

用 NMR 研究 *D*-葡萄糖在碱性溶液内的行为

刘景瑶* 朱晋昌 蒋丽金

(中国科学院感光化学研究所, 北京)

葡萄糖在碱性溶液中存在异构化、解离和溶剂化三种作用, 但葡萄糖的中性、碱性溶液 ^{13}C NMR 图谱几乎没有变化。我们测定了葡萄糖、果糖和甘露糖在不同 pH 的 ^{13}C NMR; 也测定了葡萄糖的中性、碱性水溶液的 ^1H NMR, 用 INDOR 法确定其 $\text{H}_{(1)}$, $\text{H}_{(2)}$ 峰, 并和葡萄糖分子、离子和水合离子的 EHMO 计算结果对照分析, 说明了葡萄糖图谱不变的原因。

引 言

葡萄糖在碱性溶液中会发生 Lobry de Bruyn-Van Echenstein 重排^[1], 并同时发生解离和溶剂化作用^[2]。根据葡萄糖的解离常数 $\text{p}K = 12.43$ ^[3], 在 pH 为 12.43 时将会有 50% 葡萄糖解离。由于 $\text{C}_{(1)}\text{-OH}$ 化学性质活泼, 在碱性溶液内应首先解离, 所以在 NMR 图上似应看到 $\text{C}_{(1)}$ 或 $\text{H}_{(1)}$ 的明显变化, 但 Dorman^[3] 曾报道葡萄糖在 1*N* 和 1.5*N* 碱性溶液中的 ^{13}C NMR 等图谱几乎不变。本文报道用 NMR 方法研究葡萄糖在碱性溶液中的三种作用, 并解释其原因。

实 验

1. 配制 40% *D*-葡萄糖、*D*-甘露糖和 *D*-果糖水溶液, 并用氢氧化钠和盐酸溶液调节 pH。

在 Varian XL-100 核磁共振仪上用宽带去偶测定 ^{13}C NMR, 以 67% 甲醇和 33% 重水作同心外标外锁。仪器误差 0.085 ppm。

实验参数: ^{13}C NMR 工作频率 25 MHz, 脉冲倾角 42.5° , 脉冲间隔 0.6s, 采样时间 0.4s, 累加 1000 次。

2. 配制 20%~40% *D*-葡萄糖重水中性溶液, 碱性溶液的氢氧化钠浓度为 1.5~2*N*。

在 Varian XL-100 核磁共振仪上用 CW 方式测定 ^1H NMR, 用 INDOR 技术确定 α , β 异构体的 $\text{H}_{(1)}$ 、 $\text{H}_{(2)}$ 峰。谱宽 250 Hz,

1982年1月11日收到。

* 通讯联系人。

计 算 方 法

利用 EHMO 法对 α -D-和 β -D-葡萄糖中性分子和离子、以及两种不同水合离子模型(图 1)作了计算. 几何参数取自 X 衍射数据^[4~6], 水合离子模型(I)采取一水分子和 O^\ominus 形成两个氢键, 水合离子模型(II) 采取一水分子和 O^\ominus 形成一个氢键^[7]. 氢键长均取 1.79 Å.

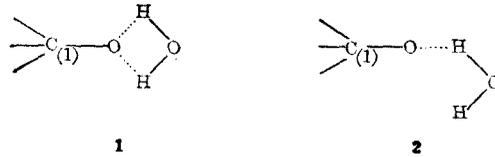


图 1 D-葡萄糖的 $C_{(1)}$ 水合离子模型
(The model of $C_{(1)}$ hydrated ion of D-glucose)

结 果 和 讨 论

1. ^{13}C NMR 结果表明, D-果糖在 $\text{pH} > 8$ 时开始变化, 原有的 α -呋喃型果糖峰消失, β -呋喃和 β -吡喃型果糖峰发生了移动, 代之而起的是 α -D-, β -D-吡喃型葡萄糖的峰(图 2). D-甘露糖在 $\text{pH} > 11$ 时图谱基本仍保持原来的峰, 但峰的高度和位置开始变化, 同时出现 β -D 吡喃葡萄糖的峰(图 3). 而 D-葡萄糖在 $\text{pH} > 12$ 时图谱仍不变.

