

淀粉分子电子结构的量子化学研究 (I): 结构单元、糖苷键和氢键的特性

A Quantum Chemistry Research on Electronic Structure of Starch Molecules (I): Characteristics of Basic Structure Unit, Indican Bond and Interior Hydrogen Bond

龙剑英

龙翔云

叶国桢

Long Jianying

Long Xiangyun

Ye Guozhen

(广西大学化学化工学院 南宁市西乡塘路 10号 530004)

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University,

10 Xixiangtanglu, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要 运用量子化学计算研究淀粉分子的微观结构和化学键的性质。淀粉分子的反应活性中心为 C3位、C2位和 C6位羟基,活性顺序是 C3位羟基> C2位羟基> C6位羟基。糖苷键的成键效应不大,反键效应较明显,糖苷键中 C-O键极性大,键级小,氧上带很多电荷。离子性明显,易受亲电试剂(如氢离子)的进攻。

关键词 淀粉 结构单元 糖苷键 量子化学计算

中图分类号 O636.12

Abstract The microstructure and character of chemical bonds including indican bond and interior hydrogen bond of starch are investigated by quantum chemistry calculation. The reaction active centers in starch are hydroxyls located at C2, C3 and C6 in dehydrated glucose. The sequence of reactivity would be C3> C2> C6. The indican bond shows weaker covalence bond and obvious antibonding feature, and also has more ionic bond component. It would be easily attacked by electrophile such as H⁺ to make starch to be hydrolyzed.

Key words starch, structure unit, indican, quantum chemistry calculation

淀粉分子是由 α -葡萄糖经糖苷键结合而成的天然大分子。淀粉的化学变性是利用淀粉分子中脱水葡萄糖单元的C2位、C3位和C6位的羟基的活性而引入各种基团的化学反应。C6位碳原子的伯羟基,其反应活性本应高过C2位和C3位的仲羟基,但实际情况并非如此,在一些变性反应中,C2位和C3位的仲羟基有较高的反应活性。如有研究^[1]表明在羟丙基醚化淀粉反应中,C2、C3和C6羟基的反应速度呈3:5:6的比例。这些结果至今还未能得到充分理解。并且目前的许多试验方法,得到的结果仅能反映淀粉变性反应的平均结果。因此研究淀粉的反应活性中心对淀粉的“变性”,特别是对当今发展的“复合变性淀

粉”的研制有重要的指导作用和理论意义。

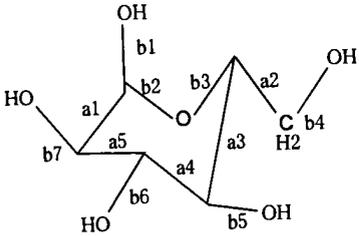
本文用量子化学计算来获取淀粉的微观信息,运用量子理论来分析这些信息的化学物理意义,讨论淀粉的反应活性中心、糖苷键和氢键的特征。在PC机上运行程序包MOAN^[2],完成所有计算。

1 α -葡萄糖的电子结构

由于淀粉分子是由 α -葡萄糖经糖苷键结合而成的大分子,其颗粒,无论是结晶区或无定形区,最小的结构单元是 α -葡萄糖,因此我们首先计算 α -葡萄糖的电子结构。采用的结构数据^[3]列于表1。图1给出由表1数据用MOAN程序包画出的1个脱水葡

表 1 α-葡萄糖的结构数据

Table 1 Structure data of α-glucose

名称 Name	键长 Bond length (10 ⁻¹⁰ mm)	键角 Bond angle (°)
	a1=1.54, a2=1.53	∠a1b2=110, ∠b2b3=111,
	a3=1.54, a4=1.53	∠b3a3=109.5, ∠a3a4=108,
	a5=1.56,	∠a4a5=110, ∠a1a5=104,
	b1=1.32 (a), b3=1.40	∠a1b1=115, ∠b1b2=112,
	b2=1.42, b4=1.32,	∠a2b3=110, ∠a2a3=112,
	b5=1.40 (e)	∠a2a4=113, ∠a3b5=112,
	b6=1.44 (e), b7=1.41 (e)	∠a4b5=110.5, ∠a4a6=108,
	O-H = 0.96, C-H = 1.41	∠a5b6=102, ∠a5b7=109,
		∠a1b7=109
	(e) 为平伏键 Equatorial bond, (a) 为直立键 Axial bond	

