

**МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ  
КОМПЛЕКСІВ БОРНА КИСЛОТА-ПЕКТИН**

**С. В. ПРИМАЧЕНКО**, асистент, кафедра хімії і хімічної технології, факультет екологічної безпеки, інженерії і технологій,

**А. Д. КУСТОВСЬКА**, кандидат хімічних наук, доцент, кафедра хімії і хімічної технології, факультет екологічної безпеки, інженерії і технологій

**В. Л. ЧУМАК**, доктор хімічних наук, професор, кафедра хімії і хімічної технології, факультет екологічної безпеки, інженерії і технологій,

*Національний авіаційний університет*

**В. І. МАКСІН**, доктор хімічних наук, професор, кафедра аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води, агробіологічний факультет,

*Національний університет біоресурсів і природокористування України*

*E-mail: [syp@nau.edu.ua](mailto:syp@nau.edu.ua)*

<https://doi.org/10.31548/dopovidi2019.03.001>

**Анотація.** З метою вивчення можливості утворення продуктів взаємодії борної кислоти з пектином було синтезовано ряд сполук із співвідношенням пектин–борна кислота 1:1 і 2:1. Проведено теоретичний розрахунок можливості комплексоутворення з використанням програмного забезпечення HyperChem 8.07 методом молекулярної механіки (силове поле AMBER) та напівемпіричним методом РМЗ із застосуванням Polak-Ribier алгоритму. Квантово-хімічний розрахунок модельних структур показав високу ймовірність утворення комплексів пектин–борна кислота у співвідношенні 2:1. Запропонована схема утворення комплексу 2:1, коли одна молекула пектину утворює з борною кислотою етерні зв'язки через бічні ланцюги цукрів, а друга молекула пектину утворює естерний зв'язок через карбоксильну групу галактуронового кору. Ймовірність утворення такого комплексу була підтверджена методом ІЧ–спектроскопії. Досліджувалися зразки чистого пектину, та продукту його взаємодії з борною кислотою. В спектрі чистого пектину було виявлено інтенсивну смугу в області 1500–1600 см<sup>-1</sup>. Це свідчить про наявність в пектині вільних карбоксильних груп галактуронової кислоти. Відносна інтенсивність цієї смуги зменшується на спектрі продукту взаємодії пектину з борною кислотою. При цьому з'являються лінії середньої інтенсивності в області 1750–1755 см<sup>-1</sup>, що свідчить про ймовірну наявність невеликої кількості естерних груп, які з'єднують пектин з борною кислотою.

**Ключові слова:** комплексні сполуки, супрамолекулярні комплекси, борна кислота, пектин

**Актуальність.** Одним з напрямків до розвитку рослин за перспективних напрямків допомогою природних і синтетичних фундаментальних і прикладних фізіологічно активних речовин. досліджень є вивчення регуляції Мікроелементи життєво важливі для

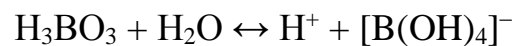
Примаченко С. В., Кустовська А. Д., Чумак В. Л., Максін В. І.

рослин і чинять пряму специфічну дію на фізіологічні процеси в ній. Встановлено, що елементом, який потрібен рослинному організму на всіх стадіях росту є бор [1, 2, 3]. Дія сполук бору прослідковується від моменту проростання насіння, і завершується збором врожаю. Оптимальна концентрації рухомого бору забезпечує: стійкість рослин під час різкої зміни температур, регулюючи транспірацію впродовж дня [4]; впливає на проростання пилкової трубки і формування зав'язі [5]; чинить бактерицидну дію [6]; бере участь в переміщенні цукрів крізь мембрани клітин, внаслідок утворення вуглеводно-боратних комплексів [7,8] і як наслідок – регулює процеси формування вторинних структур клітинних стінок [9]. Це підтверджується оглядовими статтями, що визначили три ключові процеси в життєдіяльності рослин і ролі бору в цих процесах: підтримка структури клітинної стінки, підтримка мембранної функції і підтримка метаболічної активності [10, 11].

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Під час літературного пошуку було встановлено, що олігосахариди, отримані при фрагментації пектину є ендogenous регуляторами росту: змінюють специфічність дії фітогормонів, служать сигнальними молекулами при регуляції ряду процесів в клітині [12]. Згідно хімічного аналізу,

близько 90% пектину складає полігалактуронова кислота, в ланцюг якої періодично вбудовані молекули рамнози, яка з'єднана з вуглеводним ланцюгом В залежності від виду рослини вуглеводний ланцюг пектину містить рамнозу, арабінозу, ксилозу, апіозу, монозу, глюкозу, галактозу. Бор в структурі клітинної стінки сполучений з одним або двома залишками рамнози, і фрагментом гомогалактуронана та розгалуженого гетерогліканогалактуронана, представленого рамногалактуронанами RG-I і RG-II. Цей комплекс був знайдений у 24 видів рослин і охарактеризований повсюдністю поширення [13].

У водному розчині борної кислоти встановлюється рівновага з утворенням аніону чотирьох координованого бору:



У сприятливому для росту більшості рослин діапазоні рН (від 5,5 до 7,5) бор в ґрунті знаходиться у вигляді недисоційованих молекул борної кислоти. З підвищенням рН (< 7,5) в присутності поліолів, розчинність борної кислоти підвищується, за рахунок утворення іонів  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ . Через більш високу розчинність комплекси борної кислоти з поліолами можуть використовуватись для транспортування бору в рослини. В якості поліолів може бути використаний пектини – біополімери

Примаченко С. В., Кустовська А. Д., Чумак В. Л., Максін В. І.

