

Равновесия алифатических аминокислот на комплексообразующих ионитах в присутствии катионов меди (II) и никеля (II)

Лариса П. Бондарева ¹	larbon@mail.ru	ID 0000-0001-9143-9374
Юрий С. Перегудов ¹	inorganic_033@mail.ru	ID 0000-0003-2129-3191
Алексей В. Астапов ²	solar_al@mail.ru	ID 0000-0002-7314-3024

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

² Военно-воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина, ул. Старых Большевиков, 54 «А», г. Воронеж, 394064, Россия

Аннотация. Задача выделения и разделения аминокислот из водных растворов существует в различных отраслях промышленности. Традиционным методом выделения является лигандообменная хроматография. При выборе катиона для лигандообменной хроматографии учитывается прочность его связывания с ионообменником. Часто используемый в качестве ионита сульфированный полистирол удерживает медь (II) недостаточно прочно, в связи с чем она легко вытесняется другими катионами. Хелатообразующие ионообменники заряжаются катионами меди (II), которые достаточно прочно удерживаются сорбентами. В этом случае разделение смеси веществ происходит за счет различия в константах комплексообразования веществ и коэффициентах распределения комплексов. Изучение взаимодействия алифатических аминокислот с карбоксильными, фосфорнокислыми катионообменниками, иминокислыми и аминофосфоновыми полиамфолитами показало существенное влияние водородного показателя среды на характер сорбционных равновесий. 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: в состав сорбционного комплекса могут одновременно входить в качестве лигандов аминокислоты и неподвижные функциональные группы сорбента. Влияние водородного показателя среды сказывается, в первую очередь, на изменении природы образующихся комплексных соединений в фазе сорбента и равновесном растворе и соотношении их констант устойчивости. Если константа устойчивости ионитного комплекса выше константы устойчивости соединения с низкомолекулярным лигандом, то сорбированные катионы меди взаимодействуют с входящими ионами аминокислот без разрыва координационной связи металл-функциональная группа ионообменника. Если соотношение констант устойчивости обратное, то происходит преимущественное элюирование катионов меди (II) с образованием комплексных соединений с аминокислотой в водном растворе.

Ключевые слова: алифатические аминокислоты, катионы металлов, иониты, комплексные соединения, разделение, водные растворы

Equilibrium of aliphatic amino acids on ion exchangers forming complexes in the presence of copper (II) and nickel (II) cations

Larisa P. Bondareva ¹	larbon@mail.ru	ID 0000-0001-9143-9374
Yurii S. Peregudov ¹	inorganic_033@mail.ru	ID 0000-0003-2129-3191
Aleksey V. Astapov ²	solar_al@mail.ru	ID 0000-0002-7314-3024

¹ Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

² Academy of the Air Force named by Professors N.E. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin, Old Bolsheviks st., 54A, Voronezh, 394064, Russia

Abstract. The task of isolating and separating amino acids from aqueous solutions exists in various industries. The traditional method of isolation is ligand exchange chromatography. When choosing a cation for ligand-binding chromatography based on its binding strength with the ion exchanger, often used as a sulfonated polystyrene ion exchanger keeps the copper (II) firmly enough, and therefore, it is easily replaced by other cations. Chelating ion exchangers charge cations of copper (II), which hold these ions firmly enough. In this case, separating a mixture of substances, it is due to differences in the constants of complexation agents and complexes distribution coefficients. The study of the interaction of amino acids with the aliphatic carboxylic acid, the exchange of phosphoric acid cations and the amino carboxylic and amino phosphonic polyampholytes has shown a significant effect of the pH of the medium on the nature of the sorption equilibria. Under certain conditions, in the phase of the ion exchanger in the form of complexing metal cations, the formation of new sorption centers is possible, which occur upon sorption of amino acids in the formation of mixed ligand compounds: the sorbent complex may simultaneously comprise amino acids and attached functional groups of the sorbent as ligands. The influence of the hydrogen index of the medium primarily affects the change in the nature of the formed complex compounds in the sorbent phase and the equilibrium solution and the ratio of their stability constants. If the stability constant of the ion exchanger complex is higher than the stability constant of the compound with a low molecular weight ligand, then the sorbed copper cations interact with incoming methionine ions without breaking the metal – functional group of the ion exchanger coordination bond. If the ratio of stability constants is the opposite, then the predominant elution of copper (II) cations occurs with the formation of complex compounds with an amino acid in an aqueous solution.

