

На правах рукописи



Трунаева Евгения Сергеевна

**НЕОБМЕННАЯ СОРБЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ
ПОЛИСТИРОЛЬНЫМИ АНИОНООБМЕННИКАМИ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж - 2018

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Хохлова Оксана Николаевна

Официальные оппоненты:

Золотухина Екатерина Викторовна, доктор химических наук, ФГБУН «Институт проблем химической физики РАН» лаборатория электродных процессов в жидкостных системах, заведующая.

Перегудов Юрий Семенович, кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», кафедра неорганической химии и химической технологии, доцент.

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится «13» декабря 2018 г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам на базе Воронежского государственного университета по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, химический факультет, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в зональной научной библиотеке Воронежского государственного университета на сайте <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат разослан «16» октября 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сладкопевцев Борис Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Необменная сорбция веществ ионообменниками - это процесс поглощения, в котором ионная форма сорбента остается неизменной. Условиями ее протекания в общем случае является поглощение нейтральных частиц, совпадение ионных форм ионообменника, противоиона поглощаемого вещества и электролита, определяющего рН среды, а для исключения перезарядки и необменного закрепления цвиттерлитов ионная форма ионообменника должна быть солевой. Выявление закономерностей необменного поглощения сложных органических веществ, таких как аминокислоты, анионообменниками различной природы и термодинамическое описание этого процесса является актуальной задачей химии сорбционных процессов.

Явление необменной сорбции, которое в силу своей экологичности выгодно отличается от ионного обмена, может быть использовано для безреагентного разделения многокомпонентных смесей, поскольку десорбцию поглощенных веществ можно проводить водой. Исследование закономерностей необменной сорбции веществ из многокомпонентных растворов, взаимного влияния сорбатов при их поглощении ионообменниками и факторов, влияющих на протекание процессов сорбции-десорбции, позволяет определить условия наиболее эффективного разделения смесей веществ на ионитах в условиях необменного поглощения, что является важной практической задачей.

Степень разработанности темы исследования.

Несмотря на то, что в литературе имеется достаточное количество работ, посвященных изучению закономерностей необменного поглощения веществ ионообменниками, остается не до конца ясной природа сорбционных центров и сил, действующих при закреплении сорбата в фазе сорбента. Особенно актуальным является выявление доминирующих сил, действующих в системе сорбат – сорбент для веществ, способных к многоточечным взаимодействиям, например, аминокислот.

Термодинамические подходы для описания поглощения веществ сорбентами различной природы развиты для адсорбции на твердых поглотителях и для сорбции электролитов на ионообменниках. Однако они не могут быть применены для описания необменной сорбции веществ ионообменниками без существенных ограничений и дополнений, накладываемых природой сорбционных центров и поглощаемых веществ. Поэтому необходима разработка термодинамического подхода, описывающего необменную сорбцию веществ ионообменниками из индивидуальных растворов и их смесей, что является важной научной задачей физической химии сорбционных процессов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. Проект № 1390.

Цель работы – установление физико-химических закономерностей, термодинамическое описание и формирование основ практического применения необменной сорбции ароматических аминокислот и смесей с их участием полистирольными анионообменниками.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Установление природы сорбционных центров и основных действующих сил в фазе сорбента при необменной сорбции аминокислот ионообменниками.
2. Разработка термодинамического подхода для описания необменной сорбции веществ ионообменниками.

3. Выявление основных факторов, определяющих особенности протекания необменного поглощения в системе «анионообменник - аминокислота».

4. Установление закономерностей разделения смесей веществ с участием аминокислот на анионообменниках различного типа в условиях необменного поглощения.

Научная новизна.

Методом квантово-химического моделирования установлено, что при необменной сорбции аминокислот ионообменниками различной природы сорбционными центрами являются функциональные группы с противоионами, а закрепление поглощенного вещества в фазе сорбента происходит за счет образования водородных связей между гидратными оболочками положительно и отрицательно заряженных групп сорбата и сорбента. При усложнении строения бокового радикала цвиттерлита в системе «анионообменник АВ-17(С1)-аминокислота» структурные и энергетические характеристики меняются незначительно, энергия водородной связи при закреплении триптофана, фенилаланина и гистидина в анионите является одинаковой, а вклад кулоновских и гидрофобных взаимодействий мал.

Разработан термодинамический подход для описания необменной сорбции веществ и их смесей ионообменниками, основанный на представлении о стехиометричности процесса необменного поглощения - на одном сорбционном центре удерживается определенное количество поглощенного вещества. Подход позволяет рассчитать коэффициенты равновесия, коэффициенты активности компонентов фазы сорбента, термодинамические константы равновесия, дифференциальные и интегральные энергии Гиббса процесса необменной сорбции.

Установлено, что необменное поглощение ароматических аминокислот из индивидуальных водных растворов полистирольными анионообменниками характеризуется близкими (и невысокими) величинами сорбции и значениями термодинамических характеристик, что вызвано поглощением в узком концентрационном интервале, обусловленном малой растворимостью аминокислот и идентичностью закреплению их в сорбенте.

Показано, что необменная сорбция ароматических аминокислот анионообменниками из смесей с другими кислотами меньше, по сравнению с сорбцией из индивидуальных растворов, что в присутствии сопутствующей аминокислоты определяется свойствами боковых радикалов цвиттерлитов, а при поглощении из солянокислых растворов перезарядкой в катион. При сорбции аминокислот в смеси с солями эффект высаливания не оказывает значимого влияния на величину поглощения аминокислот, а определяющим является образование органо-минеральной соли в растворе.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Установление закономерностей необменной сорбции аминокислот из индивидуальных водных растворов и смесей с другими веществами, выявление природы сорбционных центров и основных действующих сил в фазе сорбента при необменном поглощении аминокислот анионообменниками, разработка термодинамического подхода, позволяющего описывать необменное поглощение веществ ионообменниками, развивают теоретические представления о равновесии в сорбционных системах, в отсутствие ионного обмена. Выявленные физико-химические закономерности необменной сорбции являются научной основой безреагентного способа разделения многокомпонентных растворов, для эффективной реализации которого при разделении аминокислотсодержащих смесей обоснован выбор высокоосновных анионообменников и определены рациональные условия проведения сорбционно-

десорбционных процессов (характеристики слоя сорбента, состав и скорость пропускания раствора, эффективность десорбции поглощенного компонента водой, цикличность процесса).

Положения, выносимые на защиту.

1. Необменная сорбция аминокислот ионообменниками протекает преимущественно за счет формирования водородных связей с сорбционными центрами, в качестве которых выступают гидратированные функциональные группы сорбентов с противоионами различной природы.

2. Термодинамические характеристики процесса необменной сорбции ароматических аминокислот полистирольными анионообменниками определяются составом равновесных фаз и стехиометричностью взаимодействия «аминокислота - сорбционный центр».

3. Применение высокоосновных анионообменников позволяет проводить эффективное безреагентное обессоливание растворов аминокислот в условиях необменного поглощения.

Личный вклад автора.

Все представленные в диссертационной работе данные получены автором лично и при его непосредственном участии. Совместно с научным руководителем проведена постановка цели и задач исследования, анализ и обсуждение результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту и выводы.

Степень достоверности и апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях: XIV конференция «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов Иониты-2014» и Третий симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов» (Воронеж, 2014); VII Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН» (Воронеж, 2015); Всероссийская конференция с международным участием, посвященная памяти проф. М.С. Вигдергауза «Теория и практика хроматографии» (Самара, 2015); V Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов» (Сочи, 2016); 15-ая Международная научно-практическая конференция, посвященная 115-летию открытия хроматографии и 100-летию Воронежского государственного университета «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов ИОНИТЫ-2017» (Воронеж, 2017).

Публикации: по теме диссертации опубликована 21 печатная работа, в том числе 10 статей в реферируемых журналах из перечня ВАК и 11 материалов и тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы (142 источника), изложена на 148 страницах, включает 10 таблиц, 43 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены данные об апробации работы, структуре и объеме диссертации.

