

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ АМИНОКИСЛОТ В ФАЗЕ ВЫСОКООСНОВНОГО АНИОНИТА. СООБЩЕНИЕ 1

В. Ф. Селеменев¹, О. Б. Рудаков², Т. В. Елисева¹, И. В. Воронюк¹, С. И. Карпов¹,
Н. А. Беланова¹, Н. В. Мироненко¹, Л. А. Синяева¹

¹ Воронежский государственный университет

² Воронежский государственный технический университет

Поступила в редакцию 30.08.2020 г.

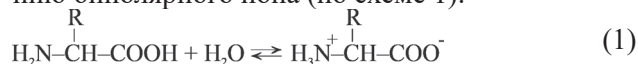
Аннотация. В статье приведены результаты исследований по межмолекулярным взаимодействиям в фазе высокоосновного анионообменника АВ-17×2П, происходящим при ионном обмене и необменной сорбции аминокислот. В работе показана специфика реакций данных цвиттерлитов, находящихся в форме катионов, биполярных ионов и анионов, в гетерогенных системах «сорбент-сорбат». Отмечено, что поглощение аминокислот, имеющих в R-радикалах группы разной природы, объясняется проявлением не только ионных, но и межмолекулярных взаимодействий. В системах анионит АВ-17×2П (ОН-форма) – вода – аминокислота на начальном этапе сорбции происходит формирование первого нанослоя цвиттерлита на поверхности макропор. Роль поверхностно активного вещества (ПАВ) при этом может быть отведена катионам аминокислот, которые не образуют новые химические связи с функциональными группами анионита. Фиксация катионов на этом этапе осуществляется за счет водородных связей (с участием воды) и дисперсионных взаимодействий гидрофобных радикалов аминокислоты с матрицей сорбента. При поглощении таких аминокислот как лизин и глутаминовая кислота в закреплении ассоциатов «вода-сорбат» на АВ-17×2П особая роль принадлежит именно дисперсионным межмолекулярным взаимодействиям между метильными и метиленовыми группами полимерного каркаса анионита и гидрофобными фрагментами R-радикалов цвиттерлитов. Для ионов тирозина взаимодействие с матрицей анионита идет за счет стекинг-эффекта, обусловленного наличием фенольной группы у сорбата. В результате этих процессов в ИК-спектрах анионообменника в соответствующих аминокислотных формах наблюдается появление новых полос при 1616-1609 см⁻¹; 1519-1515 см⁻¹; 1460-1444 см⁻¹ и сдвиг полос деформационных колебаний: с 1244 до 1270 см⁻¹; с 1153 до 1160 см⁻¹; с 882 до 908 см⁻¹; с 608 до 689 см⁻¹.

Показана связь между положением полос валентных и деформационных колебаний в ИК-спектрах анионообменника, насыщенного аминокислотами, и протолитическими превращениями в исследуемых гетерогенных процессах. Рассмотрена роль полярных групп R-радикалов аминокислот в появлении супрамолекулярных образований и мицеллярных микрореакторов в фазе анионита АВ-17×2П. Рассчитаны параметры поверхностного натяжения, влияющие на процесс образования связей между мономолекулярными слоями аминокислот в растворах.

Ключевые слова: анионит АВ-17×2П, аминокислоты, ИК-спектроскопия, валентные колебания, деформационные колебания.

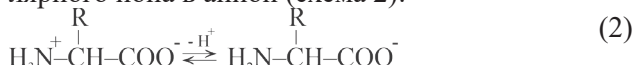
К настоящему времени известно более двадцати α-аминокислот, именуемых «природными». Наряду с «природными» существует около двадцати «редких» аминокислот. Все аминокислоты можно рассматривать как C-замещенные произ-

водные аминокислоты, которые вступают в реакции протолитиза, проявляя как кислотные, так и основные свойства [1, 2]. В водных растворах при протолитизе карбоксильной группы α-аминокислоты образующийся протон связывается с аминогруппой, что приводит к образованию биполярного иона (по схеме 1):

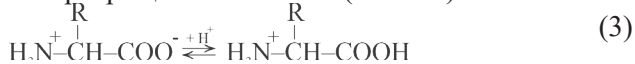


© Селеменев В. Ф., Рудаков О. Б., Елисева Т. В., Воронюк И. В., Карпов С. И., Беланова Н. А., Мироненко Н. В., Синяева Л. А., 2021

Увеличение pH среды ведет к переходу биполярного иона в анион (схема 2):



В кислой среде биполярный ион аминокислоты превращается в катион (схема 3):



Каждый биполярный ион имеет равные по величине отрицательный и положительный заряды, а значение pH раствора, при котором находится максимальное количество биполярных ионов, называется изоэлектрической точкой (pI). При pH < pI будут преобладать катионы аминокислоты, а при pH > pI – анионы аминокислоты (схема 4):



Переход из катионной формы L-аминокислот в биполярную и из биполярной в анионную осуществляется под действием щелочи, что приводит при определенных значениях pH к одновременному присутствию катиона $\text{H}_3\text{N}^+\text{---}\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{---}\text{COOH}$ и соли $\text{H}_2\text{N}\text{---}\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{---}\text{COO}^- \text{Na}^+$ или аниона $\text{H}_2\text{N}\text{---}\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{---}\text{COO}^-$ и соли $\text{H}_3\text{N}^+\text{---}\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{---}\text{COO}^- \text{Na}^+$. В обоих случаях можно говорить о наличии при этих значениях pH буферных растворов, обладающих определенной буферной емкостью [3-5].

Взаимодействие аминокислот, имеющих в R-радикалах полярные группы, с ионообменниками объясняется проявлением не только ионных, но и межмолекулярных связей. В ряде слу-

чаев при поглощении аминокислот анионитами в результате образования H-связей и гидрофобных взаимодействий между сорбатом и сорбентом наблюдается сверхэквивалентная сорбция цвиттерлитов. Условия и причины образования в результате этого пересыщенных растворов аминокислот в рассматриваемых гетерогенных системах, включающих высокоосновный анионообменник, явились предметом обсуждения в данной работе.

Специфика структуры и свойств аминокислот

Аминокислоты отличаются структурой и рядом боковой группы (R). В зависимости от химических свойств R-групп аминокислоты подразделяются на четыре основных класса [1-3]:

- 1) неполярные, или гидрофобные, с алифатическими или циклическими углеводородными группировками;
- 2) полярные с гидроксильной, амидной, сульфгидрильной, диазо-5-кетогруппами;
- 3) отрицательно заряженные в нейтральных растворах с карбоксильной группой и тиогруппой;
- 4) положительно заряженные в нейтральных растворах – с аминогруппой, гуанидиновой, имидазольной группами.

Некоторые физико-химические свойства приведены в таблице 1

Таблица 1.

Структура и физико-химические свойства аминокислот

№ п/п	Название, структура	Растворимость, г/100 г воды	pI	pK протолиза			
				pK ₁ α-COOH	pK ₂ α-N ⁺ H ₃	pK _R R-группы	
Моноаминомонокарбоновые кислоты							
1	Глицин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	25.0	6.20	2.35	9.87	-	
2	Аланин $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	16.5	6.11	2.39	9.69	-	
3	Валин $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}(\text{H}_3\text{C})-\text{COOH}$	8.80	6.00	2.29	9.22	-	
4	Лейцин $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{H}_3\text{C})_2-\text{COOH}$	2.20	6.04	2.36	9.75	-	
5	Изолейцин $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	4.12	6.00	2.26	9.62	-	
6	Фенилаланин $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	3.00	5.91	1.53	9.24	-	
7	Тирозин $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	0.05	5.63	2.20	10.02	9.11	
Моноаминодикарбоновые кислоты							
8	Аспарагиновая кислота $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	0.50	2.80	1.88	9.00	3.65	
9	Глутаминовая кислота $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	0.80	3.20	2.10	9.47	4.02	

Таблица 1. (Продолжение)

Структура и физико-химические свойства аминокислот

№ п/п	Название, структура	Растворимость, г/100 г воды	pI	pK протолиза		
				pK ₁ α-COOH	pK ₂ α-N ⁺ H ₃	pK _R R-группы
Диаминомонокарбоновые кислоты						
10	Лизин 	Легко растворим	9.47	2.18	8.95	10.53
11	Орнитин 	Легко растворим	9.52	2.16	8.98	10.00
12	Аргинин 	15.0	10.76	2.18	9.09	13.20
Гидроксиаминокислоты						
13	Серин 	5.00	5.68	2.21	9.15	-
14	Треонин 	20.50	5.60	2.15	9.12	-
Тиоаминокислоты						
15	Цистеин 	Легко растворим	5.05	1.71	8.33	10.78
16	Цистин 	0.01	5.02	1.40	8.02 8.26	2.01
17	Метионин 	3.35	5.70	2.21	9.21	-
Гетероциклические аминокислоты						
18	Триптофан 	1.14	5.90	2.38	9.43	11.60
19	Гистидин 	4.3	6.30	2.00	10.60	5.92 10.90
20	Пролин 	162.3	6.30	2.00	10.60	-
21	Гидрокси-пролин 	36.11	5.80	1.82	9.95	-

В аланине, валине, лейцине, изолейцине атом водорода замещен метильным, изопропильным, изобутильным, втор-бутильным остатками, соответственно. При этом изолейцин имеет асимметрический атом углерода как в α-положении, так и в боковой цепи [1-3]. Ароматические аминокислоты – фенилаланин, тирозин, триптофан – можно рассматривать как производные аланина. В тирозине относительно низкая величина pI связана с наличием в R-радикале фенольной группы, проявляющей слабокислотные свойства. pK_R OH-группы в тирозине равен 9.11.

