

Исследование структурных состояний водных растворов сахарозы

Л.Д. БОБРОВНИК, В.В. ГРЕЧКА, И.С. ГУЛЫЙ, В.М. КЛИМОВИЧ, О.Н. МИРОШНИКОВ
Украинский государственный университет пищевых технологий

Продукты свеклосахарного производства представляют собой многокомпонентные водные растворы, в сухих веществах которых доля сахарозы составляет 60—93%. В то же время различные продукты отличаются содержанием сухих веществ: 13—16% (диффузионный, сатурационные, сульфитированный соки), 56—65% (сироп, сироп с клеровкой), 80—84% (межкристалльные растворы уфелей и оттеки). В производственных растворах концентрация сахарозы колеблется в зависимости от продукта от 12 до 72%.

Учитывая, что вода, являясь ассоциативной жидкостью, активно взаимодействует с растворенными в ней веществами, имеющими группы, способные к донорно-акцепторным взаимодействиям, понятна определяющая роль сахарозы в структурообразовании производственных растворов. Молекула сахарозы имеет 11 полярных центров, 8 из которых — гидроксильные группы, что неизбежно приводит к образованию гидратов со сложной структурой, вероятно, близкой к полукратратам с различными элементарными ячейками [1].

Вязкость, электропроводность, диэлектрическая проницаемость, растворимость, фазовые

переходы и многие другие свойства растворов сахарозы, связанные с явлением гидратации, сложным образом зависят от особенности межмолекулярного взаимодействия компонентов. Вязкость ассоциированных соединений обычно больше, чем вязкость аналогичных неассоциированных веществ. Поэтому энергия активации вязкого течения растворов сахарозы зависит от температуры. С повышением температуры в результате увеличения тепловой энергии ассоциаты частично разрушаются и энергия активации вязкого течения понижается [2].

Как известно, с изменением концентрации при постоянной температуре вязкость растворов сахаридов изменяется нелинейно. Подобная нелинейность может служить подтверждением того, что изменение вязкости зависит главным образом от структурных изменений раствора (гидратации сахара). В противном случае, если бы на вязкость влияло только соотношение вода-сахароза, то была бы линейная зависимость [3].

Приведенные выше факты послужили поводом для более детального исследования структурных изменений в водных растворах сахарозы различной концентрации с помощью КР-спектроскопии и квантово-химического метода.

Растворы были приготовлены на дистиллированной воде из сахарозы марки ЧДА с последующей проверкой концентрации на рефрактометре РФК-6. Спектры записывались в диапазоне от 3600 до 2800 см^{-1} и от 1800 до 700 см^{-1} на лазерном Раман-спектрометре, имеющем двойной монохроматор, ДФС-24, ЛОМО и оборудованном лазером Ag^+ (LGN-503), а также системой счета фотонов и основным каналом, управляемым при помощи IBM 3DX 386.

При концентрации сахарозы 12,5% в области валентных колебаний гидроксильных групп наблюдается структурированная, имеющая некоторое количество локальных максимумов (3460, 3400, 3245 и 3170 см^{-1}) полоса. В области валентных колебаний C-H -, C-H -групп обнаружены полосы 2960, 2920, 2890 и 2850 см^{-1} . В области «отпечатков пальцев» (1500—800 см^{-1}) наблюдается большое количество полос, имеющих различные максимумы и их интерпретации [4].

Увеличение концентрации сахарозы до 50% приводит к изменению положения и формы контура полос как в области валентных колебаний гидроксильных групп, так и в области валентных колебаний C-H -, C-H -групп. В области валентных колебаний гидроксильных групп максимум полосы смещается в сторону меньших волновых чисел, в среднем на 115 см^{-1} , что может свидетельствовать о некотором увеличении прочности водородных связей в системе. В области «отпечатков пальцев» положение и формы контура большинства полос также изменяются, что, вероятно, говорит об изменении конформации молекул сахарозы.

