



УДК 543.544:577

Термодинамика сверхэквивалентной сорбции фенилаланина и глицина катионообменником КУ-2-8

Петрюченко Т.С., Хохлова О.Н.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 13.10.2012 г.

Аннотация

Рассчитаны интегральные термодинамические характеристики (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия) ионообменного и необменного поглощения фенилаланина и глицина катионообменником КУ-2-8 (Н-форма) в диапазоне температур 280-353К. Количественно оценен вклад энергии перезарядки аминокислоты при расчете энергии ионообменной сорбции. Установлен вклад бокового радикала в энергетику сверхэквивалентной сорбции.

Ключевые слова: сверхэквивалентная сорбция, фенилаланин, глицин, катионообменник, коэффициент активности

The integral and differential thermodynamic characteristics (Gibbs free energy, enthalpy, entropy) of ion-exchange and non-exchangeable sorption of phenylalanine and glycine by cation-exchanger KU-2-8 (H-form) in the temperature range are calculated. The contribution of aminoacids energy of the charge in the calculation of energy of ion-exchange sorption are quantitatively considered. The contribution of branch radical in energy of super-equivalent sorption are characterized.

Keywords: super-equivalent sorption, phenylalanine, glycine, cation-exchanger, enthalpy, entropy, Gibbs free energy

Введение

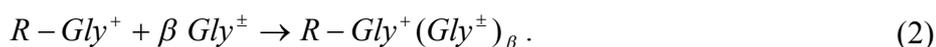
Сверхэквивалентной сорбцией называют необменное поглощение сорбата, протекающее параллельно ионному обмену или после его завершения без вытеснения противоионов из фазы сорбента за счет специфических взаимодействий. Данное явление характерно для систем с участием органических веществ, в частности, аминокислот, способных к многоцентровым взаимодействиям в фазе сорбента. Подобные системы достаточно подробно описаны в литературе [1-3], однако, закономерности не носят систематический характер, обсуждения являются полуколичественными, а строгого термодинамического описания нет. Поэтому представляется актуальным получение энергетических характеристик ионного обмена и необменного поглощения, протекающих совместно в системе «ионообменник - аминокислота» при сорбции фенилаланина и глицина катионообменником КУ-2-8.

Эксперимент

Сорбцию глицина и фенилаланина из водных растворов проводили в статических условиях на катионообменнике КУ-2-8 в Н-форме в диапазоне температур 280 - 333 К. Суммарное количество поглощенной аминокислоты определяли по разнице концентраций раствора до и после сорбции, количество сверхэквивалентно поглощенного вещества определяли по десорбции водой, а количество ионообменно закрепленной аминокислоты - по разнице между общей и необменной сорбцией (расчеты вели с учетом массы и объема контактирующих фаз сорбента и раствора соответственно). Содержание глицина в растворе определяли фотоколориметрически в виде комплекса с медью при аналитической длине волны 670 нм, а содержание фенилаланина в растворе - спектрофотометрически при аналитической длине волны 257 нм.

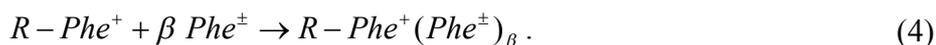
Обсуждение результатов

В исследуемых условиях глицин находится в растворе в виде цвиттериона. Сверхэквивалентная сорбция глицина ионообменниками может быть описана по средствам двух последовательно протекающих реакций.



Результатом необменной сорбции является образование органического ассоциата, следующего состава: $Gly^+(Gly^{\pm})_{\beta}$, где β – коэффициент стехиометрии. Таким образом, компонентами фазы ионообменника являются: минеральный ион исходной моноионной формы, органический противоион и ассоциат противоионов.

Сорбция фенилаланина из водных растворов катионообменником КУ-2-8 протекает аналогично:



где β - стехиометрический коэффициент сорбции. В результате эксперимента и последующих расчетов установлено, что β равен 1.

Изотермы сорбции глицина и фенилаланина в исследуемых системах и условиях имеют следующий вид: монотонные, выпуклые с параллельным протеканием ионного обмена и сверхэквивалентной сорбции (для примера на рис.1. представлены изотермы сорбции при 333 К).

