



УДК 541.183

Оценка гидратационной способности ионообменника АНКБ-35, насыщенного аминокислотными комплексами меди (II) и никеля (II)

Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Давыдова Е.Г.

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Аннотация

Изопиестическим и ИК-спектроскопическим методами исследованы гидратационные характеристики хелатообразующего ионита АНКБ-35 в различных ионных формах. Показано наличие в ионообменнике энергетически неравноценных молекул растворителя. Вычислены значения энергии Гиббса гидратации ионита в Na^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} -формах, а также насыщенного аминокислотными комплексами меди (II) и никеля (II)

Ключевые слова: ионит, гидратация, комплексные ионы

Isopiestic and IR-spectroscopical methods investigate hydration characteristics of chelated ion exchanger АНКБ-35 in various ionic forms. Presence in an ion exchanger of energetically not interconvertible molecules of a dissolvent is shown. Values of energy of Gibbs of hydration of ion exchanger in Na^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} -forms, and also saturated by aminoacidic complexes of copper (II) and nickel (II) are calculated.

Key words: Ion exchanger, hydration, complex ions

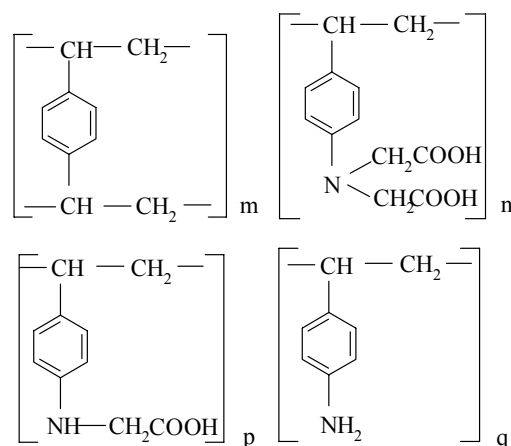
Введение

В природе и в стоках пищевой и фармацевтической промышленности аминокислоты часто присутствуют в виде аминокислотных комплексов с ионами металлов. Возможность использования методов ионообменного разделения в сложных многокомпонентных системах, включающих ионы переходных металлов и физиологически активные вещества, определяется особенностями структуры и устойчивости соединений, образующихся в фазе ионообменника с учетом закономерностей гидратации ионов. Данные о состоянии воды в ионообменных материалах, а также взаимодействиях растворителя с функциональными группами ионообменника и противоионами являются основой для описания сорбционных процессов в системах «ионообменник – ион металла – аминокислота – вода». Применение метода изопиестирования позволило рассмотреть изменение гидратационных характеристик ионообменника в различной ионной форме, дать количественную оценку степени гидратации и определить количество энергетически неравноценных форм растворителя.

Эксперимент

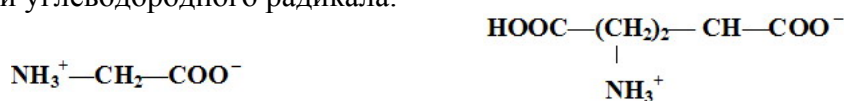
Целью данной работы являлось изучение гидратационной способности полиамфолита АНКБ-35 в форме аминокислотных комплексов ионов Cu(II) и Ni(II).

В работе использовали хелатообразующий аминокарбоксильный амфолит АНКБ-35 (г. Кемерово, завод «Карболит») в натриевой форме. Строение элементарного звена ионита [1]:



Отношение концентрации карбоксильных групп к суммарной концентрации азота в ионите составляет 1,74 [2]. Влажность АНКБ-35 составила 7,3 %.

В качестве водорастворимых лигандов выбраны аминокислоты: глицин (Gly) и глутаминовая кислота (Glu), отличающиеся количеством карбоксильных групп и длиной углеводородного радикала.



Gly[±]

Glu[±]

В роли комплексообразователей выступали ионы Cu(II) и Ni(II), как наиболее часто применяемые в лигандообменной хроматографии [3]. Концентрацию ионов меди и никеля определяли йодометрическим и комплексонометрическим титрованием.