В первой главе обобщены и систематизированы литературные данные о методах квантовой химии, компьютерном моделировании структур веществ и возможностях программы Gaussian для расчета свойств молекул и сложных химических систем. Проанализированы различные теоретические представления, описывающие

равновесие между фазами сорбента и раствора, а также некоторые закономерности необменной сорбции веществ ионообменниками.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. В качестве сорбентов для необменного поглощения выбраны стиролдивинилбензолные анионообменники: высокоосновный монофункциональный ионообменник макропористого типа АВ-17-2П в Cl-форме, имеющий четвертичный азот в качестве функциональных групп и содержащий большое количество воды в фазе сорбента, монофункциональный слабонабухающий анионообменник средней силы АН-251 в HCl-форме, имеющий в качестве ионогенных групп азот в пиридиновом цикле, и низкоосновный слабонабухающий бифункциональный анионообменник АН-221 в HCl-форме с первичным и вторичным азотом в роли функциональных групп. В качестве сорбатов выбраны аминокислоты, имеющие ароматический радикал: фенилаланин, триптофан и гистидин, последние из которых содержат гетероатом в пятичленном цикле. Кроме того, использованы смеси этих цвиттерлитов друг с другом и минеральными веществами (соляной кислотой, хлоридом натрия и хлоридом кальция).

Квантово-химическое моделирование структуры ионообменников и аминокислот, вычисление энергий проводилось с использованием программы Gaussian 03 методом гибридного функционала плотности B3LYP в базисе 6-31G++(d,p). Стартовые фрагменты исследуемых систем располагали различным образом относительно друг друга, оптимизированными считались структуры, характеризующиеся наименьшей энергией.

Исследование необменной сорбции аминокислот и аминокислотсодержащих смесей при различном содержании компонентов проводилось в статических условиях методом переменных концентраций при температуре 293 ± 2 K из водных растворов, в которых исследуемые аминокислоты находятся в виде нейтральных частиц или коионов. Исследуемый концентрационный интервал для аминокислот составлял 0,0025-0,0500 моль/дм³. Определение количества сорбированного вещества осуществляли по разнице концентраций исходного и равновесного растворов с учетом объема и массы контактирующих фаз. В ряде случаев содержание поглощенного компонента определяли по количеству десорбированного вещества. Для выявления возможности разделения аминокислотсодержащих смесей различного состава варьировали условия проведения сорбционно-десорбционных процессов. Исследуемые растворы анализировали на содержание аминокислот спектрофотометрически ($S_r=0,05$, а в смесях до 0,12), ионов кальция комплексометрически ($S_r=0,02$), Cl-ионов титриметрически ($S_r=0,02$). Контроль pH растворов до и после сорбции проводили потенциометрически ($S_r=0,05$).

В третьей главе приведены и обсуждены результаты квантово-химического моделирования межчастичных взаимодействий в фазе сорбента при необменной сорбции аминокислот ионообменниками.

Исследованы системы, содержащие ионообменники различной природы в минеральной и аминокислотной ионных формах и водные растворы аминокислот: АН-221(HCl)+Phe[±] +6H₂O, АВ-17(Cl)+АК[±] +10H₂O (где АК – глицин, фенилаланин, триптофан), АВ-17(Trp⁻)+Trp[±] +6H₂O, КУ-2(Gly⁺)+Gly[±] +10H₂O и КУ-2(Phe⁺)+Phe[±] +10H₂O.

На рисунке 1 представлены оптимизированные структуры некоторых сорбционных систем с участием глицина, фенилаланина и триптофана на ионообменниках в минеральной и аминокислотной ионной форме. Поскольку аминокислоты имеют в своей структуре амино- и карбоксильную группы, и радикал различного строения, то в сорбционных системах могут ориентироваться как к положительно, так и

отрицательно заряженным центрам. Из рисунка видно, что в ионообменниках в минеральной ионной форме центром притяжения биполярного иона (или коиона) аминокислоты является противоион, а в сорбентах в аминокислотной ионной форме - функциональная группа сорбента. Радикалы аминокислот и ионообменников направлены друг к другу. Гидратная вода образует единую систему, располагаясь между положительными и отрицательными структурными элементами системы, при этом у фенилаланина и триптофана гидрофобные радикалы и элемент матрицы сорбента направлены друг к другу и остаются негидратированными.

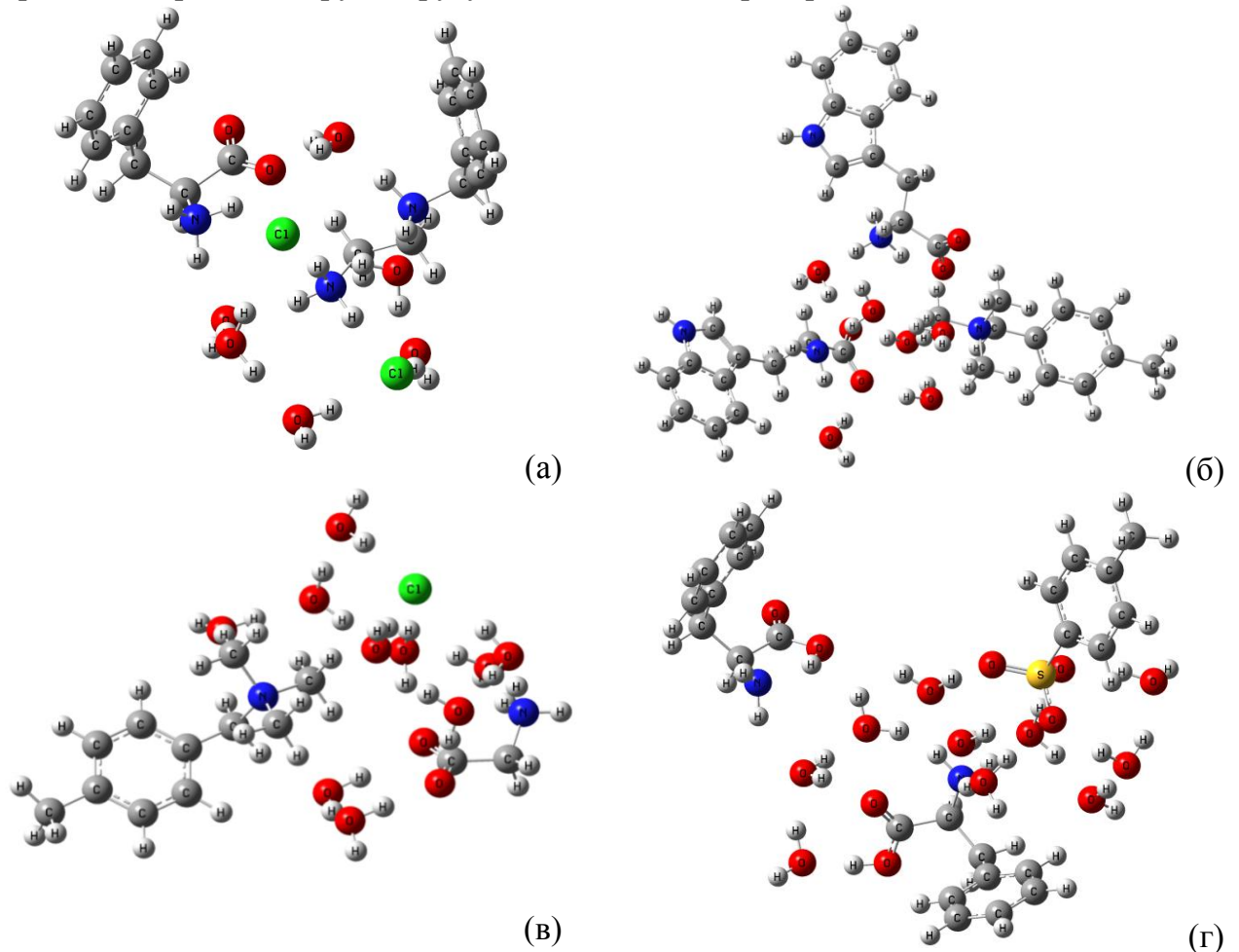


Рисунок 1 - Оптимизированные структуры: AN-221(HCl)+Phe⁺+(H₂O)₆ (а), AB-17(Trp⁻)+Trp⁺+(H₂O)₆ (б), AB-17(Cl⁻)+Gly⁺+(H₂O)₁₀ (в), KY-2(Phe⁺)+Phe⁺+(H₂O)₁₀ (г)

Таким образом, сорбционными центрами при необменном поглощении аминокислот ионообменниками являются функциональные группы с противоионами различного типа.

