

## Влияние физико-химических условий среды на соотношение вкладов специфичной и неспецифичной сорбции L-лизина в сорбцию молекулярно импринтированными сорбентами

Полякова И.В., Ежова Н.М., Писарев О.А.

Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
С.-Петербург

Поступила в редакцию 8.09.2010 г.

### Аннотация

Исследованы равновесно-кинетические параметры и термодинамические функции сорбции L-лизина новыми молекулярно импринтированными сорбентами. Показано влияние физико-химических факторов на соотношение вкладов специфичного и неспецифичного связывания в неоднородное распределение L-лизина в импринтированных полимерных сетках.

**Ключевые слова:** L-лизин, МИПы, энергетическая неоднородность распределения сорбата

The equilibrium and kinetic parameters and thermodynamic functions of L-lysine sorption on new molecularly imprinted sorbents have been investigated. There have been shown the physico-chemical factors influence on ratio of the specific and non-specific binding contributions into the L-lysine heterogeneous distribution in the imprinted polymeric nets.

**Keywords:** L-lysine, MIPS, energetically heterogonous distribution of sorbate

### Введение

Повышение эффективности сорбционных и хроматографических процессов требует решения ряда фундаментальных проблем, связанных с поиском селективных сорбентов нового поколения. В этой связи все большее внимание уделяется созданию сорбентов на основе полимерных систем, структурно настраиваемых на наноуровне. К таким системам можно отнести молекулярно импринтированные полимеры (*molecularly imprinted polymers* – МИПы) или полимеры с молекулярными «отпечатками», на которых селективная сорбция осуществляется в результате специфичного молекулярного узнавания целевого выделяемого компонента. Принципы создания МИПов описаны в работах [1, 2].

Наряду с высокоаффинными сорбционными центрами – полостями, комплементарными к целевым молекулам, в процессе синтеза в матрице МИПов формируются также сорбционные центры с меньшей степенью сродства к целевым молекулам [3]. В результате из-за различия в сорбционных константах сорбция осуществляется при энергетически неоднородном распределении сорбата, а соотношение вкладов специфичного и неспецифичного связывания в сорбцию зависит не только от структуры сорбционной поверхности, но также от физико-химических свойств сорбтива и сорбционной среды.

Целью работы являлось изучение влияния физико-химических факторов на равновесие и кинетику сорбции аминокислоты L-лизина новыми импринтированными сорбентами – лиз-МИПами.

## Эксперимент

В работе использовался L-лизина  $[\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}]$ , в структуре которого содержатся две аминогруппы ( $\text{pK}_{\text{a}1}=8,95$  и  $\text{pK}_{\text{a}2}=10,5$ ) и одна карбоксильная группа ( $\text{pK}_{\text{a}}=2,18$ ), что придает аминокислоте свойства амфолита. Исследовались полимеры, синтезированные методом радикальной сополимеризации метакриловой кислоты (МАК) и гидрофобного сшивающего агента диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ), импринтированные шаблонными молекулами L-лизина (лизМИПы), при концентрации аминокислоты в полимеризационной массе 3 моль % и 6 моль %. (лиз-МИП-3, лиз-МИП-6). Контрольный полимер (КП) синтезирован в аналогичных с лиз-МИПами условиях, но без введения темплатов аминокислоты в полимеризационную массу [4]. Равновесие и кинетика сорбция L-лизина исследовались статическим методом [5].

## Обсуждение результатов

Неспецифичная сорбция на сополимерах МАК-ДМЭГ может осуществляться фиксированными карбоксильными группами, обеспечивающими катионообменную сорбцию, и гидрофобными радикалами структурных единиц полимерных сеток сорбентов, обеспечивающими молекулярную сорбцию. Исследование коэффициентов распределения ( $\Gamma$ ) и термодинамических функций показало, что при варьировании физико-химических факторов среды ( $\text{pH}$ , температура  $T$ , и ионная сила  $J$ ) неспецифичные взаимодействия могут определяться, как энтропийным, так и энтальпийным членом изменения свободной энергии сорбции. При этом в условиях, способствующих улучшению доступности карбоксильных фиксированных групп сорбентов, превалировал вклад ион-ионных взаимодействий в неспецифичное связывание (табл. 1).

Доминирующий вклад специфичного связывания в сорбцию L-лизина наиболее ярко наблюдался на сорбенте с наибольшей степенью импринтинга – лиз-МИПе-6 при  $\text{pH}$  8,0 в условиях сорбции наиболее близких к условиям синтеза, и, соответственно, улучшающих аффинное сродство аминокислоты к комплементарным микроотпечаткам. При сорбции сорбентом с меньшей степенью импринтинга (лиз-МИПом-3) взаимовлияние специфичных и неспецифичных сорбционных центров в большей степени зависело от факторов среды.

