

## ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ СОРБАТА И СОРБЕНТА НА НЕОБМЕННУЮ СОРБЦИЮ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ НИЗКООСНОВНЫМИ АНИОНООБМЕННИКАМИ

Хохлова О. Н.

*Воронежский государственный университет*

Поступила в редакцию 03.04.2015 г.

**Аннотация.** Рассмотрено влияние различных свойств сорбата и сорбента на необменную сорбцию ароматических и гетероциклических аминокислот низкоосновными анионообменниками. Установлено, что количество поглощенной аминокислоты определяется ее гидрофобностью, а также величиной рК функциональных групп сорбента и его емкостью.

**Ключевые слова:** Аминокислоты, анионообменники, необменная сорбция.

**Abstract.** In this article the influence of different properties of adsorbents and sorbents on non exchange sorption of aromatic and heterocyclic amino acids by low based anion exchangers are presented. The quantity of adsorbed amino acids depends from hydrophobic properties, capacity of ion exchanger and рК of functional groups.

**Keywords:** Amino acids, anion-exchanger, non-exchange sorption.

Необменная сорбция – это один из возможных механизмов поглощения веществ ионообменниками. Она протекает если сорбируемая частица является коионом или нейтральной молекулой, а в системе с участием аминокислот важно наличие условий, исключающих перезарядку и ионообменное закрепление аминокислоты.

Известно, что физико-химические свойства сорбата и сорбента определяют характеристики сорбции - механизм закрепления вещества в ионите, величину сорбции, константы равновесия, энергетику процесса поглощения и т.д. Систематизация данных по необменной сорбции аминокислот анионитами позволит выявить общие закономерности необменного поглощения и особенности влияния каждого из факторов, действующего в системе.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использованные анионообменники находились в HCl-форме и имели различную природу матрицы и тип функциональных групп (Табл.1).

В качестве сорбатов использовали ароматические (тирозин и фенилаланин) и гетероцикли-

ческие (триптофан и гистидин) аминокислоты (Табл. 2).

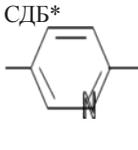
Сорбция проводилась из водных растворов, в которых исследуемые амфолиты находятся в виде биполярных ионов, поэтому в данных системах ионный обмен отсутствует, перезарядка сорбата не возможна, поэтому протекает необменная сорбция.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные изотермы сорбции и механизм поглощения аминокислот анионитами приведены и обсуждены ранее - механизм поглощения зависит преимущественно от строения аминокислоты, а величина поглощения – от строения анионита [1-5]. Там же показано, что закрепление аминокислоты в сорбенте происходит за счет ион-дипольных взаимодействий между противоионом анионообменника (Cl<sup>-</sup>) и положительно заряженной аминокислотой с участием молекул воды. Однако, для каждого вещества характерны свои особенности: для фенилаланина – мицеллообразование в растворе и сорбенте, для тирозина – малая растворимость в воде и, следовательно, узкий интервал исследуемых концентраций, для триптофана характерна

Таблица 1.

Некоторые свойства используемых анионообменников

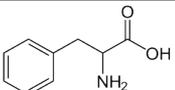
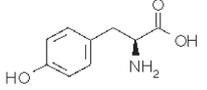
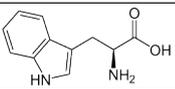
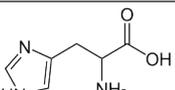
Анионит	Структура	ОЕ, ммоль-экв/г	pK функц. групп	mH <sub>2</sub> O, гH <sub>2</sub> O/г смолы
АН-251	 <p>СДБ* H<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup></p>	5.10	4.77	1.12
АН-221	СДБ =N <sup>+</sup> H <sub>2</sub> Cl <sup>-</sup> , -N <sup>+</sup> H <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>	6.82	6.30 8,40	0.51
АН-31	ПЭПА и ЭХГ**	9.51	2.61 6.52	1.18
ЭДЭ-10П	ПЭПА и ЭХГ -N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>	1.22 8.64	4.36 6.81 8.82	1.35

\*стиролдивинилбензольная матрица

\*\*матрица на основе полиэтиленполиамина и эпихлоргидрина

Таблица 2.

Некоторые физико-химические свойства аминокислот

	Структура при pH=5.5-6.7	Молекулярная масса	Растворимость в H <sub>2</sub> O, г/100г H <sub>2</sub> O	Гидрофобность [б]	Т разлож., К	pI	pK протолиза		
							pK <sub>1</sub> α-COOH	pK <sub>2</sub> α-NH <sub>2</sub>	pK <sub>R</sub> R-групп
Phe		165	3.00	9.1	557	5.91	2.58	9.24	-
Tyr		181	0.05	4.4	617	5.63	2.20	10.07	9.40
Trp		204	1.10	11.3	555	5.88	2.38	9.49	11.60
His		155	4.19	1.0	550	7.64	1.77	9.18	5.92 10.90

высокая способность к гидрофобным взаимодействиям бокового радикала, для гистидина – присутствие в виде гидрохлорида.