Проведена оценка вкладов взаимодействий различной природы в энергию закрепления аминокислоты в сорбенте на примере необменной сорбции биполярных ионов аминокислот анионообменником АВ-17 в Cl-форме. Выделяя три типа взаимодействий, кулоновское притяжение (и отталкивание) между заряженными фрагментами в исследуемых системах $E_{Кулон}$, водородные связи между гидратными оболочками аминогруппы аминокислоты и противоиона сорбента $E_{H_2O...H_2O}$, а также гидрофобные взаимодействия ароматических радикалов аминокислот и матрицы сорбента E_{Ar} , суммарную энергию связывания в сорбционных системах E можно представить следующим образом:

$$E = E_{H_2O...H_2O} + E_{Кулон} + E_{Ar} . \quad (1)$$

Величину E находили с помощью квантово-химического моделирования как разность между суммой энергий структурных элементов ($E_{(an+5H_2O)} + E_{(ak+5H_2O)}$) и энергией оптимизированной структуры ($E_{(an+ak+10H_2O)}$).

Энергия связывания за счет кулоновского взаимодействия $E_{Кулон}$ в рассматриваемых системах складывается из энергии притяжения противоположно заряженных частиц $Cl^- \dots ^+NH_{3ak}$ и $COO^-_{ak} \dots ^+N(CH_3)_{3an}$ и отталкивания одноименно заряженных функциональных групп аминокислоты и анионообменника $^+NH_{3ak} \dots ^+N(CH_3)_{3an}$ и $Cl^- \dots COO^-_{ak}$. Энергию этого взаимодействия находили согласно закону Кулона, в котором величины зарядов и расстояния между ними получали в результате квантово-химического моделирования, а диэлектрическую проницаемость рассчитывали как функцию расстояния между зарядами^{1,2}. Величина диэлектрической проницаемости в исследуемых системах изменяется от 25 до 53, что соответствует значениям, полученным ранее другими методами^{3,4}. Кулоновское взаимодействие между Cl^- -ионом и функциональной группой анионита $^+N(CH_3)_{3an}$, а также между амино- и карбоксильной группами аминокислот является «несвязывающим», поэтому не учитывается в суммарной энергии взаимодействия этого типа. Нахождение энергии водородной связи независимыми способами в сложных многоатомных системах затруднительно, поэтому для простейшей аминокислоты (глицина) ее можно рассчитать из выражения (1), приняв равной нулю энергию гидрофобных взаимодействий. Исходя из того, что оптимизированные структуры межчастичных взаимодействий глицина, фенилаланина и триптофана с сорбционными центрами анионообменника АВ-17(Cl) идентичны, энергия водородной связи между гидратными оболочками аминогруппы аминокислоты и противоиона хлора должна быть одинакова для рассматриваемых цвиттерлитов. Разница между энергией водородной связи в системе с глицином и с ароматической аминокислотой соответствует энергии гидрофобного взаимодействия последней.

В таблице 1 представлены результаты оценки составляющих энергии связывания, а также длины образующейся связи в системах ионообменник АВ-17 (Cl) с цвиттерионами глицина, фенилаланина и триптофана гидратированными десятью молекулами воды.

Таблица 1 - Вклад различных характеристик закрепления аминокислот в анионообменнике АВ-17 (Cl)

	$E_{Кулон}$, кДж/моль			$E_{H_2O \dots H_2O}$, кДж/моль	E_{Ag} , кДж/моль	E , кДж/моль	r , Å	
	притяж.	отталк.	суммарн.				$Cl^- \dots \underset{\underset{H}{ }}{N} - O \dots \underset{\underset{H}{ }}{N} - N^+ - H$	
							$Cl \dots H$	$O \dots H$
АВ-17 (Cl)+ Gly [±] +10H ₂ O	4,77	-5,30	-0,54	20,5	0	19,9	2,45	1,58
АВ-17 (Cl)+ Phe [±] +10H ₂ O	6,29	-9,32	-3,03	20,5	1,13	18,5	2,26	1,60
АВ-17 (Cl)+ Trp [±] +10H ₂ O	4,15	-6,09	-1,94	20,5	-0,62	17,9	2,27	1,61

¹Бадесса Т. С., Родионов А. Н., Шапошник В. А. // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2013. – Т. 13, вып. 4. – С. 449-454.

²Hingerty В. Е., Ritchie N. R., Ferrell T. L. // Biopolymers. – 1985. –V. 24. – P. 427– 439.

³Хохлов В. Ю. Дисс... канд. хим наук. Воронеж, 1997. – 140 с.

⁴Сидельников Г. Б., Тихонов Н. А., Хамизов Р. Х. [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы - 2013. - Т.13, вып.5. - С.553-567.

Необходимо отметить, с помощью квантово-химического моделирования получают суммарную энергию полярных взаимодействий, поэтому вовлечение радикалов аминокислот в гидрофобное взаимодействие ослабляет энергию связи аминокислоты с сорбционным центром и имеет знак «минус», как и электростатическое отталкивание. Из таблицы видно, что энергия отталкивания одноименно заряженных фрагментов превышает энергию притяжения разнозаряженных структурных элементов, доля гидрофобных взаимодействий мала, таким образом, связывание аминокислоты с сорбентом происходит за счет образования водородной связи между гидратными оболочками положительно заряженной аминогруппы и отрицательно заряженного противоиона анионита. Это также подтверждается длинами образующихся связей (таблица 1), которые соответствуют водородным.

При усложнении строения бокового радикала аминокислоты в сорбционных системах АВ-17(Cl)+АК[±] структурные и энергетические характеристики меняются незначительно.

В четвертой главе приводятся результаты исследования закономерностей необменной сорбции аминокислот ионообменниками, термодинамический подход для описания необменного поглощения веществ из индивидуальных растворов и смесей, а также результаты его применения для одно- и многокомпонентных сорбционных систем с участием аминокислот.

Исследована необменная сорбция триптофана, фенилаланина и гистидина из индивидуальных водных растворов анионообменниками АВ-17-2П в Cl-форме, АН-251 и АН-221 в HCl-форме. На рисунке 2 представлены изотермы сорбции исследуемых цвиттерлитов на высокоосновном анионите и одной аминокислоты – фенилаланина – на всех используемых сорбентах.

