

Профессор Я.И. Коренман, аспирант О.А. Кривошеева
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра физической и аналитической химии,
тел. (473) 255-07-62

Экстракционно-спектрофотометрическое определение пуриновых алкалоидов в водных растворах с применением алифатических спиртов

Для экстракции кофеина, теобромина и теофиллина из водных растворов применены алифатические спирты $C_3 - C_9$. Водные концентраты анализировали методом УФ-спектрофотометрии. Рассчитаны коэффициенты распределения и степень извлечения алкалоидов. Изучено влияние длины углеводородного радикала в молекуле растворителя и природы высаливателя на межфазное распределение алкалоидов. Установлена зависимость количественных характеристик экстракции от числа активных групп в структуре алкалоидов.

For extraction of caffeine, theobromin and theophylline from water solutions are applied aliphatic alcohols $C_3 - C_9$. Water concentrates analyzed method UF- spectrophotometry. Factors of distribution and extraction degree are calculated. Influence of length of a hydrocarbonic radical in a solvent and nature olecule salting-out agent on interphase distribution of alkaloids is studied. Dependence of quantitative characteristics extraction from number active groups in structure alkaloids is established.

Ключевые слова: алкалоиды, экстракция, алифатические спирты, УФ-спектрофотометрия.

Кофеин, теофиллин, теобромин входят в состав некоторых пищевых продуктов. Кроме того, широко применяются в фармацевтике в качестве стимуляторов физической и умственной деятельности, диуретиков, сосудорасширяющих средств, при лечении различных отравлений, коронарной недостаточности. Содержание алкалоида в препарате строго нормируется. При передозировке (более 300 мг в сутки) алкалоиды вызывают состояние тревоги, тремор, головную боль, сердечные экстрасистолы. Для установления безопасности алкалоидсодержащих пищевых продуктов и фармацевтических препаратов необходима разработка экспрессной и легковывполнимой методики определения пуриновых алкалоидов в водных средах.

Жидкостная экстракция длительное время применяется для извлечения и концентрирования органических соединений разных классов из водных растворов [1].

Содержание алкалоидов в водных объемах находится на уровне микроколичеств. Для снижения пределов обнаружения необходима стадия предварительного концентрирования, часто осуществляемая методом

жидкостной экстракции. Однако известные способы экстракции с применением гидрофобных растворителей не обеспечивают достаточную полноту извлечения и высокие коэффициенты концентрирования сульфозокрасителей из водных сред [2]. Нами разработаны системы на основе гидрофильных растворителей, характеризующиеся повышенными экстракционными характеристиками.

Обязательным условием экстракции растворителями, частично или полностью смешивающимися с водой, является введение до экстракции в водный раствор высаливателя. Соли способствуют образованию самостоятельной органической фазы, повышают количественные характеристики экстракции – коэффициенты распределения (D) и степень извлечения (R , %).

Известен коэффициент распределения кофеина, теобромина и теофиллина в системе хлороформ – вода (21,4; 0,40 и 0,30 [3], при этом степень извлечения алкалоидов из водных растворов хлороформом не превышает 10 %. Для повышения коэффициентов распределения алкалоидов нами применена экстракция алифатическими спиртами ($C_3 - C_9$) и высаливатель (сульфат аммония) [4].

Готовили водно-солевой раствор алкалоида с концентрацией $0,05 \text{ мкг/см}^3$. Навеску алкалоида фармакопейной чистоты (5 мг) помещали в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , растворяли в небольшом объеме воды и доводили до метки насыщенным раствором высаливателя. В качестве экстрагентов применяли спирты нормального строения (пропиловый, бутиловый, пентиловый, гексиловый, гептиловый, октиловый, нониловый). К 10 см^3 полученного водно-солевого раствора алкалоида добавляли 1 см^3 спирта, экстрагировали на вибросмесителе (5 мин, $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$). После разделения фаз измеряли оптическую плотность равновесного водно-солевого раствора на УФ-спектрофотометре (SHIMADZU UV MINI-1240, кварцевая кювета, $l = 1 \text{ см}$, $\lambda = 272 \text{ нм}$) [5]. Максимум светопоглощения, предварительно установленный по спектральным характеристикам растворов алкалоидов, одинаков при определении компонента в водном и водно-солевом растворах.

Коэффициенты распределения вычисляли по уравнению [6]:

$$D = \frac{c_1}{c_a},$$

где c_o и c_v – концентрации алкалоида в органической и водной фазах.

Алкалоиды – высокогидратированные соединения, легко растворяются в воде и практически не извлекаются гидрофобными растворителями. Нами применена экстракция пуриновых алкалоидов алифатическими спиртами, максимальный эффект достигается в системе с наиболее гидрофильным н.пропиловым спиртом (табл.1) при извлечении наиболее гидратированного кофеина (рис.1).

В качестве высаливателя применяли сульфат аммония. Этот электролит оказывает наибольшее высаливающее действие на экстракцию алкалоидов по сравнению с другими изученными нами солями вследствие более высокой растворимости в воде по сравнению, например, с сульфатом натрия, хлоридом натрия или сульфатом лития (табл.2) [7].

С повышением растворимости соли возрастает конкурирующее влияние соответствующих ионов. Это приводит к уменьшению гидратации, следовательно, растворимости экстрагируемого вещества в воде и усилению высаливающего эффекта [8].

