



УДК 541.183; 547.461.2

Необменное поглощение аминокислотной кислоты сульфокатионообменниками при высокой концентрации водородных ионов

Орос Г.Ю.¹, Ланцузская Е.В.¹, Селеменев В.Ф.¹, Перегудов Ю.С.²

¹ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж
²Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж

Поступила в редакцию 20.06.2013 г.

Аннотация

Установлено значительное необменное поглощение глутаминовой кислоты в условиях высокой конкуренции водородных ионов. Определена степень дегидратации ионообменников с различной степенью сшивки при необменном поглощении сорбата. Методом микрокалориметрии определены тепловые эффекты в исследованных системах. Рассчитаны коэффициенты распределения и термодинамические характеристики (свободная энергия сорбции, энтропия, и энтальпия), подтверждающие наличие дополнительных взаимодействий кооперативного характера (типа сорбат-сорбат, сорбат-вода) и коррелирующих с данными ИК-спектроскопии для данных систем.

Ключевые слова: необменное поглощение, глутаминовая кислота, сильнокислотный катионообменник, дегидратация, кооперативные взаимодействия.

The significant non-ion-exchange sorption of glutamic acid by sulfonic cation-exchangers is obtained in the conditions with high competitive hydrogen ions sorption. The dehydration rate accompanying the non-ion-exchange sorption is defined for ion-exchangers with various degrees of cross-linking. The heat of sorption in the system under study is determined by microcalorimetric method. The concentration constants, the free energy, enthalpy and entropy of adsorption are calculated. These values confirm that sorbate-sorbate and sorbate-water interactions are accompanying the sorption. This conclusion correlates with IR-spectroscopic data obtained in this work.

Keywords: non-ion-exchange, glutamic acid, cation-exchange resin, dehydration

Введение

Выделение глутаминовой кислоты из промышленных растворов различных производств (микробиологического, химического синтеза, гидролизного) представляет собой сложную задачу, так как эти растворы являются многокомпонентными смесями целевого продукта и сопутствующих аминокислот, окрашенных веществ различной природы и неорганических ионов. Обычно глутаминовую кислоту получают в виде монохлоргидрата и заключительной стадией технологического цикла является ее выделение из солянокислых растворов, причем концентрация как глутаминовой, так и соляной кислот достигает высоких значений и составляет 0,2 - 0,5 моля на литр. К настоящему времени достаточно

подробно исследовано взаимодействие в системе ионит-раствор глютаминовой кислоты низкой концентрации (до 0,1 м) [1-3]. Установлено что в этих условиях происходит обычный ионный обмен при использовании растворов, содержащих катионную или анионную форму аминокислоты в растворе при соответствующей величине рН. При контакте с солевыми формами ионитов растворов, содержащих цвиттерионную форму аминокислоты, наблюдается распределение цвиттериона между фазами сорбента и раствора. Поглощение аминокислоты несольевой формой ионита осуществляется как за счет поглощения цвиттериона, так и за счет сорбции аминокислоты в виде катиона или аниона, образующихся при взаимодействии с противоионом ионообменника. Рядом авторов [3,4] установлен факт сверхэквивалентной сорбции аминокислот как результат протекания процессов ионного обмена и адсорбции. Предложен механизм амино-карбоксильного цепочечного взаимодействия сорбированных молекул аминокислот, объясняющий стабилизацию пересыщенных расворов аминокислот ионитом и сверх эквивалентную сорбцию цвиттерлитов.[4]. Согласно [5] в пересыщенном растворе аминокислоты сначала образуются дозародышевые ассоциаты имеющие на своей сфере целочисленные заряды (полимолекулярные цвиттерионы). Сорбция этих частиц Н-формой катионитов происходит по общепринятому механизму с превращением полимолекулярного иона в катион. В работах [6,7] показана возможность сверх эквивалентной сорбции катионов глютаминовой кислоты за счет необменного поглощения. Использование концентрированных растворов в ряде случаев тоже может сопровождаться необменным поглощением катионов аминокислот. Однако, для растворов аминокислот высокой концентрации, содержащих только катионы цвиттерлита, такие исследования не проводились. Целью данной работы явилось исследование необменных взаимодействий в системе сульфокатионообменник различной сшивки - растворы глютаминовой кислоты концентрации 0,01-0,5 моль/л.

