ISSN 2079-5459 (print)
ISSN 2413-4295 (online)

УДК 54-12 doi:10.20998/2413-4295.2017.07.27

ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРЧОВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПЕКТИНУ. КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ДИМЕРІВ ГАЛАКТУРОНОВОЇ КИСЛОТИ

***С. І. ОКОВИТИЙ*[1], *Є. П. ПИВОВАРОВ*[2], *Н. В. КОНДРАТЮК*[3], *Є. А. ПОЛИВАНОВ*[3*], *М. О. БЕЛІЧЕНКО*[1]**

[1] кафедра органічної хімії, Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара, Дніпро, УКРАЇНА
[2] кафедра технології харчування, Харківський державний університет харчування та торгівлі, Харків, УКРАЇНА
[3] кафедра харчових технологій, Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара, Дніпро, УКРАЇНА
[*]email: your@email.com

АНОТАЦІЯ *Проведений аналіз літературних джерел з питань можливих механізмів гелеутворення у системі пектину з іншими полісахаридами. Методом РМ3 досліджено конформаційні властивості димерів галактуронової кислоти, що знаходяться у системі низькоетерифікованого амідованого пектину; розраховано величини теплових ефектів реакцій утворення найбільш стійких конформерів. Наводяться принципи хімічної взаємодії, що складають основу процесу утворення м'яких, еластичних та пружних гелів на основі різних видів пектину.*
Ключові слова: *квантово-хімічне моделювання; галактуронова кислота; метод РМ3; пектин*

RESEARCH OF FOOD SYSTEMS BASED ON PECTIN. QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF GALACTURONIC ACID DIMERS

***S. OKOVYTYY*[1], *E. PIVOVAROV*[2], *N. KONDRATJUK*[3], *E. POLIVANOV*[3], *M. BELICHENKO*[1]**

[1] Department of organic chemistry, Dnepropetrovsk National University named after Oles Gonchar, Dnipro, UKRAINE
[2] Department of Food Technology, Kharkiv State University of Food Technology and Trade, Kharkiv, UKRAINE
[3] Department of Food Technology, Dnepropetrovsk National University named after Oles Gonchar, Dnipro, UKRAINE

ABSTRACT *The article is devoted to the study of the mechanisms of gelation in the pectin system. This article discusses the principles of chain high-esterified and low-esterified pectin in the system of hydrocolloid. This takes into account peculiarities of chemical structure of polymer molecules and reactivity of functional groups involved in the gel-formation with different rheological properties. By semiempirical quantum-chemical PM3 method simulation studied the geometry, electronic structure of the dimers molecule of α-1,4-galacturonic acid with different functional groups (carboxyl, ester and amide) in the software package Gaussian 09. Calculated thermal effects of reactions of formation of dimers, torsion angles (φ and ψ). From the resulting database was determined as the most stable state of the dimers, constructed their contour maps of potential energy. On the basis of quantum-chemical modeling was described by the points possible binding chains of pectin. The research objectives were defined an attempt to assess the degree of participation of dimers of α-1,4 -galacturonic acid containing various functional groups in the mechanism of gelation that occurs in food pectin systems with a view to the possible participation of other uronic acids types. The results will allow a more detailed description of the technological parameters in the production of dietary polysaccharides compositions in the form of films, gels, viscous fluids with the desired rheological characteristics.*
Keywords*: quantum-chemical modeling; galacturonic acid; method PM3; pectin*

Вступ

Пектинові речовини містяться в усіх вищих квіткових рослинах, вони мають велику гелеутворюючу здібність, відіграють важливу роль у харчуванні людини, як субстрат для усіх представників корисної мікрофлори кишківника, мають широкий спектр фізіологічної активності. Враховуючи те, що на структуру пектину впливають умови росту і розвитку рослини, їх видова розбіжність, пектинові полісахариди розглядають як один з найскладніших та динамічних за структурою класів біополімерів [1].

Окрім великої біологічної цінності пектинові речовини функціонують у природі і в організмі людини як природні йоннообмінні матеріали. Встановлено, що йонна селективність залежить від ступеню етерифікації пектину, а також від ступеню амідування. Низькометоксильований амідований пектин сорбує йони у ряду Cu > Zn > Cd [2]

На сьогодні, майже у кожній сучасній технології харчової індустрії та фармацевтичної промисловості використовують пектинові речовини [3].