Keywords: aliphatic amino acids, metal cations, ion exchanger, complex compounds, separation, aqueous solutions

Для цитирования

Бондарева Л.П., Перегудов Ю.С., Астапов А.В. Равновесия алифатических аминокислот на комплексообразующих ионитах в присутствии катионов меди (II) и никеля (II) // Вестник ВГУИТ. 2019. Т. 81. № 3. С. 217–224. doi:10.20914/2310-1202-2019-3-217-224

For citation

Bondareva L.P., Peregudov Yu.S., Astapov A.V. Equilibrium of aliphatic amino acids on ion exchangers forming complexes in the presence of copper (II) and nickel (II) cations. *Vestnik VGUET* [Proceedings of VSUET]. 2019. vol. 81. no. 3. pp. 217–224. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2019-3-217-224

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License

Введение

Перспективным способом разделения как неорганических, так и органических веществ, в частности аминокислот, длительное время остается ионообменная сорбция. Возможность и оптимальные условия концентрирования, выделения и разделения зависят от условий процесса и определяются особенностями распределения компонентов между сорбентом и раствором. Рациональная технология извлечения биологически активных веществ должна основываться на закономерностях ионного обмена и молекулярной сорбции веществ. При поглощении органических ионов могут возникнуть пространственные затруднения, связанные с недоступностью части активных центров сорбента для таких ионов. Органические ионы могут нейтрализовать заряд матрицы на большем расстоянии от фиксированного иона, что увеличивает молекулярную сорбцию бифункциональных соединений.

В водах биохимического, фармацевтического, пищевого и другого производства достаточно часто содержатся смеси катионов переходных металлов и биологически активных веществ (БАВ). При ионообменной очистке могут поглощаться как катионы переходных металлов, так и ионы БАВ в различной последовательности. Происходит проникновение ионов металлов в матрицу ионообменника, в результате чего моноформа сорбента перестает быть таковой. Существенное влияние на взаимодействие между аминокислотами и комплексообразующими ионообменниками в металлических формах оказывает водородный показатель среды.

Сложность системы «комплексообразующий ионообменник – аминокислота – катионы металлов» заключается в наборе гетерогенных сорбционных и ряда сопутствующих равновесий, сопровождающих целевой процесс. В равновесном водном растворе, оказывающем влияние на сорбционный процесс, реализуются кислотно-основные равновесия аминокислоты. Наиболее сложные взаимодействия происходят при введении в систему катионов, способных к комплексообразованию. В ионообменнике количество равновесий химической и нехимической природы значительно больше. Кроме межчастичных сорбат-сорбатных и сольватных взаимодействий, реализуются также кислотно-основные равновесия, причем ступенчатые константы равновесия в фазе сорбента и растворе, как правило, сильно отличаются друг от друга. В присутствии низкомолекулярного лиганда катион металла может распределяться между ионообменником и раствором, образуя комплексные

соединения в обеих фазах. При определенных условиях возможно образование смешаннолигандных соединений в сорбенте.

Традиционным методом выделения аминокислот является лигандообменная хроматография [1–4]. При выборе катиона необходимо учитывать, насколько прочно он связывается с ионообменником, являющимся неподвижной фазой. Обычно используемый в качестве ионита сульфированный полистирол удерживает медь (II) достаточно прочно, в связи с чем она легко вытесняется другими катионами. Иногда катионами меди (II) заряжают хелатообразующие ионообменники, которые достаточно прочно удерживают эти ионы. В этом случае разделение смеси веществ происходит за счет различия в константах комплексообразования веществ и коэффициентах распределения комплексов.

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: 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.

Таким образом, целью настоящей работы стало установление влияния водородного показателя водных растворов на закономерности равновесного распределения алифатических аминокислот, катионов меди (II) и никеля (II) в условиях их совместного присутствия между комплексообразующим ионообменником и водным раствором для определения условий выделения аминокислот из минеральных растворов.

Материалы и методы

Особенностью равновесий на межфазной границе в ионообменных системах со слабо- и среднекислотными ионообменниками является незначительность интервала значений pH, в котором функциональные группы ионизированы, а аминокислота находится в форме катионов и в растворе, и в ионообменнике. Алифатические аминокислоты с двумя функциональными группами у одного атома углерода (простейшая аминокислота – глицин и его производные – α -аланин, D, L-лейцин, валин и D, L-метионин)

имеют близкие термодинамические свойства и различную длину углеводородного радикала. Последнее приводит к различию в родстве к полимерной матрице и особенностям молекулярного поглощения у глицина, который не является поверхностно-активным соединением (ПАВ), и аминокислот, обладающих свойствами ПАВ, – аланина и метионина.

