

废旧纤维素纤维再利用方法优化

张亚芳¹, 徐伯俊¹, 刘新金^{1,2}, 苏旭中¹, 张 涵¹

(1. 江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 湖北省纺织新材料与先进加工技术省部共建国家重点实验室培育基地, 武汉 430000)

摘要: 纤维素纺织品使用周期缩短, 需要对废旧纤维素纺织品回收利用来节约资源、保护环境, 亚临界水解法水解纤维素总反应热低。本次在 Materials Studio 5.5 下的 DMol³ 中, 用密度泛函方法系统对比了真空气氛和亚临界水环境下纤维二糖稳定构型中主要原子构型的差异; 探讨整个水解过程中主要化学键的键角、键长的变化情况和每一步的反应热。发现亚临界水环境下纤维二糖分子的水解机理, 即经过质子化、单元环的异构化、糖苷键的断裂、水分子与异头碳原子作用以及去质子化, 最终生成 2 个单糖。得到整个水解过程的总反应热仅为 -1.945 kcal/mol, 符合实验值 ≤ 3.0 kcal/mol, 能量明显降低, 其中控速步骤为单元环折叠而发生异构化, 其能垒为 2.611 kcal/mol。

关键词: 纺织品回收利用; 纤维二糖; 密度泛函理论; 亚临界水水解; 总反应热

中图分类号: TS109; TQ127.1⁺¹ 文献标志码: A 文章编号: 1001-7003(2018)11-0041-07 引用页码: 111107

Optimization of methods to recycle waste cellulosic fiber

ZHANG Yafang¹, XU Bojun¹, LIU Xinjin^{1,2}, SU Xuzhong¹, ZHANG Han¹

(1. Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. State Key Laboratory Training Ground of Textile New Materials and Processing in Hubei, Wuhan 430000, China)

Abstract: The use cycle of cellulose textiles is shortened, and it is necessary to recycle the waste cellulose textiles to save resources and protect the environment. The total reaction heat for cellulose hydrolysis by subcritical hydrolysis is low. In the DMol³ under Materials Studio 5.5, the differences of the main atom configuration in the stable cellobiose configuration under vacuum atmosphere and subcritical water environment were compared by using the density functional method. The changes of main chemical bonds in bond angle and key length as well as the reaction heat in each step of the entire hydrolysis process were discussed. The hydrolysis mechanism of cellobiose molecules in subcritical water environment was discovered, i. e. protonation, isomerization of unit loops, fracture of glycosidic bonds, interaction of water molecules and anomeric carbon atoms, and deprotonation resulted in the formation of two monosaccharides. The total reaction heat of the whole hydrolysis process was only -1.945 kcal/mol, which conformed to the experimental value of ≤ 3.0 kcal/mol, and the energy was obviously reduced. The rate control step was the isomerization of the ring folding and its energy barrier was 2.611 kcal/mol.

Key words: textile recycling; cellobiose; density functional theory; subcritical water hydrolysis; total reaction heat

收稿日期: 2018-01-23; 修回日期: 2018-09-26

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK20170169); 宿迁市科技支撑项目(H201607, H201602); 江苏省产学研项目(BY2016022-27); 江苏省先进纺织工程技术中心基金项目(XJFZ/2016/4); 纺织服装产业河南省协同创新项目(hnfx14002); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JUSRP51731B); 新疆维吾尔自治区重点研发专项(2017B02011); 武汉纺织大学开放课题项目(ZDSYS201701, GCSYS201701); 江苏省产学研项目(BY2016022-16)

作者简介: 张亚芳(1991—), 女, 硕士研究生, 研究方向为纤维素纺织品回收利用。通信作者: 徐伯俊, 教授, wxxbj@sina.com。

近年来纺织品使用周期缩短, 大量废旧纤维素造成环境污染。对废旧纤维素纺织品回收, 提取的纤维素纤维可重新利用。通过对纤维素水解方法优化来提取废旧纤维素纺织品中的纤维素, 相比原料加工减少了二氧化碳的排放, 节约了纤维素纤维原料的使用。史晟^[1]研究了在不同浓度酸性溶液中纤维素的水解, 得出整个过程反应热是 2.7 kcal/mol; Yoshifumi Nishimura 等^[2]使用第一原理和从头算量