з елементарною ланкою у вигляді циклічного поліолу [14].

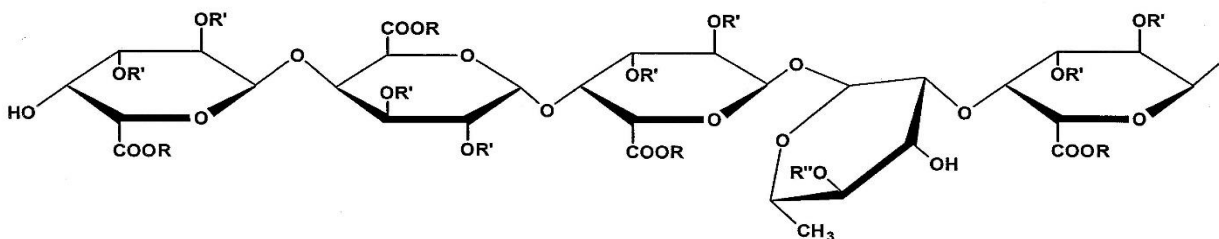
Відомо, що борна кислота утворює комплекси переважно з полігідроксисполуками, що містять вецінальні гідроксильні групи в *цис*-конфігурації [15, 16]. Однак, відомі комплекси борної кислоти з цукрами де ці умови не витримуються [17]. У пектині до таких полігідроксисполук зі сприятливим для комплексоутворення розташуванням гідроксильних груп належать фрагменти апіози та манози. Зважаючи на низьку концентрацію цих цукрів в пектині в роботі розглянута можливість утворення супрамолекулярних комплексів пектин – борна кислота через галактуранову кислоту, яка складає близько 90% маси пектину.

**Мета дослідження.** Встановити залежності механізму комплексоутворення в ряді структур пектин – борна кислота. Провести їх моделювання та математичний розрахунок з використанням програмного забезпечення

HyperChem 8.07. Довести можливість утворення комплексів пектин – борна кислота через етерні зв'язки (бічні ланцюги цукрів), та естерні зв'язки (карбоксільні групи галактуранового кору).

**Матеріали і методи дослідження.** В якості пектинвмісної сировини було використано гідробіонт *Зостери морської (Zostera marina)*, що відноситься до: царства зелених рослин (*Viridiplantae*), відділу вищих рослин (*Streptophyta*), надкласу: покритонасінних (*Magnoliophyta*), класу: однодольних (*Monocots*), порядку: частухоцвіті (*Alismatales*), родини: камкові (*Zosteraceae*), роду: Камка (*Zostera*) [18]. Ареал поширення цієї рослини в Україні – узбережжя Чорного моря Одеської області.

Пектинова складова Камки морської – зостеран. Має емпіричну формулу  $(C_6H_8O_6)_n$  і, приблизно, на 90% представлений полігалактурановою кислотою з високим вмістом апіози та інших природних цукрів (рис.1).



**Рис. 1.** Структура пектину. R = H, або CH<sub>3</sub>; R' = H, CH<sub>3</sub>CO, рідше – вуглеводний ланцюг; R'' = H або вуглеводний ланцюг.

Примаченко С. В., Кустовська А. Д., Чумак В. Л., Максін В. І.

Сировину для екстракції збирали в серпні місяці 2018 року. Вміст полісахариду в рослині в цей час є найбільшим. Зостеран екстрагували за наступною запропонованою схемою. Сухе листя зостери промивали у водопровідній воді. Сировину замочували в 1 % розчині формаліну при кімнатній температурі впродовж 24 годин (для вилучення пігментів та зв'язування вільних іонів  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$ ). Потім зразок обробляли 1 % розчином хлоридної кислоти, витримуючи впродовж 6 годин у термостаті, при температурі  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  з помірним перемішуванням. Далі екстракцію проводили в 1 % розчині оксалату амонію впродовж 12 годин у термостаті при температурі  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Розчин відфільтровували на лавсановому фільтрі. В очищений фільтрат додавали 10 % розчин хлоридної кислоти до повного осадження полісахариду (рН 1,2). Осад віджимали від надлишку води та здійснювали видалення аніонів хлору методом електролізу. Контроль наявності хлору у воді та сировині здійснювали якісною реакцією з аргентум нітратом. Потім висушували отриманий осад в тонкому шарі при температурі  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  впродовж трьох годин. Отримані зразки мали вигляд сіро-коричневих лусочок, без запаху, з кислуватим смаком.

Хімічний аналіз показав, що зостеран містить 91 % (мас)

галактуронової кислоти і 9 % (мас) цукрів. При цьому ступінь етерифікації галактуронової кислоти складає 12 %, що відповідає концентрації вільних карбоксильних груп  $4,41\text{ ммоль на грам зостерану}$ .

Ступінь зв'язування борної кислоти з зостераном оцінювали методом потенціометричного титрування за методикою титрування суміші кислот різної сили [20].

