

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СОРБЦИИ
НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ
СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКОМ КУ-2Х8**

Изучены термохимические характеристики процесса сорбции пролина и гидроксипролина на Н - сульфокатионообменнике КУ-2х8. Установлено, что процесс поглощения катионообменником дипольных ионов аминокислот экзотермичен и сопровождается уменьшением энтальпийной составляющей сорбции.

Ключевые слова: аминокислоты, сорбция, микрокалориметрия

E.G. Davydova, V.F. Selemenев, O.B.Rudakov

**RESEARCH OF THERMOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SOME
HETEROCYCLIC AMINO ACID'S SORPTION ON THE
SULFOCATIONEXCHANGER KU-2X8**

Thermochemical characteristics of the sorption of proline and hydroxyproline on kation exchanger KU-2x8 were studied. Shown that the sorption of dipolar ions of amino acid is exothermic and is accompanied by a decrease in the enthalpy component sorption.

Keywords: amino acids, sorption, microcalorimetry

Введение. Ионообменные материалы, ввиду высокоразвитой активной поверхности широко используются для выделения ценных соединений из промышленных вод, обработки воды и т.д. Данные о взаимодействиях растворителя с функциональными группами ионообменника и противоионами необходимы при изучении ионного обмена [1]. Микрокалориметрический метод позволяет не только определить суммарный тепловой эффект сорбции, но и охарактеризовать процессы, происходящие в фазе ионообменника в процессе установления сорбционного равновесия [2, 3], а также учесть влияние факторов, имеющих место при реальном течении процесса.

Экспериментальная часть. В качестве сорбента был выбран сильнокислотный катионообменник КУ-2*8 гелевого типа, ёмкость которого в динамических условиях по 0,1 н раствору NaCl составляла 4,95 ммоль/г. Для изучения сорбции использовали гетероциклические аминокислоты пролин и гидроксипролин фирмы "Reanal" Венгрия, которые в водном растворе существуют в виде цвиттерионов.

Измерение тепловых эффектов сорбции пролина и гидроксипролина на сульфокатионообменнике КУ-2х8 в Н-форме проводили на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 по методике [3]. Значения $\Delta_{ads}H$ вычислялись интегрированием временной зависимости тепловой мощности. При доверительной вероятности 0,95 и коэффициенте Стьюдента, 2,78 величины среднего относительного стандартного отклонения и доверительного интервала составили, соответственно, $4,55 \times 10^3 \pm 5,658 \times 10^3$ [4].

Результаты. Установлено достижение максимального значения интенсивности тепловыделения на 40-50 минуте с начала процесса. С ростом концентрации аминокислоты увеличивается время установления равновесия в системе.

Ход зависимостей скорости изменения теплового потока от содержания аминокислоты в фазе сорбента (рис. 1) повторяется для исследуемых аминокислот, однако для гидроксипролина эти величины принимают большие значения. Установлено, что при $\bar{X} < 0,4$ скорость сорбции увеличивается меньше, чем при $\bar{X} > 0,4$.

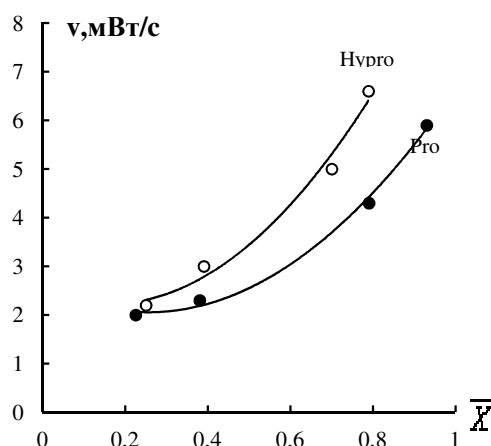


Рис. 1. Зависимость скорости изменения теплового потока процесса сорбции от степени заполнения ионообменника аминокислотой.