Дальнейшее увеличение концентрации сахарозы до 65% тоже ведет к изменению положения и формы контура полос в области валентных колебаний гидроксильных и C-H -, C-H -групп. В области от 1500 до 980 см^{-1} наблюдаем изменения положения и увеличение количества полос. В области же валентных и других «скелетных» колебаний (950—800 см^{-1}) имеем уменьшение интенсивности полос. Все это свидетельствует как об изменении конформации молекул сахарозы, так и о меньшем возмущении колебаний при перестройке гидратной ячейки.

Поскольку контуры Раман-спектров для всех изученных концентраций в области валентных колебаний OH - и C-H -, C-H -групп являются суперпозицией определенного числа индивидуальных полос, представляло интерес разделить экспериментальные, сложные контуры на их составляющие. Такое разделение было выполнено с использованием программного продукта «Spectra Calc». Затем были рассчитаны полуширины полос и их интегральная интенсивность. Выбор данной области спектра вызван тем обстоятельством, что OH -группы активно участвуют в образовании

водородных связей, а полосы C-H -, C-H -групп обладают достаточной характеристичностью [5].

Определена зависимость интегральной интенсивности от концентрации сахарозы для полос, имеющих максимумы в интервале 3300—3100 см^{-1} (OH -группы) и 3000—2900 см^{-1} (C-H -, C-H -группы). В первом случае минимум интенсивности лежит при концентрации 50%, что говорит об изменении полуклатратной природы гидратов раствора, а именно о переходе из гекса- в пента-комплексы. Появление максимумов при концентрациях 30 и 65% можно интерпретировать как границы структурных изменений раствора. Это подтверждает факт существования трех структурных областей, отличающихся между собой преобладающей конформацией сахарозы в растворе [6, 7].

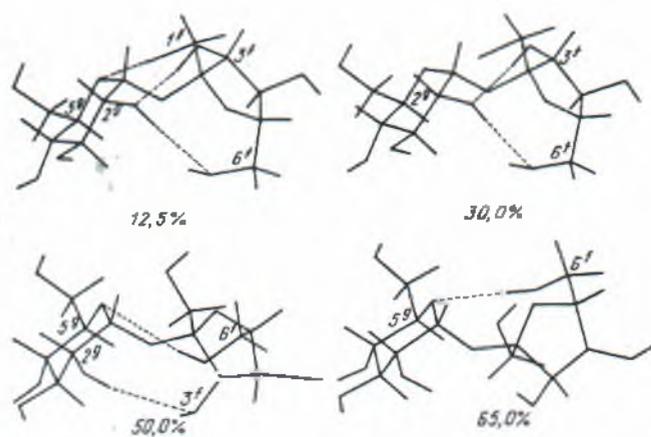
Во втором же случае с ростом концентрации наблюдалось плавное увеличение интенсивности с несимметричным, размытым максимумом при 65%, что связано, с одной стороны, с увеличением количества молекул сахарозы, с другой — уменьшением количества молекул воды. Этим объясняется нелинейный характер роста интегральной интенсивности.

В обоих случаях при концентрациях более 65% интенсивность уменьшалась. Учитывая тот факт, что в этой области концентраций мы имеем дело с пересыщенными растворами (температура исследований 20°C), такой спад интегральной интенсивности связан с возможным образованием ассоциатов между молекулами сахарозы [7].

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет заключить, что при изменении концентрации сахарозы изменяется как конформация молекул дисахарида, так и геометрия гидратных ячеек.

К сожалению, метод КР, как и все методы экспериментального спектрального анализа, дает лишь общую характеристику колебательных спектров водных растворов. Чтобы подробно расшифровать наблюдаемые спектры таких сложных по структуре соединений и установить достаточно надежные спектроструктурные корреляции, необходим полный теоретический анализ с построением теоретических спектральных кривых, сопоставимых с экспериментальными спектрами. Для этого потребовалось привлечь квантово-химические методы.

