

САХАРАТЫ КАЛЬЦИЯ: СОСТАВ И СТРОЕНИЕ

САХАРАТИ КАЛЬЦІЮ: СКЛАД ТА БУДОВА

SAHARATY OF CALCIUM: COMPOSITION AND STRUCTURE

Бобровник Л.Д., Логвин В.М., Выговский В.Ю.,– Национальный университет пищевых технологий, г. Киев

Бобрівник Л.Д., Логвін В.М., Виговський В.Ю.,– Національний університет харчових технологій, м. Київ

Bobrovnik L.D., Logvin V.M., Vygovskiy V.Y., it is the National university of food technology, Kiev

Аннотация. Освещены сведения о составе сахаратов кальция. Приведены результаты исследований строения и состава кальцийсахарозных комплексов, полученные на основе использования методов компьютерной химии.

Анотація. Висвітлені відомості про склад сахаратів кальцію. Приведені результати досліджень будови і складу кальційсахарозних комплексів, отримані на основі використання методів комп'ютерної хімії.

Summary. The information about composition of calcium-saccharates is elucidated. The outcomes of investigation of structure and composition of calcium-saccharate complexes on the base of computer chemistry methods are given.

Ключевые слова. Сахароза, гидроксид кальция, состав, строение, кальцийсахарозные комплексы.

Ключові слова: сахароза, гідроксид кальцію, склад, будова, кальційсахарозні комплекси

Key words. Sucrose, calcium hydroxide, composition, structure, calcium-saccharate complexes.

Взаимодействие сахарозы (основного компонента сока в свеклосахарном производстве) с ионами кальция известковых растворов (основного реагента) представляет не только теоретический интерес, но и важный аспект практики свеклосахарного производства.

Обобщение результатов исследований и практического использования извести приведено в известных монографиях [5, 12]. Тем не менее, в последние десятилетия прошлого века и в настоящее время продолжают исследования, посвященные изучению взаимодействия сахарозы с известью, происходящего во время технологической очистки сока и клеровок, особенно во время известкования и карбонизации [2—4, 6—11, 13]. В данной статье обобщаются сведения о составе сахаратов и результаты исследований их состава и строения с использованием методов компьютерной химии.

Для понимания сущности взаимодействия сахарозы и главного компонента известковых растворов — ионов кальция необходимо кратко охарактеризовать их состояние в зависимости от реакции среды (щёлочности).

Свойства сахарозы как слабой многоосновной кислоты. Сахароза — слабая кислота [12], способная диссоциировать в щелочной среде. Ей посвящено много работ, среди которых особого внимания заслуживают исследования, выполненные СЕ. Хариным и И.П. Палашом [11, 14]. Сахароза характеризуется как вещество, способное, в зависимости от щелочности раствора, диссоциировать в четыре ступени и образовывать соли не только с двухвалентными металлами, но и одновалентными. Удобной для практического использования оказалась диаграмма диссоциации сахарозы, полученная А.Р. Сапроновым и др. [15], которая чётко определяет соотношение молекул сахарозы (однозарядных, двухзарядных и недиссоциированных) в зависимости от щёлочности (рН) водного раствора.

Для более полного понимания характера химического взаимодействия сахарозы с ионами кальция необходимо было изучение ее молекулярной структуры, электронного состояния атомов в молекуле, расстояний между атомами. Этому было посвящено значительное количество работ. Пожалуй, одним из ранних было исследование [19] молекулярной структуры сахарозы в кристалле, выполненное с использованием метода нейтронной дифракции. В качестве модели молекулы сахарозы была принята модель

молекулы, в которой глюкопиранозил (глюкозная часть молекулы сахарозы) представлен конформацией 4C_1 а фруктофуранозид (фруктозная часть молекулы) — конформацией 4T_3 . В результате этого исследования было установлено, что в молекуле сахарозы могут существовать две внутримолекулярные водородные связи: более прочная из них — $2C^{\Gamma}\text{-O-HO-}1C^{\Phi}$, а также связь $O^{\Gamma}\text{-HO-}6C^{\Phi}$. Кроме того, были определены расстояния (A°) между атомами в вакууме, в том числе между атомами кислорода и водорода в гидроксильных группах, что позволяет судить о степени кислотного характера гидроксильных групп: чем длиннее связь O—H, тем более кислотный характер имеет гидроксил. На основании приведенных в этой работе данных можно записать гидроксилы по их кислотному характеру в следующие ряды: для глюкопиранозила — $3C\text{-OH} > 2C\text{-OH} > 6C\text{-OH} > 4C\text{-OH}$; для фруктофуранозидов — $4C\text{-OH} > 3C\text{-OH} > 6C\text{-OH} > 1C\text{-OH}$.

