

文章编号: 1000-5862(2014)03-0300-04

甘氨酸锰的合成及表征

舒绪刚¹, 张敏², 樊明智³, 滕冰³, 吴信³

(1. 仲恺农业工程学院化学化工学院 广东 广州 510225; 2. 广州天科生物科技有限公司 广东 广州 510896;

3. 中国科学院亚热带农业生态研究所 湖南 长沙 410125)

摘要: 以甘氨酸和硫酸锰为原料合成了饲料添加剂甘氨酸锰, 并通过 IR、TG 和 X-射线单晶衍射分析确定了化合物的结构. 分析表明甘氨酸锰为复合物, 其晶体属于三斜晶系, 空间群为 $P-1$, 晶胞参数: $a = 0.602\ 44(3)\ \text{nm}$, $b = 0.678\ 69(4)\ \text{nm}$, $c = 1.391\ 10(8)\ \text{nm}$, $\alpha = 85.447(5)^\circ$, $\beta = 83.221(5)^\circ$, $\gamma = 83.229(5)^\circ$, $V = 0.530\ 85(5)\ \text{nm}^3$, 分子式为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 316.15$, $Z = 2$, $R_1 = 0.022\ 5$, $wR_2 = 0.056\ 2$ ($I > 2\sigma(I)$), $S = 1.081$. 化合物中锰的配位数为 6, 配位多面体为变形的八面体构型, 分子式为 $\{[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}][\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\}$.

关键词: 饲料添加剂; 甘氨酸锰; 合成; 结构分析

中图分类号: S 816.32 **文献标志码:** A

0 引言

矿物质元素锰作为人和动物的一种必要营养素是 1937 年在动物实验中首次发现, 之后对锰的代谢和功能的认识逐渐深入^[1]. 锰在动物体内含量虽少, 但在动物生命过程中有着重要作用^[2]. 饲料中的锰是动物体内锰的主要来源. 锰与氨基酸的螯合物具有化学稳定性好、生物利用率高、适口性好等优点. 罗绪刚等^[3-5]做了系列研究, 表明氨基酸锰络合物较硫酸锰等无机盐可增加肉仔鸡体内蛋白的合成及胆固醇的代谢. 近年来, 对有机锰源生物学利用率的研究结果有差异^[6-7], 与其产品质量可能存在影响, 因此, 研究其结构进而确定其质量标准, 对甘氨酸锰在食品和饲料添加剂领域的应用具有重要的意义.

本文以甘氨酸和硫酸锰为原料合成得到了甘氨酸锰, 分析了产物结构, 确定产物甘氨酸锰为复合物, 进一步拓宽丰富有机锰添加剂的研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甘氨酸($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)、硫酸锰、无水乙醇等均分为

析纯.

红外光谱采用德国布鲁格公司生产的 BRUKER 红外光谱仪; TG 分析采用法国 SETRAM 公司生产的 LAB-SYS 热分析仪; 单晶采用德国 Bruker 公司生产的单晶 X-射线衍射仪(Smart 1000-CCD)分析.

1.2 甘氨酸锰的合成

称取 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2\ 7.5\ \text{g}$ ($0.1\ \text{mol}$) 和 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\ 15.4\ \text{g}$ ($0.1\ \text{mol}$) 混匀, 加入 50 mL 蒸馏水, 搅拌加热至 $80\ ^\circ\text{C}$, 反应 30 min; 反应液冷却析出淡粉色晶体粉末. 过滤, 用无水乙醇洗涤, 干燥得 24.3 g, 产率约 90%, 锰含量^[8]为 17.1%, 甘氨酸含量^[9]为 23.8%.

1.3 晶体结构测定

称取甘氨酸锰 5 g, 溶于 100 mL 蒸馏水, 过滤, 滤液密封静置数日, 有淡粉色透明晶体析出. 选取尺寸大小 $0.20\ \text{mm} \times 0.16\ \text{mm} \times 0.14\ \text{mm}$ 的晶体进行测试. 在 150 K, 以 Mo K_α 射线($\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$)为光源, 采用 ω 扫描方式. 全部衍射数据经 L_p 因子和经验吸收校正, 晶体结构由重原子法解出, 并经最小二乘精修, 采用 SHELXTL-97^[10-12]程序完成. 氢原子采用理论模型和从差 Fourier 图 2 种方法找到, 并进行各向同性修正(复合物甘氨酸锰的 CCDC 号为 970090).