Т а б л и ц а 1
Коэффициенты распределения пуриновых алкалоидов ($n = 3$, $P = 0,95$)

Спирт	Кофеин	Теобромин	Теофиллин
н.пропиловый	$39,7 \pm 2,5$	$33,1 \pm 2,6$	$30,1 \pm 2,5$
н.бутиловый	$20,0 \pm 1,7$	$17,8 \pm 2,1$	$16,4 \pm 2,1$
н.пентиловый	$11,5 \pm 1,2$	$10,0 \pm 1,8$	$6,1 \pm 1,8$
н.гексиловый	$4,9 \pm 0,9$	$4,5 \pm 1,4$	$3,1 \pm 1,5$
н.гептиловый	$3,2 \pm 0,8$	$2,4 \pm 0,6$	$2,3 \pm 1,1$
н.октиловый	$2,6 \pm 0,5$	$2,0 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,7$
н.нониловый	$1,1 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,2$

Т а б л и ц а 2
Некоторые характеристики высаливателей

Высаливатель	Молекулярная масса	Растворимость $\text{г/100 см}^3 \text{ H}_2\text{O}$, 20°C	Плотность, г/см^3
Na_2SO_4	142,1	19,2	2,70
NaCl	58,4	36,0	2,16
Li_2SO_4	109,9	34,2	2,03
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132,2	75,4	1,77

Механизм распределения алкалоидов между водной и органической фазами во многом определяется его структурой и природой экстрагента. Присутствие воды в равновесных фазах обуславливает процессы сольватации и гидратации алкалоидов и высаливателя [9]. Сольватация алкалоидов объясняется образованием водородных связей между атомами кислорода в структуре кофеина и свободными электронными парами атома водорода ОН-групп спиртов.

В гомологическом ряду спиртов с увеличением длины углеводородного радикала их экстрагирующая способность по отношению к алкалоидам снижается. Это объясняется ослаблением водородной связи между экстрагентом и распределяемым веществом, уменьшением количества ОН-групп, снижением гидрофильности спирта [7] (рис. 1).

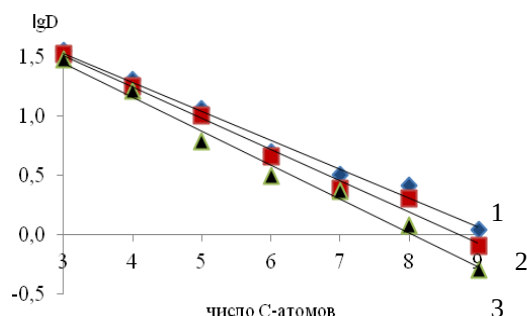


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения кофеина (1), теобромина (2) и теофиллина (3) от числа C-атомов в спиртах нормального строения

В гомологическом ряду алкалоидов количественные характеристики экстракции снижаются в ряду:

кофеин > теобромин > теофиллин.

Это объясняется наибольшей поляризацией молекулы кофеина в растворе, и, следовательно, максимальной гидрофильностью по сравнению с теобромином и теофиллином (рис.2).

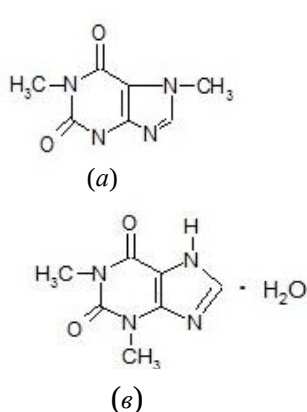


Рис.2. Структурные формулы кофеина (а), теобромина (б), теофиллина (в)

Таким образом, установлена возможность извлечения кофеина гидрофильными растворителями из водных сред. Разработанная методика легковыполнима, экспрессна (30-40 мин). Воспроизводимость полученных данных проверена методом «введено-найденно» (табл. 3).

Т а б л и ц а 3
Определение алкалоидов в водном растворе,
($n = 3, P = 0,95$)

Алкалоид	Введено, мкг	Найдено, мкг	Sr
Кофеин	50,0	48,4±9,62	0,08
Теобромин	50,0	49,6±10,55	0,09
Теофиллин	50,0	48,8±12,03	0,10
Кофеин	2,00	1,87±0,54	0,12
Теобромин	2,00	1,91±0,72	0,15
Теофиллин	2,00	1,89±0,82	0,17

Минимально определяемые концентрации алкалоидов по предлагаемой методике находятся на уровне 0,05 мкг/см³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юртов, Е.В. Структурообразование в экстракционных системах [Текст] / Е.В. Юртов // Структурообразование и межфазные явления в системах жидкость-жидкость. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2001. – С.84 – 95.
2. Muthuraman, G., Palanivelu, K. // Dyes and Pigments. 2005. V. 64, № 3. P. 251 – 257.
3. Егуткин, Н.Л. Метод реэкстракции определения кофеина [Текст] / Н.Л. Егуткин, Н.Г. Комисарова, А.М. Сыркин // III Междунар. конф. «Экстракция органических соединений». – Воронеж. – 2005. – С. 325.
4. Мокшина, Н.Я. Экстракция и определение ароматических α -аминокислот и водорастворимых витаминов – закономерности и новые аналитические решения [Текст]: Дис... док. хим. наук / Н.Я. Мокшина. – Краснодар: Кубан. гос. ун-т, 2007.
5. Основы аналитической химии. Практическое руководство [Текст] / под. ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк. – 2001.
6. Мокшина, Н.Я. Экстракция аминокислот и витаминов [Текст] / Н.Я. Мокшина. – Воронеж, 2007.
7. Солдатов, В.С. Ионообменная экстракция аминокислот [Текст] / В.С. Солдатов // III Междунар. конф. «Экстракция органических соединений». – Воронеж. – 2005. – С. 7 – 8.
8. Мокшина, Н.Я. Экстракция некоторых алифатических аминокислот из водных растворов с применением смеси гидрофильных растворителей [Текст] / Н.Я. Мокшина, С.И. Нифталиев, О.А. Пахомова // Хим. технология. – 2005. – № 5. – С. 44 – 46.