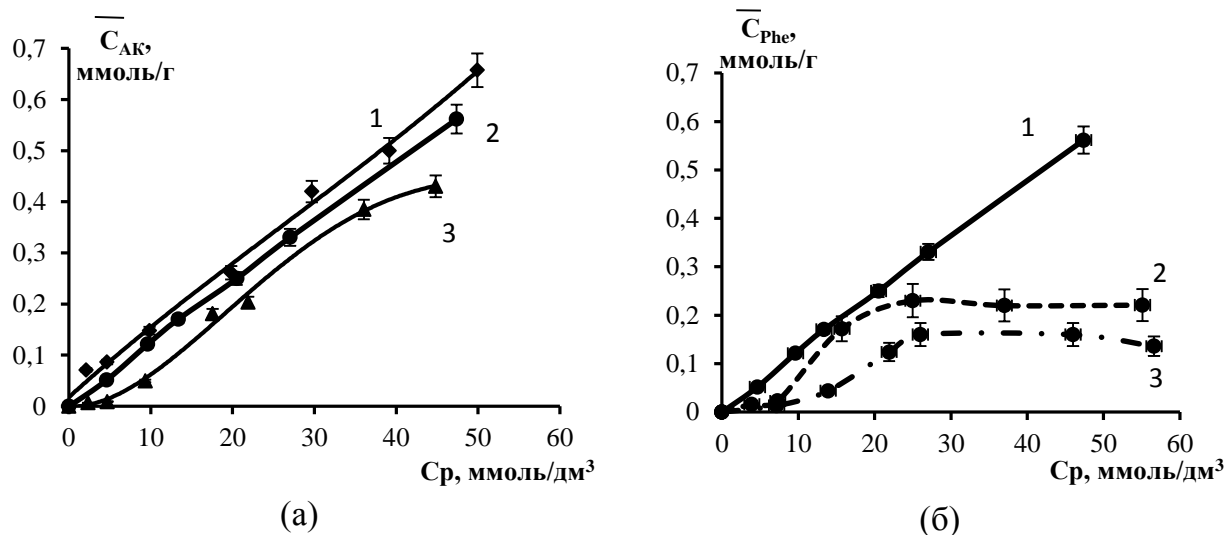


Рисунок 2 - Изотермы необменной сорбции аминокислот триптофана (1), фенилаланина (2), гистидина (3) анионообменником АВ-17-2П (Cl) (а), и фенилаланина на анионообменниках АВ-17-2П(Cl) (1), АН-221(HCl) (2) и АН-251 (HCl) (3) (б)

Особенности сорбции аминокислот определяет малая растворимость, а, следовательно, узкий диапазон исследуемых концентраций, и закрепление в сорбенте с помощью слабых сил. Это обуславливает малое количество сорбируемой аминокислоты по сравнению с общим количеством функциональных групп в фазе сорбента. Поэтому на высокоосновном анионообменнике АВ-17-2П изотермы сорбции исследуемых цвиттерлитов имеют практически линейный вид без выхода на плато (рисунок 2.а), а по сорбционной способности ароматические аминокислоты располагаются в ряд триптофан > фенилаланин > гистидин. Эта закономерность харак-

терна и для средне- и низкоосновных сорбентов, однако, для фенилаланина на слабо набухающих АН-251 и АН-221 наблюдается падение сорбции после 22 ммоль/дм³ (рисунок 2.б) из-за мицеллообразования в растворе, доказанного в данной работе методом квантово-химического моделирования. По сорбционной способности ряд сорбентов выглядит как АВ-17-2П(С1) \approx АН-221(НС1) > АН-251 и определяется, в первую очередь, содержанием воды в фазе сорбента, а также количеством и силой функциональных групп, т.е. молярностью диссоциированных сорбционных центров.

Для термодинамического описания необменной сорбции веществ ионообменниками разработан подход, в основе которого лежат представления о стехиометричности необменного поглощения, которое можно представить в следующем виде



где A - сорбируемое вещество, \bar{R} и \overline{RA}_β - «свободные» и связанные с поглощенным веществом сорбционные центры; β - коэффициент стехиометрии, который находится как отношение количества поглощенного вещества к количеству всех сорбционных центров, определяющихся полной обменной емкостью ионообменника (ПОЕ), при этом в процессе поглощения веществ из раствора часть сорбционных центров связывается с сорбатом, а часть остается «свободными».

Равновесие (2) характеризуется константой

$$K_A = \frac{(\bar{c}_{RA_\beta} \bar{\gamma}_{RA_\beta})}{(c_A \gamma_A)^\beta \bar{c}_R \bar{\gamma}_R} = \tilde{K}_A \frac{\bar{\gamma}_{RA_\beta}}{\bar{\gamma}_R}, \quad (3)$$

где C_A и γ_A - концентрация и коэффициент активности поглощаемого вещества в растворе, $\bar{C}_{RA}, \bar{C}_R, \bar{\gamma}_{RA}, \bar{\gamma}_R$ - концентрация и коэффициент активности связанных и свободных сорбционных центров в фазе сорбента; K_A, \tilde{K}_A - термодинамическая константа и коэффициент равновесия сорбции (здесь и далее в обозначениях, относящихся к связанным сорбционным центрам, индекс β опущен).

Для расчета термодинамических констант необменной сорбции помимо экспериментальных данных о содержании веществ в равновесных фазах необходимо знание коэффициентов активности компонентов фазы сорбента. Для их нахождения решали систему, состоящую из уравнения Гиббса-Дюгема для фазы сорбента и логарифмированного и дифференцированного уравнения константы равновесия.

В результате получают два уравнения для расчета коэффициентов активности сорбционных центров, связанных с поглощаемым веществом $\bar{\gamma}_{RA}$ и свободных сорбционных центров $\bar{\gamma}_R$:

$$\ln \bar{\gamma}_{RA} - \ln \bar{\gamma}_{RA}^0 = -\bar{N}_R \ln \tilde{K}_A + \int_1^{\bar{N}_R} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_R - \int_{\bar{c}_0(\bar{N}_R=1)}^{\bar{c}_0} \frac{d\bar{c}_0}{Q}, \quad (4)$$

$$\ln \bar{\gamma}_R - \ln \bar{\gamma}_R^0 = \bar{N}_{RA} \ln \tilde{K}_A + \int_0^{\bar{N}_{RA}} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_{RA} - \int_{\bar{c}_0(\bar{N}_{RA}=0)}^{\bar{c}_0} \frac{d\bar{c}_0}{Q}, \quad (5)$$

где $\bar{\gamma}_{RA}^0$ и $\bar{\gamma}_R^0$ - коэффициенты активности компонентов фазы сорбента в стандартном состоянии; $Q = \bar{c}_{RA} + \bar{c}_R$ - состав сорбента, \bar{N}_R, \bar{N}_{RA} - доли свободных и связанных с сорбатом сорбционных центров $\bar{N}_R = \bar{C}_R / (\bar{C}_{RA} + \bar{C}_R)$ и $\bar{N}_{RA} = \bar{C}_{RA} / (\bar{C}_{RA} + \bar{C}_R)$.

Выражение для расчета интегральной термодинамической константы равновесия имеет вид:

$$\ln K_A = \int_0^{\bar{N}_{RA}} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_{RA} + \int_1^{\bar{N}_R} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_R \quad (6)$$

Непосредственно по экспериментальным значениям исправленных коэффициентов равновесия можно оценивать дифференциальные термодинамические функции. Величины дифференциальной энергии Гиббса, отражающие особенности сорбционного равновесия для ионообменника определенного состава, рассчитывали по уравнению

$$\Delta G_{\bar{n}} = -RT \ln \tilde{K} + RT \ln \frac{\bar{C}_{RA}}{\bar{C}_R} = RT \ln a_A, \quad (7)$$

где R – универсальная газовая постоянная Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; a_A – активность сорбируемого вещества в равновесном растворе.

Данный подход использован для описания необменной сорбции аминокислот из индивидуальных растворов анионообменниками различной природы. Обоснованность его применения к системам с участием аминокислот и представление их сорбции как стехиометрического процесса (2) обусловлено схемами межчастичных взаимодействий в фазе сорбента, приведенных в главе 4. Для систем АВ-17-2П(СI)+АК[±] соотношение количества поглощенного вещества и количества сорбционных центров показывает, что коэффициенты стехиометрии равны единице ($\beta=1$), при этом большая часть сорбционных центров остается не связанной с сорбатом.

Из экспериментальных данных, согласно (3), получены исправленные коэффициенты равновесия. При вычисления коэффициентов активности компонентов фазы сорбента по уравнениям (4) и (5) интегрирование ведут от состояния сравнения до данного состояния. За отсчетное состояние удобно принять равновесие ионообменника в моноионной форме с водой - $\bar{C}_R = \text{ПОЕ}$, $\bar{\gamma}_R = 1$, $\bar{C}_{RA} \rightarrow 0$, $C_A \rightarrow 0$, $\gamma_A = 1$.