收稿日期: 2013-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(31101730), 广州市创新型企业专项资金(2013J1400006)和企业工程中心专项(12G0092)资助项目.

作者简介: 舒绪刚(1976-), 男, 湖北黄冈人, 副教授, 博士, 主要从事饲料添加剂的研究与开发.

2 结果与讨论

2.1 化合物的晶体结构

化合物晶体结构参数列于表 1 ,分子结构见图 1 ,晶胞结构见图 2.

甘氨酸锰中的锰离子配位数都为 6(见图 1 和图 2) 形成正八面体构型. Mn1 与 6 个水分子的氧配位 ,键角 O1—Mn1—O3、O1—Mn1—O2 和 O2—Mn1—O3 均为 90° ,Mn1—O2 的键长为 0. 221 22(14) nm ,比 Zn1—O1 的键长 0. 214 51(14) nm 和 Zn1—O3 的键长 0. 215 74(13) nm 略长 这是由不常规 O—H…S 氢

键引起(见表 3) ,使 Zn1 配位的正八面体构型略微变形. Mn2 与 2 个甘氨酸的羧基氧和 4 个水分子配位 ,配体中端氨基活泼易接受 1 个 H 形成—NH₃⁺. 键角 O4—Mn2—O5、O4—Mn2—O6 和 O5—Mn2—O6 均为 90° ,Mn2—O6 的 键 长 为 0. 221 46(14) nm ,比 Mn2—O4的键长 0. 213 79(13) nm 和 Mn2—O5 的键长 0. 218 86(14) nm 长 这引起了 Mn2 配位八面体的畸变. 在甘氨酸锰固体中 ,分子之间明显的相互作用主要是以经典 O—H…O、N—H…O 和非经典 O—H…S 氢键的形式存在(见表 2) ,使分子间堆积形成 3 维结构.

表 1 化合物的晶体学数据

| | | | |
|------------------------------------|---|---|---|
| Formula | C ₂ H ₁₅ NO ₁₁ MnS | <i>F</i> (000) | 326 |
| <i>Mr</i> | 316. 15 | Limiting indices | $-7 \leq h \leq 6, -8 \leq k \leq 6, -15 \leq l \leq 15$ |
| Crystal system <i>space group</i> | triclinic <i>P</i> -1 | <i>T</i> /K | 149. 7(4) |
| <i>a</i> /nm | 0. 602 44(3) | wave/nm | 0. 071 073 |
| <i>b</i> /nm | 0. 678 69(4) | <i>V</i> /nm ³ | 0. 538 71(5) |
| <i>c</i> /nm | 1. 391 10(8) | <i>Z</i> | 2 |
| α /(°) | 85. 447(5) | <i>S</i> | 1. 081 |
| β /(°) | 83. 221(5) | <i>R</i> (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) | <i>R</i> ₁ = 0. 022 5 μ <i>R</i> ₂ = 0. 056 2 |
| γ /(°) | 83. 229(5) | <i>R</i> (all data) | <i>R</i> ₁ = 0. 025 5 μ <i>R</i> ₂ = 0. 058 1 |
| <i>D</i> /(g · cm ⁻³) | 1. 494 | Largest diff. Peak 和 hole <i>e</i> /nm ³ | 295 , -411 |

