



ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ L-ЛИЗИНА С ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ

И.И. Гермашева
Н.А. Глухарева
Г.В. Прохорова

Белгородский
государственный
университет

Россия, 308015 г. Белгород,
ул. Победы 85

E-mail: glukhareva@bsu.edu.ru

С использованием кондуктометрического метода изучено поведение смесей L-лизина с анионным поверхностно-активным веществом додецилсульфатом натрия, обнаружено образование ассоциатов додецилсульфата и лизина по аминогруппе (*N*-комплекс) и по карбоксильной группе (*H*-комплекс). Определены некоторые коллоидно-химические характеристики комплексов, установлено, что *H*-комплекс более растворим при низкой температуре, чем *N*-комплекс, а относительные количества *N*-комплекса и *H*-комплекса в системе зависят от соотношения алкилсульфат-лизина и от *pH*.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, алкилсульфаты, лизин, температура Крафта, критическая концентрация мицеллообразования, электропроводность.

Введение

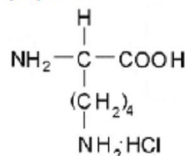
Биологическая ценность белка определяется количеством и соотношением отдельных аминокислот. Недостаток каждой из незаменимых аминокислот в пищевом или кормовом рационе приводит к нарушению обмена веществ, замедлению роста и развития. Сейчас в мире большую часть аминокислот производят на основе микробиологического синтеза [1]. Так, технология производства лизина (левовращающей формы *L*-лизина) основана на биосинтезе из мелассного, крахмального или другого вида сырья с последующей ионообменной очисткой препарата с получением кристаллического *L*-лизина. Ионообменная технология имеет ряд недостатков, поэтому актуальной является разработка альтернативных методов выделения аминокислот, например, с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ). Известно, что белки, протеины, а также входящие в их состав аминокислоты могут образовывать комплексы с анионными, катионными и неионными ПАВ [2-4]. Для разработки научных принципов извлечения аминокислот из смесей и их разделения с целью получения на их основе препаратов биологического, технического и медицинского назначения необходимо изучение взаимодействий в смесях ПАВ с аминокислотами.

Цель настоящей работы – изучение взаимодействия анионного поверхностно-активного вещества додецилсульфата натрия с *L*-лизином.

Экспериментальная часть

В работе использованы следующие вещества.

- *L*-лизин моногидрохлорид кристаллический – α, ϵ -диаминокапроновая кислота, оптически активная левовращающая форма:



- Анионное поверхностно-активное вещество – додецилсульфат натрия $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$.

- Капроновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$.

Для изучения взаимодействия *L*-лизина с додецилсульфатом натрия использовали кондуктометрический метод, в частности, получали температурную зависимость электропроводности. Для этого при нагревании готовили растворы, содержащие ПАВ,



L-лизин или их смеси. Растворы охлаждали и выдерживали в течение суток при температуре, близкой к 0 °С, для формирования кристаллогидратов. Образовавшуюся суспензию помещали в кондуктометрическую ячейку и измеряли электропроводность при нагревании со скоростью 0.3-0.5 град/мин. По политермам электропроводности определяли температуру начала мицеллообразования – температуру Крафта, а также отмечали особенности растворимости.

Поверхностное натяжение растворов измеряли методом отрыва кольца с помощью тензиометра «Krüss».

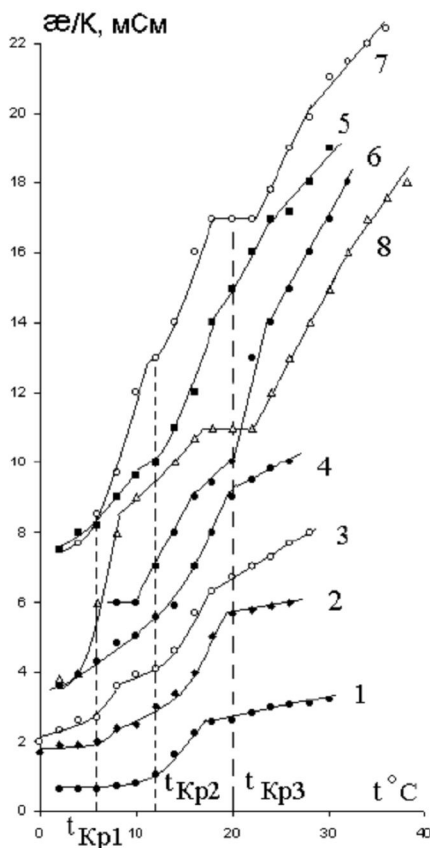
Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены политермы электропроводности водных растворов додецилсульфата натрия при его постоянном содержании в системе (2%, т.е. 0,069 моль/л) с добавками лизина (от 0.2 до 3.2%) при *pH*=5.5.