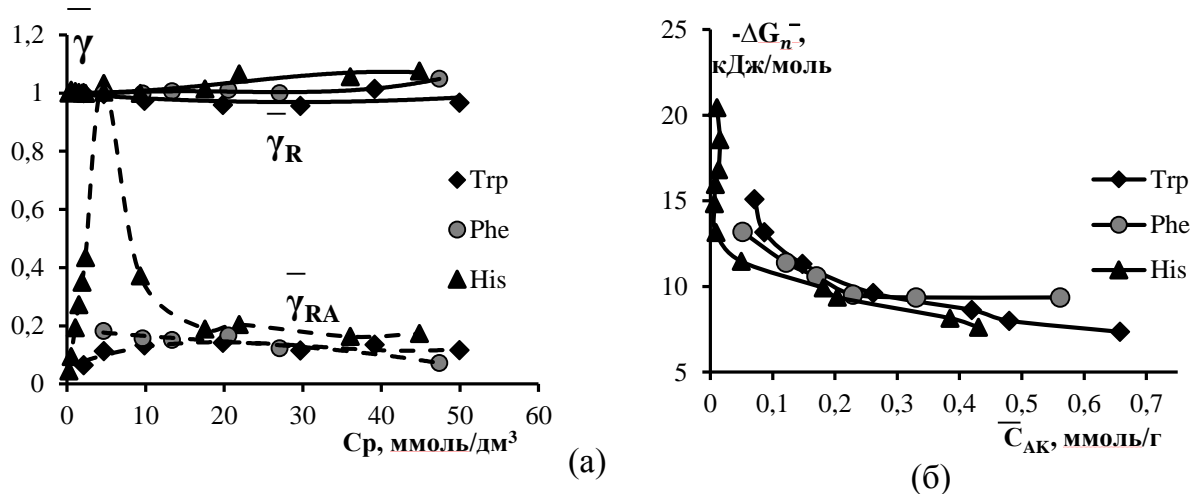


Рисунок 3 - Концентрационная зависимость коэффициентов активности свободных ($\bar{\gamma}_R$) и связанных ($\bar{\gamma}_{RA}$) сорбционных центров в фазе сорбента (а) и зависимость дифференциальной энергии Гиббса необменной сорбции аминокислот от состава фазы сорбента (б) в системе АВ-17-2П(СI)+АК[±]

Полученные коэффициенты активности свободных сорбционных центров $\bar{\gamma}_R$ практически не отличаются от единицы, т.е. от отсчетного состояния, при этом коэффициенты активности сорбционных центров, связанных с сорбатом $\bar{\gamma}_{RA}$, имеют малые значения, т.к. их состояние далеко от отсчетного (рисунок 3.а), что связано с малым количеством поглощенного вещества по сравнению с количеством сорбци-

онных центров. Чем больше сорбируемого вещества, тем больше отклоняется значение $\bar{\gamma}_R$ от единицы и выше $\bar{\gamma}_{RA}$.

С использованием полученных коэффициентов активности компонентов фазы сорбента по уравнению (3) рассчитаны термодинамические константы равновесия, которые близки к единице для систем АВ-17-2П(С1)+АК $^{\pm}$, что определяется малой величиной сорбции аминокислот и линейным видом изотерм (рисунок 2.а). В рассматриваемых системах энергии Гиббса имеют отрицательные значения, что свидетельствует о самопроизвольности и энергетической выгодности процессов. Как видно из рисунка 3.б значения дифференциальных энергий Гиббса и их изменение в ходе сорбции близки для различных аминокислот, что косвенно подтверждает схожесть механизма закрепления, описанного ранее. Значения термодинамических характеристик сорбции и закономерности их изменения в процессе поглощения аминокислот низкоосновными анионообменниками аналогичны.

При исследовании сорбции смесей аминокислот из водных растворов анионообменниками различной природы установлено, что взаимное влияние сорбируемых компонентов (триптофана, фенилаланина, гистидина) определяется свойствами сопутствующего цвиттерлита - размером и гидрофобностью бокового радикала.

Изучены многокомпонентные системы аминокислота-электролит-анионообменник. На рисунке 4 представлено влияние природы сопутствующего компонента на необменную сорбцию фенилаланина сорбентами различной природы.

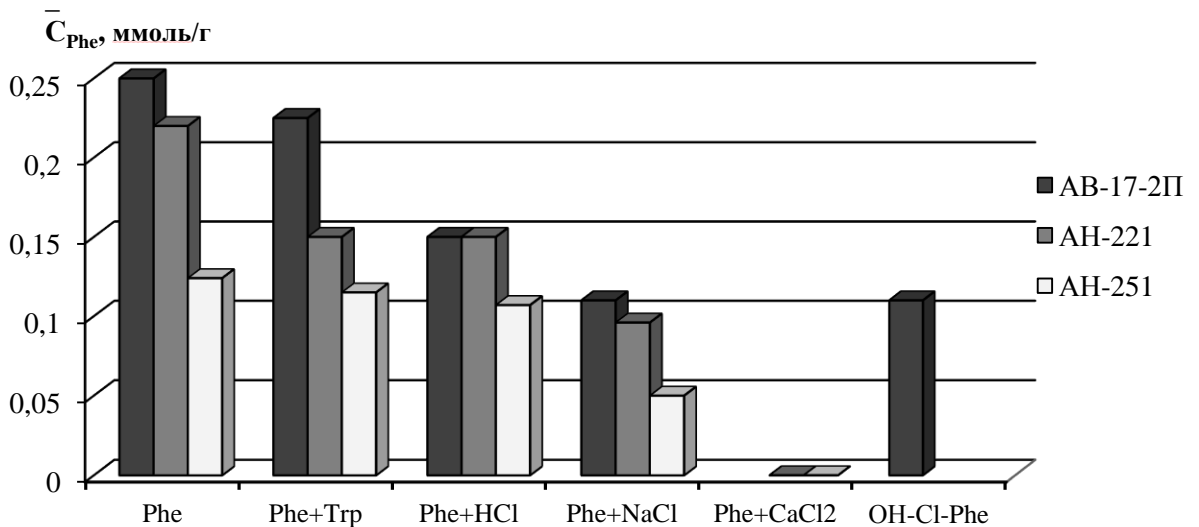


Рисунок 4 - Влияние природы дополнительного вещества в составе аминокислотсодержащих смесей на необменную сорбцию фенилаланина анионообменниками различной природы

Сорбция аминокислот из солянокислых растворов меньше по сравнению с поглощением из индивидуальных водных растворов, что обусловлено зарядом катиона аминокислоты, который выступает в системе в качестве коиона, сорбирующегося хуже из-за необходимости преодоления потенциала Доннана. В смесях аминокислот с минеральными солями (хлоридом натрия и хлоридом кальция) эффект высаливания при поглощении цвиттерлитов незначим, а взаимное влияние компонентов (подавление сорбции) на анионообменниках определяется образованием органо-минеральной соли в растворе, что характерно для моноаминомонокарбоновых кислот с 1-1-зарядными солями. Необменная сорбция аминокислот в системах с

многокомпонентным ионным обменом (АВ-17-2П-ОН-СІ-АК) характеризуется необменным (сверхэквивалентным) поглощением аминокислоты, сопоставимым по величине с поглощением на сорбенте в минеральной СІ-форме. Как видно из рисунка 4, действие дополнительного вещества в смеси на поглощение аминокислоты проявляется одинаково для различных анионообменников.