Саме тому, вивчення просторового розташування атомів, функціональних груп, ланцюжків молекули пектину за допомогою квантово-хімічних методів є досить своєчасним і актуальним, оскільки це може дозволити чітко сформувати уяву про реакційну здатність пектину у цілому, і визначити комплекс його фізико-хімічних властивостей.

Викладення основного матеріалу

Теорія міжмолекулярних взаємодій, на сьогодні є галуззю науки, що широко розповсюджується на

© С. І. ОКОВИТИЙ, Є. П. ПИВОВАРОВ, Н. В. КОНДРАТЮК, Є. А. ПОЛИВАНОВ, М. О. БЕЛІЧЕНКО, 2017

різні сфери знань. Однак у харчових технологіях вивчення об'єктів шляхом квантово-хімічного моделювання майже не проводиться.

За результатами аналітичного огляду стало відомо, що міжмолекулярні взаємодії у системі пектину вивчалися за допомогою атомно-силової мікроскопії [1], реологічних методів дослідження [4], скануючої електронної мікроскопії [5].

Нами раніше вже було проведено квантово-хімічне моделювання системи Ca-Na-Alg [6-9], за результатами якого було розроблено технологію оболонок капсул із пробіотичними мікроорганізмами.

На сьогодні відомо, що розроблена методика проведення квантово-хімічних розрахунків, для системи альгінату може бути цілком адаптована і для пектинових речовин.

Метою даної роботи є виявлення особливостей та закономірностей будови важливих у теоретичному і практичному плані полісахаридних сполук, що складаються з залишків α-1,4-галактуронової кислоти. Порівняльний аналіз димерів, що різняться за складом функціональних груп, виконано засобами побудови квантово-хімічних моделей, які дозволяють встановити геометричну будову та визначити стійкі конформери для використання їх структурних параметрів при побудові електронних баз даних, розрахунку фізико-хімічних властивостей речовин і створенні теоретичних концепцій реакційної здатності даних сполук у системі пектину та у складі композицій з іншими поліуронідами.

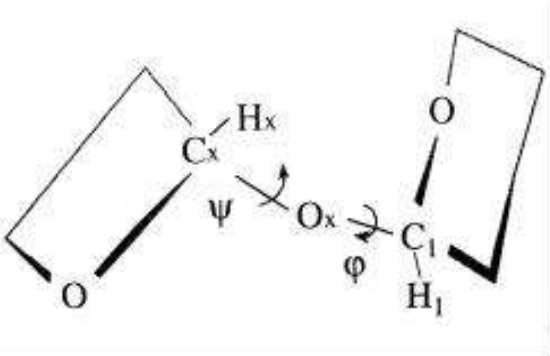

Рис. 1 – Кути φ та ψ за глікозидного зв'язку

Слід зазначити, що дослідження димерів α-1,4-галактуронової кислоти на атомно-молекулярному рівні з урахуванням усіх типів міжмолекулярних сил раніше не проводилось. Зважаючи на те, що структура пектину (наприклад, низькоетерифікованого амідованого) ускладнена наявністю різних функціональних груп (R_1 –COOH (карбоксильною); R_2 –$COOCH_3$ (складноетерною) та R_3 -$CONH_2$ (амідною), вирішення задачі стосовно побудови ланцюгу полімеру потребує застосування складних сучасних розрахункових методів і значних затрат розрахункового ресурсу. Тому, необхідним стало виявлення найменших за розміром структурних одиниць, яким притаманні таки ж самі технологічні та фізико-хімічні властивості, які проявляють і молекули полімеру.

У роботі розглядаються димери α-1,4-галактуронової кислоти (Gal), що мають у складі різні комбінації функціональних груп та здійснюється пошук стійких конформерів даних сполук за мінімумом енергії.