Эксперимент

В работе использовали сульфокатионообменник КУ-2, содержащий 2% и 8% дивинилбензола, глютаминовую кислоту марки «фармакопейная», аналитический контроль аминокислоты осуществляли методом бумажной хроматографии [8], хлорид-ионов - титриметрически по методу Мора [10], ионы водорода - титриметрически с фенолфталеином [9]. Изотермы получали методом переменных концентраций в динамических условиях. Фазы ионита и раствора разделяли в центрифужном поле 20g в течении 300 с. Измерение массы воды осуществляли гравиметрически в ионообменниках после контакта с раствором аминокислоты [11]

Тепловые эффекты процесса сорбции глютаминовой кислоты из водных растворов на сульфокатионообменниках определяли на дифференциальном калориметре МИД-200 типа Кальве. В калориметрический стакан помещали 50 мл раствора аминокислоты. Пробу воздушно-сухого ионита в количестве 0,2 грамма предварительно заливали 2 мл дистиллированной воды для набухания. Стекланный стаканчик с ионитом помещали в калориметрический стакан, который устанавливали в измерительную ячейку микрокалориметра. Вторую ячейку загружали аналогично первой, но вместо раствора аминокислоты использовали бидистиллированную воду. Измерительный блок калориметра термостатировали при 298 К, ионит приводили в контакт с раствором. Энтальпию процесса определяли

отношением измеренного теплового эффекта к количеству мг-экв сорбированных ионов глютаминовой кислоты.

Обсуждение результатов

При решении задач выделения веществ, их очистки и фракционирования смесей на компоненты концентрационные соотношения являются мерой эффективности процессов. Концентрирование на стадиях сорбции и десорбции для препаративных производственных процессов – одно из важнейших требований. В связи с этим возникает необходимость в представлении сорбционных процессов в виде соотношений, связывающих концентрации компонентов в растворе и в ионите при постоянной температуре – изотермы ионного обмена. Экспериментальные данные свидетельствуют о значительной сверх эквивалентной сорбции глютаминовой кислоты в интервале концентраций 0,1-0,5 моль/л. При концентрации аминокислоты менее 0,1 моль/л емкость не используется полностью, что связано по-видимому со значительной концентрацией ионов водорода (все растворы глютаминовой кислоты готовили на 0,5 М соляной кислоте). На рис. 1 представлена степень заполнения сульфокатионообменников с различным содержанием кроссагента (2% и 8% дивинилбензола) глютаминовой кислотой. Установлено, что сетчатый полимер с меньшим содержанием сшивающего агента поглощает аминокислоту в 2,5 раза больше, чем смола КУ-2-8 из раствора, содержащего 0,5 моль/л целевого вещества. Зависимость теплового эффекта при поглощении глютаминовой кислоты сульфокатионообменниками от концентрации насыщающих растворов представлена на рис. 2.

Результаты свидетельствуют о резком изменении теплового эффекта при возрастании концентрации глютаминовой кислоты более 0,1 моль/л, что хорошо согласуется с данными рис.1. Именно в этих условиях начинается процесс сверх эквивалентной сорбции глютаминовой кислоты. Необменное поглощение глютаминовой кислоты ионитом по-видимому можно представить в виде двух процессов или предпочтительного протекания одного из них:

1. необменное поглощение катионов глютаминовой кислоты происходит одновременно с коионами хлора, в фазе смолы происходит накопление таких ассоциатов, упрочняющихся за счет уменьшения эффективной диэлектрической проницаемости ионита в результате его дегидратации;

2. необменное поглощение катионов аминокислоты осуществляется в результате образования ассоциатов типа складчатого листа [12] при участии молекул воды и ионов хлора, упрочняющих образующуюся структуру по мере дегидратации ионообменников.

При высокой степени заполнения сорбента аминокислотой, имеющей размер элементарной ячейки $5,16 \times 11,8 \times 13,3 \text{ \AA}$ [13], следовало ожидать значительного уменьшения содержания воды в ионитах. Контроль содержания воды в исследуемой системе показал, что увеличение количества аминокислоты в фазе ионообменника приводит к значительному уменьшению содержания воды (в случае КУ-2-2 на 12%, а для КУ-2 -8 на 40%), что свидетельствует о значительном разупорядочивании сетки водородных связей воды в ионите, особенно в более сшитом КУ-2-8 (рис. 3).

