



УДК 544.726

Взаимодействие метионина с моно- и бифункциональными карбоксильными ионообменниками в медной форме

Овсянникова Д.В., Бондарева Л.П., Григорова Е.В.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж

Поступила в редакцию 19.11.2014 г.

В работе изучено взаимодействие ионов метионина с карбоксильными катионообменниками КБ-2 и КБ-4 и иминодиацетатным полиамфолитом АНКБ-35 в медных формах. Водородный показатель среды играет определяющую роль в изменении природы взаимодействия между раствором метионина и ионообменником в медной форме. При pH 2.0 и 5.5 происходит разрушение ионитного комплекса по ионообменному механизму с элюированием катионов меди(II) в раствор. При pH 11,0 формируются смешаннолигандные комплексы в фазе сорбентов: КБ-2 и КБ-4 при низких концентрациях метионина, АНКБ-35 – в широком интервале степеней заполнения. Коэффициент распределения аминокислоты между карбоксильным катионообменником и водным раствором имеет максимальное значение при pH 10.

Ключевые слова: карбоксильный катионообменник, иминодиацетатный полиамфолит, ионитные комплексы меди, метионин.

The interaction of methionine with mono - and bifunctional carboxyl ion exchangers in a copper form

Ovsyannikova D.V., Bondareva L.P., Grigorova E.V.

Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh

For establishment of possibility of division of amino acids and ions of metals on carboxylic ion exchangers it is necessary to find out competitiveness of functional groups of sorbents in relation to ions of amino acids. With the help of sorption, spectroscopic and calorimetric methods in work studied interaction of ions of methionine with carboxylic cation exchangers KB-2 and KB-4 and an iminodiacetate polyampholyte ANKB-35 in copper forms. Amino acid sorption isotherms by copper forms mono - and bifunctional ion exchangers from water solutions with pH 2.0, 5.5 and 11.0 are received; IR-spectrums of ion exchangers in a copper form and sated with methionine in various environments and enthalpies of sorption at 298 K are received; limit capacities of sorbents and coefficients of distribution of methionine between carboxyl pitches and solutions of various acidity are calculated. It is established that the hydrogen indicator of the environment plays the defining role in change of the nature of interaction between solution of methionine and an ion exchanger in a copper form. At pH 2.0 and 5.5 there is a destruction of an ionite complex on the ion-exchange mechanism to eluting of cations of copper(II) in solution. At pH 11.0 in the presence of a coordination and nonsaturated form of an ion exchanger mixed ligand complexes in a phase of sorbents are formed: KB-2 and KB-4 at low concentration of methionine, ANKB-35 – in a wide interval of extents of filling. The coefficient of distribution of amino acid between the carboxylic cation exchanger and water solution has the maximum value at pH 10.

Keywords: carboxylic cation-exchanger, iminodiacetate polyampholyte, ionite complexes of copper, methionine

Введение

При ионообменной очистке сточных вод биохимических производств в различной последовательности могут поглощаться катионы переходных металлов и ионы биологически активных веществ, в частности аминокислот. Для установления возможности разделения аминокислот и ионов металлов на карбоксильных ионообменниках необходимо выяснить конкурентоспособность функциональных групп сорбентов по отношению к ионам аминокислот. Сложность систем аминокислота – ионообменник в присутствии катионов металлов заключается в установлении набора сорбционных и ряда сопутствующих равновесий. При наличии низкомолекулярного лиганда катионы металла могут распределяться между ионообменником и раствором, образуя комплексные соединения в обеих фазах.

При определенных условиях в фазе ионообменника в форме катионов комплексообразующих металлов, возможно образование новых сорбционных центров, которые проявляют себя при сорбции аминокислот с формированием смешаннолигандных соединений [1-4]: в состав сорбционного комплекса могут одновременно входить в качестве лигандов аминокислоты и неподвижные функциональные группы сорбента. При благоприятном взаимном расположении электронодонорных фиксированных групп бифункциональный ионообменник, в отличие от монофункционального, связывает ионы металлов в устойчивые ионитные комплексы, что снижает возможность вытеснения катионов металлов низкомолекулярными лигандами [1, 4].

