

葡萄糖酸内酯碱性水解的手性拉曼光谱及圆二色光谱研究

贾国卿^{①②}, 邱石^{①②}, 李冠娜^{①②}, 周俊^{①②}, 冯兆池^{①*}, 李灿^{①*}

① 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 大连 116023;

② 中国科学院研究生院, 北京 100049

* 联系人, E-mail: zcfeng@dicp.ac.cn, canli@dicp.ac.cn

收稿日期: 2008-08-30; 接受日期: 2008-10-23

国家自然科学基金 (批准号: 20621063, 20773123, 20673110)和中荷战略科学联盟计划 (批准号: 2008DFB50130)资助项目

摘要 以葡萄糖酸内酯的碱性水解为模型反应, 依据葡萄糖酸内酯及其碱性水解产物的特征圆二色谱峰, 利用停留圆二色光谱技术研究了水解动力学. 同时, 结合理论计算, 对葡萄糖酸内酯 218 nm 处的圆二色谱峰起源给予了初步的解释. 利用手性拉曼光谱, 从分子振动的角度讨论了葡萄糖酸内酯水解前后的手性变化行为. 结果表明, 水解反应引起葡萄糖酸内酯发生开环反应, 主要影响了内酯中羰基基团附近的手性结构, 归属于 C1=O 伸缩振动模式的手性拉曼谱峰消失. 同时, 水解开环微扰了环中 C2, C3, C4 和 C5 周围的环境, 导致手性拉曼谱图中相关谱峰的位移以及峰强度的改变. 水解前后 C2, C3, C4 和 C5 各自的立体化学并没有发生根本性改变, 在手性拉曼谱图中表现为谱峰的正负号没有发生根本性改变. 结果表明手性拉曼光谱相比圆二色光谱, 能够提供更为丰富的手性分子的结构信息, 同时, 由于其不受发色团的限制, 表现出更为广阔的应用范围.

关键词

手性拉曼光谱(CRS)
圆二色(CD)
停留 (Stopped-flow)
葡萄糖酸内酯
水解

1 研究背景

葡萄糖酸内酯是糖代谢过程的重要参与者, 在生物体系中占有重要的地位^[1-3]. 从化学角度来看, 葡萄糖酸内酯水解可以释放出质子, 因此它可以作为一种温和的酸化试剂, 被广泛的应用在食品工业中, 如豆腐制造业^[4]和牛奶工业^[5]. 近年来, 葡萄糖酸内酯作为一种重要的单糖衍生物, 以其廉价、易得和绿色的优点, 成为了一种重要的手性源, 被广泛用作手性化合物的合成^[6-8].

基于葡萄糖酸内酯的手性的特征, 在文献报道

中^[2,9], 旋光测试成为一种主要的测试手段来理解葡萄糖酸内酯的手性变化行为. 随着人们对手性现象研究的迫切需求, 电子圆二色(Electronic Circular Dichroism, ECD或CD), 振动圆二色(Vibrational Circular Dichroism, VCD)和手性拉曼光谱(Chiral Raman Spectroscopy, CRS)¹⁾作为另外三种重要的手性光谱技术也逐渐发展起来^[10], 在研究手性分子的立体结构和手性本质方面发挥着越来越重要的作用^[11].

CD 光谱反映电子跃迁过程手性物质对左右圆偏

1) 在一些文献中, 手性拉曼光谱(Chiral Raman Spectroscopy, CRS)也称为拉曼光学活性(Raman Optical Activity, ROA)

振光的吸光率之差, 其前提条件是待测物质要具有一定的吸光基团^[12], 因此, 使用范围相对有限. 相比之下, VCD和CRS来源于手性分子中振动跃迁对左右圆偏振光响应的差别, 手性分子的每一个振动模式都会对VCD和CRS谱图有贡献, 因此这两种手性光谱能够提供与手性分子绝对构型相关的信息^[10]. VCD灵敏度相对较高, 其技术较成熟, 因而在手性振动光谱研究中率先得到应用. 但由于水峰的干扰和难以进行低波数区域光谱检测, 在一定程度上限制了VCD的应用. 相比VCD而言, CRS信号的灵敏度虽然较低, 但CRS能够避免水的干扰. 同时, 由于全息滤波技术的介入, CRS光谱检测可以更进一步扩展至低波数区域^[13]. 近年来, CRS作为一种新型的手性光谱技术已经被应用到了水溶液中的蛋白质、核酸、糖、糖蛋白等手性生物分子的研究中^[13~26].

本文中, 将结合CD和CRS光谱技术, 研究葡萄糖酸内酯碱性水解(图1)前后的手性变化行为, 并利用停留CD技术研究其水解反应的动力学.