ІЧ– спектроскопія водного розчину зостерану (рН 7,5) та водного розчину комплексу зостеран – борна кислота проводилася спектрометром Perkin Elmer Spectrum one FT-IR Spectrometer ( $300 - 4000\text{ см}^{-1}$ ). Результати дослідження представлені на рис. 4. [21]

Розрахунки енергетичних параметрів і геометрії модельних комплексів проводили з використанням програмного забезпечення HyperChem 8.07 методом молекулярної механіки (силове поле AMBER) та напівемпіричним методом PM3 із застосуванням Polak-Ribier алгоритму (градієнт  $0.04\text{ кДж/Å моль}$ ).

Для моделювання ймовірних структур, використовували фрагменти галактуронової кислоти (рис. 2) та апіози (рис. 3) з трьох молекул в яких комплекси утворювалися через гідроксильні групи біля різних атомів карбону (відповідно нумерації).

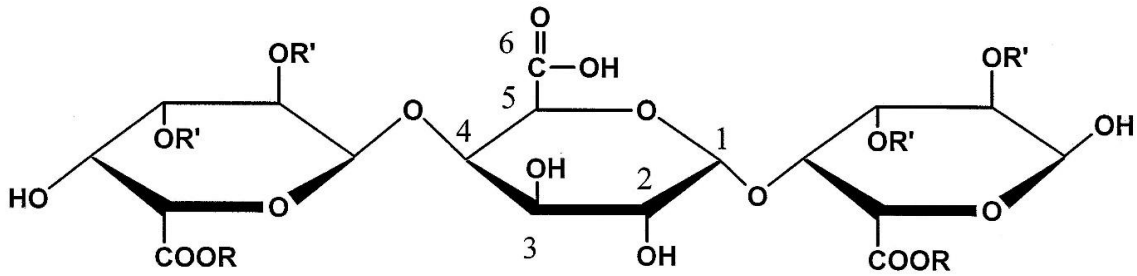


Рис. 2. Фрагмент полігалактуранової кислоти

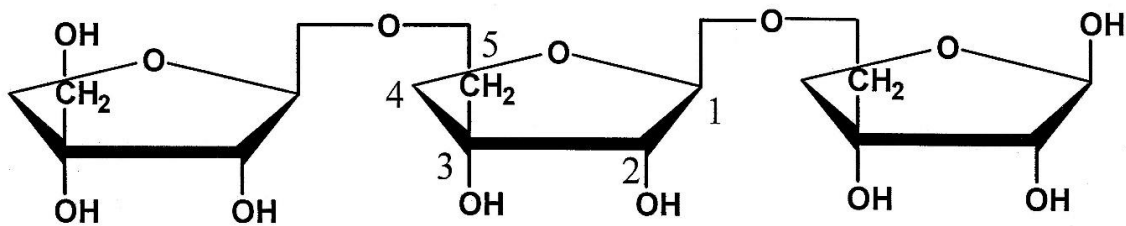


Рис. 3. Фрагмент вуглеводного ланцюга (апіози)

**Результати дослідження та їх обговорення.** Для дослідження була створена серія розчинів зостерану з додаванням різної кількості борної кислоти. Титрування цих розчинів гідроксидом натрію дало змогу визначити борну кислоту повністю (відповідно взятої наважки). Це свідчить про те, що борна кислота

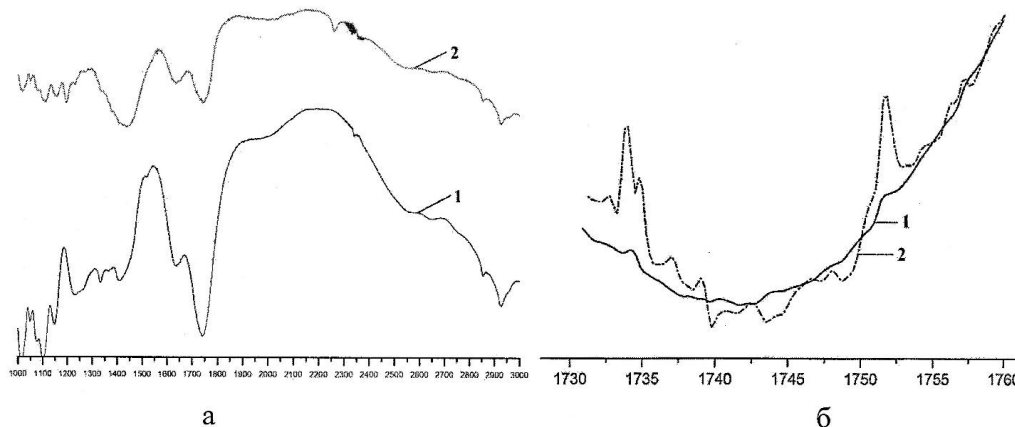
повністю вступила у взаємодію з пектином і перейшла у форму чотирьох координованого іону  $B(OH)_4^-$ . При цьому введення борної кислоти в розчин пектину з Зостери морської призводить до зниження концентрації вільних карбоксильних груп, визначеної для чистого пектину (таблиця 1).