Наибольший практический и теоретический интерес представляет величина максимальной сорбции в данной системе в данных условиях -  $\bar{C}_{max}$ , моль/г и факторы, влияющие на нее. Величина  $\bar{C}_{max}$  для исследуемых сорбционных систем представлена на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1 величина необменного поглощения зависит как от природы сорбата, так и сорбента. Для выявления закономерностей этого влияния проведен регрессионный анализ, в основу которого были положены такие характеристики сорбента как обменная емкость, количество воды в грамме набухшего сорбента, сила функци-

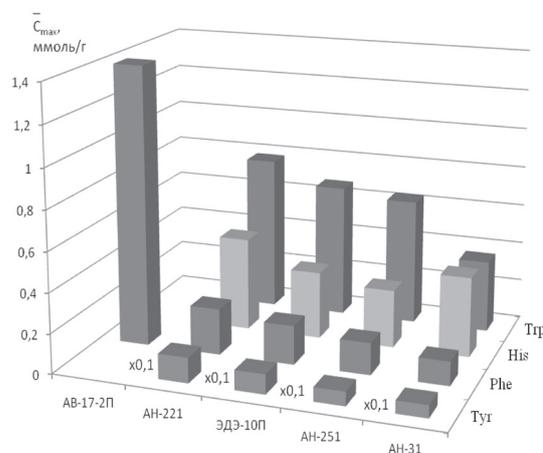


Рис.1 Влияние природы аминокислоты и сорбента на величину необменной сорбции

ональных групп (pK) и количество диссоциированных функциональных групп, рассчитываемые из обменной емкости и констант диссоциации функциональных групп ионообменников; характеристики аминокислот использовали следующие – молярная масса, молярный объем, растворимость, гидрофобность (по различным шкалам). Анализ показал, что общего уравнения регрессии не существует, поэтому проводили поиск зависимостей величины поглощения аминокислот отдельно от характеристик сорбентов и сорбатов.

Рассматривая свойства аминокислот, установлено, что основной характеристикой, влияющей на сорбцию аминокислот, является гидрофобность бокового радикала. Существует несколько шкал гидрофобности. Для рассмотрения выбрана шкала, основанная на исследовании переноса вещества из воды в октанол, гидрофобность глицина при этом принята равной нулю [6]. Установлено, что увеличение гидрофобности аминокислоты способствует увеличению поглощения цвиттерлита в силу облегченного перехода из полярной фазы раствора в гидрофобную фазу сорбента (Рис. 2). Подобные закономерности получены при исследовании необменной сорбции, сопровождающей ионный обмен аминокислот на высокоосновном анионообменнике [7].

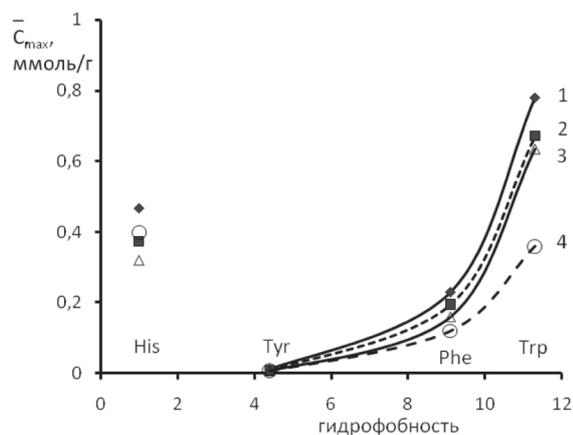


Рис. 2. Влияние гидрофобности аминокислот на необменную сорбцию анионообменниками: 1 – АН-221, 2 – ЭДЭ-10П, 3 – АН-251, 4 – АН-31

Из всех свойств сорбентов основными, влияющими на величину поглощения аминокислот, являются количество (и молярность) осмотически активных частиц в фазе сорбента – количество ионов, способных к гидратации. Эти величины являются комплексными и рассчитываются из полной обменной емкости и констант диссоциа-

ции функциональных групп, а во втором случае – с учетом количества воды в фазе сорбента.

Увеличение количества осмотически активных частиц и их молярности в фазе сорбента препятствует поглощению аминокислот из водных растворов (Рис. 3), что вызвано уменьшением количества свободной воды в фазе сорбента за счет связывания части растворителя в гидратные оболочки, и согласуется с известными литературными данными [8, 9]. Таким образом, сорбционный ряд анионообменников выглядит следующим образом: АН-221>ЭДЭ-10П>АН-251>АН-31.

Полученные закономерности характерны для низкоосновных анионообменников. Для высокоосновного АВ-17-2П величина поглощения аминокислот, например, фенилаланина существенно выше и определяется большим количеством свободной воды в фазе сорбента, что способствует образованию внутреннего раствора аминокислоты [10].

