

На правах рукописи



АСТАПОВ АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АНИОНОВ ГЛИЦИНА И
ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ Cu(II) и Ni(II)
НА ПОЛИАМФОЛИТЕ АНКБ-35**

Специальность 02.00.04-физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Воронеж-2004

Работа *выполнена* в Воронежской государственной технологической академии

Научный руководитель - доктор химических наук, профессор
Амелин Анатолий Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Шапошник Владимир Алексеевич
кандидат химических наук, доцент
Решетникова Алла Константиновна

Ведущая организация - Институт физической химии РАН

Защита состоится «13» мая 2004 г. в 14⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394006, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, ауд. 243.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета.

Автореферат разослан «12» апреля 2004 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук,
профессор

 Семенова Г.В.

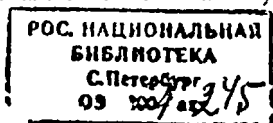
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. При изучении процессов, в системах где происходит конкуренция за ионы металла между ионом и лигандами, присутствующими в растворе (например, анионами аминокислот), необходимо иметь представление о структуре и устойчивости соединений, образующихся в фазе ионита с учетом закономерностей сольватации ионов. Поэтому ионный обмен, комплексообразование и гидратацию в ионообменниках необходимо рассматривать с единых позиций. Однако, до настоящего времени в литературе приводятся противоречивые данные такой взаимосвязи для систем «ионит - ион металла - аминокислота — вода». Представляется актуальным разработка научных представлений о взаимосвязи данных процессов в подобных системах. Для количественного описания сорбционных процессов целесообразно привлечение термодинамических характеристик ионного обмена и комплексообразования.

Представления о процессах, происходящих в данных системах, могут быть использованы при решении различных практических задач: селективного разделения переходных металлов, выделения редкоземельных элементов, разделения и извлечения биологически активных веществ. Особое значение имеет возможность использования хелатообразующих ионитов, насыщенных ионами переходных металлов, для создания новых типов эффективных катализаторов, применяемых при синтезе химических и биохимических веществ.

В природе и в промышленных стоках аминокислоты часто присутствуют в виде аминокислотных комплексов с ионами металлов. Возможность использования ионообменников для выделения аминокислот из аминокислотных комплексов практически не рассматривается в литературе.

Работа выполнена в соответствии с Координационным планом Научного Совета РАН по адсорбции и хроматографии на 2000-2004 гг.: 2.15.6.1 «Разработка теоретических представлений о равновесии и динамике сорбции» (раздел «Исследование механизма и количественных закономерностей ионного обмена и взаимодействия ионов металлов с ионитами»).



Цель работы - развитие представлений о процессах ионного обмена и комплексообразования, протекающих в системе «анион аминокислоты - ион металла - полиамфолит АНКБ-35» при различных температурах.

Задачи работы:

1. Построение физико-химической модели взаимодействия хелатообразующего ионита АНКБ-35 с ионами **Cu(II)** и **Ni(II)** в присутствии анионов глицина и глутаминовой кислоты.
2. Установление состава комплексных ионов, сорбируемых ионитом АНКБ-35 в условиях конкуренции функциональных групп и анионов аминокислот за ионы **Cu(II)** и **Ni(II)**.
3. Определение содержания и состояния воды в фазе полиамфолита АНКБ-35, насыщенного ионами Na^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , а также в форме комплексных ионов.
4. Определение равновесных характеристик сорбции аминокислотных комплексных ионов **Si(II)** и **Ni(II)** при различных температурах.
5. Исследование необменных взаимодействий, сопровождающих сорбцию комплексных ионов на полиамфолите АНКБ-35.

Научная новизна:

1. Предложена физико-химическая модель взаимодействия АНКБ-35 с ионами **Cu(II)** и **Ni(II)** в присутствии анионов глицина и глутаминовой кислоты, учитывающая комплексообразование в растворе и в фазе ионита, ионный обмен и протолиз функциональных групп ионита и аминокислот.
2. Установлено, что при взаимодействии ионита АНКБ-35 с растворами комплексов меди (II) и никеля (II) с глицином и глутаминовой кислотой происходит сорбция комплексных ионов, в состав которых входит одна молекула аминокислоты.
3. Показано, что поглощение комплексных ионов полиамфолитом приводит к изменению содержания воды в фазе ионита. Молекулы воды участвуют в образовании водородных связей с функциональными группами ионита и аминокислот. Рассчитаны параметры водородных связей и значения свободной энергии набухания для различных ионных форм АНКБ-35.