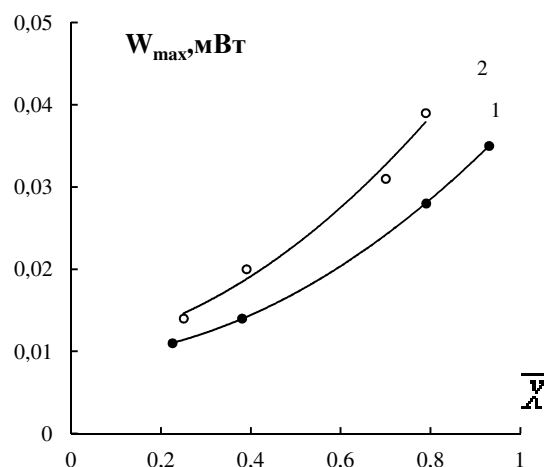


Рис. 2. Зависимость максимальной интенсивности теплового потока при сорбции пролина (1) и гидроксипролина (2) сульфокатионообменником КУ-2х8 от степени заполнения.

Наибольшие изменения интенсивности теплового потока при сорбции аминокислот наблюдаются в начальный момент времени, при этом максимальная интенсивность теплового потока (рис. 2) увеличивается с ростом концентрации аминокислоты. Установлено, что увеличение концентрации в 4 раза приводит к росту максимальной интенсивности тепловыделения в 2,8 раза для гидроксипролина и в 2,5 раза для пролина.

При анализе энтальпии ионного обмена, протекающего с участием органических ионов, необходимо учитывать существование ионного и дополнительного взаимодействия органических противоионов с ионообменником и между собой [5]. На тепловой эффект сорбции оказывает влияние характер гидратации сорбируемых противоионов, тип функциональных групп ионообменника, сетчатость матрицы, процессы сольватации и десольватации ионов в растворе [3].

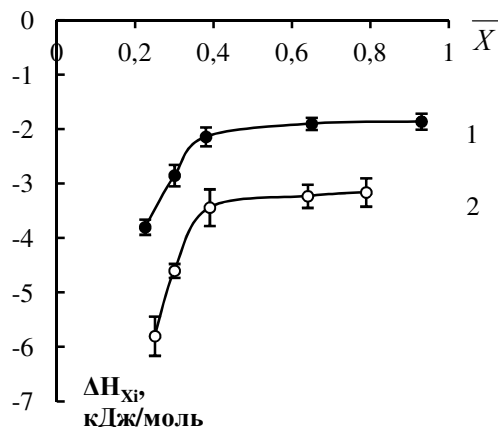


Рис. 3. Зависимость энтальпии сорбции от степени заполнения сульфокатионообменника аминокислотой: 1) – пролином; 2) - гидроксипролином при 295 К.

Следовательно, суммарный тепловой эффект складывается из энтальпий нескольких процессов: взаимодействия аминокислоты с ионообменником и молекул аминокислоты между собой, гидратации ионов, дегидратации ионообменника и аминокислоты, перестройки матрицы растворителя в растворе и фазе ионообменника и энергетических затрат системы на деформацию полимерной сетки при образовании сорбционных центров. Таким образом, величину суммарной энтальпии сорбции составляют тепловые эффекты, относящиеся к процессам взаимодействия ионов, процессам гидратации и структурным изменениям ионообменника.

В процессе сорбции аминокислот на Н-сульфокатионообменнике очевидно преобладание экзотермических эффектов взаимодействия в системе ионообменник-вода-аминокислота.

Отмечается убывание экзотермичности по мере увеличения степени заполнения ионообменника аминокислотой (рис. 3). Резкое изменение энтальпии в области малых концентраций аминокислот при $\bar{X} \leq 0,4$, а также незначительное уменьшение экзотермичности с последующим ростом содержания аминокислот в фазе ионообменника свидетельствуют о том, что поглощение первых ионов отличается от связывания последующих [6, 7].