Обговорення результатів

З метою вивчення структури пектину для подальшого вивчення механізму гелеутворення нами було проведено конформаційний пошук та квантово-хімічне моделювання вищевказаних систем у програмі Gaussian 09 [10]. Сканування поверхонь потенційної енергії відносно торсійних кутів φ та ψ (рис. 1) проводились методом PM3 [11]. Структура та енергія конформацій, які водповідають мінімумам енергії уточнювались у шляхом повної оптимізації структур. При цьому розглядалися можливі шляхи зв'язування димерів у полімерні ланцюги «сендвічевого» типу для подальшої реалізації процесу іонотропного гелеутворення.

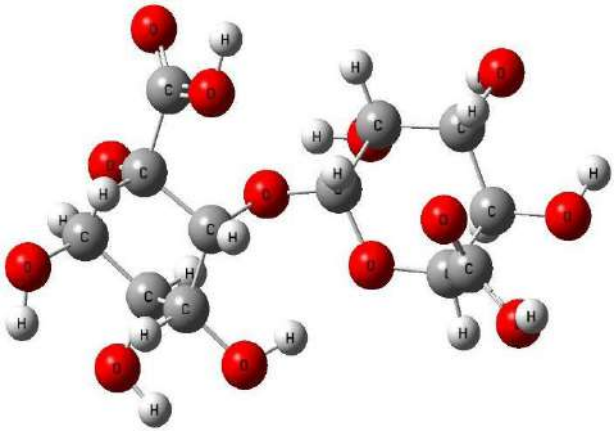

*Рис. 2 – Модель стійкого димеру **1***

Конформаційні переходи характеризуються невеликими значеннями активаційних бар'єрів, що вказує на вірогідність швидкого міжконформаційного переходу під впливом зовнішніх факторів, таких як розчинник, йони металів, тощо.

Конформаційний аналіз димерів (**1-4)** свідчить про наявність на поверхні потенційної енергії (ППЕ) трьох конформерів (рис. 3-6).

Згідно розрахунків, найбільш стабільним виявилися конформери 1B для димеру **1** та 1A для усіх інших димерів (Табл. 1).

ISSN 2079-5459 (print)
ISSN 2413-4295 (online)

