



УДК 547.466+541.183.123.2

Теоретические предпосылки выделения ионных форм глицина и метионина на протонированных карбоксильных катионообменниках

Бондарева Л. П., Овсянникова Д. В., Лагутина Е. С.

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Селеменев В. Ф.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Аннотация

Исследованы равновесия, наступающие при взаимодействии карбоксильных катионообменников с кислым, нейтральным и щелочным растворами аминокислот – метионина и глицина – с применением сорбционного и микрокалориметрического методов. Изотермы сорбции аминокислот описаны уравнениями Савицкой Е.М., Кокотова Ю.А., биполярных ионов – уравнением Либинсона Г.С. Определены характеристики сорбции: обменные емкости, константы и энтальпии сорбции биполярных ионов и анионов аминокислот на карбоксильных катионообменниках. Показана возможность селективного извлечения глицина и метионина.

Ключевые слова: метионин, глицин, катионообменники, сорбция, микрокалориметрия, энтальпия

Are investigated the balance, coming at interaction of carboxylic cation exchangers with sour, neutral and alkaline solutions of amino acids - methionine and glycine with application sorption and microcalorimetric methods. Isotherms of sorption of amino acids are described by Savitskaya's, Kokotov's equations and sorption of bipolar ions – by Libinson's equation. The characteristic of sorption: exchange capacities, constants and enthalpies of sorption of amino acids bipolar ions and anions on carboxylic cation exchangers are determined. The opportunity of selective extraction glycine and methionine is shown.

Keywords: methionine, glycine, carboxylic cation exchangers, sorption, microcalorimetry, enthalpy.

Введение

Ионообменный метод позволяет выделять биологически значимые соединения, в частности аминокислоты, из водных растворов, а также разделять аминокислотные комплексы ионов переходных металлов. Кислотность водного раствора оказывает существенное влияние на равновесное распределение в таких ионообменных системах [1], поскольку слабые электролиты изменяют свою ионную форму в зависимости от значения водородного показателя среды, кроме того большинство ионообменников, сорбирующих аминокислоты относятся к классу слабых электролитов и их сорбционные свойства в значительной степени также

зависят от значения pH. Моноаминомонокарбоновые аминокислоты – глицин и метионин часто совместно присутствуют не только в продуктах питания (печени, винограде, овсе, пивной дробине, комбикормах), но и в лекарственных препаратах (низине) и существует проблема извлечения аминокислот из сточных вод пищевой и фармацевтической промышленности. При разработке предложений по ионообменному разделению необходимо учитывать не только сложный характер взаимодействий в многокомпонентной двухфазной системе карбоксильный ионообменник – раствор аминокислоты, но и определяющее влияние pH среды на ионную форму аминокислоты и сорбционные возможности ионнообменника. Полученные в настоящем исследовании равновесные характеристики сорбции позволяют выявить селективный сорбент и оптимальную кислотность среды для извлечения глицина и метионина.

Эксперимент

Объектами исследования выбраны слабокислотные карбоксильные катиониты КБ-2, КБ-4 в протонированной форме и алифатические аминокислоты – глицин и метионин.

Растворы моноаминомонокарбоновых аминокислот готовились из реактивов марки «ч.д.а.». Кислотность раствора 2,2; 6,0 и 12,1 создавалась добавлением гидроксида калия или соляной кислоты и контролировалась иономером И-130 с использованием стеклянного и хлорид-серебряного электродов.

Изотермы сорбции аминокислот из водных растворов различной кислотности на катионообменниках КБ-2 и КБ-4 были получены методом отдельных навесок. Образцы воздушно-сухого ионообменника массой $0,1 \pm 0,00020$ г помещали в колбы и заливали растворами глицина или метионина с молярными концентрациями от 0,005 до 0,05 моль/дм³. Сорбцию проводили в течение 24 часов при температуре 298 К. Концентрацию аминокислот в исходных растворах, и после сорбции определяли йодометрическим методом [2].

