

УДК 547.458.2+541.6

Развитие учения о строении молекулы сахарозы

Д-ра техн. наук Л.Д. БОБРОВНИК, А.М. ГРЕХОВ, И.С. ГУЛЫЙ, аспирант В.В. ГРЕЧКА,

д-р хим. наук Л.С. ДЕГТЯРЕВ, канд. хим. наук О.Н. МИРОШНИКОВ

Украинский государственный университет пищевых технологий

Знания о строении олигосахаридов, в частности сахарозы, развивались и базировались на доскональном изучении строения моносахаридов — составляющих дисахаридов. Поэтому изложению материала о строении сахарозы должен предшествовать краткий очерк развития учения о строении моносахаридов. Такой материал наиболее основательно в отечественной литературе изложен в книге Б.А. Степаненко [1], в которой приведены сведения от первых классических работ в этой области ученых второй половины XIX в. до работ ученых 80-х годов XX сто-

летия. Коротко остановимся на основных пехах развития этого учения.

Элементный состав, характер функциональных групп, первые представления о строении глюкозы и фруктозы как веществ жирного ряда — составляющих молекулы сахарозы, были установлены еще в 70-е годы XIX в. благодаря блестящим работам А.А. Коли (1869–1870), А. Байера и Фиттига (1870–1871), Киллиани (1887), а несколько позже и Э. Фишера. Были написаны формулы глюкозы как пятиатомного альдегидоспирта и фруктозы как пяти-

атомного кетоспирта с карбонильной группой у второго атома углерода.

Классические работы по строению моносахаридов, в частности по установлению их конфигураций, были выполнены в конце XIX — начале XX вв. Э. Фишером и А. Розановым. Честь установления конфигурации глюкозы и фруктозы принадлежит Э. Фишеру. По предложению А. Розанова при сравнении различных сахаров их стали относить к D- и L-ряду по сходству расположения конфигурации атомных групп у последнего центра асимметрии с расположением групп у право- или левовращающего глицеринового альдегида. Однако для окончательного решения вопроса о правильности произвольно выбранных конфигураций потребовалось почти 50 лет. Это сделал Дж. Бийвоет в 1951 г. в Голландии в лаборатории им. Вант Гоффа, применив метод рентгеноструктурного анализа.

Оксигидроксильные формулы строения моносахаридов хорошо объясняли многие реакции этих веществ, однако постепенно накапливались факты реакционного поведения моносахаридов, которые не могли быть объяснены на основании этих формул. Это было особенно заметно в неспособности, например, глюкозы как альдогексозы в обычных условиях вызывать окрашивание с фуксинсернистой кислотой, образовывать в обычных условиях с NaHSO_3 бисульфитное соединение. У свежеприготовленных растворов моноз было выявлено явление мутаротации. Странной оказалась аномальная реакционная способность лишь одной из пяти гидроксильных групп.

Однако все эти противоречия были сняты, когда было установлено, что оксигидроксильная формула моносахаридов соответствует лишь одной из таутомерных форм моносахаридов, а большинство таутомерных циклических форм представляют собой внутренние полуацетали многоатомных альдегидо- и кетоспиртов.

Впервые циклическую полуацетальную форму глюкозы в виде трехмерного цикла предложил в 1870 г. русский ученый А. А. Колли. В 1883 г. Б. Толленс предложил аналогичную полуацетальную форму глюкозы, но уже с пятичленным циклом. Параллельно с новой концепцией возможности существования циклических форм моносахаридов укреплялось представление о таутомерии, что позволило Э. Скраупу уже в 1889 г. прийти к заключению, что глюкоза в растворах существует одновременно в двух таутомерных формах: в оксоформе и циклической. Постепенно классические представления А. Колли, Б. Толленса и Э. Скраупа развились до понимания того, что доминирующей формой глюкозы в водных растворах является шестичленное кольцо. В водных растворах моносахаридов не обнаруживали таутомеров с трех-, четырех- и семичленными циклами.