**1. Склад комплексів пектин-борна кислота**

№	Масове співвідношення пектин/ $H_3BO_3$	Концентрація, ммоль на грам пектину			
		$H_3BO_3$	Цукри	групи- $COOH$	
				Вільні	Естерифіковані борною кислотою
1	1:0	-	0,56	4,50	-
2	15:1	1.13	0,56	4,13	0,37
3	12:1	1.45	0,56	4,23	0,27
4	10:1	1.70	0,56	4,17	0,33
5	8.5:1	2.03	0,56	4,20	0,30

Для підтвердження зменшення концентрації вільних карбоксильних груп пектину з додаванням борної

кислоти були одержані ІЧ-спектри розчинів чистого пектину і пектину з додаванням борної кислоти (рис. 4)

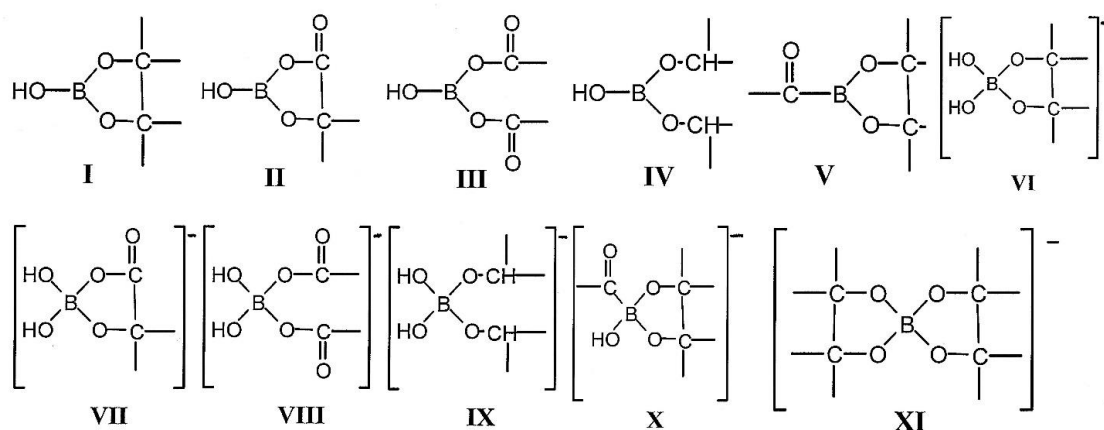


**Рис. 4.** ІЧ-спектри водних розчинів пектину (1) і пектин-борної кислоти (2) з масовим співвідношенням 10:1 в діапазоні 1000 –3000 см<sup>-1</sup> (а) та 1300-1700 см<sup>-1</sup> (б)

За зменшенням концентрації вільних карбоксильних груп після додавання до пектину борної кислоти була розрахована кількість борної кислоти, що утворює комплекси через карбоксильні групи (табл. 1). Зі збільшенням концентрації борної кислоти кількість карбоксильних груп, що вступають з нею у взаємодію, практично не змінюється. І знаходиться в межах 7 – 9 % від загальної кількості вільних

карбоксильних груп в чистому пектині. При цьому збільшується кількість комплексів, утворених через групи –ОН.

З метою визначення можливості утворення комплексів борна кислота – пектин через фрагменти галактуронової кислоти були запропоновані структури ймовірних комплексів (рис. 5) і розраховані їх геометрія та енергетичні характеристики (табл. 2).



**Рис. 5** Структури ймовірних комплексів борна кислота – пектин трьох координованого (I-V) і чотирьохкоординованого бору (VI-XI) із співвідношенням борна кислота-пектин 1:1 (I, II, VI-VIII) і 1:2 (III-V, IX-XI)

Примаченко С. В., Кустовська А. Д., Чумак В. Л., Максим В. І.

## 2. Зміна вільної енергії Гіббса модельних комплексів, утворених ланками галактуронової кислоти (Ga) та апіози (Ap)

№ моделі	БК/пектин	Координація бору	Тип комплексу	Ланки пектину, що утворюють комплекс	Гідроксильні групи	$\Delta G$ , кДж/моль
1	1:1	3	I	Ga	C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub>	89,30
2			II	Ga	C <sub>3</sub> , C <sub>6</sub>	5959
3		4	VI	Ga	C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub>	-110,42
4			VI	Ap	C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub>	-217,01
5			VII	Ga	C <sub>3</sub> , C <sub>6</sub>	-137,38
6	1:2	3	III	Ga / Ga	C <sub>6</sub> / C <sub>6</sub>	2,84
7			IV	Ga / Ga	C <sub>3</sub> / C <sub>3</sub>	20,73
8			V	Ga / Ga	C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> / C <sub>6</sub>	138,54
9		4	VIII	Ga / Ga	C <sub>6</sub> / C <sub>6</sub>	-204,32
10			IX	Ga / Ga	C <sub>3</sub> / C <sub>3</sub>	-311,46
11			X	Ga / Ga	C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> / C <sub>6</sub>	-257,99
12			X	Ga Ap	C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> / C <sub>6</sub>	-395,55
13			XI	Ga / Ga	C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> / C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub>	-272,49
14			XI	Ap / Ap	C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> / C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub>	-210,01
15			XI	Ga / Ga	C <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> / C <sub>3</sub> , C <sub>6</sub>	46,96
16			XI	Ga / Ga	C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> / C <sub>3</sub> , C <sub>6</sub>	-37,55

Позитивні значення  $\Delta G$  комплексів трьох координованого бору (I – V) свідчать про неможливість спонтанного утворення таких супрамолекулярних структур. Тому основна увага була зосереджена на будові ймовірних комплексів чотирьох координованого бору (VI – XI).

Зменшення концентрації карбоксильних груп пектину в результаті додавання борної кислоти (табл. 1) свідчить на користь того, що борна кислота утворює супрамолекулярні комплекси з пектином не лише через бічні ланцюги цукрів, як це традиційно зазначається в літературі [22], а і через карбоксильні групи

галактуронової кислоти, що знаходяться в основі ланцюга.