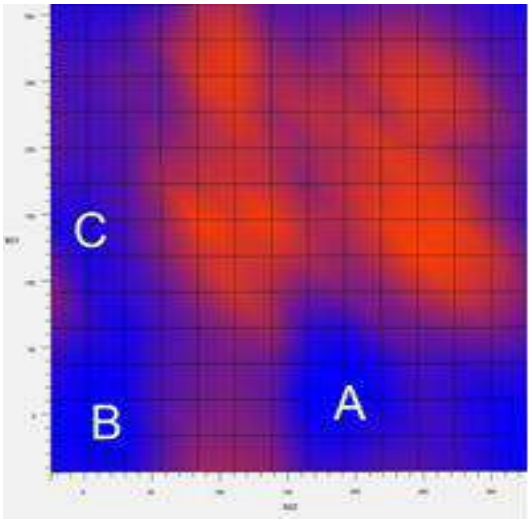

Рис. 3 – Контурна карта ППЕ для молекули димеру ***1***

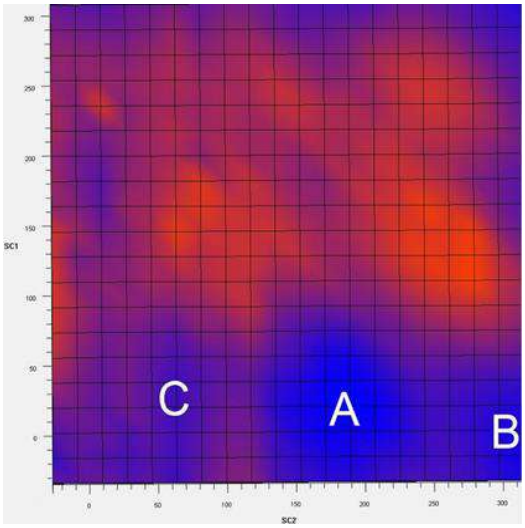

Рис. 4 – Контурна карта ППЕ для молекули димеру ***2***

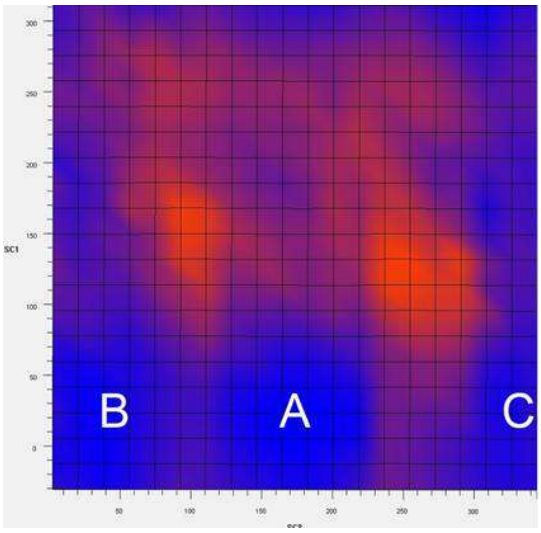

Рис. 5 – Контурна карта ППЕ для молекули димеру ***3***

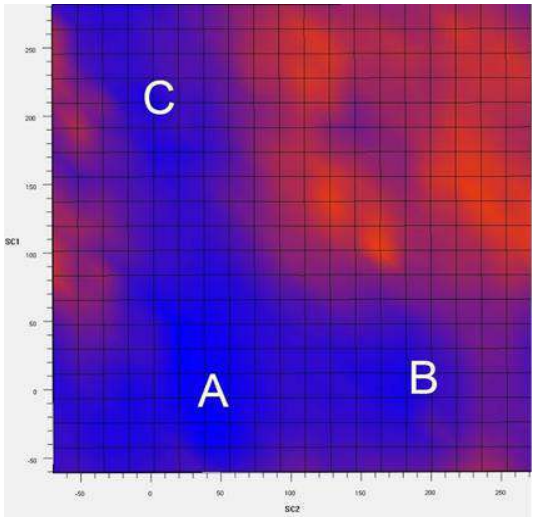

Рис. 6 – Контурна карта ППЕ для молекули димеру ***4***

Таблиця 1 – Величини торсійних кутів (град.) та теплот утворення (кДж/моль) найбільш стійких димерів α-1,4-галактуронової кислоти

Конформер	φ	ψ	ΔH
Димер 1			
1A	10,7063	-192,137	9,394038
1B	-16,2937	30,1374	0
1C	118,706	3,13737	9,331026
Димер 2			
1A	20,3774	171,63	0
1B	-15,6226	297,63	9,45705
1C	-33,6226	45,6305	30,87063
Димер 3			
1A	5,36335	164,405	0
1B	23,3633	38,4047	2,021635
1C	23,3633	326,405	7,760977
Димер 4			
1A	-24,9185	38,0361	0
1B	-6,9185	182,036	10,56239
1C	209,081	2,0361	10,95884

Наразі проводяться розрахунки димерів з участю у їх побудові інших варіацій функціональних груп.

Висновки

Квантово-хімічним напівемпіричним методом PM3 вивчено геометрію, електронну структуру димерів α-1,4-галактуронової кислоти з різним набором функціональних груп (R_1 –COOH (карбоксильною); R_2 –$COOCH_3$ (складноетерною) та R_3 -$CONH_2$ (амідною) у програмному пакеті Gaussian 09. Отримані моделі дозволять виявити особливості та закономірності будови пектинових сполук, що складаються з залишків α-1,4-галактуронової кислоти та є стратегічно важливими у теоретичному і практичному плані для розвитку харчових та

фармацевтичних технологій. Отримані моделі є основою для вивчення геометричної будови «зшитих» полімерних структур як у системі будь-якого виду пектину, так і у комбінованих системах за участю інших поліуронідів (наприклад, альгінату натрію). Отримані дані дозволять більш чітко визначити і навіть «запрограмувати» фізико-хімічні, реологічні та технологічні властивості в'язких рідин, гелів, харчових плівок та полімерних біологічнорозчинних упаковок для створення ресурсозберігаючих та екологічних технологій.