4. Вычислены значения констант обмена, ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 сорбции комплексных ионов ионообменником АНКБ-35 при различных температурах. Установлено, что повышение температуры приводит к увеличению значений констант обмена комплексных ионов.
5. Установлено, что аминокислоты сорбируются АНКБ-35 из растворов их комплексов с ионами металлов не только в составе комплексных ионов, но и за счет необменного поглощения анионов аминокислот, избыток которых присутствует в растворе.
6. Микрокалориметрическим методом определены энтальпии взаимодействия АНКБ-35 с растворами аминокислотных комплексов. Установлено, что экзотермический эффект, сопровождающий данные взаимодействия обусловлен необменным поглощением анионов аминокислот.

Практическая значимость. Полученные результаты являются теоретической основой для описания сорбционных процессов в сложных многокомпонентных системах, включающих ионы переходных металлов и физиологически активные вещества. Вычисленные равновесные характеристики процессов сорбции могут быть использованы для создания моделей конкретных технологических процессов разделения и выделения аминокислот, а также очистки биологических сред от ионов тяжелых металлов. Изменение температуры при сорбции комплексных ионов и аминокислот может быть использовано для эффективного безреагентного и экологически безопасного осуществления сорбционных процессов.

На защиту выносятся:

1. Физико-химическая модель взаимодействия ионита АНКБ-35 с растворами аминокислотных комплексов **Cu(II)** и **Ni(II)**.
2. Равновесные характеристики (**константы, ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0**) обмена комплексных ионов на полиамфолите АНКБ-35 при различных температурах.
3. Закономерности поглощения воды ионитом АНКБ-35 в форме аминокислотных комплексных ионов **Cu(II)** и **Ni(II)**.

4. Представление о необменном поглощении анионов аминокислот и его влиянии на суммарный тепловой эффект взаимодействия АНКБ-35 с растворами аминокислотных комплексов.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 работ.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на следующих конференциях: «Всероссийский симпозиум по химии поверхности, адсорбции и хроматографии» (Москва, 1999); VIII—IX региональных конференциях «Проблемы химии и химической технологии» (Воронеж, 2000; Тамбов, 2001); международной конференции «Мембранные и сорбционные процессы» (Сочи, 2000); I Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии на межфазных границах «ФАГРАН-2002» (Воронеж, 2002).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и выводов; изложена на 137 страницах, включает 7 таблиц, 19 рисунков, список литературы из 221 источника и приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Взаимодействие переходных металлов с лигандами, содержащими amino- и карбоксильные группы (обзор литературы). В данной главе проведен анализ имеющихся в литературе данных по исследованию основных закономерностей комплексообразования ионов переходных металлов с водорастворимыми лигандами, содержащими amino- и карбоксильные донорные группы, и хелатообразующими ионитами, имеющими аналогичные функциональные группы. Особое внимание уделено работам, рассматривающим лигандный обмен и комплексообразование в условиях конкуренции лигандов в растворе и ионите за ионы металла. Проанализированы термодинамические и гидратационные характеристики данных процессов. Показано, что сведения о термодинамических характеристиках процессов, происходящих в системе «аминокислота - ион металла - ионит», влиянии на них температуры и составе соединений, образующихся в фазе ионита, практически отсутствуют в литературе.

На основании обсуждения данных литературы сформулированы цель и задачи настоящей работы.

Глава 2. Объекты и методы исследования. Приведена краткая характеристика исследуемых в работе веществ и методов исследования.

В работе применяли хелатообразующий аминокарбоксильный ионит АНКБ-35, имеющий в составе следующие функциональные группы: $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, $-\text{NHCH}_2\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$, основными из которых являются иминодиуксусные. Отношение концентрации карбоксильных групп к суммарной концентрации азота в ионите составляет 1,74. Для проведения экспериментов ионит переводился в натриевую форму.

В качестве водорастворимых лигандов были выбраны аминокислоты: глицин (Gly) и глутаминовая кислота (Glu), отличающиеся количеством карбоксильных групп и длиной углеводородного радикала. Количественное определение аминокислот проводили йодометрическим методом, в основу которого положена способность аминокислот образовывать растворимые соединения с ионами меди (II), количество которых определяется йодометрическим титрованием.