子化学计算方法与 RISM-SCF-SEDD 方法结合,研究了纤维二糖在离子液体(ILs)中的 SN1 型水解反应,发现整个过程反应热是 $-1.62 \sim -3.95$ kcal/mol; Loerbroks 等^[3]使用 Gaussian09 套装的量子化学程序计算,在溶剂相中进行几何优化,发现整个过程反应热是 2.7 kcal/mol;但这些方法对环境造成了另一种污染,采用亚临界水水解法可大幅减少这些化学试剂的使用。近年来,关于纤维素的水解已有大量研究,但纤维素水解的理论研究较少,在早期研究中,纤维素模型的模拟曾采用 2-环氧乙醇、2-甲氧基-四氢吡喃^[4]、二甲氧甲烷^[5]等,但这些小分子不能将糖苷键附近的羟基表现出来,因此研究者们采用含有糖苷键最小单元的纤维二糖来代表纤维素大分子模型。研究者通过实验发现,在亚临界水溶液环境中纤维素和纤维二糖都容易发生水解^[6-8],并且表现出相似的反应性^[3]。为得到更细节的反应机理,纤维素水解的理论计算方法先后经历了从头算法^[3,4,9]、分子动力学法^[10-13]及密度泛函理论(DFT)^[14-17]等。

本次用对环境无污染的亚临界水作为反应条件,由于纤维素纤维水解的实质是纤维中的纤维素大分子中的糖苷键不断断裂的过程,为方便研究,可用含有糖苷键最小单元的纤维二糖来代表纤维素大分子,研究糖苷键的断裂过程。运用 Materials Studio 5.5 软件下的 DMol³ 模块对比纤维二糖分子在真空气氛和亚临界水环境下的化学键键长、键级、键角的不同构型和分子的水解机理。采用密度泛函理论计算在亚临界水环境下纤维二糖分子水解过程中化学键的键长、键角和各步的反应热变化,期望整个水解过程反应热符合实验值 ≤ 3.0 kcal/mol,并在前人的基础上降低反应热的变化量。通过模拟优化,能在亚临界水条件下水解纤维素纺织品,并通过实验验证该方法的可行性,为废旧纺织品的再利用和节能降耗提供理论依据。

1 原理与方法

本研究所用的密度泛函理论计算都运用 Materials Studio 5.5 软件下的 DMol³ 模块中的 DFT,交换应用 Perdew-Burke-Ernzerhof(GGA-PBE),并且加入了色散修正项 DFT-D(属于 TS 法)的几何优化收敛标准,计算过程如下:原子的能量梯度是 0.002 Hartree/ \AA ,最大位移是 0.005 \AA ,自洽场能量是 1×10^{-5} Hartree,子赝势应用在所有原子上;应用极化函数(DNP)加双数值基展开价电子波函数,所有原子均自由运动,用 DIIS 加

速 SCF 收敛计算,smearing 是 0.0002 。生成物和反应物构型都是被优化后的稳定构型,DMol³ 中的溶剂模型作为该反应的溶剂模型,介质的介电常数为 ϵ 。

计算时纤维素用纤维二糖分子代表^[3],可通过设定介电常数 ϵ 值来模拟亚临界水环境,并设定亚临界水的介电常数值为 78.54 。首先在真空气氛中得到纤维二糖的分子模型,纤维二糖分子由 1,4- β -糖苷键连接,分子结构如图 1 所示。然后考察在亚临界水环境中的溶剂效应,并在亚临界水环境中研究图 2 中纤维二糖分子的水解机理。

