Etude théorique de l'acidité en phase gazeuse du D-glucose

Jean-Yves Salpin, Jeanine Tortajada

▶ **To cite this version:**

Jean-Yves Salpin, Jeanine Tortajada. Etude théorique de l'acidité en phase gazeuse du D-glucose. 19èmes Journées Françaises De Spectrométrie de Masse, 2002, Chaville, France. 2002, Poster. hal-00069102

HAL Id: hal-00069102
https://hal.science/hal-00069102

Submitted on 9 Oct 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Etude théorique de l'acidité en phase gazeuse du D-glucose

Jean-Yves Salpin, Jeanine Tortajada

Introduction

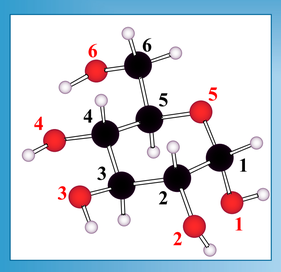
- Etant donné leur rôle crucial dans la vie animale et végétale, l'analyse des sucres par spectrométrie de masse a fait l'objet d'un développement considérable ces vingt dernières années. Des travaux sur des disaccharides ont mis en évidence que la fragmentation d'anions apportait de nombreuses informations structurales. Ces fragmentations sont induites par la déprotonation de l'un des groupements hydroxyls. Or, la détermination de l'acidité relative de ces groupements hydroxyls peut contribuer à une meilleure compréhension de ces fragmentations.
- Dans ce cadre, nous avons entrepris une étude théorique sur l'acidité en phase gazeuse du composé modèle D-glucose, unité de base de polysaccharides essentiels tels que la cellulose ou de l'amidon. Cette molécule, considérablement étudiée sous sa forme neutre, n'a reçu que peu d'attention sous sa forme anionique.

Méthodologie

- Calculs effectués au moyen de Gaussian 98.
- Fonctionnelle de densité utilisée : B3LYP.
- Optimisation des géométries et fréquences vibrationnelles aux niveaux 6-31G(d,p) et 6-31+G(d,p).
- Energies relatives affinées au niveau B3LYP/6-311+G(2df,2p).
- Configuration du D-glucose envisagée : $^4C_1$ (prédominante en solution).
- Comparaison avec les résultats AM1[1,2] et HF/6-31G(d)[2] de la littérature.

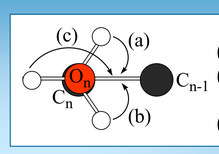
Nomenclature adoptée

Numérotation des atomes



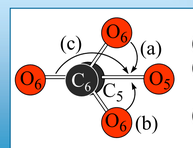
Nomenclature de Cramer et Truhlar modifiée[3]

Conformation des OH(1) à OH(6)



(a) : clockwise : g (≈ 60°)
(b) : counterclockwise : $\bar{g}$ (≈ -60°)
(c) : trans : t (≈ 180°)

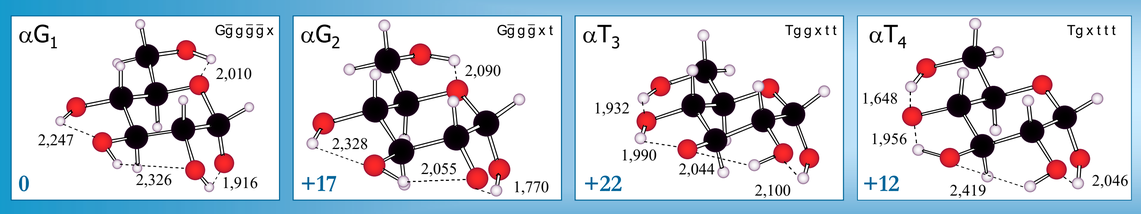
Conformation de CH_2OH



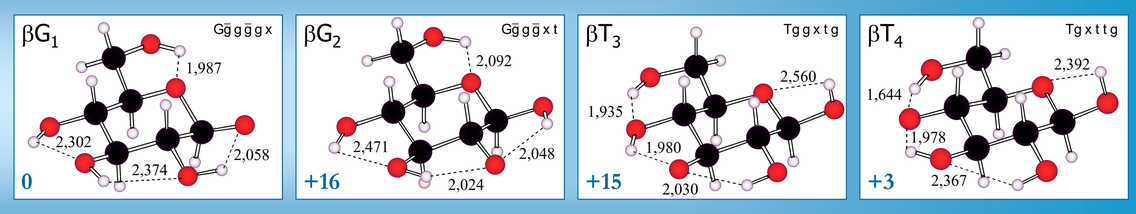
(a) : clockwise : G (≈ 60°)
(b) : counterclockwise : $\bar{G}$ (≈ -60°)
(c) : trans : T (≈ 180°)

