



УДК 541.183.12:547.466

Получение основных аминокислот из растворов тартратов с одновременным концентрированием методом электродиализа

Елисеева Т.В., Крисилова Е.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Аннотация

В качестве заключительной стадии процесса химического синтеза основных аминокислот предлагается электромембранный способ их извлечения из растворов солей с D-винной кислотой, используемой для расщепления рацемата. Получены количественные характеристики концентрирования лизина, аргинина и гистидина при электродиализе с биполярными и катионообменными мембранами. Показано влияние гидратации мембраны на концентрирование аминокислот с различными боковыми группами.

Ключевые слова: аминокислоты, электродиализ, ионообменные мембраны, концентрирование.

The electromembrane procedure of basic amino acids recovery from the solutions of their salts with D-tartaric acid is suggested as the last stage in the chemical synthesis process. The quantitative characteristics of lysine, arginine and histidine concentration by the electrodialysis have been obtained. The influence of membrane hydration on the amino acids recovery rate has been revealed.

Key words: amino acids, electrodialysis, ion-exchange membranes, concentration.

Введение

При получении оптически активных соединений на основе продуктов химического синтеза важной стадией является расщепление образовавшегося рацемата через диастереомеры, которые, в отличие от антиподов, обычно имеют разные физические свойства [1]. Если рацемат обработать каким-либо доступным оптически активным соединением, которое легко реагирует с обоими антиподами (например, с образованием соли), то в молекулу каждого из них будет введен фрагмент с одинаковой конфигурацией. Таким способом антиподы превращаются в диастереомеры. Их и подвергают разделению, после чего введенные фрагменты удаляют и выделяют чистые оптически активные изомеры.

Примером является схема расщепления рацемата лизина (основной аминокислоты) доступной правовращающей винной кислотой [2]. Соли D- и L-аминокислоты отличаются величиной растворимости в метаноле, что позволяет выделить нужный изомер в виде тартрата. Целью настоящей работы является установление сравнительных характеристик процесса электромембранной конверсии

получаемых тартратов L-аминокислот в соответствующие L –аминокислоты с одновременным концентрированием целевого продукта и возвратом винной кислоты на стадию расщепления рацемата. Обычно данную задачу решают методом ионного обмена, однако, это реагентная технология, приводящая к образованию дополнительных сточных вод. С экологической точки зрения проведение электромембранной конверсии солей в аминокислоты более предпочтительно.

Эксперимент

Методом электродиализа из тартратов получали аминокислоты: лизин, аргинин, гистидин. Некоторые физико-химические характеристики этих основных аминокислот представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики исследуемых аминокислот [3]

Аминокислота	Структурная формула	М, г/моль	pI	pK ₁ (COOH)	pK ₂ (α-NH ₂)	pK ₃ (R)
Лизин	$\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_4 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$	146,19	9,74	2,18	8.95	10.53
Аргинин	$\text{H}_2\text{N} - \underset{\text{NH}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$	174,21	10,76	2,18	9.09	13.20
Гистидин	$\text{HN} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$	155,16	7,60	1,77	9.00	6.00

Как видно из таблицы, изоэлектрические точки лизина, аргинина и гистидина лежат в щелочной области. Аминокислоты отличаются строением, размером и гидрофильностью боковой цепи. В работе использованы реактивы аминокислот марки «ос.ч». Количественное определение содержания аминокислот проводили методом фотометрии [4]. Относительное стандартное отклонение составляло 0.02-0.03. Для приготовления модельных растворов тартратов аминокислот с исходной концентрацией 0.0125 моль/дм³ применялась D-винная кислота марки «х.ч». Ее определение осуществляли согласно методике[5] с предварительным установлением возможности независимого измерения в присутствии основных аминокислот. Относительное стандартное отклонение результатов составляло 0.02.

Эксперименты проводили в семикамерной электродиализной ячейке с чередующимися биполярными и катионообменными гетерогенными мембранами. На рис. 1 показана схема лабораторной ячейки с катионообменными мембранами МК-40 и биполярными мембранами МБ-3 (ОАО «Щекино-Азот»). Во 2,4 камеры подавали растворы тартратов аминокислот с линейной скоростью 0.11см/с. Исходные значения pH находились в диапазоне 5.0-6.6. При проведении концентрирования приемные (3,5) камеры (V=20см³) делались непроточными. Рабочая площадь мембран составляла 20см². Толщина четных камер – 0.3см. Электродиализатор включался в цепь постоянного тока с источником питания Б5-50, силу тока контролировали амперметром М2007. Эксперименты проводились в гальваностатическом режиме.

Изотермы сорбции воды ионообменными мембранами МК-40 в различных ионных формах получали методом изопиестирования в широком диапазоне активности водяного пара.