Таким образом, целью работы стало установление условий разделения метионина и ионов металлов на полистирольных ионообменниках, содержащих карбоксильные или иминодикарбоксильные функциональные группы.

Эксперимент

Для исследования выбраны ионообменники КБ-2, КБ-4 и АНКБ-35 в медных формах и метионин в качестве сорбтива. Монофункциональные слабокислотные карбоксильные катионообменники гелевой структуры КБ-2 и КБ-4 получены сополимеризацией метилового эфира акриловой или метакриловой кислот соответственно с дивинилбензолом и последующим омылением эфирных групп сополимера. Хелатообразующий иминокарбоксильный полиамфолит АНКБ-35 получен взаимодействием хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола с гексаметилендиамином и аммиаком с последующим гидролизом раствором соляной кислоты и обработкой хлоруксусной кислотой [1].

Кондиционирование карбоксильных ионообменников проводилось по стандартной методике последовательной обработкой раствором гидроксида натрия с концентрацией 0.5 моль/дм³, дистиллированной водой, раствором соляной кислоты с концентрацией 0.5 моль/дм³ и снова водой [5, 6]. Медную форму получали статическим методом. Для этого навески воздушно-сухого ионообменника в натриевой форме на сутки помещали в 0.5 моль/дм³ раствор нитрата меди(II). Колбы периодически встряхивали, затем ионообменник отфильтровывали и высушивали до воздушно-сухого состояния.

В работе использовали серосодержащую аминокислоту метионин (Met) (2-амино-4-(метилтио)бутановая кислота) марки «Reanal». В соответствии с величинами констант кислотно-основного равновесия ($pK_1=2.15$ и $pK_2=9.05$) [7] метионин при $pH < 0.15$ существует полностью в виде катионов, при $pH > 11.05$ –

анионов и в интервале $4.15 < \text{pH} < 7.05$ – биполярных ионов, в остальных областях pH присутствуют смеси ионных форм аминокислоты.

Изотермы сорбции ионов аминокислоты на ионообменниках получали методом переменных концентраций, для этого образцы воздушно-сухого ионообменника в медной форме массой 0.1 ± 0.00020 г помещали в колбы и заливали растворами метионина с молярными концентрациями от 0.005 до 0.05 моль/дм³ и постоянным pH для одной изотермы. Кислотность исходного раствора изменяли добавлением раствора гидроксида калия или соляной кислоты. Сорбцию проводили в течение 24 часов до установления равновесия. В растворах контролировали водородный показатель на иономере И-130 с помощью цепи, составленной из хлоридсеребрянного и стеклянного электродов, а также, концентрации метионина и катионов металла. Содержание ионов меди (II) в равновесном растворе определяли йодометрическим и комплексонометрическим методами [8], концентрацию метионина – на спектрофотометре UVMini-1240 при длине волны 211 нм [9].

Для определения состава ионообменников в различных формах после взаимодействия с аминокислотой использовали метод инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры снимали на приборе «Specord IR-75», интерпретацию спектров осуществляли, используя литературные данные [10].

Тепловые эффекты взаимодействия метионина и ионообменников определяли при 298 К на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 [11]. В калориметрическую ячейку помещали раствор метионина объемом 50.00 см³ с различной концентрацией и pH, в плавающую лодочку – воздушно-сухой ионообменник массой 0.2 ± 0.00020 г. Инициирование реакции проводили с помощью механизма качания и регистрировали тепловой поток (W , mV). Тепловой эффект рассчитывали интегрированием функции $W=f(t)$. Смещение ионообменника и водного раствора аминокислоты сопровождается кроме сорбционного взаимодействия рядом сопутствующих процессов, тепловой эффект которых исключался на стадии планирования калориметрического эксперимента [12].

Полученные экспериментальные данные обрабатывали с использованием стандартных статистических методов по критерию Стьюдента с доверительной вероятностью 0.95. Относительные ошибки измерений составили не более 4 %.