Список літератури

1. **Оводов, Ю.С.** Современные представления о пектиновых веществах / **Ю.С. Оводов** // *Биоорганическая химия*. – 2009. – Т. 35, № 3. – С. 293-310.
2. **Cataldo, S.** Kinettic and equilibrium study for cadmium and removal from agueous solutions by sorption onto mixed alginate/pectin gel beads / **S. Cataldo, G. Cavallaro, A. Gianguzza etc.** // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2013. – № 1. – P. 1252-1260. – doi:10.1016/j.jece.2013.09.012.
3. **Потрясов, Н. В.** Использование пектина в различных технологиях / **Н.В. Потрясов, К.В. Акопян, А.В. Пономаренко** // *Молодой ученый*. – 2014. – № 4. – С. 242-244.
4. **Мухамеджанова, М.Ю.** Процессы гелеобразования и реологические свойства умеренно-концентрированных водных растворов цитрусового пектина в присутствии ионов поливалентных металлов / **М. Ю. Мухамежданова, А. В. Филатова, Д. Джурабаев, А. С. Тураев** // *Химия растительного сырья*. – 2012. - №1. – С. 51-60.
5. **Galus, S.** Development and characterization of composite edible films based on sodium alginate and pectin // **S. Galus, A. Lenart** // *Journal of Food Engineering*. – 2013. – № 115. – P. 459-465. – doi:10.1016/j.jfoodeng.2012.03.006.
6. **Okovytyy, S. I.** A DFT Study of the Complexation of Alginic Acid with Ca^{2+} Ions / **S. I. Okovytyy, P. P. Pivovarov, E. P. Pivovarov, N.V. Kondratjuk et al.** // *10th Southern School on Material Science and Computational Chemistry, 23 April 2010 : materials*. - Jackson : Jackson State University, 2010. – P. 54.
7. **Пивоваров, П.П.** Прогнозування умов досягнення конформаційної рівноваги і термодинамічної стійкості в системах «AlgNa-Ca^{2+}» / **П.П. Пивоваров, С. І. Оковитий, Є. П. Пивоваров, Н. В. Кондратюк та ін**. // *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій : зб. наук. пр. Сер. Технічні науки* / ОНАХТ. – Одеса : ОНАХТ, 2010. – Вип. 38, т. 2. – С. 148–152.
8. **Пивоваров, Є. П.** Вивчення процесу гелеутворення в оболонках капсульованих продуктів з позиції квантово-хімічного моделювання / **Є.П. Пивоваров, Н. В. Кондратюк** // *Вісник Нац. техн. ун-ту "ХПІ" : зб. наук. пр. Темат. вип. : Нові рішення в сучасних технологіях*. – Харків : НТУ "ХПІ". – 2014. – № 17 (1060). – С. 169-175.
9. **Оковитый, С. И.**Квантово-химическое моделирование димера гулуроновой кислоты / **С. И. Оковитый, П. П. Пивоваров, Е. П. Пивоваров, Н. В. Кондратюк и др.** // *Вісник Дніпропетровського університету*. – Сер. Хімія / Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара. – Дніпропетровськ : ДНУ ім. О. Гончара, 2010. – Вип. 16, т. 18. – С. 200–204.
10. **Gaussian 09**, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
11. **Кобзев, Г. И.** Применение неэмпирических и полуэмпирических методов в квантово-химических расчетах : учеб. пособие / **Г. И. Кобзев.** – Оренбург : ГОУ ОГУ. - 2004. – 150 с.

Bibliography (transliterated)