Тепловые эффекты взаимодействия глицина и метионина с катионообменником определяли на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 [3]. В калориметрическую ячейку помещали раствор аминокислоты, а в лодочку, свободно плавающую на поверхности, – навеску ионообменника. Ячейку закрывали крышкой и помещали в измерительный блок. Термостатирование реакционной системы осуществляли в течение 12 часов, затем включали механизм качания, чем достигали инициирование реакции. После этого проводили калориметрический опыт с регистрированием теплового потока (W) с помощью мультиметра. Момент установления равновесия определяли по выходу термокинетической кривой на нулевую линию. Расчёт теплового эффекта процесса проводили интегрированием функции $W=f(\tau)$ с учетом тепловых эффектов все сопутствующих процессов, которые измеряли в дополнительных калориметрических опытах. Погрешность калориметрических измерений не превышала 2 %.

Обсуждение результатов

Как известно в зависимости от величины pH раствора аминокислоты могут существовать в разных ионных формах. Глицин (Gly) и метионин (Met) имеют близкие константы диссоциации по первой (K_1) и второй (K_2) ступеням

	pK^{Gly}	pK^{Met}
$\text{NH}_3^+ - \text{CH}(\text{R}) - \text{COOH} \xrightleftharpoons{K_1} \text{NH}_3^+ - \text{CH}(\text{R}) - \text{COO}^- + \text{H}^+$	2,35	2,13
$\text{NH}_3^+ - \text{CH}(\text{R}) - \text{COO}^- \xrightleftharpoons{K_2} \text{NH}_2 - \text{CH}(\text{R}) - \text{COO}^- + \text{H}^+$	9,75	9,28

R – для Gly –H; для Met –CH₂–CH₂–S–CH₃

Соотношения констант диссоциации и рассчитанные по ним диаграммы распределения ионных форм показывают, что в области pH близкой к 6 аминокислоты существуют в равновесного водном растворе лишь в форме биполярного иона, а при pH > 11,5 в форме аниона, в то время как катион присутствует в растворе лишь в смеси с биполярным ионом при любом значении pH < 4. В фазе ионообменника существуют аналогичные кислотно-основные равновесия аминокислот с соответствующими константами диссоциации, но отличными от K₁ и K₂. Распределение отдельных ионных форм аминокислот между водным раствором и карбоксильным катионообменником можно описать в общем виде следующими уравнениями для

$$\text{биполярных ионов} \quad \tilde{K}_{\pm} = \frac{c_{\text{AH}^{\pm}} c_{\text{H}^+}}{c_{\text{AH}^{\pm}} c_{\text{H}^+}}, \quad (1)$$

$$\text{анионов} \quad \tilde{K}_{-} = \frac{c_{\text{A}^{-}}}{c_{\text{A}^{-}}}, \quad (2)$$

$$\text{катионов} \quad \tilde{K}_{+} = \frac{c_{\text{AH}_2^{+}} c_{\text{H}^+}}{c_{\text{AH}_2^{+}} c_{\text{H}^+}}. \quad (3)$$

В работе изучена сорбция глицина и метионина на карбоксильных катионообменниках КБ-2 и КБ-4 в протонированной форме из водных растворов с pH 2,2; 6,0; 12,1, что соответствует сорбции смеси катиона и биполярного иона (рис. 1), биполярного иона (рис. 2) и аниона (рис. 3).

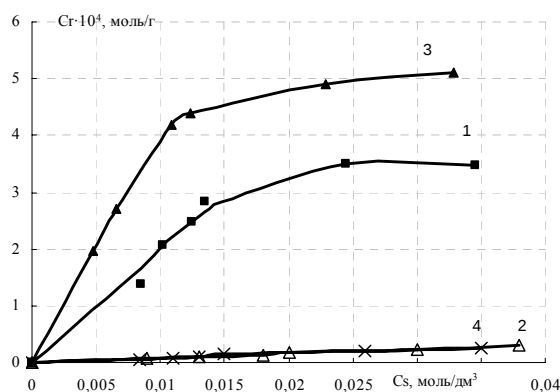


Рис. 1 Изотермы сорбции глицина (1, 3) и метионина (2, 4) водородными формами КБ-2 (1, 2) и КБ-4 (3, 4) из раствора с pH 2,2 и температурой 298 К