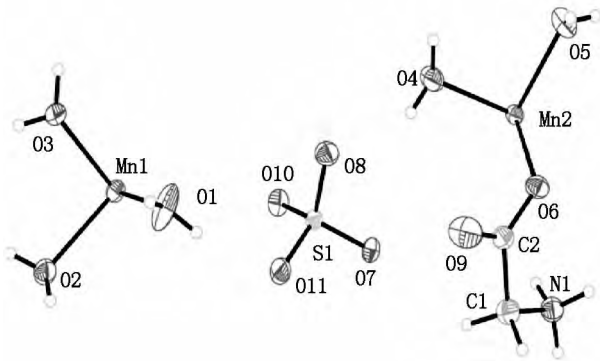


图 1 化合物的结构单元

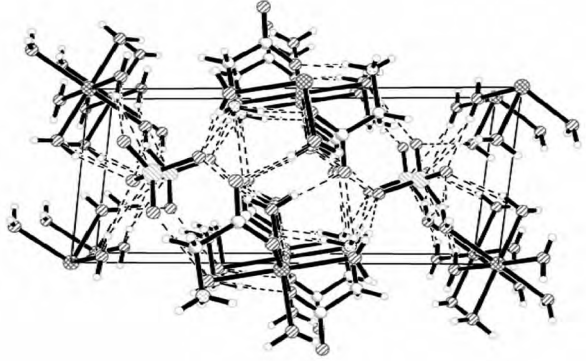


图 2 化合物的晶胞结构(虚线为氢键)

表 2 化合物的氢键键长和键角

| Donor-H…Acceptor | 键长/nm 键角/(°) | | | |
|------------------------------------|---------------|--------|----------------|------------|
| | D—H/nm | H…A/nm | D…A/nm | D—H…A/(°) |
| O(1) —H(3) …O(11) | 0. 082 | 0. 195 | 0. 274 58(19) | 164. 2 |
| O(1) —H(3) …S(1) | 0. 082 | 0. 277 | 0. 343 96(15) | 140. 2 |
| O(2) —H(2) …O(10) ¹ | 0. 082 | 0. 202 | 0. 280 58(19) | 159. 4 |
| O(2) —H(1) …O(11) ² | 0. 085 | 0. 187 | 0. 271 80(2) | 173. 0 |
| O(2) —H(1) …S(1) ³ | 0. 085 | 0. 298 | 0. 380 67(15) | 163. 5 |
| O(4) —H(14) …O(8) | 0. 082 | 0. 202 | 0. 275 70(2) | 149. 4 |
| O(4) —H(14) …S(1) | 0. 082 | 0. 297 | 0. 374 02(16) | 158. 0 |
| O(3) —H(13) …O(10) ⁴ | 0. 082 | 0. 199 | 0. 278 20(2) | 162. 5 |
| O(3) —H(13) …S(1) ⁵ | 0. 082 | 0. 299 | 0. 372 76(15) | 150. 7 |
| O(3) —H(12) …O(7) ⁶ | 0. 085 | 0. 189 | 0. 273 80(2) | 173. 7 |

表 2(续)

| Donor-H...Acceptor | D—H/nm | H...A/nm | D...A/nm | D—H...A/(°) |
|---------------------------------|--------|----------|--------------|-------------|
| O(3)—H(12)···O(11) ⁷ | 0.085 | 0.265 | 0.315 36(19) | 119.1 |
| O(3)—H(12)···S(1) ⁸ | 0.085 | 0.272 | 0.348 46(15) | 150.5 |
| O(5)—H(11)···O(7) ⁹ | 0.082 | 0.190 | 0.269 92(19) | 166.3 |
| O(5)—H(10)···O(8) ¹⁰ | 0.076 | 0.198 | 0.274 07(18) | 175.6 |
| O(5)—H(10)···S(1) ¹¹ | 0.076 | 0.295 | 0.367 10(13) | 157.2 |
| O(1)—H(9)···O(10) ¹² | 0.075 | 0.200 | 0.273 21(19) | 164.2 |
| O(1)—H(9)···S(1) ¹³ | 0.075 | 0.290 | 0.362 27(14) | 161.5 |
| O(4)—H(15)···O(9) ¹⁴ | 0.084 | 0.183 | 0.266 30(2) | 170.6 |
| N(1)—H(6)···O(6) ¹⁵ | 0.089 | 0.203 | 0.288 10(2) | 158.7 |
| N(1)—H(4)···O(8) ¹⁶ | 0.089 | 0.210 | 0.288 60(2) | 146.9 |
| N(1)—H(5)···O(9) ¹⁷ | 0.089 | 0.230 | 0.287 70(2) | 122.8 |
| N(1)—H(5)···O(5) ¹⁸ | 0.089 | 0.232 | 0.309 30(2) | 145.8 |

Symmetry transformations used to generate the equivalent atoms: 1 = $-x, -y, -z$; 2 = $-x, -y+1, -z$; 3 = $-x, -y+1, -z$; 4 = $-x, -y, -z$; 5 = $-x, -y, -z$; 6 = $-x+1, y-1, -z$; 7 = $-x+1, y-1, -z$; 8 = $-x+1, y-1, -z$; 9 = $-x-2, y+1, -z+1$; 10 = $-x-1, -y+1, -z+1$; 11 = $-x-1, -y+1, -z+1$; 12 = $x+1, y, z$; 13 = $x+1, y, z$; 14 = $-x-1, -y+1, -z+1$; 15 = $-x, y+1/2, -z$; 16 = $-x-2, -y+2, -z+1$; 17 = $x-1, y, z$; 18 = $-x-2, -y+1, -z+1$.