Це також було підтверджено дослідженням ІЧ спектрів чистого пектину, та розчину пектин-борна кислота з масовим співвідношенням 10:1 (рис. 4). В чистому пектині інтенсивна смуга в області 1500-1600 см<sup>-1</sup> свідчить про наявність вільних карбоксильних груп [23]. Відносна інтенсивність цієї смуги зменшується на спектрі з борною кислотою. При цьому з'являються лінії середньої інтенсивності в області 1750–1755 см<sup>-1</sup>, що свідчить про ймовірну наявність невеликої кількості естерних груп –COOB– [17], які утворюються в результаті міжмолекулярної конденсації між

Примаченко С. В., Кустовська А. Д., Чумак В. Л., Максін В. І.

молекулами борної кислоти і карбоксильними групами галактуронової кислоти.

Традиційно вважають, що борна кислота вступає у взаємодію з пектином через бічні ланцюги цукрів, що містять –ОН групи в *цис*-положенні. Це головним чином, апіоза та маноза (модель 14, табл. 2). Однак, зважаючи на те, що вміст галактуронової кислоти в пектині складає 91 %, загальний вміст цукрів не може перевищувати 9 % (0,56 ммоль на грам пектину), з яких апіоза і маноза складають близько половини, що відповідає концентрації 0,28 ммоль на грам пектину. Тому навіть за умов утворення з цими цукрами комплексів пектин–борна кислота по типу 1:1 може бути задіяно лише 0,28 ммоль кислоти на грам пектину. Як видно з таблиці 2, концентрація борної кислоти в утворених комплексах суттєво більша. Це свідчить про можливість взаємодії борної кислоти не тільки з апіозою і манозою, а й з іншими цукрами, а

**XI (модель 16) < VI (модель 3) < VII (модель 5) < VIII (модель 9) <**

**X (модель 11) < XI (модель 13) < IX (модель 10)**

Більш ймовірне утворення комплексів з участю гідроксильних груп галактуронової кислоти (**XI (модель 13) < IX (модель 10)**), що підтверджується низькими концентраціями карбоксильних груп, що задіяні в реакції з борною

також з гідроксильними групами галактуронової кислоти.

Гідроксильна група карбоксильної групи (C<sub>6</sub>) галактуронової кислоти знаходиться в *цис*-положенні до групи C<sub>3</sub>, але ці групи не є віцінальними (рис.4). Це пояснює ускладненість утворення комплексів по цих групах (моделі 5, 15, 16 табл. 2). Тим не менш, комплекси чотирьох координованого бору, що утворюються за участю гідроксилів карбоксильних груп характеризуються негативними значеннями вільної енергії Гіббса (за виключенням моделі 15), що свідчить про ймовірність їх утворення. При цьому більша ймовірність утворення (нижчі значення ΔG) спостерігаються для комплексів типу 2:1.

Відповідно змінам вільної енергії Гіббса розглянуті супрамолекулярні комплекси, що утворюються ланками галактуронової кислоти можна розташувати в ряд за ймовірністю їх утворення:

кислотою. При цьому для комплексів, що утворюються за участю гідроксилу (C<sub>6</sub>) карбоксильної групи галактуронової кислоти, спостерігається наступна залежність

**XI (модель 16) < VII (модель 5) < VIII (модель 9) < X (модель 11)**

Примаченко С. В., Кустовська А. Д., Чумак В. Л., Максін В. І.

Утворення комплексу XI (модель 15) мало ймовірно зважаючи на позитивне значення  $\Delta G$ . Найбільш енергетично вигідне в цьому ряду формування комплексу X (модель 11), що утворений карбоксильною групою (C<sub>6</sub>) однієї молекули пектину і двома гідроксильними групами (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>) іншої молекули. Очевидно, що комплекси такого типу можуть утворюватися не лише через дві ланки галактуранової кислоти, а також через ланку галактуранової кислоти і ланку вуглеводу. Квантово-хімічний розрахунок показав, що  $\Delta G$  комплексу, утвореного C<sub>6</sub> гідроксильною галактуранової кислоти і C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> гідроксилами апіози (модель 12) дорівнює – 395,55 кДж/моль, що свідчить про більшу ймовірність його утворення в порівнянні з комплексом

X між двома ланками галактуранової кислоти (модель 11,  $\Delta G = -257,99$  кДж/моль). Очевидно, спочатку утворюється комплекс VI борної кислоти з вуглеводом бічного ланцюга (модель 4). Його утворення більш ймовірно ( $\Delta G = -217,01$  кДж/моль) ніж утворення такого ж комплексу з ланкою галактуранової кислоти (модель 3,  $\Delta G = -110,42$  кДж/моль). У свою чергу комплекс VI (модель 3) взаємодіє з карбоксильною групою галактуранового кору з утворенням комплексу X (модель 12). На рис.6 наведена схема і просторова модель такого комплексу. Структура комплексу додатково стабілізується водневими зв'язками між двома молекулами пектину.