Для термодинамического описания необменной сорбции смесей веществ ионообменниками использовали предложенный термодинамический подход, основанный на представлении о стехиометричности необменного поглощения. Равновесие необменной сорбции пары веществ A и B в исследуемых системах можно представить как



где R – свободные сорбционные центры функциональная группа-противоион, \overline{RA}_{β_A} и \overline{RB}_{β_B} – сорбционные центры, связанные с поглощенным веществом A и B соответственно, β_A и β_B – коэффициенты стехиометрии при поглощении веществ A и B . В рамках предложенного подхода приемы решения для одно- и многокомпонентных систем аналогичны. Выражения для расчета термодинамических констант равновесия при необменном поглощении пары веществ имеют вид:

$$\ln K_A = \int_0^{\bar{N}_{RB}} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_{RB} + \int_0^{\bar{N}_{RA}} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_{RA} + \int_1^{\bar{N}_R} \ln \tilde{K}_A d\bar{N}_R - \int \frac{d\bar{C}_0}{\bar{C}_{RA} + \bar{C}_{RB} + \bar{C}_R}, \quad (10)$$

$$\ln K_B = \int_0^{\bar{N}_{RA}} \ln \tilde{K}_B d\bar{N}_{RA} - \int_0^{\bar{N}_{RB}} \ln \tilde{K}_B d\bar{N}_{RB} + \int_1^{\bar{N}_R} \ln \tilde{K}_B d\bar{N}_R - \int \frac{d\bar{C}_0}{\bar{C}_{RA} + \bar{C}_{RB} + \bar{C}_R}, \quad (11)$$

где все обозначения аналогичны (3) – (6), а индексы A и B – сорбируемое вещество.

Разработанный термодинамический подход применен для описания необменного поглощения смесей веществ ионами, и в качестве примера приводится для системы «гистидин–триптофан-АВ-17-2П(СІ)». На рисунке 5 представлены равновесные характеристики сорбции смеси триптофана и гистидина в соотношении 1:1 из водных растворов анионообменником АВ-17-2П в СІ-форме. За отчетное состояние принято равновесие ионообменника в моноионной форме с водой: $\bar{C}_R = \text{ПОЕ}$, $\bar{\gamma}_R = 1$, $\bar{C}_{RA} \rightarrow 0$, $\bar{\gamma}_{RA} = 1$, $\bar{C}_{RB} \rightarrow 0$, $\bar{\gamma}_{RB} = 1$, $C_A \rightarrow 0$, $\gamma_A = 1$, $C_B \rightarrow 0$, $\gamma_B = 1$.

Из изотерм сорбции веществ в смеси (рисунок 5.а) видно, что триптофан сорбируется лучше, чем гистидин как и из индивидуальных растворов. Это отражается и в ходе концентрационных зависимостей коэффициентов равновесия, коэффициентов активности компонентов фазы сорбента, дифференциальных энергий Гиббса (рисунки 5.б-г), которые аналогичны полученным для сорбции аминокислот из индивидуальных растворов. Необходимо отметить, что изменение характеристик поглощения менее сорбируемого гистидина имеет экстремум, соответствующий изгибу на изотерме, а значения этих величин близки к характеристикам сорбции триптофана только при сопоставимых концентрациях аминокислот. Это свидетельствует о доминировании концентрационного фактора при поглощении компонентов одной природы.

Полученные термодинамические константы равновесия в смесях меньше, чем при сорбции из индивидуальных растворов.

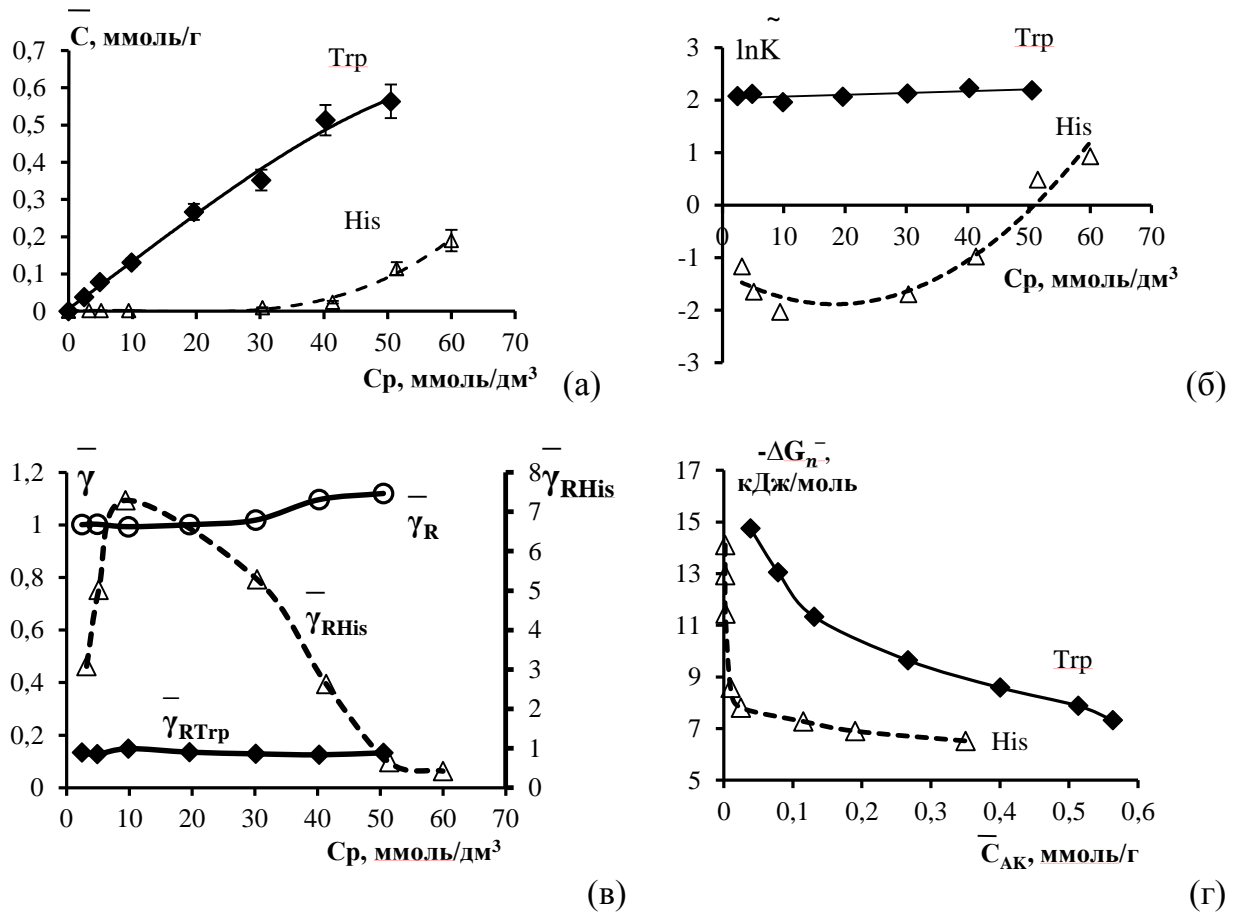


Рисунок 5 - Равновесные характеристики необменной сорбции в системе $Trp+His+AB-17-2P(Cl)$: изотермы сорбции (а), изменение логарифмов коэффициентов равновесия (б), изменение коэффициентов активности сорбатов, связанных с сорбционными центрами ($\bar{\gamma}_{RTrp}$ и $\bar{\gamma}_{RHis}$) и коэффициентов активности свободных сорбционных центров, ($\bar{\gamma}_R$) (в), изменение дифференциальной энергии Гиббса (г)

В пятой главе представлены результаты проведения сорбционно-десорбционных процессов с целью разделения аминокислотсодержащих смесей на ионообменниках в условиях необменного поглощения.

Процесс разделения проводят в две стадии – сорбцию в условиях необменного поглощения, при этом вещество с большей сорбционной способностью переходит в фазу ионообменника, и раствор обедняется по данному компоненту. Десорбцию проводят водой, при этом из сорбента вымывается поглощенное вещество, а анионообменник остается в исходной ионной форме. При необходимости цикл повторяют неоднократно.

Для разделения смесей аминокислот использование исследуемых в работе анионообменников нецелесообразно, поскольку сила закрепления в сорбенте и величина сорбции близки для различных цвиттерлитов. Разделение органических смесей, в которых органическим компонентом является аминокислота, с различной эффективностью возможно как на высоко-, так и низкоосновных сорбентах. Однако использование последних характеризуется меньшим количеством поглощенного вещества на стадии сорбции и гидролизом ионной формы ионита на стадии десорбции водой. Поэтому для деминерализации растворов аминокислот использовали высокоосновный анионообменник АВ-17-2П в Cl-форме.