В предыдущих работах [4, 5] было установлено, что при взаимодействии АНКБ-35 с растворами комплексов [CuGly₂], [NiGly₂], [CuGlu₂]²⁻, [NiGlu₂]²⁻ происходит их частичное разрушение и ионообменник насыщается соответственно ионами [CuGly]⁺, [NiGly]⁺, [CuGlu][±], [NiGlu][±].

Гидратационные характеристики полиамфолита АНКБ-35 в различных формах исследовали изопиестическим методом в интервале активности воды (a_w) от 0,110 до 0,980 при 298,0±1,0 К. Образцы АНКБ-35, выдержанные над CaCl₂, а затем над P₂O₅, приводили в изопиестическое равновесие с насыщенными растворами солей: LiCl a_w = 0,110; CaCl₂ – 0,284, Co(NO₃)₂ – 0,488, NH₄NO₃ – 0,618, NaNO₃ – 0,738, KBr – 0,807, Al₂(SO₄)₃ – 0,783, Pb(NO₃)₂ – 0,954, K₂Cr₂O₇ – 0,980. Контроль над достижением равновесия и определение количества поглощенной воды осуществляли методом гравиметрии. Критерием достижения равновесия служило установление постоянной массы образца.

Для получения информации о состоянии воды в ионообменнике использовали метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на приборе «Spekord IR-75». Интерпретацию спектров осуществляли, используя данные работ [6-9].

Результаты и обсуждение

Изотермы сорбции паров воды ионообменником в различных формах, служащие количественной мерой поглощения растворителя представлены на рис. 1.

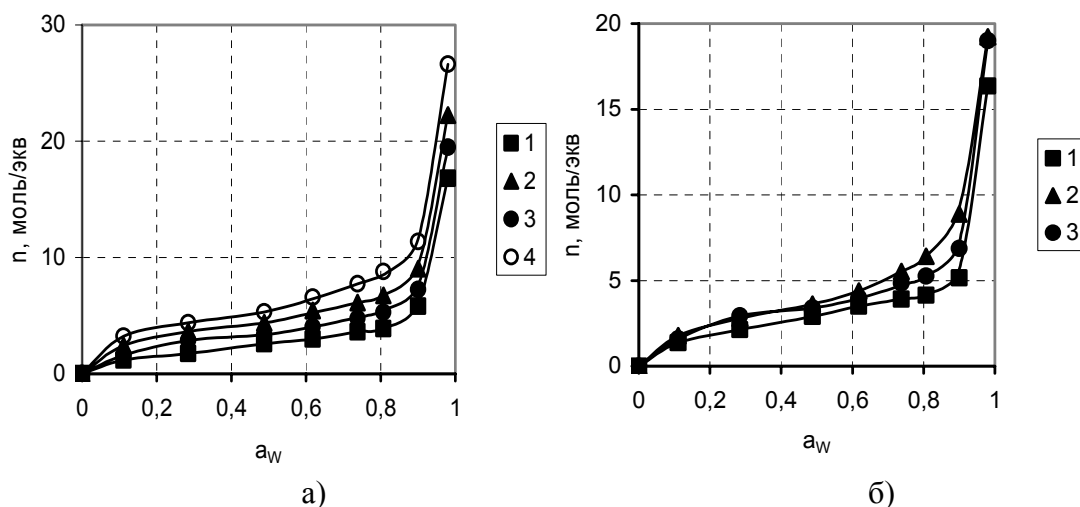


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды различными формами ионита АНКБ-35 при 298 К

а) 1 – Cu^{2+} , 2 – $[\text{CuGly}]^+$, 3 – $[\text{CuGlu}]^+$, 4 – Na^+ ; б) 1 – Ni^{2+} , 2 – $[\text{NiGly}]^+$, 3 – $[\text{NiGlu}]^+$

S - образная форма кривых, характерная для изотерм, описывающих полимолекулярную адсорбцию, предполагает различный характер поглощения паров воды на каждом участке [10]. В первую очередь, происходит гидратация наиболее активных групп с образованием монослоя адсорбированных молекул воды. Затем за счет связывания воды менее активными центрами образуются несколько последующих слоев. По окончании процесса водяных паров ионообменником осмотическое поглощение воды приводит к набуханию.