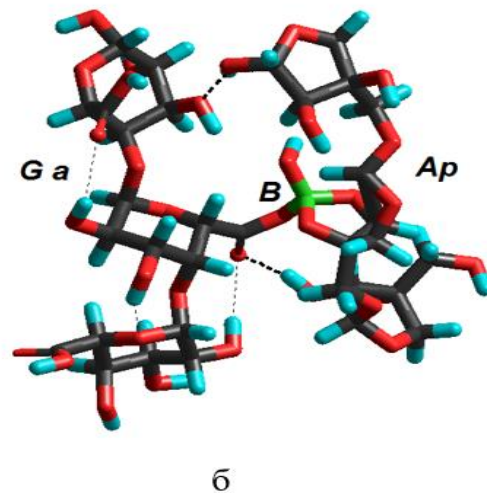
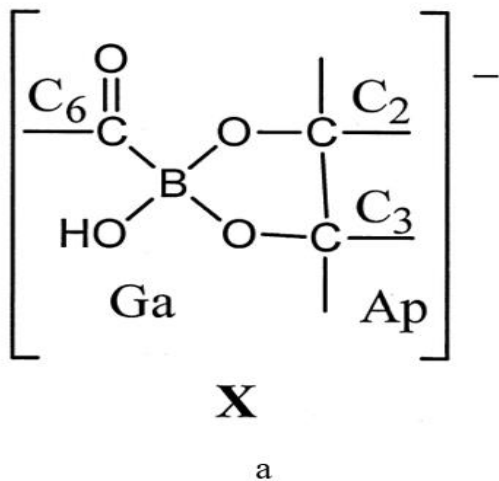


Рис. 6. Схема (а) і просторова модель (б) супрамолекулярного комплексу борна кислота – пектин (1:2), утвореного через ланки галактуранової кислоти (Ga) і апіози (Ap)

На користь цієї гіпотези свідчить також те, що концентрація карбоксильних груп, що задіяні в

процесі комплексоутворення корелює з концентрацією цукрів і не залежить від концентрації борної

Примаченко С. В., Кустовська А. Д., Чумак В. Л., Максін В. І.

кислоти (табл. 1). Іншими словами, кількість таких карбоксильних груп обмежена кількістю цукрів в бічних ланцюгах пектину.

### Висновки і перспективи.

Доведено, що в утворенні супрамолекулярних комплексів борна кислота – пектин задіяно до 10 % карбоксильних груп галактуронового кору. Також ймовірне утворення комплексів за участю гідроксильних груп галактуронової кислоти. Квантово-хімічний розрахунок ймовірних

структур комплексів показав високу ймовірність утворення комплексів борна кислота – пектин 1:2 в якому одна молекула пектину утворює з борною кислотою етерні зв'язки через бічні ланцюги цукрів, а друга молекула пектину утворює естерний зв'язок через карбоксильну групу галактуронового кору. Таким чином, кількість карбоксильних груп, що задіяні в крмплексоутворенні, обмежена кількістю цукрів в бічних ланцюгах пектину.

### Список використаних джерел

1. Господаренко Г. М. Система застосування добрив. Київ: ТОВ «СІК ГРУП Україна», 2018. С. 126–137.

2. Chen, Mei, et al. «Proteomic analysis of Arabidopsis thaliana leaves in response to acute boron deficiency and toxicity reveals effects on photosynthesis, carbohydrate metabolism, and protein synthesis.» *Journal of plant physiology* 171.3-4 (2014): 235-242. С

3. Каталымов, М. В. *Микроэлементы и микроудобрения*. Рипол Классик, 2013.

4. Blevins, Dale G., and Krystyna M. Lukaszewski. «Boron in plant structure and function.» *Annual review of plant biology* 49.1 (1998). С 481-500.

5. Hänsch, Robert, and Ralf R. Mendel. «Physiological functions of mineral micronutrients (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Mo, B, Cl).» *Current opinion in plant biology* 12.3 (2009): P. 259-266.

6. Caffall, Kerry Hosmer, and Debra Mohnen. «The structure,

function, and biosynthesis of plant cell wall pectic polysaccharides.» *Carbohydrate research* 344.14 (2009): 1879-1900. Kabu, Mustafa, and Murat Sirri Akosman. «Biological effects of boron.» *Reviews of environmental contamination and toxicology*. Springer, New York, NY, 2013. 57-75.

7. Chormova, Dimitra, David J. Messenger, and Stephen C. Fry. «Boron bridging of rhamnogalacturonan-II, monitored by gel electrophoresis, occurs during polysaccharide synthesis and secretion but not post-secretion.» *The Plant Journal* 77.4 (2014): 534-546.

8. Kobayashi, Masaru, Toru Matoh, and J. I. Azuma. «Two chains of rhamnogalacturonan II are cross-linked by borate-diol ester bonds in higher plant cell walls.» *Plant Physiology* 110.3 (1996): 1017-1020.

9. O'Neill, Malcolm A., et al. «Rhamnogalacturonan II: structure and function of a borate cross-linked cell wall pectic polysaccharide.» *Annu. Rev. Plant Biol.* 55 (2004): 109-139.

Примаченко С. В., Кустовська А. Д., Чумак В. Л., Максін В. І.

10. Brown, P. H., et al. «Boron in plant biology.» *Plant biology* 4.02 (2002): 205-223.

11. Оводова, Раиса Григорьевна, et al. «Новейшие сведения о пектиновых полисахаридах.» *Известия Коми научного центра УРО РАН* 3 (3) (2010).

12. Оводов, Ю. С. "Полисахариды цветковых растений: структура и физиологическая активность." *Биоорганическая химия* 24.7 (1998): 483-501.