R-радикалом в триптофане является индольный цикл, аминная группа в сильнощелочной среде (pK_R=11.60) вступает в реакцию протолиза, выступая в роли донора протона. Триптофан в этом случае может быть двухзарядным анионом (как и тирозин) [2, 4].

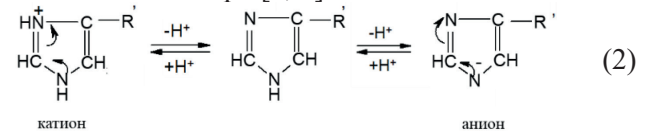
В пролине и гидроксипролине α-углеродный атом и аминная группа дополнительно соединены трехуглеродной цепью, следовательно, эти аминокислоты являются пирролидин-α-карбоновыми кислотами (с pK₂ по NH-группам 10.60 и 9.95, соответственно).

Серин и треонин – оксипроизводные аланина. К группе серосодержащих аминокислот относятся цистеин, цистин и метионин, причем цистин образуется при окислении цистеина и относится к четырехосновным протолитам. Метионин является метиловым эфиром гомоцистеина.

Аспарагиновая и глутаминовая кислоты имеют в составе по две карбоксильные группы, их рI находится в достаточно кислой среде. На рис. 1 приведены диаграммы распределения ионных форм некоторых аминокислот в растворах. В основных аминокислотах (лизине, орнитине, гистидине, аргинине) в боковых цепях находятся азотсодержащие группы. Аргинин можно рассматривать как α-аминовалериановую кислоту, к γ-углеродному атому которой присоединен гуанидиновый остаток, придающий аргинину сильно-основные свойства (рI=10.76).

Менее сильными основными свойствами обладают лизин и орнитин. Еще слабее основные свойства проявляются у гистидина, представляющего собой имидазолилаланин. При этом в молекуле гистидина амфотерные свойства проявля-

ет не только α-аминомасляная группировка, но и имидазольное ядро [1, 4]:



Протолитические реакции в фазе анионита АВ-17×2П в ОН-форме

Аминокислоты в анионообменнике способны к таким же протолитическим реакциям, как и в растворах. Полагая, что межфазные распределения различных форм между анионитом и раствором взаимозависимы, можно отразить их схемами (рис. 2а-г).

На схемах рисунка 2 для упрощения не показаны возможные процессы перезарядки, например, биполярных ионов аминокислот в анионы, в фазе анионообменника в ОН-форме. Следует принимать во внимание, что на сорбцию влияет величина рН фазы сорбента и гидратация сорбата [4-8]. В связи с этим обмен только анионов аминокислот (без рассмотрения взаимодействий, обусловленных также процессами, характеризую-

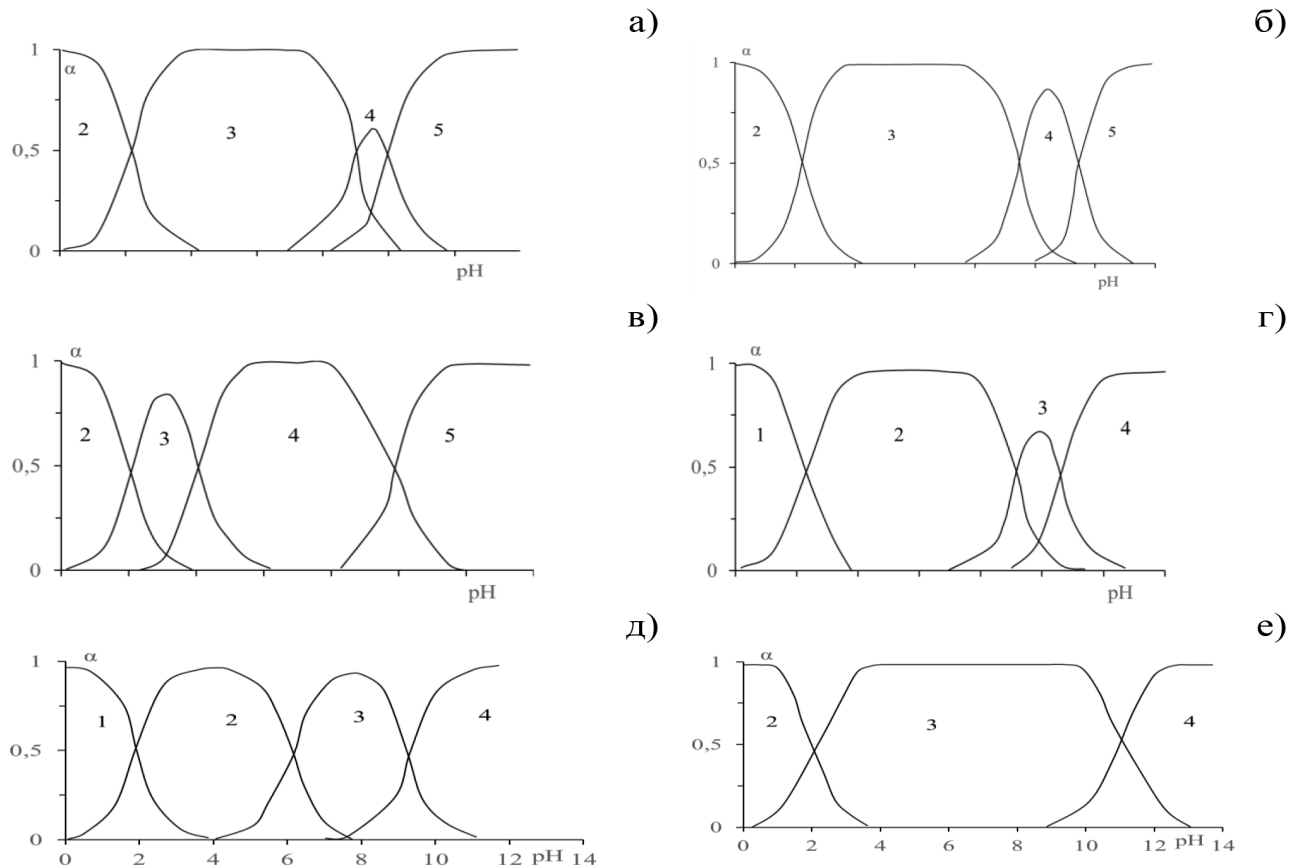


Рис. 1. Диаграммы равновесий ионных форм аминокислот в растворах: а – тирозин; б – триптофан; в – глутаминовая кислота; г – лизин; д – пролин; 1, 2, 3, 4, 5 – двухзарядный, однозарядный катионы, цвиттер-ион, одно- и двухзарядный анионы аминокислот, соответственно

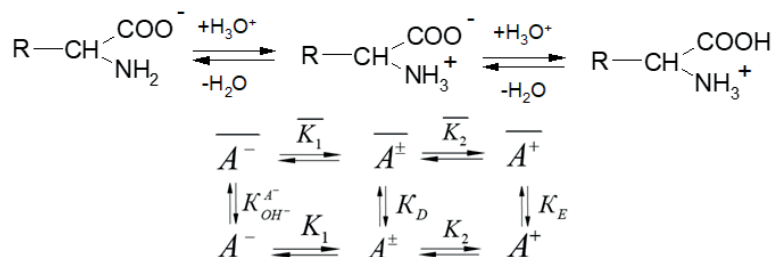


Рис. 2а. Схема равновесий при сорбции моноаминомонокарбоновых кислот (глицина, фенилаланина, серина, треонина, метионина, пролина, гидроксипролина) анионообменником в ОН-форме: A^- – однозарядный анион; A^\pm – биполярный ион; A^+ – однозарядный катион; K_D – коэффициент распределения; K_E – коэффициент исключения коионов