Согласно полученным данным, присутствие никеля, меди и аминокислотных комплексов в ионообменнике уменьшает величину влагопоглощения во всем интервале активности растворителя по сравнению с натриевой формой. По содержанию общего количества воды различные формы ионообменника можно расположить в следующий ряд:



Сорбционное отношение n/n_A (где n и n_A – соответственно количество поглощенных молекул воды ионообменником в Na^+ -форме и содержащим ионы никеля, меди или аминокислотные комплексы металлов) в ряду изменяется при $a_w=0,110$ в 2,0 – 2,5 раза, при $a_w=0,980$ в 1,4 – 1,6 раза. Наибольшего значения величина n/n_A достигает в случае ионообменника, насыщенного ионами металлов. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в области низкой активности воды, ионообменник, насыщенный исследуемыми ионами, поглощает молекулы воды менее интенсивно по сравнению с натриевой формой. Увеличение количества сорбированных аминокислотных комплексных ионов и катионов металлов, возможно, приводит к повышению степени дегидратации сорбента, что равносильно эффекту, вызываемому увеличением сетчатости. Большее количество сорбированной воды в случае аминокислотных комплексных ионов по сравнению с ионами переходных металлов, вероятно, обусловлено тем, что активные группы

аминокислот участвуют в образовании дополнительных водородных связей с молекулами воды.

На основании данных по изотермам сорбции молекул воды рассчитаны значения свободной энергии гидратации $\Delta G_{\text{гидр}}$ по формуле [11]:

$$\Delta G_{\text{гидр}} = nRT \ln a_w - RT \int_0^{a_w} n \, d \ln a_w$$

где n - количество моль воды на эквивалент фиксированных групп.

Согласно полученным экспериментальным данным, величина $\Delta G_{\text{гидр}}$ отрицательна и существенно изменяется при увеличении содержания воды в ионообменнике. Наибольшие изменения $\Delta G_{\text{гидр}}$ для Na^+ -формы наблюдаются при сорбции до 4,6 моль, $[\text{CuGly}]^+$ до 3,7, для $[\text{NiGly}]^+$ до 3,0, для $[\text{NiGlu}]^\pm$, $[\text{CuGlu}]^\pm$ до 2,9 моль, для Ni^{2+} до 2,1, а для Cu^{2+} до 1,8 моль воды на моль функциональных групп (рис. 2), когда взаимодействие вода - активные центры наиболее интенсивно. Дальнейшее поглощение воды волокном сопровождается незначительным изменением величины $\Delta G_{\text{гидр}}$, что выражается в плавном изменении величин $\Delta G_{\text{гидр}}$.

