

WPŁYW KOMPLEKSÓW WAPNIOWYCH NA POLARYZACJĘ SKROBI I NIEKTÓRYCH CUKRÓW

M. Boruch

Instytut Chemicznej Technologii Żywności Politechniki Łódzkiej

Dyrektor — Stanisław Zagrodzki

Badania stereochemiczne cukrowców zapoczątkowane przez Reevesa [4] (oparte na jego rozważaniach modelowych i teoretycznych) przyczyniły się do zgromadzenia znacznego materiału doświadczalnego [1, 2, 3, 5], co pozwoliło na pewne określenie struktury przestrzennej wielu cukrowców, ich konformacji oraz konsekwencji z nich wynikających.

Głównym instrumentem w tych badaniach jest reakcja tworzenia kompleksów między cukrowcami a kationami ammino-miedziowymi w miejscu występowania wolnego układu glikolowego cukrowca. Warunkiem utworzenia pierścienia helatowego jest odpowiednie dopasowanie wymiarów liganda glikolowego do rozmiarów kationu kompleksującego.

W toku przeprowadzonych dotychczas badań udowodniono bezspornie, że tworzenie kompleksów kationów z cukrami (np. kompleksów miedziowo-cukrowych) wywołuje zawsze dające się zmierzyć zmniejszenie przewodnictwa elektrycznego badanych roztworów oraz obniżenie wartości pH. Zmiany te następują na skutek zmniejszenia ruchliwości kationu uwięzionego w kompleksie o wielkich wymiarach. Obok zmian przewodnictwa i pH roztworów w wyniku tworzenia kompleksów stwierdzić można często wyraźną zmianę polaryzacji, a stąd zmianę skręcalności właściwej badanego cukrowca. Zmiana skręcalności właściwej cukrowca w wyniku utworzenia kompleksu z kationem zależy od stopnia dopasowania odległości pomiędzy tlenami w układzie glikolowym, zaangażowanym w kompleksie, do rozmiarów kationu. Jeżeli te dwa wymiary są zgodne, to wówczas utworzenie kompleksu nie pociąga za sobą zmian polarymetrycznych, jeżeli natomiast wymiary te różnią się nieznacznie, to utworzenie kompleksu wywołuje deformację cząsteczki cukrowca i wyraźne zmiany polaryzacji roztworu. Przy zbyt dużych różnicach wymiarów obu reagentów do powstania kompleksu w ogóle nie dochodzi.

Wobec powyższego, za pośrednictwem jednocześnie wykonanych pomiarów polarymetrycznych oraz przewodnictwa i pH tych samych roztworów można uży-

skąć cenne informacje na temat struktury przestrzennej i konformacji cukrowców. Dla przykładu, stwierdzenie tworzenia się kompleksów wolnej glukopiranozy z kationem ammino-miedziowym bez zmian polarymetrycznych prowadzi do wniosku, że wolna glukopiranoza znajduje się w konformacji C1. Jeżeli natomiast takim samym badaniom poddać skrobię, to wówczas stwierdzamy, że elementy glukopiranozowe tworzące cząsteczki amylozy i amylopektyny nie tworzą kompleksów z kationami ammino-miedziowymi. Oznacza to, iż skrobia w stanie surowym zbudowana jest z elementów glukozowych, będących prawdopodobnie w innej konformacji. Ciekawe jest również to, że ta konformacja zmienia się podczas chemicznej modyfikacji skrobi, np. podczas jej utleniania [2].

Polarymetryczno-konduktometryczne pomiary konformacji cukrów prostych potwierdzone zostały na innej drodze i dlatego wnioski wyciągnięte mają duży stopień pewności. W przypadku skrobi pomiary konformacji prowadzone metodą Reevesa nie mogą być niestety potwierdzone na drodze analizy rezonansu jądrowo-magnetycznego itp. ze względu na zbyt złożony charakter cząsteczek oraz brak ich stabilności. Dlatego uzyskanie danych eksperymentalnych, potwierdzających przypuszczalną konformację elementów glukozowych w skrobi, jest zagadnieniem ważnym.

