

## L- 苏糖酸锰的制备及标准生成焓

俱战锋 高胜利\* 陈三平 杨旭武

(陕西省物理无机化学重点实验室, 西北大学化学系, 西安 710069)

关键词: L- 苏糖酸锰 制备 热分析 标准生成焓  
 分类号: O643. 24 O643. 1

L- 苏糖酸作为金属离子的载体, 可使金属离子易与氨基酸或蛋白质结合而被动物吸收和利用<sup>[1]</sup>。L- 苏糖酸钙就是一种优秀的钙补充剂, 其吸收率达 95% 以上, 是传统钙补充剂的 2~3 倍, 无任何毒副作用, 1% 的 L- 苏糖酸钙能使维生素 C 的吸收增加 1.8 倍<sup>[2,3]</sup>, 国外已有苏糖酸产品及专利<sup>[4]</sup>, 国内也有苏糖酸钙产品问世。文献<sup>[5]</sup>报道,  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  L- 苏糖酸钙在生理 pH 下, 将有 87% 钙为分子状态, 这一结果显然支持了“分子补钙”的理论, 也是其成为优秀钙补充剂的原因。锰是人体必需的微量元素之一, 它以二价形式存在于各种金属蛋白或金属酶中, 如精氨酸酶、脯氨酸胺酶、丙酮酸羧化酶、RNA 多聚酶、超氧化物歧化酶、伴入豆蛋白等。另外还有上百种酶可由  $\text{Mn}^{2+}$  激活, 其中有水解酶、脱羟酶、激酶和肽酶等。含锰激酶对人体生化代谢具有非常重要的作用, 与消除自由基、抗衰老、粘多糖的合成、钙磷代谢、生殖与生长发育等都有密切关系。因此研究  $\text{Mn}^{2+}$  与 L- 苏糖酸的新化合物, 可望得到一种理想的锰补充剂。文献<sup>[6,7]</sup>报道了一些金属离子, 如  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Cr}^{3+}$  与 L- 苏糖酸的化合物的制备。陈三平等曾顺利制备过 L- 苏糖酸锌和 L- 苏糖酸钙<sup>[8]</sup>, 并报道了它们的标准生成焓<sup>[9]</sup>。而有关  $\text{Mn}^{2+}$  与 L- 苏糖酸的化合物的制备及其性质, 尚未见文献报道。

本文以 L- 苏糖酸与 MnO 反应后的溶液浓缩加无水乙醇制得一水合物  $\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (经

HPLC 分析, 纯度 > 99.9%), 用化学分析、元素分析、IR 光谱、TD-DTG 和量热法研究了它的理化性质。

## 1 实验部分

## 1.1 试剂与仪器

L- 抗坏血酸 (Vc), B. R. (东北制药总厂);  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  和 MnO 均为 A. R. (西安化学试剂厂); 2400 型元素分析仪 (PE 公司);  $\text{Mn}^{2+}$  含量用 EDTA 滴定法测定; TG-7 型热重分析仪 (PE 公司); BRUKER EQ UINOX-550 型傅立叶红外分光光度计 (KBr 压片); RBC-II 型精密转动弹热量计<sup>[10]</sup>, 实验方法和步骤与文献<sup>[11]</sup>相同, 燃烧反应的起始温度为  $(25.0000 \pm 0.0005)^\circ\text{C}$ , 初始氧压为 2.5 MPa, 终态产物分析用文献<sup>[10]</sup>的方法, 热交换校正值采用 Linio-Pyfungdelel-Wsava 公式<sup>[12]</sup>, 使用前用热值基准苯甲酸 (纯度 99.999%, 标准氧弹条件下, 燃烧能为  $-26434 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 进行标定, 热量计能当量为  $(17936.01 \pm 9.08) \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ , 精度  $5.06 \times 10^{-4}$ 。

## 1.2 L- 苏糖酸锰的制备

称取按文献<sup>[13,14]</sup>方法制得的 L- 苏糖酸钙固体粉末 0.01 mol 溶于 200 mL 水中, 搅拌下加入含 0.01 mol 草酸的水溶液, 搅拌 1 h, 生成大量白色沉淀, 过滤后滤液中加入过量 MnO 粉末, 边加边搅拌, 升温至  $80^\circ\text{C}$  搅拌 4 h, 降至室温再搅拌 5 h, 滤去不溶的 MnO, 将滤液减压浓缩至约 30 mL, 加入 100 mL 无