2.2 红外光谱分析

采用 KBr 压片法测甘氨酸和甘氨酸锰的红外光谱图(见图 3),甘氨酸与硫酸锰复合后的一些主要吸收峰同配体相比发生了明显位移,相对强度也有所改变.甘氨酸在 $2\ 500 \sim 3\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 间有一较强宽吸收峰,而甘氨酸锰此处的峰型明显变化,在 $3\ 157\ \text{cm}^{-1}$ 处有一较窄的吸收峰,较甘氨酸配体向高波数移动,表明甘氨酸锰中含结晶水.甘氨酸锰在 $1\ 607$ 和 $1\ 422\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别是羧酸根离子的反对称伸缩振动 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和对称伸缩振动 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 吸收峰,较配体向高波数移动(甘氨酸的羧酸根离子的反对称伸缩振动 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和对称伸缩振动 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 为 $1\ 595$ 和 $1\ 334\ \text{cm}^{-1}$),表明羧酸氧参与了配位.甘氨酸锰在 $1\ 114\ \text{cm}^{-1}$ 处的强峰和 $651\ \text{cm}^{-1}$ 处的中强峰为硫酸根的特征吸收峰^[13].

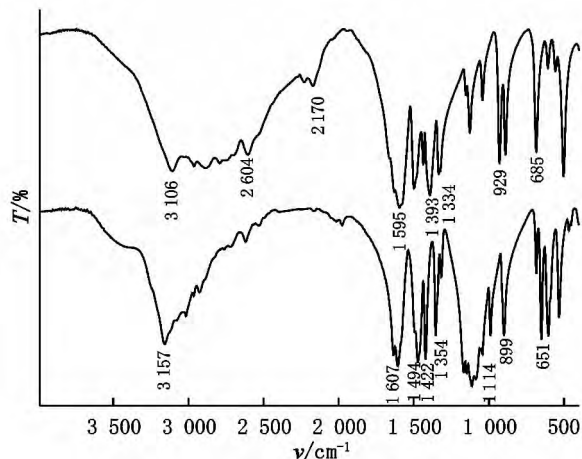


图 3 甘氨酸和甘氨酸锰的红外光谱图

2.3 TG 分析

在 NETZSCH STA 409 型热天平上以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比在氮气氛围中测定,升温速率为 $10\ \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$.从图 4 可知,甘氨酸锰较稳定,TG 曲线上在 $395\ ^\circ\text{C}$ 开始有一明显失重平台,至 $400\ ^\circ\text{C}$ 失重为 29.0% ,与失去 5 分子结晶水的理论值吻合,说明该化合物分子含 5 个结晶水,分子式为 $\text{C}_2\text{H}_{15}\text{NO}_{11}\cdot\text{MnS}$, $400\ ^\circ\text{C}$ 复合物失去结晶水开始分解.

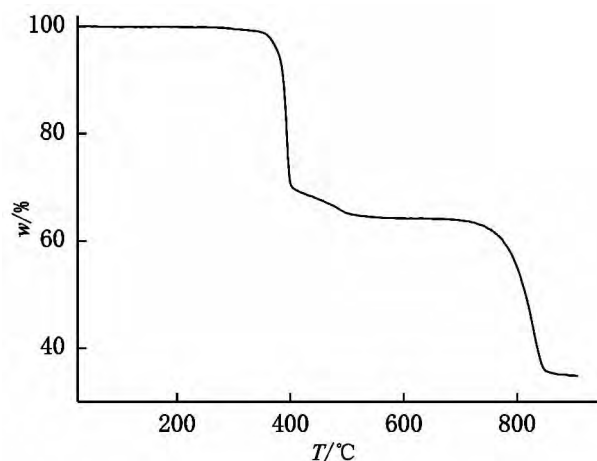


图 4 甘氨酸锰的 TG 图

3 结论

本文合成了甘氨酸锰,为以甘氨酸锰硫酸盐形式存在的复合物.合成工艺简单,滤液还可以进行重复利用,无副产物,对环境不会造成污染.产品的纯度高,性能稳定,可作为锰源饲料添加剂广泛使用.通过 IR、TG 和 X-射线单晶衍射分析确定甘氨酸锰的分子式为

$\{ [\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \}$.