В работах [20, 25] исследована конформация молекул сахарозы методом молекулярной механики (ММА), а структура молекул сахарозы в вакууме — методом молекулярной динамики, получена геометрия молекулы с минимальной энергией в апротонном растворителе, подобная геометрии молекулы в кристалле. Согласно описанию полученной геометрии модели молекулы сахарозы, установлено существование внутримолекулярной водородной связи между $2C^{\Gamma}\text{-O-HO-}1C^{\Phi}$ в случае конформации молекулы сахарозы S1 и внутримолекулярной водородной связи $2C^{\Gamma}\text{-O-HO-}3C^{\Phi}$ в конформации молекулы S2. Из результатов этого исследования следует, что протон в гидроксильной группе у второго атома углерода глюкопиранозила $2C^{\Gamma}\text{-OH}$ обладает наибольшим кислотным характером, т.е. наиболее подвержен депротонированию в щелочной среде. В силу этого гидроксил в группе атомов $1C^{\Phi}\text{-OH}$ становится наиболее реакционноспособным при взаимодействии с электрофильными частицами (носителями избыточного положительного заряда), к которым относятся и катионы металлов. Когда молекула сахарозы находится в состоянии S2, подобные конформации относятся к гидроксилу, входящему в группу $3C^{\Phi}\text{-OH}$.

В исследованиях [21] была получена информация об электронных состояниях атомов молекулы сахарозы в различных конформациях на основе квантово-химических расчётов с использованием методов MINDO/3, MNDO, AM1 (MOPAC, версия 6.0) [26]: избыточные заряды на атомах молекул, величины расстояний между атомами,

энергии высших и низших занятых молекулярных орбиталей, теплота образования. В этой работе проведено моделирование в вакууме моногидратов сахарозы в положениях со всеми гидроксильными группами с помощью AM1 метода. Вновь были подтверждены положения прежних работ [18,22], что наименьшей энергией в вакууме обладает комплекс, в котором, благодаря водородной связи, молекула воды находится в положении между гидроксильными тетраэдрами $4C^{\Gamma}$ -ОН и $6C^{\Gamma}$ -ОН. В результате выполненного исследования авторы пришли к следующим выводам.

Наибольший избыточный отрицательный заряд сосредоточен на атоме кислорода гликозидной связи ($-0,335|e$). Поэтому этот атом кислорода наиболее легко протонируется в кислой среде, что подтверждается практикой гидролиза сахарозы. В то же время, этот центр в щелочной среде может быть скоординирован электрофилами, в том числе и катионами металлов.

На основе расчёта избыточных зарядов на атомах молекулы сахарозы установлено, что характер донор-но-акцепторного взаимодействия в водородной связи $2C^{\Gamma}$ -O=HO $1C^{\Phi}$, полученный в работе с использованием рентгеновского структурного анализа [23], должен быть изменён на водородную связь, в которой меняются местами донор и акцептор, а именно: $2C^{\Gamma}$ -ОН=HO $1C^{\Phi}$.

Значения избыточных зарядов на атомах молекулы сахарозы, полученные с помощью квантово-химических расчётов, позволили написать следующие ряды, составленные по кислотному характеру гидроксильных глюкопиранозила и фруктофуранозидов соответственно: $6C^{\Gamma}$ -ОН > $4C^{\Gamma}$ -ОН > $3C^{\Gamma}$ -ОН > $2C^{\Gamma}$ -ОН и $3C^{\Phi}$ -ОН > $4C^{\Phi}$ -ОН > $6C^{\Phi}$ -ОН > $1C^{\Phi}$ -ОН. Таким образом, использование методов молекулярной механики, динамики и квантово-химических расчётов в полупирическом приближении позволили получить сведения об избыточных зарядах на атомах молекулы сахарозы, о характере возможной реакционной способности гидроксильных групп и образования внутримолекулярных водородных связей. Эти сведения необходимы в компьютерном моделировании структур комплексов, которые могут быть образованы при взаимодействии сахарозы с кальцием.