Обсуждение результатов

В работе получены изотермы сорбции метионина медными формами КБ-2, КБ-4 и АНКБ-35 из водных растворов. Для изучения особенностей сорбции катионов, биполярных ионов и анионов аминокислоты выбраны растворы с водородным показателем 2.0, 5.5 и 11.0, соответствующие содержанию лишь одного типа ионов.

Изотермы сорбции моноионных форм аминокислот, представленные на рисунках 1 и 2, имеют S-образную форму и относятся ко II или III типу по классификации ИЮПАК. При низких степенях заполнения изотермы сорбции на монофункциональных ионообменниках характерны для сорбентов с сильным взаимодействием сорбат–сорбент (тип II), на полиамфолите – с ослабленным (тип III).

Обнаружено изменение pH равновесных растворов по сравнению с исходными. Так для системы «АНКБ-35(Cu^{2+}) – Met^- » pH снижается с 11.0 до 9.8, а для системы «АНКБ-35(Cu^{2+}) – Met^+ » повышается с 2.0 до 4.2.

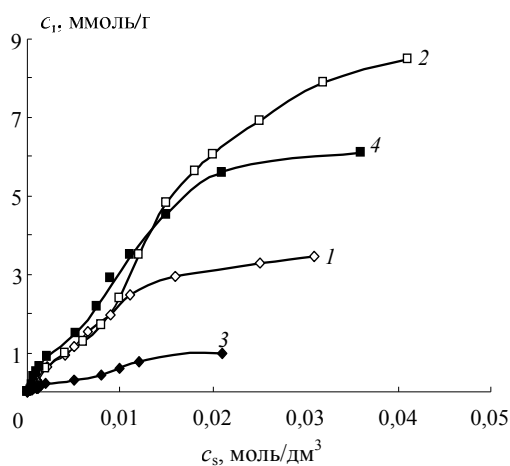


Рис. 1. Изотермы сорбции биполярных ионов (1, 3) и анионов (2, 4) метионина на медных формах КБ-2 кривые (1, 2) и КБ-4 кривые (3, 4) при 298 К

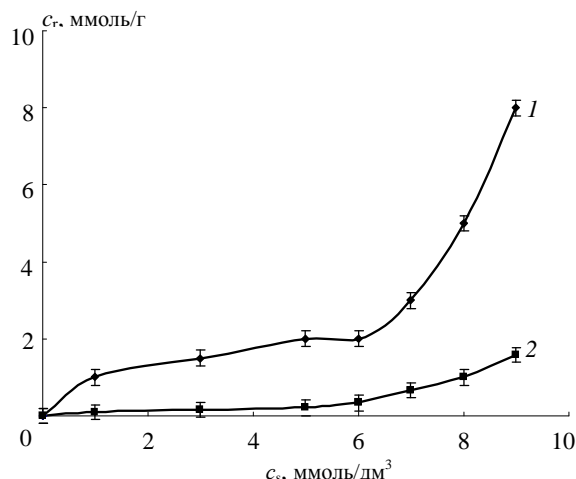


Рис. 2. Изотермы сорбции аниона (1) и катиона (2) метионина на медной форме АНКБ-35 при 298 К

Предельная сорбционная емкость (CE) ионообменников (табл. 1) увеличивается при переходе из нейтрального в щелочной раствор и принимает максимальное значение для АНКБ-35 при поглощении анионов метионина. Значения CE катионообменника КБ-2 выше в 1.5-3 раза, чем КБ-4.

Таблица 1. Сорбционные емкости (CE , ммоль/г) ионообменников в медной форме по ионам метионина

Ионообменник	pH 5.5	pH 11.0
КБ-2	3.8 ± 0.2	9.3 ± 0.3
КБ-4	1.2 ± 0.1	6.4 ± 0.1
АНКБ-35	3.2 ± 0.2	10.7 ± 0.3

Установлено некоторое различие в характере взаимодействия ионов метионина с моно- и бифункциональными карбоксильными ионообменниками.