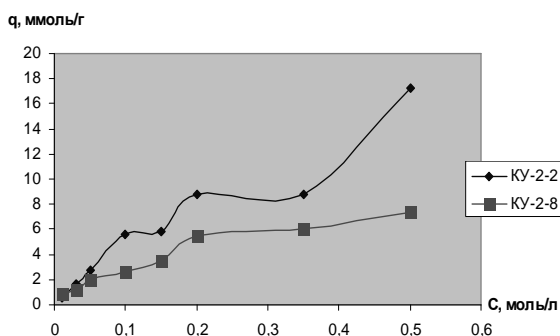


Рис. 1. Поглощение глутаминовой кислоты сульфокатионообменниками с различным содержанием кроссагента

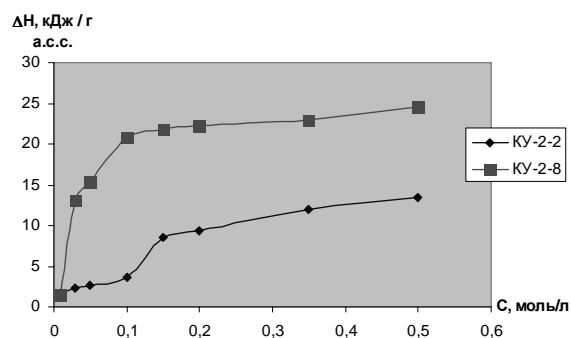


Рис. 2. Зависимость теплового эффекта от концентрации насыщающих растворов при поглощении глутаминовой кислоты сильнокислотными катионообменниками

Обычно необменно сорбированный электролит достаточно хорошо отмывается водой. В наших экспериментах получены результаты, свидетельствующие о незначительном удалении аминокислоты при отмывке водой сульфокатионообменников. При увеличении концентрации цвиттерлита в насыщающих растворах в 50 раз количество удаляемой из ионита глутаминовой кислоты возрастает на порядок, но по отношению к общему количеству поглощенной аминокислоты отмывается водой постоянное количество аминокислоты, составляющее около 10%, что свидетельствует о весьма прочном закреплении необменно поглощенного сорбата в фазе ионита.

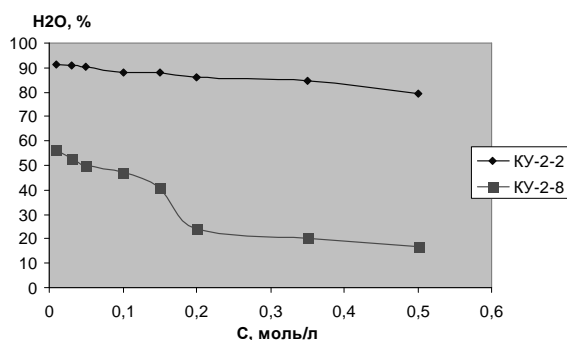


Рис. 3. Изменение содержания воды в сульфокатионообменниках при контакте с растворами глутаминовой кислоты

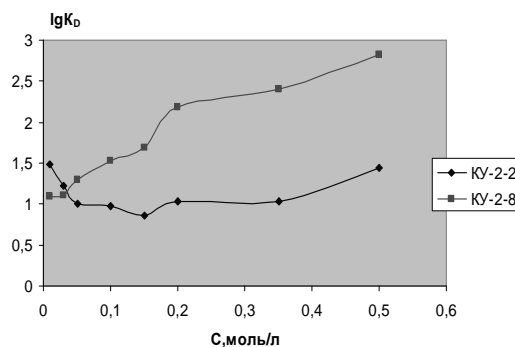


Рис. 4. Зависимость логарифма коэффициента распределения цвиттерлита между фазами от концентрации растворов глутаминовой кислоты

Важной характеристикой степени сродства глутаминовой кислоты к сорбенту является коэффициент ее распределения между фазами. На рис. 4 представлена логарифмическая зависимость этой величины от концентрации внешнего раствора для ионообменников с различной сшивкой. В области больших концентраций коэффициент распределения возрастает за счет гидрофобных взаимодействий сорбат-сорбат и сорбат-матрица, причем для смолы с большей сшивкой значения выше, так как содержание воды в нем гораздо ниже во всем

интервале исследованных концентраций. Возрастание коэффициента распределения с ростом концентрации контактирующих растворов установлено авторами ранее для систем сульфокатионообменная мембрана – гистидин /14/ и сильноосновный анионит – пиримидиновое основание /15, 16/.