При сорбции органических молекул МИПами может наблюдаться размытие элюиционного фронта. Причиной может быть низкая степень импринтинга, при которой соотношение вкладов специфичного и неспецифичного связывания сорбата сдвигается в сторону неспецифичных взаимодействий, суммарная энергия которых препятствует диффузии сорбтива к аффинным участкам сорбции и массоперенос значительно замедляется [6]. Поэтому одной из задач, поставленных в работе, являлось исследование основных кинетических параметров сорбции L-лизина лиз-МИПами в условиях, способствующих увеличению вклада специфичной сорбции, а именно при  $\text{pH}$  8,0 и  $J=0,2\text{M}$ .

Таблица 1. Термодинамические функции сорбции L-лизина КП и лизМИПами при варьировании физико-химических факторов сорбционной среды

сорбент	J, М	293 °K				310 °K			
		$\Gamma_1$	$\Delta G$ , кДж/ моль	$\Delta H$ кДж/ моль	$T\Delta S$ кДж/ моль	$\Gamma_2$	$\Delta G$ кДж/ моль	$\Delta H$ кДж/ моль	$T\Delta S$ кДж/ моль
pH 6,5									
КП	0.1	76.7	–	61.8	72.3	308.8	– 14.8	61.8	76.5
	0.2	48.8	10.5	47.7	57.2	143.2	– 12.8	47.7	60.5
	0.4	85.5	–9.5 –10.8	35.0	45.8	188.1	– 13.5	35.0	48.5
лизМИП-3	0.1	256.9	–13.5	–32.4	– 18.9	123.6	– 12.4	– 32.4	– 20.0
	0.2	66.5	–10.2	46.4	56.7	189.6	– 13.5	46.4	59.9
	0.4	100.1	–11.2	35.8	47.0	224.5	– 13.9	35.8	49.7
лизМИП-6	0.1	200.3	–12.9	–12.5	0.4	151.1	–12.9	–12.5	0.4
	0.2	150.0	–12.2	–1.6	10.6	144.7	–12.8	–1.6	11.2
	0.4	218.2	–13.1	–8.7	0.4	179.5	–13.4	–8.7	4.7
pH 8,0									
КП	0.1	122.0	–11.7	– 81.3	– 69.6	19.5	– 7.6	– 81.3	– 73.7
	0.2	109.5	–11.4	– 78.0	– 66.6	18.6	– 7.6	– 78.0	– 70.4
	0.4	124.9	–11.7	– 29.0	– 17.3	56.9	– 10.7	– 29.1	– 18.3
лизМИП-3	0.1	67.9	–10.3	– 7.1	3.2	57.9	– 10.4	– 7.1	3.4
	0.2	24.9	– 7.8	10.4	18.2	31.5	– 8.9	10.4	19.2
	0.4	57.5	– 9.9	–21.1	–11.3	35.7	– 9.2	– 21.4	– 11.9
лизМИП-6	0.1	102.6	–11.3	–4.3	7.0	93.2	–11.7	–4.3	7.4
	0.2	144.9	–12.1	–6.2	5.9	126	–12.4	–6.2	6.2
	0.4	113.0	–11.5	0.5	12.0	114.4	–12.2	0.5	12.7
pH 11,0									
КП	0.1	32.4	– 8.5	– 37.4	– 29.0	13.9	– 67.8	– 37.4	– 30.9
	0.2	25.0	– 7.8	– 34.3	– 26.5	11.5	– 62.8	– 34.3	– 28.1
	0.4	15.1	– 6.6	– 21.9	– 15.3	9.2	– 5.7	– 21.9	– 16.2
лизМИП-3	0.1	12.3	– 6.1	38.8	44.9	29.5	– 8.7	38.8	47.5
	0.2	10.3	– 5.7	31.6	37.2	21.0	– 7.8	31.6	34.4
	0.4	21.4	– 7.4	6.4	13.8	24.7	– 8.3	6.4	14.6
лизМИП-6	0.1	8.8	– 5.3	76.2	81.5	48.8	– 10.0	76.2	86.2
	0.2	17.6	– 7.0	67.0	74.0	79.9	– 11.3	67.0	78.3
	0.4	21.0	– 7.4	46.2	53.6	59.6	– 10.5	46.2	56.7

Основные кинетические параметры были получены при обработке экспериментальных данных посредством кинетических моделей, описывающих различное распределение сорбтива в объеме зерна сорбента [7]. Из таблицы 2 видно, что наиболее медленная кинетика наблюдалась при сорбции аминокислоты на лизМИПе-3. По всей видимости, низкий коэффициент аффинного связывания и наиболее выраженное неоднородное распределение сорбционных сайтов при трудной доступности аффинных центров ухудшали массоперенос. Улучшение кинетических параметров наблюдалось на лизМИПе-6. Близкие величины эффективных коэффициентов и средних времен диффузии для двух моделей указывали на узкое распределение комплементарных полостей в полимерной матрице, а быстрый массоперенос при высоком значении коэффициента распределения свидетельствовал о высокой доступности специфичных сорбционных центров.

