

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ФРУКТОЗЫ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ $C_2—C_9$

Я. И. Коренман, А. А. Бычкова, А. М. Чикалова, К. Б. Ким

Воронежская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию 27.08.2010 г.

Аннотация. Изучена экстракция фруктозы из водно-солевых растворов алифатическими спиртами нормального и изомерного строения, рассчитаны количественные характеристики процесса (коэффициенты распределения, степень извлечения). Разработаны условия экстракционного извлечения фруктозы (соотношения объемов фаз, pH среды, характер и концентрация высаливателя).

Ключевые слова: фруктоза, экстракция, гидрофильные растворители, хроматография, высаливатель.

Abstract. Extraction of fructose by normal aliphatic alcohols from water solutions was studied. Basic characteristics of process (degree of extraction, factors of distribution) are calculated. Conditions of extraction process are established (pH, character and concentration of salting-out agent).

Keywords: fructose, extraction, hydrophilic solvents, salting-out agent, chromatography.

ВВЕДЕНИЕ

Алифатические спирты широко применяются для извлечения органических соединений разных классов (фенолы, аминокислоты, витамины и другие) из водных сред [1—3]. Известно, что с увеличением числа атомов углерода в молекулах спиртов-гомологов их экстрагирующая активность по отношению к извлекаемому веществу систематически снижается [4].

До недавнего времени в качестве экстрагентов для извлечения различных соединений из водных сред применялись только нерастворимые в воде спирты, в основном $C_6—C_{10}$. Введение до экстракции в водный раствор электролита способствует образованию самостоятельной органической фазы и повышает количественные характеристики экстракции (коэффициент распределения D , степень извлечения R , %). С применением высаливателя возможно извлечение органических веществ из водных сред алифатическими спиртами $C_2—C_5$, полностью или частично растворимыми в воде.

Экстракция углеводов алифатическими спиртами не изучена. Известны коэффициенты распределения фруктозы в системах диэтиловый эфир — вода ($2,39 \cdot 10^{-2}$) и 2-метилпропанол — вода ($6,02 \cdot 10^{-6}$), при этом из всех условий установления коэффициентов D приводится только температура (20 ± 1 °C) [5].

Нами изучено извлечение фруктозы из водных растворов в системах алифатический спирт $C_2—$

C_9 — водно-солевой раствор. В идентичных условиях установлены коэффициенты распределения, рассчитана степень извлечения, исследовано влияние характера и концентрации высаливателя, а также pH водного раствора на величину D .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления водно-солевого раствора фруктозы 0,10 г препарата помещали в мерную колбу вместимостью 100 см³ и растворяли в 50 см³ дистиллированной воды. Добавляли кристаллический высаливатель (сульфат аммония, карбонат калия) практически до насыщения при перемешивании и доводили раствор до метки водой.

Экстракцию фруктозы из водно-солевого раствора проводили по известной методике [2]. В делительную воронку вместимостью 25 см³ помещали 15 см³ водно-солевого раствора фруктозы и 1 см³ алифатического спирта (объемное соотношение водно-солевой и органической фаз 15:1), экстрагировали 5 мин на вибросмесителе. Предварительно установлено, что в течение этого времени достигается межфазное равновесие. В качестве экстрагентов применяли алифатические спирты нормального и изомерного строения (этиловый, н.пропиловый, изопропиловый, н.бутиловый, изобутиловый, н.пентиловый, изопентиловый, н.гексиловый, н.октиловый, н.нониловый) квалификации х.ч. Экстракцию проводили при 20 ± 1 °C в широком интервале pH (2—12). После расслаивания системы (2 мин) водную фазу отделяли и анализировали методом тонкослойной хроматографии.

© Коренман Я. И., Бычкова А. А., Чикалова А. М., Ким К. Б., 2011

Таблица 1

Коэффициенты распределения (D) и степень извлечения (R , %) фруктозы в системах алифатический спирт — водно-солевой раствор [7]

№ п/п	Спирты	ε	δ	D		R , %	
				$(NH_4)_2SO_4$	K_2CO_3	$(NH_4)_2SO_4$	K_2CO_3
1	этиловый	24,3	22,0	—	9,8	—	32,9
2	н.пропиловый	20,1	22,9	16,7	8,2	45,5	29,1
3	н.бутиловый	17,1	24,6	11,3	6,8	36,2	25,4
4	н.пентиловый	13,9	9,4	9,0	4,8	31,1	19,4
5	н.гексиловый	13,3	9,1	7,1	3,2	26,2	13,8
6	н.октиловый	9,9	8,7	4,1	2,2	17,1	9,8
7	н.нониловый	—	8,5	3,1	1,7	13,5	7,7
8	изопропиловый	18,3	21,7	9,2	6,4	31,5	24,2
9	изобутиловый	16,4	22,7	7,0	4,7	25,9	19,0
10	изопентиловый	14,7	9,3	6,2	3,3	23,7	14,2