В роли кохмплексообразователей выступали ионы Cu(II) и Ni(II) , поскольку они обладают лучшей комплексообразующей способностью и наиболее часто применяются в лигандообменной хроматографии. Концентрацию ионов меди и никеля определяли йодометрическим и комплексонометрическим титрованием.

Сорбционные исследования проводились в статических условиях методом переменных концентраций при температурах 298, 318 и 338 К.

Для исследования гидратации применяли методы ИК-спектроскопии (спектрометр «Specord IR-75»), пикнометрический и изопиестический.

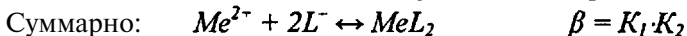
Калориметрические исследования проводили на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200.

Полученные данные обработаны методами математической статистики с использованием критерия Стьюдента и являются достоверными.

Глава 3. Термодинамические параметры сорбции комплексных ионов на хелатообразующем ионите АНКБ-35.

В данной главе представлены результаты изучения состава ионитных комплексов и термодинамических характеристик процессов сорбции и комплексообразования в системах «аминокислота — ион металла - хелатообразующий ионит».

Для систем, содержащих в качестве лиганда (L) анионы глицина в растворе возможно протекание следующих реакций:



При рассмотрении реакций комплексообразования в растворе необходимо учитывать реакции протолиза функциональных групп аминокислоты:



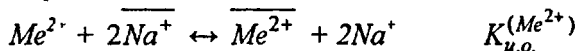
Тогда выражения для констант устойчивости комплексов будут выглядеть следующим образом:

$$K'_1 = \frac{K_1}{\alpha}; \quad K'_2 = \frac{K_2}{\alpha}; \quad \beta' = \frac{\beta}{\alpha^2}$$

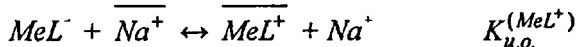
$$\text{где } \alpha = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a1}}$$

Распределительные диаграммы, построенные с учетом реакций (1) и (2), показывают, что в условиях опыта (при pH=11, $pK_{a1}=2,35$ и $pK_{a2}=9,78$) в растворе преимущественно находятся частицы MeL_2 .

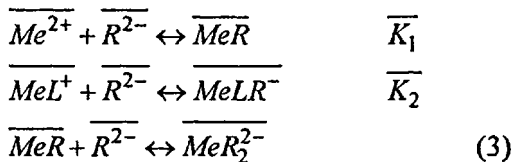
Рассмотрим ионный обмен Me^{2+} без учета комплексообразования в растворе и ионите:



Рассмотрим ионный обмен комплексного иона MeL^+ без учета комплексообразования в растворе и ионите:

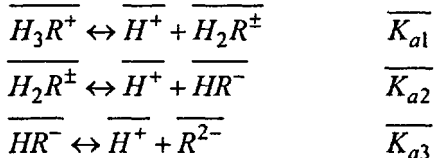


Рассмотрим комплексообразование в фазе ионита без учета комплексообразования в растворе и ионного обмена:



В ИК-спектре медной и никелевой форм АНКБ-35 наблюдается появление полосы поглощения около 2600 см^{-1} , что свидетельствует о наличии молекул воды в координационно-связанном состоянии. В спектре натриевой формы эта полоса отсутствует. Таким образом, можно предположить, что протекание реакций (3) и (4) маловероятно в исследуемой системе, поскольку в противном случае все координационные места металла были бы заняты функциональными группами ионита.

Учтем протолиз функциональных групп ионита:

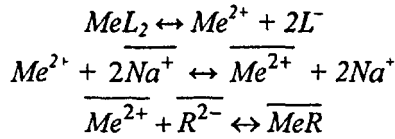


Тогда константы образования комплексов в фазе ионита будут:

$$\begin{aligned} \overline{K_1'} &= \frac{\overline{K_1}}{\alpha}; & \overline{K_2'} &= \frac{\overline{K_2}}{\alpha} \\ \text{где } \overline{\alpha} &= 1 + \frac{[\overline{H^+}]}{\overline{K_{a3}}} + \frac{[\overline{H^+}]^2}{\overline{K_{a3}} \cdot \overline{K_{a2}}} + \frac{[\overline{H^+}]^3}{\overline{K_{a3}} \cdot \overline{K_{a2}} \cdot \overline{K_{a1}}} \end{aligned}$$

Реакции протонирования функциональных групп ионита не играют значительной роли во взаимодействиях, проходящих в данных системах, поскольку условия опыта (начальная отмывка ионита до $\text{pH}=11$, а также исходный $\text{pH}=11$ для раствора комплекса; в ходе эксперимента не наблюдается изменения pH , $\text{p}\overline{K_{a1}}=3,7$, $\text{p}\overline{K_{a2}}=5,6$, $\text{p}\overline{K_{a3}}=9,9$) позволяют предполагать, что ионит находится в полностью депротонированной форме.

