



## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

### Материалы конференции «ИОНИТЫ-2010»\*

УДК 549.67:665.112.1

#### Иммобилизация фенилаланина на кислотнo - активированном клиноптилолитовом туфе

До Тхи Лонг, Котова Д.Л., Крысанова Т.А.,  
Болотова М.С., Долгополова Э.А.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Бекетов Б.Н

*Тюменская государственная медицинская академия*

Поступила в редакцию 24.05.2010 г.

#### Аннотация

Изучена сорбция ароматической аминокислоты фенилаланина на активированном 5 М раствором HCl клиноптилолитовом туфе при температуре 295 К и pH = 5,9. Установлено, что кислотная активация природного сорбента приводит к значительному возрастанию его сорбционного параметра по отношению к фенилаланину. Предложены механизмы взаимодействия в исследуемой системе кислотнo-активированный клиноптилолитовый туф – водный раствор ароматической аминокислоты.

**Ключевые слова:** сорбция, кислотная активация, клиноптилолитовый туф, фенилаланин

The sorption of the aromatic amino acid phenylalanine is studied on activated by 5 M HCl solution clinoptilolite tuff in the temperature 295 K at pH = 5,9. The acid activation of natural sorbent leads to a significant increase in its sorption capacity for phenylalanine. The mechanisms of interaction between the solute and clinoptilolite tuff are suggested.

**Keywords:** sorption, acid activation, clinoptilolite tuff, phenylalanine

#### Введение

В настоящее время особый интерес вызывает исследование механизма закрепления аминокислот на неорганических носителях, в которых цвиттерлиты придают определенную биологическую функциональность неорганической матрице. Известно, что высокодисперсный кремнезем хорошо сорбирует белки, аминокислоты [1-4]. Также имеются данные о твердофазовом взаимодействии природного цеолита с аминокислотами [5]. Однако в литературе не обнаружены сведения о сорбции аминокислот из водных растворов на цеолитсодержащем туфе, основной фазой которого является клиноптилолит. Цель данной работы - изучение влияния кислотной

\* материалы конференции публикуются в журнале с 4 выпуска 2010 года по 1 выпуск 2011 года в разделе «Краткие сообщения»

активации на сорбционную способность клиноптилолитового туфа по отношению к фенилаланину.

## Эксперимент

Исследуемый природный сорбент Люльинского месторождения представляет собой многофазовую смесь, основной фазой которого является клиноптилолит ( $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7\text{O}_{79}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) (68%) [6]. Клиноптилолитовый туф прошел клиническое испытание и рекомендуется в качестве энтеросорбента «Климонт». В работе использовали фенилаланина производства фирмы «Reanal» (Венгрия), классификации «ч.д.а.».

Сорбцию ароматической аминокислоты на неорганическом носителе с фракцией 0,02 – 0,06 мм проводили в статических условиях методом переменных концентраций [7] при температуре 295 К из водных растворов с  $\text{pH} = 5,9 \pm 0,1$ , где фенилаланин присутствовал в виде цвиттерионов. Кислотную активацию клиноптилолитового туфа осуществляли обработкой сорбента 5М соляной кислотой [8].

В работе использовали следующие методы: спектрофотометрия (СФ-56), ИК-спектроскопия (Spekord 75 IR), пламенная фотометрия, титриметрия, рентгенофазовый анализ (ДРОН 4-07 на  $\text{CoK } \alpha$ -излучении), и электронная микроскопия (JSM-6380LV).

## Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные указывают на значительное различие в сорбционных свойствах исходного и активированного сорбента по отношению к фенилаланину (рис.1). Следует отметить, что закрепление аминокислоты на неорганическом носителе не приводит к вытеснению обменных катионов. Можно предположить, что адсорбция ароматической аминокислоты на исходном образце происходит в основном на поверхности и в больших каналах сорбента за счет электростатических сил и образования водородных связей [9,10].