葡萄糖单元的结构图 用 2 个烃基 (如甲基) 来代替 C1 位和 C4 位羟基上的氢

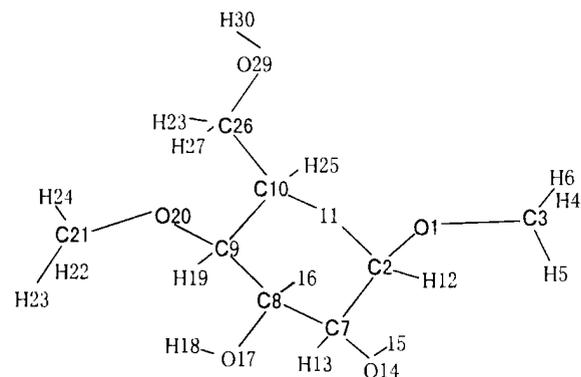


图 1 由表 1 数据用 MOAN 画出的 1 个脱水葡萄糖单元的结构图

Fig. 1 Structure of a dehydrated glucose unit drawn by MOAN based on the data in Table 1

1.1 原子净电荷和键级

α-葡萄糖各原子上的净电荷和各化学键的键级以分子图的形式示于图 2

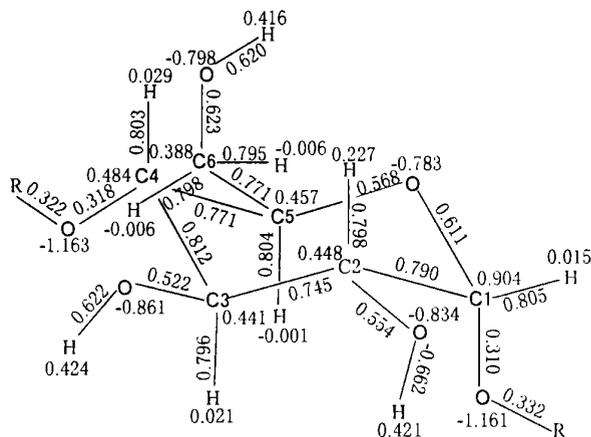


图 2 含有 1 个脱水葡萄糖单元的淀粉分子片段的净电荷和键级

Fig. 2 Net electric charge and bond order of starch molecule fragment with a dehydrated glucose unit

由图 2 看出: 脱水葡萄糖单元环上的碳原子的净电荷和键级分布较均匀, 但氧原子聚积有较多的负电荷, C2 C3 和 C6 位的羟基上氧原子带有较多的负电荷, 氢原子带有较多的正电荷, 表明 O-H 键的极性很大, 羟基上的氧易受到亲电试剂的进攻, 氢易受到亲核试剂的进攻

在 3 个羟基中, C3 位羟基中氧原子所带的负电荷最多, 其次是 C2 位羟基中氧原子, 最少的为 C6 位羟基的氧原子。3 个羟基上氢原子所带正电荷多少的顺序也相同。结合 C2 和 C3 位的 C-O 键的键级相对较小等证据来考虑, 可以认为淀粉分子中的羟基是活性中心, 而 C2 和 C3 位的羟基最活泼

1.2 前沿轨道的组成

图 3 给出用 CACAO 绘制的 LUMO HOMO 和次 HOMO (记为 NHOMO, 下同)

由图 3 看出: 在 HOMO 中, C1 和 C2 C2 和 C3 间均以相同相位的轨道重叠成键。HOMO 包含 C2 和 C3 上的羟基的原子轨道成分较多, 但相位相反, 所以 O, H 间的轨道重叠呈反键性质。NHOMO 包含较多 C6 上的羟基, 显成键性。LUMO 不包含羟基的轨道成分, 主要由连在 C4 上的糖苷键和甲基的轨道组成。由此也可得出: 脱水葡萄糖结构单元的羟基是淀粉反应的活性中心, 而 C2 C3 上的活性最大。这一点还可从下列关于约化电荷矩阵和原子之间的分子轨道重叠布居的分析得出