В работе использовали слабоосновные карбоксильные катиониты – КБ-2, КБ-4 и полиамфолит – АНКБ-35; среднеосновные фосфорнокислые катионообменники – КРФ-5п, КФ-7 и полиамфолит Purolite S950. Натриевую форму ионитов получали по стандартной методике [5]. Медную и никелевую формы готовили динамическим способом, пропуская через навеску ионообменников в натриевой форме раствор нитрата металла (II) с концентрацией 0,5 моль/дм³. Смешанные Na⁺ – Me²⁺ формы готовили, помещая натриевую форму ионитов в раствор нитрата металла с концентрациями от 0,001 до 0,100 моль/дм³, и выдерживали в течение суток, периодически перемешивая, затем ионообменник отфильтровывали, отмывали и высушивали.

Используемые аминокислоты в растворе присутствуют виде катионов при pH < pK₁-2, в виде анионов при pH > pK₂+2 и в виде биполярных ионов в интервале pK₁+2 < pH < pK₂ -2. Водные растворы аминокислот готовили из реактивов марки «Reanal» по навеске, кислотность создавали добавлением раствора гидроксида калия или азотной кислоты и контролировали стеклянным электродом марки ЭСЛ-43-07 на иономере И-130, интервал pH изменяли от 2 до 12.

Изотермы сорбции аминокислот на ионитах из водных растворов различной кислотности получали методом отдельных навесок. Образцы воздушно-сухого ионита массой 0,100±0,00020 г помещали в колбы и заливали растворами аминокислот с молярными концентрациями от 0,001 до 0,020 моль/дм³. Сорбцию проводили в течение 24 ч при температуре 298 К. Концентрацию аминокислот в исходных растворах и в равновесии определяли фотометрическим методом, концентрацию катионов металлов контролировали комплексометрическим методом.

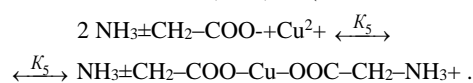
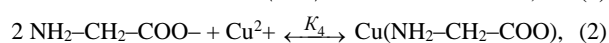
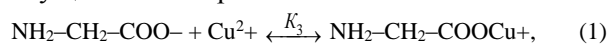
Для определения состава ионообменников в различных формах использовали метод инфракрасной спектроскопии. Образцы воздушно-сухих ионитов в изучаемых формах измельчали до состояния «пудры» и запрессовывали в таблетки с бромидом калия в соотношении 1:100. Спектры получали на приборе «Specord IR-75» в интервале волновых чисел от 4000 до 400 см⁻¹.

Результаты и обсуждение

В результате проведенных исследований обнаружено существенное различие во влиянии водородного показателя раствора на взаимодействие аминокислот с металлическими формами карбоксильных и фосфорнокислых комплексообразующих ионообменников.

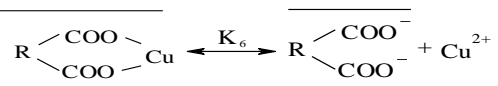
Изученные в работе равновесия глицина с карбоксильными катионообменниками КБ-2 и КБ-4 в медной форме показали, что емкость обоих марок катионообменников по глицину увеличивается при переходе из кислых растворов к нейтральным, достигая максимального значения для КБ-4 при сорбции из щелочного раствора. Аналогичная зависимость соблюдается и для коэффициентов сорбционного равновесия, однако на КБ-4 они близки в кислой и нейтральной средах.

Катионы меди (II) образуют с группой COO⁻ карбоксильных катионообменников координационные соединения, характеризующиеся асимметричными колебаниями ν_{as} COO⁻ в области 1530–1580 см⁻¹. Установлено, что ионы меди могут формировать два типа ионитных комплексов различной прочности [6]. Появление в матрице ионообменника сорбированной аминокислоты приводит к появлению новых и изменению интенсивности отдельных полос поглощения, характеризующих колебания, вызванные координационной связью между функциональной группой и сорбатом. Сделано предположение, что в системе, содержащей карбоксильный катионообменник в медной форме и ионы глицина, при различных pH будут осуществляться равновесия:



Поскольку в присутствии лигандов аминокислоты гидролиз ионов меди (II) подавляется, в том числе и по первой ступени с образованием CuOH⁺ (pK = 7,57), данное равновесие при описании системы не учитывалось. Константы устойчивости комплексов меди (II) с аминокислотой в воде имеют значения lgK_{3,y} = 8,10 ± 0,02, lgK_{4,y} = 14,75 ± 0,03. Таким образом, при 3 < pH < 6 в растворе преимущественно реализуется равновесие (1), при pH > 6 – равновесие (2).

