

D-葡萄糖 D-果糖与硼的有机物形成 配合物的稳定性研究

计亮年 江 涛

(中山大学生物工程研究中心, 化学系, 广州)

关键词: 配合物的稳定性 D-葡萄糖 D-果糖 硼的有机化合物

葡萄糖异构酶加速葡萄糖与果糖的平衡, 平衡时果糖含量为 42% 左右, 体系中加入一些硼酸盐^[1], 果糖的含量提高到 80% 左右, 究其原因可能是由于葡萄糖和果糖与硼酸盐形成不同稳定性的配合物。虽然 Roy^[2], Conner^[3], Davis^[4], Belcher^[5], Lorand^[6] 等都已报导了这些配合物的稳定常数, 概括结果分歧较大。Belcher^[5] 曾首次报导了硼酸与 D-果糖的配位数为 2.9, 但稳定常数至今尚未见有报导。本文用 pH 法较系统地测定了硼酸, 苯硼酸与葡萄糖的逐级稳定常数, 对所有试剂及其处理与常规方法相同, 对测定方法和数据处理进行了一些改进, 初步提出了硼酸体系对葡萄糖异构化反应的影响, 为高果糖浆生产提供了一个途径。

结果与讨论

图 1 中 a b c d e f 分别为 D-葡萄糖浓度为 0, $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $0.2\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $0.3\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $0.4\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 在 $0.05\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 硼酸和 $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 硝酸钾溶液中 35°C 的滴定曲线, 相应 25°C 的数据列于表 1 中

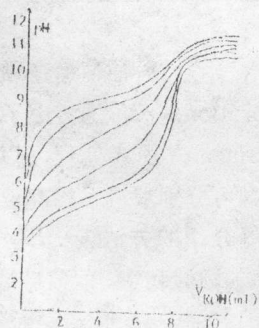


图 1 硼酸与 D-G 滴定曲线 (35°C)

Fig.1 Titration curves of D-glucose and boric acid mixtures (35°C).
a(0), b($0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), c($0.2\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$),
d($0.3\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), e($0.4\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$),
f($0.5\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ D-Glucose).

本文于 1987 年 12 月 9 日收到。

* 参加本工作的还有陈特强副教授。

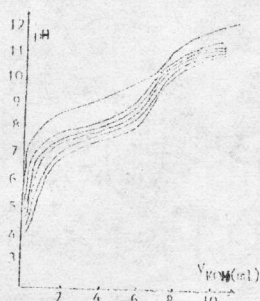


图2 *D*-葡萄糖与硼酸混合物的
antikainen 图 (25℃) .

Fig.2 An antikainen plot of
D-glucose and boric acid
mixtures(25℃).

表1 25℃时硼酸与 *D*-葡萄糖配位反应 Antikainen 处理

Table1 Antikainen Handle Of Coordination Reaction
between Boric Acid and *D*-Glucose at 25℃

C_{D-G} $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	C'_{D-G} $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$-\log C'_{D-G}$	pK^*	calibration pK^*	K^*	K^*-K_a	$p(K^*-K_a)$
0	0	/	$pK_a=9.13$	9.13	$K_a=7.41 \times 10^{-10}$	/	/
0.1505	0.1294	0.888	7.89	7.88	1.32×10^{-8}	1.24×10^{-8}	7.91
0.2007	0.1726	0.763	7.70	7.68	2.09×10^{-8}	2.02×10^{-8}	7.70
0.2509	0.2167	0.666	7.53	7.51	3.09×10^{-8}	3.02×10^{-8}	7.52
0.3010	0.2589	0.587	7.39	7.36	4.37×10^{-8}	4.29×10^{-8}	7.37
0.3510	0.3019	0.520	7.28	7.25	5.62×10^{-8}	5.55×10^{-8}	7.26
0.4010	0.3452	0.462	7.17	7.14	7.24×10^{-8}	7.17×10^{-8}	7.14

表中 C_{D-G} 为 *D*-葡萄糖的初始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), C'_{D-G} 为 *D*-葡萄糖在硼酸滴定到一半时的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), pK^* 为硼酸半中和时的 pH 值, calibration pK^* 是考虑了葡萄糖的浓度变化对 pH 值测定的校正值, 按文献[7-8]介绍的 Antikainen 方程式处理, 以 $p(K^*-K_a) \sim -\log C'_{D-G}$ 作图得到一根直线 (见图 2)。直线斜率和截矩即可分别求得平均配位数 n 和累级稳定常数 K_n , 相关系数均大于 0.995 以上。按照 Conner^[3] 等介绍的方法进一步求得 *D*-葡萄糖和硼酸反应的各级稳定常数, 按照同样方法处理了硼酸、苯硼酸和 *D*-葡萄糖或 *D*-果糖在各种温度和溶剂中的稳定常数, 结果列于表 2 中。

从表 2 可见, *D*-果糖与苯硼酸主要生成 1:1 构型的螯合物, 这可能是由于苯的位阻引起配位数降低, 在 50% 二氧六环中稳定常数都比水溶液有明显增加, 这可能与硼酸同 *D*-葡萄糖, *D*-果糖以电价配位键相结合有关。以表 2 中 $\log K$ 分别对相应的 $1/T$ 作图, 可求得 ΔH° , ΔG° 和 ΔS° , 直线相关系数均大于 0.995 以上, 结果列于表 3 中。