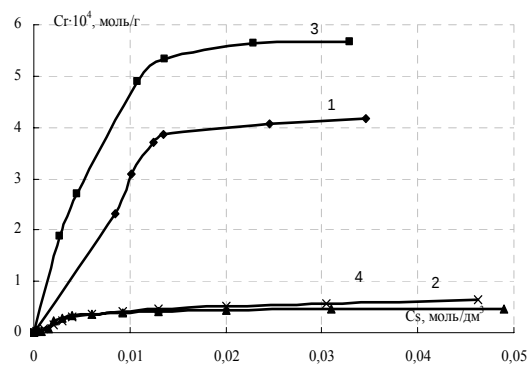


Рис. 2 Изотермы сорбции биполярных ионов глицина (1, 3) и метионина (2, 4) водородными формами КБ-2 (1, 2) и КБ-4 (3, 4) из раствора с pH 6,0 и температурой 298 К

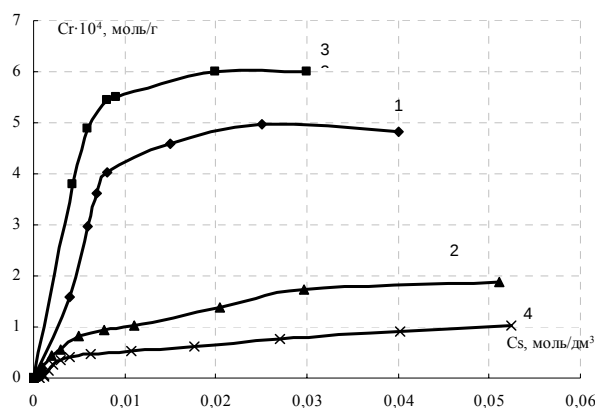


Рис. 3 Изотермы сорбции анионов глицина (1, 3) и метионина (2, 4) водородными формами КБ-2 (1, 2) и КБ-4 (3, 4) из раствора с рН 12,1 и температурой 298 К

Установлено, что емкость КБ-4 (H^+) по глицину выше, чем КБ-2 (H^+) при сорбции из раствора любой кислотности. Катионообменник КБ-4 может быть использован для селективного извлечения данной аминокислоты из щелочных растворов.

Согласно классификации IUPAC [4] большинство полученных изотерм относится к I типу, поэтому для расчета концентрационной константы сорбции в условиях поглощения лишь одной ионной формы аминокислот удобно применять линейную форму уравнения, предложенного Савицкой Е.М. [5], аналогичного изотерме Ленгмюра, описывающей равновесную сорбцию на активных центрах

$$\frac{1}{c_r} = \frac{1}{COE} + \frac{1}{COE \cdot \tilde{K}} \cdot \frac{K_i + c_{H^+}}{c_s}, \quad (4)$$

где c_r – количество поглощенной катионообменником аминокислоты, моль/г, COE – емкость катионообменника по аминокислоте, моль/г, K_i – концентрационная константа кислотно-основного равновесия аминокислоты в водном растворе по первой или второй ступени, $\tilde{K}$ – константы уравнений (1) – (3), c_{H^+} – равновесная концентрация ионов водорода.

Результаты расчета характеристик сорбции глицина и метионина, полученные по уравнению (4) и представленные в таблице 1, соответствуют равновесным значениям условных концентрационных констант и суммарной максимальной величине поглощения аминокислот без учета сложного характера взаимодействия сорбента с сорбатом.

При сорбции из раствора рН 2,2, согласно диаграмме распределения ионных форм, катионы и биполярные ионы аминокислот находятся в мольном соотношении

близком 1:1, поэтому константа $\tilde{K} = \tilde{K}_+ \cdot \tilde{K}_\pm$.

Вероятно, катионная форма аминокислот не может обмениваться с противоионом катионообменника по механизму ионного обмена, а лишь распределяется между сорбентом и раствором, в то время как биполярный ион способен поглощаться с переносом заряда от протона карбоксильной группы к аминокислоте. Поэтому концентрационные константы обмена, в которых используются общие равновесные концентрации аминокислот, имеют непостоянные,

зависящие от условий опыта значения. Кроме того величина достоверности аппроксимации некоторых линейных зависимостей, полученных по уравнению (4) близка к 80%, поэтому обосновано использовать для описания полученных изотерм другие функции.

