



УДК 540.451

Необменное поглощение ароматических и гетероциклических аминокислот анионообменником АН-31 в различных условиях

Хохлова О.Н., Коваленко А.М.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 13.05.2009 г.

Аннотация

Показано влияние условий проведения необменной сорбции ароматических и гетероциклических аминокислот низкоосновным анионообменником АН-31 на величину поглощения. Установлено, что на сорбенте в непротонированной форме сорбция выше, чем в Cl-форме за счет дополнительных протолитических взаимодействий аминокислот с третичным азотом анионообменника, а различие в величинах сорбции в статических и динамических условиях определяется силами закрепления сорбата в сорбенте.

Ключевые слова: необменная сорбция, аминокислоты, низкоосновный анионообменник.

The sorption of aromatic and heterocyclic amino acids's water solutions by low based anion exchanger AN-31 in different ionic forms at static and dynamic conditions was studied. The uptake of amino acids by ion exchanger in Cl-form is low in comparison with anion exchanger in non-ionized form.

Key words: non exchangable sorption, amino acids, low based anion exchangers

Введение

Изучение влияния условий проведения необменной сорбции на величину поглощения приводит к более полному пониманию процессов, протекающих в системе «анионообменник-аминокислота», позволяет выбирать режимы проведения и дает возможность регулирования разделения веществ на ионообменниках. Поэтому исследована сорбция ароматических и гетероциклических аминокислот анионообменником АН-31 в непротонированной и Cl-форме, а так же влияние статических и динамических условий на величину необменного поглощения в указанных системах.

Экспериментальная часть

В работе использован низкоосновный бифункциональный макропористый анионообменник АН-31, получаемый поликонденсацией полиаминов и эпихлоргидрина, в качестве ионогенных групп содержит вторичные и третичные амины. Анионообменник в Cl-форме получают обработкой соляной кислотой, а в

непротонированной форме - раствором NaOH с последующим отмыванием водой. В результате сорбент в Cl-форме содержит фиксированный электролит различной силы ($\equiv\text{N}^+\text{HCl}$ и $=\text{N}^+\text{H}_2\text{Cl}$), а непротонированный анионообменник не имеет фиксированного электролита и выступает для поглощаемого вещества как неионогенный сорбент.

В работе в качестве сорбатов использовались водные растворы аминокислот: фенилаланина (α -амино- β -фенилпропионовая кислота), тирозина (α -амино- β -гидроксилфенил пропионовая кислота), триптофана (β -(3-индолил)- α -аминопропионовая кислота) и гистидина гидрохлорида (α -амино- β -имидазолпропионовая кислота (гидрохлорид)). Раствор гистидина гидрохлорида имеет $\text{pH} \approx 4,5$, что обеспечивает наличие в системе катионов аминокислоты, а остальные сорбаты находятся в растворе в виде цвиттер-ионов.

В исследуемых условиях ионный обмен не протекает, перезарядка аминокислот с последующим ионообменным закреплением не возможна, поэтому в системах исследована необменная сорбция.

Сорбцию водных растворов фенилаланина, тирозина, триптофана и гистидина проводили в статических условиях. Для этого точные навески сорбента АН-31 массой $1,5 \pm 0,0002$ г помещали в колбы, добавляли точное количество (100 мл) раствора аминокислоты и оставляли на сутки. В динамических условиях через слой анионообменника той же массы пропускали раствор аминокислоты до выравнивания концентраций на входе и выходе из колонки. Скорость пропускания составляла $2 \text{ см}^3/\text{мин}$. Концентрация исследуемого раствора фенилаланина варьировалась от -2 до 60 ммоль/дм³, тирозина от $-0,25$ до $2,5$ ммоль/дм³, триптофана от -5 до 40 ммоль/дм³, гистидина от 2 до 50 ммоль/дм³. Равновесные растворы в обоих случаях собирали и анализировали на содержание цвиттерлитов спектрофотометрически ($\lambda_{\text{фен}} = 257 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{тир}} = 275 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{тр}} = 279 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{гис}} = 211 \text{ нм}$).