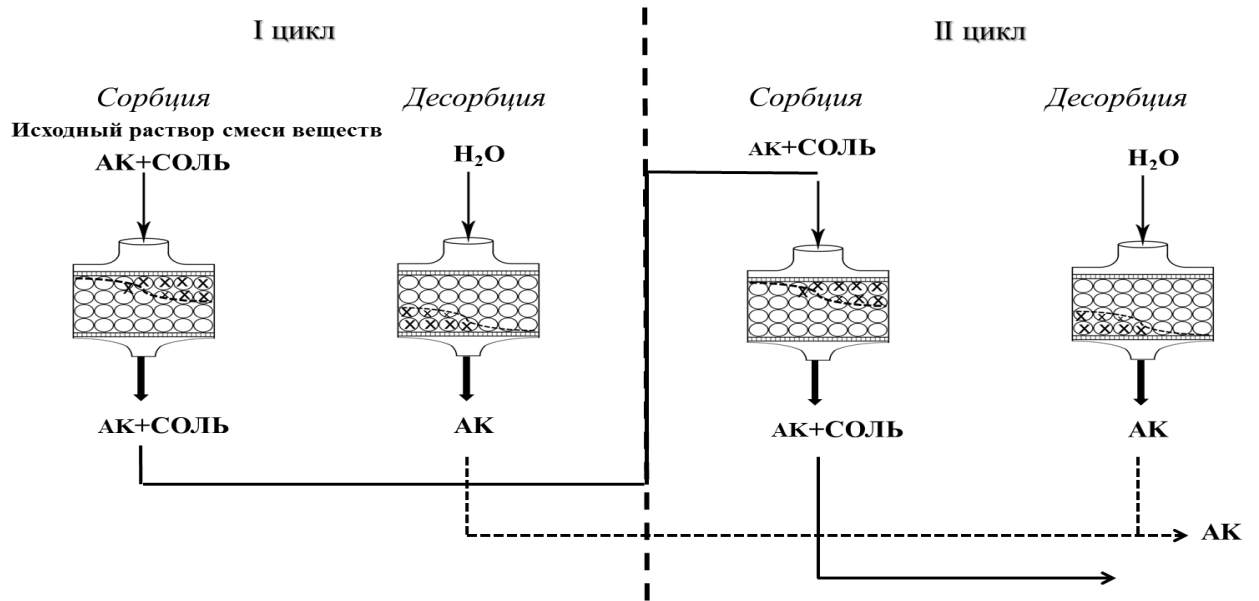


Рисунок 6 - Схема безреагентного разделения смеси аминокислоты с минеральной солью

Выявлены условия, обеспечивающие предотвращение размывания фронта сорбции и наиболее эффективное разделение веществ в условиях необменного поглощения: высокоосновный мелкодисперсный ($d_{\text{зерна}}=0,25-0,5$ мм) анионообменник, имеющий тот же противоион, что и удаляемый электролит, низкий и широкий слой сорбента ($d=3,7$ см, $h=1,5$ см), малая скорость пропускания раствора ($1,8$ см³/мин) при любом соотношении компонентов. В верхнюю часть колонки помещался пористый поршень, который обеспечивал наличие плотного слоя сорбента и равномерность подачи раствора по всему сечению. Нижняя часть колонки представляла собой плоскость, обеспечивающую отсутствие свободного объема и равномерный сток раствора (рисунок 6).

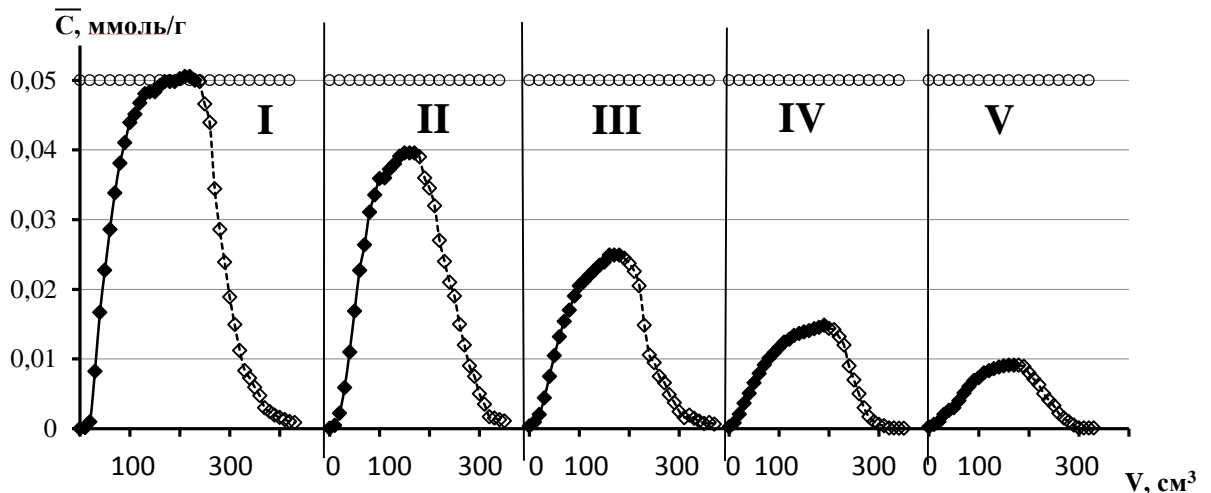


Рисунок 7 - Вид концентрационных профилей триптофана (-◆- сорбция, -◇- десорбция) и хлорида кальция (-○-) при циклическом повторении процесса разделения смеси $Trp^{\pm}+CaCl_2$ ($0,05:0,05$ моль/дм³) на АВ-17-2П(Cl) ($v=1,8$ см³/мин, $d=3,7$ см, $h=1,5$ см)

При разделении смеси триптофан-хлорид кальция с содержанием компонентов $0,05$ моль/дм³ каждого на анионообменнике АВ-17-2П в Cl-форме (рисунок 7) на стадии сорбции триптофан переходит в сорбент, и раствор обедняется по аминокислоте, а концентрация соли остается неизменной. На стадии десорбции водой из ионообменника вымывается чистый поглощенный триптофан. Раствор, собранный

в процессе сорбции пропускают через ту же колонку, так как ионообменник остается в исходной ионной форме (Cl^-). Процесс повторяется до требуемой степени очистки компонентов. Как видно (рисунок 7), за пять циклов можно удалить триптофан из смеси на 93%. Установлено, что объем воды, требующейся для десорбции в каждом цикле, сопоставим с объемом очищаемого раствора.

ВЫВОДЫ

1. При необменной сорбции аминокислот ионообменниками различной природы сорбционными центрами выступают функциональные группы с противоионами различного типа, основными действующими силами в фазе сорбента являются водородные связи между гидратными оболочками аминогруппы аминокислоты и противоиона анионообменника, а вклад кулоновских и гидрофобных сил мал. При усложнении строения радикала аминокислоты энергетические характеристики сорбции в идентичных условиях меняются незначительно.

2. Разработан термодинамический подход для описания необменной сорбции веществ и их смесей ионообменниками, основанный на представлении о стехиометричности процесса необменного поглощения - на одном сорбционном центре «функциональная группа-противоион» удерживается определенное количество поглощенного вещества. Данный подход позволяет получать интегральные и дифференциальные характеристики равновесия при поглощении веществ, в том числе аминокислот, ионообменниками без изменения ионной формы последних.

3. Узкий концентрационный интервал, обусловленный малой растворимостью аминокислот, и идентичность закрепления их в сорбенте обуславливают невысокие, по сравнению с обменной емкостью сорбента, и близкие по значению величины сорбции, а также термодинамические характеристики равновесия и закономерности их изменения при необменном поглощении аминокислот из индивидуальных водных растворов высоко- и низкоосновными анионообменниками. Сорбционная способность сорбентов в ряду АВ-17-2П(Cl) \approx АН-221(HCl) > АН-251(HCl) определяется соотношением их набухаемости, количества и силы функциональных групп.