Одновременно пришло понимание того, что в динамическом равновесии таутомеров преобладают циклические формы моносахаридов, а оксоформы составляют незначительную часть от присутствующих

таутомеров, например, в растворе глюкозы лишь 0,0026 % [2]. Такое мнение существовало продолжительное время, пока в работе [3] не было установлено, что в нейтральном растворе D-глюкозы при 20 °C альдоформа составляет 0,04 %, а в нейтральном растворе D-фруктозы кетоформа составляет 0,7 [4]. В работе [5] был использован метод комбинационного рассеяния с лазерным возбуждением для количественного определения ациклических форм D-глюкозы и D-фруктозы в широких пределах шкалы pH при температуре 20 °C. В качестве реперов для расчетов концентраций оксоформ сахаров использованы данные работ [3, 4] (табл. 1).

Таблица
Влияние pH среды растворов D-глюкозы и D-фруктозы на содержание оксоформ моносахаридов

Параметр	pH раствора					
	2,0	4,0	6,0	7,0	8,0	9,0
Содержание оксоформы, %						
D-глюкозы	0,050	0,040	0,039	0,040	0,057	0,05
D-фруктозы	0,830	0,580	0,500	0,700	0,810	0,95

Уже в 20-е годы циклические формы моносахаридов стали рассматривать как производные гетероциклических соединений: шестичленные как производные пирана, а пятичленные — как производные фурана, вернее, как их восстановленные формы — тетрагидропиран и тетрагидрофуран. Это позволило Г. Хеорзу предложить для моносахаридов новую номенклатуру. Сахара с шестичленными циклами было предложено называть пиранозами, а с пятичленными — фуранозами. Он же предложил новое написание циклических формул, которые отражали бы основные конфигурационные особенности молекулы. В отличие от формул Б. Толленса, имеющих контур прямоугольника, Г. Хеорзс предложил написание молекул моносахаридов производить в форме плоских пятиугольников и шестиугольников с элементами перспективы.

Однако 50-е годы стали тем рубежом, за которым последовали новые представления о стереохимии углеводов, в частности и моносахаридов. Эти представления стали развиваться на основе конформационного анализа. И хотя термин «конформация» впервые в химии углеводов применил Г. Хеорзс в 1929 г., однако основополагающими работами в этом отношении стали работы Р. Ривза, который, начиная с 1949 г., экспериментально доказал существование конформаций, исследовал их устойчивость. Было показано, что подобно циклогексану пиранозы существуют главным образом в наименее напряженной форме «кресла», хотя в некоторых случаях энергетически оправданно и существование пиранозы в форме «ванны», особенно когда конформация ванны позволяет всем объемным заместителям располагаться экваториально. Возможны случаи, когда формы ванны образуются не в геометрически правильных, а в скошенных формах

Такие конформации могут возникать при действии на гликозиды щелочей; особенно часто такие деформации проявляются у олиго- и полисахаридов.

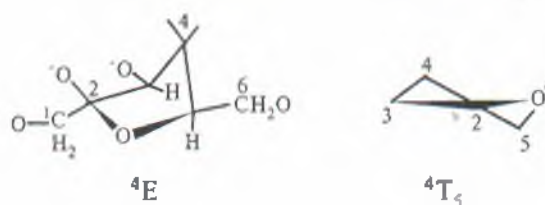
Систематическое изучение конформации моносахаридов показало, что их существование обусловливается не только стереохимическими факторами (расположением в пространстве объемных заместителей), но и электростатическими взаимодействиями. В результате работ О.Хассела, Б.Отгара, Р.Ривза, Р.Келли были учтены и количественно оценены 10 факторов нестабильности отдельных элементов пиранозного цикла в водных растворах.

Два типа кресла пиранозного кольца, например для молекулы глюкозы, являются общепризнанными, а именно:



где буква С — первая заглавная буква названия кресла (англ. — chair). Впереди буквы С надстрочно пишут номер атома углерода, находящегося выше плоскости кольца молекулы, а после буквы — подстрочно — номер атома углерода, расположенного ниже этой плоскости.