Увеличение констант ионизации функциональных групп аминокислот при повышении температуры приводит к изменению областей существования каждой ионной формы аминокислот, однако в исследуемых условиях выбранные для эксперимента аминокислоты по-прежнему находятся в растворе в виде цвиттер-иона [4, 5], поэтому механизм поглощения, представленный выше, сохраняется.

Для расчета термодинамических констант ионообменного K_1 и необменного поглощения K_2 использовали уравнения:

$$\ln K_1 = \int_{Q_0}^Q z_2 \ln \bar{K}_1 d \frac{\bar{C}_2}{Q} + \int_{Q_0}^Q z_1 \ln \bar{K}_1 d \frac{\bar{C}_1 + \bar{C}_3}{Q}, \quad (5)$$

$$\ln K_2 = \int_{Q_0}^Q \ln \bar{K}_2 d \frac{z_1 \bar{C}_3}{Q} + \int_{Q_0}^Q \ln \bar{K}_2 d \frac{z_1 \bar{C}_1 + z_2 \bar{C}_2}{Q}, \quad (6)$$

где $Q = z_1 \bar{C}_1 + z_2 \bar{C}_2 + z_1 \bar{C}_3$ - это состав фазы сорбента, выраженный в эквивалентах, \bar{C}_1 , \bar{C}_2 и \bar{C}_3 - концентрации обменивающихся ионов и ассоциата в сорбенте соответственно, z_1 , z_2 - заряды обменивающихся ионов, а K_1 (K_2) и \bar{K}_1 (\bar{K}_2) - термодинамическая и исправленная константа (коэффициент) равновесия, соответственно [6]. За отсчетное состояние выбирали равновесие ионообменника в минеральной моноионной форме с водой.

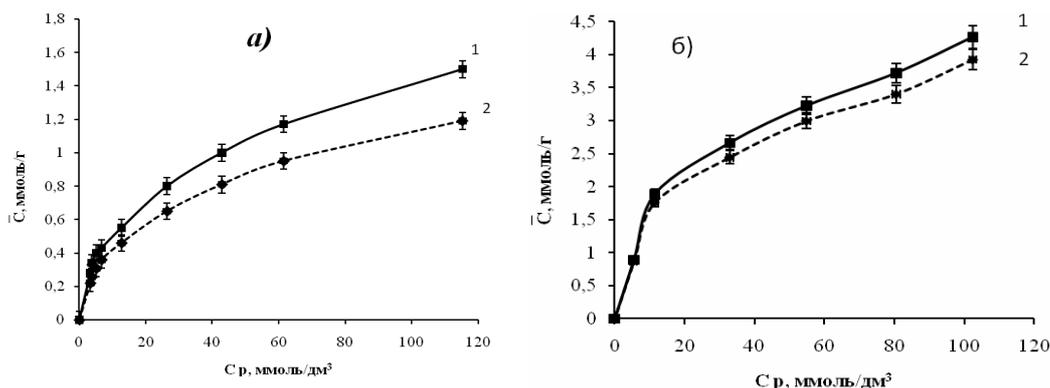


Рис. 1 Изотермы общей (1) и ионообменной (2) сорбции фенилаланина (а) и глицина (б) из водных растворов ($\text{pH}=\text{pI}$) катионообменником КУ-2-8 при 333К

Энергию Гиббса ионного обмена и необменной сорбции рассчитывали по формуле:

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (7)$$

где K - термодинамическая константа равновесия ионного обмена (K_1) или необменного поглощения (K_2); T - температура, К; R -универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К.