Свойства гидроксида кальция и характер его взаимодействия с сахарозой.

Гидроксид кальция в водном растворе образуется при контакте с водой оксида кальция

по схеме:



В водном растворе он диссоциирует в две ступени:



Соотношение этих двух типов катионов зависит от щёлочности образующихся растворов.

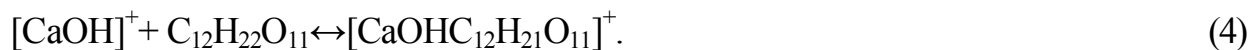
В этой связи информативна диаграмма соотношения содержания катионов Ca(OH)^+ , Ca^{2+} , а также анионов HCO_3^- , CO_3^{2-} [24]. Из нее следует, что наиболее высокая концентрация катионов Ca^{2+} (в частности, в преддефекованном соке) находится в области $\text{pH} = 8,8\text{—}9,0$, постепенно снижаясь, и при значении $\text{pH} > 11$ в известковом растворе они полностью отсутствуют, превращаясь в катионы гидроксикальция Ca(OH)^+ . С учётом такого характера диссоциации гидроксида кальция в щелочных растворах понятна сущность стабилизационного эффекта, эмпирически установленного Бригель-Мюллером и подтвержденного практикой преддефекации в очистке свекловичного сока. Выдержка преддефованного сока при такой щёлочности в условиях наиболее высокого содержания двухзарядных ионов кальция как осаждающего реагента кислот и ВМС сока, очевидно, и составляет главную причину этого эффекта. Влияние двухзарядного катиона кальция как осаждающего реагента на выпадение в осадок сахарозы можно наблюдать также в отделении её из растворов мелассы. Известно [12], что добавление гидроксида кальция в виде известкового молока не вызывает осаждения трёхкальциевого сахарата в силу отсутствия в нем осаждающего сахарозу двухзарядного катиона. Поэтому опытным путем было установлено, что только добавление оксида кальция в растворы меласс (особенно при осуществлении реакции в мельничном реакторе с шарами) позволяет в большой степени осаждавать сахарозу из них. Такое явление объяснимо с позиций того, что в момент растворения оксида кальция и образования его гидроксида в контакте с ним находятся диссоциированные молекулы сахарозы (высокая щёлочность вблизи поверхности частичек CaO), осаждаемые в первый момент образующимися двухзарядными катионами кальция.

Однако в растворах, насыщенных гидроксидом кальция и содержащих в

большом количестве гидро-кискальций-катионы, могут образовываться растворимые сахараты кальция различного состава и строения. Например, в работе [3] показано, что в растворах с $pH > 12$ может образоваться растворимый прочный комплекс, имеющий в своём составе соотношение $Ca:S = 1:4$. Возможность его существования была доказана тремя различными методами. К сожалению, в вышеупомянутой работе не были представлены исследования строения образованных сахаратов кальция. Первой в этом направлении стала работа, выполненная В.М. Логвиным [16], по изучению состава и строения кальций сахарозных комплексов и компьютерного моделирования их геометрии. Пространственное строение различных комплексов с кальцием в качестве координирующего металла ($Ca_xS_y^s$) было выполнено с использованием квантово-химических расчётов в полуэмпирическом приближении PM-3, позволившем рассчитать длины связей между атомами кальция и молекулы сахарозы и предложить на этой основе компьютерные модели сахаратов. Самым простым комплексом, состоящим из молекул сахарозы и катионов кальция, образующийся при содержании сахарозы в слабощелочном растворе и характеризующийся значением $pH < 11$ (в растворе содержатся недиссоциированные молекулы сахарозы и ещё' могут присутствовать двухзарядные катионы кальция Ca^{2+}), может быть комплекс $[CaC_{12}H_{22}O_{11}]^{2+}$, в котором соотношение $Ca:S=1:1$. В таких условиях компоненты взаимодействуют по донорно-акцепторно-му механизму. Рассчитанные расстояния $Ca-O$ в комплексе и изображение пространственного строения представлены на рис. 1.

