

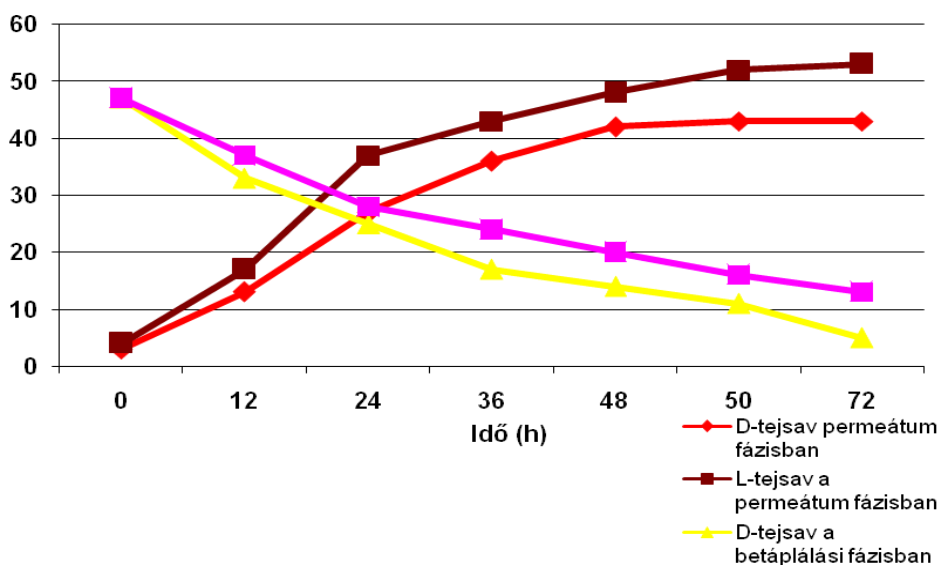
Az optikailag aktív komponensek, enantiomerek elválasztása membrán-eljárással egy új, egyre nagyobb intenzitással kutatott technikai lehetőség. E kutatások végső célja a viszonylag olcsó és széleskörű ipari alkalmazás megvalósítása azonban még távoli feladat. A projekt elsődleges célja a racém tejsav enantiomerjei elválasztásának vizsgálata különböző tulajdonságú, laboratóriumban előállított membránrétegek alkalmazásával. A kísérletekhez optikailag aktív membrán mátrixot (pl. citozán, β -ciklodextrin) illetve pórusos membrán támasztórétegbe optikailag aktív reagenst, hordozót (N-3,5-dinitrobenzoil-L-alanin-oktiészter) rögzítve kapott királis tulajdonságú membránt alkalmaztunk. A membrán szelektivitását elsősorban a királis reagens és az enantiomerek közötti kémiai reakció szelektivitása határozza meg. A membrán szerkezeti tulajdonsága (pórusok méreteloszlása, porozitása) az anyagátadási folyamat sebességét befolyásolja.

Mérések királis monomerrel előállított membránokkal: a citozán és a β -ciklodextrin membránokat 30-50 μm vastagságban állítottuk elő az oldószer elpárologtatásával Petri csészében. A kapott membránréteget glutáraldehiddel térhálósítottuk. Dialízis módban vizsgáltuk a tejsav racém elegyének elválasztását néhány mmol/dm^3 koncentráció tartományban. Figyelembe véve, hogy a tejsav enantiomerek elválasztása igen nehéz, az egy műveleti lépésben elért szelektivitás közepesnek mondható, a kapott enantiomer felesleg citozán esetében átlagosan 5 % {az enantiomer felesleg: $100[\text{L-D}]/[\text{L+D}]$, ahol L, D enantiomerek koncentrációja}, míg ciklodextrin esetében mintegy 7 %-nak adódott. Gyakorlati alkalmazás szempontjából a kapott szelektivitás további emelése szükséges.

Mérések ionos folyadék és enzim reakciók kombinált alkalmazásával: polipropilén membránmátrix pórusaiba különböző ionos folyadékot immobilizáltunk és enzimkatalitikus reakciók közreműködésével vizsgáltuk az elválasztást. A betáplálási oldalon észterezési reakció (a Candida antarcticából izolált lipáz enzim észterezi a tejsav enantiomerjét, amely oldódik az ionos folyadékban), míg a permeátum oldalon hidrolízis reakció (a membránon átjutott észtert hidrolizálja a hasnyálmirigy lipáz enzime a membrán felületén és a keletkezett tejsav a membrán felületéről oldódik a vizes fázisban) játszódott le. A folyamat hatékonyságát főleg a bioreakciók szelektivitása határozza meg. Adott racémkoncentráció mellett vizsgáltuk a hőmérséklet, a pH és az enzimkoncentráció hatását. Megállapítottuk, hogy az enantiomer felesleg értéke, 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide, valamint Cyphos 104 ionos folyadék alkalmazásával, mintegy 12-15 %, gyakorlatilag alig változik az enzim koncentrációjával. A különböző ionos folyadékok minősége csak kismértékben hat a szelektivitásra. Az enantiomerek koncentrációjának változását az idő függvényében a membrán két oldalán egy tipikus ábrán szemléltetjük (1.ábra). Jól látható az enantiomerek koncentrációjának növekvő eltérése igazolva az enantiomerek elválasztását. A kapott eredmények biztatónak mondhatók gyakorlati alkalmazást tekintve. Ugyanakkor könnyen megállapítható, hogy több, kaszkád módba kapcsolt membránegységre van szükség tiszta optikai izomer előállítására. Az is nyilvánvaló, hogy a fenti módszer is további kutatást, hatékonyság javítást feltételez technológiai alkalmazhatósághoz. Másrészt az eredményeket biztatónak tartjuk.