碱性条件下果糖、甘露糖和葡萄糖会由于重排而发生异构化作用, 最终三者之间达到平衡. 由于三种单糖在通常构象下的平均自由能

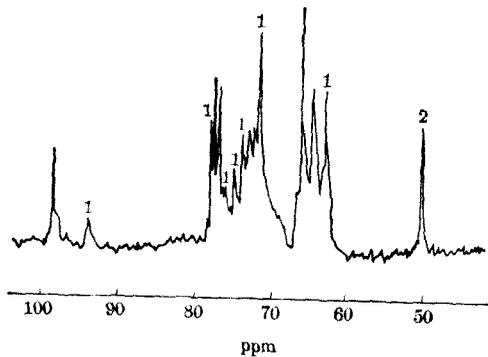


图 2 D-果糖在 $\text{pH} = 12.31$ 时的 ^{13}C NMR
(^{13}C NMR spectrum of D-fructose, $\text{pH} = 12.31$)
1—D-葡萄糖; 2—甲醇

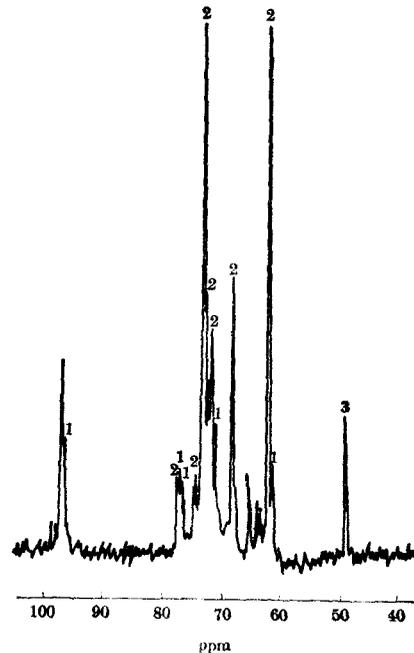


图 3 D-甘露糖在 $\text{pH} = 12.43$ 时的 ^{13}C NMR
(^{13}C NMR spectrum of D-mannose, $\text{pH} = 12.43$)
1— β -D-葡萄糖; 2—甘露糖; 3—甲醇

不等,它们发生变化的条件也不同. 其中 4C_1 型 β -*D*-葡萄糖构象最稳定,因而变化后的图中首先出现它的峰,而其自身也最不易发生变化. 以 α -呋喃型果糖最不稳定^[8],因而在 pH 较低时就已消失(表 1).

表 1 吡喃型单糖在水溶液中 4C_1 和 1C_4 构象自由能

(The conformational free energies of the 4C_1 and 1C_4 conformers of the *D*-hexopyranoses in aqueous solutions)

		葡萄糖 (Glucose)		甘露糖 (Mannose)		果糖 (Fructose)	
		α	β	α	β	α	β
G^0 (kcal/mol)*	4C_1	2.5	2.05	2.5	2.95	3.63	4.95
	1C_4	6.55	8.0	5.55	7.65	3.85	2.85

* 见参考文献[9].

2. 1H NMR 结果表明,碱性溶液内 *D*-葡萄糖所有的 $H_{(1)}$ 都向低场移动, $H_{(2)}$ 则略向高场或几乎不动(表 2).

表 2 *D*-葡萄糖的 1H NMR 化学位移值 (ppm)

(The chemical shifts of *D*-glucose)

质 子 (Proton)	$\alpha H_{(1)}$	$\alpha H_{(2)}$	$\beta H_{(1)}$	$\beta H_{(2)}$
中性溶液 (Neutral solution)	5.29	3.57	4.71	3.29
碱性溶液 (pH>12) (Alkaline solution)	5.36	3.56	4.78	3.22

3. EHMO 计算结果表明 $C_{(1)}$ -OH 解离后, $C_{(1)}$ 和 $H_{(1)}$ 的电子云密度降低(表 3),与核磁实验的结果一致.

表 3 α -*D*-, β -*D*-吡喃型葡萄糖 $C_{(1)}$, $C_{(2)}$, $H_{(1)}$, $H_{(2)}$ 环上氧原子净电荷

(Net atomic charges of $C_{(1)}$, $C_{(2)}$, $H_{(1)}$, $H_{(2)}$ and ring oxygen atoms in α -*D*-, β -*D*-glucopyranose)

	α - <i>D</i> -葡萄糖吡喃糖 (α - <i>D</i> -glucopyranose)					β - <i>D</i> -葡萄糖吡喃糖 (β - <i>D</i> -glucopyranose)				
	$C_{(1)}$	$C_{(2)}$	$H_{(1)}$	$H_{(2)}$	杂环 O	$C_{(1)}$	$C_{(2)}$	$H_{(1)}$	$H_{(2)}$	杂环 O
分 子 (Molecule)	0.85555	0.40688	0.01254	0.00029	-0.86348	0.85009	0.43174	0.02163	-0.00123	-0.88995
离 子 (Ion)	0.90736	0.40370	0.01080	0.00038	-0.86736	0.90344	0.42881	0.02318	-0.00121	-0.89140
水合离子 (I) (Hydrated ion, I)	0.90532	0.40382	0.01090	0.00043	-0.86715	0.90141	0.42889	0.02307	-0.00121	-0.89124
水合离子 (II) (Hydrated ion, II)	0.90456	0.40373	0.01084	0.00038	-0.86721	0.90056	0.42885	0.02315	0.00121	-0.89134