В фазе ионитов в медной форме протекает равновесная реакция комплексообразования:



При pH раствора около 9 и низких концентрациях биполярного иона глицина на карбоксильных катионообменниках может осуществляться ионообменная реакция между катионом меди и биполярным ионом глицина. При более высоких pH присутствуют преимущественно анионы аминокислоты и могут образовываться смешаннолигандные комплексы по уравнению в фазе ионита. Предположение об образовании подобного комплекса следует из отсутствия увеличения концентрации катионов меди (II) в равновесном растворе при низких концентрациях глицина.

Итак, на медной форме карбоксильных катионообменников в щелочных растворах образуются смешанные ионитные комплексы с анионами аминокислот, поглощение аминокислот из кислых и нейтральных растворов протекает по ионообменному механизму. Анализ равновесий сорбции позволяет определить концентрационные соотношения компонентов системы, а также термодинамические функции, описывающие специфичность процесса избирательного поглощения ионов катионообменником, что дает возможность эффективного выбора условий селективной сорбции.

Водородный показатель водного раствора аминокислот оказывает значимое влияние на характер взаимодействия с карбоксильными катионообменниками в медной форме. Зависимость коэффициента распределения глицина ($K_d = c_T/c_s$) между ионообменниками и водным раствором от pH представлена на рисунке 1.

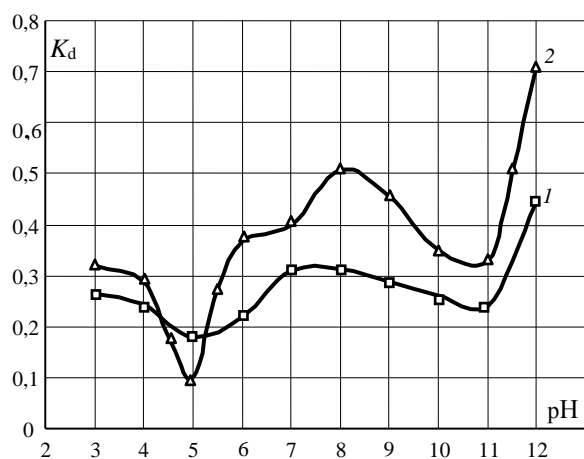


Рисунок 1. Коэффициенты распределения глицина между КБ-2 (1) или КБ-4 (2) в медной форме и водным раствором с различным pH

Figure 1. Glycine distribution coefficients between KB-2 (1) or KB-4 (2) in copper form and aqueous solution with different pH

В нейтральных и слабощелочных водных растворах ($6 < \text{pH} < 10$), то есть в интервале от $\text{p}K_1 = 6,2$ до $\text{p}K_2 = 9,6$, происходит увеличение K_d

глицина, обусловленное ионообменным поглощением биполярных ионов аминокислоты. В сильнощелочных растворах ($\text{pH} > 11$) увеличение K_d связано с образованием смешанных комплексов в фазе ионообменника и поглощением аниона аминокислоты.

Получены коэффициенты распределения L, D-метионина между карбоксильными катионообменниками в медной форме и водным раствором в широком интервале pH (рисунок 2).

В слабокислых и нейтральных растворах коэффициенты распределения $\frac{c_{\text{ак}}}{c_{\text{ак}}}$ 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 в области pH от 8 до 12, причем в этом интервале сорбция метионина в 1,5–2,0 раза на КБ-2 выше, чем на КБ-4. Как известно, полная статическая обменная емкость КБ-2 выше, чем КБ-4 примерно в 1,5. Установленная в настоящей работе предельная сорбционная емкость по анионам метионина также выше практически в 1,5 раза. Кроме того, КБ-2 более селективен к ионам двухвалентных металлов, чем КБ-4, и поэтому на КБ-2 образуется большее количество координационно-ненасыщенных центров, способных удерживать аминокислоту.

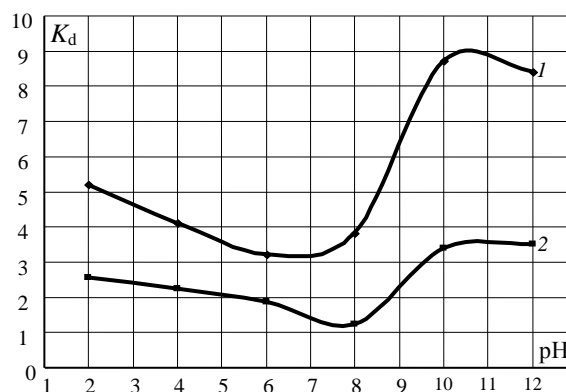


Рисунок 2. Коэффициенты распределения метионина между КБ-2 (1) или КБ-4 (2) в медной форме и водным раствором с различным pH

Figure 2. Methionine distribution coefficients between KB-2 (1) or KB-4 (2) in copper form and aqueous solution with different pH

Изменения pH равновесного раствора и внутри зерна, приводящие к модификации комплексов меди (II) в фазе КБ-2, влияют на природу образующихся комплексов металла с метионином. При взаимодействии КБ-2 или КБ-4 в медной форме с аминокислотой наиболее вероятно формирование координационного

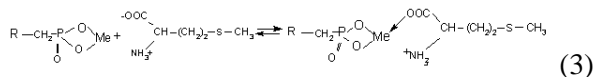
соединения между карбоксильной группой катионообменника и ионом меди (II) с метионином при pH выше изоэлектрической точки аминокислоты.