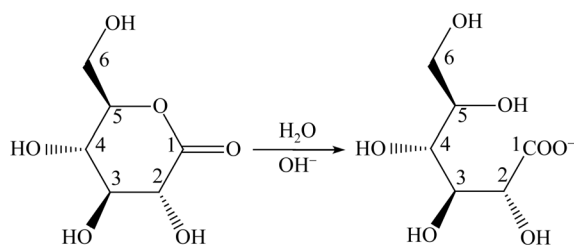


图1 葡萄糖酸内酯碱性水解示意图

2 实验部分

2.1 试剂

葡萄糖酸内酯, D-(+)-Gluconic acid δ -lactone ($\geq 99.0\%$) (CAS 90-80-2, Sigma), 氢氧化钠(分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心). 所有溶液均用 Milli-Q 超纯水配制. 为了尽可能避免葡萄糖酸内酯自身水解所带来的实验误差, 所有样品都是在测试前新鲜配制.

2.2 光谱表征及实验方法

圆二色光谱测试采用美国OLIS公司双光束圆二

色光谱仪(OLIS DSM 1000), 光源为氙灯, 功率为 150 W, 波长范围 190~290 nm. 样品池光径 1 mm, 葡萄糖酸内酯的浓度为 11 mmol·L⁻¹, 加入浓氢氧化钠促进水解, 体系中氢氧化钠最终浓度为 28 mmol·L⁻¹. 在室温(22℃)下测试.

葡萄糖酸内酯的碱性水解动力学利用停流圆二色(Stopped-flow CD)技术研究, 通过监测葡萄糖酸内酯 218 nm 处特征 CD 信号来实现.

停留圆二色实验在OLIS两路气动注射停流装置附件上完成, 该仪器的混合死时间 < 4.1 ms. 在我们的仪器条件下, 两路液体以 5:1 的体积比预混合. 在实验中, 较大体积的注射器中装入葡萄糖酸内酯水溶液(11 mmol·L⁻¹), 较小体积的注射器中装入氢氧化钠水溶液(150 mmol·L⁻¹). 此时, 两者在混合腔中的混合摩尔比约为 1:3. 一次储备注射器的液体充入量可以完成 7 次完整地触发混合, 为保证获得最真实的动力学数据, 选择第 4 次触发以后的结果用于数据分析. 测试在室温(22℃)下完成.

手性拉曼光谱测试在美国BioTools公司的Chiral Raman仪器上完成. 光谱仪器采用散射光偏振调制(SCP)的采集模式, 532 nm激光器作为激发光源, 样品处功率约为 500 mW, 采集时间 340 min. 在采集过程中, 室温恒定在 22℃. 用于测定CRS的葡萄糖酸内酯的水溶液浓度为 1 mol·L⁻¹, 水解后的样品通过加入大大过量的氢氧化钠获得, 从而保证葡萄糖酸内酯完全水解. 在测试待测物质的CRS谱图前后, 采集标准物质 α -蒎烯(α -pinene)的CRS谱图, 从而确定光谱仪器的测试稳定性.

CRS光谱表示为 $I^R - I^L$, 其中 I^R 和 I^L 分别表示手性样品的右旋圆偏振光和左旋圆偏振光的拉曼散射强度. 常规拉曼光谱表示为 $I^R + I^L$.

2.3 理论计算方法

葡萄糖酸内酯分子的结构优化, 激发能、振动强度、转动强度计算都在 Gaussian03 软件中进行模拟^[27]. 计算采用B3LYP泛函和aug-cc-PVDZ基组, 该方法在保证计算精度的基础上能有效节省计算资源^[28,29]. 分子的电偶极矩-磁偶极矩极化率和转动强度 R (rotational strengths) 采用TDDFT/GIAO方法计算. 转动强度有两种计算方法, 一种是与坐标原点相关

的长度表示法, 一种是原点无关的速度表示法, 当基组无限大时, 两种方法所得结果理论上应该完全一致. 在我们选取的有限基组中, 数据处理采用与原点无关的速度表示法所得的值. 电子激发能和转动强度的计算均为基态平衡构型的垂直激发, 因此所得 CD 光谱是基于康普顿近似产生的. 由于目前还没有一个可执行的 DFT 方法来计算电子跃迁的峰形, 我们采用如下高斯函数进行展宽^[30]:

$$\Delta\epsilon(E) = \frac{1}{2.297 \times 10^{-39}} \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma} \sum \Delta E_i R_i \exp^{-(E-\Delta E_i)^2/\sigma^2},$$

上式中 ΔE_i 和 ΔR_i 分别表示第 i 个跃迁的激发能和转动强度; σ 表示 $1/e$ 峰高处的半峰宽, 本文中取值为 0.4 eV.