Таблица 2. Основные кинетические параметры сорбции лизина карбоксильными катионитами на основе МАК и ДМЭГ, рН 8,0, J = 0,2 М

$d_c$ , мкм	$tg\alpha$	Модель «оболочка-ядро»		Модель Бойда	
		$\bar{D} \times 10^7$ , см <sup>2</sup> /сек	$\bar{t}$ , сек	$\bar{D} \times 10^7$ , см <sup>2</sup> /сек	$\bar{t}$ , сек,
Сорбция на КП, $\Gamma = 109,5$					
70-90	0,09	5,9	90	6,2	94
100-160	0,10	12,8	64	18,0	76
Сорбция на лизМИПе-3, $\Gamma = 24,9$					
70-90	0,06	3,0	179	11,1	187
100-160	0,07	6,3	131	25,9	156
Сорбция на лизМИПе-6, $\Gamma = 144,9$					
70-90	0,06	20,3	51	21,3	53
100-160	0,07	35,6	45	49,8	53

\*  $\bar{D}$  - средний эффективный коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/сек;  $\bar{t}$  - среднее время диффузии, сек;  $tg\alpha$  – тангенс угла наклона начальных участков кинетических кривых,  $F=f(t^{1/2})$ , где  $F$  – степень насыщения.

## Заключение

Исследование равновесия и кинетики сорбции L-лизина новыми импринтированными сорбентами показало, что вклад специфического связывания возрастал в физико-химических условиях сорбции, близких к условиям синтеза МИПов и способствующих аффинному средству аминокислоты с комплементарными полостями. Массоперенос улучшался с ростом степени импринтинга при узком распределении и высокой доступности комплементарных полостей.

## Список литературы

1. Allender C. J. Molecularly imprinted polymers: technology and applications // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2005. V.57. №5. P.1731–1732.
2. Spivak D.A. Optimization, evaluation, and characterization of molecularly imprinted polymers // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2005. T.57. №4. P.1779–1794.
3. Kim, G. Guiochon Thermodynamic Studies on the Solvent Effects In Chromatography on Molecularly Imprinted Polymers. 1. Nature of the Organic Modifier. // *Anal. Chem*. 2005, V. 77, p.1708–1717.
4. Н. М. Ежова, И. В. Полякова, О. А. Писарев О.А. Сорбция лизина молекулярно импринтированными карбоксильными сорбентами // *Приклад. Биохимия и Микробиология*. 2009. Т.45. № 2. С.124–129.
5. Либинсон Г.С. Сорбция органических соединений ионитами. // М.: Медицина. 1979. 182 с.
6. Kim, G. Guiochon. Thermodynamic functions and intraparticle mass transfer kinetics of structural analogues of a template on molecularly imprinted polymers in liquid chromatography // *J.of Chromatogr*. 2005. V.1097. № 1. P.84–97.

7.Polyakova I. V., Kolikov V. M., Pisarev O. A.. Mass Transfer Effects in Preparative Chromatography of Antibacterial Antibiotic Eremomycin on Polymeric Sorbents. // J.Chrom.A. 2003. V.1006. №2. P251-260.

*Работа осуществлялась при поддержке гранта РФФИ 09-03-00516.*

**Полякова Ирина Валериевна** - старший научный сотрудник лаборатории полимерных наносистем и биотехнологических продуктов, Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук, Санкт-Петербург, тел.: (812) 3283302

**Ежова Надежда Михайловна** - к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории полимерных наносистем и биотехнологических продуктов, Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук, Санкт-Петербург

**Писарев Олег Александрович** - зав. лаб. полимерных наносистем и биотехнологических продуктов, Институт высокомолекулярных соединений Российской Академии Наук, Санкт-Петербург

**Polyakova Irina V.** - senior research worker, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, S-Peterburg, e-mail: [pol\\_irina\\_val@list.ru](mailto:pol_irina_val@list.ru)

**Ezhova Nadezhda M.** - Candidate of Chemical Science, research worker, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, S-Peterburg

**Pisarev Oleg A.** - laboratory chief, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, S-Peterburg

УДК 541

## **Сорбция аммония из поверхностной воды на клиноптилолите, модифицированном полиэтиленимином**

Кац Э.М.

*Учреждение РАН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского (ГЕОХИ РАН), Москва*

Поступила в редакцию 8.09.2010 г.

### **Аннотация**

В статических условиях показана линейность изотерм сорбции аммония и совпадение данных, полученных на модифицированном ПЭИ и природном клиноптилолитах. Для исследования выбрана  $\text{Na}^+$  форма сорбентов, характеризующаяся более высоким значением коэффициентом распределения аммония. Показано, что динамика сорбции микрокомпонента аммония на модифицированном ПЭИ цеолите происходит при незначительном изменении концентраций макрокомпонента кальция в растворе. Изучена динамика десорбции аммония и кальция с исследованных сорбентов раствором 2N NaCl. В динамических условиях в циклах "сорбция-десорбция" подтверждена высокая селективность сорбции аммония к модифицированному ПЭИ и природному цеолитам. На модифицированном ПЭИ цеолите отмечается значительное ухудшение сорбционных и десорбционных свойств кальция. Показана возможность использования модифицированного ПЭИ цеолита для очистки поверхностных вод от иона аммония в динамических циклах "сорбция-десорбция".

**Ключевые слова:** цеолиты, модифицированные цеолиты, поверхностная вода, аммоний, сорбция, десорбция.