D-异抗坏血酸钠在碱-甲醇-水中稳定性的研究

郑大贵, 祝堂永, 张前炎
(上饶师范学院化学系, 江西 上饶, 334001)

摘 要: 考察了D-异抗坏血酸钠与碱在一定温度下于不同比例的CH_3OH-H_2O 体系中的反应。用TLC 法定性确定了反应产物为 2-酮基-D-葡萄糖酸盐, 用碘量法确定了D-异抗坏血酸钠在上述体系中的水解程度。结果表明, D-异抗坏血酸钠在碱-CH_3OH 中是稳定的, 而在碱-CH_3OH-H_2O 中, 随着反应温度的升高、碱或H_2O 的量增大, 水解反应的程度增大。

关键词: D-异抗坏血酸钠; 2-酮基-D-葡萄糖酸; 薄层色谱; 碘量法
中图分类号: O 623. 67 **文献标识码**: A
文章编号: 0367-6358(2004)04-0192-03

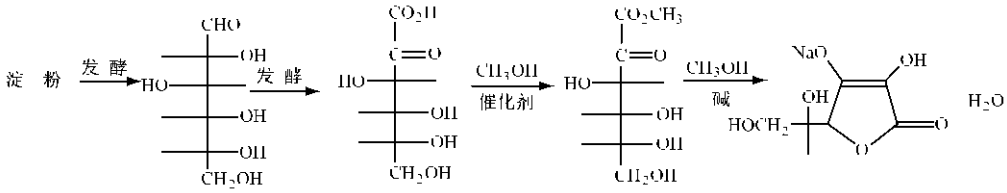
Study on the Stability of Sodium D-Isoascorbate in Base-CH_3OH-H_2O Media

ZHENG Da-gui, ZHU Tang-yong, ZHANG Qian-yan
(*Shangrao Teachers' College, Jiangxi Shangrao, 334001, China*)

Abstract: The stability of sodium D-isoascorbate in base-CH_3OH-H_2O media is investigated. In the absence of water, sodium D-isoascorbate is stable. In the presence of water, however, the hydrolysis of sodium D-isoascorbate becomes obvious as the reaction temperature and the amount of base are increased. The TLC result shows that the hydrolysis product of sodium D-isoascorbate is 2-keto-gluconate.

Key words: sodium D-isoascorbate; 2-keto-gluconate; TLC; iodimetry

D-异抗坏血酸钠, 又名异VC 钠, 是一种在国内外得到广泛使用的食品抗氧化剂。可由淀粉经生物发酵和化学转化得到。化学反应式如下:



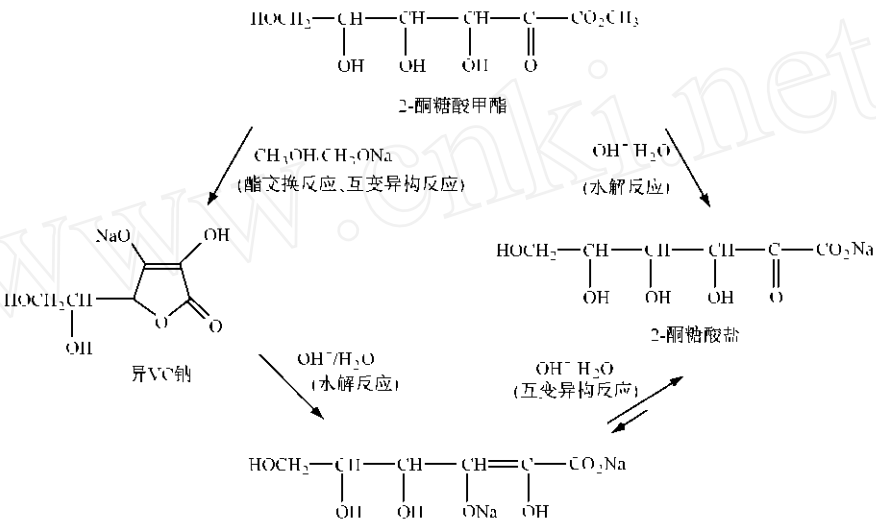
D-葡萄糖 2-酮基-D-葡萄糖酸 2-酮基-D-葡萄糖酸甲酯 D-异抗坏血酸钠