收稿日期: 2002-03-12。收修改稿日期: 2002-07-16。

\* 通讯联系人。E-mail: weizhang@nwu.edu.cn

第一作者: 俱战锋, 男, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 配位化学与热化学。

水乙醇, 即得白色沉淀, 过滤, 少量无水乙醇洗涤 2 次, 真空下干燥至恒备用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物的组成及溶解性

产物经化学分析,  $Mn^{2+}$  含量为 16.48%, 计算值为 16.01%; 元素分析实测值 C: 为 28.44%, H 为 4.75%, 计算值分别为 28.00% 和 4.70%, 可知其组成符合  $Mn(C_4H_7O_5)_2 \cdot H_2O$ 。产物易溶于水, 微溶于甲醇, 不溶于乙醇。

### 2.2 产物的结构分析

*L*-苏糖酸与 *L*-苏糖酸锰的 IR 光谱如图 1 所示, 为了比较, 图中画出 *L*-苏糖酸钙和 *L*-苏糖酸锌的 IR 图谱<sup>[8]</sup>, 它们的主要基团振动吸收数据列于表 1。

由图 1、表 1 和文献<sup>[15]</sup>可知: 对于配体而言, 由于羟基是强极性基团, 多羟基化合物的缔合现象非常显著, 当溶液浓度增加时, OH 伸展振动吸收峰

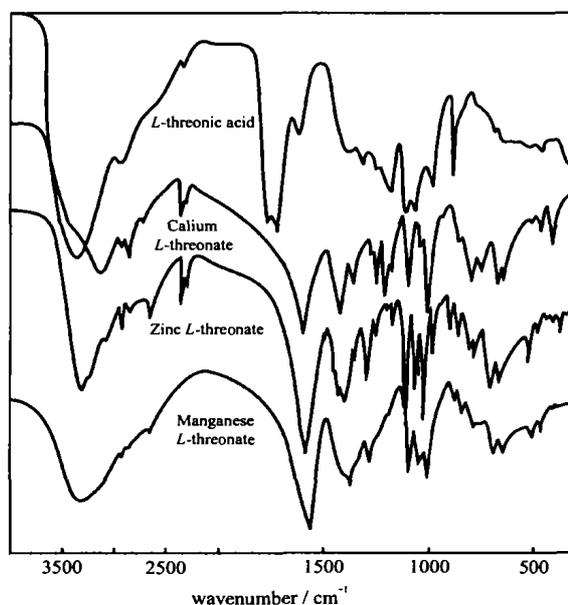
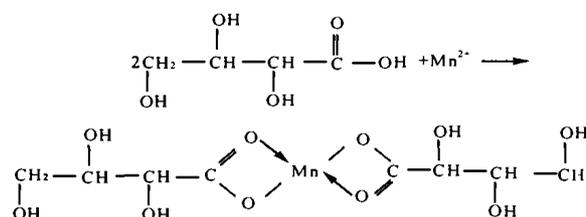


图 1 *L*-苏糖酸及其金属化合物的 IR 光谱

Fig. 1 IR spectra of *L*-threonic acid and its metal compounds

向低波数方向位移, 在  $3400 \sim 3200\text{cm}^{-1}$  处出现 1 个宽而强的吸收峰; 羟基和羰基形成氢键将使羰基的双键特征降低, 吸收向低波数方向位移至  $1739.5\text{cm}^{-1}$ ; 游离羧酸的 O-H 伸展振动吸收位于  $3500\text{cm}^{-1}$  处, 其二分子缔合物因羟基和羰基形成氢键而向低波数方向位移, 在  $3200 \sim 2500\text{cm}^{-1}$  处出现 1 个宽而散的峰, 这个峰通过和脂肪族基的伸展振动峰重叠, 是典型羧酸存在的特征峰( $2928.5\text{cm}^{-1}$ )。新化合物相对于配体, 其羰基吸收位置则有显著的变化, 说明羰基氧原子与  $Mn^{2+}$  配位, 因配体脱质子配位而使羧基显示出羧酸根性质, 分裂为双峰; 其对称伸展振动吸收位于  $1400\text{cm}^{-1}$  附近, 反对称伸展振动吸收在  $1610 \sim 1550\text{cm}^{-1}$  处, 都为特征的强吸收峰。而吸收峰的位移是配位后环境的影响。 $3400\text{cm}^{-1}$  的吸收峰更宽, 说明苏糖酸锰含有结晶水, 也是它与 *L*-苏糖酸锌和 *L*-苏糖酸钙 IR 图的区别之一。

因此可认为, 反应时  $Mn^{2+}$  与配体的羰基氧配位, 同时与羧基脱质子配位; 而醇羟基质子不解离, 与文献<sup>[5]</sup>的结论一致, 其中  $Mn^{2+}$  的配位数为 4, 反应式为:



### 2.3 新化合物的热稳定性

图 2 为新化合物 *L*-苏糖酸锰的 TG-DTG 曲线。从图中可以看出, 样品受热后有 2 次明显失重过程。由于其失重残留率的实验值(分解机理箭头下数值)与计算值(箭头下括号中数值)十分接近, 加之中间产物的 IR 图谱与化合物相同, 只是  $3400\text{cm}^{-1}$  的峰变尖锐, 最终产物的 IR 光谱图与 Sadtler 标准谱图一致, 可以认为配合物的热分解机理为(温度中间值为 DTG 峰温):

表 1 *L*-苏糖酸及其金属化合物的红外光谱数据

Table 1 Data of IR Absorption of Main Groups of *L*-Threonic Acid and its Metal Compounds ( $\text{cm}^{-1}$ )

compounds	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$	$\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$	$\nu_{\text{C-O}}$
<i>L</i> -threonic acid	3366.2	2928.5	1739.5	—	—	1204.1, 1092.7, 1131.5, 1011.1
Zinc <i>L</i> -threonate	3317.8	2931.6	—	1591.8	1418.2, 1310.5	1128.2, 1044.8
Calcium <i>L</i> -threonate	3130.0	2865.6	—	1606.5	1440.1, 1376.0	1113.5, 1024.3
Manganese <i>L</i> -threonate	3343.6	2875.8	—	1591.3	1406.8, 1308.2	1124.9, 1077.9

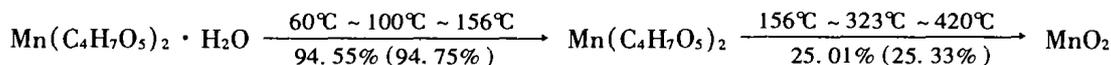


表 2 L- 苏糖酸锰恒容燃烧能的实验结果

Table 2 Experimental Results of Constant-Volume Combustion Energy for the Manganese L-Threonate

No.	mass of sample a/g	calibrated heat of combustion wire $q_c$ /J	calibrated heat of acid $q_n$ /J	calibrated $\Delta_c T$ /K	combustion energy of sample $-\Delta_c E$ /(J · g <sup>-1</sup> )
1	1.03660	9.90	5.22	0.5689	9864.45
2	1.05625	10.80	5.45	0.5794	9858.80
3	1.02369	12.60	5.20	0.5623	9870.17
4	1.00376	12.60	5.14	0.5504	9852.80
5	1.00132	11.70	5.10	0.5502	9874.16
6	0.99684	12.60	5.08	0.5467	9854.45
mean					9862.47 ± 3.52

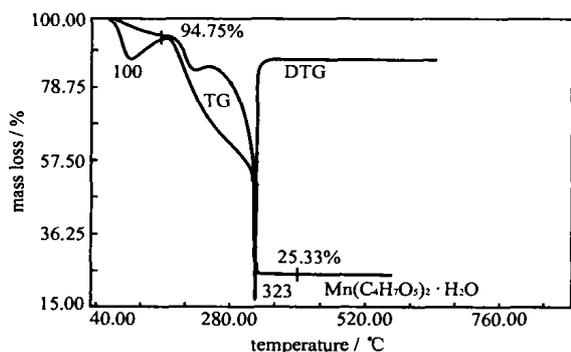


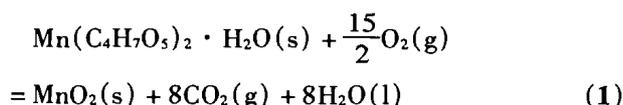
图 2 L- 苏糖酸锰的 TD-DTG 曲线

Fig. 2 TG-DTG curves for manganese L-threonate

### 2.4 化合物的标准生成焓

表 2 为 L- 苏糖酸锰恒容燃烧能的测定结果。

其标准燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ominus$  是指在 298.15K、0.1MPa 下,下列理想燃烧反应的焓变:



$\Delta_c H_m^\ominus$  可由 (2) 式求得为  $(-3383.07 \pm 1.21) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\Delta_c H_m^\ominus = \Delta_c E + \Delta nRT \quad (2)$$

依据热化学方程式 (1), 用 Hess 定律计算它的标准生成焓:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus &= [\Delta_f H_m^\ominus(\text{s}) + 8\Delta_f H_m^\ominus(\text{g}) + 8\Delta_f H_m^\ominus(\text{l})] \\ &\quad - \Delta_c H_m^\ominus \end{aligned} \quad (3)$$

这里,  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{s}) = (-520.03) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