Модель фуранозного кольца почти не имеет углового напряжения вследствие близости углов в правильном пятиугольнике к естественным значениям углов направления валентностей sp^3 гибридных орбиталей атомов ($109^{\circ}28'$). Однако в силу «заслонённости» в расположении заместителей, пятичленное кольцо энергетически напряжено. Поэтому кольца фураноз не являются совершенно плоскими, а претерпевают некоторую изогнутость. Наиболее устойчивы два типа конформаций фураноз: Е (от английского envelope — конверт), содержащие 4 атома в одной плоскости, и Т (от английского twist — скрученный), содержащие 3 атома в одной плоскости. В таком случае номер атома углерода, который расположен вне плоскости кольца, записывается у букв Е или Т вверху слева, надстрочно, когда атом расположен над плоскостью, или же подстрочно справа, когда атом углерода находится под плоскостью кольца.



В 1974 г. Дж.Флигенхорт и Д.Стрифкерк провели изучение конформаций триметилсилильных производных свободной фруктозы и фруктофуранозного цикла в олигосахаридах — сахарозе, 1-кетозе и мелицитозе при помощи ПМР высокого разрешения. Преимущественными конформациями фруктофуранозного цикла в молекуле сахарозы оказались конформа-

ции конверта 4E и твиста 4T_5 . Все эти сведения по стереохимии глюкозы и фруктозы явились базой для изучения строения молекулы сахарозы. Однако конформации олигосахаридов, и в частности, сахарозы до настоящего времени изучены далеко не достаточно.

Наиболее достоверное представление о пространственном строении молекулы сахарозы в кристалле было получено благодаря работам по нейтронной дифракции сахарозы, выполненной в 1963 г. Г.М.Брауном [6, 7], а также благодаря рентгеноструктурному анализу, выполненному в 1973 г. Дж.К.Тансоном и соотр. [8]. Было убедительно показано, что глюкопиранозный остаток в молекуле сахарозы находится в 4C_1 -конформации, а фруктофуранозный в 4T_3 -конформации. Эти же авторы сообщили новые данные о существовании двух внутримолекулярных водородных связей, а именно $C2g-O\dots HO-C1f$ и $O5g\dots HO-C6f$. Обе водородные связи относительно короткие и составляют соответственно 0,185 и 0,189 нм.

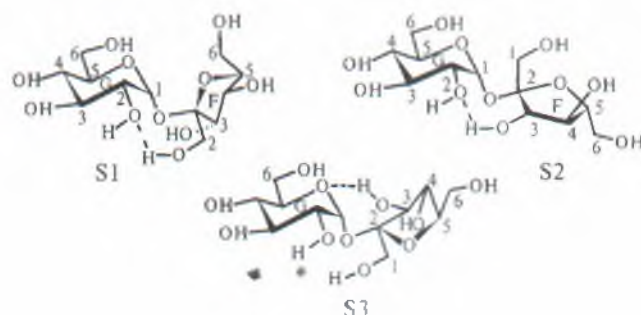
С самого начала 90-х годов начинается новый этап в исследовании строения молекулы сахарозы на основе использования методов компьютерной химии, детально реферированный в работе [9]. Во-первых, используются методы HSEA [10], PFOS [11], которые предусматривают расчеты для молекулы сахарозы с жестко закрепленными гликозидными остатками, а также методы расчетов с учетом изменения торсионных углов гликозидной связи с построением энергетических контурных карт и выделением зон минимальной энергии [12–15]. Эти расчеты показали существование преимущественно трех структурных моделей сахарозы с минимальной энергией, обозначенной в цитируемой литературе как S1, S2 и S3. Минимумы энергии указанных моделей на контурных картах с учетом значений торсионных углов Ψ ($C1g-O1g-C2f-O5f$) и Φ ($O5g-C1g-O1g-C2f$) характеризуются показателями, приведенными в табл. 2.