W poszukiwaniu metody analizy konformacyjnej skrobi wykorzystano dobrze wszystkim znane z praktyki laboratoryjnej fakty, jak np. ten, że czynnikiem sprzyjającym rozpuszczaniu skrobi jest wodny roztwór chlorku wapniowego, wykorzystywany dla sporządzania klarownych roztworów skrobi w pomiarach polarymetrycznych. Niezależnie od tego, cukrownikom dobrze znany jest z praktyki technologicznej fakt tworzenia połączeń sacharozy z kationami wapnia, tzw. cukrzanów. Fakty te znajdują dosyć skromne odzwierciedlenie w literaturze, tym niemniej posłużyły za podstawę dla bliższego zainteresowania się kationem wapniowym z punktu widzenia jego zdolności do kompleksowania cukrowców i wykorzystania tej własności w analizie konformacyjnej.

W celu przeprowadzenia badań sporządzono szereg roztworów różnych cukrowców, w tym skrobi i jej hydrolizatów w roztworach chlorku wapniowego. Jako roztworów porównawczych używano roztworów chlorku sodowego. Roztwory badany i porównawczy tak sporządzano, aby miały identyczne wartości przewodnictwa elektrycznego i pH.

W tak sporządzonych roztworach skrobi i cukrów określano przewodnictwo właściwe, pH i skręcalność właściwą. Pomiarów dokonywano za pomocą zmodyfikowanego konduktometru cukrowniczego, pH-metru duńskiego z przystawką pozwalającą na pomiar z dokładnością do 1/100 wartości pH, poza tym używano polarymetru Hilger z dokładnością 0,005°. Wyniki pomiarów podano w tabelach 1, 2 i 3.

OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

W tabeli 1 przedstawiono zmiany przewodnictwa elektrycznego i pH roztworów w wyniku tworzenia kompleksów wapniowo-cukrowych przy różnych stę-

zeniach cukrowca. Z zestawienia tego wynika, że wszystkie wymienione cukrowce tworzą takie kompleksy.

W tabeli 2 uwidocznione są zmiany skręcalności właściwej cukrów i skrobi w wyniku utworzenia kompleksów z wapniem przy różnych stężeniach chlorku wapniowego w roztworze.

Tabela 1

Wpływ tworzących się kompleksów wapniowo-cukrowych na zmianę przewodnictwa elektrycznego i pH roztworów

Einfluss der Kalzium-Zuckerkomplexe auf die Änderung der elektrolytischen Leitfähigkeit und den pH — Wert der Lösungen

Cukrowiec Kohlenhydrate	Stężenie Konzentration	Przewodnictwo właściwe Spezifische Leitfähigkeit K ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)			pH		
		%	NaCl	CaCl ₂	ΔK	NaCl	CaCl ₂
Glukoza Glukose	5	0,4504	0,4385	0,0119	6,39	5,48	0,91
	10	0,3906	0,3745	0,0161	6,22	5,43	0,79
Sacharoza Saccharose	20	0,2824	0,2631	0,0193	6,21	5,30	0,91
	5	0,4717	0,4504	0,0213	6,45	5,61	0,84
Maltoza Maltose	10	0,4115	0,3861	0,0254	6,31	5,69	0,62
	20	0,2976	0,2702	0,0274	6,21	5,75	0,46
Hydrolizat skrobi Stärkehydrolysat	5	0,4385	0,4310	0,0075	5,59	5,10	0,49
	10	0,4329	0,4219	0,0110	5,32	4,82	0,50
Hydrolizat skrobi Stärkehydrolysat	20	0,4299	0,4105	0,0194	5,15	4,43	0,72
	5	0,4464	0,4273	0,0191	5,54	5,11	0,43
Stärkehydrolysat DE = 20	10	0,3968	0,3773	0,0195	5,21	4,38	0,83
	20	0,2976	0,2702	0,0274	5,06	4,07	0,99
Stärkehydrolysat DE = 50	5	0,4545	0,4310	0,0235	5,91	4,86	1,05
	10	0,3891	0,3663	0,0228	5,90	4,90	1,00
Skrobia rozpuszczalna Lösliche Stärke	20	0,2915	0,2670	0,0245	5,86	4,75	1,11
	1	0,5010	0,4856	0,0154	12,82	12,35	0,47
Skrobia utleniona (Sulindex)	2	0,4901	0,4717	0,0184	12,95	12,09	0,86
	5	0,4629	0,4385	0,0244	12,76	12,02	0,74
Oxydierte Stärke (Sulindex)	2	0,4950	0,4902	0,0048	12,34	11,95	0,39
	5	0,4504	0,4464	0,0040	12,09	11,70	0,39
Dekstran Dextran	10	0,3968	0,3906	0,0062	12,02	11,20	0,82
	1	0,4950	0,4950	0,0000	6,30	5,87	0,43
	2	0,4830	0,4784	0,0046	5,93	5,23	0,70
	5	0,4385	0,4347	0,0038	6,79	5,04	0,75