Таблица 1. Характеристики сорбции аминокислот на карбоксильных катионитах в протонированной форме при 298 К, рассчитанные по уравнению (4)

Сорбент	pH=2,2				pH=6				pH=12,1			
	COE, ммоль/г		$\tilde{K}$		COE, ммоль/г		$\tilde{K}_{\pm}$		COE, ммоль/г		$\tilde{K}_{-}$	
	Gly	Met	Gly	Met	Gly	Met	Gly	Met	Gly	Met	Gly	Met
КБ-2	1,05	0,45	21,2	18,2	0,58	0,49	106,3	138,8	0,96	1,92	61,6	82,3
КБ-4	0,75	0,40	91,9	24,9	0,81	0,72	113,2	90,5	0,71	2,13	307,3	54,8

Для монофункционального ионита и однозарядного иона сорбтива изотерма ионного обмена в линейных координатах описывается уравнением Кокотова Ю.А. [6], которое имеет вид

$$c_r = \text{COE} - c_{s2} \cdot \frac{1}{\tilde{K}} \cdot \left(\frac{c_r}{c_{s1}} \right)^{\frac{z_2}{z_1}}, \quad (5)$$

где c_{s1} , c_{s2} – молярные концентрации в равновесном растворе 1 – входящего и 2 – выходящего из ионообменника иона, моль/дм³, z_1 , z_2 – заряды 1 – входящего и 2 – выходящего из ионообменника иона.

Рассчитанные в данных координатах изотермы сорбции глицина из раствора любой кислотности имеют две пересекающиеся прямые линии, пример которых приведен на рис. 4 (а), что свидетельствует о смене характера сорбционных взаимодействий между аминокислотой и карбоксильными катионообменниками. Изотермы сорбции биполярных ионов и анионов метионина, пример которых приведен на рис. 4 (б), имеют вид прямой линии, что может указывать на преобладание одного характера сорбционных взаимодействий, а угол наклона свидетельствует о том, что реализуется необменный механизм.

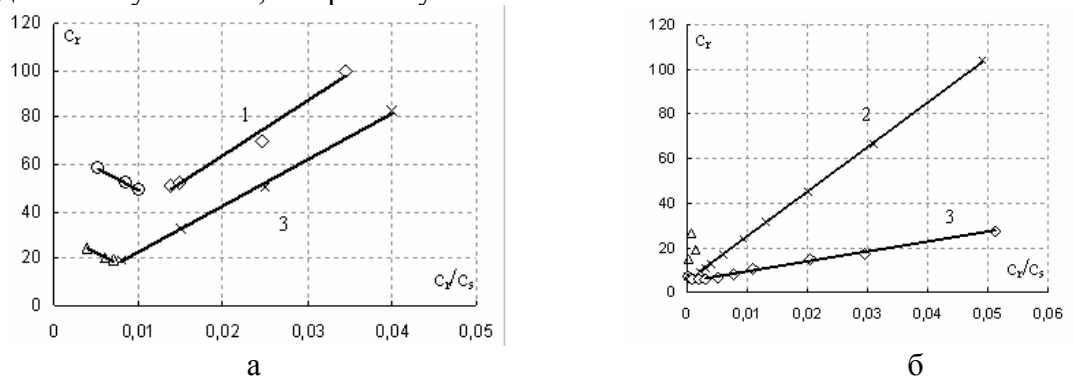


Рис. 4. Изотермы сорбции на КБ-2 (H⁺) катионов (1), биполярных ионов (2) и анионов (3) глицина (а) и метионина (б) в координатах уравнения (5) из водных растворов при 298 К

Описание сорбции биполярных ионов проведено по уравнению, предложенному Либинсоном Г. С. [1] и примененному для изученных систем

$$\frac{1}{c_r} = \frac{1}{c_{r^{\pm}}} = \frac{1}{\text{COE}} + \frac{1}{\tilde{K}_{\pm}} \cdot \frac{c_{\text{H}^+}^2 + K_1 \cdot c_{\text{H}^+} + K_1 \cdot K_2}{c_{\text{S}^{\pm}} \cdot c_{\text{H}^+}}. \quad (6)$$

Линейные функции в координатах уравнения (6) с достоверностью аппроксимации от 0,96 до 0,98 позволяют рассчитать сорбционную емкость катионитов в водородной форме по биполярным ионам аминокислот. Результаты расчетов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики сорбции биполярных ионов аминокислот на карбоксильных катионообменниках в протонированной форме при 298 К, рассчитанных по уравнению (6)