Таблица 2

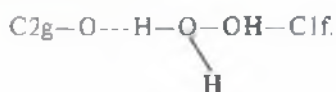
Показатели оптимальных структур молекулы сахарозы

Параметр	Модели		
	S1	S2	S3
Значения Ψ , °	-47,90	-170,00	60,00
Значения Φ , °	105,40	80,40	80,10
Значения теплоты образования, кДж/моль	-1741,8	-1742,2	-1737,3

Схемы моделей S1, S2 и S3 приведены ниже:



В фундаментальных работах [9, 16] конформации молекулы сахарозы в вакууме изучены методом молекулярной механики, а молекулы сахарозы в воде — методом молекулярной динамики. Авторы нашли, что геометрия глобального минимума энергии близка к таковой в кристаллическом состоянии. Внутримолекулярная водородная связь, обнаруженная в молекулах сахарозы в кристалле $C2g-O\cdots HO-C1f$, присутствует и в молекуле сахарозы в вакууме [9]. По мнению авторов, несмотря на то что в водном растворе внутримолекулярные водородные связи отсутствуют, геометрия молекулы в растворе приближена к таковой в кристалле благодаря мостиковым водородным связям, образующимся с участием молекулы воды, которая размещается между гидроксильными группами $C2g$ и $C1f$ в положении:



Авторы также охарактеризовали химическую активность гидроксильных групп молекулы сахарозы, заключив, что наиболее кислым из них является гидроксил у второго атома углерода глюкопиранозного цикла.

В работе [17] получена информация об электронной структуре различных сахарозных конформаций на основе использования некоторых полуэмпирических квантово-химических методов (MINDO/3, MNDO, AM). В частности, были рассчитаны теплоты образования, избыточные заряды на атомах молекулы сахарозы, дипольные моменты, значения энергий высших занятых и низших незапятнанных молекулярных орбиталей. Квантово-химические расчеты избыточных зарядов на атомах сахарозы позволили написать ряды кислотности гидроксильных групп для глюкопиранозного остатка $4OH > 6OH > 3OH > 2OH$, для фруктофуранозного остатка $3OH > 4OH > 6OH > 1OH$.

Наибольший избыточный отрицательный заряд соответствует гликозидному атому кислорода ($-0,335 |e|$). Вот почему этот атом кислорода наиболее легко подвергается атаке протона в кислой среде, что приводит к гидролизу гликозидной связи. На основе рассчитанных дополнительных зарядов на атомах сахарозы авторы считают возможным изменить характер донорно-акцепторных отношений в написании внутримолекулярной водородной связи, принятой в литературе [9]; а именно: $C2g-OH\cdots O-C1f$ вместо $C2g-O\cdots HO-C1f$.

Кроме того, согласно квантово-химическим расчетам, в моногидрате сахарозы молекула воды располагается между гидроксильными группами, связанными с $C4g$ и $C6g$. Это совпадает с результатами расчетов стерической энергии моногидратов на основе использования метода молекулярной механики [18].

Таким образом, как свидетельствует вышеприведенный обзор современных исследований по пространственному строению сахарозы, строение последней убедительно обосновано лишь для кристаллического состояния. Предполагается [9], что в водных растворах существует большая вероятность разрушения од-

ной или обеих внутримолекулярных водородных связей, хотя их существование допускается в апротонных растворителях. Образование внутримолекулярных водородных связей в молекулах сахарозы у водных растворов затрудняется межмолекулярными водородными связями, обусловленными гидратацией [18].

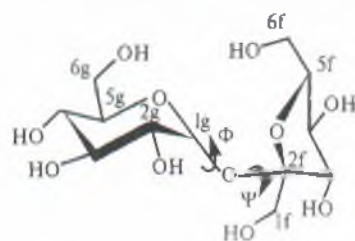
Полученные методом молекулярной механики расчетные данные [9] о преимущественном существовании молекулы в трех энергетически оправданных конформационных состояниях $S1$, $S2$, $S3$ используются в последующих исследованиях взаимодействия сахарозы с водой. Однако следует отметить, что результаты таких расчетов существенно зависят от исходного пространственного строения молекулы. Кроме того, для такой сложной молекулы, как сахароза, можно ожидать значительно большего количества конформационных состояний с учетом структур водных сахарозных растворов.