Обсуждение результатов

На рис.1 представлены изотермы сорбции исследуемых аминокислот на анионообменнике в непротонированной и Cl-форме, полученные в динамических условиях.

Из рисунка видно, что сорбция тирозина, триптофана и фенилаланина выше на непротонированной форме сорбента. Это связано с тем, что анионообменник в различных ионных формах имеет различные характеристики. Установлено, что непротонированный анионообменник содержит меньшее количество воды по сравнению с Cl-формой за счет отсутствия противоионов и их гидратных оболочек ($0,7$ и $1,18$ г $\text{H}_2\text{O}/\text{г}$ сорбента соответственно). Меньшее количество воды в фазе сорбента должно приводить к уменьшению количества поглощенного вещества по сравнению с Cl-формой, однако отсутствие фиксированного электролита должно способствовать поглощению веществ. Кроме влагосодержания и роли фиксированного необходимо учитывать протекание в фазе сорбента специфических взаимодействий различного характера, например, протолитических, гидрофобных, ион-ионных, ион-дипольных и т.д., способствующих усилению сорбции. Все эти факторы действуют совместно, но разнонаправлено, при этом действие одного из них может быть превалирующим [1].

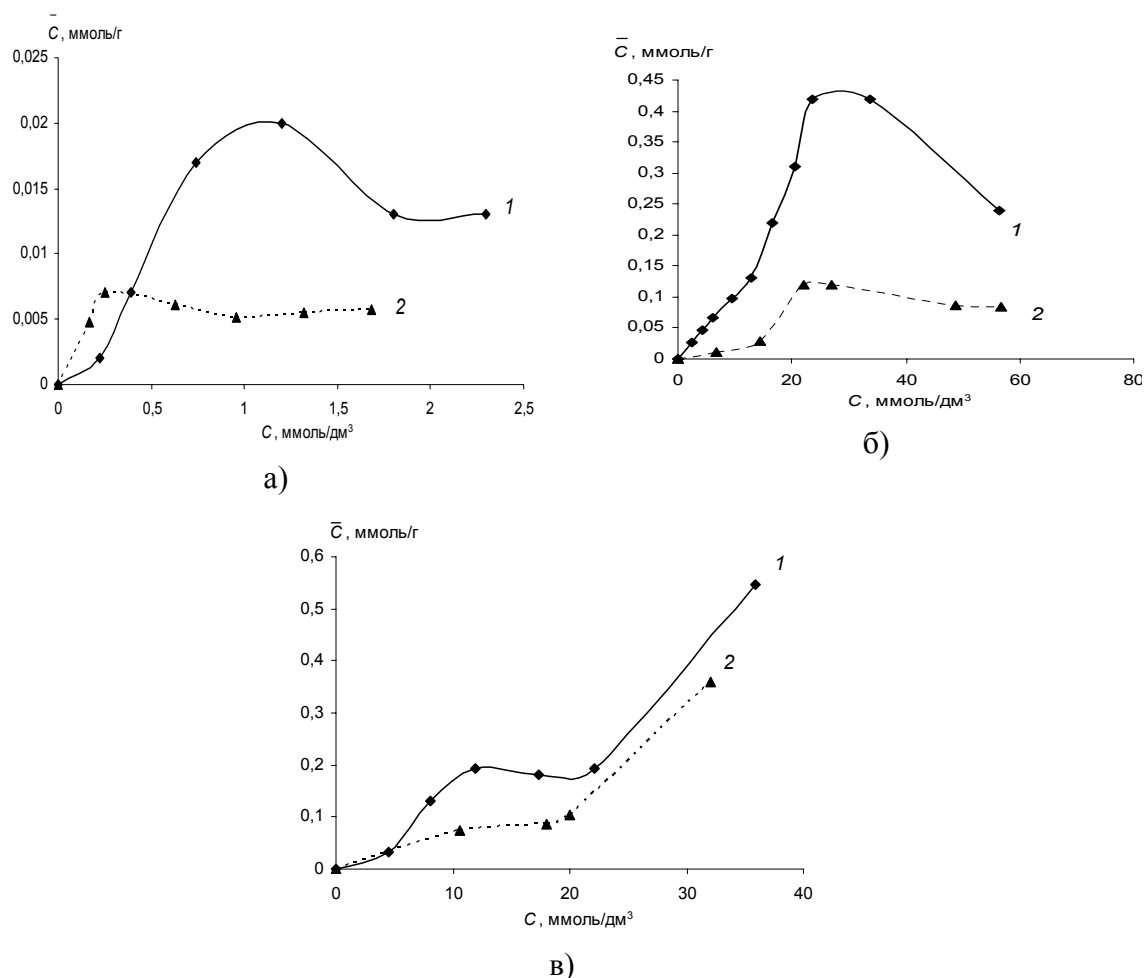
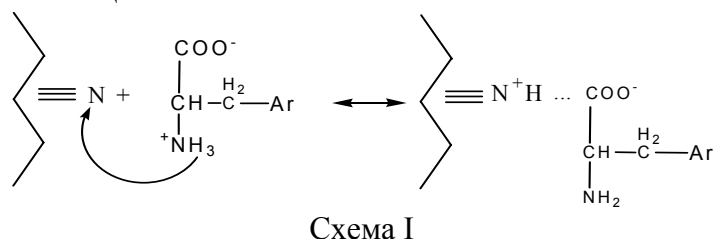