13. Matoh, Toru, Sayaka Kawaguchi, and Masaru Kobayashi. «Ubiquity of a borate-rhamnogalacturonan II complex in the cell walls of higher plants.» *Plant and cell physiology* 37.5 (1996): 636-640.

14. Примаченко, С. В., А. Д. Кустовська, and Д. С. Мохнев. «Biological activity and bioavailability of supramolecular complexes (pectin-boric acid) in vivo of land plants (emryophytes).» *Problems of Environmental Biotechnology* 2 (2018).

15. O'Neill, Malcolm A., et al. "Rhamnogalacturonan-II, a pectic polysaccharide in the walls of growing plant cell, forms a dimer that is covalently cross-linked by a borate ester in vitro conditions for the formation and hydrolysis of the dimer." *Journal of Biological chemistry* 271.37 (1996): 22923-22930.

16. Взаимодействие полиолов с борной кислотой и моноборатом натрия. Шварц Е.М., Игнаш Р.Т., Белоусова Р.Г. *Журнал общей химии*. 2005. Т. 75. № 11. С. 1768-1774.

17. Шварц Е.М. Комплексные соединения бора с полиоксисоединениями. Рига. 1968. 244 с.

18. Olsen, Jeanine L.; Rouzé, Pierre; Verhelst, Bram та ін (2016). The genome of the seagrass *Zostera marina* reveals angiosperm adaptation to the sea. *Nature* 530 (7590): 331–335. [ISSN 0028-0836. doi:10.1038/nature16548](https://doi.org/10.1038/nature16548)

19. Оводов, Ю. С. «Современные представления о пектиновых веществах.» *Биоорганическая химия* 35.3 (2009): 293-310.

20. Донченко Л.В., Карпович Н.С., Симхович Е.Г.. Производство пектина. Кишинев, 1993. С. 135 – 164

21. Тарасевич, Б. Н. "ИК спектры основных классов органических соединений." М.: Справочные материалы (2012).

22. Dembitsky, Valery M., et al. "Natural occurrence of boron-containing compounds in plants, algae and microorganisms." *Plant Science* 163.5 (2002): 931-942.

23. Хатко, Зурет Нурбиевна. "Инфракрасные спектры свекловичного пектина." *Новые технологии* 5 (2008).

### References

1. Gospodarenko G. M. (2018). The system of dobriv. Kyiv: CJSC «SIK GROUP Ukraine»,. p. 126–137.

2. Chen, M., Mishra, S., Heckathorn, S., Frantz, J., & Krause, C. (2014). Proteomic analysis of *Arabidopsis thaliana* leaves in response to acute boron deficiency and toxicity reveals effects on photosynthesis, carbohydrate metabolism, and protein synthesis. *Journal Of Plant Physiology*, 171(3-4), 235-242. doi: 10.1016/j.jplph.2013.07.008

Примаченко С. В., Кустовська А. Д., Чумак В. Л., Максін В. І.

3. Katalymov, M. Century. Trace elements and micronutrient fertilizers. Ripol Classic, 2013.
4. Blevins, D., & Lukaszewski, K. (2002). BORON IN PLANT STRUCTURE AND FUNCTION. *Annual Review Of Plant Physiology And Plant Molecular Biology*, 49(1), 481-500. doi: 10.1146/annurev.arplant.49.1.481
5. Hänsch, R., & Mendel, R. (2009). Physiological functions of mineral micronutrients (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Mo, B, Cl). *Current Opinion In Plant Biology*, 12(3), 259-266. doi: 10.1016/j.pbi.2009.05.006
6. Caffall, K., & Mohnen, D. (2009). The structure, function, and biosynthesis of plant cell wall pectic polysaccharides. *Carbohydrate Research*, 344(14), 1879-1900. doi: 10.1016/j.carres.2009.05.021
7. Chormova, D., Messenger, D., & Fry, S. (2014). Boron bridging of rhamnogalacturonan-II, monitored by gel electrophoresis, occurs during polysaccharide synthesis and secretion but not post-secretion. *The Plant Journal*, 77(4), 534-546. doi: 10.1111/tpj.12403
8. Matoh, T., Kawaguchi, S., & Kobayashi, M. (1996). Ubiquity of a Borate-Rhamnogalacturonan II Complex in the Cell Walls of Higher Plants. *Plant And Cell Physiology*, 37(5), 636-640. doi: 10.1093/oxfordjournals.pcp.a028992
9. O'Neill, M., Ishii, T., Albersheim, P., & Darvill, A. (2004). RHAMNOGALACTURONAN II: Structure and Function of a Borate Cross-Linked Cell Wall Pectic Polysaccharide. *Annual Review Of Plant Biology*, 55(1), 109-139. doi: 10.1146/annurev.arplant.55.031903.141750
10. Brown, P. H., et al. (2002). «Boron in plant biology.» *Plant biology* 4.02: 205-223.
11. Ovodova, Raisa G., et al. (2010) "The latest information about pectin polysaccharides." *News of the Komi Scientific Center UB RAS* 3 (3).
12. Ovodov, Yu. S. (2009). "Modern concepts of pectin." *Bioorganic chemistry* 35.3: 293-310.
13. Kobayashi, M., Matoh, T., & Azuma, J. (1996). Two Chains of Rhamnogalacturonan II Are Cross-Linked by Borate-Diol Ester Bonds in Higher Plant Cell Walls. *Plant Physiology*, 110(3), 1017-1020. doi: 10.1104/pp.110.3.1017
14. Prymachenko, S., Kustovskaya, A., & Mokhnev, D. (2018). Biological activity and bioavailability of supramolecular complexes (pectin-boric acid) in vivo of land plants (emryophytes). *Problems Of Environmental Biotechnology*, 0(2). doi: 10.18372/2306-6407.2.13222
15. O'Neill, Malcolm A., et al. (1996). "Rhamnogalacturonan-II, a pectic polysaccharide in the walls of growing plant cell, forms a dimer that is covalently cross-linked by a borate ester in vitro conditions for the formation and hydrolysis of the dimer." *Journal of Biological chemistry* 271.37 22923-22930.
16. Interaction of polyols with boric acid and sodium monoborate. Schwartz, E.M., Ignash R.T., Belousova R.G. *Journal of General Chemistry*. 2005. T. 75. No. 11. P. 1768-1774.
17. Schwartz E.M. (1968). Complex boron compounds with polyoxy compounds. Riga. 244 p.