Методом молекулярной механики в параметризации ММ3 нами воспроизведена поверхность потенциальных энергий сахарозы (рис. 1а) относительно вращения

вокруг связей, образованных атомом кислорода, связывающего глюкозидную (g) и фруктозидную (f) части молекулы: $C1g-O1g-C2f-O5f$ (угол Φ) и $O5g-C1g-O1g-C2f$ (угол Ψ). Минимумы энергии данной поверхности исследованы в σ , π -электронном квантово-химическом приближении методом РМ3 с полной оптимизацией пространственного строения.

Профили энергии, рассчитанные методом молекулярной механики (рис. 1а), имеют две четкие зоны (I и II). Первая отвечает значениям угла Φ в границах от 55° до 180° и характеризуется более стабильными конформациями сахарозы. Для второй зоны величина данного угла находится в пределах от -180° до 55° , она более рельефная и обусловлена увеличением стерического отталкивания атомов, которые образуют глюкопиранозное и фруктофуранозное кольцо молекулы. Первая зона содержит четыре (A , B , C и D , рис. 1а) большие долины энергии, что по большей части совпадает с данным в работе [9], для второй же характерен набор отдельно локализованных долин. Значение потенциальной энергии для них существенно выше в сравнении с долинами первой зоны. Переход между двумя зонами, по нашему мнению, может быть реализован по системе долин и перевалов II (рис. 1а) с постепенным изменением обоих углов.

В соответствии с данными, полученными методом молекулярной механики, результаты квантово-химических расчетов также приводят к двум зонам (рис. 1б, табл. 1). Зона I, которая отвечает значениям угла Φ в тех же пределах, что и для рис. 1а, содержит три наиболее мощных региона энергии, каждый из которых объединяет соответственно 5, 18 и 23 локальных минимума. В первом расположена конформация, которая отвечает глобальному минимуму: полная энер-



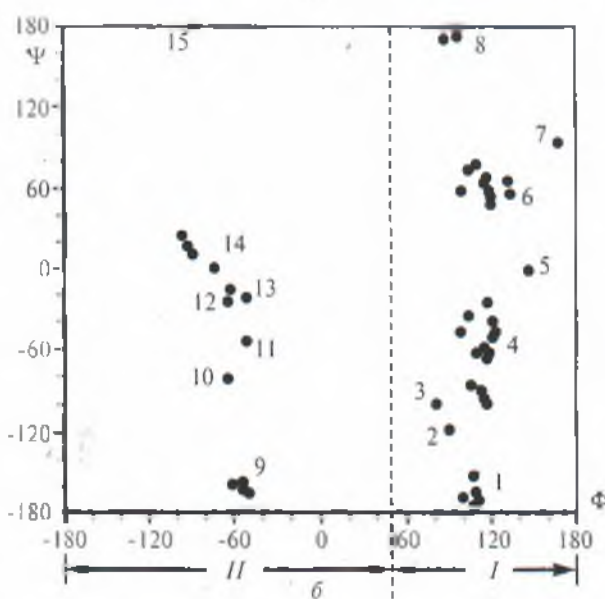
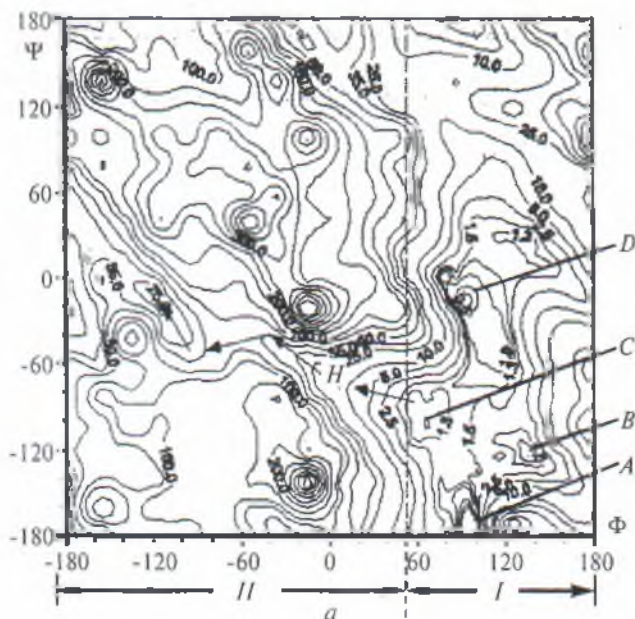


