

电解还原法制备 L-半胱氨酸盐酸盐

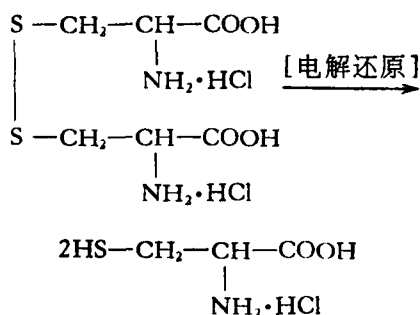
杨如圭 吴保生

(中国科学院上海生物化学研究所东风生化试剂厂)

L-半胱氨酸盐酸盐被广泛地用于生物化学和营养学的研究以及组织培养基的制备。因为它的一SH 基易被氧化因而被用作还原剂。在医药上可用作肝炎,肝中毒,锑剂中毒,放射性药物中毒等的解毒剂。

五十年代末已有人^[1,2]用 L-胱氨酸电解还原法制得 L-半胱氨酸盐酸盐。我们根据本厂设备条件,建立了 L-半胱氨酸盐酸盐的电解还原法制备工艺,并生产了纯度较高的 L-半胱氨酸盐酸盐,现介绍如下:

一、原 理



二、设备与材料

1. 电解设备

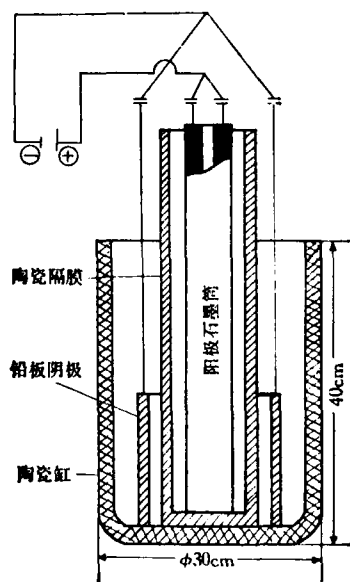
硅整流器一台: 功率 1.2 瓩(12V×100A), 瓷电解池一只, 圆柱形, 容积约 28 立升(高 40 cm, 底面内径 30cm)。

电极材料及装配 阴极用纯铅板, 单面面积 $15\text{cm} \times 80\text{cm} = 1200\text{cm}^2$, 通过二条铅带连接通往整流器阴极的铜导线。

阳极为石墨筒长约 60cm, 外径 9cm, 内径 5.5cm, 上端通过铜导线与整流器阳极接通, 下端插入高约 60cm, 横面内径 11cm 的圆柱形素

烧陶瓷隔膜中, 使与阴极区隔开。

冷却系统 阴、阳极区各装配塑料管或玻璃制成的蛇型冷却水管, 用以控制电解液温度。



电解装置示意图

2. 原材料

L-胱氨酸粗品, 上海化学试剂采购供应站清仓处理品。质量分析合格, 含量: 约 70% [其中灰份(无机盐)约 21%, 水份 8%—10%]。2 N 盐酸(化学纯)。

三、方法与结果

1. 操作过程

2500 克 L-胱氨酸粗品放入 13 立升 2N 盐酸中, 室温搅拌约 2 小时使溶解, 加活性炭脱色过滤, 滤液放入电解池阴极区。阳极区陶瓷隔膜中加入约 5 立升 2N 盐酸使与阴极区液面相平。开始通入直流电, 使电流达到 100 安培, 阴

极面电流密度 $0.08-0.09\text{A}/\text{cm}^2$ 。再冷却水管装置控制阴极电解液在 40°C 左右。同时需经常向阳极区补加 2N 盐酸,以补充因电解和蒸发而造成的消耗,使电解液保持原有体积。电解过程中,阴极电解液的旋光值不断从左旋向右旋变化。在反应终点到达之前应每隔一定时间取样测定其旋光值,以掌握变化情况,当通电达 $8.5-9$ 小时,通电量达到 $850-900$ 安培小时,阴极电解液的旋光值往右旋转变至不再增高旋光读数,表示还原反应已达终点,即停止通电。