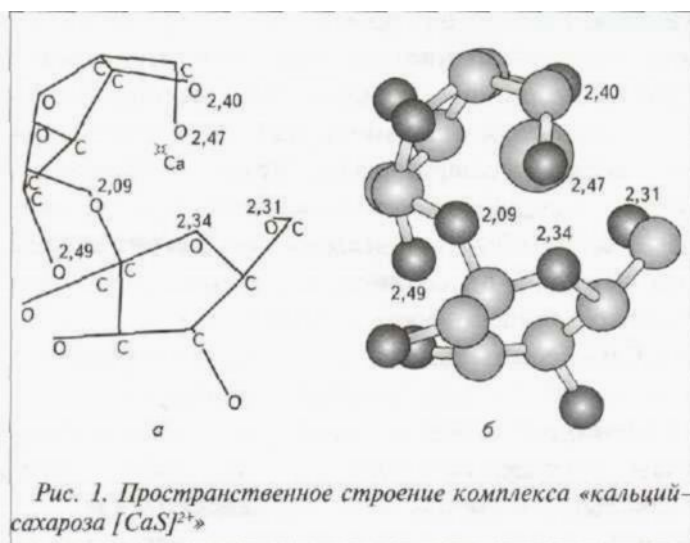
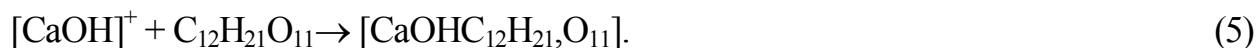
Числа около атомов кислорода означают расстояние (A°) от них до атомов кальция. На всех рисунках, где показана структура связей (не модели молекул), отсутствует символ атомов водорода (H), чтобы не затемнять рисунок. Строение такого комплекса напоминает строение крипатов, в котором глюкопиранозил и фруктофуранозид охватывают ион кальция, так как он наиболее приближён к атому кислорода гликозидной связи. В этой модели подтверждается правильность расчётов, выполненных в [21], где показано, что атом кислорода гликозидной связи является наиболее выраженным нуклеофильным центром в сравнении со всеми кислородными атомами в составе спиртовых гидроксидов. Такой комплекс положительно заряжен, интенсивно гидратируется и хорошо растворим в воде. С

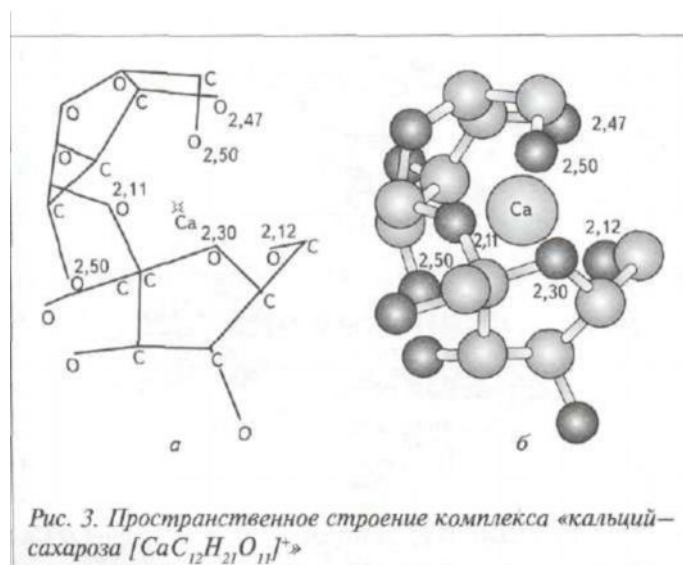
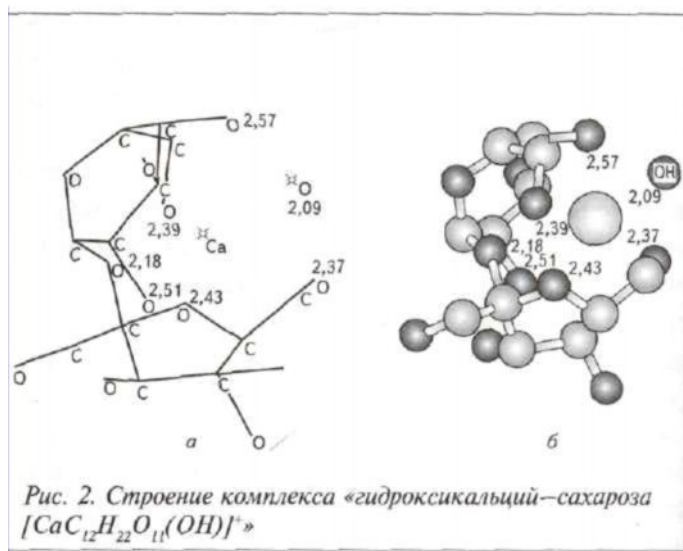
возрастанием щёлочности раствора в системе уменьшается содержание двухзарядного катиона Ca^{2+} (и он полностью исчезает при значении $\text{pH} > 11$) и одновременно увеличивается содержание комплексного катиона $[\text{CaOH}]^+$, который становится в итоге общим для всех высокощелочных растворов. В таком случае могут образовываться комплексы сахарозы с гидроксикальцием:



Его строение представлено на рис. 2.