Политерма 1, полученная для додецилсульфата натрия, имеет обычный вид, характерный для индивидуального ПАВ. На ней четко проявляется температура начала мицеллообразования, т.е. температура Крафта $t_{Kp2}=12\text{ }^{\circ}\text{C}$. Все остальные политермы имеют вид, характерный для смесей ПАВ [5-7]. На них имеется несколько перегибов и «ступенек», что можно объяснить образованием двух видов ассоциатов, или комплексов ПАВ-лизин.

На всех политермах можно отметить начало заметного роста электропроводности при температуре около $t_{Kp1} = 6\text{ }^{\circ}\text{C}$, что соответствует, по-видимому, растворению комплекса, образованного додецилсульфатом по карбоксильной группе лизина. Комплексу, образуемому по протонированной аминогруппе $-NH_3^+$, тогда отвечает более высокая температура Крафта $t_{Kp3}=20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура t_{Kp2} , видимая на некоторых политермах, соответствует t_{Kp} самого додецилсульфата натрия.

Рис. 1. Политермы электропроводности водного раствора додецилсульфата натрия ($C=0.069$ моль/л) в присутствии *L*-лизина с концентрацией моль/л: 1 – 0; 2 – 0.014; 3 – 0.028; 4 – 0.040; 5 – 0.068; 6 – 0.11; 7 – 0.136; 8 – 0.22. *pH* = 5.5.



Подтверждением образования ассоциата лизина с анионным ПАВ по карбоксильной группе (Н-комплекс) является взаимодействие додецилсульфата с капроновой кислотой – структурным аналогом лизина. На рис. 2 приведена политерма электропроводности додецилсульфата в присутствии капроновой кислоты, излом на которой можно объяснить образованием комплекса по карбоксильной группе с температурой Крафта $t_{Kp}=4-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Следует отметить также, что описано, например, образование молекулярных комплексов алкилсульфатов с длинноцепочечными спиртами [8].

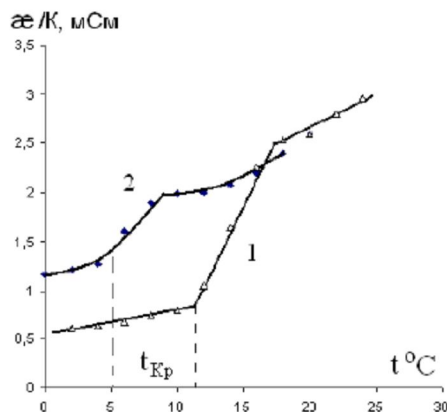
Образование комплекса по аминогруппе (N-комплекс) можно объяснить следующим образом. Изoeлектрическая точка лизина $pI = 9.6$ [9], и при *pH* = 5 он существует в катионной форме. Группы $-NH_3^+$ взаимодействуют с анионом алкилсульфата, образуя соль додецилсульфат лизина, которую можно рассматривать как вариант по-



верхностно-активного вещества с органическим гидрофобным противоионом. Такие поверхностно-активные вещества составляют отдельную группу и имеют характеристики, отличные от ПАВ с неорганическим противоионом [3, 10].

Для смесей додецилсульфата натрия с лизином (см. рис. 1) с увеличением содержания лизина электропроводность раствора возрастает, и становится все более выраженным излом при $t_{\text{Крз}}$, то есть равновесие смещается в сторону образования *N*-комплекса.

Рис. 2. Политермы электропроводности: 1 – водного раствора додецилсульфата натрия (0,069 моль/л), 2 – раствора додецилсульфата натрия (0,035 моль/л) в присутствии капроновой кислоты (0,017 моль/л).



Для установления коллоидно-химических характеристик комплексов додецилсульфата с лизином их выделили из смеси следующим образом. Суспензию, содержащую 0,069 моль/л додецилсульфата и 0,136 моль/л лизина, которой соответствует политерма 7 на рис.1, разделили на осадок и раствор при температуре 12°C. Выделенные кристаллы высушили, методом двухфазного титрования определили содержание додецилсульфата в выделенных кристаллах и в фильтрате.