3 结果与讨论

3.1 圆二色谱图

图 2 是葡萄糖酸内酯水解前后的圆二色谱图. 从图上可以看出, 葡萄糖酸内酯具有特征的负 CD 信号, 位于 218 nm. 在氢氧化钠存在下水解以后, 218 nm 的特征谱峰明显消失.

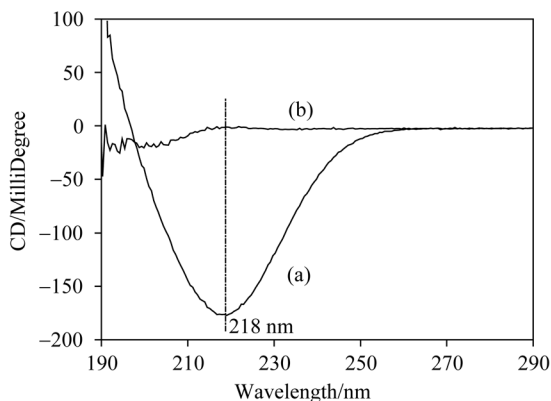


图 2 葡萄糖酸内酯碱性水解前(a)和后(b)的圆二色谱图

由于圆二色谱图是基于分子吸光团的特征电子吸收而产生, 结合葡萄糖酸内酯的结构, 认为 218 nm 处圆二色负峰主要反映出羰基区域的手性. 进一步, 通过理论计算方法探讨该 CD 谱峰的起源. 首先, 我们通过理论计算结果和实验圆二色谱图的对比(图 3), 建立最接近于实验条件的葡萄糖酸内酯的结构(图 4(a)). 与葡萄糖椅式结构(图 4(b))相比较, 我们发现

两者除了 C1 位的基团相异以外, 在结构上具有很大的相似性, 这与文献中报道的葡萄糖酸内酯具有扭曲的半椅式结构相吻合^[31].

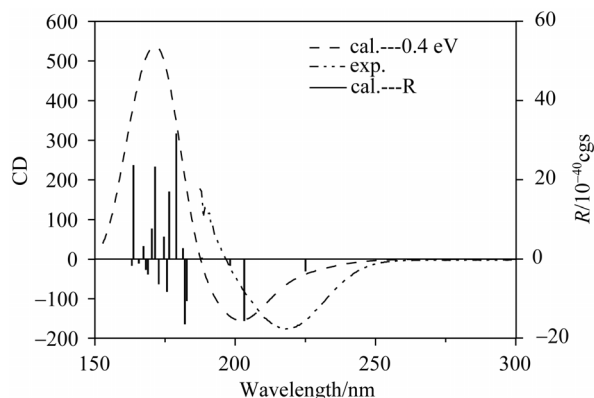


图 3 葡萄糖酸内酯圆二色谱图的理论计算结果(实线为理论计算所得转动强度;虚线为展宽后峰形)和实验谱图(点划线)对比

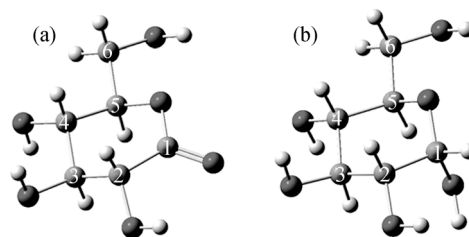


图 4 理论计算所得葡萄糖酸内酯的优化结构(a)与葡萄糖椅式结构(b)

基于葡萄糖酸内酯的结构, 我们用 H 原子逐一取代 OH 基团, 设计六个分子结构(图 5(b)~(g))并进行圆二色谱图的理论计算, 结果汇总于图 6. 在此, 我们只就谱图中 180~300 nm 光谱区域(与羰基基团相关)进行讨论. 从图 6A 来看, C4、C6 位羟基的单取代及双取代分子的圆二色谱图都显示出和葡萄糖酸内酯较为相近谱图. 图 6B 中, C3 位羟基的单取代分子也显示出了与 C4、C6 位取代相似的光谱变化行为. 然而, C2 位羟基的单取代, 以及 C2、C3 位羟基的双取代, 均使圆二色谱图发生了较大的变化. 由此我们推断: 葡萄糖酸内酯中 C2 位 OH 对于羰基区域 CD 谱的产生起着最为关键的作用, 直接影响着羰基的手性行为.