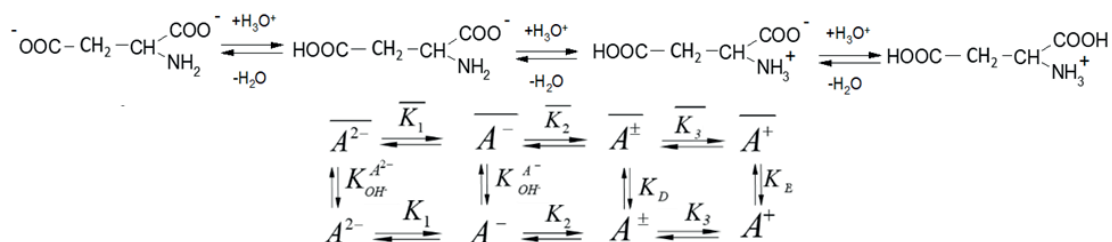


Рис. 2б. Схема равновесий при сорбции моноаминодикарбоновых кислот (глутаминовой, аспарагиновой кислот), тирозина, тиоаминокислоты (цистеина), гетероциклической аминокислоты (триптофана) анионообменником в ОН-форме. Реакция показана на примере моноаминодикарбоновой кислоты (аспарагиновой): A^{2-} – двухзарядный анион; A^- – однозарядный анион; A^\pm – биполярный ион; A^+ – однозарядный катион; K_D – коэффициент распределения; K_E – коэффициент исключения коионов

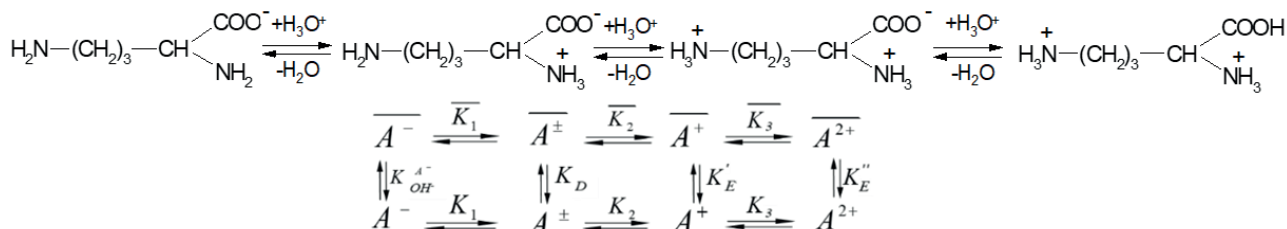


Рис. 2в. Схема равновесий при сорбции диаминомонокарбоновых кислот (аргинин, лизин, орнитин) анионообменником в ОН-форме. Реакция показана на примере диаминомонокарбоновой кислоты (орнитин): A^- – однозарядный анион, A^\pm – биполярный ион; A^+ – однозарядный катион; A^{2+} – двухзарядный катион; K_D – коэффициент распределения; K_E – коэффициенты исключения коионов

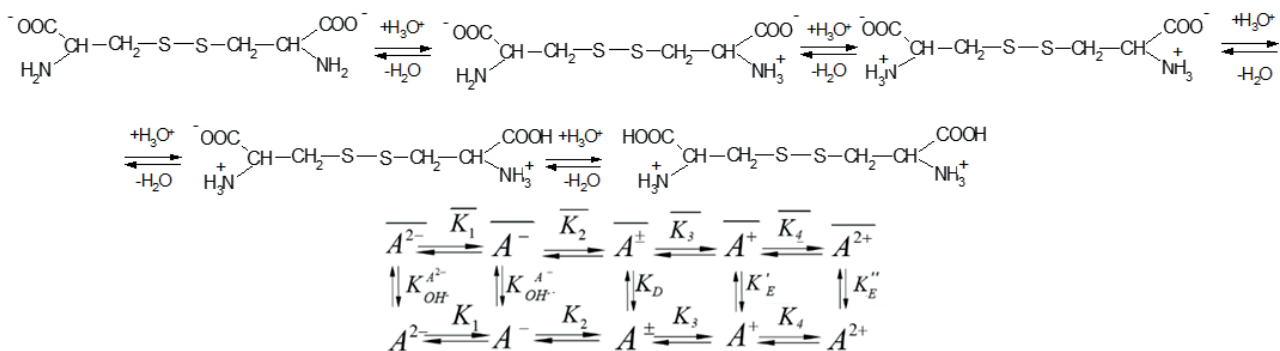


Рис. 2г. Схема равновесий при сорбции аминокислот анионообменником в ОН-форме: для тиоаминокислоты (цистин): A^{2-} – двухзарядный анион; A^- – однозарядный анион; A^\pm – биполярный ион; A^+ – однозарядный катион; A^{2+} – двухзарядный катион; K_D – коэффициент распределения; K_E – коэффициенты исключения коионов

Селеменев В. Ф., Рудаков О. Б., Елисеєва Т. В., Воронюк И. В., Карпов С. И., Беланова Н. А., Мироненко Н. В., Синяева Л. А.

На рисунке 3 в представлены ИК-спектры анионита АВ-17×2П в ОН-форме и водного раствора гидроксида натрия. Отнесение различных колебаний гидроксильной группы приведены в табл. 2.

Данные таблицы 2 и рис. 3 свидетельствуют о том, что в ИК-спектрах раствора гидроксида натрия фиксируются полосы поглощения группировки (O...H-O), относящиеся к ассоциатам H₃O₂⁻. В этом случае находит подтверждение явление гидратации гидроксила тремя молекулами воды [4, 16].

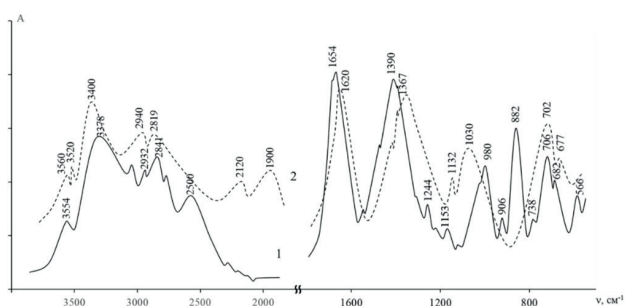


Рис. 3. ИК-спектры анионита АВ-17×2П (ОН-форма) (1), водного раствора гидроксида натрия (2)

Наличие структуры H₃O₂⁻ четко проявляется в ИК-спектрах как при гидратации анионообменника в ОН-форме, так и в формах аминокислот (табл. 2-4).

В ИК-спектрах аминокислотных форм анионита (рис. 4) в ряде случаев наблюдается появление совмещенных максимумов, обусловленных колебаниями группировок полимерного стирол-дивинилбензольного каркаса ионообменника. С одной стороны, это затрудняет отнесение полос поглощения к конкретным группировкам, но с другой стороны, позволяет установить механизм взаимодействий в системе «ионит-растворитель-аминокислота».

Следует отметить появление новых полос поглощения в ИК-спектре при сорбции воды аминокислотными формами анионита, что свидетельствует о перестройке гидратных структур в фазе сорбента и появлении новых активных центров по сравнению с ОН-формой АВ-17×2П.

Концевые функциональные группы ионов аминокислот при гидратации в фазе анионо-

Таблица 2.

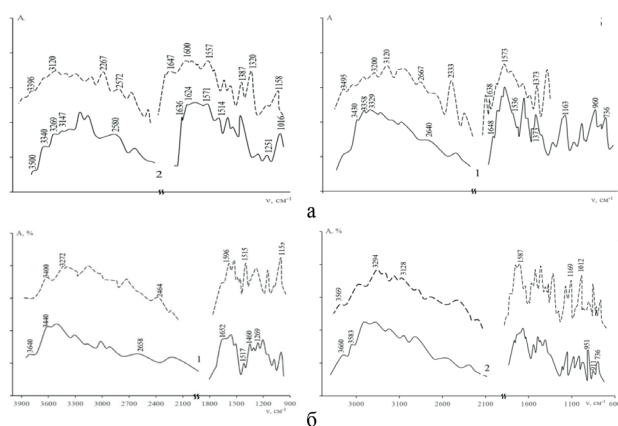
Колебания гидроксила в водном растворе NaOH и анионите АВ-17×2П в ОН-форме [4, 16, 17]