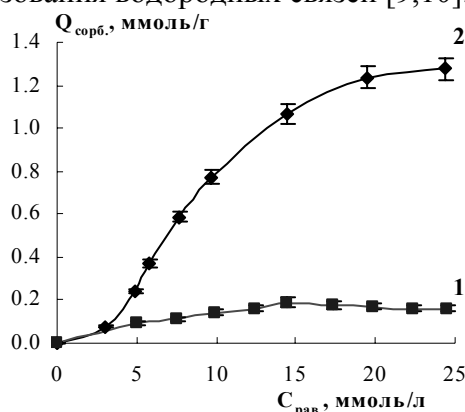


Рис. 1. Изотерма сорбции цвиттерионов фенилаланина на исходном (1) и активированном 5 М HCl (2) клиноптилолитовом туфе

Согласно литературным данным [11], кислотная активация цеолитсодержащих туфов включает три этапа: декатионирование, деалюминирование каркаса сорбента и образование кремнекислородной фазы. При обработке исследуемого клиноптилолитового туфа 5,0 М раствором соляной кислоты наблюдается вынос обменных катионов калия, натрия и кальция и деалюминирование. Происходит

увеличение соотношения Si/Al, что отражается на ИК спектре в смещении полос поглощения, характерных для колебаний цепочек чередующихся тетраэдров SiO<sub>4</sub> и AlO<sub>4</sub> в высокочастотную область [12]: 453 → 459 см<sup>-1</sup>, 569 → 579 см<sup>-1</sup>, 777 → 793 см<sup>-1</sup>, 1032 → 1072 см<sup>-1</sup>. Проявляется интенсивная полоса поглощения при 3754 см<sup>-1</sup>, характерная для колебаний свободных силанольных групп, что указывает на их образование при dealюминировании [3].

Согласно данным рентгенофазового исследования кислотная обработка туфа 5M HCl не приводит к изменению его кристалличности. На дифрактограмме отмечается отсутствие некоторых линий, отличающих клиноптилолит, при межплоскостных расстояниях d(020) = 8,95 (100%), d(200) = 7,93 (13%), d(20-1) = 6,78 (9%), d(31-1) = 5,24 (10%), и появление линий, относящихся к структуре филлипсита при d(011) = 6,42 (17%), d(10-2) = 4,29 (10%), d(012) = 3,48 (4%), d(32-1, 32-2) = 2,929 (15%) [13]. Можно полагать, что в результате dealюминирования частично происходит переход от одного типа вторичной структурной единицы (комплекс 4-4-1, единица T<sub>10</sub>O<sub>20</sub>) для клиноптилолита в другой (одинарное 4-членное кольцо S4R) для филлипсита.

Влияние кислотной активации проявляется в увеличении сорбционной способности клиноптилолитового туфа по отношению к цвиттерионам фенилаланина в 6 раз (рис.1). Этот эффект, по-видимому, является результатом расширения входных окон и каналов сорбента, изменения химической природы адсорбционных центров и удельной поверхности сорбента в процессе dealюминирования. Такое состояние вызвано изменением взаимного расположения алюмокислородных и кремнекислородных тетраэдров остова [11] и образованием новых силанольных групп [14], которые способны взаимодействовать с цвиттерионами фенилаланина по различному механизму связывания (рис.2).

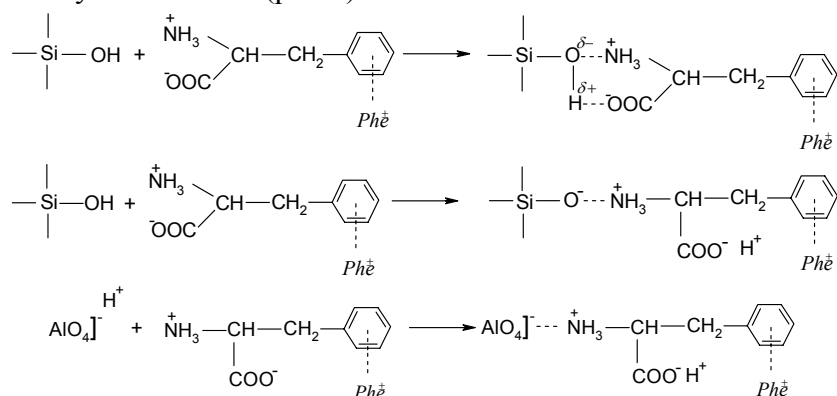


Рис. 2. Механизм взаимодействия цвиттерионов фенилаланина с активными центрами неорганического носителя