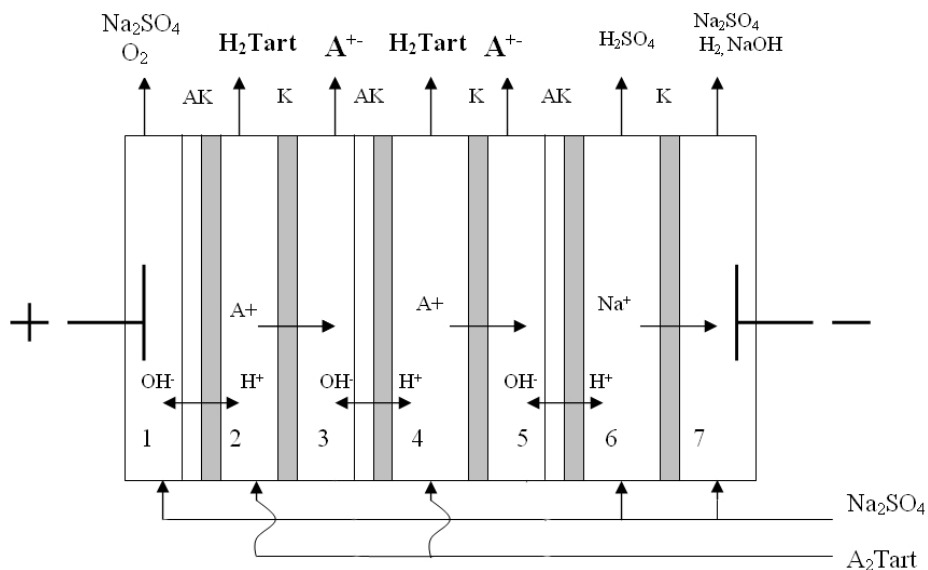


Рис.1 Схема электродиализной ячейки с чередующимися катионообменными мембранами МК-40 и биполярными мембранами МБ-3
К – катионообменные мембраны, АК – биполярные мембраны

Обсуждение результатов

Из данных, приведенных в литературе[2], следует, что в процессе разделения рацематов основных аминокислот возможно получение оптически активных солей как в виде тартратов, так и в виде гидротартратов. Ранее было показано[6], что электромембранное выделение основной аминокислоты более эффективно протекает при использовании тартратов, поэтому в экспериментах по концентрированию использованы растворы тартратов лизина, аргинина и гистидина, значения pH в которых находились в диапазоне 5,0-6,6.

При электродиализе модельных растворов генерация ионов водорода биполярной мембраной приводит к снижению pH в четных камерах электродиализной ячейки, на выходе из которых образуется винная кислота. Она может быть возвращена на стадию расщепления рацемата. Основные аминокислоты в виде однозарядных катионов и двухзарядных катионов, образующихся благодаря воздействию H^+ -ионов, генерируемых биполярной мембраной, переносятся в нечетные секции ячейки, где встречаются с гидроксильными ионами, генерируемыми биполярной мембраной. В нечетных секциях показатель кислотности среды после электродиализа соответствует изоэлектрическим точкам выделяемых аминокислот. Возможность получения чистых аминокислот в форме гидратов составляет одно из преимуществ электромембранной конверсии солей.

С целью увеличения степени концентрирования нечетные секции делались непроточными. Для оценки эффективности процесса концентрирования использовалась величина фактора концентрирования $F = C_{\text{конц}}/C_0$, где $C_{\text{конц}}$ – концентрация основной аминокислоты в концентрате, а C_0 – ее концентрация в исходном растворе.

Влияние плотности тока на процесс электродиализного концентрирования лизина, аргинина и гистидина показано на рис. 2.

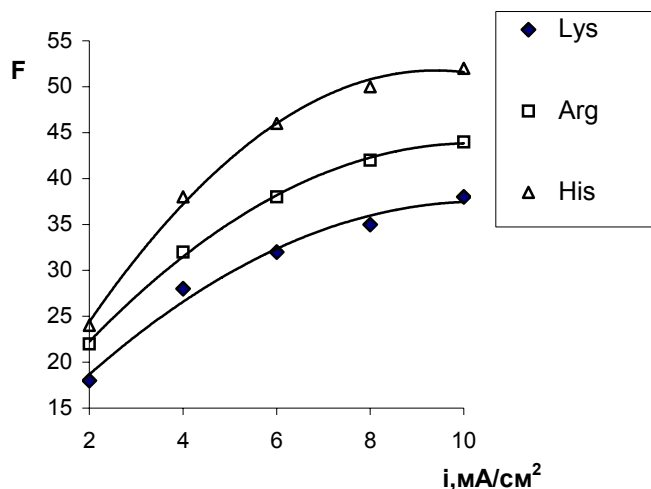


Рис. 2. Зависимость фактора концентрирования аминокислот (F) от плотности тока

При увеличении плотности тока фактор концентрирования растет. В интенсивных токовых режимах растворы основных аминокислот концентрируются в 40-50 раз. Эффективность процесса электродиализного концентрирования ограничена из-за электроосмотического переноса воды через катионообменные мембраны в приемные секции[7]. Из рис. 2 видно, что наибольшей фактор концентрирования во всем диапазоне исследованных токов характерен для гистидина, наименьший – для лизина.