Сорбент	Глицин			Метионин		
	Функция	СОЕ, ммоль/г	$p\tilde{K}_{\pm}$	Функция	СОЕ, ммоль/г	$p\tilde{K}_{\pm}$
КБ-2	$y=4 \cdot 10^{-15}x+1572,5$	0,64	15,6	$y=7 \cdot 10^{-14}x+2009,5$	0,50	14,8
КБ-4	$y=5 \cdot 10^{-15}x+1256$	0,79	12,7	$y=4 \cdot 10^{-15}x+1305,9$	0,77	15,3

Определенная по уравнению (6) сорбционная емкость по биполярному иону обоим аминокислот выше для КБ-4, что согласуется с данными, полученными с применением уравнения (4). Равновесие ионообменной сорбции необходимо рассматривать с включением в него всех видов равновесий, сосуществующих в системе, диссоциации аминокислоты в водном растворе и в фазе ионообменника.

Как указывалось выше, при $pH = 6,0$ в водном растворе аминокислоты присутствует только в виде $NH_3^+ - CH(R) - COO^-$, поэтому энтальпия взаимодействия аминокислоты будет соответствовать энтальпии взаимодействия биполярного иона с карбоксильными катионообменниками (табл. 3). При $pH = 12,1$ в водном растворе аминокислоты присутствуют в виде однозарядного аниона $NH_2 - CH(R) - COO^-$, и рассчитанная энтальпия взаимодействия будет соответствовать взаимодействию карбоксильных катионообменников с анионом изучаемой аминокислоты (см. табл. 3). В кислом же растворе при любом pH будет присутствовать смесь катионов и биполярных ионов аминокислот в различном соотношении, поэтому энтальпия взаимодействия $NH_3^+ - CH(R) - COOH$ с сорбентами рассчитана с использованием уравнения материального баланса и мольной доли (α) иона аминокислоты в системе. При $pH 2,2$ мольное соотношение катиона и биполярного иона равно 1:1 и энтальпия поглощения катиона (ΔH_+ , Дж/моль) рассчитывалась по уравнению $\Delta H_+ = \Delta H - \Delta H_{\pm}$, где ΔH суммарная энтальпия взаимодействия, определенная экспериментально (см. табл. 3).

Таблица 3. Энтальпии взаимодействия ($-\Delta H_i$, Дж/моль) карбоксильных катионообменников с ионами аминокислот при 298 К

Схема взаимодействия	КБ-2		КБ-4	
	глицин	метионин	глицин	метионин
$R - COO^- + NH_3^+ - CH(R) - COOH$	369 ± 11	171 ± 5	671 ± 21	-450 ± 14
$R - COOH + NH_3^+ - CH(R) - COO^-$	601 ± 12	271 ± 8	834 ± 25	-717 ± 22
$R - COOH + NH_2 - CH(R) - COO^-$	11167 ± 225	13079 ± 392	14421 ± 228	12157 ± 208

Низкие величины тепловых эффектов взаимодействия катиона и биполярного иона подтверждают необменный характер сорбции аминокислот на карбоксильных катионообменниках, а значения энтальпии сорбции аниона, напротив, характерны для ионообменных взаимодействий.

Данные таблицы 3 и величины мольных долей, образующихся соединений, дают возможность рассчитать энтальпии взаимодействия карбоксильных катионитов с каждой из ионных форм аминокислот при различных pH водного раствора. Для:

$$\text{катиона} \quad \Delta H_{+} = \Delta H_{\text{эксн}} - \frac{1}{c_{AK^{+}}} (\Delta \alpha_{\pm} \cdot \Delta H_{\pm} + \Delta \alpha_{-} \cdot \Delta H_{-}), \quad (7)$$

$$\text{биполярного иона} \quad \Delta H_{\pm} = \Delta H_{\text{эксн}} - \frac{1}{c_{AK^{\pm}}} (\Delta \alpha_{+} \cdot \Delta H_{+} + \Delta \alpha_{-} \cdot \Delta H_{-}), \quad (8)$$

$$\text{аниона} \quad \Delta H_{-} = \Delta H_{\text{эксн}} - \frac{1}{c_{AK^{-}}} (\Delta \alpha_{+} \cdot \Delta H_{+} + \Delta \alpha_{\pm} \cdot \Delta H_{\pm}), \quad (9)$$