На закрепление фенилаланина в матрице активированного сорбента указывают дополнительные полосы поглощения. Интенсивные полосы в области 1200-1420 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к деформационным колебаниям связи O-H и валентным колебаниям связи C-O карбонильной группы [15], что является подтверждением предложенного механизма. Максимум при 1760 см<sup>-1</sup> характеризует колебания C=O группы. Полосы поглощения при 3128 и 1656 см<sup>-1</sup> относятся к валентным и деформационным колебаниям NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-группы. В области 1100-1190 см<sup>-1</sup> проявляются валентные колебания C-N группы. Маятниковым колебаниям метиленовой группы – CH<sub>2</sub> соответствует максимум при 770 см<sup>-1</sup>. Колебания бензольного кольца отмечаются на спектре при 1606, 1580, 1492 см<sup>-1</sup>. Образование ассоциатов фенилаланина за счет стэкинг-взаимодействия проявляется на ИК спектрах в смещении максимума полосы

поглощения, характерной для колебаний бензольного кольца в коротковолновую область спектра (от  $3070 - 3050 \text{ см}^{-1}$  к  $3050-3040 \text{ см}^{-1}$ ).

Согласно данным электронной микроскопии сорбция фенилаланина на кислотнoактивированном туфе проявляется в уменьшении количества пор большого размера. Полученные результаты позволяют предположить, что закрепление аминокислоты происходит как на поверхности, так и в порах кислотнoактивированного сорбента. Цвиттер-ионы фенилаланина проникая в расширенные кислотной активацией поры, замещают доступные обменные катионы, что приводит к незначительному увеличению кислотности равновесного раствора по сравнению с исходным. Величина максимальной ионообменной емкости по ионам фенилаланина мала ( $0,10 \text{ ммоль/г}$ ) и составляет только  $5,2 \%$  от полной обменной емкости, определенной по ионам аммония.

На рис.3 приведена зависимость коэффициента распределения ароматической аминокислоты от равновесной концентрации раствора. Максимальное значение коэффициента распределения для фенилаланина достигается при сорбции из раствора аминокислоты с концентрацией  $10,0 \text{ ммоль/л}$ .

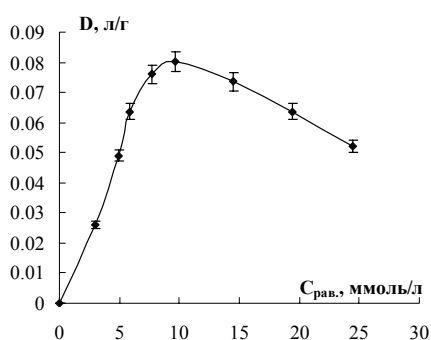


Рис.3. Зависимость коэффициента распределения ароматической аминокислоты от равновесной концентрации раствора

## Заключение

Установлено, что кислотная активация приводит к существенному возрастанию сорбционного параметра клиноптилолитового туфа (в 6 раз) по отношению к фенилаланину. Сорбция фенилаланина на природном сорбенте определяется различными типами взаимодействия, как на поверхности, так и в порах кислотнoактивированного сорбента.