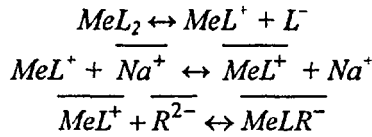
Рассмотрим полную диссоциацию комплексов MeL_2 , с последующим ионным обменом Me^{2+} и комплексообразованием в ионите:



Суммарно: $MeL_2 + 2Na^+ + R^{2-} \leftrightarrow \overline{MeR} + 2Na^+ + 2L^-$

$$K_{u.o.}^{(Me^{2+})} = \frac{K_1' \cdot K_{u.o.}^{(Me^{2+})}}{\beta'} \quad (5)$$

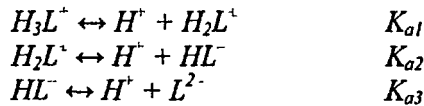
Рассмотрим частичную диссоциацию комплексов MeL_2 , с последующим ионным обменом MeL^+ и комплексообразованием в ионите:



Суммарно: $MeL_2 + Na^+ + R^{2-} \leftrightarrow \overline{MeLR^-} + Na^+ + L^-$

$$K_{u.o.}^{(MeL^+)} = \frac{K_2' \cdot K_{u.o.}^{(MeL^+)}}{K_2'} \quad (6)$$

Проведя аналогичные рассуждения для систем с глутаминовой кислотой, учитывая то, что протолитиз в данном случае протекает по уравнениям:

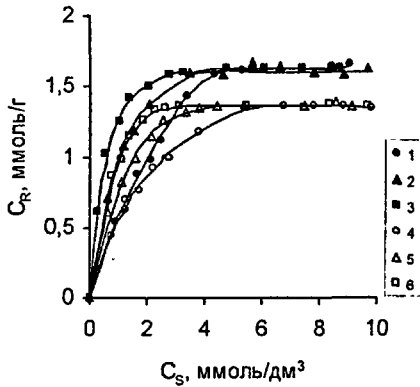


$$\alpha = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a3}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a3}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3}};$$

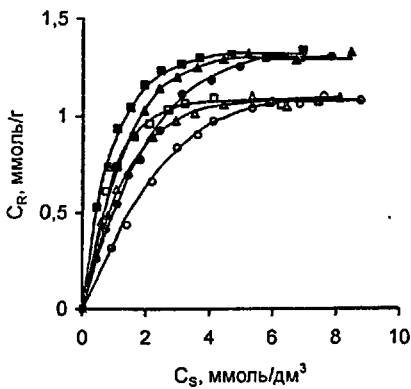
можно сказать, что формулы (5) и (6) справедливы и в данном случае, с той лишь разницей, что при неполной диссоциации исходного комплекса в процессе ионного обмена участвует ион MeL^\pm , а не MeL^+ .

И

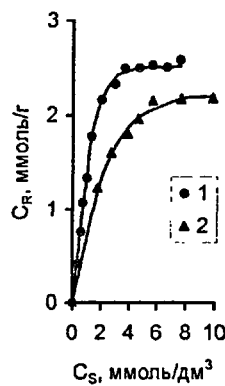
Экспериментальным путем можно определить константы равновесия суммарных реакций $K_{u.o.}^{(Me^{2+})}$ и $K_{u.o.}^{(Mel^*)}$. Для этого надо знать по какому из возможных путей - с отщеплением одного или двух анионов аминокислоты протекают процессы в исследуемых системах, и соответственно, состав иона, участвующего в процессе обмена.