Рис. 1. Изотермы необменной сорбции тирозина (а), фенилаланина (б), триптофана (в) низкоосновным анионообменником АН-31 в динамических условиях: 1 – непротонированная форма, 2 – Cl-форма

Большему количеству поглощенного вещества на непротонированной форме сорбента в большей степени, вероятно, способствуют специфические взаимодействия в фазе сорбента, причем, поскольку матрица ионообменника не содержит ароматических структур, то это не гидрофобные, а протолитические взаимодействия, протекающие по схеме



Переход протона от аминогрупп аминокислоты к азоту функциональных групп сорбента возможен, так как pK_b аминогруппы аминокислот 9-10, а pK_b азота функциональных групп сорбента 6,52 и 2,61, то есть более «слабый» как основание азот отдает протон, а более «сильный» – принимает. В связи с этим, протонируется более сильный, вероятно, третичный азот анионообменника.

Из вышеизложенного, имеющих сведений о механизме закрепления аминокислот в фазе сорбента в солевой форме [2] и вида полученных изотерм сорбции можно предложить механизм взаимодействия исследуемых цвиттерлитов с анионообменником. Для тирозина и фенилаланина характерны изотермы, имеющие максимум. В литературе отмечается [3], что максимум на изотермах наблюдается в области концентраций, соответствующей изменению свойств внешней фазы; для исследуемых растворов - это критическая концентрация мицеллообразования (мицеллообразование для тирозина и фенилаланина отмечалось и ранее) [4].

Сравнивая механизм необменной сорбции тирозина и фенилаланина на анионообменнике в непротонированной и Cl-форме (рис.1 а, б) можно отметить, что в целом механизм одинаков, однако на начальном участке (при низких концентрациях) в случае солевой формы взаимодействия носят ион-дипольный характер между положительно заряженной NH_3 -группой аминокислоты и противоионом Cl^- , а в случае непротонированной формы анионообменника взаимодействия носят описанный протолитический характер (схема I); они более выгодны, следовательно, их значительно больше по количеству, что обуславливает большее число зарождающихся мицелл и общее количество поглощенного цвиттерлита. При увеличении концентрации раствора в сорбенте протекает сорбат-сорбатное взаимодействие и происходит образование и рост мицелл. Повышение концентрации раствора выше ККМ приводит к тому, что в контакте с фазой сорбента находится раствор, содержащий крупные агрегаты – мицеллы, которые не способны проникать в ионообменник и сорбция падает.

Механизм сорбции триптофана в своей основе имеет те же протолитические взаимодействия по схеме I; о такого рода взаимодействиях идет речь и в случае солевой формы сорбента [2], поскольку при переводе его в Cl-форму около 2% функциональных групп остается непротонированными [5]. Однако, в случае непротонированной моноионной формы этих взаимодействий значительно больше - изотерма выше (рис.1.в). Плато на изотерме сорбции, вероятно, объясняется структурированием в сорбционном слое, а затем при повышении концентрации раствора в анионообменнике протекают сорбат-сорбатные гидрофобные взаимодействия, которые, однако, не ведут к мицеллообразованию, и приводят к монотонному росту количества сорбированного вещества.