Колебания ОН-иона в р-ре NaOH		Колебания в анионите АВ-17×2П (ОН-форма)	
Волновое число, см ⁻¹	Отнесение колебаний	Волновое число, см ⁻¹	Отнесение колебаний
3560 } 3520 }	Ионы H ₃ O ₂ ⁻ (ν OH)	3554	H ₂ O, слабо ассоцииров.; ионы H ₃ O ₂ ⁻ (ν OH)
3400	«свободная» H ₂ O (ν _s)	3378	«свободная» H ₂ O
-	-	3030	ν колеб. СН в аромат. кольце
2940 } 2819 }	Молекулы H ₂ O прочно ассоцииров. с H ₃ O ₂ ⁻ (ν OH) (составн. колеб.)	2932	ν _{ас} и ν _с колеб. СН и СН ₂ групп
-	-	2841	ν H ₂ O, ассоцииров. с H ₃ O ₂ ⁻
-	-	2500	ν H ₂ O в комплексе с H ₂ O
2120 } 1900 }	Составн. колебан. (δ+γ _w) ножничн. и веерных колеб. «свободн» H ₂ O	-	-
-	-	-	-
1620	Молек. H ₂ O- δ _s ножничные	1654	δ _s ножничные «свободн» H ₂ O
1367	δ _{ас} ножничные «свободн» H ₂ O	1390	δ _{ас} ножничные «свободн» H ₂ O и -N(CH ₃) ₃ OH ⁻
-	-	1244	γ _w веерных и γ _t маятник. колеб. метилен. группы
1132	(O...H...O) иона H ₃ O ₂ ⁻ - δ _s ножн.	1153	(O...H-O) иона H ₃ O ₂ ⁻ в H ₂ O у -N(CH ₃) ₃ OH ⁻
1030	(O...H...O) иона H ₃ O ₂ ⁻ δ _t маятник.	1009	(O...H-O) в H ₃ O ₂ ⁻ ν _{ас} +δ ножн. СН ₂ в аромат. цикле + γ _t СН ₂
-	-	980	Колебания бензольного кольца + ножничн. колеб. СН ₂ (δ) + крутильн. γ _t СН групп в бенз. цикле
-	-	906	
-	-	882	
-	-	738	γ _t крутильн. СН ₂ групп
702	δ _{ас} ножничные (O...H...O) в H ₃ O ₂ ⁻	706	
677	γ _t маятник. мономера H ₂ O в поле соседних молекул	682	γ _t маятник. мономера H ₂ O в поле соседних молекул
-	-	566	δ и π-компоненты изотакт. полистирола

б – ножничные; γ_w – веерные; γ_t – маятниковые; γ_t – крутильные колебания.

Полосы поглощения в ИК-спектрах анионообменника АВ-17×2П, насыщенного аминокислотами (тирозин, глутаминовая кислота)

Ионная форма АВ-17×2П					Отнесение колебаний*
ОН ⁻	Тир ⁻	Тир ²⁻	Глу ⁻	Глу ²⁻	
- 3554	3640 3570	3660 3542	- 3500	- 3580	ионы H ₃ O ₂ ⁻ , слабо ассоциированные с H ₂ O
3378	3400	3410	3340	3410	
-	3372	3368	3269	3358	H ₂ O...H ₂ N
-	3293	3280	3200	3269	Составные колебания H ₂ O в ассоциате с N ⁺ H ₃ и COOH или с фенильным радикалом; фенильн. -ОН...OOC-
-	3246	3240	3127	3120	
3030	3069	3042	-	-	ν _s колеб в ароматическом кольце
2932 2841	2936 2829	2949 2850	2940 2861	2926 2839	ν _{ас} и ν _с колеб. СН и СН ₂ групп
-	2658	2650	2580	2640	
-	-	2572	-	2562	Составные колебания ν _с H ₃ O ₂ в воде; COO... H ₂ O у ионов Тир ²⁻ и Глу ²⁻
2500	-	2512	-	2533	
1620	1636	1652	1624	1648	Составные колебания $\begin{matrix} \text{>C-O} \\ \text{H}_2\text{O} \end{matrix}$ в COOH группах и $\begin{matrix} \text{>C-O} \\ \text{H}_2\text{O} \end{matrix}$ вициальные; σ _с ножничные
-	1628	1603	1612	1627	
-	1616	1587	1580	1596	
-	1558	1519	1546	1575	
-	-	-	-	1536	
-	-	-	-	-	
- 1390	1460 1426	1448 1416	1451 1434	1447 1383	Составные колебания σ _с ножничные и γ _W CH ₂ ; (N- и CO) вициальные; σ _{ас} H ₂ O
1244	1269	1260	1251	1240	Составные колебания γ _W и γ _t CH ₂ и СН
1153	1166	1169	1158	1163	ν _с H ₃ O ₂ в H ₂ O у (O...H-O) у ⁺ N(CH ₃) ₃ OH-группы
1009	-	1012	-	1001	Составные колебания σ _с и γ _t CH ₂ в аромат.цикле; ν _{ас} (O...H...O) в H ₃ O ₂ ⁻
980 906 882	960 - 871	951 912 -	963 916 -	960 911 -	Составные колебания σ _{ас} и γ _t СН в бензольном кольце; ν _{ас} бензольн. цикла
738 706	736 703	731 703	733 -	736 712	Составные колебания γ _t CH ₂ и СН; δ _{ас} (O...H-O)
680	681	686	673	679	Составные колебания γ _t мономеров H ₂ O с соседн. молекулами; σ и π полистирола

* σ – ножничные; γ_W – веерные; γ_t – маятниковые; γ_r – крутильные колебания.Рис. 4. ИК-спектры анионита АВ-17×2П, насыщенного ионами: 1а – Глу⁻; 2а – Глу²⁻; 1б – Тир⁻; 2б – Тир²⁻. Штриховые линии – исходные ионы сорбата

обменника образуют комплексы с водой различной степени прочности. Взаимодействие с растворителем происходит как вблизи ионной пары ⁺N(CH₃)₃:OOC (максимумы при 3660-3520 и 3440-3160 см⁻¹), так и с концевыми полярными группами (-NH₂; -COOH; -COO⁻; -OH; NH-иминными; SH-тиогруппами; фенольными; имидазольными; индольными радикалами [4, 7, 8, 14]) при 3280-3200 и 2670-2450 см⁻¹.

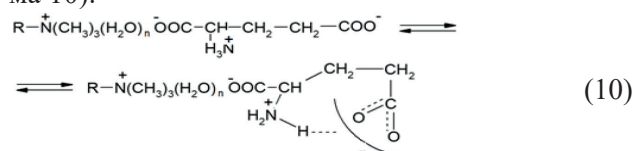
Наименьшее число полос поглощения, причастных к образованию водородных связей между водой и функциональными группами сорбированных аминокислот, наблюдается для однозарядных анионов глутаминовой кислоты (табл. 3, рис. 4).

Полосы поглощения в ИК-спектрах анионообменника АВ-17×2П, насыщенного аминокислотами (пролин, лизин, гистидин, триптофан)

Ионная форма АВ-17×2П						Отнесение колебаний*
Про ⁻	Лиз ⁻	Гис ⁻	Гис ²⁻	Три ⁻	Три ²⁻	
-	3650	-	3562	-	3636	H ₂ O с неассоциирован. OH-группами
3555	3596	3570	3582	3588	-	
3380	3386	3394	3392	3462	3440	H-O-H...OH ₂
3343	3382	3379	3354	3376	3368	α-группа =NH...OH ₂ ; HO-H...OH ₂
3290	3290	3294	3299	3294	3274	=N...HOH; COO...HN индольного радикала
3202	3246	3234	3221	3223	3200	(O=C=O)...HOH
2930	2919	2936	2932	2926	2918	ν _{ас} и ν _с в CH и CH ₂ радикалов Лиз; Гис; Три; CH ₂ в Про
2812	2832	2843	2840	2818	2817	
2649	2556	2641	2667	2680	2671	<i>Составные колебания</i> (O=C=O)...HN в радикалах АК; в пролине (O=C=O)...HN кольца; ν _с H ₃ O ₂ ⁻ в воде
2464	2518	2520	2539	2542	2535	
1718	1712	-	-	-	-	=C=O COOH группы (слабые)
1648	1659	1667	1654	1657	1649	<i>Составные колебания</i> ≥C-O в COO ⁻ группах и ≥C-O...NH ₂ ⁺ вициальные; σ _с ножничные H ₂ O
-	1627	-	1640	1632	1627	
1613	1605	-	-	-	-	
-	1592	1590	1596	1596	1592	
1579	-	-	1583	1569	1576	
1546	1552	1544	1532	-	-	
1471	1483	-	1480	1476	1481	<i>Составные колебания</i> σ _с и γ _W CH ₂ ; σ _{ас} H ₂ O; (N- и CO) вициальные
1450	1465	1472	1456	-	-	
1314	1396	-	1366	1387	1390	
1269	1270	1272	1263	1276	1269	<i>Составные колебания</i> γ _W и γ _t CH ₂ и CH
1160	1162	1173	1167	1180	1169	ν _с H ₃ O ₂ ⁻ в H ₂ O у ⁺ N(CH ₃) ₃ OH
1022	1026	1014	1019	1031	1024	<i>Составные колебания:</i> σ _с и γ _t CH в аромат.цикле; ν _{ас} (O...H...O) в H ₃ O ₂ ⁻
973	980	968	962	962	959	σ и γ _t CH в бензольном кольце; ν _{ас} бпролин. цикл; ν _{ас} бензольн. цикла
884	892	882	890	900	908	
739	740	730	714	718	712	<i>Составные колебания</i> γ _t CH ₂ и CH; σ(O...H-O)
684	689	696	676	680	673	<i>Составные колебания</i> γ _t мономеров H ₂ O с соседн. молекулами; σ и π полистирола

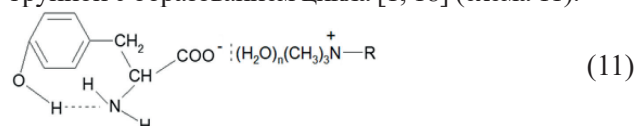
* σ – ножничные; γ_W – веерные; γ_t – маятниковые; γ_t – крутильные колебания.

