

碘化大蒜素的制备及其碘含量的测定

李新民¹, 宋全道^{2*}, 曲婷婷² (1. 山东中医药高等专科学校中药系, 山东 莱阳 265200; 2. 山东大学药学院药物制剂研究所, 济南 250012)

摘要:目的 对文献报道的合成碘化大蒜素的工艺进行改进, 同时探索测定其碘含量的新方法。方法 通过回流大蒜素与碘在乙醇中的混合物, 合成碘化大蒜素, 通过改换溶剂分离出产物。先经氧瓶燃烧法进行有机破坏, 后用硝酸银标准溶液-电导滴定法测定碘的含量。结果 改进的合成工艺避免了回收乙醇时碘化大蒜素的挥发, 提高了产率。硝酸银标准溶液-电导滴定法测定碘的含量与文献报道的氧瓶燃烧-硝酸汞标准溶液滴定法的测定结果一致。结论 用改换溶剂法分离出产物, 可以提高产物的产率。电导滴定法可以准确的测出碘的含量, 准确度和精密度都较高, 该测定法可行。

关键词:碘化大蒜素; 合成; 碘含量; 电导滴定

中图分类号: R917. 105 文献标识码: B 文章编号: 1007-7693 (2009) 01-0040-03

Synthesis of Iodide-diollyltrisulfide and Determination of Iodide

LI Xinmin¹, SONG Quandao², Qu Tingting² (1. Shandong College of Traditional Chinese Medicine, Laiyang 265200, China; 2. Institute of Pharmaceutics, School of Pharmacy, Shandong University, Jinan 250012, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE This text introduced an improvement of the method to synthesize iodide-diollyltrisulfide. And then it explored a method to determine the contents of iodide. **METHODS** Through backstreaming to synthesize iodide-diollyltrisulfide using allixin and iodide in ethanol, the product is isolated through changing the solvent. And then the contents of iodide by AgNO₃ standard solution- conductometric titration after being destroyed through burning in oxygen flask were determined. **RESULTS** Volatilization of iodide-diollyltrisulfide was avoid when ethanol was distilled out from the system to obtain the object. The yield was increased. The determination result of the contents of iodide by AgNO₃ standard solution-conductometric titration after being destroyed through burning in oxygen flask was agree with that of another method - Oxygen flask HgNO₃ standard solution method. **CONCLUSION** The modified method can avoid the lose of iodide-diollyltrisulfide when ethanol is distilled out from the system, and make a higher yield, conductometric titration has a high accuracy and precision, which can be used to determine the contents of iodine exactly.

KEY WORDS: Iodide-diollyltrisulfide; synthesis; contents of iodide; conductometric titration

大蒜素 (allicin) 是从大蒜中提取的主要成分。其分子式为 C₆H₁₀S₃, 化学名称为二烯丙基三硫醚, 结构简式: CH₂ = CH-CH₂-S-S-S-CH₂-CH = CH₂, 相对分子质量 178, 难溶于水, 可与乙醇、乙醚、苯等混溶。大蒜素是一种黄色油状液体, 具有强烈的刺激味和大蒜所特有的辛辣味, 对热和碱不稳定, 但对酸较稳定。大蒜素具有多方面的生理活性, 如广谱抗菌消炎作用、肝脏解毒作用^[1]、防癌抗癌作用^[2]、提高肿瘤患者细胞的免疫功能^[3]等。为了掩盖大蒜素的不良嗅味以及提高其稳定性, 现已开发出各种剂型, 如微球、微乳、微囊、脂质体、包合物等, 其中将大蒜素碘化也是一种方法。碘化后不仅提高了稳定性, 而且还提供了一种摄入碘的方法, 广泛的应用于添加剂领域。碘化率是衡量大蒜素转化的重要指标, 测定其中碘的含量就可计算出碘化率, 目前文献

报道的测定碘化大蒜素中碘含量的方法有氧瓶燃烧-硝酸汞标准溶液法^[4]和硫代硫酸钠法^[5], 本实验采用硝酸银标准溶液-电导滴定法测定碘化大蒜素的碘含量。由于该法精密度和准确度都较好, 已广泛应用于多种物质的含量测定^[6]。