Константа устойчивости комплексного соединения меди с иминокарбоксильными группами ионообменника АНКБ-35 (\tilde{K}_y) меньше, чем меди (II) с метионином в слабнокислом растворе (K_y), поэтому происходит элюирование катионов меди в кислый раствор, а ионитный комплекс разрушается [13]. Зависимость концентрации вытесненной меди (рис. 3) позволяет предположить, что элюирование меди (II) происходит по ионообменному механизму, при этом аминокислота замещает катион металла в фазе сорбента. Во внешнем растворе происходит повышение pH, образуются биполярные ионы метионина, взаимодействующие с выделившимися катионами меди (II).

При взаимодействии анионов метионина с АНКБ-35 (Cu^{+2}) ионы меди (II) выделяются в раствор в следовых количествах. Можно предположить, что в данной системе сорбция аминокислоты происходит с образованием достаточно устойчивых смешаннолигандных комплексов меди в фазе ионообменника без элюирования катиона металла в раствор, что обуславливает высокую предельную сорбционную

емкость АНКБ-35 (табл. 1). При сорбции аниона метионина имеет место соотношение $\tilde{K}_y > K_y$, поэтому анион метионина не разрушает ионитный комплекс.

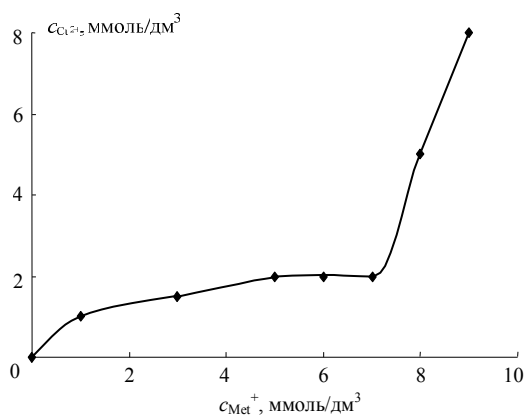


Рис. 3. Зависимость концентрации меди(II), вытесненной из АНКБ-35 (Cu^{+2}) от исходной концентрации катиона метионина в растворе

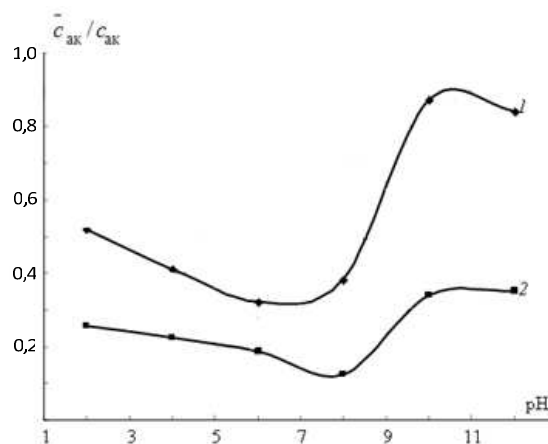
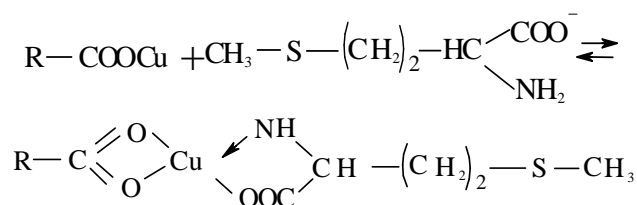


Рис. 4. Коэффициенты распределения метионина между КБ-2 (1) или КБ-4 (2) в медной форме и водным раствором

В свою очередь устойчивость ионитных комплексов меди в карбоксильном ионообменнике ниже, чем в иминокарбоксильном, поэтому в монофункциональном сорбенте образуются смешаннолигандные комплексы лишь при низких концентрациях анионов метионина в равновесном растворе.



Предположение об образовании подобного комплекса в фазе ионообменника возможно из-за отсутствия увеличения концентрации ионов меди(II) в равновесном растворе при низких концентрациях метионина. При взаимодействии КБ-2 или КБ-4 с катионами и биполярными ионами метионина происходит элюирование катионов металла из карбоксильных ионообменников.

В работе получены коэффициенты распределения метионина между карбоксильными катионообменниками в медной форме и водным раствором в широком интервале pH, представленные на рис. 4.