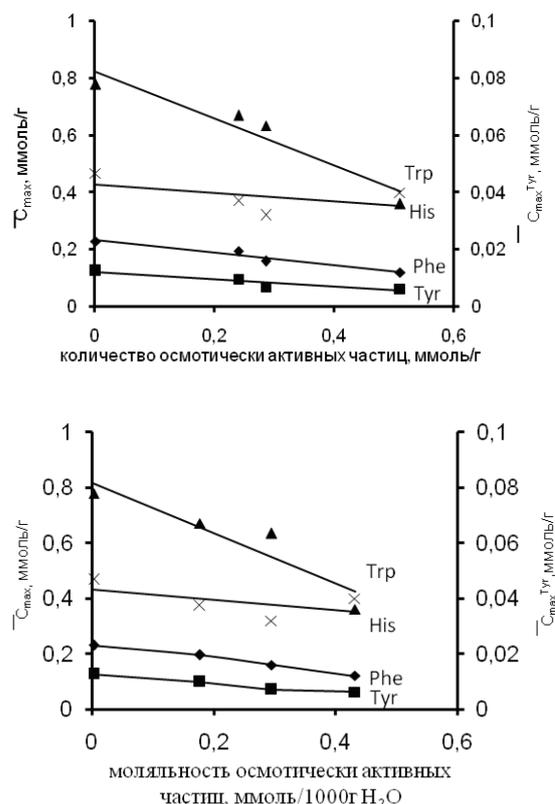


Рис. 3. Влияние характеристик сорбента на необменную сорбцию аминокислот

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, несмотря на большое количество свойств системы, которые оказывают влияние на величину поглощения ароматических и ге-

тероциклических аминокислот низкоосновными анионообменниками, не существует комплексной зависимости, позволяющей подбирать сорбент с определенными свойствами для поглощения или разделения заданных аминокислот, а так же прогнозировать сорбцию в новых системах. Показано, что величина необменной сорбции, в основном, зависит от количества и силы функциональных групп в фазе сорбента, а так же гидрофобности сорбируемой аминокислоты.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. Проект № 1390.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хохлова О.Н. Необменное поглощение гистидина низкоосновными анионообменниками / О.Н. Хохлова, В.Ф. Селеменев, О.Н. Бадичка // Журнал физической химии. — 2007. — Т. 81, № 11. — С. 2067-2072.
2. Необменная сорбция фенилаланина низкоосновными анионитами / О.Н. Хохлова, В.Ф. Селеменев, Л.В. Кузнецова, В.Ю. Хохлов // Журнал физической химии. — 2001. — Т. 75, № 11. — С. 2002-2006.
3. Хохлова О.Н. Необменное поглощение ароматических и гетероциклических аминокислот низкоосновными анионитами / О.Н. Хохлова, Н.Г. Распопина // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2001. — Т. 1, вып. 6. — С. 957-967.
4. Еременко В.А. Влияние температуры на необменную сорбцию ароматических аминокислот низкоосновным анионообменником АН-31 / В.А. Еременко, О.Н. Хохлова // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2007. — Т. 7, вып. 6. — С. 1032-1035
5. Хохлова О.Н. Необменное поглощение ароматических и гетероциклических аминокислот анионообменником АН-31 в различных условиях / О.Н. Хохлова, А.М. Коваленко // Сорбционные и хроматографические процессы. — Воронеж, 2010. — Т. 10, вып. 2. — С. 253-259
6. Демин А.А. Ионообменная сорбция биологически активных веществ / А.А. Демин, И.А. Чернова, Л.К. Шатаева. — СПб. : Изд-во С.-Петербург. Ун-та, 2008. — 154 с.
7. Хохлова О.Н. Влияние природы бокового радикала на сорбцию ароматических аминокислот ионообменником АВ-17-8 / О.Н. Хохлова, Е.С. Пискунова, Е.С. Трунаева // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2011) : сб. материалов XIII Междунар. конф. (16-22 окт. 2011 г.). — Воронеж, 2011. — С. 162-164.
8. Гельферих Ф. Иониты / Ф. Гельферих. — М. : ИЛ., 1962. — 490 с.
9. Хохлова О.Н. О роли фиксированного электролита в сорбенте при сорбции веществ ионообменниками / О.Н. Хохлова, В.Ю. Хохлов, В.Ф. Селеменев // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. докл. III Всерос. конф. молодых ученых, 3-5 сент. 2001г. — , 2001. — С. 65.
10. Межмолекулярные взаимодействия в системе тирозин анионит АВ-17 / В.Ф. Селеменев, Д.Л. Котова, А.Н. Амелин, А.А. Загородний // Журнал физической химии. — 1991. — Т. 65. № 4. — С. 996-1000.

---

*Хохлова Оксана Николаевна* — доцент кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж; e-mail: okxox@yandex.ru

*Khokhlova Oksana N.* — associate professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh; e-mail: okxox@yandex.ru