Примаченко С. В., Кустовська А. Д., Чумак В. Л., Максін В. І.

18. Olsen, J., Rouzé, P., Verhelst, B., Lin, Y., Bayer, T., & Collen, J. et al. (2016). The genome of the seagrass *Zostera marina* reveals angiosperm adaptation to the sea. *Nature*, 530(7590), 331-335. doi: 10.1038/nature16548

19. Ovodov, Yu. S. (1998) "Polysaccharides of flowering plants: structure and physiological activity." *Bioorganic Chemistry* 24.7: 483-501.

20. Donchenko L.V., Karpovich N.S., Simkhovich E.G. (1993). Pectin production. Chisinau, p. 135 – 164.

21. Tarasevich, B.N. (2012) IR spectra of the main classes of organic compounds. M.: Reference materials.

22. Dembitsky, V., Smoum, R., Al-Quntar, A., Ali, H., Pergament, I., & Srebnik, M. (2002). Natural occurrence of boron-containing compounds in plants, algae and microorganisms. *Plant Science*, 163(5), 931-942. doi: 10.1016/s0168-9452(02)00174-7

23. Khatko, Zuret Nurbievna. (2008). Infrared spectra of beet pectin. *New Technologies* 5.

## MODELING THE STRUCTURE OF SUPRAMOLECULAR COMPLEXES BORIC ACID –PECTIN

S. V. Prymachenko, A. D. Kustovskaya, V. L. Chumak, V. I. Maxim

**Abstract.** *In order to study the possibility of creating products of interaction of boric acid with pectin, a number of compounds with 1: 1 pectin boric acid and 2:1 ratio were synthesized. A theoretical calculation of the possibility of complex formation using HyperChem 8.07 software by the method of molecular mechanics (force field AMBER) and semiempirical methods PM3 using the Polak-Ribier algorithm was carried out. Quantum-chemical calculation of model structures showed a high probability of forming pectin-boric acid complexes in a ratio of 2:1. The scheme of 2:1 complex formation was proposed, where a single pectin molecule forms with boric acid etheric connections through the side chains of sugars, while the second molecule of pectin forms an ester bond through the carboxyl group of the galacturonic chain.*

*The probability of such complex formation was confirmed by method of IR spectroscopy. Samples of pure pectin and the product of its interaction with boric acid were studied. An intensive band was detected in the region of 1500-1600 cm<sup>-1</sup> in the spectrum of pure pectin. This indicates the presence of free carboxyl groups of galacturonic acid in pectin. The relative intensity of this band decreases on the spectrum of the product of the interaction of pectin with boric acid. At the same time, lines of medium intensity appear in the region 1750-1755 cm<sup>-1</sup>, which indicates the probable presence of a small number of ester groups that connect pectin with boric acid.*

**Keywords:** *complex compounds, supramolecular complexes, boric acid, pectin*

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ БОРНАЯ КИСЛОТА – ПЕКТИН

**Аннотація.** С целью изучения возможности создания продуктов взаимодействия борной кислоты с пектином было синтезировано ряд соединений с соотношением пектин-борная кислота 1:1 и 2:1. Проведен теоретический расчет возможности комплексообразования с использованием программного обеспечения HyperChem 8.07 методом молекулярной механики (силовое поле AMBER) и полуэмпирическим методом PM3 с применением Polak-Ribier алгоритма. Квантово-химический расчет модельных структур показал высокую вероятность образования комплексов пектин-борная кислота в соотношении 2: 1. Предложенная схема образования комплекса 2:1, когда одна молекула пектина образует с борной кислотой эфирные связи через боковые цепи сахаров, а вторая молекула пектина образует эстерную связь через карбоксильную группу галактуронового кора. Вероятность образования такого комплекса была подтверждена методом ИК спектроскопии. Исследовались образцы чистого пектина, и продукта его взаимодействия с борной кислотой. В спектре чистого пектина было обнаружено интенсивную полосу в области 1500-1600 см<sup>-1</sup>. Это свидетельствует о наличии в пектине свободных карбоксильных групп галактуроновой кислоты. Относительная интенсивность этой полосы уменьшается на спектре продукта взаимодействия пектина с борной кислотой. При этом появляются линии средней интенсивности в области 1750-1755 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о вероятном наличии небольшого количества эстерных групп, которые соединяют пектин с борной кислотой.

**Ключевые слова:** комплексные соединения, супрамолекулярные комплексы, борная кислота, пектин