Фосфорнокислые ионообменники в металлической форме (медной или никелевой) ведут себя по другому при взаимодействии с растворами метионина. Сделано предположение, что при изменении pH возможно как разрушение ионитного комплекса, так и образование координационно-ненасыщенной формы ионообменника с последующим появлением способности сорбировать ионы, имеющие донорные свойства.

Разрушение ионитного комплекса происходит более сильным, чем лигандные группы сорбента, донором электронов или более сильным, чем ионы закомплексованного металла, акцептором электронов. Образование координационно-ненасыщенных лигандных групп ионообменника предопределяет введение в фазу сорбента компонента, содержащего акцептор электронов.

При сорбции L, D-метионина на фосфорнокислых катионообменниках КРФ-5п и КФ-7 в никелевой и медной формах происходит элюирование катионов меди (II) во внешний щелочной раствор (pH 11). Сделано предположение, что десорбция меди (II) протекает по механизму ионного обмена: ионы аминокислоты замещают катионы металла на функциональной группе сорбента. При взаимодействии биполярных ионов метионина катионы меди (II) выделяются в раствор в следовых количествах.

Сорбционная емкость КРФ-5п как медной, так и никелевой форм, по биполярному иону выше, чем по аниону. Поглощение биполярных ионов металлической формой ионообменника происходит с образованием малоустойчивых соединений, поскольку координация ионом-комплексобразователем аминокислот совершается без участия заряженных аминогрупп. В данных системах поглощение аминокислоты катионообменником КРФ-5п (Me^{+2}), вероятно, происходит по схеме



Константы устойчивости нормальных комплексов типа MeL_2 метионина с медью (II) ($\lg K_y = 14,7$) и никелем (II) ($\lg K_y = 9,8$) выше устойчивости соответствующих комплексов на фосфорнокислых ионообменниках ($\lg K_y = 7,2$). То есть разрушение ионитного комплекса происходит более «сильным» лигандом, способным элюировать катионы металлов в раствор. Взаимодействие аминокислоты в форме аниона с КРФ-5п (Cu^{2+}) и КФ-7 (Cu^{2+}) сопровождается элюированием катионов меди (II) из сорбента в раствор при $7 < \text{pH} < 11$.

При сорбции биполярных ионов метионина медь (II) выделяется в следовых количествах, что позволяет сделать вывод об образовании в фазе ионообменника по уравнению (3) смешаннолигандного комплекса. Константы устойчивости протонированных комплексов метионина с медью (II) ($\lg K_y = 4,9$) и никелем (II) ($\lg K_y = 2,8$) ниже устойчивости соответствующих ионитных комплексов с фосфорнокислыми ионообменниками. При введении в фазу ионообменника метионина из кислых и нейтральных растворов происходит образование координационно-ненасыщенной формы ионообменника с последующим образованием смешанного ионитного комплекса.

Получены зависимости коэффициентов распределения катионов металлов между фосфоновыми катионообменниками и водным раствором с различным pH, содержащим метионин (рисунок 3). В интервале $\text{pH} < 4$ и при $\text{pH} > 8$ наблюдается понижение содержания катионов меди в ионообменнике. В нейтральных растворах содержание катионов в смоле достигает максимума благодаря активному поглощению аминокислоты из раствора без элюирования катионов.



Рисунок 3. Коэффициенты распределения катионов меди (II) (1) и никеля (II) (2) между КРФ-5п и L, D-метионином в водном растворе при 298 К

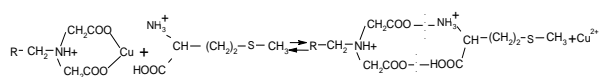
Figure 3. Distribution coefficients of copper (II) (1) and Nickel (II) (2) ions between KRF-5P and L, D-methionine in aqueous solution at 298 K

Определено, что максимальная степень извлечения катионов металлов фосфорнокислыми катионообменниками достигается из нейтральных растворов. Поскольку ионы переходных металлов в щелочных растворах подвергаются гидролизу, данное обстоятельство является удобным для сорбционного извлечения ионов меди (II) и никеля (II).