1.3 约化电荷矩阵 (RCM) 和原子之间的分子轨道重叠布居 (MOOP)

约化电荷矩阵显示的是 1 个或 1 组原子对在一一定的能量范围内的每个分子轨道的约化电荷值, 换句话说, 它表示一选定原子或一组原子的价轨道在一一定的能量范围内的分子轨道上的分布。而原子之间的分子轨道重叠布居则表示在一一定的能量范围内的分子

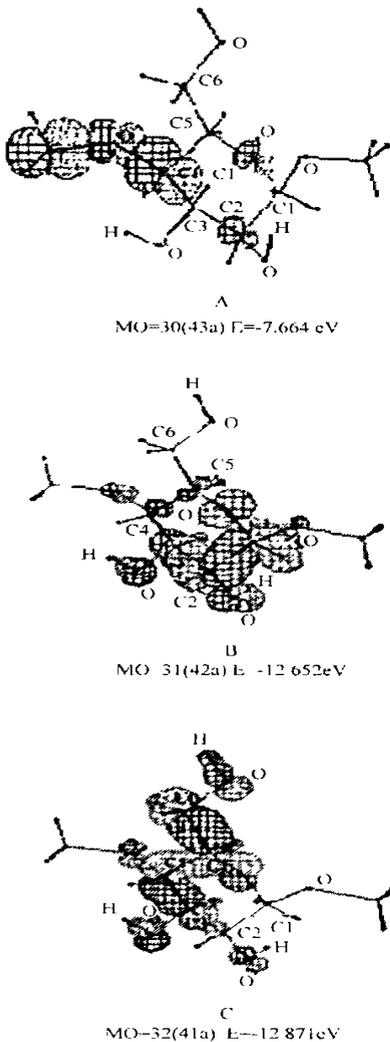


图 3 脱水葡萄糖单元的前沿分子轨道
Fig. 3 Frontier orbitals of dehydrated glucose unit
A LUMO, B HOMO, C NHOMO

HOMO上, 而 C6上的羟基则不含于 HOMO中, 正如图 3所示的那样 所以 C2 C3上的羟基应比 C6上的活泼

图 5是 C2 C3上的羟基的 MOOP图 左半图显示了 C2 C3上的两个羟基在 - 40. 0~ 10. 0eV能量范围内的成键和反键性质。位于左边的线条表示反键,右边的线条表示成键,线条越长重叠布居数越大 由图 5看出,在 - 40. 0~ - 5. 0 eV之间羟基成键 在 - 5. 0eV以上羟基成反键性,并且反键性很强 右半图则是 OH键的 MOOP对分子轨道数的积分值

2 淀粉的糖苷键和氢键

淀粉的最小结构单元之间以糖苷键相连。实验^[4]表明, 淀粉分子中 1个脱水葡萄糖单元的 C2位上的羟基与另一个毗连的脱水葡萄糖单元的 C3位上的羟基之间形成氢键, 氢键中的氢原子是由 C3位上的羟基提供的 带有 2个结构单元的淀粉分子碎片构型如图 6所示

淀粉中的糖苷键是 1个三中心四电子键,它包含 2个 C- O键, 可以认为它类似于醚键, 故选择糖苷键键角 $\angle C-O-C$ 为 110° ^[5]。但糖苷键的键长和连结 2个脱水葡萄糖单元时涉及到的两面角, C2- O1 - C3- C28 (见图 6), 仍待确定 对键长和两面角的优化, 实际上是求以键长和两面角为变数的函数 (总能量)的极值问题 我们以每次固定一选定的键长值, 变化两面角的值来求得自变量平面的极值点, 再另选定一键长值求出极值点, 如此重复 然后在这些极值点中再选出对应于总能量最低的点作为最优化的键