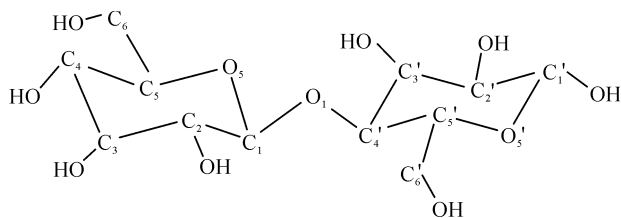


图 1 纤维二糖分子结构

Fig. 1 Molecular structure of cellobiose

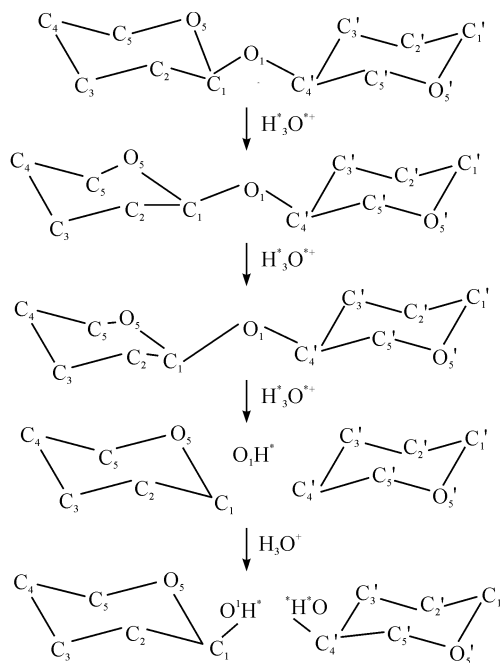


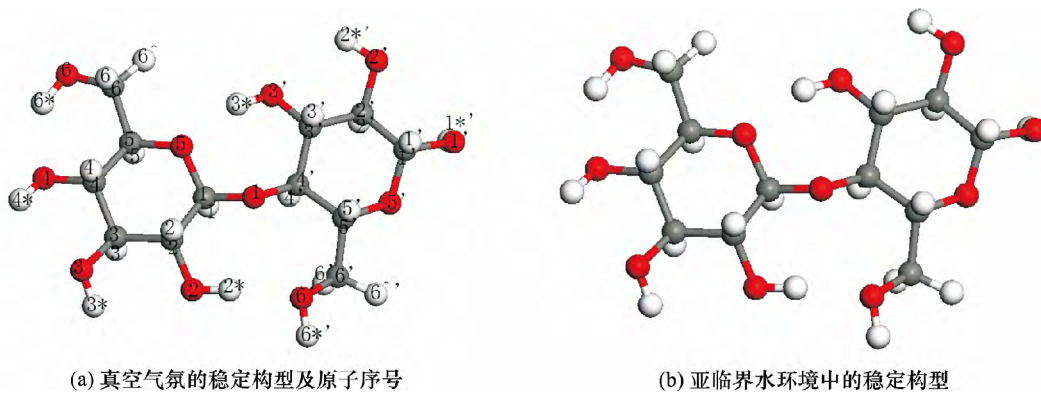
图 2 纤维二糖分子水解机理

Fig. 2 Hydrolysis mechanism of cellobiose molecules

2 结果与分析

2.1 环境对纤维二糖构型的影响

首先研究了水解启动前真空气氛中纤维二糖的稳定构型和亚临界水环境对纤维二糖的溶剂化效应,真空气氛和亚临界水环境中纤维二糖的稳定构型及原子序号,如图 3 所示。



(a) 真空气氛的稳定构型及原子序号

(b) 亚临界水环境中的稳定构型

图 3 二糖分子在真空气氛和亚临界水环境中的结构及原子序号

Fig. 3 Structure and atomic number of disaccharide molecules in vacuum atmosphere and subcritical water environment