Выявлено, что резкое падение экзотермичности процесса сорбции наблюдается при ионообменном механизме сорбции аминокислот. Сорбция аминокислот характеризуется ростом эндотермического вклада от дегидратации ионообменника. В то же время наблюдается увеличение составляющей, которая включает тепловые эффекты, сопровождающие процессы образования гидратных структур в фазе ионообменника и сорбат-сорбатные взаимодействия. С увеличением количества сорбированной аминокислоты, вклады от различных составляющих энтальпии уравниваются, и наблюдается незначительное изменение результирующей величины энтальпии сорбции.

Установлено более резкое уменьшение экзотермичности процесса сорбции гидроксипролина по сравнению с сорбцией пролина. Величина энтальпии сорбции гидроксипролина превышает соответствующую величину для пролина в $\sim 1,6$ раза при \bar{X} менее 0,6. Дальнейшее увеличение количества сорбированной аминокислоты, приводит к разнице в 1,7 раза.

Большее сродство ионообменника к пролину [8] предполагает большие величины экзоэффекта сорбции, однако, установлено, что дегидратация системы интенсивнее протекает при насыщении катионообменника пролином, следовательно, эндотермический вклад компенсирует экзоэффект сорбции, что приводит к заниженным величинам $\Delta H_{\text{Х}}$, по сравнению с гидроксипролином.

Таким образом, различия в строении аминокислот приводят к изменению типа гидратации аминокислоты в растворе и фазе ионообменника, что проявляется в характере изменения величины энтальпии сорбции и определяет механизм взаимодействия в системе ионообменник - вода – аминокислота.

Список литературы

1. Grant S., Fletcher Ph. Chemical thermodynamics of cation exchange reactions theoretical and practical considerations // Ion Exchange and Solvent Extraction. Series of Advances. – New York, 1992. - Vol. 11 – P. 1-108.
2. Microcalorimetric studies on the interaction mechanism between proteins and hydrophobic solid surfaces in hydrophobic interaction chromatography: effects of salts, hydrophobicity of the sorbent, and structure of protein. Fu-Yung Lin, Wen-Yih Chen, Milton T.W. - Hearn. J. of Anal. Chem. 2001. - Vol. 76, N 16. - P. 3875-3883.

3. А.Н. Амелин, Ю.Л. Лейкин. Калориметрия ионообменных процессов. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 1991. - 104 с.

4. Parker V.B. // Wach.: US Depart. of Commerce Nat Bur. of Stand. NSRDS-NBS 2. - 1982. - 319 с.

5. Самсонов Г.В., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. - Л.: Наука, 1986. - 229 с.

6. Котова Д.Л., Рожнова О.И., Селеменев В.Ф., Бейлина Д.С.. Термодинамические характеристики сорбции цистеина на сульфокатионите КУ-2-8 // Журн. физ. химии. – 2001. - Т. 75, № 7. – С. 1292-1294.

7. Т.А. Крысанова, Д.Л. Котова, В.Ф. Селеменев, О.И. Рожнова. Термодинамические функции процесса сорбции ароматических аминокислот Н-формой сульфокатионита КУ-2х8 // Журн. физ. химии. - 2000. - Т. 74, № 2. – С. 335-337.

8. Котова Д.Л., Давыдова Е.Г., Крысанова Т.А., Селеменев В.Ф.. Равновесные характеристики сорбции аминокислот на сульфокатионообменнике КУ-2х8 // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2004. - Т. 4. Специальный выпуск на CD. Воронеж. – С. 155-159.

Давыдова Екатерина Геннадьевна – к.х.н., начальник отдела инновационных и инвестиционных программ развития Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

E-mail: davkat@mail.ru

Рудаков Олег Борисович – д.х.н., профессор, проректор по научной работе Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

E-mail: rob57@mail.ru.

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Воронежского государственного университета.

E-mail: common@chem.vsu.ru.