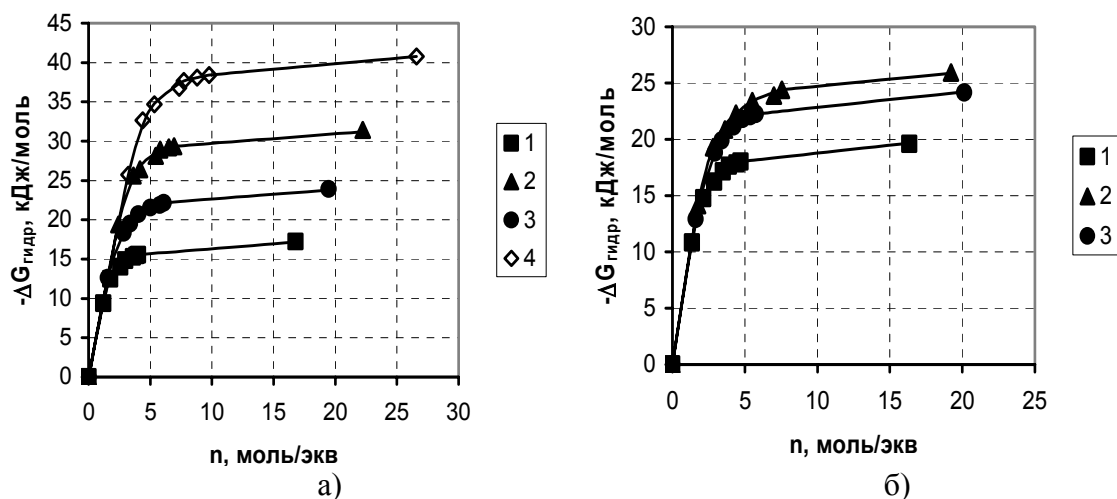


Рис. 2. ΔG гидратации различных форм ионита АНКБ-35 при 298 К
а) 1 – Cu^{2+} , 2 – $[\text{CuGly}]^+$, 3 – $[\text{CuGlu}]^\pm$, 4 – Na^+ ; б) 1 – Ni^{2+} , 2 – $[\text{NiGly}]^+$, 3 – $[\text{NiGlu}]^\pm$

На рис. 3 представлены ИК-спектры различных форм ионообменника в области $3700 - 2500 \text{ см}^{-1}$. Большое количество абсорбционных полос в ИК-спектрах АНКБ-35 в области $3700-3200 \text{ см}^{-1}$, вероятно, вызвано тем, что функциональные группы ионита и аминокислот при гидратации образуют ассоциаты с водой различной степени прочности.

Уменьшение интенсивности полос поглощения в интервале $3695 - 3680 \text{ см}^{-1}$ на спектрах АНКБ-35, насыщенного ионами металлов и комплексными ионами по сравнению с натриевой формой, указывает на снижение количества «свободной» воды, что связано с дегидратацией ионообменника в процессе сорбции. Содержание слабосвязанной воды уменьшается в ряду, аналогичному приведенному выше.

В спектрах АНКБ-35 наблюдаются полосы, отвечающие колебаниям молекул воды, связанных с функциональными группами ионита и аминокислот. В области $3200-3120$ и $3100-3046 \text{ см}^{-1}$ присутствуют максимумы, характеризующие колебания связей $\text{H}_2\text{O} \dots \text{COO}^-$ и $\text{H}_2\text{O} \dots {}^+\text{NH}_3$ соответственно. Меньшая интенсивность полос наблюдается для ионообменника, насыщенного ионами Ni^{2+} и Cu^{2+} .