由图 3 可得,在真空环境中纤维二糖体系能量为 $-1\,297.090\,4\text{ Ha}$,在亚临界水中体系能量增大到 $-1\,297.051\,4\text{ Ha}$ 。根据能量越低越稳定原理,得亚临界水溶剂效应削弱了纤维二糖体系的稳定性,使纤维二糖分子结构容易被破坏。这是由于亚临界水的溶剂效应增加了纤维二糖分子与水分子间的氢键作用力,从而削弱了纤维二糖分子内部 $1\text{ A-}\beta\text{-糖苷键}$ 的化学键作用力,使纤维二糖内部的 $1\text{ A-}\beta\text{-糖苷键}$ 容易断裂,纤维二糖更易水解为单糖。

真空气氛和亚临界水环境中纤维二糖稳定构型的主要原子 Mulliken 电荷如表 1 所示,主要化学键键长、Mayer 键级和键角如表 2—表 4 所示。

表 1 纤维二糖稳定构型中各原子的电荷

Tab. 1 The charge of each atom in the stable configuration of cellobiose

原子	Vacuum/(C)	H ₂ O/(C)
C(1)	0.371	0.358
O(1)	-0.452	-0.526
C(4')	0.110	0.105
O(2)	-0.527	-0.470
O(3)	-0.499	-0.526
O(5)	-0.510	-0.524
O(6')	-0.506	-0.552

表 2 纤维二糖稳定构型的原子间距离

Tab. 2 The interatomic distance of the stable configuration of cellobiose

原子	Vacuum/(Å)	H ₂ O/(Å)
C(1)—O(1)	1.391	1.393
O(1)—C(4')	1.438	1.442
O(5)···H	1.912	1.899
O(3')···H	0.986	0.984
O(2)···H	0.992	0.987
O(6')···H	1.916	1.863
E(total)	-1 297.05	-1 297.09
	14	4

表 3 纤维二糖稳定构型的化学键 Mayer 键级

Tab. 3 Bond order of chemical bond Mayer of stable configuration of cellobiose

原子	Vacuum	H ₂ O
C(1)—O(1)	0.999 7	0.992 8
O(1)—C(4')	0.909 7	0.900 5
C(1)—O(5)	0.886 5	0.876 5
O(4')—C(1')	1.032 7	1.022 0
C(1')—O(2')	0.918 1	0.934 1
C(5)—O(5)	0.885 2	0.883 9
C(3)—O(3)	0.973 7	0.967 8

表 4 纤维二糖稳定构型的部分键角

Tab. 4 Partial bond angle of the stable configuration of cellobiose

化学键	Vacuum/(°)	H ₂ O/(°)
C(1)—O(1)—C(4')	117.1	117.4
O(1)—C(1)—O(5)	107.8	108.5
O—H(11')···O(5)	158.7	155.8
O—H(11)···O(6')	169.3	104.7
O(1)—C(4')—C(5')	110.7	107.1

由图 3 中构型可得,羟基、羟甲基和苷键均在平伏的 e 键而较小的 H 原子在竖直的 α 键上,C(1)—O(1)—C(4')为 $\beta\text{-糖苷键}$ 。C(1)—O(1)—C(4')的键角在真空气氛中为 117.1° ,在亚离子水环境中为 117.4° 。表 2 中的键长数据可得 C(1)—O(1)在真空气氛中和在亚离子水环境中的键长分别为 1.391 Å 和 1.393 Å 。O(1)—C(4')的分别为 1.438 Å 和 1.442 Å 。由表 1—表 4 可以看出,相比在真空气氛中,纤维二糖在亚离子水环境中 $\beta\text{-糖苷键}$ 键角、C(1)—O(1)和 O(1)—C(4')的键长都有所增大,对应的化学键 Mayer 键级和原子电荷减小,而 O(5)···H、O(3)···H、O(2)···H、O(6')···H 的氢键间距离减小了。原因是亚临界水环境中 $\beta\text{-糖苷键}$ 的氧原子和水分子间形成分子间氢键,削弱了糖苷键内原子间作用力,使糖

