

研究简报

0614.231

L-蔗糖酸与金属离子的配位性能

R977.5

孙祥德* 殷向晨[✓] 朱守荣* 林华宽 延 玺 孙宏伟 陈荣悌

(南开大学化学系, 天津 300071)

本文在 298K, $I=0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 条件下测定了 L-蔗糖酸的质子化常数及其与钙(II)、镉(II)、锌(II)、钴(II)、铜(II)二元配合物的生成常数。L-蔗糖酸的质子化常数与葡萄糖酸的质子化常数一致, pK_a 为 3.56。其与金属离子的配位方式也与葡萄糖酸一致, 但其二元配合物的生成常数明显比葡萄糖酸大。L-蔗糖酸与不同金属离子作用的方式不同, 与钙(II)、镉(II)、锌(II)、钴(II)配位时不解离出醇羟基质子, 而与铜(II)配位时则解离出醇羟基质子而形成螯合物。形成螯合物时醇羟基的 pK_a 为 6.07。配合物生成常数的对数分别为: 钙(II), 1.74(110); 镉(II), 4.63(120); 锌(II), 2.00(110); 钴(II), 2.29(110); 铜(II), 3.65(110), -2.42(11-1), -5.41(12-2)。不同金属离子配合物生成常数的大小符合 Irving-William 序列。本文结果在一定程度上支持了分子补钙的假说。

分子补钙

补钙

钙

关键词:

L-蔗糖酸钙 配合物

稳定性

蔗糖酸钙

维生素 C 是生命中不可缺少的营养物质。维生素 C 在体内代谢为各种不同的代谢产物, 这些代谢产物的生理功能与维生素 C 不同, 但都对生命及细胞活性有关键作用。维生素 C 的代谢产物有 L-蔗糖酸、L-木糖酸及 L-来苏酸。最近的研究表明 L-蔗糖酸极大地影响细胞对维生素 C 的吸收及利用, 1% L-蔗糖酸钙能使 Vc 的吸收增加 1.8 倍^[1]。国外已有 L-蔗糖酸产品及专利^[2], 国内最近也有 L-蔗糖酸钙产品问世^[3]。据称 L-蔗糖酸能用作分子补钙, 且吸收率高。虽然 L-蔗糖酸在体内有很高的生理活性, 用途广泛, 但其化学性能至今未见任何报道。本文报道 L-蔗糖酸的质子化及其与钙、铜、锌、钴、镉配位的二元配合物的稳定性, 以了解所谓“分子补钙”的可能性。

1 实验部分

L-蔗糖酸钙按文献方法合成^[4]。L-蔗糖酸的结构见图 1。为获得 L-蔗糖酸, 将 L-蔗糖酸钙溶于水中, 经强酸型离子交换树脂交换为 L-蔗糖酸溶液。L-蔗糖酸的纯度用薄层色谱检验, 其浓度用标准碱滴定。溶液的 pH 值用 Beckmann $\phi 71$ 型酸度计测定。pH 滴定按前文方法进行^[5]。实验条件为 $298 \pm 0.1 \text{ K}$, $I=0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 。配体的浓度为 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 金属离子的浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。稳定常数的计算用孙宏伟所提供的 Scmar 程序计算^[6]。该程序是