Энтальпийную составляющую энергии сорбции аминокислот рассчитывали, по уравнению Вант-Гоффа (8), используя экспериментальные зависимости логарифма констант равновесия от обратной температуры.

$$\left(\frac{d \ln K}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (8)$$

Величину энтропийной составляющей вычисляли по формуле:

$$-T\Delta S = \Delta G - \Delta H. \quad (9)$$

Следует отметить, что для определения термодинамических функций собственно ионообменного закрепления необходим учет энергетического вклада перезарядки цвиттериона фенилаланина и глицина в ион. Изменение свободной энергии Гиббса собственно ионного обмена представляет собой разность величины свободной энергии, полученной из экспериментальных данных поглощения аминокислот, и энергии Гиббса перезарядки цвиттериона сорбата в катион (10), (11). Для расчетов использовали энергетические характеристики перезарядки аминокислот, приведенные в [4, 5].

$$\Delta G_{u.o} = \Delta G_{pac} - \Delta G_{пер}, \quad (10)$$

$$\Delta H_{и.о} = \Delta H_{рас} - \Delta H_{пер}, \quad (11)$$

где $G_{и.о}$ – изменение энергии Гиббса ионного обмена, $G_{рас}$ – рассчитанная энергия Гиббса ионного обмена, $G_{пер}$ – энергия перезарядки цвиттериона аминокислоты.

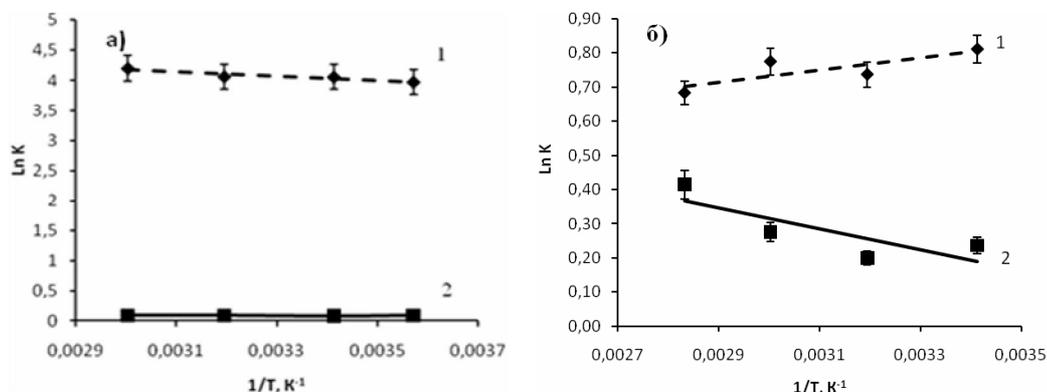


Рис. 2. Зависимости логарифмов констант равновесия ионообменного обмена (1) и необменного поглощения (2) глицина (а) и фенилаланина (б) катионообменником КУ-2-8 от обратной температуры

Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Термодинамические характеристики сорбции фенилаланина и глицина катионообменником КУ-2-8

	Т, К	Ионный обмен			Необменная сорбция				
		К и.о	* $-\Delta G$, кДж/ моль	** $-\Delta H$, кДж/ моль	$T\Delta S$, кДж/ моль	К и.о	* $-\Delta G$, кДж/ моль	** $-\Delta H$, кДж/ моль	$T\Delta S$, кДж/ моль
Глицин	293	53.39	63.36	75.49	-13.25	1.09	0.20	0.05	0.26
	313	58.06	60.19			1.08	0.19		
	333	58.41	61.58			1.09	0.22		
	353	66.85	61.63			1.09	0.24		
Фенил- аланин	293	2.25	54.08	102.28	-32.37	1.36	0.58	-2.53	3.27
	313	2.09	51.12			1.50	0.52		
	333	2.17	47.94			1.65	0.76		
	353	1.98	44.40			1.78	1.22		

*рассчитано с учетом перезарядки аминокислот по (10); ** рассчитано с учетом перезарядки аминокислот по (11)

Поскольку рассматриваются две аминокислоты, одна из которых (глицин) не имеет бокового радикала, то его часто принимают за аминокислоту сравнения при выявлении влияния бокового радикала на различные процессы с участием аминокислот [2, 7]. Поэтому представляет интерес рассмотреть влияние строения сорбата на характеристики ионообменного и необменного поглощения аминокислот.