На рис. 3 показаны изотермы сорбции воды катионообменной мембраной МК–40 в водородной форме, а также в лизиновой, аргининовой и гистидиновой формах.

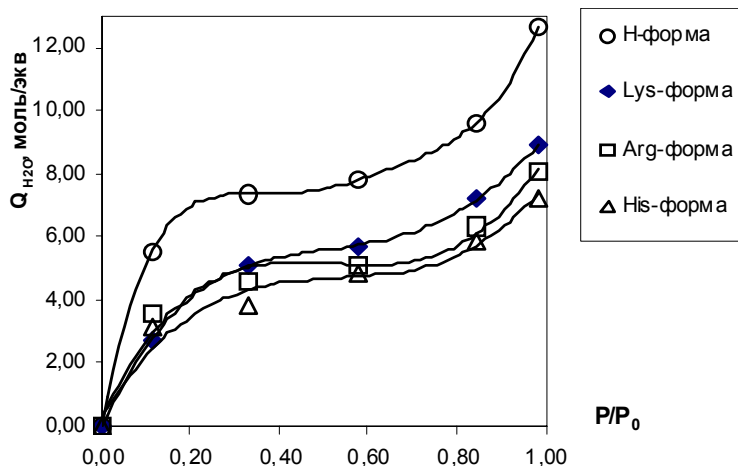


Рис. 3. Изотермы сорбции воды катионообменной мембраной МК-40 в различных формах

Мембрана в гистидиновой форме наименее гидратирована, что позволяет объяснить меньший поток воды в мембране с катионами гистидина и, следовательно, более высокую эффективность его концентрирования. В ряду

гистидин – аргинин – лизин увеличивается гидрофильность аминокислот, мембрана в лизиновой форме в состоянии близком к предельному набуханию ($p/p_0=0.980$) содержит большее количество воды по сравнению с другими аминокислотами.

Заключение

Метод электродиализа с катионообменными и биполярными мембранами позволяет проводить эффективную конверсию тартратов лизина, аргинина и гистидина в соответствующие аминокислоты. При использовании непроточных приемных камер удастся увеличить концентрацию основных аминокислот в 40-50 раз по сравнению с исходной. Наибольший фактор концентрирования характерен для гистидина, при этом содержание воды в катионообменной мембране в гистидиновой форме в состоянии близком к предельному набуханию меньше, чем в формах других основных аминокислот.

Список литературы

1. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: Химия, 2002. 848с.
2. Московец Э.Ф., Эсливанова Г.А., Ваучский Ю.П. Разделение рацемата лизина на оптические изомеры через диастереомерные соли с D-винной кислотой // Разработка промышленных процессов получения аминокислот химическими методами: Сб. науч. тр. Л.: ГИПХ, 1979. С.6-12.
3. Химическая энциклопедия / под ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия, 1988 – 1998. Т. 1, 2, 3. 623 с., 671 с., 639 с.
4. Рошаль Е.Р., Демина Н.Г., Шолин А.Ф. Определение аминокислот в виде комплексов с медью // Химико-фармацевтический журнал. 1988. №6. С.30.
5. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Наука, 1982. 600с.
6. Патент №2223946 Способ получения L-лизина / Т.В. Елисеева, А.Ю. Текучов, В.Ф. Селеменев. пр. 17.10.2002.
7. Заболоцкий В.И., Шудренко А.А., Гнусин Н.П. Транспортные характеристики ионообменных мембран при электродиализном концентрировании электролитов // Электрохимия. 1988. Т.24, №6. С. 744-750.

Елисеева Татьяна Викторовна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ, тел. (4732) 208-932, e-mail: tatyanaeliseeva@yandex.ru

Крисилова Елена Викторовна – аспирант кафедры аналитической химии ВГУ, тел. (4732) 208-932, e-mail: elena.vsu@mail.ru

Eliseeva Tatyana V. – ph.d., lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, phone: (4732) 208-932, e-mail: tatyanaeliseeva@yandex.ru

Krisilova Elena V. – post-graduate student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, phone: (4732) 208-932, e-mail: elena.vsu@mail.ru