收稿日期: 1997-01-10。 收修改稿日期: 1997-06-03。

* 通讯联系人。

** 现在新乡医学院。

第一作者: 孙祥德, 男, 34 岁, 讲师, 研究方向: 配位反应热力学。

对 TITFIT 程序的改进,收敛范围更为广泛。

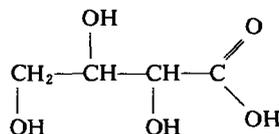


图 1 L-苏糖酸的结构

Fig. 1 Structure of L-threonic acid

2 结果及讨论

由图 1 看出,L-苏糖酸为 $R-(R^*,S^*)$ -2,3,4-三羟基丁酸,是一种多羟基酸,从滴定曲线上看,配体在滴定度 $a=1$ 时有很明显的 pH 突跃,说明配体为一元酸,很明显这个质子来源于羧基,即游离配体中的羟基质子不电离。经计算机计算,该羧基的质子化常数的对数值 $\log K = 3.56 \pm 0.02$ 。与具有类似结构的多羧基酸 2,3,4,5,6-五羟基己酸,即葡萄糖酸 ($\log K = 3.56$) 相比^[7],其质子化常数无变化。苏糖酸与 $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 配位的二元配合物均在滴定度(加入的总碱的摩尔数/配体的摩尔数) $a=1$ 时有 pH 突跃, $a>1$ 是体系的 pH 升至约 11(Ca, Cd)(图 2)。对 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$ 配合物, $a>1$ 时则有明显的水解。这初步说明这些金属配合物中只有羧基氧配位,而没有醇羟基的配位。而铜(II)配合物则不同,它的配合物在 $a=1$ 时体系的 pH 值由 4.3 突跃至 5.8,在 $a=2$ 时体系的 pH 由 7 突跃至约 11(图 2),说明苏糖酸与铜配位时,除解离出了羧基上质子外,还从配体中解离了另

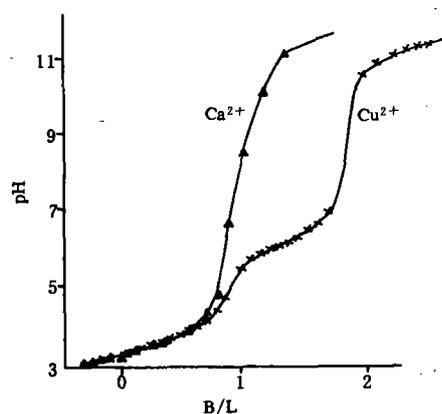


图 2 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 金属离子 - $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苏糖酸体系的滴定曲线

Fig. 2 Titration curves of $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ metal ion and $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ L-threonic acid system at 298K, $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$

一个质子,这个质子来自于与羧基相邻的醇羟基,经过对金属离子-苏糖酸二元体系中 pH 滴定的分析计算,不同金属离子的配位反应及其平衡常数列于表 1。

由表 1 看出,不仅苏糖酸的质子化常数与葡萄糖酸的质子化常数一致,其二元配合物的配位模型(除铜外)也与葡萄糖酸一致。但二者间也有明显差别,苏糖酸与金属离子二元配合物的生成常数明显比相应葡萄糖酸的生成常数大。这可能是因为苏糖酸为四碳糖酸,而葡萄糖酸为六碳糖酸,二者的体积明显不同,与金属离子配位时的空间位阻不同。苏糖酸比葡萄糖酸的位阻明显要小,因此其配合物的稳定性比葡萄糖酸大是可以理解的。氢离子的体积极小,因而,空间位阻对质子化常数的影响很小,以至两者无差别。尽管苏糖酸配合物的生成常数较相应葡萄糖酸配合物为大,但从生成常数和配体的质子化常数可以计算出在 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苏糖酸钙体系中钙配合物的含量在 $\text{pH} = 4$ 以上并稳定上 11% 左右,大部分为游离钙离子和苏糖酸根离

子。Cd 配合物的含量在 pH=4 以上, 稳定在 20% 左右, 而钴配合物的含量则可达到 35%。由于苏糖酸钙的稳定常数较葡萄糖酸钙大, 即在生理 pH (中性范围) 内苏糖酸钙 ($1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中有约 11% 的钙以分子状态存在。而 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ L-苏糖酸钙在生理 pH 下, 将有 87% 钙为分子状态。这些结果在一定程度上能支持“分子补钙”的理论。相比之下, 苏糖酸铜配合物则相当稳定, pH 超过 7 则基本无游离金属离子存在 (图 3)。

表 1 不同金属离子与苏糖酸、葡萄糖酸的配位反应及其平衡常数

Table 1 Model and Its Formation Constant ($\log K$) of Different metal Ions with L-threonic Acid and Gluconic Acid at 298 K, $I=0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$