Построили изотермы поверхностного натяжения в зависимости от концентрации ПАВ (рис.3). Для сравнения приведена изотерма поверхностного натяжения самого лизина (кривая 1). Кривая 2 – изотерма для раствора выделенных из смеси кристаллов, на ней отмечается небольшой минимум с последующим выходом на плато, и можно определить критическую концентрацию мицеллообразования вещества (ККМ), равную 0,0025 моль/л (в расчете на додецилсульфат натрия), что в 3 раза меньше ККМ самого алкилсульфата. А вот изотерма фильтрата (кривая 3), несмотря на большое содержание додецилсульфата натрия (0,087 моль/л, что в 10 раз выше ККМ

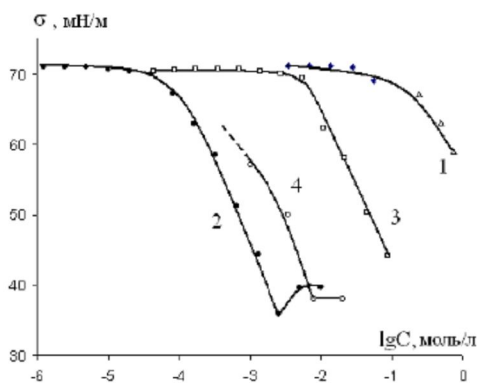
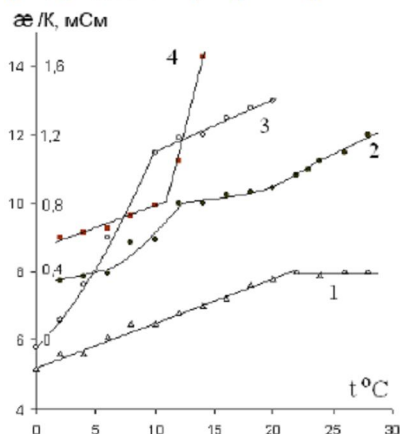


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов: 1 – лизин (треугольники – значения по литературным данным); 2 – кристаллы, выделенные при 12 °С из смеси додецилсульфат натрия/лизин 0,069+0,136 моль/л; 3 – фильтрат; 4 – додецилсульфат натрия.



того алкилсульфата) еще не выходит на плато, т.е. этой концентрации не достаточно для мицеллообразования. На рис. 4 приведены соответствующие политермы электропроводности для кристаллов и фильтрата. По политерме 2 хорошо определяется температура Крафта *N*-комплекса.

Рис. 4. Политермы электропроводности водных растворов: 1 – лизин гидрохлорида, $C=0,11$ моль/л; 2 – кристаллы, выделенные при 12 °С из смеси додецилсульфат натрия/лизин 0,069+0,136 моль/л, $C_{\text{AC-12}}=0,01$ моль/л; 3 – фильтрат после выделения кристаллов, $C_{\text{AC-12}}=0,087$ моль/л; 4 – додецилсульфата натрия $C=0,069$ моль/л.

Таким образом, можно сформулировать коллоидно-химические свойства двух комплексов додецилсульфата натрия с лизином (табл.).

Коллоидно-химические характеристики комплексов, образуемых додецилсульфатом натрия с лизином

Комплексы	$t_{кр}$ °С	$\sigma_{мин}$, мН/м	ККМ, моль/л
N-комплекс	20	40	0.0025
H-комплекс	5-6	<43	>0.087

H-комплекс с $t_{кр}=5^{\circ}\text{C}$, и N-комплекс с $t_{кр}=20^{\circ}\text{C}$. При $pH=8.9$, близком к изоэлектрическому значению, образуется, по-видимому, преимущественно H-комплекс с небольшой примесью N-комплекса (участок *ab* на политерме 2) в присутствии свободного додецилсульфата с $t_{кр}=12^{\circ}\text{C}$. При $pH=11.5$ образуется, по-видимому, только H-комплекс. При увеличении pH электропроводность возрастает, поскольку H-комплексы более растворимы.

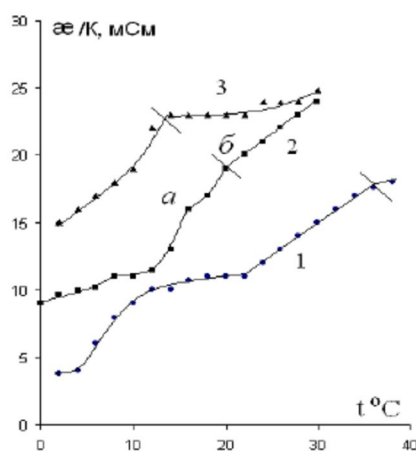


Рис. 5. Политермы электропроводности додецилсульфата натрия в присутствии лизина (0.069 моль/л + 0.22 моль/л) при различных значениях pH : 1 – 5.5-6; 2 – 8.86; 3 – 11.5

Таблица

Равновесие между комплексами додецилсульфат-лизин двух типов зависит от pH . На рис. 5 представлены политермы электропроводности додецилсульфата в присутствии лизина при различных значениях pH – 5; 8.9; 11.5. При $pH=5-6$ в растворе сосуществуют оба комплекса:

Таким образом, образование N-комплекса по аминогруппам происходит в области pH меньше изоэлектрической точки, а образование H-комплекса происходит преимущественно в области $pH > 9$, то есть по карбоксилатной группе, но и нейтральная карбоксильная группа способна образовывать H-комплекс. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными о взаимодействии алкилсульфатов с капроновой кислотой, которые описаны выше, а также соответствует имеющимся литературным данным – так, в работе [11] при исследовании ионного взаимодействия катионных ПАВ с анионным полэлектролитом – полиакриловой кислотой отмечается, что к такому взаимодействию способны не только частицы, несущие отрицательный заряд в щелочной среде, но и нейтральные.