W tabeli 3 przedstawiono zmiany polaryzacji roztworów skrobi w wodzie i w chlorku wapnia w zależności od temperatury. Z ostatniego zestawienia widać wyraźnie, że zaawansowanie zmian polarymetrycznych, związanych z tworzeniem kompleksów skrobi z wapniem, zależy od temperatury. To znaczy w podwyższonej temperaturze zmiany polaryzacji roztworów są znacznie większe od analogicznych prób w temperaturze niższej.

Z przeprowadzonych badań wynika, że skrobia oraz inne badane cukrowce tworzą kompleksy z kationami wapniowymi. Ponieważ w cząsteczce skrobi grupy hydroksylowe przy węglach 1 i 4 reszt glukozydowych są zaangażowane w wiązaniach glukozydowych, wobec tego kompleksy praktycznie mogą się tworzyć tylko z jednym wolnym układem glikolowym przy węglach 2-3 (jeżeli pominąć bardzo nieliczne wolne początkowe elementy glukozydowe). Tworzenie kompleksów skrobiowo-wapniowych z jednocześnie ujawniającą się zmianą polaryzacji roztwo-

Tabela 2

Zmiana polaryzacji roztworów cukrowców w zależności od stężenia chlorku wapniowego
Änderung der Polarisation von Kohlenhydratlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration des Kalziumchlorids

Cukrowiec Kohlenhydrate	Skrećalność właściwa roztworów o stężeniu % CaCl ₂ Spezifisches Drehungsvermögen der Lösungen mit Konzentration % CaCl ₂					$\Delta [\alpha]_D^{20}$
	$[\alpha]_D^{20}$					
	30,00	15,00	7,50	3,75	0	
Glukoza						
Glukose	73,91	61,84	58,53	54,32	52,56	+21,35
Sacharoza						
Saccharose	62,87	64,50	65,25	65,87	66,52	-3,65
Maltoza						
Maltose	134,95	132,82	130,88	130,31	130,05	+4,90
Hydrolizat skrobi						
Stärkehydrolysat DE = 20	182,98	181,85	180,09	179,72	179,38	+3,60
Hydrolizat skrobi						
Stärkehydrolysat DE = 50	154,90	151,35	149,50	148,64	148,07	+6,83
Skrobia rozpuszczalna						
lösliche Stärke	201,60	200,80	199,01	196,80	196,68	+4,92
Skrobia utleniona						
(Sulinex)	197,49	196,75	196,58	195,36	195,30	+2,19
oxydierte Stärke						
(Sulinex)						
Dekstran						
Dextran	200,05	200,08	199,67	199,28	199,25	+0,80

ru, przy wcześniej stwierdzonym braku tworzenia się kompleksów skrobi z kationem ammino-miedziowym [2], świadczy o tym, że grupy hydroksylowe przy węglach 2 i 3 w skrobi są położone względem siebie pod kątem -120° . Takie położenie grup hydroksylowych oraz inne dane świadczą o tym, że elementy glukozydowe w skrobi znajdują się w konformacji B1. Znaczne zmiany polaryzacji roztworów cukrowych i skrobi w wyniku tworzenia się kompleksów z kationem wapniowym wskazują na konieczność uwzględniania tego faktu w bieżącej praktyce laboratoryjnej.