Наибольшее сродство к метионину проявляет КБ-2. В слабых и нейтральных растворах значения коэффициентов распределения имеют практически постоянную величину и незначительно увеличиваются с ростом кислотности. Минимальные коэффициенты распределения установлены в области pH близкой к изоэлектрической точке аминокислоты. Увеличение коэффициентов распределения происходит при pH от 8 до 12, причем на КБ-2 сорбция метионина в два раза выше. Как известно, полная статическая обменная емкость КБ-2 выше, чем КБ-4 примерно в 1.5 и установленная в настоящей работе предельная сорбционная емкость по анионам метионина также выше примерно в 1.5 раза (табл. 1). Кроме того, как следует из литературных данных [14, 15], КБ-2 более селективен к ионам

двухвалентных металлов, чем КБ-4, и поэтому на КБ-2 образуется большее количество комплексообразующих центров, способных удерживать аминокислоту.

Изменение рН равновесного раствора внутри зерна ионообменника влияет на природу образующихся комплексов меди с метионином, поскольку наблюдается изменение строения соединений меди (II) в фазе карбоксильного сорбента [14]. Следовательно, при взаимодействии медных форм КБ-2 и КБ-4 с метионином наиболее вероятно образование координационного соединения между карбоксильной группой катионообменника и ионом меди(II) при рН выше изоэлектрической точки аминокислоты.

Сравнение инфракрасных спектров поглощения ионообменников в исходной форме и насыщенных в различных средах дает возможность оценить влияние сорбатов и внешних условий на структурные изменения в них. ИК-спектры ионообменника АНКБ-35 в медной форме до и после сорбции метионина приведены на рис. 5.

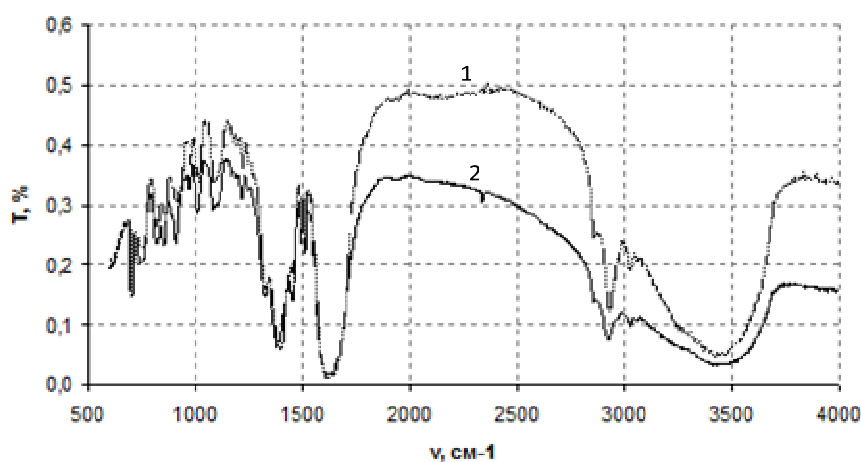


Рис. 5. Инфракрасные спектры поглощения АНКБ-35 в медной форме до (1) и после сорбции (2) анионов метионина.

Появление специфических полос поглощения аминов связано с колебаниями связей N-H и C-N ($3500-3300\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания связи N-H (3437 см^{-1}), $1650-1500\text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания аминогруппы (1639 см^{-1}) и $1360-1250\text{ см}^{-1}$ – полосы поглощения, вызванные участием связи C-N в скелетных колебаниях молекулы амина (1300 см^{-1})). Интенсивное поглощение в области $1420-1200\text{ см}^{-1}$ вызвано деформационными колебаниями O-H и валентными колебаниями C-O (1398 см^{-1}), деформационные колебания иминной группы, измененные под влиянием водородной связи, проявляются при 1610 см^{-1} .

Необходимо отметить, что спектры (рис. 5) имеют мало качественных отличий, что в полной мере подтверждает наличие ионитного комплекса меди в обеих формах ионообменника. Введение аминокислоты практически не приводит к появлению новых полос поглощения ионообменника и изменяется лишь интенсивность некоторых из них, поскольку неподвижный и низкомолекулярный лиганды имеют схожие группы – иминокарбоксильные и аминокарбоксильные, кроме того в АНКБ-35 в небольшом количестве имеются аминогруппы (ПОЕ до $0.1-0.3\text{ ммоль/г}$).