苷键的化学键减小 这时在一定的温度和压强条件下， β -糖苷键更容易断裂 加速了纤维二糖的水解。

2.2 亚临界水中纤维二糖水解机理

图 4 为亚临界水环境下二糖分子水解为单糖过

程中各阶段的稳定构型 表 5—表 6 是整个反应路径中各中间体、过渡态和产物的键长和键角,图 5 是整个过程中的势能变化情况,表 7 是整个过程中的反应热。

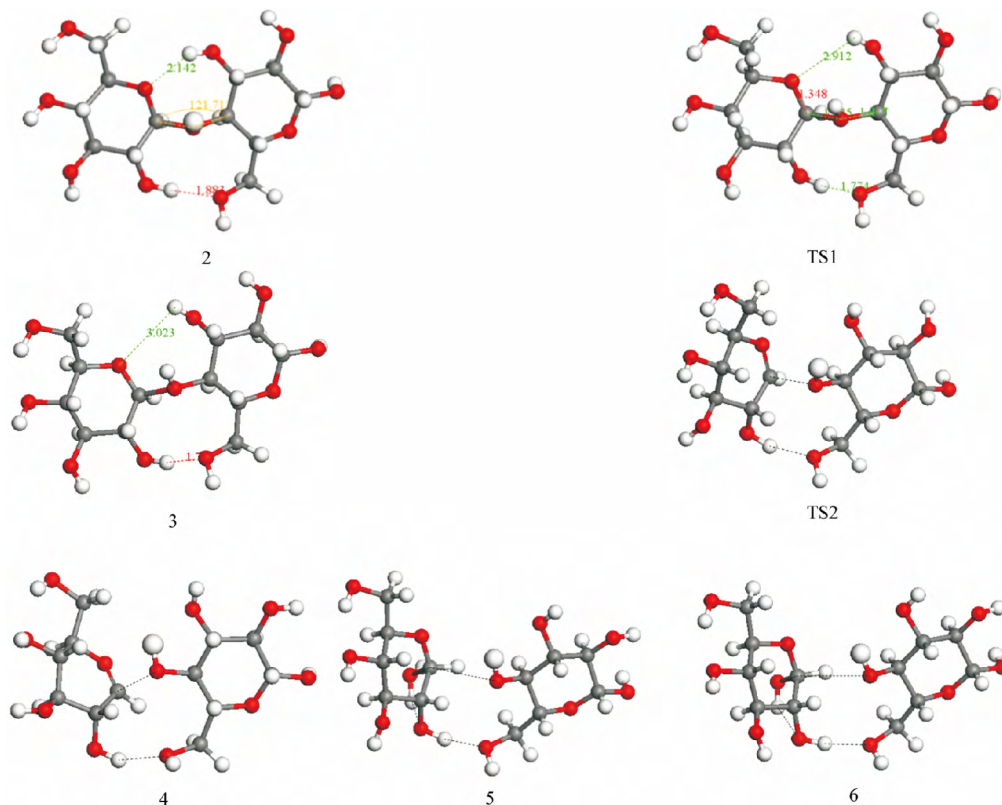


图 4 亚临界水环境下二糖分子水解为单糖过程中各阶段的稳定构型

Fig. 4 Stable configuration of disaccharide molecules in various stages of hydrolysis into monosaccharides in subcritical water environment

表 5 亚临界水条件下整个过程中各键长

Tab.5 Length of each bond throughout the process in subcritical water environment