Résultats

anomère α : structures les plus stables



anomère β : structures les plus stables



Longueur des liaisons H données en Angströms *Energies relatives données en kJ/mol (B3LYP/6-311+G(2df,2p)//B3LYP/6-31+G(d,p)+ZPE)*

Energies relatives (kJ/mol)					
	1	2	3	4	6
αG	0	+16,6	+23,9	+41,0	+126,1
α$\bar{G}$	+1,9	+19,7	+29,7	+48,3	→ T_6
αT	+6,5	+19,4	+22,4	+11,6	+53,4
βG	0	+16,2	+15,6	+30,9	+115,7
β$\bar{G}$	+2,8	+19,7	+22,6	+41,6	→ T_6
βT	+9,0	+20,2	+15,2	+2,6	+40,5

(B3LYP/6-311+G(2df,2p)//B3LYP/6-31+G(d,p)+ZPE)

- **Valeurs absolues**

$\Delta H_{acid}(\alpha)$= 1428 kJ/mol
$\Delta H_{acid}(\beta)$= 1438 kJ/mol
(B3LYP/6-311+G(2df,2p))

	AM1[a]	AM1[b]	HF/6-31G(d)[b]	B3LYP/6-31G(d) [b,c]	Ce travail	
αG_1	-	0	0	0	0[d]	0[e]
αG_2	-	+10,8	+14,6	+16,6	+16,4	+16,6
αT_3	-	+11,6	-	-	+21,6	+22,4
αT_4	-	+9,3	+22,3	+17,1	+12,0	+11,6
βG_1	0	+6,5	+7,5	+4,6	0	0
βG_2	+6,7	+10,9	-	-	+16,0	+16,2
βT_3	-	+5,8	+15,9	+13,3	+15,4	+15,2
βT_4	+2,5	0	0	0	+3,0	+2,6

[a] ref. 1 ; [b] ref. 2; [c] ref.2, géométrie HF/6-31G(d); [d] B3LYP/6-31+G(d,p); [e] B3LYP/6-311+G(2df,2p)

- Résultats sensiblement différents de AM1 et HF/6-31G(d).
- Ordre d'acidité : anomère α : OH(1)>OH(4)>OH(2)>OH(3)>>OH(6).
  anomère β : OH(1)>OH(4)>OH(3) ≈ OH(2)>>OH(6).
- L'hydroxyl anomérique est le plus acide. L'anomère α est plus acide que l'anomère β. Accord avec les données en solution.
- Conformations favorisées : G (alkoxy 1 et 2), T (alkoxy 3 et 4).
- Les géométries B3LYP/6-31+G(d,p) et B3LYP/6-31G(d,p) sont proches, à l'exception des liaisons H légèrement plus longues avec la première base. Influence significative de la fonction diffuse sur les énergies relatives.
- L'effet de charge l'emporte systématiquement sur l'effet exo-anomérique pour l'anomère α. L'inverse est observé pour l'anomère β, dans le cas particulier des alkoxy 3 et 4.
- Effet coopératif des liaisons H induit par la charge négative.

Références

(1) J. A. Caroll, D. Willard C. B. Lebrilla *Anal. Chim. Acta* **307**, 431 (1995).

(2) B. Mulroney, J. Barrie Peel, J. C. Traeger *J. Mass Spectrom.* **34**, 544 (1999).

(3) C. J. Cramer, D. G .Truhlar *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 5745 (1993).

Laboratoire Analyse et Environnement

Bâtiment des Sciences - Université d'Evry Val d'Essonne - Boulevard François Mitterrrand - 91025 Evry Cedex