表2 硼酸及苯硼酸和 D-葡萄糖或 D-果糖在各种温度的稳定常数

Table 2 Stability Constants between D-Glucose or D-Fluctose and Boric Acid or Benzeneboric Acid Under the Different Temperature and Different Solvent

	medium	T	D-glucose				D-fluctose	
		℃	n	logK _n	logK ₁	logK ₂	n	logK _n
boric acid	0.1mol · l ⁻¹ KNO ₃ (H ₂ O)	15	1.83	2.86	2.25	2.88	2.86	5.49
boric acid	0.1mol · l ⁻¹ KNO ₃ (H ₂ O)	25	1.81	2.82	2.17	2.84	2.88	5.38
boric acid	0.1mol · l ⁻¹ KNO ₃ (H ₂ O)	35	1.80	2.77	2.11	2.81	2.87	5.26
boric acid	0.1mol · l ⁻¹ KNO ₃ (H ₂ O)	45	1.81	2.71	2.05	2.78	2.86	5.13
boric acid	0.1mol · l ⁻¹ KNO ₃ (50% dioxane)	35	2.02	5.17			2.94	6.80
benzeneboric acid	0.1mol · l ⁻¹ KNO ₃ (H ₂ O)	15	0.93	2.22			1.03	3.73
benzeneboric acid	0.1mol · l ⁻¹ KNO ₃ (H ₂ O)	25	0.95	2.12			1.00	3.64
benzeneboric acid	0.1mol · l ⁻¹ KNO ₃ (H ₂ O)	35	0.92	2.02			1.01	3.53

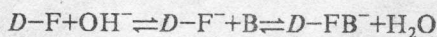
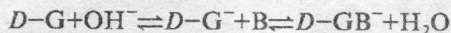
表3 D-葡萄糖, D-果糖与硼酸、苯硼酸反应的热力学参数

Table 3 Thermodynamic Parameters of Reaction between D-Glucose or D-Fluctose and Boric Acid or Benzeneboric Acid

reaction	ΔG_n° kcal/mol	ΔG_1° kcal/mol	ΔG_2° kcal/mol	ΔH_n° kcal/mol	ΔH_1° kcal/mol	ΔH_2° kcal/mol	ΔS_n° cal/℃	ΔS_1° cal/℃	ΔS_2° cal/℃
D-G+boric acid	-3.85	-2.97	-3.88	-2.08	-2.76	-1.48	5.94	0.70	5.05
D-F+boric acid	-7.34			-5.03			7.75		
D-G+benzeneboric acid	-2.90			-4.04			-3.83		
D-F+benzeneboric acid	-4.91			-4.06			3.05		

表3表明果糖螯合物生成趋势较葡萄糖螯合物为大,故葡萄糖将自动转化为果糖生成方

向,使硼酸体系中葡萄糖转化率提高。由于葡萄糖和果糖与苯硼酸组成的配合物在组成和结构上密切相似,故 ΔH° 数值很接近,果糖比葡萄糖的稳定常数大,这是由于 ΔS°_{D-F} 大于 ΔS°_{D-G} 之故,一个可能的在碱性条件下的催化反应机理认为是由于两个螯合物的稳定性差异,使反应向有利于果糖方向转化



$D-G^-$ 和 $D-F^-$ 分别代表葡萄糖和果糖相应的烯醇式阴离子, B 为硼酸或苯硼酸。

参 考 文 献

- [1] Kobayashi, Tsunco, Japan Kokai, 7701, 090, 06 Jan(1977); CA87 Pl36298g.
- [2] Roy, G. L., Laferriere, A. L. and Edwards, J. D., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 106(1957).
- [3] Conner, J. M. and Bulgrin, V. C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**(8), 1953 (1967).
- [4] Davis, H.B. and Mott, C. J. B., *J. C. S. Faraday I*; **76**(9), 1991(1980).
- [5] Belcher, R., Tully, G. W. and Svehla, G., *Analytica Chimica Acta*, **50** (2), 261(1970).
- [6] Lorand, J. P. and Edwards, J. O., *J. Org. Chem.*, **24**(6), 769(1959).
- [7] Antikainen P. J., and Pitkamen, I. P., *Soumen Kem.*, **B. 41**(3), 108(1968).
- [8] Antikainen P. J., *Soumen Kem.*, **B. 31**, 255(1958).

STUDY OF THE STABILITY OF THE COORDINATION COMPOUNDS OF D-GLUCOSE OR D-FRUCTOSE WITH BORON ORGANIC COMPOUNDS

Ji Liangnian

Jiang Tao

(Biotechnology Research Center, Chemistry Department, Zhongshan University, Guangzhou)

The coordination numbers and the stability constants of the coordination compounds formed from *D*-glucose or *D*-fructose with boric acid or benzeneboric acid have been determined respectively by using pH method under different temperatures. Meanwhile, we obtained also further standard free energy changes ΔG° , standard enthalpy changes ΔH° and standard entropy changes ΔS° for the above mentioned coordination reactions. The experiment results show that the stability constants of coordination compounds of *D*-fructose with boric acid or benzeneboric acid are much greater than those of *D*-glucose with corresponding boric acids (about 300 times, 25°C in boric acid). This makes isomerization equilibrium move to the fructose formation direction. This paper also studied the influence of solvent upon the stability of the above mentioned coordination compounds. A catalytic mechanism for the isomerization reaction of *D*-fructose in boric acid or benzeneboric acid has been suggested.

Keywords: stability of coordination compound *D*-glucose *D*-fructose boron organic compound