4 参考文献

- [1] 蔡辉益. 养禽业中锰的应用 [J]. 辽宁畜牧兽医, 1986 (5): 32-35.
- [2] 张金环, 甄二英, 张艳铭, 等. 锰的营养学研究进展 [J]. 饲料博览, 2005 (2): 8-10.
- [3] 张仲建, 吕林, 罗绪刚, 等. 锰对肉仔鸡生长性能、胴体性能和血清生化指标的影响 [C] // 中国家禽科学研究进展: 第14次全国家禽科学核计卒论文集, 广州, 2009.
- [4] 计峰, 罗绪刚, 刘斌. 有机锰源络合率的研究 [J]. 安徽农业大学学报, 2005, 32 (1): 59-63.
- [5] 罗绪刚, 苏琪, 黄俊纯, 等. 肉仔鸡实用饲料中锰的适宜水平的研究 [J]. 畜牧兽医学报, 1991, 22 (4): 313-317.
- [6] De Rosa G, Keen C L, Leach R M, et al. Regulation of superoxide dismutase activity by dietary manganese [J]. Journal of Nutrition, 1980, 110: 795-804.
- [7] Scheideler S E. Interaction of dietary calcium, manganese and manganese source (manganese oxide or manganese methionine chelate) on chick performance and manganese utilization [J]. Biological Trace Element Research, 1991, 29: 217-223.
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 20975.7—2008. 铝及铝合金化学分析方法: 第7部分: 锰含量的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [9] 国家标准化管理委员会. GB/T 6432—1994. 饲料中粗蛋白测定方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
- [10] Sheldrick G M. SHELXS-97, program for the solution of crystal structures [M]. Germany: University of Göttingen, 1997.
- [11] 陈小明, 蔡继文. 单晶结构分析原理与实践 [M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [12] 张美丽, 王敏. 稀土配合物 $[\text{Pr}(\text{1-}\beta\text{-pda})_{0.5}(\text{nbcu})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ 的合成及结构研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2013, 37 (6): 599-602.
- [13] 唐宗薰. 中级无机化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2003.

The Synthesis and Characterization of Glycine Manganese

SHU Xu-gang¹, ZHANG Min², FAN Ming-zhi³, TENG Bing³, WU Xin³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou Guangdong 510225, China;

2. Guangzhou Tanke Biological Technology Company, LTD, Guangzhou Guangdong 510627, China;

3. Institute of Subtropical Agriculture, The Chinese Academy of Sciences, Changsha Hunan 410125, China)

Abstract: Glycine and manganese sulfate were used to synthesis manganese glycine which was a kind of feed additives. Its structure was determined by IR, TG and X-ray single crystal diffraction analysis. Analysis showed that the complex crystallizes in triclinic space group $P\bar{1}$, $a = 0.602\ 44(3)\ \text{nm}$, $b = 0.678\ 69(4)\ \text{nm}$, $c = 1.391\ 10(8)\ \text{nm}$, $\alpha = 85.447(5)^\circ$, $\beta = 83.221(5)^\circ$, $\gamma = 83.229(5)^\circ$, $V = 0.530\ 85(5)\ \text{nm}^3$, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_{11}\text{MnS}$, $M_r = 316.15$, $Z = 2$, $R_1 = 0.022\ 5$, $wR_2 = 0.056\ 2$ ($I > 2\sigma(I)$), $S = 1.081$. Center of complex ions of Mn coordination number is 6, coordination polyhedron as distortion of octahedral configurations, the molecular formula is $\{ [\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \}$.

Key words: feed additives; glycine manganese; synthesis; structure analysis

(责任编辑: 刘显亮)