## Список литературы

1. Хохлова Т.Д., Никитин Ю.С. Адсорбция белков на осажденном высококремнеземе и силикагеле // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия – 2005. - Т.46. №4. – С. 227–230.
2. Власова Н.Н., Головкова Л.П., Севериновская О.В. Адсорбция комплекса билирубина с альбумином на поверхности высокодисперсного кремнезема // Коллоидный журнал – 2005. - Т. 67. №6 – С. 748–752.
3. Белякова Л.А., Варварин А.М., Хора А.В. Адсорбция  $\beta$ -циклодекстрина на поверхности высокодисперсных кремнезёмов // Журн. физич. химии – 2005. – Т.79. №2 – С.304–307.

4. Власова Н.Н., Головкова Л.П. Адсорбция аминокислот на поверхности высокодисперсного кремнезема // Коллоидный журнал. – 2004. – Т.66, № 6. – С.733–738.
5. Акимбаева А.М. Твердофазное взаимодействие природного цеолита с аминокислотой // Журнал физич. химии. – 2008. – Т. 82, №2. – С. 387–389.
6. Черенкова Ю.А. и др Сорбционные и физико-химические свойства цеолита приполярного Урала Югры // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2006. – Т.6. вып. 6. Ч.4. – С.1455–1459.
7. Полянский Н.Г., Горбунов В.Г., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. –М.: Химия, 1976.–208с.
8. Акимбаева А.М., Ергожин Е.Е. Механохимическое модифицирование природного цеолита эпоксидной смолой // Химия и химическая технология. – 2006. – Т.49. №6. – С. 126–128.
9. Parida S.K., Dash S., Patel S. Mishra B.K. Adsorption of organic molecules on silica surface// Adv. Colloid Interface Sci. – 2006. - V.121. – P.77-110.
10. You C. C., De M., Han G., Rotello V.M. Tunable Inhibition and Denaturation of  $\alpha$ -Chymotrypsin with Amino Acid-Functionalized Gold Nanoparticles// J. Am. Chem. Soc. – 2005. - V. 127. – P. 12873.
11. Акимова М.К. Влияние кислотной и щелочной активации на сорбционно-структурные свойства глин: дис. канд. хим. наук: 020001: защищена 22.04. 1973: утверждена 01.08.1973 – М.,1973г.–340с.
12. Комаров В.С. и др. Исследование физико-химических свойств и механизма образования фероцианид-алюмосиликатных сорбентов // Журнал неорганической химии – 1994. – Т.39. № 3. С. 378–380.
13. A.S.T.M. Diffraction Data Cards, 1995.
14. Шапкин Н.П. и др. Химическая модификация природного цеолита хитозаном // Химия и химическая технология. – 2003. – Т.46. №2. – С.101-104.
15. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии – М. : Высш. школа, 1971. – 264 с.

---

**До Тхи Лонг** – аспирант химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Котова Диана Липатьевна** – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Крысанова Татьяна Анатольевна** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Болотова Марина Сергеевна** – студентка химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Бекетов Борис Никандрович** – д.ф.н., профессор, Тюменская государственная медицинская академия

**Долгополова Эмма Александровна** – к.х.н., старший научный сотрудник Ц.К.П.Н.О., Воронежский государственный университет, Воронеж

**Do Thi Long** – The postgraduate student of chemical faculty, The Voronezh State University, Voronezh, e-mail: longdt83@mail.ru

**Kotova Diana L.** – Dr. Sci. (Chemistry), professor, of Department of analytical chemistry, The Voronezh State University, Voronezh

**Krisanova Tatyana A.** – Cand. Sci., (Chemistry), associate professor, Department of Analytic Chemistry, Voronezh State University, e-mail: [kris\\_SL\\_TN@mail.ru](mailto:kris_SL_TN@mail.ru)

**Bolotova Marina S.** – the student of chemical faculty, The Voronezh State University, Voronezh

**Beketov Boris N.** – Dr. Sci. (Pharmacy), professor, Tyumen State Medical Academy

**Dolgoplova Emma A.** – senior researcher Center of Collective Use of Scientific Equipment, The Voronezh State University, Voronezh