A fenti kísérletekhez intenzív anyagátadási vizsgálatok kapcsolódnak. E vizsgálatok során általánosan vizsgáltuk a különböző membrán folyamatok során lejátszódó, elsősorban diffúziós anyagátadást. A kapott eredményekről számos közleményt publikáltunk.

Adott pórusméretű szilícium membránréteg előállítása, vizsgálata: egy, mintegy 50 μm vastagágú szilikon lapra elektrokémiai módszerrel martuk a néhány cm^2 hasznos felületű, a kívánt, szűk pórusméret eloszlású, közelítően a felületre merőleges pórusokat. A mezopórusok átlagos pórusmérete 5-13 nm között változtatható a kísérleti körülményektől függően. A kapott pórusos szilíciumréteg fajlagos felületét és átlagos pórusméretét cseppfolyós nitrogén adszorpcióval határoztuk meg. A vizsgálatokhoz használt membrán átlagos pórusmérete 7 ill. 10 nm értékűnek adódott. A membrán a kísérletekhez igen instabilnak bizonyult, gyakorlatilag a folyadék turbulenciája okozta legkisebb mechanikai igénybevétel hatására is eltört. Különböző módon megerősített membránt is gyakorlatilag a folyadék mechanikus keverése nélkül kellett alkalmazni a kísérletekhez. Emiatt egy-egy szelektivitási méréshez több napra volt szükség. Különböző molekulasúlyú fehérjék elválasztását vizsgáltuk, dialízis üzemmódban e membránnal. Megállapítottuk, hogy jó hatásfokkal választhatók el egymástól a 6-8-szoros molekulasúly különbségű molekulák. A



1. ábra A tejsav enantiomerjei koncentrációinak változása ionos folyadék (Cyphos 104) folyadékmembrán alkalmazásával, a kísérleti idő függvényében.

kereskedelmi polimer membránok esetében, hasonló elválasztáshoz mintegy egy nagyságrend molekulasúly különbség szükséges. Ugyanakkor a membrán mechanikailag nagyon érzékeny, és viszonylag drága és csak mindkét oldalán megtámasztva lehet alkalmas gyakorlati célokra.

Nanorészecskék, mint hordozók: Feladatunk volt arany nanorészecskék alkalmazása hordozóként. Ehhez megfelelő kémiai eljárással nanorészecskéket állítottunk elő. Királis szelektorként N-3,5-dinitrobenzoil-L-alanin-oltiészter optikailag aktív reagenst választottuk, amelyet kémiailag módosítani kellett ahhoz, hogy az kémiailag stabil kötést alakítson ki a nanorészecskékhez. Tiol funkcionális csoportot kapcsoltunk kémiai reakcióval a királis reagenshez. Majd a nanorészecske-királis reagens komplexet pórusos membrán mátrixba rögzítettük. Meglepő módon e kísérletek nem mutattak érdemleges szelektivitást. Ennek vélhető oka, hogy a nanorészecskével kialakított komplex nem mutatott mérhető optikai aktivitást. Ennek pontos kiderítése további vizsgálatokat igényel. Az idei évben jelent meg először közlemény arany nanorészecskék alkalmazásáról, tiol csoportot tartalmazó, cisztein

optikailag aktív hordozó rögzítésével a részecskék felületén, enantiomerek elválasztására, igazolva, hogy elképzelésünk helyes volt. E területen tovább folytatjuk a kutatásainkat.

Legfontosabb eredmények, megállapítások:

- valódi optikailag aktív polimerből felépített membránnal (citozán, β -ciklodextrin) a racém tejsav alkalmazásával, egy műveleti lépésben, 5-7 % optikai tisztaság érhető el; ez összhangban van a más racém vegyületekre kapott irodalmi adatokkal;
- királis szelektort tartalmazó támasztott réteges folyadékmembrán, kombinálva enzimatiszta észterezéssel és hidrolízissel, az egy műveleti lépésben elérhető optikai tisztaság mintegy 15 %; műveleti szempontból a vizsgált eljárás eredményei biztatóak gyakorlati szempontból;
- elektrokémiai módszerrel előállított, adott pórusméretű (szűk méreteloszlás tartománnyal rendelkező) szilícium membrán jó szelektivitással választ el különböző molekulásúlyú komponenseket; a membrán törékenysége okozta bizonytalanság kiküszöbölése megoldandó feladat gyakorlati alkalmazáshoz;
- a membránon keresztüli anyagátadás elemzése és leírása számos általánosan alkalmazható eredményt hozott, megállapítottuk, hogy a kísérleti körülményeket kombinálva a membrán szerkezeti tulajdonságaival, jól becsülhető a membrán hatékonysága adott elválasztási feladatban;

A kapott eredményekről mintegy tizenöt folyóiratcikket publikáltunk (a közlemények összesített hatástényezője mintegy 18.0), és két közleményünk és egy PhD dolgozat van előkészületben. A kapott mérési eredmények, megítélésünk szerint segítenek a membrán eljárásnak az optikailag aktív komponensek elválasztására irányuló további kutatásában és az eljárás ipari alkalmazásának jövőbeni megvalósításában.