



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.726

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9018

Сорбция ароматических аминокислот на низкоосновных анионообменниках в непротонированной форме

Оксана Николаевна Хохлова[✉],

Владимир Юрьевич Хохлов, Светлана Александровна Лисицына

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, okxox@yandex.ru[✉]

Аннотация. Известно, что низкоосновные ионообменники, содержащие в составе функциональных групп азот различной степени основности, обладают способностью к ионообменной сорбции только в кислой среде. Использование таких сред существенно сужает круг растворов, деминерализация которых возможна с помощью таких анионообменников. Рассматриваемые сорбенты обладают высокими емкостями, а функциональные группы могут служить сорбционными центрами при поглощении веществ по механизмам, исключая ионный обмен. Однако сорбции аминокислот низкоосновными анионообменниками в непротонированных формах уделялось неоправданно мало внимания. Поэтому цель работы – исследование сорбции ароматических аминокислот и механизма их закрепления в фазе сорбента при использовании анионообменников в непротонированной форме, и сравнение результатов с данными, полученными при использовании сорбентов в солевой форме. Сорбция ароматических аминокислот фенилаланина, тирозина, гистидина из водных растворов изучалась в статических условиях методом переменных концентраций на анионообменниках АН-221, АН-251, АН-31. Определение аминокислот в равновесных растворах проводили спектрофотометрически. Показано, что вид изотерм, а, следовательно, механизм закрепления определяется природой аминокислоты, а количество поглощенного вещества – типом ионообменника.

Установлено принципиальное отличие механизма закрепления аминокислот при сорбции на непротонированной форме по сравнению с Cl-формой анионообменников. Необменное закрепление аминокислот в фазе анионообменников в протонированной форме протекает за счет ион-дипольных взаимодействий между противоположно заряженными функциональными группами (ионами) сорбата и сорбента и водородных связей, формирующихся между их гидратными оболочками, а на непротонированной форме закрепление протекает преимущественно за счет переноса протона от аминогруппы аминокислоты к непротонированному азоту функциональной группы анионообменника. Для непротонированной формы поглощение аминокислот увеличивается с ростом основности функциональных групп сорбента, что обусловлено их способностью протонироваться. В целом, для сорбентов в непротонированной форме, как и для солевой формы механизм поглощения одинаков для каждой аминокислоты, а количество поглощенного вещества определяется типом ионообменника.

Ключевые слова: ароматическая аминокислота, низкоосновный анионообменник, ионная форма, механизм закрепления

Для цитирования: Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю., Лисицына С.А. Сорбция ароматических аминокислот на низкоосновных анионообменниках в непротонированной форме // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 1. С. 34-40. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9018>

Original article

Sorption of aromatic amino acids on weak base anion exchangers in unprotonated form

Oksana N. Khokhlova[✉], **Vladimir Yu. Khokhlov, Svetlana A. Lisitsyna S.A.**

Voronezh State University, Voronezh, Russia, okxox@yandex.ru[✉]

Abstract. It is known that weak base ion exchangers which contain nitrogen of different basicity in their functional groups are capable of ion-exchange sorption only in an acidic medium. The use of such media significantly narrows the range of solutions that can be demineralised by such anion exchangers. The sorbents un-



consideration have high capacity, and the functional groups can serve as sorption centres for the absorption of substances through mechanisms that do not involve ion exchange. However, the sorption of amino acids by unprotonated weak base anion exchangers has been unreasonably poorly studied. Therefore, the aim of this work was to study the sorption of aromatic amino acids and the mechanism of their attachment in the sorbent phase when using unprotonated anion exchangers. We also sought to compare the results with those obtained when using sorbents in salt form. The sorption of aromatic amino acids of phenylalanine, tyrosine, and histidine from aqueous solutions was studied under static conditions using the method of variable concentrations on anion exchangers AN-221, AN-251, and AN-31. The amino acids in the equilibrium solutions were determined spectrophotometrically. It was shown that the type of isotherms, and hence the attachment mechanism, was determined by the nature of the amino acid, and the amount of absorbed substance was determined by the type of ion exchanger. We found a fundamental difference in the mechanism of amino acid attachment during sorption on the anion-exchangers in unprotonated form as compared to the Cl⁻ form. The non-exchange attachment of amino acids in the phase of protonated anion exchangers occurs due to ion-dipole interactions between oppositely charged functional groups (ions) of the sorbate and sorbent and hydrogen bonds formed between their hydrate shells. If we consider the unprotonated form, the attachment occurs mainly due to the proton transfer from the amino group of the amino acid to the unprotonated nitrogen from the functional group of the anion exchanger. In the case of the unprotonated form, the absorption of amino acids increases with an increase in the basicity of the functional groups of the sorbent, which is due to their ability to be protonated. Overall, for sorbents in unprotonated form, like the salt form, the absorption mechanism is the same for each amino acid, and the amount of absorbed substance is determined by the type of ion-exchanger.

