів металів системами II – IV. Найбільшою комплексоутворювальною здатністю володіє змішанолігандна система III, що пояснюється введенням до її складу екзогенних комплексонів – глютамінової та молочної кислоти. При аналізі кількості зв'язаних йонів різних металів однією й тією ж змішанолігандною системою просліджується певна закономірність. Так, усі досліджувані системи зв'язують йони цинку та купрум у найбільшій кількості, друге місце посідає манган, третє – кальцій та ферум, четверте – магній. Така закономірність узгоджується з теоретичними уявленнями щодо електронної будови атомів даних біометалів.

Таблиця 1

Турбідиметричне визначення залежності мутності Змішанолігандної системи I від вмісту біометалів

Біометал	Вміст біометалу в реакційній суміші, моль/дм ³ *10 ⁻²													
	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40	44	48	52	56
	Мутність системи, опт. од.													
Zn ²⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1	0,8
Ca ²⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1	0,8	-	-
Cu ²⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1	0,8
Mn ²⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1	0,8	-
Fe ³⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1	0,8	-	-

Таблиця 2

Турбідиметричне визначення залежності мутності Змішанолігандної системи II від вмісту біометалів

Біометал	Вміст біометалу в реакційній суміші, моль/дм ³ *10 ⁻²														
	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40	44	48	52	56	60
	Мутність системи, опт. од.														
Mg ²⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1	0,8	-	-	-	-
Zn ²⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1	0,8
Ca ²⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1	0,8	-	-
Cu ²⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1	0,8
Mn ²⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1	0,8	-
Fe ³⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1	0,8	-	-

Таблиця 3

Турбідиметричне визначення залежності мутності Змішанолігандної системи III від вмісту біометалів

Біометал	Вміст біометалу в реакційній суміші, моль/дм ³ *10 ⁻²														
	12	16	20	24	28	32	36	40	44	48	52	56	60	64	68
	Мутність системи, опт. од.														
Mg ³⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1	0,8	-	-	-
Zn ²⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1
Ca ²⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1	0,8	-
Cu ²⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1
Mn ²⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1	-
Fe ³⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1	-	-

Таблиця 4

Турбідиметричне визначення залежності мутності змішанолігандної системи IV від вмісту біометалів

Біометал	Вміст біометалу в реакційній суміші, моль/дм ³ *10 ⁻²															
	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40	44	48	52	56	60	64
	Мутність системи, опт. од.															
Mg ²⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1	0,8	-	-	-	-
Zn ²⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1	0,8
Ca ²⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1	0,8	-	-
Cu ²⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1	0,8
Mn ²⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1	0,8	-
Fe ³⁺	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,1	0,8	-	-

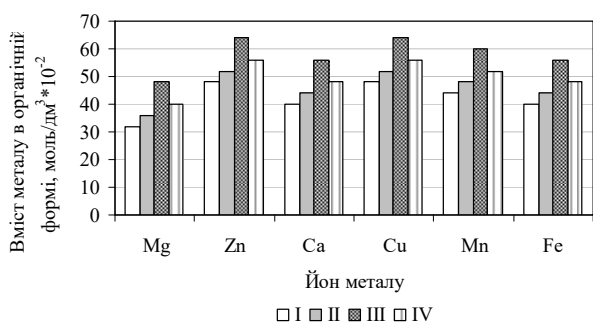


Рис. 1. Максимальна комплексоутворювальна здатність змішанолігандних органічних систем I – IV по відношенню до йонів біометалів

Висновки

Вперше розроблено ефективний та простий у реалізації метод, який дозволяє точно визначити комплексоутворювальну ємність змішанолігандних органічних систем по відношенню до йонів металів без використання агресивних реактивів, здатних до руйнування хелатних зв'язків та без залучення високовартісного рідкісного обладнання. Даний метод доцільно використовувати при отриманні хелатних комплексів біометалів для застосування у складі дієтичних добавок та функціональних продуктів харчування.

References

Belayet, M.D. (2012). Synthesis and characterization of mixed ligand complexes of Co(II) and Fe(III) ions with maleic acid and heterocyclic amines. *Journal of Bangladesh Chemical Society*, 25(2), 139–145. doi: 10.3329/jbcs.v25i2.15066.