Но необходимо учитывать, что с повышением щёлочности ($\text{pH} > 11$) сахароза способна диссоциировать сначала в одну ступень, с образованием однозарядного аниона, а затем, при возрастании щёлочности ($\text{pH} > 12$), в две ступени, образуя двухзарядные анионы. Таким образом, при наличии диссоциированных молекул сахарозы могут образовываться кальцийсахарозные комплексы иного состава и строения. Например, по схеме реакции:

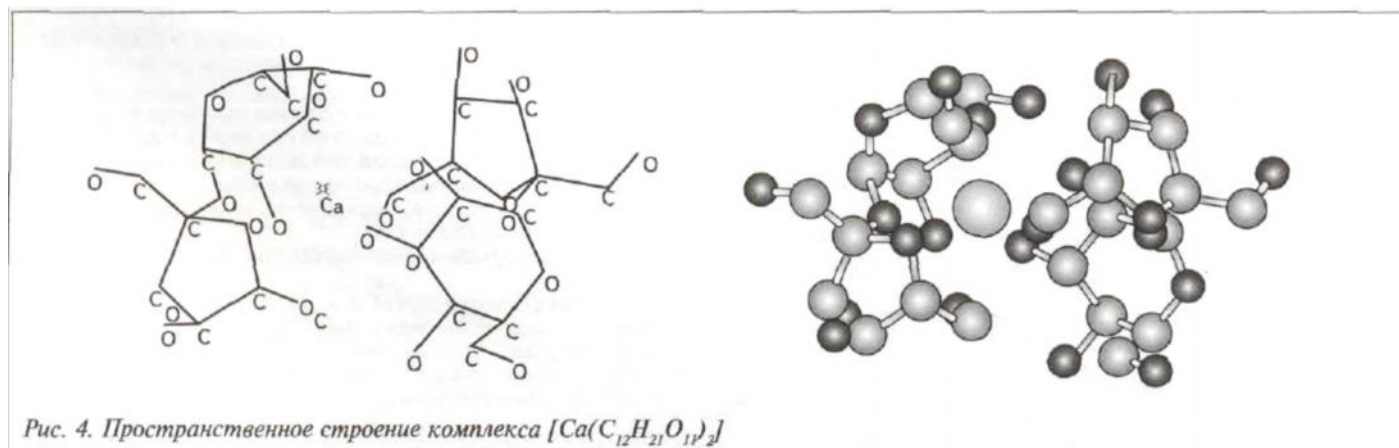




Такой комплекс более прочный, о чем свидетельствует более тесная связь Ca—O (у атома кислорода гли-козидной связи). В этом комплексе длина связи составляет 2,11А, вместо прежней длины связи 2,18А (рис. 3). Кроме того, следует обратить внимание на тот факт, что ион кальция в этом нейтральном комплексе расположен практически равноудаленно от фруктозильного атома кислорода гликозидной связи (2,11А) и кислородного атома гидроксила в шестом тетраэдре фруктофуранозида (2,12А), очевидно, в наиболее энергетически оправданном пространственном положении. В компьютерной модели отсутствует изображение положения гидроксила, прежде входящего в состав гидроксикальциевого катиона. Этот факт, возможно, подтверждает результаты исследования [4], в котором было получено значение константы нестойкости кальцийсахарозного комплекса, равной $1,79 \cdot 10^{-3}$, и сравнено со справочной величиной константы нестойкости комплексного катиона $[CaOH]^+$,

равной $5,0 \cdot 10^{-2}$, что свидетельствует о том, что кальцийсахарозный комплекс более устойчив в сравнении с гидроксикальциевым комплексом.