где α_{+} , α_{-} , $\alpha_{\pm}$ – мольные доли, образовавшихся соединений соответственно с катионами, анионами и биполярными ионами аминокислоты при заданном pH; ΔH_{+} , ΔH_{-} , $\Delta H_{\pm}$ – энтальпии взаимодействия соответственно катионов, анионов и биполярных ионов с карбоксильным катионообменником; $c_{AK^{+}}$, $c_{AK^{-}}$, $c_{AK^{\pm}}$ – концентрация катионной, анионной и биполярной формы аминокислоты в растворе, определенная с учетом ее мольной доли; $\Delta H_{\text{эксн}}$ – экспериментально определенная энтальпия взаимодействия. Уравнения (7) – (9) не учитывают энтальпии сопутствующих взаимодействий в растворе и фазе ионообменника, поэтому их исключают на стадии планирования калориметрического эксперимента и $\Delta H_{\text{эксн}}$, Дж/моль, определяется с учетом только химических взаимодействий между аминокислотой и катионитом:

$$\Delta H_{\text{эксн}} = \Delta H_{\text{изм}} - (\sum_i \Delta H_{\text{разб.}} + \Delta H_{\text{перестр}} + \Delta H_{\text{нейтрализ}} + \Delta H_{\text{компл}}),$$

где $\Delta H_{\text{изм}}$ – калориметрически измеряемая энтальпия смешения; $\sum_i \Delta H_{\text{разб.}}$ – энтальпии разбавления всех участников процесса; $\Delta H_{\text{перестр}}$ – энтальпии конформационных превращений, протекающих в фазе ионита, после поглощения аминокислоты; $\Delta H_{\text{нейтрализ}}$ – энтальпия нейтрализации; $\Delta H_{\text{компл}}$ – энтальпия комплексообразования.

Таким образом, полученные в работе характеристики процессов сорбции глицина и метионина на карбоксильных катионообменниках, свидетельствуют об определяющем влиянии кислотности внешнего раствора на ионную форму сорбата и могут быть использованы для осуществления лабораторных и производственных процессов ионообменного выделения аминокислот. Установлено, что извлечение из щелочных растворов метионина можно проводить на КБ-2, а глицина на КБ-4.

Список литературы

1. Либинсон Г.С. Сорбция органических соединений ионитами. М.: Медицина, 1979. 172 с.
2. Рошаль Е.Р., Демина Н.Г., Шолин А.Ф., Румянцева Н.Ф. Определение аминокислот в виде комплексов с медью // Химико - фармацевт. журн. 1980. Т. 14. № 6. С.110-114.
3. Амелин А.Н., Лейкин Ю.А. Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1991. 104 с.

4. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: СО РАН, 2002. 414 с. (С. 59)
 5. Савицкая Е. М., Ныс П.С. Константы ионизации слабых электролитов в ионитах и методы их определения // Термодинамика ионного обмена. Минск: Наука и техника, 1968. С.187–192.
 6. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. 152 с.
-

Бондарева Лариса Петровна – к.х.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии Воронежской государственной технологической академии, Воронеж, тел. р (4732) 55-34-71

Bondareva Larisa P. - the senior lecturer of faculty physical and colloid chemistry the Voronezh state technological academy, Voronezh, Ph. (4732)55-34-71

Овсянникова Диана Васильевна - ассистент кафедры управления качеством и конструкционных материалов Воронежской государственной технологической академии

Ovsyannikova Diana V. - the assistant to faculty of quality management and constructional materials the Voronezh state technological academy, e-mail: odv80@bk.ru

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., проф, зав. кафедрой аналитической химии Воронежского госуниверситета, тел. (4732) 208-362

Selemeney Vladimir F. - The Doctor of Chemistry , the professor of faculty of analytical chemistry the voronezh state university, Voronezh, e-mail: common@anch.vsu.ru

Лагутина Екатерина Станиславовна – студент Воронежской государственной технологической академии

Lagutina Ekaterina S. – Student the Voronezh state technological academy