$\Delta_f H_m^\ominus(\text{g}) = (-393.51 \pm 0.13) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

$\Delta_f H_m^\ominus(\text{l}) = (-285.83 \pm 0.04) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [16]。

结果算得其标准生成焓为  $(-2571.68 \pm 1.63) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  与 L- 苏糖酸钙和 L- 苏糖酸锌的标准生

成焓 (分别为  $-2653.34 \pm 1.08$  和  $-2648.69 \pm 1.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [9] 相当, 再次说明它们属同类化合物。

### 参 考 文 献

[1] SUN Xiang-De (孙祥德), YIN Xiang-Chen (殷向晨), ZHU Shou-Rong (朱守荣) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1998**, **19**(6), 849.

[2] Fay M. J., Verlangier A. J. *Life Science*, **1991**, **49**, 1377.

[3] Fay M. J., Bush M. J., Verlangier A. J. *General Pharmacology*, **1994**, **25**(7), 1465.

[4] Markham R. G. *US Patent*, 4 822 816, **1989-04-18**.

[5] SUN Xiang-De (孙祥德), YIN Xiang-Chen (殷向晨), ZHU Shou-Rong (朱守荣) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **1998**, **14**(1), 109.

[6] YU Kai (于 凯), WANG Zi-Wen (王志文), KOU Fu-Ping (寇福平) *CN Patent*, 1200366A, **1998-12-02**.

[7] YU Kai (于 凯), KOU Fu-Ping (寇福平), WANG Zi-Wen (王志文) *WO 00/10962*, **2000-03-02**.

[8] CHEN San-Ping (陈三平), JU Zhan-Feng (俱战峰), GAO Sheng-Li (高胜利) *Yingyong Huaxue (Chinese Journal of Applied Chemistry)*, **2001**, **18**(9), 761.

[9] Chen SP, Ju ZF, Li HY, Gao SL. *Chem. Pap.*, **2001**, **55**(4), 239.

[10] Gao SL, Chen SP, Yang XW, Hu RZ, Shi QZ. *Chinese Journal of Chemistry*, **2001**, **19**(11), 1037.

[11] YANG Xin-Fa (杨新法), YANF Xu-Wu (杨旭武), SUN Ling-Zhen (孙玲珍) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1986**, **7**, 363.

[12] Popov M. M. *Thermometry and Calorimetry*, Moscow Univ. Press: Moscow, **1954**, p382.

- [13] Wei C. C., Debernardo S., Teng J. P. J. *Org. Chem. Spectra*, Beijing: Chemical Industry Press, 1979, p129.  
1985, 50, 3462. [16] Report of the CODATA Task Group on Key Values for  
Thermodynamics *J. Chem. Thermodyn.*, 1978, 10, 903.
- [14] Isbell H. S., Frush H. C. *Carbohydr. Res.*, 1979, 72, 301.
- [15] DONG Qing-Nian (董庆年) *Hongwai Guangpu (Infrared Spectra)*, Beijing: Chemical Industry Press, 1979, p129.

## Synthesis and Standard Enthalpy of Formation of Manganese *L*-Threonate

JU Zhan-Feng GAO Sheng-Li\* CHEN San-Ping YANG Xu-Wu

(*Shaanxi Key Laboratory of Physical-Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069*)

The pink powder of manganese *L*-threonate was obtained by extracting with alcohol the concentrated solution derived from the reaction between *L*-threonic acid solution prepared by double decomposition reaction of calcium *L*-threonate with oxalic acid and superfluous manganese oxide at 80°C for certain time. The composition of the new compound was determined by chemical and elemental analyses and its formula fits  $\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , the IR spectra indicated that  $\text{Mn}^{2+}$  in the compound coordinates to oxygen atom of the carboxyl group, while the proton of the carboxyl group is dissociated, it was assumed that the coordination number of  $\text{Mn}^{2+}$  was 4. The results of TG-DTG showed that the compound have fairish stability, the intermediate and final product of the thermal decomposition of the compound are  $\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5)_2$  and  $\text{MnO}_2$ , respectively. The constant volume combustion energy of the compound,  $\Delta_c E$ , were determined by a precise rotating-bomb calorimeter at 298.15K, it was  $(-3384.30 \pm 1.21) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , its standard enthalpy of Combustion,  $\Delta_c H_m^\ominus$ , and standard enthalpy of formation,  $\Delta_f H_m^\ominus$ , were calculated. They are  $(-3383.07 \pm 1.21) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  and  $(-2571.68 \pm 1.63) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectively.

**Keywords:** manganese *L*-threonate synthesis standard enthalpy of formation