Таким образом, на ионообменнике в форме переходного металла возможно образование новых сорбционных центров, которые проявляют себя при сорбции аминокислот. Сорбированные катионы взаимодействуют

с лигандами, содержащимися во внешнем растворе, без разрыва координационной связи металл – функциональная группа ионообменника. Такая возможность определяется координационной ненасыщенностью центрального иона-комплексообразователя в кислом или нейтральном растворе. Внешняя сфера ионитного комплекса может обмениваться с низкомолекулярными лигандами раствора в условиях благоприятного сочетания констант устойчивости.

При взаимодействии катионов метионина с иминокрбоксильным полиамфолитом АНКБ-35 в медной или никелевой формах происходит элюирование ионов металла в раствор. Десорбция меди (II) происходит по ионообменному механизму, аминокислота замещает катионы металла в фазе сорбента:



Во внешнем растворе происходит повышение pH, появляются биполярные ионы метионина, взаимодействующие с выделившимися катионами меди (II), и образуется протонированное соединение с метионином.

Константа устойчивости комплексного соединения меди с иминокрбоксильными группами ионообменника (\bar{K}_y) меньше, чем меди (II) с метионином в слабокислом растворе (K_y), поэтому происходит элюирование катионов меди в кислый раствор, а ионитный комплекс разрушается [7, 8].

Иная ситуация выявлена при взаимодействии АНКБ-35 (Cu^{+2}) с анионами метионина. Катионы металла выделяются в раствор в следовых количествах. В данной системе, вероятно, происходит сорбция аминокислоты с образованием смешаннолигандных ионитных комплексов меди, причем данные соединения достаточно устойчивы, поскольку элюирования катионов металла в раствор не наблюдается. При сорбции аниона метионина имеет место соотношение $\bar{K}_y > K_y$, поэтому аминокислота не разрушает ионитный комплекс меди. При условии, что медь (II) в сорбенте находится в координационно-ненасыщенном состоянии, существует возможность образования смешаннолигандных комплексов, что обуславливает относительно высокую предельную сорбционную емкость АНКБ-35 по метионину.

Водородный показатель среды играет определяющую роль в изменении природы взаимодействия между сорбтивом и ионообменником в медной форме. В условиях благоприятного сочетания констант устойчивости комплексов

металла с конкурирующими лигандами $\bar{K}_y > K_y$ сорбированные катионы взаимодействуют с входящими низкомолекулярными лигандами без разрыва координационной связи металл-функциональная группа ионообменника. При pH 2,0 и 5,5 по ионообменному механизму происходит разрушение ионитного комплекса с элюированием катионов меди (II) в раствор. При pH 11 и наличии координационно-ненасыщенной формы ионообменника формируются смешаннолигандные комплексы в фазе сорбентов.

Сравнение особенностей взаимодействия медной и никелевой форм АНКБ-35 с метионином позволило сделать вывод о том, что из кислых растворов аминокислота поглощается практически в равных количествах на обеих формах полиамфолита, при этом катионы металлов десорбируются в раствор с образованием протонированных метионинатов. Взаимодействие анионов метионина с медной формой ионообменника приводит к образованию смешаннолигандных ионитных комплексов, в то время как взаимодействие анионов метионина с никелевой формой полиамфолита приводит к выделению металла с образованием нормальных моно- и билигандных комплексов в зависимости от концентрации аминокислоты в растворе [9, 10]. Иминокрбоксильный ионит АНКБ-35 может быть использован как для выделения катионов меди и никеля после сорбции на смоле, так и для сорбции метионина из раствора путем варьирования водородного показателя среды.

В системе с аминокислотным ионообменником Purolite S950 в кислых и нейтральных растворах формируются смешаннолигандные комплексы аминокислот в фазе сорбентов, в щелочных растворах – ионитный комплекс разрушается, происходит элюирование катионов меди (II) в раствор. Коэффициент распределения аминокислоты между ионообменниками и водным раствором имеет максимальное значение при условии формирования смешаннолигандных комплексов.

Изучено распределение как аминокислот, так и катионов меди между аминокислотным ионообменником и водным раствором с различным pH. Коэффициенты распределения аминокислот в присутствии катионов меди имеют во всем интервале pH низкие значения, увеличивающиеся от 0,2 при pH 2 до 1,2 при pH 8. Коэффициенты распределения меди возрастают от 0,9 при pH 2 до 8 при pH 11. Разделения катионов меди и аминокислот можно достичь уже при pH 8, поскольку коэффициенты распределения различаются на порядок.