Это связано с тем, что анион Глу⁻ в сорбированном состоянии образует внутримолекулярные Н-связи, приводящие к существованию шести- или семичленных циклов, в которых Н-связь является составной частью цикла [8, 16, 17] (схема 10).



Этот факт подтверждается тем, что в ИК-спектре ионита АВ-17×2П в форме Глу⁻ максимум поглощения, характерный для С=О в -COOH группах (1722, 1708 см⁻¹), проявляется в виде порога, а интенсивность полос поглощения при 1624, 1546, 1158 см⁻¹ становится значительной [16, 17].

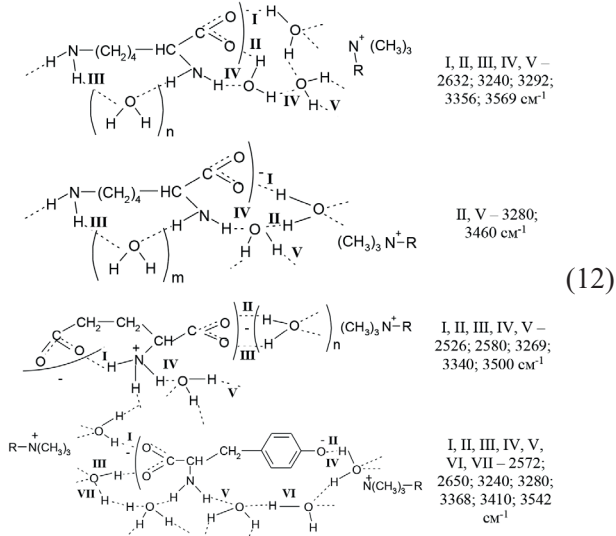
Похожий эффект наблюдается и в форме Три⁻, когда сорбированный анионообменником однозарядный анион аминокислоты способен давать внутримолекулярную водородную связь между фенольной и аминогруппой с образованием цикла [1, 18] (схема 11):



Смещение валентных колебаний групп -COO⁻ при изменении гидратации позволяет установить силу и характер водородных связей между молекулами воды и функциональными группами ионов аминокислот. Сдвиг максимума поглощения в сторону больших частот при дополнительной гидратации, проявляющийся у сорбированных ионов аминокислот, объясняется увеличени-

ем угла $\angle \text{C} \cdots \text{O} \cdots \text{O}^-$, что возможно при образовании Н-связей между H_2O и $-\text{COO}^-$ [18, 19] и уменьшением силы связи [14, 17] $\text{C} \cdots \text{O}$. В данном случае ассоциация воды вблизи активных групп анионообменника возможна с участием карбоксильных и аминогрупп сорбатов. На схеме (12) приведены значения волновых чисел валентных колебаний с участием H_2O для сорбированных анионитом ионов Лиз⁺, Глу⁻ и Тир⁻, которые свидетельствуют о различном влиянии $-\text{COO}^-$ на гидратацию: чем сильнее связь $\text{C} \cdots \text{O}$ в анионе аминокислоты, тем меньшей энергией обладают ассоциаты $-\text{COO}^- \cdots \text{H}_2\text{O}$ в сорбенте (табл. 3-5, рис. 5).

В закреплении ассоциатов «вода-сорбат» особая роль принадлежит дисперсионным межмолекулярным взаимодействиям между метильными группами полимерного каркаса анионита и гидрофобными R-радикалами цвиттерлитов. Согласно рис. 5. для ионов тирозина взаимодействие с матрицей анионита идет по механизму стекинг-эффекта, а для ионов лизина и глутаминовой кислоты взаимодействие с каркасом ионита осуществляется через взаимодействие метильных и метиленовых групп.



Результатом вышеописанных процессов является появление в ИК-спектрах анионообменника новых полос поглощения при 1616-1609; 1519-1515; 1460-1444 cm^{-1} и сдвиг в сторону высоких частот деформационных колебаний с 1244 до 1270 cm^{-1} ; с 1153 до 1160 cm^{-1} ; с 882 до 908 cm^{-1} ; с 608 до 689 cm^{-1} . Это позволило уточнить, к какому типу деформационных колебаний (σ – ножничных; γ_w – веерных; γ_t – маятниковых; γ_r – торсионных) относятся полосы поглощения групп CH_3 ; CH_2 , CH , H_3O_2^- , N^+H_2 , N^+H_3 , SH^- , OH^- в ионах аминокислот, сорбированных анионообменником АВ-17×2П (табл. 3-5, рис. 5).

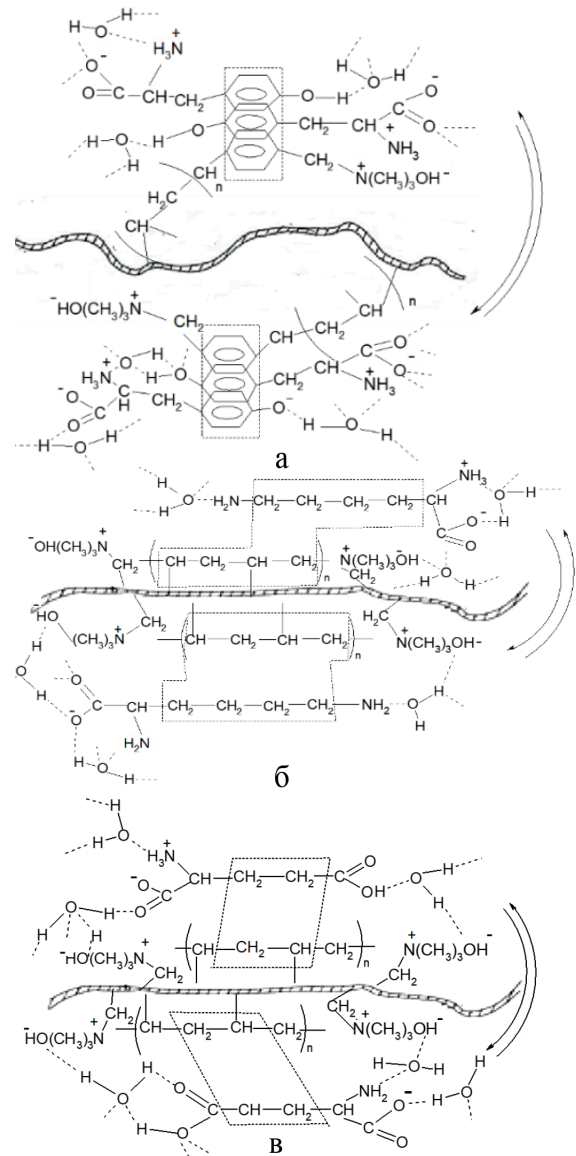


Рис. 5. Возможные механизмы образования ассоциатов: а – тирозина; б – лизина и в – глутаминовой кислоты на поверхности макропор анионита АВ-17×2П при сверхмалых концентрациях аминокислот. Ароматические фрагменты матрицы полистирольного анионообменника обозначена волнистой линией

Мицеллярные центры аминокислот в фазе анионита АВ-17×2П

Поглощение ионов тирозина, лизина, глутаминовой кислоты из сверхразбавленных растворов (10^{-7} - 10^{-8} моль/дм³) на начальном этапе сорбции анионитом АВ-17×2П в ОН-форме происходит в соответствии со схемами 6-8. При этом тирозин, вступая в реакцию протолиза с H_3O_2^- в фазе анионообменника, превращается в биполярный ион, содержащий в R-радикале гидрофильную ОН-группу (схема 7). Главной особенностью подобного взаимодействия является преобладание

дисперсионных и водородных связей в связке «Тир[±]-матрица» (в том числе наличие стекинг-эффекта) над реакциями ионного обмена (рис. 5), а также связывание воды в ассоциаты с полярными группами аминокислоты. Заметная часть H₂O покидает фазу анионита и гранулы его уменьшаются в размере [9-12, 15, 16, 19]. Прочное удерживание цвиттер-ионов тирозина в сорбенте возможно при трехточечном взаимодействии сорбата со структурными компонентами анионита [15, 20]. Стекинг-взаимодействие в исследуемой системе выполняет определяющую роль как центр связи с матрицей полистирольного анионообменника, которая обозначена двойной штриховой линией.