2-酮基-D-葡萄糖酸(简称酮糖酸)在无机酸催化下与CH_3OH 发生酯化反应生成酮糖酸甲酯, 后者在碱存在下转化为D-异抗坏血酸钠。目前采用的工艺有两种: "两罐法"和"一罐法"。"两罐法"[1-3]是将甲酯先分离出来, 然后在另一反应罐中用碱转化成D-异抗坏血酸钠; "一罐法"[4-6]是在酯化反应完成后, 不经甲酯分离, 即行碱转化反应。由于H_2O 是酯化反应的产物之一, "一罐法"势必将H_2O 带入碱转化过程。文献报道的"两罐法"中, 为了提高粗品品质及去除过量的碱(无机碱在甲醇体系中不溶), 碱转化反应完成后, 也常加入H_2O。在H_2O 存在的条件下, 无论转化用碱是NaOH、$NaHCO_3$ 还是

收稿日期: 2003-05-12; **修回日期**: 2003-05-26
作者简介: 郑大贵(1960~), 男, 硕士, 教授, 主要从事有机化学的教学和科研工作。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Na_2CO_3, 均会产生 HO^-, HO^-/H_2O 的存在就会导致尚未反应的原料酮糖酸甲酯和产物D-异抗坏血酸钠(内酯)的水解(见下式), 最终影响D-异抗坏血酸钠的收率。本文用D-异抗坏血酸钠和不同的碱在一定温度下, 于不同比例的 H_2O-CH_3OH 体系中搅拌反应一定时间, 用碘量法[7]测定反应前后D-异抗坏血酸钠的量, 比较D-异抗坏血酸钠的回收率可以了解到D-异抗坏血酸钠的水解程度。TLC 分析的结果还表明, D-异抗坏血酸钠在碱-CH_3OH-H_2O 中的水解产物为 2-酮糖酸盐, 与标准样品 2-酮糖酸钙的 Rf 值相同。本文得出的结论对D-异抗坏血酸钠的工业生产具有现实的指导意义。



1　实验部分

1.1　试剂及器材

D-异抗坏血酸钠、酮糖酸钙盐为工业品(纯度 > 99%, 江西德兴市异VC钠有限公司提供); I_2 为分析纯, 其它试剂未经特别说明均为化学纯。GF_{254} 硅胶板(8 cm × 2 cm, 青岛海洋化工厂)。

1.2　结果与讨论

1.2.1　反应温度对回收率的影响

结果见表 1。

表 1　反应温度对D-异抗坏血酸钠稳定性的影响[1)]

序号	反应温度/℃	D-异抗坏血酸钠净重/g		D-异抗坏血酸钠回收率/%
		反应前	反应后	
1	90	2.9365	2.7410	93.34
2	80	2.9998	2.8900	96.34
3	70	2.9424	2.8355	96.37
4	60	2.9918	2.9291	97.90
5	室温(20)	2.9326	2.9275	99.83

1) 反应用碱为NaOH, 用量为化学计量的 20%; 反应溶剂为 30 mL H_2O; 反应时间 1 h.