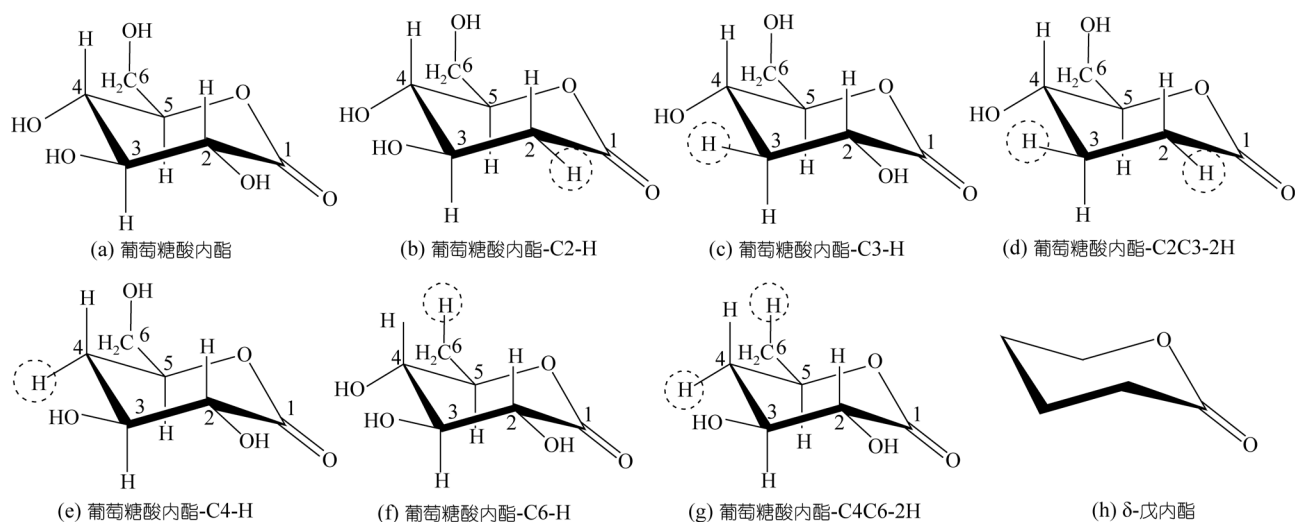


图 5 基于葡萄糖酸内酯衍生的分子结构示意图

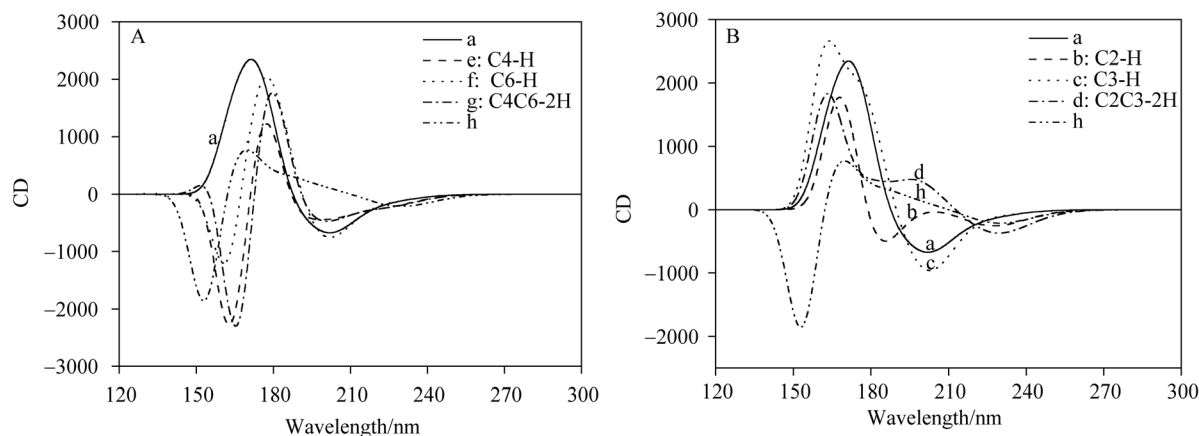


图 6 图 5 中所设计分子的理论模拟圆二色谱图

进一步, 通过与 δ -戊内酯(图 5(h))圆二色谱图(图 6h)计算结果的对比, 我们初步认为, 218 nm 处的手性信号主要和六圆环结构相关, 而来自于环骨架上羟基的电子流动对手性有一定的修饰作用, 其中 C2 位的羟基对于葡萄糖酸内酯羰基区域的 CD 谱峰影响最大。

碱性水解发生开环, 羰基区域的共轭结构消失, 218 nm 处特征谱峰消失, 吸收峰蓝移。文献报道^[32], 对于非取代的糖类, 其特征的电子圆二色谱峰主要出现在真空紫外区, 因此在我们所测得的光谱范围内, 对于水解后的产物只能在 190~218 nm 的范围内