Простейшим типом мицеллярного центра являются сферические мицеллы (мицеллярные микро-реакторы), представляющие собой динамические системы со временем жизни 10⁻⁸-10⁻⁵ секунды. Они устойчивы в области концентраций вблизи ККМ (рис. 6) и объясняют глобулярную форму практически всех амфифильных соединений (в том числе и аминокислот, полиамидов, пептидов, белков) [10-15]. Это достаточно компактные объекты, имеющие размер близкий к размеру молекулы (биполярного иона) тирозина (рис. 7).

Важно учитывать не только дисперсионные силы в ядре мицеллы Тир[±] (схема 7), но и взаимодействие полярных групп -ОН с молекулами H₂O [9, 10, 16, 18]. Подходы к этой проблеме основаны на концепции самоорганизованности структур Тир[±] при образовании ассоциатов, сформированных им с гидрофобной поверхностью каркаса анионита АВ-17×2П. Для этого введен параметр, названный критическим параметром упаковки (КПУ) молекул [5, 13], выражающий площадь полярной группы, длины углеродного радикала в биполярном ионе тирозина и объем радикала Тир[±] безразмерным числом:

$$\text{КПУ} = v/(l_{\max} \cdot a), \quad (13)$$

где v – объем радикала Тир[±], контактировавшего с поверхностью макропоры анионита; a – площадь поперечного сечения Тир[±]; l_{\max} – длина его радикала.

$$l_{\max} = 1.5 \pm 1.265 \cdot n_c \quad (14)$$

Отношение (13) для Тир[±] соответствует неравенству:

$$v/(l_{\max} \cdot a) \leq 1/3 \quad (15)$$

$$v/(l_{\max} \cdot a) \leq 1/3$$

называют критическим параметром упаковки. Учет соотношения (15) и кривизны (величины, обратной радиусу кривизны) слоя Тир[±] относительно поверхности полимерной макропоры (рис. 7б) полезен при оценке влияния температурного фактора на структуру агрегатов биполярных ионов тирозина и других аминокислот в фазе сорбента. Если слой аминокислоты искривляется вокруг неполярной части поверхности макропоры каркаса ионита, то спонтанная кривизна положительна. При искривлении слоя в сторону фиксированных полярных групп в фазе анионита АВ-17×2П кривизна отрицательна.

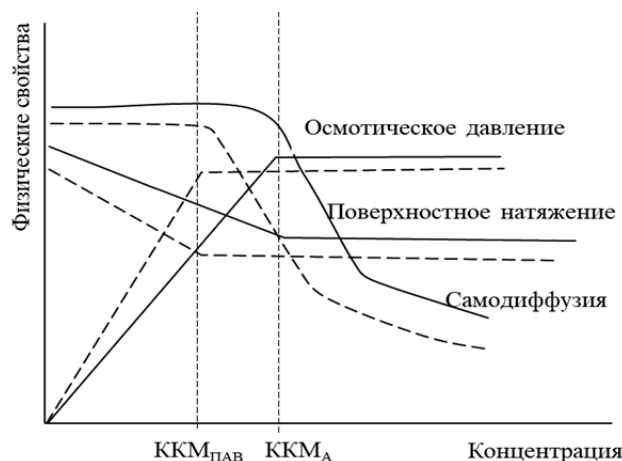


Рис. 6. Концентрационные зависимости некоторых свойств аминокислот и мицеллообразующих пар [5, 15]: ККМ_{ПАВ}, ККМ_А – концентрационные константы мицеллообразования ПАВ и аминокислот, соответственно

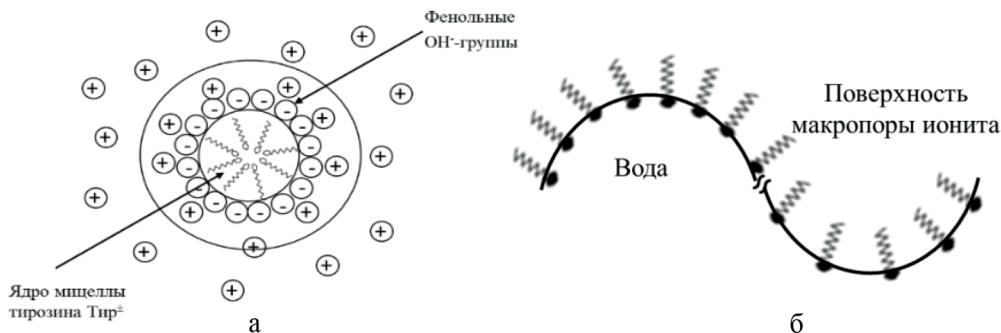


Рис. 7. Строение сферической мицеллы биполярного иона тирозина Тир[±] (а); пленки с Тир[±] между поверхностью макропоры и водой, обладающей положительной в сторону макропоры и отрицательной в сторону воды кривизной (б)

Можно полагать, что на первой стадии сорбции тирозина Тир[±] анионитом в ОН-форме будет наблюдаться сложная «седлообразная» геометрия с двумя радиусами кривизны противоположных ориентаций. α-группировка, ориентированная относительно воды, дает отрицательную кривизну, а радикалы Тир⁺ и Тир[±] ориентированы относительно неполярной поверхности макропоры сорбента и имеют положительную кривизну [13]. Последующие стадии поглощения тирозина связаны с потерей «свободной воды» анионитом, которая идет на образование центров агрегации с Тир⁻ и Тир²⁻, а также вытесняется ионами аминокислоты во внешний раствор [7, 8, 14]. Одним из факторов, влияющих на процесс образования связей между слоями аминокислоты, является поверхностное натяжение [21]. Поверхностное натяжение зависит от величины сил, действующих на молекулы (ионы) поверхности жидкости [13, 22]. Молекулы примыкающего поверхностного слоя аминокислоты испытывают действие притяжения ранее закрепившейся молекулы (иона) сорбата и сил притяжения данного закрепляющегося иона аминокислоты со стороны матрицы анионообменника (рис. 7). Фактически такие процессы с участием биполярных ионов и образованием новых центров агрегации происходят по мере накопления аминокислоты в фазе анионита [7, 8, 13]. Величина действующих сил поверхностного натяжения σ зависит от концентрации аминокислоты, величины ее дипольного момента и поляризуемости. Одной из величин, характеризующих поверхностное натяжение, действующее на молекулу аминокислоты, выступает парахор Pch [21].

$$\sigma^* = C(\rho_{жс} - \rho_n), \quad (16)$$

где σ^* – поверхностное натяжение, г/с²; C – постоянная; $\rho_{жс}$, ρ_n – плотность жидкости и насыщенного пара, г/см³.

Введя в уравнение (16) значение молекулярной массы M , после преобразования получают новую постоянную, названную парахором:

$$Pch = \sigma^* \cdot \frac{M}{\rho_{жс} - \rho_n} \quad (17)$$

Когда давление пара над жидкостью мало, тогда $\rho_n \leq \rho_{жс}$ и плотностью насыщенного пара можно пренебречь, что наблюдается при температуре ниже критической. Принимая во внимание, что мольный объем жидкости равен:

$$V_M = \frac{M}{\rho_{жс}} \quad (18)$$

получаем:

$$Pch = \sigma^* \cdot V_M \quad (19)$$

Для определения парахора по формуле (19) можно воспользоваться номограммой, приведенной на рис. 8 [21].

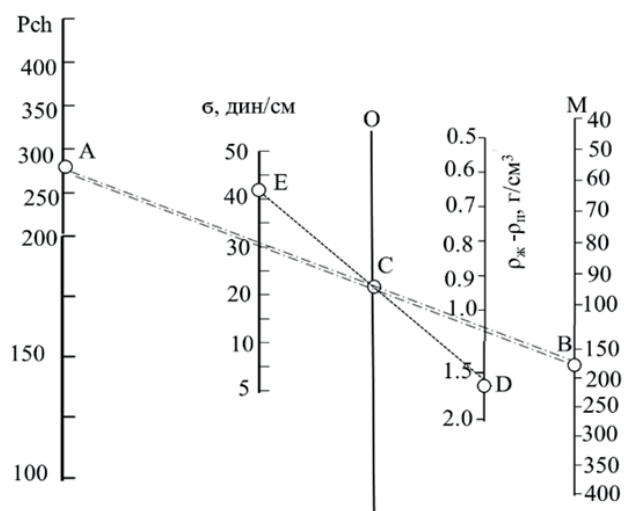


Рис. 8. Номограмма для определения значений парахора Pch

Вначале находят на номограмме точку E , соответствующую поверхностному натяжению жидкости σ (дин/см), и соединяют ее с точкой D , соответствующей разности плотностей $\rho_{жс} - \rho_n$ (г/см³). Через точку C (пересечение проведенной линии со вспомогательной осью O) и точку B на оси M , соответствующую молекулярной массе вещества, проводят вторую прямую до пересечения с осью парахора в точке A , что означает искомое значение парахора Pch .