Рис. 1. Контуры потенциальной энергии (в эВ), рассчитанные относительно вращения составных частей молекулы сахарозы вокруг углов Φ и Ψ : а) методом молекулярной механики (А, В, С, D – долины энергии, H – путь перехода между зонами I и II); б) с учетом положения минимумов в тех же координатах полной энергии, полученной квантово-химическим путем (нумерация регионов отвечает табл. 1)

гия (E) ее составляет $-4993,2302$ эВ, а углы $\Phi = 107,57$ и $\Psi = -176,75$. Область потенциальной энергии, которая связана с величинами угла Φ от -180 до 55 (часть II, табл. 1), характеризуется большими значениями E . Энергия локальных минимумов в регионах 1, 4, 6, 9, 14 и 15 (табл. 1) меняется в подавляющем большинстве в пределах ± 2 кДж·моль $^{-1}$. Такое значение не превышает величины энергии kT (где k – постоянная Больцмана, а T – температура), что характерно для энергетике теплового движения. Поэтому можно допустить, что в границах данных регионов имеет место быстрый переход между соответствующими конформациями. Это, по нашему мнению, приводит к возникновению колебательной структуры (рис. 2), в которой величины углов Φ и Ψ , прост-

ранственное строение глюкозидного и фруктозидного циклов, положение гидроксильных групп быстро меняются в пределах данного региона.

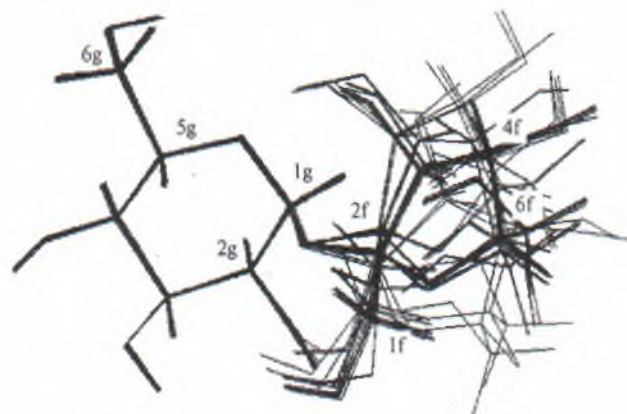


Рис. 2. Возможная колебательная структура сахарозы, которая возникает в результате наложения 17 конформаций региона б

Энергетика таких переходов на уровне kT дает основания считать, что частота колебаний в такой структуре может превышать частоту резонанса в спектрах ЯМР. Именно поэтому наблюдаемый спектр ЯМР отвечает усредненному по большому числу конформаций виду [19].

Структура сахарозы в кристаллическом состоянии ($\Phi = 107,32$, $\Psi = -44,75$) [7] отвечает региону 4. К данной конформации близки несколько рассчитанных структур: а) $\Phi = 105,36$; $\Psi = -36,42$; $E = -4993,1297$ эВ; б) $\Phi = 121,41$; $\Psi = -39,65$; $E = -4992,876$ эВ; в) $\Phi = 123,45$; $\Psi = -48,32$; $E = -4992,8755$ эВ; д) $\Phi = 121,10$; $\Psi = -51,58$; $E = -4993,0814$ эВ. Четкого соответствия рассчитанных конформаций (а–д) экспериментальной установленной в кристалле конформации молекулы сахарозы не наблюдается. Это обусловлено действием на последнюю кристаллического поля, которое приводит к образованию напряженной структуры.

Дипольный момент конформеров сахарозы, как свидетельствуют расчеты, меняется в широких границах (от 0,75 до 6,19 D, табл. 3) причем в каждом регионе интервал изменения дипольного момента достаточно велик.