观察到一个负的拖尾峰。

3.2 停留圆二色

停留技术是研究快速反应动力学的有效手段。葡萄糖酸内酯在碱性条件下发生水解, 引起其特征 CD 谱峰(218 nm)强度显著降低。因此以 218 nm 为监测波长, 利用停留 CD 技术来研究葡萄糖酸内酯碱性水解的动力学。如图 7 所示, 在混合瞬间, 体系显示较强的 CD 信号(约-90 millidegree), 该值反映出体系中初始的葡萄糖酸内酯的含量, 随着混和时间的延长, NaOH 促使水解反应进行, 导致 CD 信号逐渐降

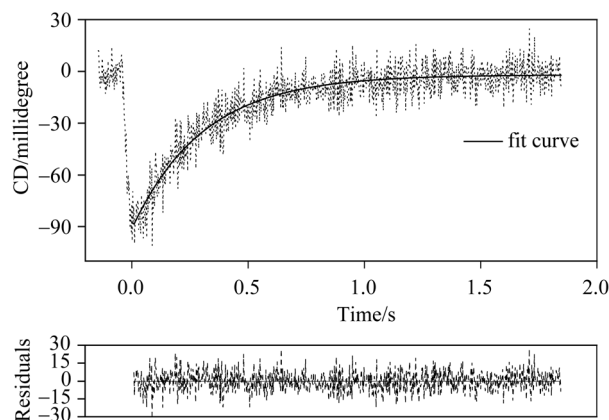


图 7 葡萄糖酸内酯与氢氧化钠摩尔比 1:3 时停留曲线 (监测波长 218 nm)

低, 在混合 1 s 以后, CD 值基本恒定且趋近于 0, 这表明在 NaOH 的存在下, 葡萄糖酸内酯的碱性水解逐渐完成。

以单指数过程 $\Delta\theta(t) = \Delta\theta(0)\exp(-kt) + \text{constant}$ 描述该停留动力学曲线, 这里 k 表示一级速率常数, $\Delta\theta(t)$ 表示葡萄糖酸内酯与 NaOH 混合 t 时间的 CD 信号, $\Delta\theta(0)$ 表示 $t=0$, 即混合初期的 CD 信号, 此时葡萄糖酸内酯没有发生水解或者只有微弱的水解, 可以忽略不计。对停留曲线进行拟合, 结果如实线所示, 在当前实验条件下, 该水解反应的速率常数为 $(3.2 \pm 0.5) \text{ s}^{-1}$ 。

3.3 手性拉曼光谱

圆二色谱图从电子态角度揭示物质手性的信息, 相比之下, 手性拉曼光谱, 能够从分子振动的层次上更准确的揭示手性中心的基团振动信息。图 8 给出葡萄糖酸内酯及其在大量 NaOH 存在下水解后的拉曼谱图和手性拉曼谱图。从图中不难看出, CRS 信号只有正常 Raman 信号强度的千分之一。

比较水解前后的 CRS 谱图, 最为明显的变化在于 1735 cm^{-1} 正 CRS 谱峰在碱性水解后消失, 该峰归属于葡萄糖酸内酯中羰基伸缩振动^[33]。

葡萄糖酸内酯属于葡萄糖衍生物, 如前所述, 比较理论计算优化所得的葡萄糖酸内酯结构和葡萄糖结构(图 4), 两者除了异头碳(C1)的基团相异以外, 其余基团的空间构型都非常相似。因此, 目前我们对葡