Tabela 3

Zmiany polaryzacji roztworów skrobi w zależności od temperatury
 Änderungen der Polarisation von Stärkelösungen in Abhängigkeit
 von der Temperatur

Temperatura roztworów Temperatur der Lösungen °C	Skrećalność właściwa Spezifisches Drehungsvermögen [α] _D		Δ [α] _D
	30% CaCl ₂	H ₂ O	
80	194,53	182,01	12,52
70	196,00	183,57	12,43
65	196,51	184,05	12,46
60	196,54	185,01	11,53
55	197,06	186,52	10,54
50	197,54	188,03	9,51
45	197,55	189,50	8,05
40	197,59	190,00	7,59
35	198,06	192,01	6,05
30	199,65	194,91	4,74
25	201,00	196,93	4,07
20	201,05	196,68	4,37
15	201,24	196,85	4,39
10	201,50	197,34	4,16

LITERATURA

- [1] Basolo F., Jonson R. C.: *Chemia koordynacyjna. Chemia związków kompleksowych metali*. PWN, 1968, 11—164.
- [2] Boruch M.: *Zmiana konformacji skrobi w procesie utleniania*. Materiały II Sesji Komitetu Techn. i Chemii Żywn. PAN, 1971, 154.
- [3] Chojnacki J.: *Krystalografia chemiczna i fizyczna*, PWN, 1961, 174.
- [4] Reeves R. E.: *Cuprammonium-Glycoside Complexes*, *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 1951, Acad. Press Inc., NY, Vol. 6, 108—134.
- [5] Stiepanienko B. N.: *O nowoj obłasti stierieochimii sacharow, izuczenii ich konformacji*, *Uspiechi Chimii*, 1962, 7, 12, 1437.

М. Борух

ВЛИЯНИЕ КАЛЬЦИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ПОЛЯРИЗАЦИЮ КРАХМАЛА
 И НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТОВ ЕГО ГИДРОЛИЗА

Резюме

Общеизвестная возможность растворимости крахмала в водных растворах хлорида кальция, а также создание кальциевых комплексов с сахарозой побуждают к проведению опыта использования комплексообразующих свойств катиона кальция в конформационном анализе крахмала и других сахаридов.

Для совершения этого задания выполнено ряд поляриметрических и кондуктометрических измерений разных сахаридов таких как глюкоза, мальтоза, крахмал и его гидролизаты в растворах хлорида кальция. Результаты этих измерений сравнено с аналогичными результатами полученными в чистых водных растворах. Утверждено изменения поляризации некоторых сахаридов или отсутствие этих изменений у других, причиной которых было образование кальциевых комплексов. Результаты проведенных измерений могут быть использованы в конформационном анализе, а также имеют практическое значение в измерениях поляриметрических углеводных растворов при участии катионов кальция.

M. Boruch

DER EINFLUSS VON KALZIUMKOMPLEXEN AUF DIE POLARISATION DER STÄRKE UND EINIGE IHRER HYDROLYSENPRODUKTE

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die allgemein bekannte Möglichkeit der Auflösung von Stärke in Kalziumchlorid-Wasserlösungen und die Bildung von Kalziumkomplexen mit Saccharose legen Versuche nahe zur Ausnutzung der komplexbildenden Eigenschaften des Kalziumkations bei der Konformationsanalyse der Stärke und anderer Kohlenhydrate.

Zwecks Durchführung dieser Aufgabe wurde eine Reihe polarimetrischer und konдуктометриischer Messungen verschiedener Saccharide, wie Glukose, Maltose, Stärke und Stärkehydrolysate in CaCl_2 -Lösungen vorgenommen. Diese Messergebnisse verglich man mit analogen Resultaten, welche in reinen Wasserlösungen erhalten wurden.

Man stellte Veränderungen in der Polarisation mancher Kohlenhydrate oder das Ausbleiben dieser Veränderungen in anderen fest, deren Ursache die Bildung von Kalziumkomplexen ist.

Die erhaltenen Messergebnisse können in der Konformationsanalyse ausgenutzt werden, auch haben sie praktische Bedeutung bei polarimetrischen Messungen von Kohlenhydratlösungen bei Gegenwart von Kalziumkationen.