Увеличение коэффициентов распределения при увеличении мольной доли аминокислоты в ионите для сульфокатионообменников исследованных сшивок свидетельствует о проявлении дополнительных (полифункциональных) взаимодействий и о кооперативном эффекте (взаимодействие типа сорбат-сорбат) (рис. 4). Были рассчитаны величины свободной энергии сорбции (рис. 5) и энтропии (рис. 6). Определение энтальпии сорбции проводилось непосредственно на микрокалориметре. Сравнение термодинамических функций исследованных систем показывает, что избирательная сорбция сопровождается значительным повышением энтропии. Такая закономерность характерна практически для всех избирательных ионообменных процессов с участием сложных органических ионов [3,17]. Уменьшение свободной энергии и возрастание энтропии при увеличении концентрации насыщающих растворов (рис. 5,6) свидетельствует о полифункциональном взаимодействии с ионитом [19], то есть ионообменник, насыщенный аминокислотой можно рассматривать, как полифункциональный с учетом функциональных групп сорбированной глутаминовой кислоты. Наблюдаемое резкое возрастание коэффициента распределения (рис. 4) при увеличении концентрации в ионите карбоксильных группировок говорит о том, что весьма велика вероятность ионного и диполь-ионного взаимодействий. В фазе сорбента значительно изменяется структура воды, происходит ее разрыхление особенно для ионита КУ-2-8, что оказывает решающее влияние на энтропийный фактор (рис. 5).

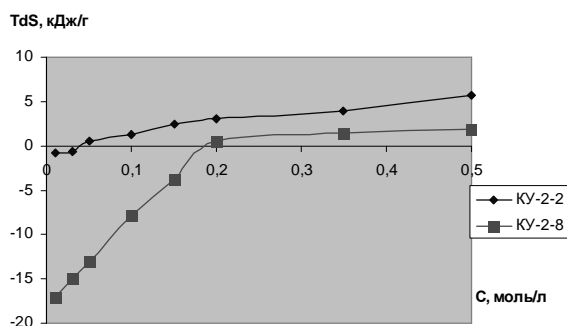


Рис. 5. Зависимость энтропии процесса поглощения аминокислоты сульфокатионообменниками от концентрации насыщающего раствора

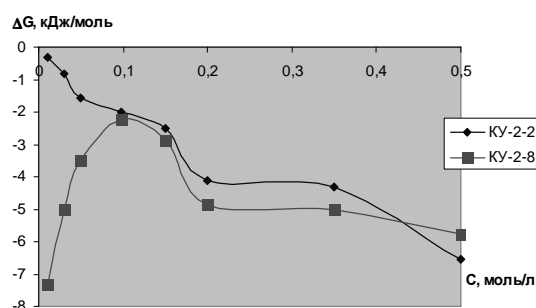


Рис. 6. Зависимость свободной энергии Гиббса процесса поглощения глутаминовой кислоты от концентрации контактирующего раствора

Анализ ИК-спектров показывает, что глутаминовая кислота в фазе катионообменников находится исключительно в форме катиона. Об этом свидетельствуют максимумы при 3080, 2654, 2027, 1618, 1560, 1507, 668 см^{-1} , которые характерны для валентных и деформационных колебаний NH_3 в гидрохлоридах аминокислот [22-24], и полосы 1721, 1694, 1214 см^{-1} , характерные колебаниям $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$ в недиссоциированных COOH группах соответственно. Следовательно, необменное поглощение обусловлено взаимодействием между функциональными группами катионов сорбата. Необходимо учитывать, что укладка

катионов в фазе сорбента происходит в условиях дефицита воды и значительной концентрации хлорид-ионов, которые в рассматриваемом случае являются коионами. Поэтому можно полагать, что сорбат-сорбатные взаимодействия при поглощении катионов глютаминовой кислоты из растворов высоких концентраций обусловлены сеткой водородных связей, напоминающих упаковку ионов аминокислоты в кристаллах гидрохлорида [13, 23]. При этом сильные O-H...O водородные связи, действующие между атомами кислорода карбоксильных групп (максимум 2587 и пик 1441 см^{-1} , характерные димерам $\text{COOH}\dots\text{COOH}$, объединяют сорбированные катионы в зигзагообразные цепочки. Указанные связи возможны также между COOH группами и молекулами воды (3200 и 2462 см^{-1}). Связи N-H...O (3467 см^{-1}) и N...H-O (3360 см^{-1}) характерны межмолекулярным ассоциатам «аминогруппа- COOH » или «аминогруппа- H_2O ». Эти связи, а также группировки N-H...Cl (пики при 3080 см^{-1}) и O=C-O-H...Cl «сшивают» отдельные цепи катионов глютаминовой кислоты в трехмерный каркас. Следует отметить, что центрами необменной сорбции являются катионы глютаминовой кислоты, связанные с сульфогруппами ионообменника. при этом вокруг противоиона и сульфогруппы образуется гидратная сфера с комплексами «вода-сульфогруппа» (3254 см^{-1}) и «вода- NH_3 » (3467 и 3360 см^{-1}) [22,24]. кроме этого в фазе катионита, насыщенного сорбатом, содержатся и молекулы растворителя с ослабленными H-связями (3547 см^{-1}) и со свободными OH-группами (3787-3600 см^{-1}) [24,25].