Среднее значение дипольного момента (сумма всех величин дипольного момента, отнесенная к общему количеству конформеров) равно 3,26 D. Полученное значение хорошо совпадает с экспериментальными: 2,8 D в растворе пиридина и 3,4 D в бутили диэтиламине [20]. При увеличении дипольного момента электронная плотность, например, на атомах O5g, C4g, O4g, O5f имеет тенденцию уменьшаться, а на атомах O2g, O1g, C1g – увеличиваться (табл. 4). Такие явления связаны с определенными изменениями в гибридном состоянии атомов.

Естественно предположить, что в результате взаимодействия сахарозы с водой в большей степени стабилизируются те конформеры, дипольный момент которых наибольший. Именно такие взаимодействия, на наш взгляд, и определяют соотношение заселенности определенных энергетических состояний сахарозы соответствующими конформерами.

Таблица 3

Интервал изменения углов Φ и Ψ в регионах значений минимума полной энергии (E , эВ), величин дипольного момента (D , Дебаи) рассчитанных конформеров сахарозы и количество локальных минимумов (N) в регионе для двух зон (I и II – номера региона и зоны – соответствуют рис. 1 б)

Регион №	Φ	Ψ	$-E$	D	N
I					
1	101...109	-177...-153	4993,2304...4993,0781	2,96...4,73	5
2	90,8	-119,8	4992,9423	1,55	1
3	81	-99,6	4992,9432	4,71	1
4	97...124	-99-27	4993,2103...4992,8755	1,27...5,22	18
5	145,6	-1,6	4993,0724	2,95	1
6	98...133	45...76	4993,1878...4992,9545	0,75...5,47	23
7	169,1	93,3	4990,7754	5,17	1
8	89...96	170...173	4993,1383...4993,0637	4,78...5,25	3
II					
9	-61...-51	-164...-158	4992,9944...4992,8231	2,75...6,20	7
10	-65,3	-82	4992,8148	1,30	1
11	-50,4	-54,3	4992,8231	1,37	1
12	-63,7	-23,7	4992,7272	1,27	1
13	-52	-21,9	4992,7268	3,18	1
14	-74...-62	-162	4992,6925...4492,6162	4,89...5,63	2
15	-87,9	179,8	4992,8920	2,57	1

Таблица 4

Величина избыточной электронной плотности (q) для ряда атомов некоторых конформеров сахарозы, соответствующие значения дипольного момента (D , Дебаи), полной энергии (E , в эВ) и углов Φ и Ψ (в градусах)

Атом, положение	Регион				
	6	6	4	4	9
O5g	-0,2972	-0,2962	-0,2826	-0,2640	-0,2634
C1g	0,1852	0,1872	0,1979	0,1478	0,1948
O1g	-0,3044	-0,3032	-0,2959	-0,2998	-0,2862
O2g	-0,2988	-0,2995	-0,3075	-0,3002	-0,3246
C4g	0,0572	0,0569	0,0510	0,0425	0,0456
O4g	-0,3035	-0,3031	-0,3062	-0,2792	-0,2717
O5f	-0,2729	-0,2682	-0,2910	-0,2782	-0,2581
D	0,75	2,01	3,56	5,12	6,20
-E	4993,1791	4993,1409	4993,1084	4993,0486	4992,9358
Φ	98,58	98,33	118,28	112,41	-60,47
Ψ	57,22	57,21	-61,59	-89,77	-158,58

Таким образом, на основании результатов расчетов профиля потенциальной энергии сахарозы по отношению к вращательным состояниям ее двух гетероциклов установлено существование двух зон стабильности. Одна из них содержит более стабильные конформации сахарозы, вторая — существенно рельефная и отвечает менее стабильным состояниям. Путем квантово-химических расчетов в полуэмпирическом валентном базисе установлено существование семидесяти конформаций сахарозы. Обосновано предположение, что в долинах потенциальной энергии переход между определенными конформациями реализуется довольно быстро с частотой, которая мо-

жет превышать соответствующее значение для магнитно-резонансной ядерной спектроскопии. Известно, что изменение гибридных состояний атомов в конформационных переходах приводит к перераспределению электронной плотности и изменению дипольного момента соединения. Высказано предположение, что стабильные конформеры в водном растворе определяются энергетикой взаимодействия молекул воды и сахарозы, дипольный момент которого наибольший.