Анализ выполняли в хроматографических камерах размером 10x15 см. Пластины «Silufol[®]» (производство Kavalier, Czechoslovakia) с алюминиевой подложкой, сорбент «Silpearl» (широкопористый силикагель). Микрошприцем отбирали 0,001 см³ раствора, наносили на линию старта пластины и подсушивали на воздухе. На дно хроматографической камеры помещали смесь этилацетата, н.пропилового спирта, концентрированной уксусной кислоты и формамида в объемном соотношении 5 : 5 : 1 : 1, а также дистиллированную воду. Состав подвижной фазы устанавливали экспериментально. После достижения подвижной фазой линии финиша пластину извлекали из хроматографической камеры и сушили. Для проявления пластину обрабатывали смесью 1 см³ 85 %-ной ортофосфорной кислоты и 10 см³ ацетона, содержащего по 1,0 г дифениламина и анилина, затем термостатировали при 100–110 °С [6].

Коэффициент распределения и степень извлечения фруктозы рассчитывали по формулам [4]:

$$D = \frac{c_0}{c_{\text{в}}}, R = \frac{D}{D + f} \cdot 100,$$

где c_0 и $c_{\text{в}}$ — концентрации фруктозы в органической и водной фазах; f — соотношение равновесных объемов водной и органической фаз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлены коэффициенты распределения и степень извлечения фруктозы в системах алифатический спирт — водно-солевой раствор с применением полностью (этиловый, н.пропиловый, изопропиловый) или частично (н.бутиловый, изобутиловый, н.пентиловый, изопентиловый) растворимых в воде спиртов, а также не смешивающихся с водой (н.гексиловый, н.октиловый, н.нониловый) спиртов (табл. 1).

Изучение зависимости количественных характеристик экстракции от концентрации высаливателя, показало, что оптимальные параметры процесса достигаются в системах, практически насыщенных сульфатом аммония (рис. 1). Эта соль оказывает большее высаливающее действие по сравнению с карбонатом калия вследствие более высокой сольватирующей способности сульфат-ионов.

На экстракцию влияет состояние фруктозы в растворе, в частности, относительное содержание более активной ациклической формы. Исследована зависимость коэффициентов распределения фруктозы от реакции среды на примере экстракции н.пропиловым спиртом (рис. 2). Установлено, что независимо от характера применяемого высаливателя наибольшие коэффициенты распределения фруктозы достигаются при pH 4,0—5,0.

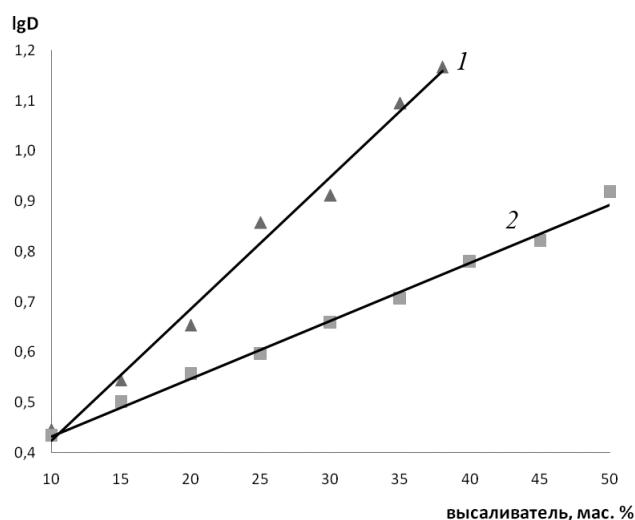


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения ($\lg D$) фруктозы при экстракции н.пропиловым спиртом от концентрации сульфата аммония (1) и карбоната калия (2)

Известно, что эффективность распределения биологически активных веществ в системах органический растворитель — насыщенный водно-солевой раствор определяется способностью экстрагентов образовывать с извлекаемым веществом устойчивые комплексы — сольваты, гидрато-сольваты, ионные ассоциаты [8]. Сольватация объясняется образованием водородных связей между ОН-группами фруктозы и атомом водорода спиртовой группы. При этом преимущественно происходит связывание ОН-группы при атоме C_6 за счет усиления полярности связи О—Н именно в этом положении.