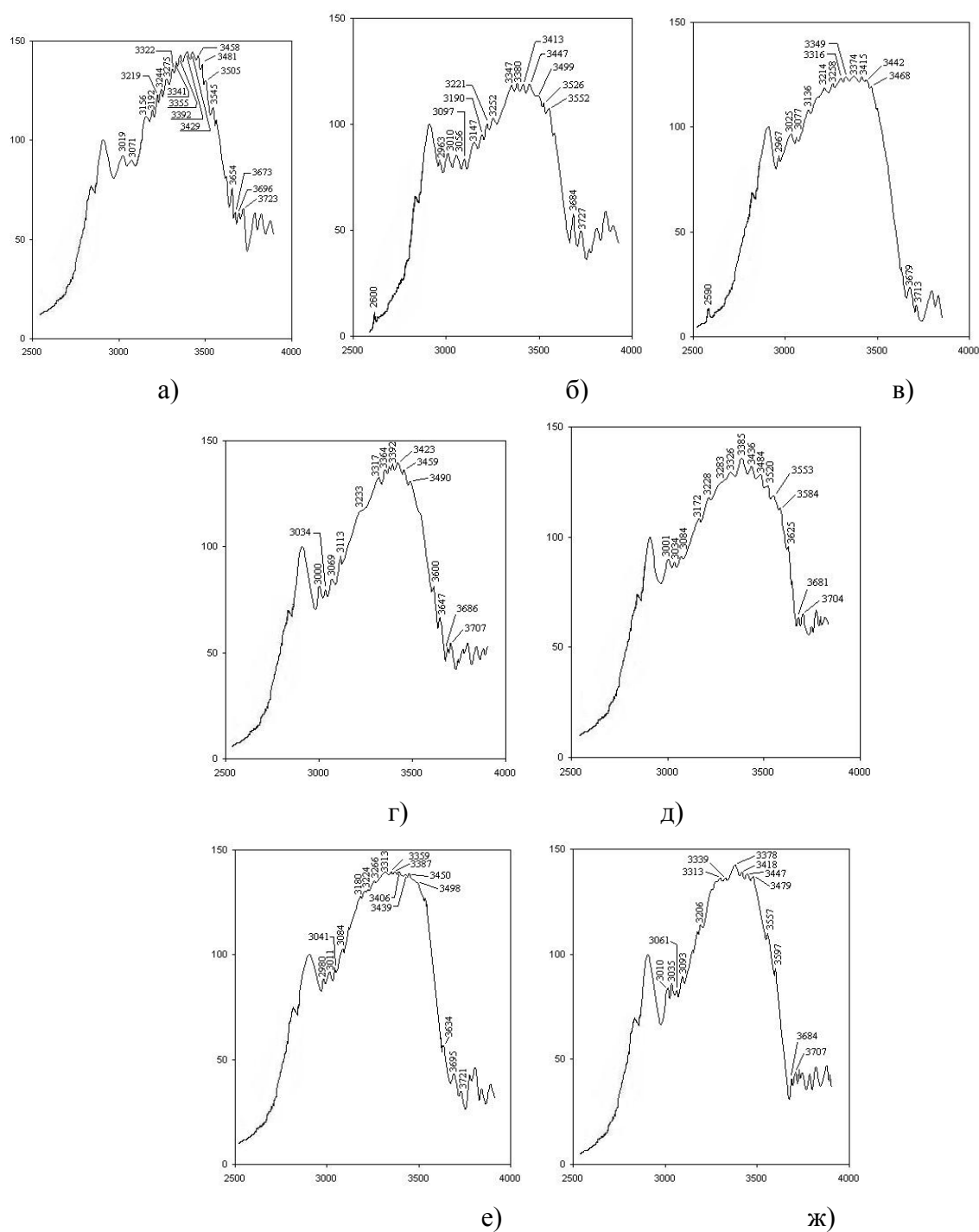


Рис. 3. ИК-спектры различных форм ионита АНКБ-35 (область 2500 – 4000 см^{-1})

а) – Na^+ , б) – Cu^{2+} , в) – Ni^{2+} , г) – $[\text{CuGly}]^+$, д) – $[\text{CuGlu}]^{\pm}$,
е) – $[\text{NiGly}]^+$, ж) – $[\text{NiGlu}]^{\pm}$

По смещению частоты колебаний ОН-групп воды различной степени связанности был рассчитан ряд энергетических характеристик, описывающих гидратацию (табл. 1) [12].