Keywords: aromatic amino acid, weak base anion exchanger, ionic form, attachment mechanism

For citation: Khokhlova O.N., Khokhlov V.Yu., Lisitsyna S.A. Sorption of aromatic amino acids on weak base anion exchangers in unprotonated form. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(1): 34-40. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9018>

Введение

Широкий класс низкоосновных ионообменников, содержащих в качестве функциональных групп азот различной степени замещенности, обладает ионообменной способностью только в кислой среде [1, 2]. Это существенно сужает круг растворов, деминерализация которых возможна с помощью этих анионообменников. Однако рассматриваемые сорбенты обладают высоким содержанием функциональных групп, которые могут служить сорбционными центрами при поглощении веществ по механизмам, исключая ионный обмен. Ранее [3, 4] исследована сорбция аминокислот на Cl⁻ форме этих сорбентов, однако, при организации безреагентного разделения веществ на этих анионообменниках [5, 6] солевая форма гидролизует на стадии десорбции поглощенного вещества водой, что требует в дальнейшем обработки сорбентов кислотами для восстановления исходного состояния. Поэтому представляет интерес исследование сорбции ароматических аминокислот и механизма их

закрепления в фазе сорбента при использовании анионообменников в непротонированной форме, и сравнение результатов с данными, полученными при использовании сорбентов в солевой форме, что и являлось целью данной работы.

Экспериментальная часть

Исследована сорбция ароматических аминокислот фенилаланина, тирозина, гистидина из водных растворов в статических условиях методом переменных концентраций на анионообменниках AN-221, AN-251, AN-31 в непротонированной форме, которую получали обработкой сорбентов избытком щелочи с последующим отмыванием избытка щелочи водой. Строение и некоторые характеристики используемых сорбатов и сорбентов представлены в таблице 1. В водных растворах фенилаланин и тирозин присутствуют в виде биполярных ионов, а гистидин в виде однозарядного катиона.

Определение аминокислот в равновесных растворах проводили спектрофотометрически, содержание вещества в сорбенте находили по разнице концентраций

Таблица 1. Некоторые физико-химические характеристики используемых сорбатов и сорбентов

Table 1. Some physical and chemical characteristics of the sorbates and sorbents used

Название	Структура при pH 5.5-6.7	pI	pK протолиза		
			pK ₁ α-COOH	pK ₂ α-NH ₂	pK _R R-групп
Tyr		5.63	2.20	10.07	9.40
His		7.64	1.77	9.18	5.92 10.90
Phe		5.91	2.58	9.24	-
Название	Строение функциональных групп	Обменная емкость, ммоль-экв/г	pK _{осн}		
АН-221	=NH -NH ₂	6.08	8.40 6.30		
АН-251		5.23	4.77		
АН-31	=NH ≡N	7.33	6.52 2.61		

в растворе до и после сорбции с учетом массы и объема контактирующих фаз.

Обсуждение результатов

На рисунке 1 представлены изотермы сорбции аминокислот на трех исследуемых сорбентах в непротонированной форме. Как видно из рисунка, аналогично данным, полученным на Cl-форме анионообменников [3, 4], вид изотерм, а, следовательно, поглощение определяется природой аминокислоты, а количество поглощенного вещества - типом ионообменника.

Сравнивая сорбцию аминокислот на непротонированной и Cl-форме сорбентов можно отметить, что в идентичных системах различается как вид изотерм, так и количество поглощенного вещества. На рисунке 2 для примера приве-

дено сравнение сорбции трех аминокислот анионообменником АН-221 в исследуемых формах. Необходимо отметить значительно большее поглощение тирозина при использовании непротонированной формы сорбента по сравнению с солевой - сорбция этой аминокислоты сопоставима с сорбцией других цвиттерлитов, но протекает в узком концентрационном интервале в силу малой растворимости аминокислоты. Для Cl-формы сорбента, при поглощении фенилаланина и гистидина, характерно насыщение сорбента, с выходом изотерм на плато, что вероятно, связано с противодействием сорбции веществ фиксированного электролита в фазе анионообменников. В случае использования сорбентов в непротонированной форме, напротив, насыщение отсутствует, что обусловлено отсутствием фиксированного электролита в