Ранее нами детально была изучена потенциальная поверхность энергий молекулы сахарозы в вакууме [8]. Конформационные состояния, отвечающие минимумам потенциальной энергии, были исследованы в квантово-химическом приближении методом РМЗ. Метод РМЗ является аналогом АМ1 [9] и отличается лишь значением параметров, которые были изучены в результате сравнения большого количества и



Рассчитанные конформации сахарозы в зависимости от концентрации растворов

разнообразия экспериментальных и вычисленных молекулярных свойств. Это позволило получить более адекватные данные о пространственном строении молекулы сахарозы.

С помощью квантово-химических расчетов было найдено более семидесяти возможных (энергетически оправданных) конформаций сахарозы в вакууме [8], найдена наиболее оптимальная конформация и приведены конформации, наиболее отвечающие структуре молекулы сахарозы в кристалле.

В данной работе с целью исследования преобладающей конформации сахарозы в растворах различных концентраций нами был проведен комбинированный анализ КР-спектров. Он сочетал в себе расчет частот и форм нормальных колебаний Раман-спектров по программе с квантово-химической оценкой интенсивностей ранее найденных [8], наиболее оптимальных с точки зрения потенциальной энергии, конформаций сахарозы.

Так как наиболее характеристические полосы для дисахаридов находятся в области $1200\text{--}700\text{ см}^{-1}$, мы делали отнесения полос соответственным конформациям, анализируя именно этот участок.

Сравнение КР-спектров, полученных экспериментальным и теоретическим путем, показали их хорошую сходимость. Однако, сравнивая частоты

полос теоретических спектров между собой, видно, что большинство полос совпадает. Это можно объяснить тем, что конформации отличаются одна от другой лишь небольшими изменениями нормальных координат, поэтому изменение количества полос в спектре небольшое. Теперь, после сравнения теоретических и экспериментальных спектров, можно сказать, какая конкретно конформация отвечает определенной концентрации сахарозы в растворе (рис.).

Полученный результат свидетельствует, что в рамках такого комбинированного подхода, квантово-химический расчет интенсивностей может служить эффективным средством для устранения неточности при отнесении колебательных частот и возможного определения конформации вещества в растворе.

Таким образом, настоящая работа позволила дать полную интерпретацию наблюдаемого колебательного спектра кристаллической сахарозы, оценить роль внутри- и межмолекулярных эффектов при формировании спектров водных сахарозных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулий И.С., Климович В.М. Модель строения растворов сахарозы//Журнал структурной химии, 1991, т. 22, № 5, с. 69—73.
2. Джон Пиментел, Мак-Клееллан. Водородная связь. — М.: Мир, 1964.
3. Лойсянский Л.Т. Механика жидкости и газа. — М.: Наука, 1987.
4. Mathlouthi M., Luu C., Meffroy-Biget A.M., Luu D.V. Laser-Raman study of solutesolvent interactions in aqueous solutions of D-fructose, D-glucose and sucrose//Carbohydrate Research, 1980, № 81, 213—223.
5. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. — М.: Наука, 1972.
6. Сапронова Л.А., Лукьянов А.Б. Вязкость разбавленных сахарных растворов//Сахарная промышленность, 1984, № 7, с. 22—24.
7. Сапронова Л.А. Уравнение для вычисления вязкости сахарных растворов//Сахарная промышленность, 1983, № 10, с. 34—38.
8. Гречка В.В., Бобровник Л.Д., Гулий И.С., Мирошников О.М., Дегтярьов Л.С. Просторова і електронна будова цукрози: дослідження методами комп'ютерної хімії//Праці УДУХТ.— 2000, № 6.
9. Dewar J.S., Zoebish E.G., Healy E.F.//J. Amer. Chem. Soc., 1985, 107, 3902—3909.

Уважаемые читатели!

Если вы не смогли вовремя подписаться на наш журнал в почтовом отделении связи, не огорчайтесь - это можно сделать через редакцию. Независимо от даты оформления подписки, вы получите все вышедшие в свет номера.

Для того чтобы узнать об условиях подписки, звоните нам в редакцию по телефону (095) 207-16-31.