Изменение типа сорбционных равновесий ионов метионина с медными формами катионообменников подтверждается энтальпиями взаимодействий, определенными калориметрическим методом и представленными в таблице 2.

Таблица 2. Энтальпии взаимодействия ($-\Delta H$, Дж/моль) карбоксильных катионообменников с ионами метионина при 298 К

$-\Delta H$, Дж/моль	КБ-2 (Cu^{2+})	КБ-4(Cu^{2+})
$-\Delta H_{\text{Met}^+}$	443±13	667±20
$-\Delta H_{\text{Met}^\pm}$	324±10	647±19
$-\Delta H_{\text{Met}^-}$	2456±74	1040±31

Для определения энтальпии взаимодействия моноионных форм аминокислоты с карбоксильным катионообменником эксперимент планировался таким образом, чтобы раствор содержал один вид ионов: при рН=1.5 определена энтальпия взаимодействия катиона метионина с карбоксильным катионообменником, при рН=6.2 – биполярного иона метионина, при рН=11.0 – аниона аминокислоты. Взаимодействие катионов и биполярных ионов сопровождается слабым тепловыделением, а анионы поглощаются с более высоким значением теплового эффекта.

Заключение

При взаимодействии метионина с медной формой карбоксильных ионообменников происходит как разрушение ионитного комплекса с элюированием катионов в раствор, так и образование смешаннолигандных комплексов в фазе сорбентов. Водородный показатель среды играет определяющую роль в изменение природы взаимодействия между сорбтивом и ионообменником в медной форме. При рН 2.0 и 5.5 происходит разрушение ионитного комплекса с элюированием катионов меди (II) в раствор по ионообменному механизму. При рН 11.0 формируются смешаннолигандные комплексы в фазе сорбентов: КБ-2 и КБ-4 при низких концентрациях метионина (при более высоких концентрациях метионин десорбирует ионы меди в раствор), АНКБ-35 – в широком интервале концентраций. Коэффициент распределения аминокислоты между карбоксильным катионообменником и водным раствором имеет максимальное значение при рН 10 и в 2 раза больше на КБ-2, чем на КБ-4. В условиях благоприятного сочетания рН среды и концентрации раствора метионина сорбированные катионы меди взаимодействуют с входящими низкомолекулярными лигандами без разрыва координационной связи металл-функциональная группа ионообменника.

Работа выполнена в рамках НИОКР по ГК № 4.2186.2014/К

Список литературы

1. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия. 1980. 336 с.
2. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит. 1962. 490 с.
3. Бондарева Л.П., Овсянникова Д.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 6. С. 981-985.
4. Селеменев В.Ф., Чикин Г.А., Угрянская В.А., Завьялова Т.А. // Теория и практика сорбционных процессов. 1989. Вып. 20. С. 98-107.
5. Бондарева Л.П., Овсянникова Д.В., Лагутина Е.С. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 6. С. 986-993.

6. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия. 1976. 208 с.
7. Berthon G. // *Pure & Appl. Chem.* 1995. Vol. 67. No. 7. pp. 1148-1164.
8. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир. 1975. 531 с.
9. Бондарева Л.П., Овсянникова Д.В., Селеменев В.Ф., Лагутина Е.С. Пат. 236629 РФ, МПК G 01 N 21/33. Заявитель и патентообладатель ГОУВПО Воронеж. гос. технол. акад. – № 2008118451/28; заявл. 13.05.08; опубл. 10.09.09. Бюл. № 25.
10. Угрянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: ВГУ. 1989. 208 с.
11. Бондарева Л.П., Овсянникова Д.В., Селеменев В.Ф. // *Журн. физ. химии.* 2009. Т. 8. № 6. С. 1021-1025.
12. Бондарева Л.П., Перегудов Ю.С., Овсянникова Д.В., Астапов А.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, Вып. 4. С. 477-498.
13. Даванков В.А., Навратил Дж., Уолтон Х. Лиганднообменная хроматография. М.: Мир, 1989. С. 38
14. Синякова М.А., Вольф И.В. // Ионный обмен и ионометрия. Вып. 10.: Межвуз. сб. / Под ред. Ф.А. Белинской. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та. 2000. С. 96-107.
15. Ковалева Е.Г., Молочников Л.С., Липунов И.Н. // *Журн. физ. химии.* 2000. Т. 74, № 11. С. 1403-1408.