Установлено, что размер поглощаемых частиц влияет на величину как ионообменной, так и необменной сорбции: с увеличением диаметра цвиттерионов – от глицина к фенилаланину - наблюдается снижение количества поглощенной аминокислоты по ионнообменному механизму, и увеличение поглощения за счет необменных взаимодействий (рис. 1). Это отражается и на величине

термодинамических констант равновесия (табл.1) при всех рассматриваемых температурах. Глицин, имея небольшие размеры и линейную структуру, беспрепятственно сорбируется по ионообменному механизму как на поверхности, так внутри зерна. В то же время, фенилаланин, характеризующийся, как известно [3, 8, 9], высокой степенью сродства к стиролдивинилбензолным сорбентам, сорбируется хуже. Необходимо отметить, что это обусловлено как строением сорбента, который является гелевым слабонабухающим катионообменником, так и строением сорбата, который имеет крупный ароматический радикал. В результате сорбция фенилаланина в значительной степени затруднена. Для необменной сорбции характерно обратное соотношение в величинах поглощения – отсутствие радикала у глицина приводит к меньшим возможностям специфических взаимодействий в системе, а для фенилаланина наличие радикала обуславливает интенсивные гидрофобные сорбат-сорбатные взаимодействия, что приводит к увеличению количества поглощенной аминокислоты.

При рассмотрении энергетических характеристик сорбции показано, что ΔG и ΔH ионного обмена катионообменником КУ-2-8, как в случае фенилаланина, так и глицина, имеют отрицательные величины, что свидетельствует о самопроизвольности протекающих процессов, и их экзотермичности. Это является характерным для ионообменных систем. При этом процесс необменного поглощения фенилаланина и глицина также является самопроизвольным ($\Delta G < 0$) и сопровождается ростом степени разупорядоченности системы ($\Delta S > 0$). Следует отметить, что энтальпия необменного поглощения аминокислот имеет малые значения, а для глицина близка нулю [10].

Количественно влияние наличия бокового радикала в структуре аминокислоты на энергетические характеристики ионообменной сорбции и необменного поглощения фенилаланина, оценивалось по разности энергий Гиббса процесса сорбции фенилаланина и глицина:

$$\Delta G_{rad} = \Delta G_{Phe} - \Delta G_{Gly}, \quad (12)$$

где ΔG_{Phe} и ΔG_{Gly} – изменение энергии Гиббса сорбции фенилаланина и глицина соответственно, ΔG_{rad} – свободная энергия Гиббса, определяемая вкладом бокового радикала в энергию процесса сорбции.

Оценку влияния радикала на энергетику процессов сорбции можно провести по уравнению (12) как для ионного обмена, необменного поглощения, так и для суммарного процесса. При этом изменение энергии Гиббса для суммарного процесса рассчитывается как сумма энергий обоих составляющих процесса:

$$\Delta G_{сумм} = \Delta G_{и.о} + \Delta G_{необ}, \quad (13)$$

где $\Delta G_{и.о}$ – изменение энергии Гиббса ионного обмена, $\Delta G_{необ}$ – изменение энергии Гиббса сверхэквивалентной сорбции.

Полученные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2. Вклад бокового радикала в энергию сорбции фенилаланина катионообменником КУ-2-8 в диапазоне температур 293-333К

Т, К	* ΔG_{rad} и.о., кДж/моль	ΔG_{rad} необм, кДж/моль	ΔG_{rad} сумм, кДж/моль
293	7.86	-0.33	7.53
313	8.91	-0.54	8.37
333	9.94	-1.02	8.96

*расчет без учета энергии перезарядки цвиттериона аминокислоты в катион

Полученные данные (табл.2) свидетельствуют о том, что наличие радикала способствует протеканию сверхэквивалентной сорбции за счет гидрофобных взаимодействий, что соответствует имеющимся в литературе данным [1-3, 11]. Однако наличие радикала в структуре сорбата энергетически невыгодно ($\Delta G_{\text{rad и.о.}} > 0$) при протекании ионообменного процесса из-за действия стерического фактора, описанного выше. Для суммарного процесса сорбции фенилаланина гелевым сорбентом КУ-2-8 наличие радикала в структуре аминокислоты так же характеризуется положительным значением величины ΔG_{rad} из-за основного вклада ионного обмена в суммарный процесс поглощения.