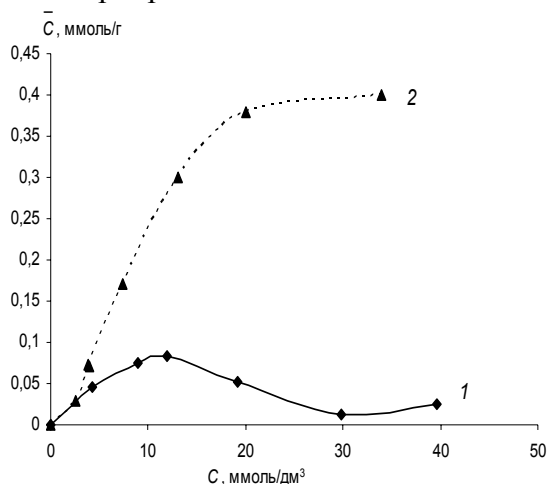


Рис. 2. Изотермы необменной сорбции гистидина гидрохлорида низкоосновным анионообменником АН-31 в динамических условиях:
1 – непротонированная форма, 2 – Cl-форма

Необменная сорбция гистидина отличается от предыдущих аминокислот тем, что использован гистидин гидрохлорид. Изотерма необменной сорбции представлена на рис.2. Исходные растворы гистидина гидрохлорида имеют кислый $pH \approx 4,5$, который уменьшается при росте концентрации аминокислоты, следовательно, гистидин находится в растворе преимущественно в виде однозарядного катиона. Таким образом, соляная кислота определяет наличие заряженных частиц в растворе и сама является участником сорбционного процесса, конкурентом поглощению аминокислоты.

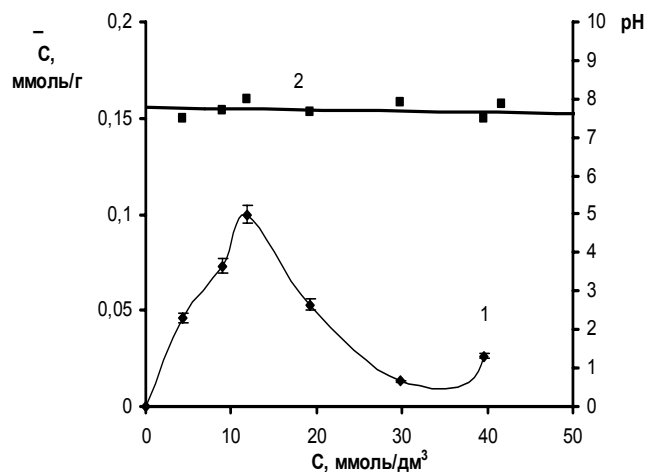


Рис. 3. Изотерма сорбции (1) и pH (2) равновесного раствора при сорбции гистидина гидрохлорида на непротонированной форме анионообменника АН-31 в динамических условиях

Из рис.3 видно, что при сорбции гистидина гидрохлорида анионообменником в непротонированной форме pH раствора меняется на нейтральный во всем исследованном концентрационном интервале, то есть происходит поглощение молекулы HCl в результате протонирования функциональных групп анионообменника; при этом гистидин практически полностью перезаряжается в цвиттер-ион и закрепляется в фазе сорбента за счет ион-дипольных взаимодействий (Схема II), в количествах меньших, чем на Cl-форме сорбента.

При повышении концентрации увеличивается и кислотность раствора, поэтому в нем присутствуют как цвиттерионы аминокислоты, так и небольшое количество катионов (даже при нейтрализации раствора в результате поглощения HCl), что сказывается на величине сорбции. При концентрации раствора до 12 ммоль/дм³ присутствие катиона не влияет на величину поглощения и сорбция растет с ростом концентрации; в интервале от 12 до 30 ммоль/дм³ сорбция гистидина падает за счет худшей сорбционной способности катиона, доля которого в растворе оказывается существенной и влияет на сорбцию. При концентрациях раствора больше 30 ммоль/дм³ не смотря на ионный состав раствора, сорбция гистидина растет, то есть в этом концентрационном интервале доминирует концентрационный фактор.