电解液再次用活性炭脱色过滤。滤液用薄膜浓缩装置浓缩至大量结晶析出(总体积约 3 立升),置冰库过夜。过滤,结晶用冰冷的 6N 盐酸洗二次后置固体氢氧化钠(工业用)上真空干燥,得 L-半胱氨酸盐酸盐-水合物 2000 克。

母液及洗滤液合并浓缩回收 L-半胱氨酸盐酸盐-水合物 $100-200$ 克, L-半胱氨酸盐酸盐总得量 $2.100-2000$ 克。

产率: $82\%-86\%$ (按照 L-胱氨酸 70% 纯度计算)。

1. 产品分析鉴定

含量: (按 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}\cdot\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 计算) 不小于 99.0% (测 SH) $[\alpha]_D^{20} + 6.5^\circ \rightarrow +8.0^\circ$ (干品, $\text{C} = 5\%$ $1\text{N}\text{HCl}$)

层析: 纯($4:1:1:2$)

杂质含量: 约烧残渣 $<0.1\%$ 铁 (Fe) $<0.001\%$

重金属(Pb) $<0.001\%$

四、讨 论

1. L-半胱氨酸盐酸盐也可用 L-胱氨酸盐

(上接第 71 页)

- [4] 张基增等《实验生物学报》, **13**, 481, 1980.
- [5] Shelanski, M. L. et al.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **70**, (3), 765, 1973.
- [6] Clayton, L. et al.: *FEBS Letters*, **106**(1), 67, 1979.
- [7] Weisenberg, R. C.: *Science*, **177**, 1104, 1972.

酸盐通过化学还原方法制得^[1],但实验条件,操作方法都比电解还原法复杂。本文叙述的电解还原法,工艺简单,操作方便,安全可靠。我们用纯度差、不含有其他氨基酸、价格便宜的 L-胱氨酸粗品制得了合格的 L-半胱氨酸盐酸盐,产率也较高,具有实用价值和经济意义。

2. 电极材料对电解反应及其产物有重要影响。文献报道,可使用具有一定表面面积的锡、铜、银、镍片或炭棒中的任何一种作阴极,炭棒作阳极^[1],或利用铅、汞、锌、银、石墨等作阴极,铂、石墨、铅等作阳极^[2]。我们根据材料来源容易,价格低廉,加工和使用方便等条件,选用铅板作阴极,石墨作阳极,取得了满意的结果。

3. 电解反应的终点应准确掌握。电解过程中, L-胱氨酸 $[[\alpha]_D^{20} - 232^\circ (\text{C.1\% 在 } 5\text{N}\text{HCl 中})]$ 不断被还原成 L-半胱氨酸盐酸盐,阴极电解液旋光值不断从左旋向右旋转变,当通电进行到电解液的旋光值不再变化,趋向稳定时,即已达到反应终点,应即截断电流,终止反应。若继续延长电解时间,会引起反应液旋光值的波动,反而影响反应产率和产品纯度。

产品分析工作由分析室金承德同志完成,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Paul Rambacher: *U. S. P.* 2,907,703, 1959, C. A., **54**, p. 3015 h.
- [2] Yoshio Hosaka: *Tapan*, **2022**, 1962, C. A., **58**, 3104 C.
- [3] Stanislaw Rolski et al.: *Acta polon pharm.*, **19** (6) 523-6, 1962.

[本文于 1983 年 4 月 12 日收到]

- [8] Fuller, G. M. et al.: *Science*, **187**, 948, 1975.
- [9] Laemmli, U. K.: *Nature*, **227**, 680, 1970.
- [10] Ohnishi, S. T.: *Anal. Biochem.*, **86**, 193, 1978.
- [11] Sternberger, L. A. et al.: *J. Histochem. Cytochem.*, **18**(5), 315, 1970.

[本文于 1983 年 3 月 25 日收到]