中间体	键	键长/(Å)	中间体	键	键长/(Å)
2	C(1)—O(1)	1.495	TS1	C(1)—O(1)	1.645
	O(1)—C(4')	1.521		O(1)—C(4')	1.497
	O(5)—C(1)	1.393		C(1)—O(5)	1.348
	O(1)—H	0.987		O(5)···H	2.912
	O(5)···H	2.142		H···O(6')	1.774
	H···O(6')	1.883		TS2	C(1)—O(1)
3	C(1)—O(1)	1.665	O(1)—C(4')		1.495
	O(1)—C(4')	1.494	C(1)—O(5)		1.338
	C(1)—O(5)	1.345	5	O(1)—C(4')	1.432
	O(5)···H	3.032		C(1)—O(5)	1.609
H···O(6')	1.762	4	O(1)—C(4')	1.461	
4	C(1)—O(5)		1.294	O(1)—C(4')	1.430
	6	O(1)—C(4')	1.430	C(1)—O(5)	1.417
C(1)—O(5)		1.417			

表 6 亚临界水条件下整个过程中的键角

Tab.6 Key angle in the whole process under subcritical water conditions

中间体	键	键角/(°)	中间体	键	键角/(°)
2	C(1)—O(1)—C(4')	121.7	TS1	C(1)—O(1)—C(4')	121.1
	O(5)—C(1)—O(1)	105.3		O(5)—C(1)—O(1)	105.5
3	C(1)—O(1)—C(4')	121.0	TS2	C(1)—O(1)—C(4')	118.9
	O(5)—C(1)—O(1)	106.0		O(5)—C(1)—O(1)	106.2
4	C(1)—O(1)—C(4')	116.4	5	C(1)—O(1)—C(4')	105.6
	O(5)—C(1)—O(1)	106.2		O(5)—C(1)—O(1)	148.1
6	C(1)—O(1)—C(4')	103.2			
	O(5)—C(1)—O(1)	88.1			

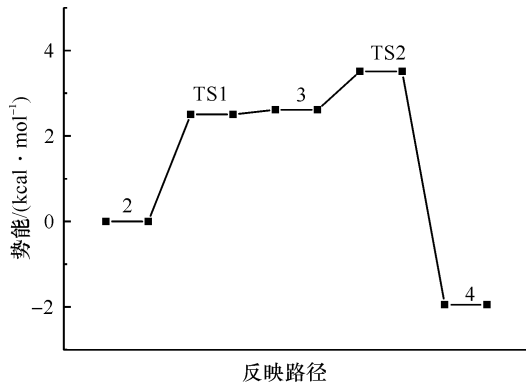


图 5 整个过程中的势能变化情况

Fig. 5 Potential energy changes throughout the process

表 7 亚临界水条件下整个过程中的反应热

Tab.7 Reaction heat throughout the process under subcritical water conditions

反映路径	基元反应/(kcal·mol ⁻¹)
1→2	反应热 -243.658
2→TS1→3	反应热 2.503
	能垒 2.611
3→TS2→4	反应热 -3.513
	能垒 0.978
4→5	反应热 -15.876
5→6	反应热 257.589
总反应热	-1.945

由表 5—表 6 可以看出,在亚临界水中 C(4')—O(1) 键长增加了 0.004 Å, O(1)—C(1) 键长增加了 0.003 Å。2 中 C(1) 与 O(5) 运动方向相反,键长为 1.393 Å, 3 中 O(1)—C(1) 键断裂, 4 中 C(1)—O(5) 键长是 1.294 Å, O(1)—C(4') 是 1.461 Å, 5 中 C(1)—O(5) 是 1.609 Å, O(1)—C(4') 是 1.432 Å, 6 中 O(1)—C(5) 是 1.417 Å, O(1)—C(4') 是 1.430 Å。由此可得纤维二糖在亚临界水环境下的水解机理: 纤维二糖分子首先发生质子化形成质子化产物 2, 质子化过程使两个单糖环之间的作用力有所减弱, 有利于纤维二糖分子的糖苷键断裂及其水解。然后质

子化产物的单元环折叠发生构型变化, C(1) 和 O(5) 向相反方向运动, 形成纤维二糖分子的异构化产物。异构化产物的 C(1)—O(1) 被拉长, 然后断裂形成葡萄糖分子和葡萄糖中间体。H₂O 分子攻击葡萄糖中间体的循环碳正离子形成 C(1)—O(H₂) 键, 再经去质子化形成含两个葡萄糖分子的最终产物。