Другой способ расчета парахора предложен Сегнедом [21] по значениям составляющих долей органических соединений (табл. 6). Установлено, что расчетные значения парахора довольно точно совпадают со значениями, найденными экспериментально. Способ составляющих долей использован в настоящей работе для выяснения влияния поверхностного натяжения в растворах аминокислот на их сверхэквивалентное поглощение анионитом АВ-17×2П (табл. 5).

Общим признаком протекания реакции протолитиза аминокислот в фазе анионита с участием ионов $H_3O_2^-$ является уменьшение парахора в среднем на 10-12% у лизина, тирозина, триптофана, пролина и на 21-26% у гистидина и глутаминовой кислоты. В табл. 5 также четко прослеживаются две группы составляющих долей парахора, первая из которых обуславливает дисперсионные (гидрофобные) силы взаимодействия анионита с аминокислотами (С-С-связи; С-N-связи, стекинг-эффект), а также другую группу, связанную с образованием водородных связей в системе «анионит-вода-ион аминокислоты» ($H_3O^+ + COOH$; $H_3O_2^- + COOH$; $H_3O^+ + NH$; $H_3O_2^- + NH$; водородные мостики).

Составляющие доли паракора органических соединений [21]

Атом, группа или связь	Значение паракора Pch	Пример расчета Pch для Тир ⁺ в реакции Тир ⁺ →Тир ⁺
C	4.8	4.8×9=43.2
H	17.1	17.1×7=119.7
H в (ОН)	11.3	11.3×1=11.3
H в (HN)	12.5	12.5×3=37.5
O	20.0	20.0×1=20.0
O-O в эфирах, кислотах	60.0	60.0×2=120.0
N	12.5	
S	48.2	
P	37.7	12.5×1=12.5
Cl	54.3	
Si	24.0	
Водородный мостик	-14.4	-14.4×1=-14.4
CH ₂ в $(-CH_2)_n^-$ n<12 n>12	40.0 40.3	40.0×1=40.0
Двойная связь в -конце цепи -положение 2; 3 -положение 3; 4	23.2	23.2×1=23.2
Две соседние метильные группы при -вторичных углеродах -третичных углеродах	-1.6 -4.5	-1.6×2=-3.2
Кольца 3 ^ч членные 4 ^ч членные 5 ^ч членные 6 ^ч членные 7 ^ч членные	16.7 11.6 8.5 6.1 -4.0	6.1×1=6.1
		Итого: $Pch=392.6$



Рис. 9. Варианты фаз аминокислот в диапазоне между раствором цвиттерлита и кристаллом

Выделяют три типа поведения ионов аминокислот в растворе в зависимости от концентрации.

Первый тип – аминокислоты, физико-химические свойства (осмотическое давление, поверхностное натяжение, вязкость) растворов которых (лизина, орнитина, глутаминовой кислоты, пролина) изменяются плавно от области ККМ до насыщения. Это указывает на то, что мицеллы остаются небольшими, а их форма (рис. 9) близка к сферической [13].

Второй тип – хорошо растворимые в воде аминокислоты, которые с ростом концентрации быстро изменяют свои свойства. Это свидетельствует о глубоких изменениях в структуре мицеллярных микрореакторов как самоорганизующихся систем [11-12]. Уже при низких концентрациях происходит резкое изменение вязкости и поверхностного натяжения, что свидетельствует о росте мицелл, связанных с образованием эллипсоидальных и цилиндрических мицелл (рис. 9). Рост мицелл при этом происходит в одном направлении, гидрофобное ядро мицеллы аминокислоты совпадает с радиусом сферической мицеллы, а длина может увеличиваться в широких пределах, давая стержнеобразную структуру (гистидин, триптофан).

Третий тип – аминокислоты, плохо растворимые в воде (тирозин, фенилаланин). Фазовое разделение мицелл наблюдается уже при малых концентрациях (меньше 0.05 ммоль/г Н₂О). Новая фаза становится пересыщенным раствором и может быть жидкокристаллической (ламеллярной), устойчивой во времени. Промывка анионита с пересыщенным раствором биполярного иона приводит к переходу ламеллярной структуры в твердую

(гидратируемую) фазу и выпадению беспримесных кристаллов аминокислоты в осадок.

ВЫВОДЫ

В статье приведены результаты исследований по межмолекулярным взаимодействиям в фазе высокоосновного анионообменника АВ-17×2П, происходящим при ионном обмене и необменной сорбции аминокислот.

Предложена полная схема протолитических реакций между ионами аминокислот различной зарядности в гомогенных растворах и в анионообменнике АВ-17×2П. Установлена роль полярных групп R-радикалов цвиттерлитов в процессах протолитиза при взаимодействиях «сорбат-сорбент» с участием воды.

Предложена концепция образования мицеллярных микрореакторов с участием катионов аминокислот и формирования ими первого и последующего слоев сорбата в макропорах анионообменника. Подобные формирования можно отнести к супрамолекулярным и рассматривать как самоорганизующиеся системы.

Обсуждена гипотеза о влиянии парахора и поверхностного натяжения на процессы селективного поглощения анионитом моноаминокарбоновых кислот. Особая роль в гипотезе отводится гидратации ОН-ионов и образованию ионов $H_3O_2^+$ в фазе анионита.

Проведено отнесение полос поглощения в ИК-спектрах анионита АВ-17×2П, насыщенного ионами аминокислот. Особая роль отведена дисперсионным межмолекулярным связям между метильными группами полимерной матрицы анионита и гидрофобными R-радикалами цвиттерлитов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022 годы, проект № FZGU-2020-0044.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Каррер П. Курс органической химии. Ленинград: Химическая литература, 1962, 1216 с.
- Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. Справочник биохимика. Москва, Мир, 1991, 544 с.
- Жеребцов Н.А., Попова Т.Н., Артюхов В.Г. Биохимия. Воронеж, ВГУ, 2002, 696 с.
- Селеменев В.Ф., Хохов В.Ю., Бобрешова О.В., Аристов И.В., Котова Д.Л. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. Москва, Стелаит, 2002, 300 с.
- Göttelmann W. // *Metfloblerfläche*. 1987. Vol. 41. № 5, pp. 208-212.
- Göttelmann W. // *Metfloblerfläche*. 1987. Vol. 41. № 7, pp. 315-322.
- Селеменев В.Ф. Безреагентные ионообменные методы выделения физиологически активных веществ // в кн. «Ведущие научно-педагогические коллективы. Воронеж, ВГУ, 2003, С. 317-334.
- Селеменев В.Ф., Котова Д.Л., Орос Г.Ю., Загородний А.А. // Коллект. монография «100 лет хроматографии». Москва, Наука, 2003, С. 346-369.
- Ямскова В.П., Ямсков И.А. // *Российский Химический Журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева)*. 1999. Т. 43. № 2. С. 74-79.
- Кабанов В.А., Зезин А.Б. и др. // Доклады академии наук. 1998. Т. 358. № 6. С. 786-789.
- Сумина Е.Г. // в кн. «Нанообъекты и нанотехнологии в химическом анализе». Москва, Наука, 2015, С. 267-305.
- Штыков С.Н. // в кн. «Люминесцентный анализ. Проблемы аналитической химии». Москва, Наука, 2015, Т. 19, С. 121-146.
- Чернова Р.К., Доронин С.Ю. Определение органических аналитов в растворах ПАВ: ионные и мицеллярные эффекты. Саратов, Изд-во Саратовского университета, 2017, 200 с.
- Селеменев В.Ф., Котова Д.Л., Хохлов В.Ю., Орос Г.Ю. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 5. С. 413-426.
- Морис П. Поверхность и межфазные границы в окружающей среде. От наноуровня к глобальному масштабу. Москва, Бинум. Лаборатория знаний, 2015, 540 с.
- Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Москва, Мир, 1972, 404 с.
- Угрянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж, ВГУ, 1989, 208 с.
- Тиноко И. Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках. Москва, Техносфера, 2005, 744 с.
- Пиментел Д.К., Мак-Клеллан О. Водородная связь. Москва, Мир, 1964, 462 с.
- Даванков В.А., Навратил Дж., Уолтон Х. Лигандообменная хроматография. Москва, Мир, 1989, 294 с.
- Пирогов А.В. // Проблемы аналитической химии. Капиллярный электрофорез. Москва, Наука, 2014, Т.18, С. 126-199.
- Бретшнайдер Ст. Свойства газов и жидкостей. Москва-Ленинград, Химия, 1966, 535 с.