轨道对 1个原子对, 或对称性相同的一组原子对间的重叠布居。即 1个化学键的键级在一定的能量范围内的分子轨道间的分布 图 4是脱水葡萄糖结构单元的羟基的 RCM图, 其中 B给出 C2 C3上的羟基包含的原子轨道在 - 40. 0 eV至 10. 0 eV 能量范围内的分子轨道 (第 13~ 第 72) 中的分布; A给出 C6上的羟基的原子轨道在同样能量范围内的分子轨道中的分布; C是除上述羟基以外的所有原子的 RCM 比较 A和 B不难看出, C2 C3上的羟基的原子轨道弥散到

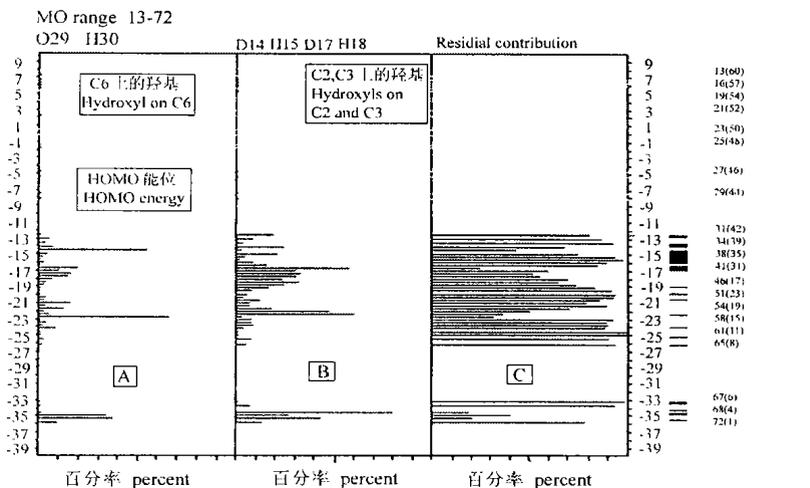


图 4 脱水葡萄糖单元的羟基的约化电荷矩阵
Fig. 4 Reduced charge matrix of hydroxyl of dehydrated glucose unit

长和两面角值。

图 7是从上述方法得到的极值点中挑出的 7 个求出能量最低点的 Walsh图, 图中的虚曲线显示总能量的变化。由图 7看出, 第 4步 (对应于键长为 1.75×10^{-10} mm, 两面角为 125.10°) 能量最小

因此确定糖苷键的最优键长为 1.75×10^{-10} mm, 两面角为 125.10° 。在此基础上, 我们又对淀粉分子内氢键的键长进行了优化, 图 8为含 2 个脱水葡萄糖单元的淀粉分子碎片的总能量随氢键键长变化的图示, 由图 8看出氢键键长为 2.38×10^{-10} mm (对应于图中第 4步) 时, 体系的能量最低, 键长大于和小于 2.38×10^{-10} mm 时, 体系的能量都将升高。因此确定氢键的键长为 2.38×10^{-10} mm

当氢键的键长设为 3.12×10^{-10} mm 时, 认为 2 个脱水葡萄糖单元不形成分子内氢键, 此时算得总能量为 -2856.3017 eV, 而形成氢键 (键长为 2.38×10^{-10} mm) 后, 总能量为 -2856.4658 eV, 两者之差为 0.1641 eV (即 15.8342 kJ/mol) 这个能量差可视为淀粉分子中分子内氢键的键能

保持淀粉分子内氢键的键长为 3.12×10^{-10} mm (即淀粉分子不形成分子内氢键), 将含 2 个脱水葡萄糖单元的淀粉碎片再划分为 2 个小片, (如图 9) 进行碎片分子计算 (FMO), 可得到淀粉分子中的糖苷键的键能

首先, 按图 9中 A所划分的 2 个碎片分子部分进行计算, 得到碎片 1 和碎片 2 的能量分别为 -1492.2184 eV 和 -1362.2669 eV。因此上面计算的在氢键的键长为 3.12×10^{-10} mm 时体系的总能