Заключение

В общем случае при взаимодействии алифатических аминокислот с металлическими формами комплексообразующих ионообменников может происходить как разрушение ионитного комплекса с элюированием катионов в раствор, так и образование смешаннолигандных комплексов в фазе сорбентов. Установлено различие во влиянии водородного показателя раствора на взаимодействие аминокислот с медными или никелевыми формами комплексообразующих ионообменников.

В системе с карбоксильными монофункциональными (КБ-2 и КБ-4) и бифункциональным (АНКБ-35) ионообменниками в кислых и нейтральных растворах аминокислота разрушает ионитный комплекс, происходит элюирование катионов меди (II) в раствор.

В щелочных растворах формируются смешаннолигандные комплексы аминокислоты в фазе сорбентов: КБ-2 и КБ-4 при низких концентрациях аминокислот (при более высоких концентрациях аминокислота десорбирует ионы меди в раствор), АНКБ-35 – в широком интервале концентраций. Коэффициент распределения аминокислоты между карбоксильным катионообменником и водным раствором имеет максимальное значение при pH 10 и в 2 раза больше на КБ-2, чем на КБ-4. В условиях благоприятного сочетания pH среды и концентрации раствора аминокислоты сорбированные катионы металлов

взаимодействуют с входящими низкомолекулярными лигандами без разрыва координационной связи металл–функциональная группа ионообменника. Емкости карбоксильных сорбентов в медной форме по аниону аминокислоты выше, чем по катиону или биполярному иону.

Противоположная ситуация наблюдается в системах с фосфорнокислыми ионообменниками КРФ-5п и КФ-7. В кислых и нейтральных растворах образуются смешаннолигандные ионитные комплексы аминокислоты, в щелочных растворах аминокислота разрушает комплекс меди в фазе ионообменника и происходит элюирование металла (II) в раствор. Емкости фосфорнокислых сорбентов в медной форме по аниону метионина ниже, чем по катиону или биполярному иону.

Влияние водородного показателя среды сказывается, в первую очередь, на изменении природы образующихся комплексных соединений в фазе сорбента и равновесном растворе и соотношении их констант устойчивости. Если константа устойчивости ионитного комплекса (\bar{K}_y) выше константы устойчивости соединения с низкомолекулярным лигандом (K_y), то сорбированные катионы меди взаимодействуют с входящими ионами метионина без разрыва координационной связи металл – функциональная группа ионообменника. Если наоборот, $\bar{K}_y < K_y$, то происходит преимущественное элюирование катионов меди (II) с образованием комплексных соединений с аминокислотой в водном растворе.

Литература


- 1 Csapó J., Albert C., Lóki K., Csapó-Kiss Zs. Separation and determination of the amino acids by ion exchange column chromatography applying postcolumn derivatization // Acta Univ. Sapientiae, Alimentaria. 2008. № 1. P. 5–29.
- 2 Pérez-Miguer R., Bruyneel B., Castro-Puyana M., Marina M.L., Somsen G.W., Domínguez-Vega E. Chiral Discrimination of DL-Amino Acids by Trapped Ion Mobility Spectrometry after Derivatization with (+) – 1-(9-Fluorenyl) ethyl Chloroformate // Anal. Chem. 2019. V. 91. P. 3277–3285.
- 3 Lee S., Kim S.J., Bang E., Na Y.C. Chiral separation of intact amino acids by capillary electrophoresis-mass spectrometry employing a partial filling technique with a crown ether carboxylic acid // J Chromatogr A. 2019. V. 1586. № 8. P. 128–138.
- 4 Lipka E., Dascalu A. – E., Messara, Tsutsqiridze E., Farkas T., Chankvetadze B. Separation of enantiomers of amino acids with polysaccharide-based chiral columns in supercritical fluid chromatography // Journal of Chromatography A. 2019. V. 1585. № 25. P. 207–212.
- 5 ГОСТ 10896–78. Иониты. Подготовка к испытанию. М.: Изд-во стандартов, 1999. 5 с.
- 6 Бондарева Л.П., Русина Е.В., Овсянникова Д.В. Соединения лейцина с катионами меди (II) в водных растворах // Вестник ВГУИП. 2017. Т. 79. № 4. С. 175–180.
- 7 Пат. № 2435755, RU, C07C227/40, C07C319/28, G01N30/02, G01N30/96. Способ ионообменного разделения метионина и глицина / Бондарева Л.П., Гапеев А.А., Корниенко Т.С., Загоруйко Е.А., Небольсин А.Е.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Воронеж. гос. технол. академия. № 2010118036/04; Заявл. 05.05.2010; Оpubл. 10.12.2011, Бюл. № 34.
- 8 Гапеев А.А., Бондарева Л.П., Астапов А.В., Корниенко Т.С. Гидратация и сорбция аминокислот иминофосфоновым ионообменником // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 4. С. 436–441.
- 9 Каширцева Е.Р., Хохлов В.Ю., Хохлова О.Н. Роль ионной формы ионообменника при необменной сорбции фенилаланина // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 2. С. 170–175.
- 10 Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю., Башлыкова О.Ю., Трунаева Е.С. Термодинамика сверхэквивалентной сорбции в многокомпонентных ионообменных системах с участием аминокислот // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 725–729.