1 材料

大蒜素 (江苏清江药业有限公司, 含 C₆H₁₀S₃ 97.0% ~ 103.0% 批号 20030427); 碘 (莱阳经济技术开发区精细化工厂, 分析纯); 无水乙醇 (天津广成化学试剂有限公司, 分析纯); 二苯卡巴脲 (上海润捷化学试剂有限公司, 分析纯); 硝酸汞 (泰兴市化学试剂一厂, 分析纯); 硝酸银 (上海试剂一厂, 分析纯) 等。

NEXUS470 型傅立叶变换红外光谱仪 (美国惠普公司); DDS-11C 电导率仪 (上海精科雷磁仪器

厂);电磁恒温搅拌器(广州仪科实验室技术开发公司)等。

2 方法

2.1 碘化大蒜素的制备

I₂-C₂H₅OH 溶液的配制:称取约 8 g 碘,将其溶解于 40 mL 的无水乙醇中,配成 I₂-C₂H₅OH 溶液。

在圆底烧瓶中加入 10 g 大蒜素、10 mL 无水乙醇和 20 mL 蒸馏水,装上回流冷凝管,搅拌,加热,在 90 ℃ 回流,分批次的从冷凝管上端滴加 I₂-C₂H₅OH 溶液,直到加入 I₂ 的紫红色在 0.5 h 内不褪去,即为反应完全。待反应液冷却后,将其转移至分液漏斗中,加入 20 mL 蒸馏水,摇动后静置分层,分出下层液。重复两次。将分离出来的下层液合并后,加 3 g 无水 Na₂SO₄ 干燥 40 min,抽滤除去干燥剂。得 12.60 g 红棕色油状碘化大蒜素。

按照文献^[4]的方法制备,得 7.23 g 碘化大蒜素。

2.2 碘化大蒜素的鉴定

将产物、大蒜素、碘与大蒜素的混合物分别置于 KBr 液体池中,在 400~4 000 cm⁻¹ 范围内测定红外吸收光谱。

2.3 碘化大蒜素的碘含量测定

2.3.1 氧瓶燃烧-硝酸汞标准溶液法 准确称取碘化大蒜素试样约 0.1 g,置于已剪好的定量滤纸中央,按规定折叠好^[7],夹于铂丝上;在 1 000 mL 燃烧瓶中加入 20 mL 0.2 mol·L⁻¹ 氢氧化钠溶液和 2 mL 30% 的过氧化氢溶液,将燃烧瓶中充满氧气后,点燃固定在铂丝上的滤纸尾部,迅速将其放入燃烧瓶中,盖紧磨口瓶塞,瓶口用少量蒸馏水封口。待样品燃烧完全后,压紧瓶塞充分振荡,直到瓶内烟雾完全吸收消失为止。将吸收液转入到烧杯中,用少量蒸馏水淋洗瓶塞、瓶壁和铂丝,所有溶液合并到烧杯中,煮沸 20~30 min 除去过量的过氧化氢,并将溶液浓缩至 5 mL 左右。冷却后,加入 20 mL 无水乙醇和 2 滴 1 g·L⁻¹ 溴酚蓝指示剂,滴加 1 mol·L⁻¹ HNO₃ 溶液至溶液变为黄色,再过量 3~5 滴,加入 10 g·L⁻¹ 二苯卡巴腴指示剂几滴。用 5.16 mmol·L⁻¹ Hg(NO₃)₂ 标准溶液滴定至溶液由黄色变为紫红色即为终点。在同样条件下进行空白试验。按下式计算碘化大蒜素中碘含量的质量百分数:

$I\% = 2 \times 100(V - V_0) \times C \times 126.9 / (1\,000 \times M)$
V:测定试样消耗 Hg(NO₃)₂ 标准溶液的体积(mL);V₀:空白试验消耗 Hg(NO₃)₂ 标准溶液的体积(mL);C:Hg(NO₃)₂ 标准溶液的浓度,C = 5.16 mmol·L⁻¹;126.9:碘的摩尔质量(g·mol⁻¹);M:

试样的质量(g)。

2.3.2 硝酸银标准溶液-电导滴定法 称样、燃烧、吸收均同第一法。将吸收液浓缩到 5 mL 冷却后,加入 20 mL 无水乙醇和几滴 1 g·L⁻¹ 酚酞,滴加 1 mol·L⁻¹ HNO₃ 溶液至溶液变为无色,将电极插入溶液中,用 0.106 6 mol·L⁻¹ AgNO₃ 标准溶液滴定,记录滴定过程中电导率数值。以电导率数值为纵坐标、滴定消耗的 AgNO₃ 标准溶液的体积为横坐标作图,从图中的滴定曲线确定出滴定终点。在同样条件进行空白试验。按下式计算碘化大蒜素中碘含量的质量百分数:

$I\% = 100(V - V_0) \times C \times 126.9 / (1\,000 \times M)$
V:测定试样消耗 AgNO₃ 标准溶液的体积(mL);V₀:空白试验消耗 AgNO₃ 标准溶液的体积(mL);C:AgNO₃ 标准溶液的浓度,C = 0.106 6 mol·L⁻¹;126.9:碘的摩尔质量(g·mol⁻¹);M:试样的质量(g)。

3 结果

3.1 红外吸收光谱

大蒜素主要吸收峰为 3 081.65, 3 009.58, 1 634.24, 1 422.59, 919.27, 857.90, 721.58 cm⁻¹;由于碘没有吸收峰,所以碘与大蒜素的混合物的红外光谱与大蒜素的相同;碘化大蒜素的红外图谱与大蒜素吸收峰相比,增加了四个峰,494.51, 3 475.38, 1 719.23, 1 104.46 cm⁻¹。

3.2 碘化大蒜素碘含量

3.2.1 氧瓶燃烧-硝酸汞标准溶液测定法 见表 1。

表 1 氧瓶燃烧-硝酸汞标准溶液法测定碘化大蒜素碘含量的结果

Tab 1 Result of oxygen flask-HgNO₃ standard solution method

滴定次数	M/g	V/mL	V ₀ /mL	I/%
1	0.098 2	7.35	0.37	9.31
2	0.100 3	7.52	0.37	9.34
3	0.099 7	7.37	0.37	9.19
4	0.100 6	7.43	0.38	9.18
5	0.099 6	7.39	0.37	9.23

注:平均含量 9.25%,RSD 为 7.76‰
Note:The average concentration is 9.25%,RSD is 7.76‰

3.2.2 硝酸银标准溶液-电导滴定测定法 滴定曲线见图 1。图 1 为第三次滴定过程中的滴定曲线,从图中可以看出转折点明显,因而可以方便的确定滴定终点。

在硝酸银标准溶液-电导滴定法的空白实验中,电导率一直呈上升趋势,没有转折点,说明空白基本

不消耗硝酸银,所以忽略空白。见图2。

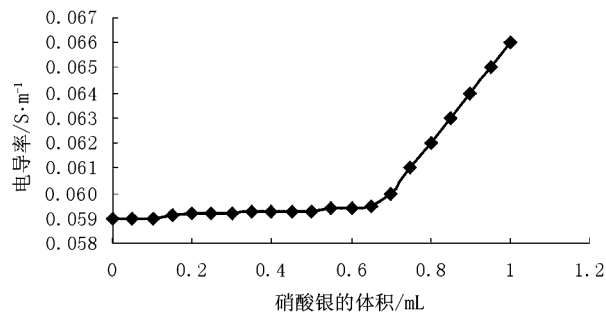


图1 硝酸银滴定样品过程中电导率的变化
Fig 1 Change of conductivity when titrating sample using AgNO_3