1 **Ovodov, Yu. S.** Sovremennyye predstavleniya o pektinovykh veshchestvakh [Modern ideas about petin substances]. *Bioorganicheskaya khimiya [Bioorganics chemistry]*, 2009, **35**, **3**, 293-310.
2 **Cataldo, S., Cavallaro, G., Gianguzza, A. etc.** Kinettic and equilibrium study for cadmium and removal from agueous solutions by sorption onto mixed alginate/pectin gel beads. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013, **1**, 1252-1260, doi:10.1016/j.jece.2013.09.012.
3 **Potryasov, N. V., Akopyan, K. V., Ponomarenko, A. V.** Ispolzovaniye pektina v razlichnykh tekhnologiyakh [Use pectin in the different technologies]. *Molodoy uchenyy [Young scientist]*, 2014, **4**, 242-244.
4 **Mukhamedzhanova, M. Y, Philatova, A. V., Jurbayev, D., Turayev, A. S.** Protsessy geleobrazovaniya i reologicheskiye svoystva umerenno-kontsentrirovannykh vodnykh rastvorov tsitrusovogo pektina v prisutstvii ionov polivalentnykh metallov [Gelling processes and rheological properties of moderately concentrated aqueous solutions of citrus pectin in the presence of polyvalent metal ions]. *Khimiya rastitelnogo syria [Chemistry of plant raw materials]*, 2012, **1**, 51-60.
5 **Galus, S., Lenart, A.** Development and characterization of composite edible films based on sodium alginate and pectin. *Journal of Food Engineering*, 2013, **115**, 459-465, doi:10.1016/j.jfoodeng.2012.03.006.
6 **Okovytyy, S. I., Pivovarov, P. P., Pivovarov E. P., Kondratjuk, N. V. et al.** A DFT Study of the Complexation of Alginic Acid with Ca^{2+} Ions. *10th Southern School on Material Science and Computational Chemistry, 23 April 2010 : materials*. Jackson: Jackson State University, 2010, 54.
7 **Pivovarov, P. P. Okovytyy, S. I., Pivovarov, Y. P., Kondratyuk, N. V.** Prognozuvannya umov dosyagnennya konformatsiynoї rivnovagi i termodinamichnoї stiykosti v sistemakh «AlgNa-Ca^{2+}» [Prediction of conditions for achieving conformational equilibrium and thermodynamic stability in systems «AlgNa-Ca^{2+}»]. *Naukovi pratsi Odeskoї natsionalnoї akademiї kharchovikh tekhnologiy : zb. nauk. pr. Ser. Tekhnichni nauki*. ONAKhT [*Scientific works of the Odessa National Academy of Food Technologies*]. Odesa : ONAKhT. 2010, **38**, **2**, 148–152.
8 **Pivovarov, Y. P., Kondratyuk, N. V.** Vivchennya protsesu geleutvorennya v obolonkakh kapsulovanikh produktiv z pozitsiї kvantovo-khimichnogo modelyuvannya [The study of the process of gelling in the shells of encapsulated products from the position of quantum-chemical modeling]. *Visnyk Nats. tekhn. un-tu "KhPI" : zb. nauk. pr. Temat. vip. : Novi rishennya v suchasnikh tekhnologiyakh. – Kharkiv : NTU "KhPI"*, 2014, **17** (**1060**), 169-175.
9 **Okovityy, S. I., Pivovarov, Y. P., Kondratyuk, N. V.** Kvantovo-khimicheskoye modelirovaniye dimera guluronovoy kisloty [Quantum-chemical modeling of

ISSN 2079-5459 (print)
ISSN 2413-4295 (online)

hyaluronic acid dimer]. *Visnyk Dnipropetrovskogo universitetu. – Ser. Khimiya / Dnipropetrovskiy natsionalniy universitet im. O. Gonchara. – Dnipropetrovsk : DNU im. O. Gonchara*. 2010, **16, 18**, 200–204.

10 **Gaussian 09**, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

11 **Kobzev, G. I.** Primeneniye neempiricheskykh I poluempiricheskykh metodov v kvantovo-khimicheskikh raschetakh [The use of non-empirical and semi-empirical methods in quantum chemical calculations]. Orienburg : OSU, 2004, 150.

Відомості про авторів (About authors)

Оковитий Сергій Іванович – доктор хімічних наук, професор, Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара, завідувач кафедри органічної хімії; м. Дніпро, Україна; e-mail: sokovyty@icnanotox.org.

Sergiy Ivanovich Okovytyy – Professor, Department of organic chemistry, Dnepropetrovsk National University named after Oles Gonchar, Dnipro, Ukraine; e-mail: sokovyty@icnanotox.org.

Пивоваров Євген Павлович – доктор технічних наук, професор, Харківський державний університет харчування та торгівлі, професор кафедри технології харчування, м. Харків, Україна, e-mail: pcub@ukr.net

Yevgen Pavlovich Pivovarov – Professor, Department of Food Technology, Kharkiv State University of Food Technology and Trade, Kharkiv, Ukraine; e-mail: pcub@ukr.net.