4. Взаимное влияние ароматических аминокислот, приводящее к уменьшению величин сорбции при поглощении из их смесей, определяется свойствами боковых радикалов цвиттерлитов – размером и гидрофобностью. Определяющим фактором при поглощении аминокислот совместно с минеральными кислотами является перезарядка в катион. В смесях с солями эффект высаливания не оказывает значимого влияния на величину поглощения цвиттерлита, определяющим является образование в растворе органо-минеральной соли, характерной для моноаминомонокарбоновых кислот и 1-1-зарядных солей, что приводит к ухудшению сорбции цвиттерлитов на анионообменниках.

5. В условиях необменной сорбции на высокоосновных анионообменниках целесообразно проведение деминерализации растворов аминокислот. Разделение смесей аминокислот с минеральными солями, имеющими тот же анион, что и противоион анионообменника наиболее эффективно при использовании низкого слоя мелкодисперсного сорбента и малой скорости подачи раствора.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Некоторые особенности необменной сорбции смесей аминокислот в 2-1-зарядных солей низкоосновными анионообменниками / **Е.С. Трунаева**, О.Н. Хох-

лова // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2013. - Т. 13, Вып. 5 - С. 655-662.

2. Необменная сорбция фенилаланина низкоосновными анионообменниками из солянокислых растворов / Т. С. Карлашова, **Е. С. Трунаева**, О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2014. - Т. 14, Вып. 4. - С. 648-653.

3. Термодинамическое описание ионообменной и сверхэквивалентной сорбции фенилаланина катионообменником КУ-2-8 / О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов, **Е. С. Трунаева** // Журнал физической химии. - 2015. - Т. 89, № 2. - С. 292-298.

4. Квантово-химическое моделирование гидратации и ассоциации фенилаланина в растворе / **Е. С. Трунаева**, О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов // Журнал структурной химии. - 2015. - Т. 56, № 6. - С. 1111-1115.

5. Необменная сорбция аминокислот из индивидуальных растворов и их смесей анионообменником АВ-17-2П (С1) / Е. Ю. Кожухова, **Е. С. Трунаева**, О. Н. Хохлова // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2015. - Т. 15, Вып. 5. - С. 657-663.

6. Особенности сверхэквивалентной сорбции глицина катионообменником КУ-2-8 / О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов, **Е. С. Трунаева**, Л. С. Нечаева // Журнал физической химии. - 2016. - Т. 90, № 7. - С. 1054-1058.

7. Необменная сорбция многокомпонентных аминокислотных смесей анионообменником АВ-17-2П (С1) / **Е. С. Трунаева**, О. Н. Хохлова // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2017. - Т. 17, Вып. 3. - С. 436-442.

8. Термодинамика сверхэквивалентной сорбции в многокомпонентных ионообменных системах с участием аминокислот / О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов, О. Ю. Башлыкова, **Е. С. Трунаева** // Журнал физической химии. - 2017. - Т. 91, Вып. 4. - С. 725-729.

9. Квантово-химическое моделирование низкоосновного анионообменника АН-221 (НС1) при гидратации и необменном поглощении фенилаланина / **Е. С. Трунаева**, О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов // Журнал структурной химии. - 2017. - Т. 58, № 1. - С. 23-28.

10. Компьютерное моделирование межчастичных взаимодействий в фазе анионообменника при необменной сорбции аминокислот / **Е. С. Трунаева**, О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2018. - Т. 18, Вып. 2. - С. 142-149.

11. Дифференциальные энергии Гиббса сверхэквивалентного поглощения фенилаланина анионообменником АВ-17-8 / О. Н. Хохлова, **Е. С. Трунаева**, В. Ю. Хохлов // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов ИОНИТЫ-2014 и Кинетика и динамика обменных процессов: сборник материалов XIV конференции и Третьего Всероссийского симпозиума с международным участием, г. Воронеж, 9-14 октября 2014 г. - Воронеж, 2014. - С. 331-333.

12. Влияние рН раствора на необменную сорбцию аминокислот анионообменниками / Т. С. Карлашова, О. Н. Хохлова, **Е. С. Трунаева** // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов ИОНИТЫ-2014 и Кинетика и динамика обменных процессов: сборник материалов XIV конференции и Третьего Всероссийского симпозиума с международным участием, г. Воронеж, 9-14 октября 2014 г. - Воронеж, 2014. - С. 133-136.

13. Формирование ионно-молекулярных структур в растворе и сорбенте при сверхэквивалентной сорбции аминокислот ионообменниками / О. Н. Хохлова, **Е. С. Трунаева** // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических

процессов ИОНИТЫ-2014 и Кинетика и динамика обменных процессов: сборник материалов XIV конференции и Третьего Всероссийского симпозиума с международным участием, г. Воронеж, 9-14 октября 2014 г. - Воронеж, 2014. - С. 329-331.

14. Компьютерное моделирование необменного поглощения аминокислоты низкоосновным анионообменником / **Е. С. Трунаева**, О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов // Теория и практика хроматографии: Всероссийская конференция с международным участием, посвященная памяти проф. М.С. Вигдергауза: тезисы докладов, г. Самара, 24-30 мая 2015 г. - Самара, 2015. - С. 202.

15. Дифференциальные термодинамические функции ионного обмена и сверхэквивалентной сорбции веществ ионообменниками / О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов, **Е.С. Трунаева** // Теория и практика хроматографии: Всероссийская конференция с международным участием, посвященная памяти проф. М.С. Вигдергауза: тезисы докладов, г. Самара, 24-30 мая 2015 г. - Самара, 2015. - С. 206.

16. Необменная сорбция аминокислот анионообменником АВ-17-2П / Е. Ю. Кожухова, О. Н. Хохлова, **Е.С. Трунаева**, В. Ю. Хохлов // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах - ФАГРАН-2015: материалы VII Всероссийской конференции, г. Воронеж, 10-13 ноября 2015 г. - Воронеж, 2015. - С. 479.

17. Равновесие в трехионной системе триптофан-ОН-Cl на анионообменнике АВ-17-2П / О. Ю. Башлыкова, О. Н. Хохлова, **Е. С. Трунаева**, В. Ю. Хохлов // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах - ФАГРАН-2015: материалы VII Всероссийской конференции, г. Воронеж, 10-13 ноября 2015 г. - Воронеж, 2015. - С. 432-433.

18. Сорбция и разделение аминокислот на анионообменнике АВ-17-2П в условиях необменного поглощения / **Е. С. Трунаева**, О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов // Кинетика и динамика обменных процессов: V Всероссийский симпозиум с международным участием: тезисы докладов, г. Сочи, 30 октября – 6 ноября 2016 г. – Москва, 2016. - С. 95-97.

19. Ионный обмен и необменное поглощение в трехкомпонентных системах с участием аминокислот на анионообменнике АВ-17-2П / О. Ю. Башлыкова, О. Н. Хохлова, **Е. С. Трунаева** // Кинетика и динамика обменных процессов: V Всероссийский симпозиум с международным участием: тезисы докладов, г. Сочи, 30 октября – 6 ноября 2016 г. – Москва, 2016. - С. 263-265.

20. Необменная сорбция аминокислот и их смесей анионообменниками различных типов / **Е. С. Трунаева**, О. Н. Хохлова // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов "ИОНИТЫ-2017": материалы 15-ой Международной научно-практической конференции, посвященной 115-летию открытия хроматографии и 100-летию Воронежского государственного университета, г. Воронеж, 14-17 сентября 2017 г. - Воронеж, 2017. - С. 104-105.

21. Эффекты гидрофобных взаимодействий при сверхэквивалентной сорбции ароматических аминокислот анионообменниками / В. Е. Дмитриева, **Е. С. Трунаева**, О. Н. Хохлова, В. Ю. Хохлов // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов "ИОНИТЫ-2017": материалы 15-ой Международной научно-практической конференции, посвященной 115-летию открытия хроматографии и 100-летию Воронежского государственного университета, г. Воронеж, 14-17 сентября 2017 г. - Воронеж, 2017. - С. 229-230.