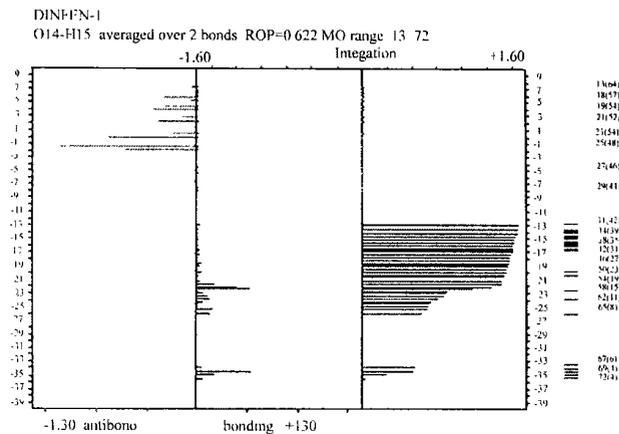


图 5 C2, C3 上的羟基的分子轨道重叠布居图

Fig. 5 Diagram of molecular orbital overlap population of hydroxyls on C2 and C3

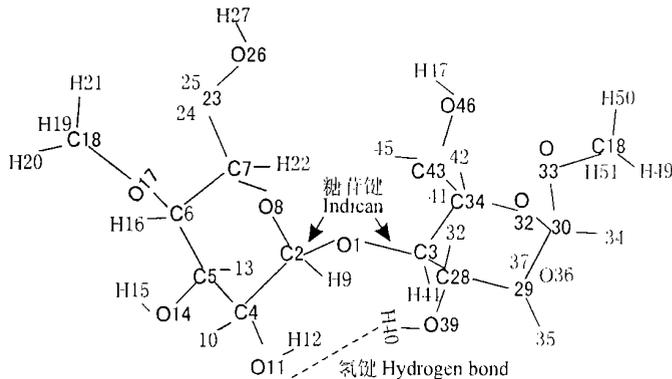


图 6 淀粉分子碎片的构型示意图

Fig. 6 Configuration of starch molecular fragment

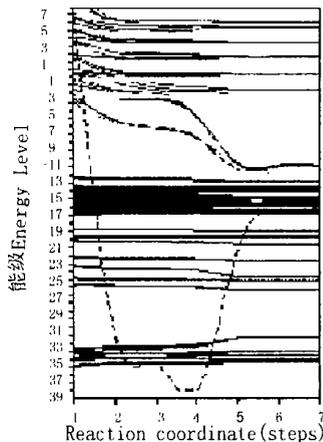


图 7 优化糖苷键键长的 Walsh 图
Fig. 7 Walsh diagram of bond length of optimized glucoside bond

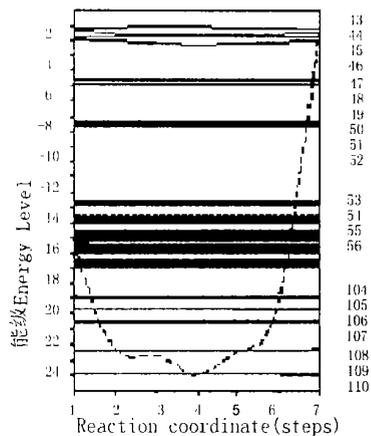


图 8 优化氢键键长的 Walsh 图
Fig. 8 Walsh diagram of bond length of the optimized glucoside bond

量和由 FMO 计算的碎片 1 和碎片 2 的能量之和的差的绝对值就为淀粉分子中糖苷键中 O1-C2 键的键能。此键能为 1.7164 eV (即 165.60 kJ/mol)

然后, 按图 9中 B所划分 (从 O1-C2 处划分与 (下转第 42 页 Continue on page 42)

据这一特点,预计在变性淀粉生产实践中,增加淀粉的聚合度未必能改善其取代度;理论研究中,研究淀粉分子的变性反应机理,如酯化反应机理(另文发表)时,可以用仅含2个脱水葡萄糖单元的淀粉分子片段来模拟淀粉分子。至于随单元环数的增加能级分布的情况,容易想到,能级差将越来越小,在一定的能量范围内,态密度越来越大,最终形成能带结构。

4 结论

淀粉的各结构单元的分子轨道大多定域在自身范围内,各环之间的相互作用集中在糖苷键上,因此,

脱水葡萄糖单元环数的增加对环上活性中心的反应活性影响不大。

参考文献

- 1 龙剑英,龙翔云,叶国桢.淀粉分子电子结构的量子化学研究(I):结构单元、糖苷键和氢键的特性.广西科学,2002,9(1):34-37,42.
- 2 Mealli C, Proserpio D M. (1990) ENC and CACAO, a major revision of original program SIM CON, R. Hoffmann, Connell University; Symmetry Routines written by Klaus Linn (1991); New revisions (1998), Ref Journal of the Chemical Education, 1991, 67, 399 and J App Cryst, 1998.