С увеличением числа атомов углерода в молекулах алифатических спиртов их экстрагирующая активность по отношению к фруктозе закономерно уменьшается (рис. 3). Это объясняется ослаблением водородной связи между экстрагентом и распределяемым соединением вследствие снижения

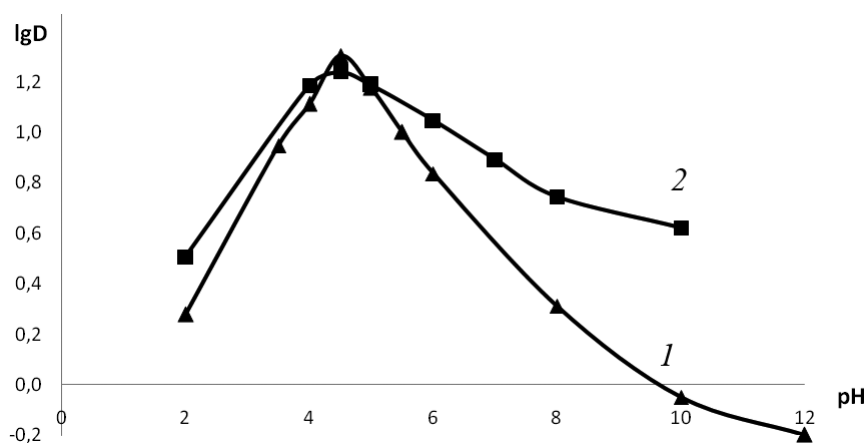


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения ($\lg D$) фруктозы при экстракции н.пропиловым спиртом от pH водного раствора в присутствии сульфата аммония (1) и карбоната калия (2)

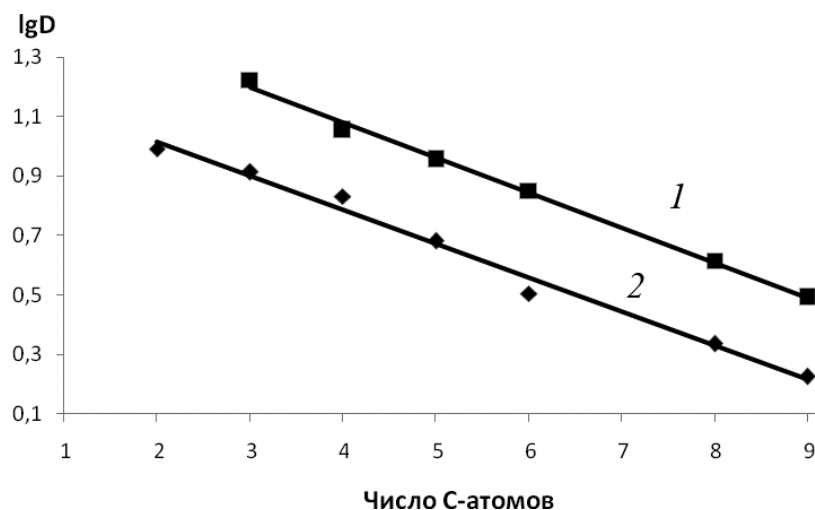


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения ($\lg D$) фруктозы от длины углеводородного радикала нормального алифатического спирта в присутствии сульфата аммония (1) и карбоната калия (2)

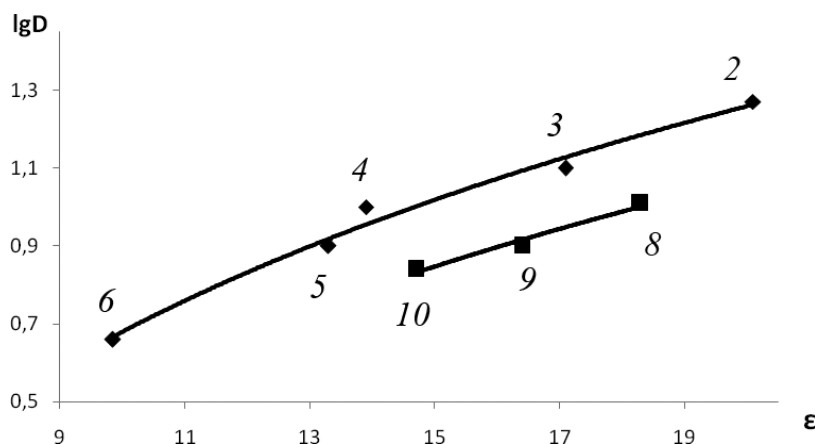


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения ($\lg D$) фруктозы от диэлектрической проницаемости спиртов (ϵ) нормального (1) и изомерного (2) строения; цифры на прямых соответствуют номерам экстрагентов в табл. 1.