Кондратюк Наталія Вячеславівна – кандидат технічних наук, доцент, Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара, доцент кафедри харчових технологій, м Дніпро. Україна, e-mail: kondratjuk_nata@mail.ru.

Nataliia Vyacheslavivna Kondratjuk – Docent, Department of Food Technology, Dnepropetrovsk National University named after Oles Gonchar, Dnipro, Ukraine; e-mail: kondratjuk_nata@mail.ru.

Поливанов Єгор Андрійович – студент кафедри харчових технологій, Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара, м Дніпро. Україна, e-mail: mr.egor.pv@gmail.com.

Yehor Andriyovych Polyvanov – student, Department of Food Technology, Dnepropetrovsk National University named after Oles Gonchar, Dnipro, Ukraine; e-mail: mr.egor.pv@gmail.com.

Біліченко Мар`я Олександрівна – студентка кафедри органічної хімії, Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара, м Дніпро. Україна, e-mail: marybelle10@mail.ru.

Maria Bilichenko – student, Department of organic chemistry, Dnepropetrovsk National University named after Oles Gonchar, Dnipro, Ukraine; e-mail: marybelle10@mail.ru.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Оковитий, С. І. Дослідження харчових систем на основі пектину. Квантово-хімічне моделювання димерів галактуронової кислоти / **С. І. Оковитий, Є. П. Пивоваров, Н. В. Кондратюк, Є. П. Поливанов, М. О. Біліченко** // *Вестник НТУ «ХПИ», Серия: Новые решения в современных технологиях*. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 7 (1229). – С. 194-198. – doi:10.20998/2413-4295.2017.07.27.

Please cite this article as:

Okovytyy, S. I., Pivovarov, Y. P., Kondratjuk, N. V., Polivanov, Y. A., Bilichenko, M. O. Research of food systems based on pectin. Quantum-chemical modeling of galacturonic acid dimers. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, **7** (1229), 194–198, doi:10.20998/2413-4295.2017.07.27.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Оковитый, С. И. Исследование пищевых систем на основе пектина. Квантово-химическое моедлирование димеров галактуроновой кислоты / **С. И. Оковитый, Е. П. Пивоваров, Н. В. Кондратюк, Е. П. Поливанов, М. А. Биличенко** // *Вестник НТУ «ХПИ», Серия: Новые решения в современных технологиях*. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 7 (1229). – С. 194-198. – doi:10.20998/2413-4295.2017.07.27.

АННОТАЦИЯ *Статья посвящена изучению механизмов гелеобразования в системе пектина. В данной статье рассматриваются принципы построения цепочек высокоэтерифицированного и низкоэтерифицированного пектина в системе гидроколлоида. При этом учитываются особенности химического строения полимерных молекул и реакционная способность функциональных групп, принимающих участие в образовании гелей с различными реологическими свойствами. Полуэмпирическим методом квантово-химического моделирования PM3 изучены геометрия, электронная структура димеров молекулы α-1,4-галактуроновой кислоты с различными функциональными группами (карбоксильной, сложноэфирной и амидной) в программном пакете Gaussian 09. Были рассчитаны тепловые эффекты реакций образования димеров, торсионные углы (φ и ψ). Из полученной базы данных были определены наиболее устойчивые состояния димеров, построены их контурные карты потенциальной энергии. На основе проведенного квантово-химического моделирования были описаны центры возможного связывания цепочек пектина. В качестве исследовательской задачи была определена попытка оценить степень участия димеров α-1,4-галактуроновой кислоты, содержащих различные функциональные группы, в механизме гелеобразования, возникающем в пищевых системах на основе пектина с учетом возможного участия других типов уроновых кислот. Приведенные результаты позволят более подробно описать технологические свойства и параметры получения пищевых композиций на основе полисахаридов уронидного состава в виде пленок, гелей, вязких жидкостей с заданными реологическими характеристиками.*

Ключевые слова: *квантово-химическое моделирование; галактуроновая кислота; метод PM3; пектин*

Надійшла (received) 08.03.2017