Селеменов В. Ф., Рудаков О. Б., Елисеева Т. В., Воронюк И. В., Карпов С. И., Беланова Н. А.,
Мироненко Н. В., Синяева Л. А.

Воронежский государственный университет
Селеменов В. Ф., д.х.н., проф. каф. аналитиче-
ской химии

E-mail: common@chem.vsu.ru

Voronezh State University
Selemenev V. F., PhD., DSci, Full Professor,
department of Analytical Chemistry

E-mail: common@chem.vsu.ru

Елисеева Т. В., к.х.н., зав. каф. аналитической
химии

E-mail: tatyanaeliseeva@yandex.ru

Eliseeva T. V., PhD., Head of the department of
Analytical Chemistry

E-mail: tatyanaeliseeva@yandex.ru

Воронюк И. В., к.х.н., доцент каф. аналитиче-
ской химии

E-mail: i.voronyuk@yandex.ru

Voronyuk I. V., PhD., Associate Professor of the
department of Analytical Chemistry

E-mail: i.voronyuk@yandex.ru

Карпов С. И., к.х.н., доцент каф. аналитиче-
ской химии

E-mail: karsiv@mail.ru

Karpov S. I., PhD, Associate Professor of the
department of Analytical Chemistry

E-mail: karsiv@mail.ru

Беланова Н. А., к.х.н., ассистент каф. анали-
тической химии

E-mail: belanovana@mail.ru

Belanova N. A., PhD., Assistant Professor of the
Department of Analytical Chemistry

E-mail: belanovana@mail.ru

Мироненко Н. В., к.х.н., ассистент каф. ана-
литической химии

E-mail: natashamir@yandex.ru

Mironenko N. V., PhD., Assistant Professor of the
Department of Analytical Chemistry

E-mail: natashamir@yandex.ru

Синяева Л. А., к.х.н., ведущий инженер кафе-
дры аналитической химии

E-mail: liliya.sinyaevavsu@mail.ru

Sinyaeva L. A., PhD, the senior engineer of the
Department of Analytical Chemistry

E-mail: liliya.sinyaevavsu@mail.ru

Воронежский государственный технический
университет

Рудаков О. Б., д.х.н., проф., зав. каф. химии и
химической технологии материалов

E-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru

Voronezh State Technical University

Rudakov O. B., PhD., DSci., head of the dept. of
chemistry

E-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru

INTERMOLECULAR INTERACTIONS AND FORMATION OF SUPERSATURATED SOLUTIONS OF AMINO ACIDS IN THE PHASE OF THE ANION EXCHANGE RESIN. PART 1

V. F. Selemenev¹, O. B. Rudakov², T. V. Eliseeva¹, I. V. Voronyuk¹, S. I. Karpov¹,
N. A. Belanova¹, N. V. Mironenko¹, L. A. Sinyaeva¹, Ya. O. Rudakov¹

¹Voronezh State University

²Voronezh State Technical University

Abstract. The article presents the results of studies on intermolecular interactions in the phase of the strong basic anion exchange resin AV-17×2P, occurring during ion exchange and sorption of amino acids. The work shows the specificity of the reactions of zwitterlites in the form of cations, bipolar ions, anions in heterogeneous systems "sorbent-sorbate". It has been shown that the interaction of amino acids R-radicals is explained by the display of not only ionic, but also intermolecular forces. In the systems anion exchange resin AV-17×2P(OH-form)-water-amino acid, at the initial stage of sorption, the first nanolayer of zwitterlite is formed at the surface of macropores. The role of surfactant in this case can be assigned to amino acid cations, which do not form new chemical bonds with the functional groups of the anion exchanger. The

fixation of cations at this stage is due to hydrogen bonds (with the participation of water) and dispersion forces between hydrophobic amino acid radicals and the sorbent matrix. In the uptake of amino acids such as lysine and glutamic acid significant attention can be assigned to the fixation of the water-sorbate associates due to the dispersion intermolecular bonds between the methyl and methylene groups of the polymer framework of the anion exchanger and hydrophobic fragments of zwitterlites R-radicals. For tyrosine ions including phenolic group, dispersion interaction with the matrix proceeds preferably. As a result, in the IR spectra of the anion exchanger, new bands at 1616-1609 cm^{-1} ; 1519-1515 cm^{-1} ; 1460-1444 cm^{-1} appear and a shift of bending vibrations bands from 1244 cm^{-1} to 1270 cm^{-1} ; 1153 cm^{-1} to 1160 cm^{-1} ; 882 cm^{-1} to 908 cm^{-1} ; 608 cm^{-1} to 689 cm^{-1} takes place.

The relationship between the position of the stretching and bending vibration bands in the IR spectra of the anion exchanger saturated with amino acids and their protolytic transformations in heterogeneous processes is shown. The role of the polar groups of amino acids R-radicals in supramolecular formations and micellar microreactors of the anion exchanger AV-17 \times 2P phase is considered. The parameters of surface tension having an effect on the process of bonds formation between monomolecular layers of amino acids in solutions are calculated.

Keywords: anion exchanger AV-17 \times 2P, intermolecular associates, amino acids, IR spectroscopy, stretching vibrations, bending vibrations.

REFERENCES

1. Karrer P. Kurs organicheskoy khimii. Leningrad, Gosudarstvennoe nauchno-tehnicheskoe izdatel'stvo khimicheskoy literatury, 1962, 1216 p.
2. Dason R., Jelliot D., Jelliot U., Dzhons K. Spravochnik biokimika. Moskva, Mir, 1991, 544 p.
3. Zherebtsov N.A., Popova T.N., Artjuhov V.G. Biokimija. Voronezh, VGU, 2002, 696 p.
4. Selemenev V.F., Khohlov V.Ju., Bobreshova O.V., Aristov I.V., Kotova D.L. Fiziko-khimicheskie osnovy sorbtionnyh i membrannyh metodov vydelenija i razdelenija aminokislot. Moskva, Stelait, 2002, 300 p.
5. Göttelmann W., Metflöberfläche. 1987. Vol. 41, No. 5, pp. 208-212.
6. Göttelmann W., Metflöberfläche. 1987. Vol. 41, No. 7, pp. 315-322.
7. Selemenev V.F. Bezreagentnye ionoobmennye metody vydelenija fiziologicheskii aktivnyh veshhestv // v kn. «Vedushhie nauchno-pedagogicheskie kollektivy. Voronezh, VGU, 2003, pp. 317-334.
8. Selemenev V.F., Kotova D.L., Oros G.Ju., Zagorodnij A.A. // Kollekt. monografija «100 let hromatografii». Moskva, Nauka, 2003, pp. 346-369.
9. Jamskov V.P., Jamskov I.A., Ross. Him. Zh. (ZhZHO im. D.I. Mendeleeva). 1999, Vol. 43, No. 2, pp. 74-79.
10. Kabanov V.A., Zezin A.B. i dr., Doklady akademii nauk, 1998, Vol. 358, No. 6, pp. 786-789.
11. Sumina E.G. // v kn. «Nanoobekty i nanotehnologii v himicheskom analize». Moskva, Nauka, 2015, pp. 267-305.
12. Shtykov S.N. // v kn. «Ljuminescentnyj analiz Saratovskogo universiteta, 2017, 200 p.
13. Chernova R.K., Doronin S.Ju. Opredelenie organicheskikh analitov v rastvorakh PAV: ionnye i micelljarnye jeffekty. Saratov, Izd-vo Saratovskogo universiteta, 2017, 200 p.
14. Selemenev V.F., Kotova D.L., Khohlov V.Ju., Oros G.Ju. Sorbtionnye i khromatograficheskie processy, 2013, Vol. 13, No. 5, pp. 413-426.
15. Moris P. Poverkhnost' i mezhfaznye granicy v okruzhajushhej srede. Ot nanourovnja k global'nomu masshtabu. Moskva, Binom. Laboratorija znaniy, 2015, 540 p.
16. Tsundel' G. Gidratacija i mezhmolekuljarnoe vzaimodejstvie. Moskva, Mir, 1972, 404 p.
17. Ugljanskaja V.A., Chikin G.A., Selemenev V.F., Zav'jalova T.A. Infrakrasnaja spektroskopija ionoobmennyx materialov. Voronezh, VGU, 1989, 208 p.
18. Tinoko I. Fizicheskaja himija. Principy i primenenie v biologicheskikh naukah. Moskva, Tehnosfera, 2005, 744 p.
19. Pimentel D.K., Mak-Klellan O.L., Mak-Klellan O. Vodorodnaja svjaz'. Moskva, Mir, 1964, 462 p.
20. Davankov V.A., Navratil Dzh., Uolton H. Ligandobmennaja hromatografija. Moskva, Mir, 1989, 294 p.
21. Bretshnajder St. Svoystva gazov i zhidkostej. Moskva-Leningrad, Himija, 1966, 535 p.