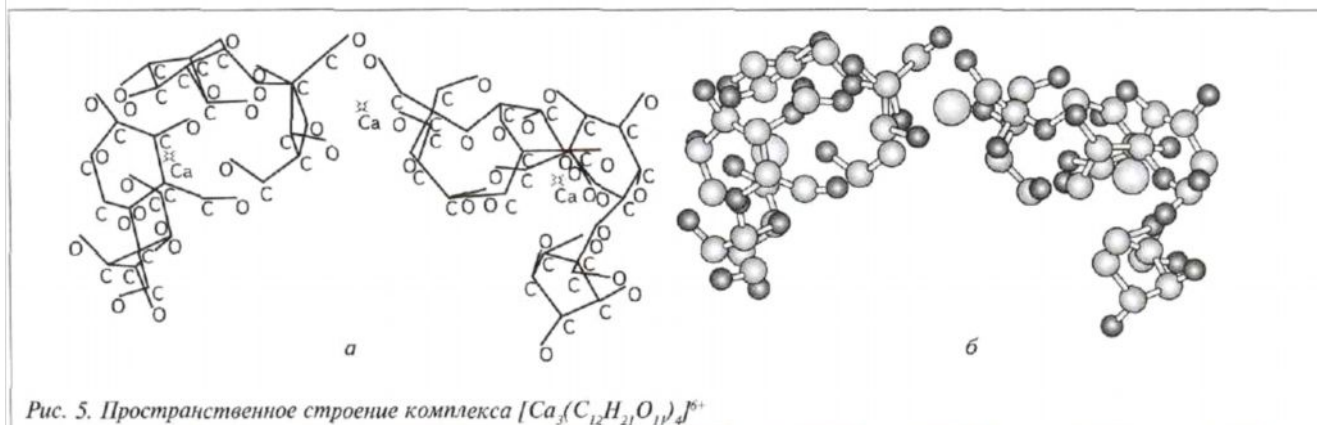
В случае избытка сахарозы в растворе могут образовываться более сложные комплексы с соотношением «сахароза:кальций» более 1. Например, было рассчитано и сделано компьютерное пространственное построение комплекса $[Ca(C_{12}H_{21}O_{11})_2]$ с соотношением «сахароза:кальций» 2:1 (рис. 4).



При высоком значении $pH > 12$ практически все молекулы сахарозы диссоциированы и находятся в избытке, при этом можно ожидать образование комплекса, в котором одна, а иногда и две связи образуются по типу соли, а остальные связи имеют донорно-акцепторный характер. В таком растворе молекулы сахарозы могут быть координированы катионами кальция с координационным числом 4, которые имеют металлы II группы [17]. В исследовании [3] идентифицирован комплекс состава «кальций:сахароза» 1:4. Авторы статьи не располагали данными об избыточных зарядах на атомах сахарозы, поэтому привели в статье пространственное строение комплекса, исходя только из соображений учёта пространственных затруднений. Однако возможность образования такого комплекса была подтверждена в работе [1] на основе термодинамических расчётов.

В исследованиях, выполненных В.М. Логвиным, на основе квантово-химических расчётов в полуэмпирическом приближении PM-3 была построена модель кальцийсахарозного комплекса $[Ca_3(C_{12}H_{21}O_{11})_4]^{6+}$, приведенная на рис. 5.

Образование комплексов при взаимодействии сахарозы и ионов кальция, их состав и строение зависит от щёлочности раствора, которая обуславливает характер реакционной способности каждого из реагирующих компонентов.



ЛИТЕРАТУРА

1. Белостоцкий Л.Г. О молекулярной ассоциации в системе «сахароза—электролит—вода» / Л.Г. Белостоцкий, А.Е.Архипец и др.// Известия вузов. Пищевая технология. 1980.-№ 1.-С. 39-40.

2.Бобровник Л.Д. Роль сахарозы в пептизации коагулята при обработке диффузионного сока известью /Л.Д. Бобровник, Г.П. Волошаненко, Н.В. Ремесло // Сахарная промышленность. - 1979. - № 3. - С. 19-21.

3.Бобровник Л.Д. Физико-химические основы очистки в сахарном производстве — Киев: Выща школа, 1994. — 255 с.

4.Бобровник Л.Д. О влиянии сахарозы на пептизацию осадка солей при дефекации диффузионного сока/Л.Д. Бобровник, Г.П. Волошаненко, Л.В. Хорунжая // Сахарная промышленность. - 1981. - № 10. - С. 34-38.