每一步基元反应的反应热 E_R 计算公式如式(1)所示:

$$E_R = E_{(product)} - E_{(reactant)} \quad (1)$$

式中: E_R 为每一步基元反应的反应热; $E_{(product)}$ 为反应后稳定构型中体系的能量; $E_{(reactant)}$ 为反应前稳定构型中体系的能量。

单位换算如式(2)所示:

$$1 \text{ Ha} = 627.5 \text{ kcal} \quad (2)$$

由表 7 可得亚临界水环境中纤维二糖水水解至葡萄糖的总反应能是 -1.945 kcal/mol, 小于 3.0 kcal/mol。而史晟^[1]的研究发现纤维素水解为单糖, 整个过程反应热是 2.7 kcal/mol; Yokogawa 等^[2]对离子液体中纤维二糖水水解成葡萄糖的理论研究发现, 整个过程反应热是 -1.62 ~ -3.95 kcal/mol; Loerbroks 等^[3]通过 DFT 深入了解纤维素 1,4-β-糖苷键及其化学性质的研究发现, 整个过程反应热是 2.7 kcal/mol。得到结论: 在亚临界水环境中纤维二糖水水解至葡萄糖反应热量变化更小, 能垒更低, 反应条件更温和。

2.3 实验验证

以模拟优化的结果为理论依据进行实验, 控制水解温度为 380 °C、反应时间为 40 s。纤维的水解率按照水解前后固体含量的差值与占原料的百分比计算, 如式(3)所示。纤维的水解产物产率按照水解前后水解液中有机碳的质量占原料质量的百分比计算, 如式(4)所示。

$$A\% = \frac{m - m_r}{m} \times 100 \quad (3)$$

式中: A 为水解率, %; m 为水解前原料的质量, mg; m_r 为水解后残渣的质量, mg。

$$B/\% = \frac{C \times V}{m_f} \times 100 \quad (4)$$

式中: B 为液化率, %; C 为水解液的有机碳浓度, mg/L; V 为水解液的体积, L; m_f 为水解用纤维原料的质量, mg。

通过亚临界水水解,发现纤维的水解效率可达72.5%,比酸解法水解工艺的回收率提高了1.3%;葡萄糖的产率由43.3%提高到53.2%。

3 结论

1) 在真空环境中纤维二糖体系能量为-1 297.090 4 Ha,而在亚临界水中体系能量为-1 297.051 4 Ha。这是由于溶剂效应增加了纤维二糖分子与水分子间的氢键作用,从而削弱了 β -糖苷键的化学键作用。所以,亚临界水环境中的纤维素分子内的糖苷键更容易断裂。

2) 得到了实验难以直接观测到的纤维二糖在亚临界水环境中的水解机理。在亚临界水环境下,纤维二糖分子经过质子化、单元环的异构化、糖苷键的断裂、水分子与异头碳原子作用及去质子化,最终生成2个单糖。由于纤维素纤维水解的实质是纤维中纤维素大分子中的糖苷键不断断裂的过程,而纤维二糖分子的水解的实质也是 β -糖苷键的断裂,所以该理论同样适用于纤维素的水解。

3) 研究使用 Materials Studio 5.5 软件下的 DMol³ 模块通过密度泛函理论模拟并计算了亚临界水环境对纤维二糖分子的水解过程,得到整个反应放出的总热量仅为 1.945 kcal/mol。其中控速步骤为单元环折叠而发生异构化,其能垒为 2.611 kcal/mol。得出相对于真空气氛,在亚临界水环境中纤维二糖分子水解热量变化更小,能垒更低,反应条件更温和。理论计算为废旧纤维素纤维的再利用提供新的思路和指导。

4) 经实验验证,亚临界水解法工艺提升了纤维素水解的水解率与产率,但在实际水解中,工艺掌握难度大,主要问题有反应温度的设定、反应时间的控制等。如何利用亚临界水解处理工艺实现回收产率的可控调节,仍需更深入的研究。