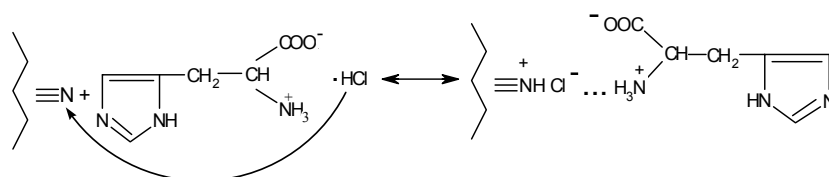


Схема II

Таким образом, необменная сорбция гистидина гидрохлорида на непротонированной форме анионообменника АН-31 ниже, чем на С1-форме из-за участия в сорбционном процессе молекул соляной кислоты, которые определяют протолитические равновесия в рассматриваемой системе.

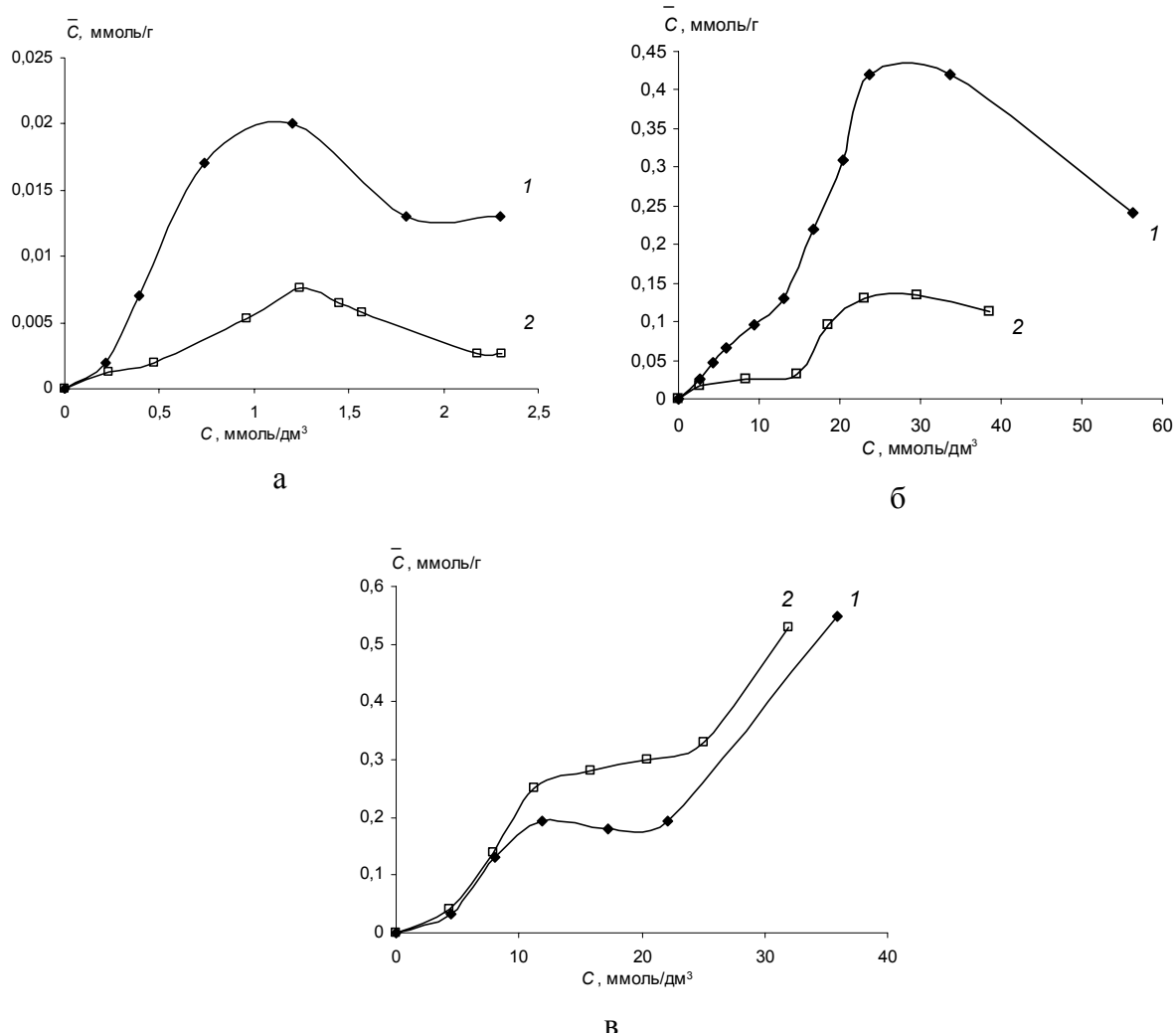


Рис. 4. Изотермы необменной сорбции тирозина (а), фенилаланина (б), триптофана (в) низкоосновным анионообменником АН-31 в непротонированной форме, 1 - в динамических условиях, 2 – в статических условиях

Известно, что проведение сорбционного процесса в динамических условиях выгодно с технической точки зрения – удобно осуществлять процесс подачи исходного раствора и отведения разделенных веществ или очищенного продукта, это же способствует более полному использованию емкости сорбента [1]. Поэтому представляет интерес исследования влияния условий проведения необменной сорбции на величину поглощения.

На рис.4 представлены изотермы сорбции исследуемых аминокислот на непротонированной форме сорбента, полученные в динамических и статических условиях. Для триптофана сорбция в динамике ниже, чем в статике, что противоречит общим представлениям о влиянии условий проведения на величину сорбции, однако объясняется тем, что крупные органические молекулы при необменной сорбции слабо закреплены в сорбенте и вымываются потоком раствора,

причем на начальных стадиях при закреплении в результате протолитического взаимодействия влияния гидродинамических условий на величину сорбции нет, что подтверждает сделанное утверждение.

Для тирозина и фенилаланина сорбция в динамических условиях выше, чем в статических, что соответствует общим представлениям о влиянии условий проведения на величину сорбции. Следовательно, образующиеся в сорбенте в результате необменной сорбции агрегаты (мицеллы) фенилаланина и тирозина, достаточно устойчивы и не вымываются потоком раствора, а только увеличиваются за счет вновь поступающего количества вещества.