结果表明, 尽管碱的用量只有化学计量的 20%, 但随着反应温度的升高, D-异抗坏血酸钠的回收率明显降低。但反应液在室温搅拌 1 h, D-异抗坏血酸钠的回收率接近 100%. 这是因为在D-异抗坏血酸钠的分子中存在一个高度的共轭体系, 尤其是在碱性介质中, 由于共轭致使酯羰基碳的电正性减弱, 接受 HO^- 进攻的活性降低, 亦即, 反应活化能较高。随着反应温度的升高, 水解速度即明显加快, 导致异抗坏血酸钠回收率降低。

1.2.2　反应溶剂对回收率的影响

结果见表 2。

表 2　反应溶剂对D-异抗坏血酸钠稳定性的影响[1)]

序号	H_2O + CH_3OH /mL	D-异抗坏血酸钠净重/g		D-异抗坏血酸钠回收率/%
		反应前	反应后	
6	30+ 0	2.9572	2.8056	94.87
7	15+ 15	2.9626	2.8965	97.77
8	10+ 20	2.9595	2.8977	97.91
9	0+ 30[2)]	2.9680	2.9561	99.60

1) 碱为Na_2CO_3, 用量为化学计量的 20%; 反应温度90 ℃; 反应时间 1 h。2) 表示该组实验用的CH_3OH 为分析纯

结果表明, 随着 CH_3OH 比例的增大, D-异抗坏血酸钠回收率提高。当反应体系不含 H_2O 时, 回收率接近 100%. 这是因为, 在 CH_3OH-碱体系中, 不会产生 HO^-, D-异抗坏血酸钠的水解反应就不会进行。碱-CH_3OH 体系产生的 CH_3O^- 能与D-异抗坏血酸钠发生酯交换反应生成酮糖酸甲酯, 但后者又被 CH_3O^- 转化为D-异抗坏血酸钠。在碱-CH_3OH (分析纯)体系中, 回收率接近 100%, 表明了D-异抗坏血酸钠在该体系中是稳定的, 通过酯交换反应生成酮糖酸甲酯的趋势很小。

1.2.3　碱的种类对回收率的影响

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

结果见表 3。

表 3 不同碱对 D-异抗坏血酸钠稳定性的影响[1)]

序号	碱	D-异抗坏血酸钠净重/g		D-异抗坏血酸钠回收率/%
		反应前	反应后	
10	NaOH	2.9493	2.8621	97.04
7	Na_2CO_3	2.9626	2.8965	97.77
11	$NaHCO_3$	3.0086	2.9726	98.80

1) 碱的用量为化学计量的 20%; 反应溶剂为 15 mL H_2O + 15 mL CH_3OH; 反应温度 90 ℃; 反应时间 1 h

结果表明, 所用碱的碱性愈强, D-异抗坏血酸钠回收率愈低, 这是因为不同强度的碱在含 H_2O 体系中产生 HO^- 的量不一样。HO^- 的量愈大, D-异抗坏血酸钠水解的程度愈高, 回收率就愈低。将实验 7 的反应溶剂改为 30 mL H_2O, 其它条件不变, D-异抗坏血酸钠回收率为 95.85%, 高于实验 1 的回收率, 也说明碱性愈弱, D-异抗坏血酸钠回收率愈高。再比较实验 10 和实验 1, 当 30 mL 溶剂中含有 15 mL CH_3OH 时, 其它条件不变, D-异抗坏血酸钠回收率提高了 3.7%, 与表 2 得出的结论是一致的。

1.2.4 碱的用量对回收率的影响

结果见表 4。

表 4 碱的用量对 D-异抗坏血酸钠稳定性的影响[1)]

序号	Na_2CO_3 用量[2)]/%	D-异抗坏血酸钠净重/g		D-异抗坏血酸钠回收率/%
		反应前	反应后	
12	10	2.9388	2.9229	99.46
7	20	2.9626	2.8965	97.77
13	50	2.9548	2.8595	96.77

1) 反应溶剂为 15 mL H_2O + 15 mL CH_3OH; 反应温度 90 ℃; 反应时间 1 h; 2) 相当于化学计量的百分数

结果表明, 碱的用量增大, D-异抗坏血酸钠回收率愈低。这是因为 Na_2CO_3 用量愈大, 在 CH_3OH-H_2O 体系中产生的 HO^- 的量就愈大。

1.2.5 反应时间对回收率的影响

结果见表 5。

表 5 反应时间对 D-异抗坏血酸钠稳定性的影响[1)]