Заключение

Таким образом, изменение термодинамических функций в исследованных системах подтверждает факт необменных взаимодействий сорбат-сорбат, сорбат-вода фазы ионита, их кооперативный характер, результатом которого является значительное необменное поглощение катионов глютаминовой кислоты и согласуется с данными ИК-спектроскопии и микрокалориметрии.

Список литературы

1. Seno M., Iamabe T. The ion-exchange behavior of some neutral aminoacids. Bull. Chem.. Soc. Japan 1960. V.33 (11). P.1532-1538.
2. Seno M., Iamabe T. The ion-exchange sorption of aminoacids. Bull. Chem.. Soc. Japan 1961. V. 34 (7). P.1021-1028.
3. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Е. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л., 1969, с.196-200.
4. Муравьев Д.Н. Ионообменное изотермическое пересыщение растворов аминокислот // Журн. физ. Химии. 1979. Т. 30. №2. С.438-441.
5. Муравьев Д.Н., Обрезков О.Н. Исследование сверхэквивалентной сорбции цвиттерлитов // Журн. физ. Химии. 1986. Т.47. №2 с. 396-400.
6. Орос Г.Ю., Селеменев В.Ф. О механизме поглощения глютаминовой кислоты катионитом КУ-2 в H^+ форме // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж. ВГУ 1976. №11. с.22-25.
7. Селеменев В.Ф., Орос Г.Ю., Огнева Л.А. Поглощение глютаминовой кислоты сульфокатионитами // Журн. физ. Химии. 1985. Т.46. №8. с.1992-1995.
8. Хайс И.М., Мацек К.М. Хроматография на бумаге. М.: ИЛ. 1962. 436с.
9. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. М.: Высшая школа. 1999. 351с.
10. У. Дж. Уильямс. Определение анионов. М. 1982. с.294.

11. Крисилова Е.В., Орос Г.Ю., Крисиллов А.В., Селеменев В.Ф. Ионный обмен и молекулярная сорбция щавелевой кислоты сильноосновным анионообменником // Журн. физ. Химии. 2013. в печати
12. Ленинджер А. Биохимия. М.: Мир. 1976. 957с.
13. Гурская Г.В. Структура аминокислот. М. 1966. с.158.
14. Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. и др. Влияние боковых заместителей -аминокислот на их сорбцию катионообменной мембраной // Журн. физ. Химии. 2009. т.83. №10. с.1948-1952.
15. Орос Г.Ю., Мокшина Н.Я., Мануковская А.Н. и др. Особенности взаимодействия пиримидинового основания с анионитом.//Сорбционные и хроматографические процессы.2001. т.1. вып.4. с.681-689.
16. Орос Г.Ю., Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю. и др. Квазисинергические явления в системе нуклеиновое основание – макропористый анионит. //Журн. физ. Химии. 1998. т.72. №11. с. 2041-2045.
17. Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Э. Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука. 1979. 326 с.
18. Солдатов В.С. Свободная энергия ионообменных процессов.// Сборник Ионный обмен. М. с111-126.
19. Самсонов Г.В., Меленевский А.Г. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л. 1986. с.229.
20. Самсонов Г.В. Термодинамические, кинетические и динамические особенности ионного обмена с участием ионов органических веществ.//Сборник Ионный обмен. М. 1981. с.126-137.
21. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж. ВГУ. 1989. с.28-37.
22. Чиргадзе Ю.Н. Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков. М. 1965. с.135.
23. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии. М. 1971. с.264.
24. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М. 1972. с.406.
25. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М. 1973. с.174.

Ланцузская Елена Викторовна – к.х.н., старший научный сотрудник кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, ЗАО «ИЦ Бирюч», Воронеж

Орос Галина Юрьевна - к.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Селеменев Владимир Федорович - зав. кафедрой аналитической химии, д.х.н., Воронежский государственный университет, Воронеж

Перегудов Юрий Семенович - к.х.н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж

Lancuzskaya Elena V. - p.h.d., scientist, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University JSC "IC Biruch", Voronezh

Oros Galina Yu. - p.h.d., scientist, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Selemenov Vladimir F. - doktor of Chemistry, professor, head of Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Peregudov Yuri S. –Ph.D., Associate professor of the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technology, Voronezh