References

1. Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. Kompleksoobrazuyushchie ionity (kompleksity) (Kompleks formation ionites (kompleksits)), M., Khimiya, 1980, 336 p.
2. Gel'ferikh F. Ionity (The ionites), M., Izd-vo inostr. lit., 1962, 490 p.
3. Bondareva L.P., Ovsyannikova D.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2007, Vol. 7, No 6, pp. 981-985.
4. Selemenev V.F., Chikin G.A., Uglyanskaya V.A., Zav'yalova T.A., *Teoriya i praktika sorbtsionnykh protsessov*, 1989, No 20, pp. 98-107.
5. Bondareva L.P., Ovsyannikova D.V., Lagutina E.S., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, Vol. 8, No 6, pp. 986-993.
6. Polyanskii N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaya N.L. Metody issledovaniya ionitov, M., Khimiya, 1976, 208 p.
7. Berthon G., *Pure & Appl. Chem.*, 1995, Vol. 67, No 7, pp. 1148-1164.
8. Umland F., Yansen A., Tirig D., Vyunsh G. Kompleksnye soedineniya v analiticheskoi khimii, M., Mir, 1975, 531 p.
9. Bondareva L.P., Ovsyannikova D.V., Selemenev V.F., Lagutina E.S. Patent RF, No 236629, 2009, Byul. No 25.
10. Uglyanskaya V.A., Chikin G.A., Selemenev V.F., Zav'yalova T.A. *Infrakrasnaya spektroskopiya ionoobmennykh materialov*, Voronezh, VGU, 1989, 208 p.
11. Bondareva L.P., Ovsyannikova D.V., Selemenev V.F., *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2009, Vol. 83, No 6, pp. 890-894.
12. Bondareva L.P., Peregudov Yu.S., Ovsyannikova D.V., Astapov A.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2009. Vol. 9, No 4. pp. 477-498.
13. Davankov V.A., Navratil Dzh., Uolton Kh. *Ligandnoobmennaya khromatografiya*, M., Mir, 1989, pp. 38-40.
14. Sinyakova M.A., Vol'f I.V., *Ionnyi obmen i ionometriya*. No.10, Mezhvuz.sb., Pod red. F.A. Belinskoi. SPb., Izd-vo S.-Peterb. un-ta, 2000, pp. 96-107.
15. Kovaleva E.G., Molochnikov L.S., Lipunov I.N., *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2000, Vol. 74, No 8, pp. 1262-1267.

Овсянникова Диана Васильевна – к.х.н., ст. преп. кафедры управления качеством и машиностроительных технологий, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж

Ovsyannikova Diana V. – Chair of quality management and machine-building technologies, Cand.chem.sci., the senior teacher, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, E-mail: odv80@bk.ru

Бондарева Лариса Петровна – к.х.н.,
Доцент кафедры физической и аналитической
химии, Воронежский государственный
университет инженерных технологий, Воронеж

Григорова Елена Вячеславовна – к.х.н.,
Инженер-технолог экспериментального отдела
базы (обеспечения учебного процесса),
Военный учебно-научный центр Военно-
воздушных сил «Военно-воздушная академия
им. проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»,
Воронеж

Bondareva Larisa P. – Chair of physical and
analytical chemistry, Cand.chem.sci., associate
prof., Voronezh State University of Engineering
Technologies, Voronezh

Grigороva Elena V. – Engineer-technologist of
experimental department database (providing of
educational process), Cand.chem.sci., Military
training and scientific center of the air force «Air
force Academy named after Professor N. E.
Zhukovsky and Y. A. Gagarin», Voronezh