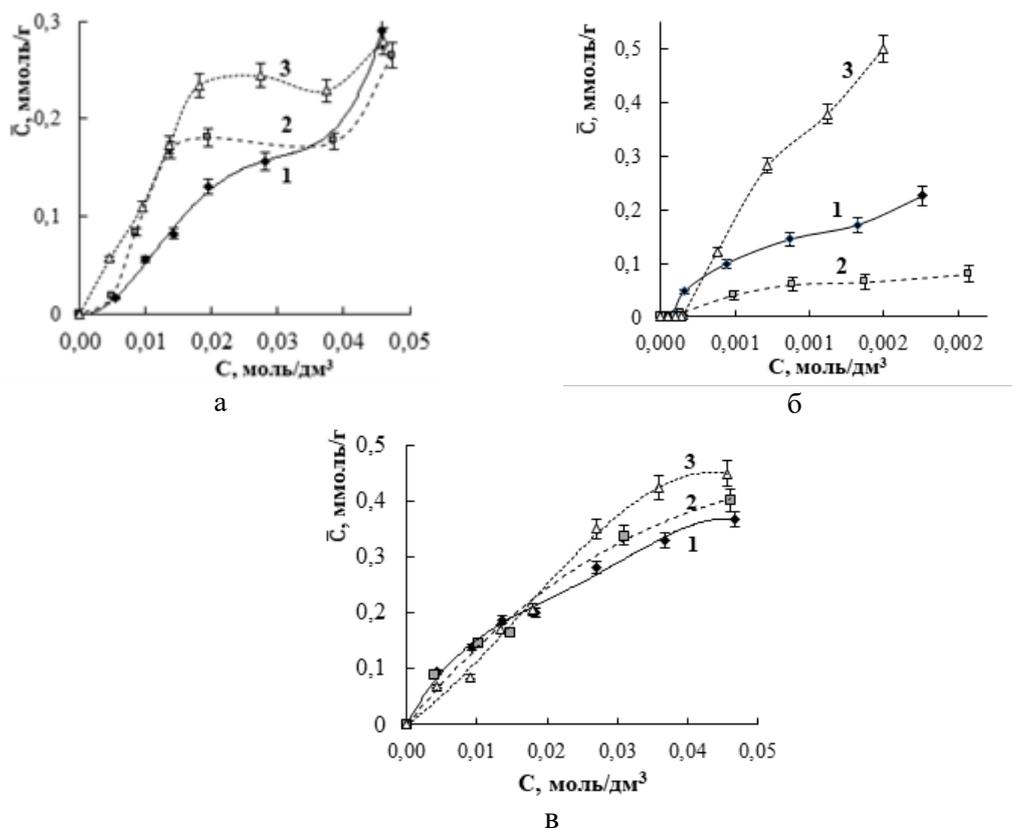


Рис. 1. Изотермы сорбции фенилаланина(а), тирозина(б), гистидина (в) на анионообменниках в непротонированной форме. 1 – АН-221, 2 – АН-251, 3 – АН-31

Fig. 1. Sorption isotherms of (a) phenylalanine, (b) tyrosine, and (c) histidine on unprotonated anion exchangers. 1 – AN-221, 2 – AN-251, and 3 – AN-31

фазе сорбента. Это характерно для фенилаланина и после критической концентрации в растворе, когда он находится в виде мицелл [7, 8], формирование которых конкурирует с процессом поглощения этой аминокислоты. Необходимо отметить, что величина сорбции гистидина на всех исследуемых сорбентах сопоставима при использовании как солевой, так и непротонированной формы.

Полученный набор данных свидетельствует о принципиальном отличии механизма закрепления аминокислот при сорбции на непротонированной форме по сравнению с С1-формой анионообменников. Ранее [9] показано, что необменное закрепление аминокислот в фазе анионообменников С1-формы протекает за счет ион-дипольных взаимодействий между противоположно заряженными функциональными группами (ионами) сорбата и

сорбента и водородных связей, формирующихся между их гидратными оболочками (рис. 3а). Однако на непротонированной форме сорбентов закрепление протекает преимущественно за счет переноса протона от аминогруппы аминокислоты к непротонированному азоту функциональной группы анионообменника, в результате чего последний приобретает положительный заряд, аминокислота при этом заряжается отрицательно и взаимодействует с функциональной группой ионообменника. (рис. 3б). На рисунке 3а, для примера, представлена схема возможного взаимодействия фенилаланина со вторичным атомом азота, выступающим в роли функциональных групп; для тирозина и атома азота иной степени замещенности рассматриваемые взаимодействия аналогичны (рис.3б).