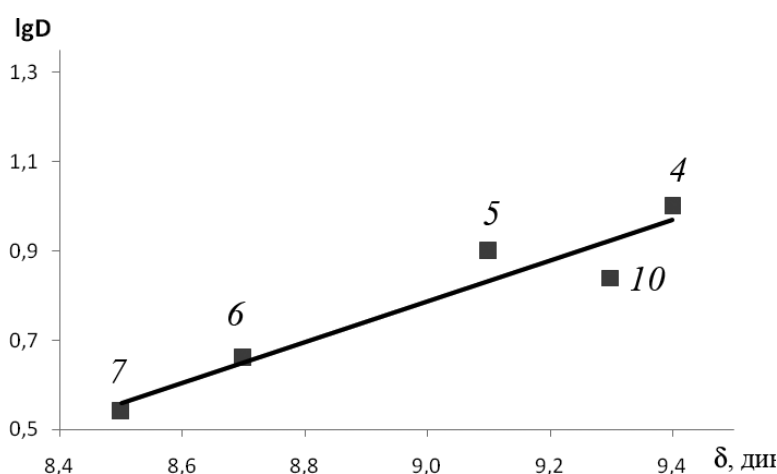


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения ($\lg D$) фруктозы от поверхностного натяжения спиртов (δ); цифры на прямой соответствуют номерам экстрагентов в табл. 1

относительной доли полярных ОН-групп и утяжеления углеводородного радикала [9].

Установлена корреляция между диэлектрической проницаемостью растворителей (ϵ) и коэффициентами распределения ($\lg D$). При экстракции фруктозы отмечено систематическое повышение экстрагирующей способности спиртов с увеличением их диэлектрической проницаемости. При этом наблюдается четкое разделение экстрагентов по отношению к фруктозе на спирты нормального и изомерного строения (рис. 4).

Зависимость $\lg D$ фруктозы от межфазного поверхностного натяжения высших спиртов (δ) описывается нисходящими прямыми как для спиртов с $\delta > 10$ дин/см (н.пропиловый, изопропиловый, н.бутиловый, изобутиловый спирты) (рис. 5), так и с меньшими значениями δ .

Таким образом, установлена принципиальная возможность извлечения фруктозы алифатическими спиртами из водных растворов. Например, при

однократной экстракции н.пропиловым спиртом степень однократного извлечения достигает 45,5 % (табл. 1). Изучены некоторые закономерности экстракции фруктозы из водных растворов алифатическими спиртами C_2-C_9 . Разработаны условия (соотношение объемов фаз, pH, характер и концентрация высаливателя) для наиболее полного извлечения фруктозы из водных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коренман Я. И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятск. изд. 1973. 216 с.
2. Мокишина Н. Я. Экстракция аминокислот и витаминов. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад. 2007. 246 с.
3. Коренман Я. И., Мокишина Н. Я., Зыков А. В. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 3. С. 482.
4. Коренман И. М. Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1979. 200 с.
5. Коренман Я. И. Коэффициенты распределения органических соединений. Справочник. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 1992. 336 с.

6. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография: в 2 т. М.: Мир, 1981. 616 с.

7. Справочник химика / Под. ред. Б. П. Никольского. М.: Госхимиздат, 1963. Т.2. 1168 с.

8. Пахомова О. А. Дис...канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад. 2007. 151 с.

9. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.

Коренман Яков Израильевич — д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии Воронежской государственной технологической академии; тел.: (473) 2550762, e-mail: korenman@vgta.vrn.ru

Бычкова Анна Александровна — аспирант кафедры физической и аналитической химии Воронежской государственной технологической академии; тел.: (473) 2362996; e-mail: rusalka_anna@mail.ru

Чикалова Анна Михайловна — студент Воронежской государственной технологической академии, факультет экологии и химической технологии; ; тел.: (473) 2362996; e-mail: rusalka_anna@mail.ru

Ким Ксения Борисовна — студент Воронежской государственной технологической академии, факультет экологии и химической технологии; тел.: (952) 5470463; E-mail: kmkseniya@mail.ru

Korenman Yakov I. — doctor of chemical science, professor of department of physical and chemical chemistry, Voronezh State Technological Academy; tel.: (473) 2550762, e-mail: korenman@vgta.vrn.ru

Bychkova Anna A. — postgraduate of department of physical and chemical chemistry, Voronezh State Technological Academy; tel.: (473) 2362996; e-mail: rusalka_anna@mail.ru

Chikalova Anna M. — student of Voronezh State Technological Academy; tel.: (473) 2362996; e-mail: rusalka_anna@mail.ru

Kim Kseniya B. — student of Voronezh State Technological Academy; tel.: (952) 5470463; e-mail: kmkseniya@mail.ru