Kapustian, A., Antipina, O., & Budiak, R. (2018). Obtaining and characteristic of the magnesium organic forms on the basis of products of bifidobacteria processing and their metabolites. *Food Science and Technology*, 12(3), 4–12. doi: 10.15673/fst.v12i3.1054.

Kapustian, A., Chernov, N., & Nikulina, O. (2018). Obtaining and characteristics of calcium organic forms on the basis of metabolites and processing products of probiotic bacteria. *Food Science and Technology*, 12(2), 4–12. doi: 10.15673/fst.v12i2.944

Karkishchenko, N.N., Karkishchenko, V.N., Lyublinskiy, S.L., Kapanadze, G.D., Shustov, E.B., Revyakin, A.O. (2013). Rol mikroelementov v sportivnom pitanii i bezopasnost metallokhelatorov. *Biomeditsina*, 2, 12–41 (in Russian).

Klenin, V.I., Shchegolev, S.Yu., & Lavrushin, V.I. (1977). *Kharakteristicheskiye funktsii svetorasseyaniya dispersnykh sistem*. Saratov: Izd-vo Sarat-un-ta (in Russian).

Kornev, V.I., & Keppel, N.V. (2009). Smeshanoligandnyye kompleksy medi (II) s nitrilotriuksusnoy i limonnoy kislotami v vodnom ras tvore. *Vestnik udmurtskogo universiteta*, 2, 25–31 (in Russian).

Mahmoud, N.A.Al-Jibouri, Salam, A.H.Al-Ameri, Wessal, M.Al-Jibouri, & Mohammed, A.K.Al-Souz. (2013). Spectroscopic study of the effect of a new metal chelate on the stability of PVC. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 14, 67–74. doi: 10.1016/j.jaubas.2012.11.003.

Nikolayeva, L.S., Semenov, A.N., & Burova, L.I. (2011). Smeshanoligandnoye kompleksobrazovaniye ionov kaltsiya i magniya s geparinom i gliptinom. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 56(4), 689–696 (in Russian).

Rabindra, P., & Mohan, A. (2000). Synthesis and characterization of mixed ligand complexes of bio-metals with pyrimidine nucleoside (uridine) and amino acids.

- [Proc. Indian Acad. Sci. \(Chem. Sci.\), 112\(6\), 593–600. doi: 10.1007/BF02704366.](#)
- Rusu, D., Stanila, A., Marian, O., & Marian, C.O. (2009). Synthesis and Characterization of Some Cobalt (II) Complexes with Amino Acids Having Biological Activities. *Rev. Chim.*, 60(9), 939–943.
- Shcheglova, N.V., Pechnikova, A.S., & Shevchenko, A.I. (2014). Smeshannoligandnyye komplekсы kobalta (III) s etilendiaminom i etilendiamintetrausnoy kislotoy v vodnykh rastvorakh. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 17, 56–59 (in Russian).
- Shcheglova, N.V., Pechnikova, A.S., Shevchenko, A.I., Smotrina, T.V., Popova, T.V., & Shkodich, V.F. (2014). Smeshannoligandnyye komplekсы kobalta (III) s etilendiaminom i etilendiamintetrausnoy kislotoy v vodnykh rastvorakh. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 17, 56–59 (in Russian).
- Siggia, S., Eichlin, D.W., & Rheinhardt, R.C. (1955). Potentiometric Titrations Involving Chelating Agents, Metal Ions, and Metal Chelates. *Anal. Chem.*, 27(11), 1745–1749. doi:10.1021/ac60107a019.
- Tripathi, I.P., & Kamal, Aarti. (2015). Synthesis, Characterization of Some Complexes of Copper (II) with L-Asparagine, L-Histidine, L-Lysine. *American Journal of Advanced Drug Delivery*, 3(1), 95–103.
- Verma, Sh., Singh, D., Kumar, R., Shukla, B.K., & Krishna, V. (2015). Equilibrium study and Stability constants of mixed Ligand complexes of Biomolecules and Amino acids with Metal ions by Potentiometric method. *Journal of Chemical Sciences*, 5(3), 42–48. <http://www.isca.in/rjcs/Archives/v5/i3/9.ISCA-RJCS-2015-032.php>.