References

- 1 Csapó J., Albert Cs., Lóki K., Csapó-Kiss Zs. Separation and determination of the amino acids by ion exchange column chromatography applying postcolumn derivatization. *Acta Univ. Sapientiae, Alimentaria*. 2008. no. 1. pp. 5–29.
- 2 Pérez-Míguer R., Bruyneel B., Castro-Puyana M., Marina M.L., Somsen G.W., Domínguez-Vega E. Chiral Discrimination of DL-Amino Acids by Trapped Ion Mobility Spectrometry after Derivatization with (+)–1-(9-Fluorenyl) ethyl Chloroformate. *Anal. Chem.* 2019. vol. 91. pp. 3277–3285.
- 3 Lee S., Kim S.J., Bang E., Na Y.C. Chiral separation of intact amino acids by capillary electrophoresis-mass spectrometry employing a partial filling technique with a crown ether carboxylic acid. *J Chromatogr A*. 2019. vol. 1586. no. 8. pp. 128–138.
- 4 Lipka E., Dascalu A.-E., Messara., Tsutsiridze E., Farkas T., Chankvetadze B. Separation of enantiomers of amino acids with polysaccharide-based chiral columns in supercritical fluid chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2019. vol. 1585. no. 25. pp. 207–212.
- 5 State Standard 10896–78. Ion-exchange. Preparation for the test. Moscow, Publishing house of standards, 1999. 5 p. (in Russian).
- 6 Bondareva L.P., Rusina E.V., Ovsyannikova D.V. Leucine compounds With copper (II) cations in aqueous solutions. *Proceedings of VSUET*. 2017. vol. 79. no. 4. pp. 175–180. (in Russian).
- 7 Bondareva L.P., Gapeev A.A., Kornienko T.S., Zagorulko E.A., Nebolsin A.E. Method of ion exchange separation of methionine and glycine. Patent RF, no. 2435755, 2011. (in Russian).
- 8 Gapeev A.A., Bondareva L.P., Astapov A.V., Kornienko T.S. Hydration and Sorption of Amino Acids by an Iminophosphonic Ion Exchanger. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2016. vol. 52. no. 4. pp. 689–694. (in Russian).
- 9 Kashirtseva E.R., Khokhlov V.Yu., Khokhlova O.N. The Role of the ion form of the ion exchanger in the non-exchange sorption of phenylalanine. *Sorption and chromatographic processes*. 2018. vol. 18. no. 2. pp. 170–175. (in Russian).
- 10 Khokhlova O.N., Khokhlov V.Yu., Bashlykova O.Yu., Trunaeva E.S. Thermodynamics of overequivalent sorption in multicomponent ion-exchange systems with amino acids. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017. vol. 91. no. 4. pp. 725–729. (in Russian).

Сведения об авторах


Лариса П. Бондарева к.х.н., доцент, кафедра физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, larbon@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0001-9143-9374>

Юрий С. Перегудов к.х.н., доцент, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, inorganic_033@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0003-2129-3191>

Алексей В. Астапов к.х.н., доцент, кафедры физики и химии, Военно-воздушной академии имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина, ул. Старых Большеви-ков, 54 «А», г. Воронеж, 394064, Россия, solar_al@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-7314-3024>

Вклад авторов


Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

Конфликт интересов


Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about authors


Larisa P. Bondareva Cand. Sci. (Chem.), associate professor, physical and analytical chemistry department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, larbon@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0001-9143-9374>

Yurii S. Peregudov Cand. Sci. (Chem.), associate professor, inorganic chemistry and chemical technology department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, inorganic_033@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0003-2129-3191>

Aleksey V. Astapov Cand. Sci. (Chem.), associate professor, physics and chemistry department, Academy of the Air Force named by Professors N.E. Zhukovsky and Yu.A. Gagarin, st. of Old Bolsheviks, 54 “A”, Voronezh, 394064, Russia, solar_al@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-7314-3024>

Contribution

All authors are equally involved in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 03/08/2019	После редакции 20/08/2019	Принята в печать 02/09/2019
Received 03/08/2019	Accepted in revised 20/08/2019	Accepted 02/09/2019