Заключение

На основании исследования модельной системы додецилсульфат натрия/L-лизин установлено, что лизин образует с алкилсульфатом комплексы двух типов – по аминогруппам (N-комплекс) и по карбоксильной (карбоксилатной) группе (H-комплекс), отличающиеся по растворимости. Относительные количества N-комплекса и H-комплекса в системе зависят от соотношения алкилсульфат-лизин и от pH . С увеличением содержания лизина равновесие смещается в сторону образования N-комплекса. В то время как комплекс по аминогруппам образуется при $pH < 9$ (изоэлектрическая точка), H-комплекс образуется в широком интервале pH , в том числе и в нейтральной изоэлектрической области. Таким образом, можно подобрать ПАВ и такие условия, которые будут избирательно образовывать преимущественно целевой комплекс.

Работа выполнена в рамках исполнения субподрядного договора по договору 13G.25.31.00069 от 22.10.10 за счет субсидии.



Список литературы

1. Попова Т.И. Развитие биотехнологии в СССР.– М.: Наука, 1988. – 200 с.
2. Мицеллообразование, солибилизация и микроэмульсии / Под ред. К.Миттела.– М.: Мир, 1980. – 598 с.
3. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
4. Schwuger, M.J. Über die Wechselwirkung zwischen Proteinen und Tensiden an der Modellsubstanz Zein // *Kolloid – Z.Z. für Polym.* – 1969. – Bund. 233. – № 1-2. – S. 898-905.
5. Schwuger, M.J. Einfluß von Gegenionen auf die Kraft-Punkte und die Adsorption von n-Tetradecylsulfaten // *Kolloid – Z.Z. für Polym.* – 1969. – Bund. 233. – № 1-2. – S. 979-985.
6. Гермашева, И.И. Параметры точки Крафта: методы определения, влияние структуры ПАВ и растворителя, практическое значение // *Успехи коллоидной химии* / Под ред. А.И. Русанова. – СПб.: Химия. – С. 82–107.
7. Глухарева Н.А., Плетнев М.Ю. Точки Крафта некоторых смесей на основе индивидуальных натриевых мыл // *Коллоидн. журн.* – 1995. – Т.57. – №2. – С. 272-274.
8. Гермашева И.И., Малкина В.В., Нисиневич Л.С. *H*-комплексы алкилсульфатов как новые ПАВ // Поверхностно-активные вещества и сырье для их производства. Сборник тезисов докладов IX конференции. – Белгород, 1996. – С. 24-25.
9. Органическая химия: Учебн. для вузов: В 2 кн. / В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабин, А.П. Лузин, Н.А. Тюкавкина / Под. ред. Н.А. Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 1: Основной курс. – 640 с.
10. Alehyen S., Bensejjay F., Achouri M.El, Pérez L., Infante M.R. Study of the Interaction Between Methyl Orange and Mono and Bis-Quaternary Ammonium Surfactants // *J. Surfact. Det.* – 2010. Vol. – V. 13. – №2. – P. 225-231.
11. Kogei, K., Theunissan E., Reynaers H. Effect of polyion charge density on the morphology of nanostructures in polyelectrolyte-surfactant complexes // *Langmuir.* – 2002. – Vol. 18. – № 23. – P.8799-8805.

THE INTERACTION OF L-LYSINE AND SODIUM DODECYLSULFATE

I.I. Germasheva
N.A. Glukhareva
G.V. Prokhorova

Belgorod State University
Pobedy St., 85, Belgorod,
308015, Russia

E-mail: glukhareva@bsu.edu.ru

The behavior of mixtures of L-lysine and a surfactant sodium dodecylsulfate has been studied using conductometry. This method has helped to reveal the formation of associates of dodecylsulfate and lysine via amine group (*N*-complex) and carboxyl group (*H*-complex). Some colloid characteristics of the complexes were determined, in particular, *H*-complex was found to be more soluble at low temperature in comparison with *N*-complex. Relative quantities of both complexes in the system depend on the ratio alkylsulfate-lysine and *pH*.

Key words: surfactants, alkylsulfates, lysine, Kraft temperature, critical concentration of micelle formation, electroconductivity.