Рассмотренные в статье исследования посвящены преимущественно стереохимии молекулы сахарозы в кристалле и в вакууме. Авторы продолжают изучение строения сахарозы в водных растворах с учетом явления гидратации.

Литература

1. Степаненко Б.Н. Химия и биохимия углеводов (моносахариды). — М.: Высшая школа, 1977.
2. Los J.M., Simpson L.B., Weisner K. Kinetics of Mutarotation of d-Glucose with Consideration of an Intermediate Free Aldehyde Form // J. of Am. Chem. Soc. 1956. № 78.
3. Ikeda T., Senda M. A kinetic study of the Mutarotation of d-Xylose by Polarographic Method. Polarographic Study of Monosaccharides in Unbuffered Solution and Its Application and Determination of the Mutarotation Constants // Bull. of the Chem. Soc. Japan. 1973. № 46.
4. Funcke W., von Sonntag C., Taphylides C. Detection of the open forms of d-Fructose and l-Sorbose in aqueous solution by using carbonyl NMR-spectroscopy // Carbohydr. Research, 1979. № 75.
5. Бобровник Л.Д., Климович В.М.,

денко В.М., Совершенная И.А. Спектроскопическое исследование таутомерных превращений в водных растворах D-глюкозы в широком интервале pH // Известия Пищевая технология. 1993. № 3-4.

6. Brown G.M., Levy H.A. Sucrose: Precise Determination of Crystal and Molecular Structure by Neutron Diffraction // Acta Crystallogr. Sect. B. 1963. 141.

7. Brown G.M., Levy H.A. Refinement of the Structure of Sucrose Neutron Diffraction Data // Acta Crystallogr. Sect. B. 1963. V. 29.

8. Hanson T.C., Sicker L.C., Tensen I.H. Sucrose: X-ray refinement and comparison with neutron refinement // Acta Crystallogr. Sect. B. 1973. V. 29.

9. *Immel S., Lichtenthaler F.W.* The Conformation of Sucrose in Water: A Molecular Dynamics Approach // *Liebigs Ann.* 1995.
10. *Bock K., Lemieux R.U.* // *Carbohydr. Res.* 1982. № 100.
11. *Herre du Penhoat C., Imberty A., Roques N., Mochon V., Meniech J., Descoies S., Perez S.* // *Am. Chem. Soc.* 1991. 113.
12. *Tran V.H., Brady J.W.* *Biopolymers.* 1990. 29.
13. *Lichtenthaler F.W., Immel S., Mortin D., Muller V.* // *Starch.* 1992.
14. *French A.D., Schafer L., Newton S.Q.* // *Carbohydr. Res.* 1993.
15. *French A.D., Dowd M.K.* // *Mol. Starch. (Theochem).* 1993.
16. *Lichtenthaler F.W., Pokinskyj P., Immel S.* // *Zuckerind.* 1996. № 3.
17. *Grekhov A.M., Bobrovnik L.D., Gulyi I.S.* Presentation on C.I.T.S. Meeting of Scientific Committee Sub-Committee «Beet Quality and Storage», MarraKesh, 1997.
18. *Bobrovnik L.D., Grekhov A.M., Gulyi L.S., Medvid N.V.* Computer modelling of the structure of sucrose-water complexes // *Zuckerind.* 1996. 121.
19. *Du Penhoat C.H., Umberty A., Rogues N., Michon V., Meniech T.* Conformational behavior of sucrose and its deoxy analogue in water as determined by NMR and modeling. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1991. V. 10. № 113.
20. *Манкин В.И., Осипов О.А и др.* Справочник по дипольным моментам. — М.: Высшая школа, 1971.