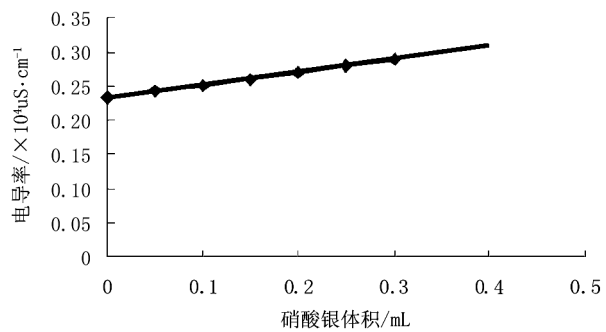


图2 硝酸银滴定样品过程中电导率的变化
Fig 2 Change of conductivity when titrating blank sample using AgNO_3

硝酸银标准溶液-电导滴定法的5次测定结果见表2。

表2 硝酸银标准溶液-电导滴定法测定碘化大蒜素碘含量的结果

Tab 2 Result of AgNO_3 standard solution-conductometric titration method

滴定次数	M/g	V/mL	I/%
1	0.098 7	0.674	9.24
2	0.096 6	0.665	9.31
3	0.098 0	0.675	9.32
4	0.097 8	0.672	9.29
5	0.096 9	0.670	9.35

注:平均含量9.302%,RSD为4.39%
Note:The average concentration is 9.302%,RSD is 4.39%

4 讨论

在碘化大蒜素的制备中,按照文献的制备方法,在蒸出乙醇获得产物时,由于产物随乙醇蒸发出去,导致收率很低。例如,投入10 g大蒜素,得到7.28 g碘化大蒜素。本实验采用了更换溶剂的方法分离

出产物,避免了产物随乙醇蒸发出去,提高了产率,得到12.60 g碘化大蒜素。

大蒜素、碘与大蒜素混合物的红外图谱完全一致,产物的红外图谱比大蒜素的红外图谱增加了四个峰,其中 494.51 cm^{-1} 为C-I键的典型伸缩振动吸收, $3475.38,1719.23,1104.46\text{ cm}^{-1}$ 三个吸收峰为水的特征吸收峰。因此,产物为碘化大蒜素,但含有少量水分,这是干燥不彻底所致。

碘含量的两种测定方法相比,第二法的精密度比第一法好,并且在确定滴定终点方面也简单易行,说明本法是一种快速、准确、简单的测定碘含量的方法。本测定法的实验条件是:吸收液为NaOH和 H_2O_2 的水溶液;滴定前调pH7;滴定液浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 标准溶液,在80%的乙醇介质中进行滴定。

在氧瓶燃烧后,产生了大量的碳酸钠和少量硫酸钠,离子强度很高,会干扰电导滴定。但是碳酸钠和硫酸钠都不溶于乙醇,这样将吸收液浓缩至5 mL后加入20 mL无水乙醇可使它们完全析出,完全排除这些干扰。

REFERENCES

[1] YANG J D,WEI F J. Functions and treatments of allicin [J]. Animal Science & Veterinary Medicine (动物营养),2004,21 (5):50-51.
[2] KANG N S,MOON E Y,CHO C G, et al. Immunomodulating effect of garlic component, allicin, on murine peritoneal macrophages[J]. Nutr Res,2001(21):617-626.
[3] ZHANG Z M,GAO H Q, WEI A. Effects of allicin on cellular immune function in patients with cancer[J]. J Shandong Univ (Health Sci) (山东大学学报:医学版),2003,41(2):148-150.
[4] DING X H. Manufacturing of Iodide-diollyltrisulfide and method of determining iodide[J]. Guangzhou Food Sci Technol(广州食品科技),2004,12(4):73-78.
[5] HU B,REN P T,WANG Y H, et al. Method of determining iodide in Iodide-diollyltrisulfide [J]. Feedingstuff Show(饲料博览),1998,10(5):23-24.
[6] WANG Z Y,ZHAI Z C,XU M R. Conductometric Titration of Potassium [J]. Chin J Anal Chem(分析化学),1998,9(26):1159.
[7] Ch. P(2005) Vol II (中国药典2005年版二部) [S]. 2005: Appendix VII C42.

收稿日期:2007-12-18