序号	反应时间/h	D-异抗坏血酸钠净重/g		D-异抗坏血酸钠回收率/%
		反应前	反应后	
14	0.5	2.9463	2.8926	98.18
8	1.0	2.9595	2.8977	97.91
15	2.0	2.9464	2.8797	97.73

1) 碱为 Na_2CO_3, 用量为化学计量的 20%; 反应温度 90 ℃; 反应溶剂为 10 mL H_2O + 20 mL CH_3OH

D-异抗坏血酸钠的回收率随着反应时间的延长而呈下降趋势。由于反应用碱只有化学计量的 20%, 随着反应的进行, HO^- 的浓度愈来愈低, D-异抗坏血酸钠水解的趋势变缓直至终止, 故反应 2 h 与 1 h 的回收率相差不多。

1.2.6 反应产物的定性检出

取 D-异抗坏血酸钠回收率< 97% 的反应液进行 TLC 分析, 并用标准样品对照, 展开剂为正丁醇:乙酸:H_2O = 4:1:2 (体积比), 用 0.5% 磷钼酸的乙醇溶液喷雾显色, 结果如图 1 所示。

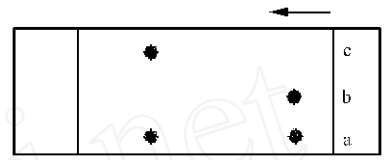


图 1 D-异抗坏血酸钠反应液及有关标样 TLC 结果

(a 反应液; b 酮糖酸钙标样; c D-异抗坏血酸钠标样)

结果表明, D-异抗坏血酸钠在碱-CH_3OH-H_2O 体系中, 反应产物为 2-酮糖酸盐, 说明反应为水解反应。将 2-酮糖酸甲酯在 15 mL H_2O + 15 mL CH_3OH 体系中, 加入 20% 化学计量的 NaOH 在 90 ℃ 下反应 1 h, TLC 结果表明, 其水解产物也为 2-酮糖酸盐。上述结果与前面反应式推论一致。

2 结论

综合上述实验结果可以得出如下结论: D-异抗坏血酸钠在碱-CH_3OH 体系中是稳定的; 当体系含水时, D-异抗坏血酸钠生产过程中应尽可能不加入过量的碱; 碱过量的情况下, 加水愈少愈好, 反应温度也不能过高, 否则, 尚未反应的 2-酮糖酸甲酯和产物 D-异抗坏血酸钠均会因水解而降低 D-异抗坏血酸钠的产率。

参考文献:

[1] 白增梅, 林耀辉, 王永顺, 等. D-异抗坏血酸钠的化学转化[J]. 生物研究通报, 1984, 2(1): 24-27.

[2] 张军贤, 蒋明朱, 白照熙, 等. D-异抗坏血酸钠的化学转化和精制[J]. 生物研究通报, 1984, 2(3): 42-47.

[3] 蒋明朱, 张立冬, 陈霖生, 等. 食品添加剂——D-异抗坏血酸钠生产工艺的研究[J]. 食品与发酵工业, 1990, (4): 54-58.

[4] 张立新, 王元春, 王健祥. 异维生素 C 钠一步合成工艺研究[J]. 化学世界, 1997, 24(6): 251-253.

[5] 秦汝杰, 王敬臣, 成兰兴, 等. 异抗坏血酸的制备[J]. 河南化工, 1997, (10): 17-18.

[6] 虞炳钧, 王 普, 任剑军. 食品添加剂——D-异抗坏血酸钠生产工艺的研究[J]. 食品与发酵工业, 1994, (5): 61-63.

[7] GB 8273-97, 食品添加剂 D-异抗坏血酸钠[S].

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net