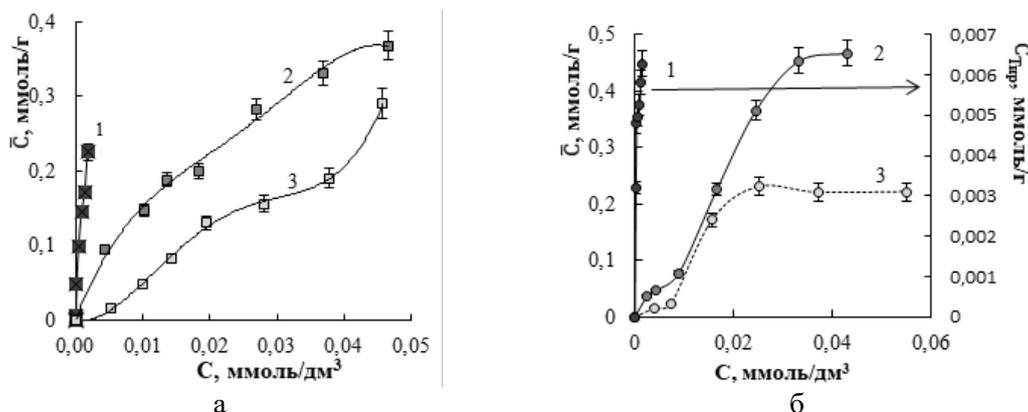


Рис. 2. Изотермы сорбции исследуемых аминокислот на анионообменнике АН-221 непротонированной (а) и солевой (б) формах:

1 – тирозин, 2 – гистидин, 3 – фенилаланин

Fig. 2. Sorption isotherms of the studied amino acids on the AN-221 anion exchanger in unprotonated (a) and salt (b) form. 1 – tyrosine, 2 – histidine, and 3 – phenylalanine

Перенос протона возможен, поскольку, согласно константам основности (табл. 1), аминогруппы аминокислот являются более слабыми основаниями, чем азот анионообменников. Таким образом происходит протонирование сорбента, а в качестве противоиона выступает анион аминокислоты.

Для гистидина, имеющего форму катиона в исследуемых условиях, перенос протона маловероятен, поскольку сила азота в гетероцикле бокового радикала больше, чем сила функциональных групп анионообменников, поэтому закрепление протекает за счет ион-дипольных взаимодействий и формирования водородных связей между гидратными оболочками участников (рис. 4).

Описанные механизмы объясняют все изложенные ранее эффекты при сорбции

аминокислот на непротонированной форме анионообменников. Основываясь на представленном механизме объясняется лучшая сорбция тирозина и фенилаланина. Указанные взаимодействия в сорбенте способствуют переходу тирозина в сорбент и стабилизации его внутреннего раствора. Для фенилаланина взаимодействия в ионообменнике преобладают над мицеллообразованием в растворе, характерном для данной аминокислоты [7, 8], что также способствует большей сорбции после ККМ. В целом, на сорбентах в непротонированной форме поглощение аминокислот увеличивается с ростом основности функциональных групп сорбента, что связано с более легким переходом протона от аминокислоты к функциональным группам анионообменника.

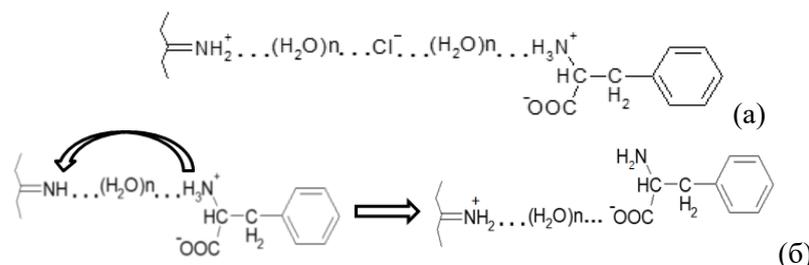


Рис. 3. Схемы закрепления фенилаланина (и тирозина) в фазе низкоосновного анионообменника в Cl⁻ (а) и непротонированной (б) форме

Fig. 3. Schematics of the attachment of phenylalanine (and tyrosine) to the weak base anion exchanger phase in the Cl⁻ (a) and unprotonated (b) form.