Заключение

Таким образом, проведенный расчет энергетических характеристик сорбции фенилаланина и глицина из водных растворов катионообменником КУ-2-8 в Н-форме показал, что ΔG и ΔH ионного обмена имеют отрицательные величины, что свидетельствует о самопроизвольности и экзотермичности протекающих процессов; необменное поглощение фенилаланина и глицина также является самопроизвольным ($\Delta G < 0$) и сопровождается ростом степени разупорядоченности системы ($\Delta S > 0$); энтальпия необменного поглощения аминокислот имеет малые значения.

Учет энергии перезарядки цвиттериона в катион позволяет выделить энергию собственно ионообменного закрепления аминокислот.

Наличие бокового радикала при сорбции аминокислот способствует необменному поглощению, но вызывает затруднение при ионном обмене на гелевых сорбентах.

Список литературы

1. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Е. Ионный обмен. Сорбция органических ионов. Л.: Наука, 1969. 336 с.
2. Демин А.А., Чернова И.А., Шатаева Л.К. Ионообменная сорбция биологически активных веществ. СПб.: Изд-во С. Петерб. ун-та, 2008.-154с.
3. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот / В.Ф. Селеменев, В.Ю. Хохлов, О.В. Бобрешова, И.В. Аристов, Д.Л. Котова. — М.: Стелайт, 2002. — 299 с.
4. Ионные равновесия в растворах аминокислот при различных температурах / В.Ю. Хохлов, В.Ф. Селеменев, О.Н. Хохлова, А.А. Загородный // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Химия. Биология. Фармация. — 2003. — № 1. — С. 18-22.
5. Хохлов В.Ю. Физико-химические процессы при неизотермической сорбции ароматических и гетероциклических аминокислот анионитами / В.Ю. Хохлов // Автореф. дисс. канд. хим. наук. – Воронеж, 1997. – 22 с.
6. Петрюченко Т.С., Хохлова О.Н. Термодинамическое описание сверхэквивалентной сорбции фенилаланина катионообменником КУ-2-8 и анионообменником АВ-17-8 // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11, № 5. С. 600-606.
7. Старобинец Г.Л., Капуцкий Ф.Н., Юркштович Т.Л., Борщенская Т.И. Оценка энергии Гиббса переноса α -аминокислот из воды в водно-этанольные растворы / Журнал физ. химии, 1996. Т.70, № 7. С.1307-1310.

8. Котова Д.Л. Равновесные характеристики процесса сорбции фенилаланина на сульфокатионите КУ-2-8 при различных температурах / Д.Л. Котова, Т.А. Крысанова, В.Ф. Селеменев, А.Н. Зяблов // Физическая химия поверхностных явлений. – 1998. – Т.78, №9. – с. 1676-1680.

9. Хохлова О.Н. Необменное поглощение ароматических и гетероциклических аминокислот низкоосновными анионитами / О.Н. Хохлова, Н.Г. Распопина // Сорбционные и хроматографические процессы. – Воронеж : ВорГУ, 2001. – Т. 1, вып. 6. – С. 957-967.

10. Овсянникова Д.В. Энтальпия сорбции глицина из водных растворов карбоксильными катионитами / Д.В. Овсянникова, В.Ф. Селеменев, Л.П. Бондарева, А.Н. Амелин // Журн. физ химии. – 2007. – Т.81, №10 – с. 1887-1890.

11. Interionic and Intermolecular Interactions in Ion-Exchange and Sorption Systems Involving Physiologically Active Substances / V.F. Selemenev, G.A. Chikin, V.Yu. Khokhlov // Solvent Extraction and Ion Exchange. — 1999 .— V.17,N4 .— P.851-926.

Хохлова Оксана Николаевна – доцент кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж

Khokhlova Oksana N. – associate professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

Петрюченко Татьяна Сергеевна – аспирант, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, тел. (4732) 208932

Petryuchenko Tatyana S. - the graduate of chemical faculty of Voronezh State University, Voronezh, e-mail: tati.vrn@gmail.com