参考文献:

- [1] 史晟. 亚临界水中废旧涤纶织物的水解碳化机理研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
SHI Sheng. Study on the Mechanism of Hydrolysis and Carbonization of Waste Polyester Fabric in Subcritical Water [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016.
- [2] YOKOGAWA D, NISHIMURA Y, IRLE S. Theoretical study of cellobiose hydrolysis to glucose in ionic liquids [J]. Chemical Physics Letters, 2014, 603: 7-12.
- [3] LOERBROKS C, RINALDI R, THIEL W. The electronic nature of the 1,4- β -glycosidic bond and its chemical environment: DFT insights into cellulose chemistry [J]. Chemistry-A European Journal, 2013, 19(48): 16282-16294.
- [4] ANDREWS C W, FRASER-REID B, BOWEN J P. An ab initio study (6-31G*) of transition states in glycoside hydrolysis based on axial and equatorial 2-methoxytetrahydropyrans [J]. Journal of the American Chemical Society, 1991, 113(22): 8293-8298.
- [5] ANDREWS C W, BOWEN J P, FRASER-REID B. An ab initio study of dimethoxymethane protonation and its relevance to glycoside hydrolysis [J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1989(24): 1913-1916.
- [6] LI C, ZHAO Z K. Efficient acid-catalyzed hydrolysis of cellulose in ionic liquid [J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2007, 349(11/12): 1847-1850.
- [7] LI C, WANG Q, ZHAO Z K. Acid in ionic liquid: An efficient system for hydrolysis of lingo cellulose [J]. Green Chemistry, 2008, 10(2): 177-182.
- [8] RINALDI R, PALKOVITS R, SCHÜTH F. Depolymerization of cellulose using solid catalysts in ionic liquids [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(42): 8047-8050.
- [9] DESLONGCHAMPS P, LI S, DORY Y L. Hydrolysis of α - and β -Glycosides new experimental data and modeling of reaction pathways [J]. Organic Letters, 2004, 6(4): 505-508.
- [10] SMITH B J. Effect of ring distortion on the acid hydrolysis of 2-methylsulfanyloxane [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1998, 102(24): 4728-4733.
- [11] SMITH B J. A conformational study of 2-oxanol: Insight into the role of ring distortion on enzyme-catalyzed glycosidic bond cleavage [J]. Journal of the American Chemical Society, 1997, 119(11): 2699-2706.
- [12] MOMANY F A, SCHNUPF U. DFTMD studies of β -cellobiose: conformational preference using implicit solvent [J]. Carbohydrate Research, 2011, 346(5): 619-630.
- [13] LIU D, NIMLOS M R, JOHNSON D K, et al. Free energy landscape for glucose condensation reactions [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114(49): 12936-

- 12944.
- [14] SATOH H , HANSEN H S , MANABE S , et al. Theoretical investigation of solvent effects on glycosylation reactions: stereoselectivity controlled by preferential conformations of the intermediate oxacarbenium-counterion complex [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation* , 2010 , 6(6) : 1783-1797.
- [15] DONG H , NIMLOS M R , HIMMEL M E , et al. The effects of water on β -D-xylose condensation reactions [J]. *The Journal of Physical Chemistry A* , 2009 , 113(30) : 8577-8585.
- [16] LIANG X , MONTOYA A , HAYNES B S. Local site selectivity and conformational structures in the glycosidic bond scission of cellobiose [J]. *The Journal of Physical Chemistry B* , 2011 , 115(36) : 10682-10691.
- [17] BECK J M , MILLER S M , PECZUH M W , et al. C₂ hydroxyl group governs the difference in hydrolysis rates of methyl- α -D-glycero-D-guloseptanoside and methyl- β -D-glycero-D-guloseptanoside [J]. *The Journal of Organic Chemistry* , 2012 , 77(9) : 4242-4251.