(责任编辑:蒋汉明)

(上接第37页 Continue from page 37)

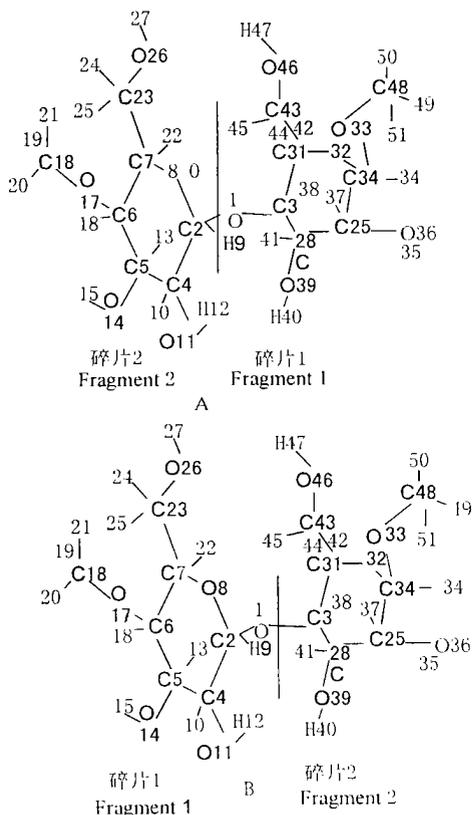


图9 含2个脱水葡萄糖单元的淀粉分子片再划分为2个小碎片

Fig. 9 Two pieces of starch molecular fragment with two dehydrated glucose unit

从O1-C3处划分并不等价)的2个分子碎片进行计算,得到碎片1和碎片2的能量分别为-1492.1270 eV和-1362.5942 eV。以同样的方法计算O1-C2的键能,其值为1.5805 eV(即152.49 kJ/mol)。看来O1-C3键与O1-C2有区别,若视其为等同,可取A, B2种方法得到的键能的算术平均作为淀粉分子中 α -1,4糖苷键的键能,即为1.6484 eV(159.05

kJ/mol)。

考察O1, C2, C3上的净电荷, O1: -1.189 eV; C2: 0.906 eV; C3: 0.486 eV,可见这2个C-O键极性不同, O1-C2具有很强的离子键性质。O1-C2和O1-C3的共价键级相差不大,分别为0.317和0.318。

3 结论

(1) 理论计算表明:脱水葡萄糖单元中C2-C3和C6位羟基是反应的活性中心,羟基中的氧是亲核反应的活性中心,活性大小的顺序是:C3位羟基>C2位羟基>C6位羟基。

(2) 糖苷键的成键效应不大,而反键效应较明显。糖苷键中C-O键极性大,键级小,氧上带很多的负电荷。离子性明显,易受亲电试剂(如氢离子)的进攻,不难理解在酸性条件下淀粉大分子容易水解成小分子的事实。

参考文献

- 1 张力田 等著. 变性淀粉. 广州: 华南理工大学出版社, 1992.
- 2 Mealli C, Proserpio D M. (1990) ENC and CACAO, a major revision of original program SIM CON, R. Hoffmann, Connell University; Symmetry Routines written by Klaus Linn (1991); New revisions (1998), Ref Journal of the Chemical Education, 1991, 67, 399 and J App Cryst, 1998.
- 3 Bowen H J M, Phil M A D et al. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. London, The Chemical Society, 1958.
- 4 St-Jacques M, Sundararajan P R, Taylor J K J. Amer Chem Soc, 1976, 98: 4386.
- 5 徐寿昌主编. 有机化学. 北京: 高等教育出版社, 1993.

(责任编辑:蒋汉明)