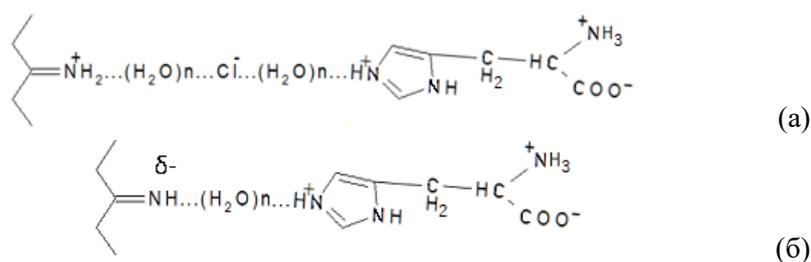


Рис. 4. Схемы закрепления гистидина в фазе низкоосновного анионообменника в Cl^- (а) и непротонированной (б) форме

Fig. 4. Schematics of the attachment of histidine to the weak base anion exchanger phase in the Cl^- (a) and unprotonated (b) form.

Заключение

Таким образом, предложен механизм закрепления аминокислот, не имеющих в боковом радикале функциональных групп, способных к протолизу, в фазе непротонированных анионообменников, заключающийся в переносе протона от аминокислоты к атому азота анионообменника, его перезарядки и взаимодействия с образовавшимся анионом цвиттерлита. Поглощение аминокислот увеличивается с ростом основности функциональных групп сорбента, что обусловлено их способностью протонироваться за счет аминокислоты. В целом, для сорбентов в непротонированной форме, как и для солевой формы механизм поглощения одинаков для каждой аминокислоты, а количество поглощенного вещества определяется типом ионообменника.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список источников

1. Иониты. Каталог. Черкассы. НИИТЭХим. 1980. 36 с.
2. Cornelia Luca, Cristina Doina Vlad, Ion Bunia // *Revue Roumaine de Chimie*. 2009. Vol. 54(2). pp. 107-117.
3. Хохлова О.Н., Распопина Н.Г. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2001. Т. 1, № 6. С. 957-967.

4. Хохлова О.Н., Селеменев В.Ф., Бадичка О.Н. // *Журн. физической химии*. 2007. Т. 81, № 11. С. 2067-2072.

5. Gorshkov V.I., Ivanov V.A. // *Solvent extraction and ion exchange*. 1999. Vol. 17. No 4. pp. 695-766. DOI:10.1080/07366299908934634.

6. Антропова Е.М., Трунаева Е.С., Каширцева Е.Р., Хохлова О.Н. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2019. Т. 19, № 6. С. 711-717.

7. Сеницын Н.И., Ёлкин В.А., Сеницына Р.В., Бецкий О.В. // *Бюллетень медицинских Интернет-конференций*. 2012. Т. 2, № 6. С. 367-374.

References

1. Ionity. Katalog. Cherkassy. NIITEKHim. 1980. 36 p.
2. Cornelia Luca, Cristina Doina Vlad, Ion Bunia, *Revue Roumaine de Chimie*, 2009, Vol. 54(2), pp. 107-117.
3. Khohlova O.N., Raspopina N.G., *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy*, 2001, Vol. 1, No 6, pp. 957-967.
4. Khohlova O.N., Selemenov V.F., Badichka O.N., *Zhurn. fizicheskoy khimii*, 2007, Vol. 81, No 11, pp. 2067-2072.
5. Gorshkov V.I., Ivanov V.A., *Solvent extraction and ion exchange*, 1999, Vol. 17, No 4, pp. 695-766. DOI:10.1080/07366299908934634.
6. Antropova E.M., Trunaeva E.S., Kashirceva E.R., Khohlova O.N. et al., *Sorbtsionnyye i khromatograficheskie protsessy*, 2019, Vol. 19, No 6, pp. 711-717. DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/2233>



7. Sinicyn N.I., Yolkin V.A., Sinicyna R.V., Beckij O.V., *Byulleten' medicinskih Internet-konferencij*, 2012, Vol. 2, No 6, pp. 367-374.

8. Trunaeva E.S., Khohlova O.N., Khohlov V.Yu., *Zhurnal strukturnoj khimii*, 2015, Vol. 56, No 6, pp. 1111-1115.

9. Trunaeva E.S., Khohlova O.N., Khohlov V.Yu., *Zhurnal strukturnoj khimii*, 2017, Vol. 58, No 1, pp. 23-28.

Информации об авторах / Information about the authors

О.Н. Хохлова – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж

В.Ю. Хохлов – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж

С.А. Лисицына – студент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

O.N. Khokhlova – associate professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: okxox@yandex.ru

V.Yu. Khokhlov – professor, department of analytical chemistry, faculty of chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: vladkh70@mail.ru

S.A. Lisitsyna – student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: lisitsyna_2000@mail.ru

Статья поступила в редакцию 21.01.2022; одобрена после рецензирования 11.02.2022; принята к публикации 12.02.2022.

The article was submitted 21.01.2022; approved after reviewing 11.02.2022; accepted for publication 12.02.2022.