L-threonic acid	model	$\log K$	gluconic acid
H		3.56 ± 0.09	$3.56^{[7]}$
Ca	110	1.74 ± 0.14	1.21
Zn	110	2.00 ± 0.06	1.70
Cd	120	4.62 ± 0.08	$2.10^{[8]}$
Co	110	2.29 ± 0.08	
Cu	110	3.65 ± 0.11	
	11-1	-2.42 ± 0.22	
	12-2	-5.41 ± 0.15	-13.7 (22-4) ^[9]

苏糖酸与铜形成的配合物比较复杂。根据滴定曲线分析, 体系中所生成的主要物种为 (12-2) 配合物, 经计算机拟合, 本研究中铜配合物的配位模型主要为 (110)、(11-1) 和 (12-2)。葡萄糖酸铜配合物的配位模型各不相同^[9~12]。以前较多的研究认为铜与葡萄糖酸形成双核配合物^[9~11], 但 Nagy 等通过 ESR 和磁化率研究证明葡萄糖酸铜配合物中的铜核无任何作用^[12], 否定了以前所设想的双核结构^[9~11]。苏糖酸铜配合物的滴定曲线与文献中葡萄糖酸铜配合物的滴定曲线明显不同^[10]。由于葡萄糖酸铜配合物的模型混乱, 加之以前对稳定常数的测定都未经计算机拟合, 对于象葡萄糖酸铜这样较为复杂的体系, 其可信程度较低。因此, 本研究体系难以与葡萄糖铜体系进行比较。在我们的研究条件下苏糖酸与铜形成了单核配合物。体系中所发生的配位反应如下:

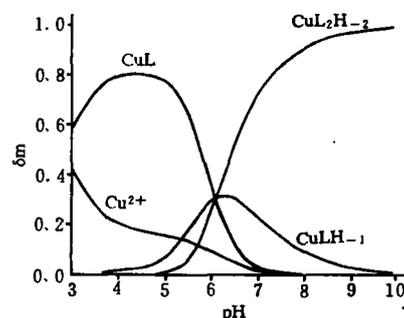
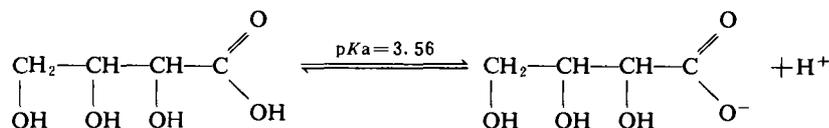


图 3 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铜 (I) - $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苏糖酸体系的分布曲线

Fig. 3 Distribution curves of $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ copper (I) and $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ L-threonic acid system

[11] Sawyer, D. T. Chem. Rev., 1964, 64, 633.

[12] Nagy, L.; Zsokla, L.; Burger, K.; Rockenbauer, A.; Kiss, J. T. J. Crystallogr. Spectrosc. Res., 1989, 19, 911.

COORDINATION REACTION OF L-THREONIC ACID WITH METAL IONS

Sun Xiangde Yin Xiangzhen Zhu Shourong Lin Huakuan Yan Xi Sun Hongwei Chen Yunti

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

The protonation of L-threonic acid and complex formation constant of L-threonic acid with calcium(II), cadmium(II), zinc(II), cobalt(II) and copper(II) binary complex were determined at 298K, $I=0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$. The protonation constant of L-threonic acid ($\log K=3.56$) is the same as gluconic acid. Complex formation constant are obviously larger than that of gluconate complex. Proton of alcoholic hydroxyl does not dissociate when coordinated to Ca(II), Cd(II), Zn(II) and Co(II). However, alcoholic proton was dissociated with $pK_a 6.07$ when coordinated to Cu(II). The formation constants are ; Calcium(II), 1.74(110); Cd(II), 4.63(120); Zn(II), 2.00(110); Co(II), 2.29(110); Cu(II), 3.65(110), $-2.42(11-1)$, $-5.41(12-2)$.

Keywords: L-threonic acid complex formation constant