Таблица 1. Параметры водородных связей для различных форм ионита АНКБ-35

Область спектра	Ионные формы	ν_{OH} , cm^{-1}	$\Delta\nu$, cm^{-1}	E_n , $\frac{kJ}{mol}$	$-\Delta H$, $\frac{kJ}{mol}$	$K_n \cdot 10^5$, cm^{-1}	$K_{OH} \cdot 10^6$, cm^{-1}	R_{O-O} , А	R_{O-N} , А	Δr_{O-H} , А
Слабо-связанная вода	Na^+	3696	4	0,283	2,680	0,037	12,847	2,839	3,113	0
	Cu^{2+}	3680	20	1,414	5,992	0,186	12,719	2,835	3,084	0,001
	Ni^{2+}	3680	20	1,414	5,992	0,186	12,719	2,835	3,084	0,001
	$[CuGly]^+$	3686	14	0,990	5,013	0,130	12,767	2,837	3,094	0,001
	$[NiGly]^+$	3685	15	1,061	5,189	0,139	12,759	2,837	3,093	0,001
	$[CuClu]^\pm$	3681	19	1,344	5,840	0,177	12,727	2,836	3,085	0,001
	$[NiClu]^\pm$	3684	16	1,132	5,359	0,149	12,751	2,836	3,081	0,001
Ассоциаты вода – вода	Na^+	3441	259	18,317	21,562	2,406	10,802	2,781	2,647	0,014
	Cu^{2+}	3413	287	20,297	22,697	2,666	10,578	2,775	2,596	0,015
	Ni^{2+}	3415	285	20,156	22,618	2,648	10,594	2,775	2,600	0,015
	$[CuGly]^+$	3423	277	19,590	22,298	2,573	10,658	2,777	2,615	0,015
	$[NiGly]^+$	3439	261	18,459	21,645	2,425	10,786	2,781	2,644	0,014
	$[CuClu]^\pm$	3436	264	18,671	21,769	2,453	10,762	2,780	2,638	0,014
	$[NiClu]^\pm$	3418	282	19,944	22,499	2,620	10,618	2,776	2,605	0,015
Вода – аминок-группа	Na^+	3392	308	21,783	23,513	2,861	10,410	2,770	2,558	0,016
	Cu^{2+}	3375	325	22,985	24,153	3,019	10,273	2,766	2,527	0,017
	Ni^{2+}	3374	326	23,056	24,190	3,029	10,265	2,766	2,525	0,017
	$[CuGly]^+$	3392	308	21,783	23,513	2,861	10,410	2,770	2,558	0,016
	$[NiGly]^+$	3387	313	22,136	23,703	2,908	10,369	2,769	2,549	0,017
	$[CuClu]^\pm$	3385	315	22,278	23,779	2,927	10,353	2,768	2,545	0,017
	$[NiClu]^\pm$	3378	322	22,773	24,041	2,992	10,297	2,767	2,532	0,017
Вода – группа COO^-	Na^+	3219	481	34,018	29,384	4,469	9,022	2,731	2,242	0,025
	Cu^{2+}	3147	553	39,110	31,506	5,138	8,445	2,714	2,111	0,029
	Ni^{2+}	3136	564	39,888	31,818	5,240	8,357	2,712	2,091	0,030
	$[CuGly]^+$	3215	485	34,301	29,506	4,506	8,990	2,730	2,235	0,026
	$[NiGly]^+$	3180	520	36,776	30,552	4,831	8,710	2,722	2,171	0,028
	$[CuClu]^\pm$	3172	528	37,342	30,786	4,905	8,646	2,720	2,156	0,028
	$[NiClu]^\pm$	3206	494	34,937	29,778	4,590	8,918	2,728	2,219	0,026
Вода кристалло-гидратов	Cu^{2+}	2600	1100	77,795	44,435	10,220	4,059	2,590	1,113	0,058
	Ni^{2+}	2590	1110	78,503	44,637	10,313	3,979	2,588	1,094	0,059

Полученные значения позволяют судить о прочности водородной связи. Уменьшение энергии E_n с одновременным увеличением интенсивности полос, характеризующих колебания ассоциированных ОН-групп, может быть вызвано ростом числа молекул с ослабленными водородными связями, вследствие увеличения степени гидратации [13]. В интервалах частот, отвечающих ассоциатам вода – вода, вода – аминокгруппа и вода – ионизированная карбоксильная группа минимальное смещение частоты валентных колебаний характерно для Na^+ -формы ионита. Максимальная энергия водородной связи наблюдается для медной и никелевой форм ионита. Для этих форм также характерной особенностью является наличие пиков поглощения вблизи 2600 см^{-1} , которые могут быть отнесены к колебаниям ОН-групп воды, координированной ионом металла, характеризующихся наибольшей энергией водородной связи.