5.Головин П. В. Сахараты и их применение в промышленности / П.В. Головин, А.А. Герасименко, Е.Г. Третьякова.-Киев: АН УССР, 1960. -235 с.

6.Даишева Н.М. Механизм карбонизации известково-сахарных растворов / Н.М. Даишева, Л.Д. Бобровник и др.//Сахарная промышленность. - 1994. — № 1. — С.9—11.

7.Даишева Н.М. О структуре известково-сахарного раствора/ Н.М. Даишева, Ю.И. Молотилиндр. //Сахарная промышленность. - 1993. - № 5. - С.19-21.

8.Даишева Н.М. Растворимость извести в воде и сахарных растворах // Известия вузов. Пищевая технология. —1994. —№5-6.-С. 14-16.

9. Мищук Р.Ц. Равновесие в системе «сахароза—известь-вода» / Р.Ц. Мищук, И.М. Катроха, Н.И. Литвин // Сахарная промышленность. — 1992. — № 1. - С.24—25.

10.Мищук Р.Ц. Температура и равновесие в системе «сахароза—гидроксид кальция—вода» // Сахарная промышленность. - 1992. - № 4. - С. 23-25.

11. *Палаш ИМ.* Изучение сахаратов в водных и щелочных растворах: автореферат дисс. канд. техн. наук. — Киев : КГУ, 1967. - 22 с.
12. *Силин П.М.* Вопросы технологии сахаристых веществ.—М: пищепромиздат, 1950. - 298 с.
13. *Фёдорова Н. С.* Устойчивость коагулята коллоидно-диспергированных веществ дифузионного сока пептизации /Н.С. Фёдорова, Л.Д. Бобровник // Известия вузов. Пищевая технология. - 1973. - № 3. - С.47-50.
14. *Харин СЕ.* Коэффициенты активности сахарозы / СЕ.Харин, И.П. Палаш // Известия вузов. Пищевая технология. - 1966. - № 4. - С.36-38.
15. *Штерман В.С.* Кислотные свойства сахарозы в растворах/ В.С. Штерман, И.И. Шаховцева, А.Р. Сапронов// Сахарная промышленность. — 1983. — № 1. — С. 8—41.
16. *Логвин В.М.* Наукові основи та розроблення високоефективних процесів очищення дифузійного соку: дисертація, док. техн.наук. — Киев: 2006. — 394 с.
17. *Скопенко В.В.* Координаційна хімія / В.В. Скопенко, Л.І. Савранский - Киев: Либідь, 2004. - 423 с.
18. *Bobrovnik L.D.* Computer modeling of the structure of sucrose-water complexes / L.D. Bobrovnik, A.M. Grekhov and others // Zuckerindustry. - 1996. - № 9. - P.718-719.
19. *Brown H. A.* Sucrose: Precise Determination of Crystal and Molecular Structure by Neutron Diffraction / H.A. Brown, H.A. Levy // Science. -V. 141. - P.921-923.
20. *Frieder W. Lichtenhalter.* Sucrose as a renewable organic rawmaterial: new, selective entry reactions via computer simulation of its solution conformations and its hydroxyl group reactivities/Frieder W. Lichtenhalter, Peter Pokinskyj, Stefan Immel //Zuckerindustry. - 996. - 321. - № 3. - P.174-190.
21. *Grekhov A.M.* Computer modeling of electronic structures for different sucrose conformations / A.M. Grekhov, L.D. Bobrovnik, I.S. Gulyi//Paper on C.I.T.S. - 1997. - Meeting of Scientific Committee. Morroco.
22. *Grekhov A.M.* Abstr. XIII European Chemisrty at Interfaces Conference / A.M. Grekhov, L.D. Bobrovnik, I.S. Gulyi, N.V. Medvid - 1996. - P. 96.
23. *Hanson J.C.* Acta Crystallogr. Sect. B / J.C. Hanson, L.S. Sieker, L.H. Jensen. - 1973. - V.29. -P. 797-808.

24. *Me Ginnis R.A.* Beet-sugar technology// Reinhold Publishing Corporation. - 1951. — 486 p.

25. *Stefan Immel and Frieder W. Lichtenhalter.* The Conformation of Sucrose in Water: A Molecular Dynamics Approach//Liebigs Ann. - 1995. - P.1925-1937.

26. *Stewart J.J.P.:* Calculation by AMI method//J.Amer. Chem. Soc. - 1985. - № 107. - P. 3902-3909.