碱性溶液中 $C_{(1)}$, $H_{(1)}$ 电荷密度和化学位移的变化可用诱导效应和场效应的共同作用来解释^[10]. 当 $C_{(1)}-OH$ 解离后, $O_{(1)}$ 带一个负电荷, 通过 $C_{(1)}-O_{(1)}$ 键产生诱导作用, 使 $C_{(1)}$ 带 $-\delta q_I$, $O_{(1)}$ 带 $-1+\delta q_I$ 电荷. 同时 $O_{(1)}$ 上负电荷电场进一步对 $C_{(1)}-O_{(1)}$, $C_{(1)}-H_{(1)}$, $C_{(1)}-O_{(0)}$ 键产生静电场作用, 使三者分别极化(图 4). $O_{(0)}$ 带 $-\delta q_O$, $H_{(1)}$ 带 $-\delta q_H$, $C_{(2)}$ 带 $-\delta q_C$. 于是 $C_{(1)}$ 上带电荷数成为 $(-\delta q_I+\delta q_O-\delta q_H+\delta q_C)$. 由于 $C_{(1)}-O_{(0)}$ 键很易极化, δq_C 的数值较大, ($O_{(0)}$ 上电荷密度变化较大), 使 $C_{(1)}$ 上总电荷变为正值. 这个正电荷对 $C_{(1)}-H_{(1)}$ 键进一步有诱导作用, 使 $H_{(1)}$ 带 δq_{II} 电荷, 于是 $H_{(1)}$ 电荷值变为 $-\delta q_H+\delta q_{II}$. 由于 $C_{(1)}$ 对 $H_{(1)}$ 的诱导效应大于 $O_{(1)}$ 对 $H_{(1)}$ 的场效应, 因此 $H_{(1)}$ 原子净电荷也为正, $C_{(1)}$ 和 $H_{(1)}$ 的峰都向低场移动.

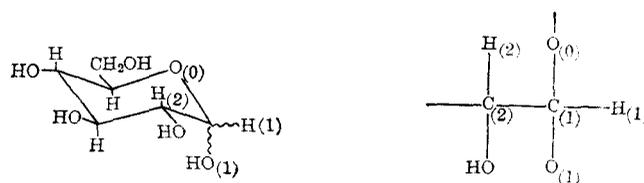


图 4 D -吡喃型葡萄糖的分子和离子
(The molecule and ion of D -glucopyranose)

羟基解离后的单糖分子更容易发生溶剂化作用形成水合离子. 水分子和带负电荷的 $O_{(1)}$ 之间形成氢键, 削弱了 $O_{(1)}$ 上的负电荷, 从而使 $C_{(1)}$ 和 $H_{(1)}$ 上的正电荷都有所下降(见表 3). 所以在碱性水溶液内由于溶剂化作用, 使解离后的葡萄糖化学位移变化更小.

参 考 文 献

- [1] Pigman, E. F. L. J. Anet, in "The Carbohydrates Chemistry and Biochemistry" ed. by. W. Pigman, D. Horton, Vol. 1A, p. 175, New York, Academic Press, 1972.
- [2] D. E. Dorman, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4463(1971).
- [3] J. A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 11th edition, New York, McGraw-Hill, 1973.
- [4] Y. A. Zhdanov, V. I. Minkin, R. M. Minjaev, I. I. Zacharov, Y. E. Alexeev, *Carbohydr. Res.* **29**, 405 (1973).
- [5] W. J. Ferrier, *Acta Cryst.* **16**, 1023(1963).
- [6] G. M. Brown, H. A. Levy, *Science* **147**, 1038 (1965).
- [7] M. C. R. Symons, J. A. Benbow, J. M. Harvey, *Carbohydr. Res.* **83**, 18(1980).
- [8] J. F. Stoddart, "Stereochemistry of Carbohydrates" p. 99, New York, John Wiley & Sons, 1971.
- [9] *Idem, ibid.* p. 89.
- [10] W. J. Horsley, H. Sternlicht, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3738(1968).

A STUDY OF THE BEHAVIOR OF *D*-GLUCOSE IN ALKALINE SOLUTIONS USING NMR TECHNIQUE

LIU JING-YAO* ZHU JIN-CHANG JIANG LI-JIN
(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

It is known that in alkaline solutions *D*-glucose undergoes three changes, namely: isomerization, dissociation and solvation; but the ^{13}C NMR spectra of *D*-glucose in neutral and alkaline solutions are almost without change.

The ^{13}C NMR spectra of *D*-glucose, *D*-mannose and *D*-fructose at different pH values and the ^1H NMR spectra of *D*-glucose in neutral and alkaline aqueous solutions were determined. The chemical shifts of $\text{H}_{(1)}$ and $\text{H}_{(2)}$ were assigned by INDOR technique. They were compared with the net atomic charges obtained from EHMO calculations of the molecules, ions and hydrated ions. The results could be used to explain the fact of the absence of any changes in spectra.