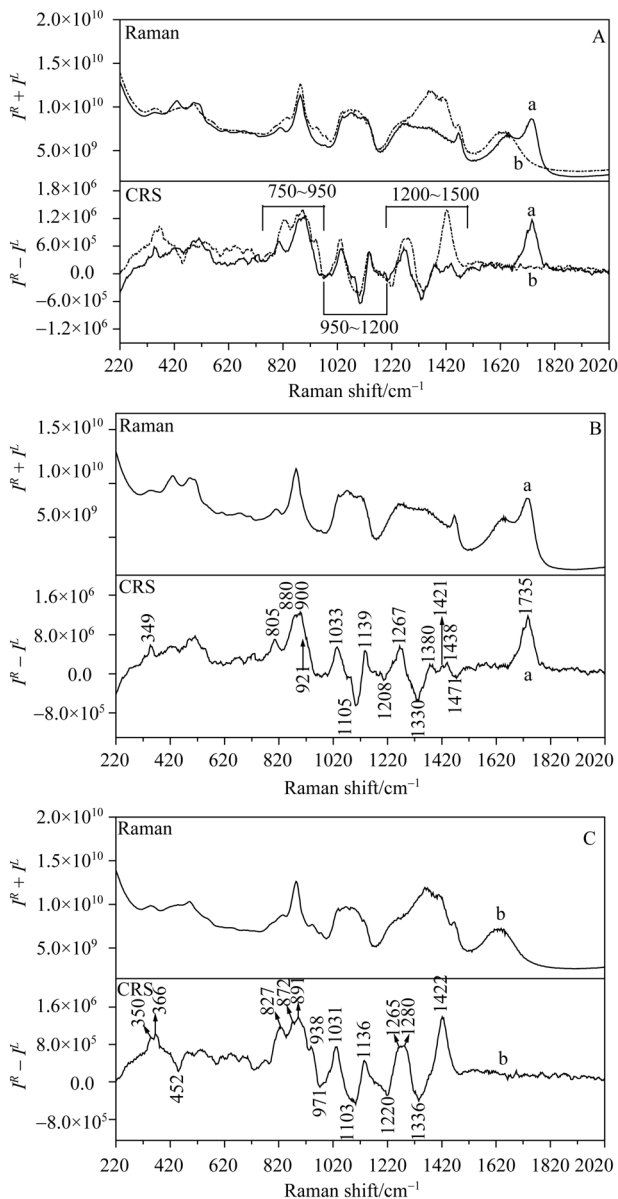


图 8 葡萄糖酸内酯碱性水解前(A 图中 a 曲线及 B 图)和水解后(A 图中 b 曲线及 C 图)的 Raman 及 CRS 谱图

萄糖酸内酯 CRS 谱图的解释主要基于文献中对单糖 CRS 谱峰的归属^[13,24,26,34]。单糖的 CRS 谱图通常分为 3 个区域: (1) $\sim 1200 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 区域, 主要来源于糖环中 CH_2 、 C-O-H 基团的变形振动, 反映环外 CH_2OH 基团的构型; (2) $\sim 950 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 区域为指纹区, 该区 CRS 谱峰主要反映不同的糖环结构。这个区域包含了许多糖的耦合振动模式, 诸如 C-O 伸缩振

动, C-C伸缩振动, C-O-H变形振动. (3) $\sim 750\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 区域为异头(C1)区域 (anomeric region), 这个区域CRS峰的正负能够灵敏的反映出糖分子的不同异头(C1)构型.

$1200\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 区域的CRS谱峰能够灵敏反映出异头基团和C4位OH部署对C5上的环外羟甲基的构型影响^[26]. 特别地, ~ 1263 和 $\sim 1355\text{ cm}^{-1}$ 两谱峰归属于 CH_2OH 基团的复杂振动模式. 葡萄糖酸内酯碱性水解后, 发生开环, 影响到C5上的环外羟甲基的周围环境的改变. 因此, 在CRS谱图上, $1200\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 区域内的谱峰发生了显著变化, 水解后, $1267\text{ cm}^{-1}(+)$ CRS谱峰强度增强且宽化($1265\text{ cm}^{-1}(+)$ 和 $1280\text{ cm}^{-1}(+)$); $1330\text{ cm}^{-1}(-)$ CRS谱峰强度减弱且蓝移至 $1336\text{ cm}^{-1}(-)$. $1422\text{ cm}^{-1}(+)$ 出现的强CRS谱峰, 我们初步推测其源于羧酸根(COO^-)的对称伸缩振动. 水解前的羰基($\text{C}=\text{O}$)和水解后的羧酸根(COO^-)都与C2相连, 它们各自对应的CRS谱峰(1735 cm^{-1} 和 1422 cm^{-1})均为正峰, 这反映出水解前后C2的立体构型基本保持.

$\sim 950\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 区域为指纹区, 这个区域的谱峰主要归属于环外和环内C-O和C-C伸缩振动, 以及来自于C-O-H的变形振动^[34]. 在一般的振动光谱中, 由于C-O和C-C伸缩振动的耦合, 对于这个区域的解释较难. 但是在CRS谱图中, 我们可以看到三个清楚可辨的CRS谱峰. 虽然具体的谱峰归属有待进一步确认, 但是我们可以从水解前后的CRS谱图比较来看, 水解引起的糖环的结构的变化, 导致该区域的CRS谱峰发生了一定程度的位移和强度的变化.

相对于葡萄糖异头碳(C1)的H和OH两个基团, 葡萄糖酸内酯的C1是单一的羰基基团, 因此葡萄糖 $\sim 750\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 区域谱峰的归属在葡萄糖酸内酯的CRS谱图解释中失效. 具体归属有待进一步通过理论计算指认.

值得一提的是, 在水解前后的CRS谱图中, CRS谱峰的符号都没有发生显著的改变, 这表明葡萄糖酸内酯的开环反应并没有明显改变C2、C3、C4和C5的局部立体化学.