Заключение

Таким образом, установлено, что на непротонированной форме анионообменника АН-31 по сравнению с солевой формой сорбция тирозина, триптофана и фенилаланина выше за счет дополнительных протолитических взаимодействий аминокислот с функциональными группами сорбента, а величина сорбции в статических и динамических условиях определяется силой закрепления сорбата в сорбенте.

Список литературы

1. Гельферих Ф. Иониты. – М. : ИЛ, 1962. – 490 с.
2. Хохлова О.Н., Распопина Н.Г. Необменное поглощение ароматических и гетероциклических аминокислот низкоосновными анионитами / Сорбционные и хроматографические процессы. – Воронеж, 2000. – Т.1, Вып. 3. – С. 95-105.
3. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода - Л. : Химия, 1990. - 256 с.
4. Хохлова О.Н., Еременко В.А. Влияние температуры на необменную сорбцию ароматических аминокислот низкоосновным анионообменником АН-31 / Сорбционные и хроматографические процессы. - Воронеж, 2007. - Т.7, Вып.6. - С.1032-1038.
5. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. – Л. : Химия, 1976. - 208 с.

Хохлова Оксана Николаевна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета; Воронеж, тел. 8-4732-208-932

Коваленко Анастасия Михайловна - студент химического факультета Воронежского государственного университета кафедры аналитической химии, Воронеж

Khokhlova Oksana N. – associate professor, department of analytical chemistry, chemical faculty Voronezh state university. e-mail: vladkh70@mail.ru

Kovalenko Anastasiya M. – student of Voronezh state university, department of analytical chemistry, chemical faculty.