Заключение

Таким образом, молекулы воды участвуют в образовании водородных связей с функциональными группами ионита и аминокислот, а также координируются

ионами металлов. Различные формы ионообменника по содержанию гидратной воды, можно расположить в ряд:



Наибольшее содержание воды характерно для натриевой формы ионообменника, что, вероятно, обусловлено максимально возможным содержанием осмотически активных частиц в ионообменнике. Низкие величины гидратации медной и никелевой форм ионообменника, вероятно, обусловлены возможностью дополнительной сшивки с участием этих ионов, то есть сжатием полимерной матрицы, что вызывает помимо дегидратации функциональных групп, вытеснение значительного количества «свободной» воды. Поглощение комплексных ионов вызывает не столь сильное снижение гидратации, поскольку они взаимодействуют лишь с частью иминодиуксусной группы ионита. То есть они, во-первых, не «сшивают» ионит, а во-вторых, не так сильно уменьшают количество осмотически активных частиц в ионите по сравнению с ионами меди и никеля.

Список литературы

1. Практикум по ионному обмену / Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю., Чикин Г.А. -Воронеж: ВГУ, 1999. -173 с.
2. Шкутина И.В. Параметры протолиза аминокарбоксильных полиэлектролитов // Химия: Теория и технология. -Воронеж: ВГУ, 1999. -Вып. 1. -С. 125.
3. Даванков В.А. Лигандообменная хроматография / В.А.Даванков, Дж. Навратил, Х. Уолтон. -М.: Мир, 1989. -294 с.
4. Астапов А.В. Комплексообразование анионов глицина и глутаминовой кислоты с ионами Cu(II) и Ni(II) на полиамфолите АНКБ-35: Дис. ... канд. хим. наук. - Воронеж.: ВГУ, 2004. -137 с.
5. Амелин А.Н., Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Амелина Ж.С. Комплексообразование и ионный обмен в системе глицин – ион меди (II) – ионит АНКБ-35 при различных температурах // Вестник ВГТА. –Воронеж, 2004. № 9. С. 71-76.
6. Г. Цундель. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. /Пер. с англ. Ше Мидона: Под ред. Ю.Н. Чиргадзе. –М.: Мир. –1972. –406 с.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Иностран. лит., 1963. - 590 с.
8. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966. -412 с.
9. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. /Пер. с англ. А.А. Слинкина, В.И. Якесона, Т.И. Титовой: Под ред. В.И. Лыгина. –М.: Мир, 1969. –514 с.
10. Михеев Ю.А., Заиков Г.Е. Адсорбция и сольватация воды полимерами // Российский хим. журнал. 1999. Т.63, N2. С.67-73.
11. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Я. Методы исследования ионитов. - М.: Химия, 1976. -280 с.
12. Селеменев В.Ф. Обменные процессы и межмолекулярные взаимодействия в системе ионит – вода – аминокислота: Дисс. ... докт. хим. наук. –Воронеж: ВГУ, 1993. –621 с.
13. Уэндланд У. Термические методы анализа / Пер. с англ. под ред. В.А. Степанова, В.А. Берштейна. –М.: Мир, 1978. –326 с.

Астапов Алексей Владимирович – к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии Воронежской государственной технологической академии

Перегудов Юрий Семенович - к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии Воронежской государственной технологической академии

Давыдова Екатерина Геннадьевна - к.х.н., ассистент кафедры общей и неорганической химии Воронежской государственной технологической академии

Astapov Aleksey V. – senior lecturer of General and Inorganic Chemistry Department, Voronezh State Technological Academy; tel. (4732) 55-38-87, e-mail: inorganic_033@mail.ru

Peregudov Yuriy S. – senior lecturer of General and Inorganic Chemistry Department, Voronezh State Technological Academy; tel. (4732) 55-38-87, e-mail: inorganic_033@mail.ru

Davydova Ekaterina G. – assistant of General and Inorganic Chemistry Department, Voronezh State Technological Academy; tel. (4732) 55-38-87, e-mail: inorganic_033@mail.ru