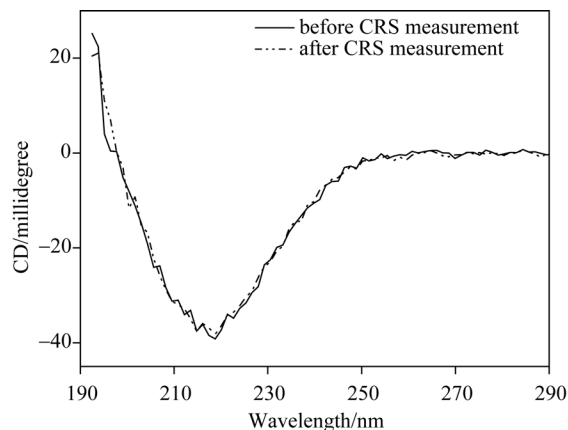


图9 葡萄糖酸内酯 CRS 谱图测定前后的 CD 谱图

在葡萄糖酸内酯 CRS 光谱采集前后, 分别测定其 CD 谱图, 如图 9 所示, 两者的 CD 谱图基本重合, 说明葡萄糖酸内酯在 CRS 长时间的采集过程中仍能保证其原有的结构, 而没有发生光诱导或者热诱导的水解.

4 结论

本文首次利用手性拉曼光谱(CRS)结合圆二色光谱(CD)研究了葡萄糖酸内酯碱性水解的过程. 研究表明, 水解反应引起葡萄糖酸内酯发生开环反应, 主要影响了内酯中羰基基团附近的手性特征. 我们推测, 葡萄糖酸内酯水解前后CRS谱图中谱峰的正负号的保持是环中C2、C3、C4和C5处的局部立体化学保持的一种体现. 停留圆二色数据表明, 在当前的实验条件下, 葡萄糖酸内酯的碱性水解为一级反应, 反应速率常数为 $(3.2\pm 0.5)\text{ s}^{-1}$.

参考文献

- 1 Eisenberg F, Field J B. Enzymatic hydrolysis of glucuronolactone. J Biol Chem, 1956, 222: 293—300
- 2 Pocker Y, Green E. Hydrolysis of D-glucono- δ -lactone. I. General acid-base catalysis, solvent deuterium isotope effects, and transition state characterization. J Am Chem Soc, 1973, 95: 113—119 [DOI](#)

- 3 Strecker H J, Korkes S. Glucose dehydrogenase. *J Biol Chem*, 1952, 196: 769—784
- 4 Dybowska B E, Fujio Y. Optical analysis of glucono-delta-lactone induced soy protein gelation. *J Food Eng*, 1998, 36: 123—133[DOI]
- 5 Schwertfeger M, Buchheim W. Coagulation of skim milk under high hydrostatic pressure with acidification by glucono-delta-lactone. *Int Dairy J*, 1999, 9: 487—492[DOI]
- 6 Arevalo M J, Avalos M, Babiano R, Cabanillas A, Cintas P, Jimenez J L, Palacios J C. Optically active sugar thioamides from delta-gluconolactone. *Tetrahedron-Asymmetr*, 2000, 11: 1985—1995[DOI]
- 7 Garesio F, Kardos N, Bonnevie C, Petit S, Luche J L. D-gluconolactone as a precursor to new environmentally benign tensioactive agents. *Green Chem*, 2000, 2: 33—36[DOI]
- 8 Shing T K M, Cheng H M. Short syntheses of gabosine I and gabosine g from delta-D-gluconolactone. *J Org Chem*, 2007, 72: 6610—6613[DOI]
- 9 Sawyer D T, Bagger J B. The lactone-acid-salt equilibria for D-glucono-delta-lactone and the hydrolysis kinetics for this lactone. *J Am Chem Soc*, 1959, 81: 5302—5306[DOI]
- 10 Prasad L P. Why is it important to simultaneously use more than one chiroptical spectroscopic method for determining the structures of chiral molecules. *Chirality*, 2008, 20: 664—672[DOI]
- 11 Nafie L A. Infrared and Raman vibrational optical activity: Theoretical and experimental aspects. *Annu Rev Phys Chem*, 1997, 48: 357—386[DOI]
- 12 Stig Allenmark J G. Determination of absolute configuration-an overview related to this Special Issue. *Chirality*, 2008, 20: 606—608[DOI]
- 13 Bell A F, Hecht L, Barron L D. Low-Wave-Number vibrational Raman optical-activity of carbohydrates. *J Raman Spectrosc*, 1993, 24: 633—635[DOI]
- 14 Barron L D, Zhu F, Hecht L, Tranter G E, Isaacs N W. Raman optical activity: An incisive probe of molecular chirality and biomolecular structure. *J Mol Structure*, 2007, 834-836: 7—16[DOI]
- 15 Macleod N A, Johannessen C, Hecht L, Barron L D, Simons J P. From the gas phase to aqueous solution: Vibrational spectroscopy, Raman optical activity and conformational structure of carbohydrates. *Int J Mass Spectrom*, 2006, 253: 193—200[DOI]
- 16 Zhu F, Isaacs N W, Hecht L, Tranter G E, Barron L D. Raman optical activity of proteins, carbohydrates and glycoproteins. *Chirality*, 2006, 18: 103—115[DOI]
- 17 Barron L D, Zhu F, Hecht L. Raman optical activity: An incisive probe of chirality, and of biomolecular structure and behaviour. *Vib Spectrosc*, 2006, 42: 15—24[DOI]
- 18 Zhu F J, Isaacs N W, Hecht L, Barron L D. Polypeptide and carbohydrate structure of an intact glycoprotein from Raman optical activity. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 6142—6143[DOI]
- 19 Barron L D, Hecht L, Blanch E W, Bell A F. Solution structure and dynamics of biomolecules from Raman optical activity. *Pro Biophys Mol Bio*, 2000, 73: 1—49[DOI]
- 20 Barron L D, Hecht L, Bell A F. Raman optical activity: An incisive new probe of the structure and dynamics of biomolecules. *Sci Pro*, 1998, 81: 17—34
- 21 Barron L D, Hecht L, Bell A F, Wilson G. Recent developments in Raman optical activity of biopolymers. *Appl Spectrosc*, 1996, 50: 619—629[DOI]
- 22 Bell A F, Hecht L, Barron L D. Disaccharide solution stereochemistry from vibrational Raman optical-activity. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 5155—5161[DOI]
- 23 Bell A F, Ford S J, Hecht L, Wilson G, Barron L D. Vibrational Raman optical-activity of glycoproteins. *Int J Biol Macromol*, 1994, 16: 277—278[DOI]
- 24 Bell A F, Barron L D, Hecht L. Vibrational Raman optical-activity study of D-glucose. *Carbohydr Resc*, 1994, 257: 11—24[DOI]
- 25 Barron L D, Ford S J, Bell A F, Wilson G, Hecht L, Cooper A. Vibrational Raman optical activity of biopolymers. *Faraday Discuss*, 1994: 217—232
- 26 Wen Z Q, Barron L D, Hecht L. Vibrational Raman optical-activity of monosaccharides. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 285—292[DOI]
- 27 Gaussian 03, Revision D.01. Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Montgomery Jr J A, Vreven T, Kudin K N, Burant J C, Millam J M, Iyengar S S, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Peters-

- son G A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox J E, Hratchian H P, Cross J B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Ayala P Y, Morokuma K, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Zakrzewski V G, Dapprich S, Daniels A D, Strain M C, Farkas O, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Ortiz J V, Cui Q, Baboul A G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Gonzalez C, Pople J A, Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2004
- 28 McCann D M, Stephens P J, Cheeseman J R. Determination of absolute configuration using density functional theory calculation of optical rotation: Chiral Alkanes. *J Org Chem*, 2004, 69: 8709—8717 [\[DOI\]](#)
- 29 McCann D M, Stephens P J. Determination of absolute configuration using density functional theory calculations of optical rotation and electronic circular dichroism: Chiral Alkenes. *J Org Chem*, 2006, 71: 6074—6098 [\[DOI\]](#)
- 30 Diedrich C, Grimme S. Systematic investigation of modern quantum chemical methods to predict electronic circular dichroism spectra. *J Phys Chem A*, 2003, 107: 2524—2539 [\[DOI\]](#)
- 31 Hackert M L, Jacobson R A. The crystal and molecular structure of D-glucono-(1,5)-lactone. *Acta Cryst*, 1971, B27: 203—209
- 32 Listowsky I, England S. Characterization of the far ultraviolet optically active absorption bands of sugars by circular dichroism. *Biochem Biophys Res Commun*, 1968, 30: 329—332 [\[DOI\]](#)
- 33 Izumi H, Futamura S, Nafie L A, Dukor R K. Determination of molecular stereochemistry using vibrational circular dichroism spectroscopy: Absolute configuration and solution conformation of 5-formyl-cis,cis-1,3,5-trimethyl-3-hydroxymethylcyclohexane-1-carboxylic Acid Lactone. *Chem Rec*, 2003, 3: 112—119 [\[DOI\]](#)
- 34 Bell A F, Hecht L, Barron L D. Vibrational raman optical-activity of ketose monosaccharides. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 1995, 51: 1367—1378 [\[DOI\]](#)