а)



б)



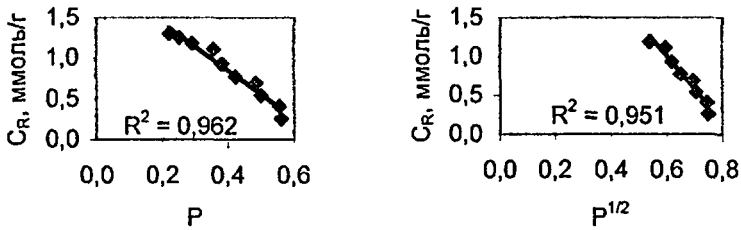
в)

Рис.1. Изотермы сорбции: а) ионов меди из растворов комплексов 1, 2, 3 – $CuGly_2$, 4, 5, 6 – $CuGlu_2$, при 298, 318 и 338 К соответственно; б) ионов никеля из растворов комплексов 1, 2, 3 – $NiGly_2$, 4, 5, 6 – $NiGlu_2$, при 298, 318 и 338 К соответственно; в) ионов меди (1) и никеля (2) из растворов их нитратов при 298 К

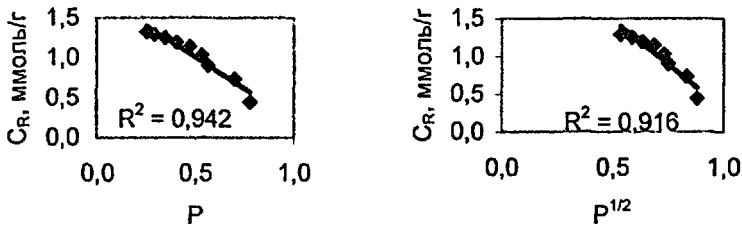
На рис. 1а, б представлены изотермы сорбции ионов меди и никеля из растворов их комплексов с глицином и глутаминовой кислотой при 298, 318 и 338 К. Сравнение данных зависимостей с изотермами сорбции Cu^{2+} и Ni^{2+} из растворов их нитратов (рис. 1в) показывает что в результате конкуренции функциональных групп и анионов аминокислот за ионы металла происходит снижение сорбционной емкости ионита.

Из зависимости сорбционной способности ионита АНКБ-35 от концентрации аминокислотных комплексов следует, что для всех исследуемых систем увеличение температуры улучшает сорбцию.

Представление изотерм в координатах, предложенных Ю.А. Кокотовым (рис. 2), позволяет по виду зависимости



а)



б)

Рис.2. Зависимость количества сорбированного никеля от $P^{1/2}$ из растворов комплексов с глицином. а) при 298 К, б) при 318 К.

$\overline{C}_R = f(P^{|Z_A|/|Z_B|})$, где P – коэффициент распределения, определить соотношение зарядов входящего в ионит (Z_B) и выходящего из ионита в раствор (Z_A) ионов. Зная заряд иона, который находился в ионите, можно найти заряд сорбируемого иона.

Построив данные зависимости для различных значений Z_B , с помощью ЭВМ было установлено, что величина достоверности аппроксимации R^2 имеет более высокое значение (то есть данные функции описываются более точно), при величине $Z_B=1$ (рис.2) для всех исследованных систем. Хотя, по абсолютному значению различие между R^2 не столь велико, чтобы однозначно считать, что сорбируется однозарядный ион, в литературе имеются сведения, подтверждающие правильность такого предположения для объектов, подобных исследованным в данной работе.

Вид зависимостей $\overline{C}_R = f(P^{|Z_A|/|Z_B|})$, состоящих из одного линейного участка свидетельствует о постоянстве механизма связывания комплексных ионов при всех степенях заполнения ионита. Из этого следует, во-первых - полифункциональность АНКБ-35 не влияет на процесс сорбции комплексных ионов, в их связывании участвуют функциональные группы одного типа; во-вторых — в исследованных системах происходит обмен иона Na^+ на однозарядный комплексный ион.

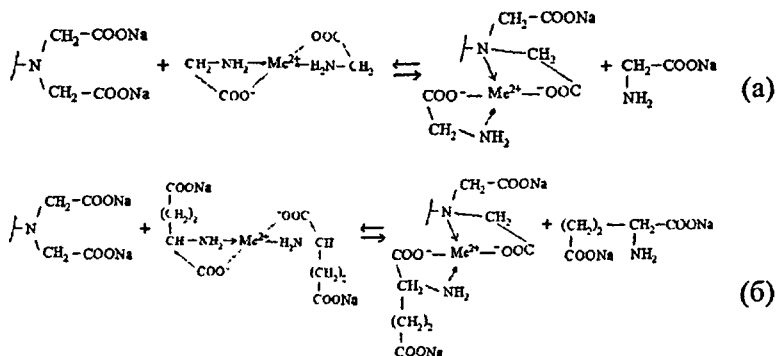


Рис. 3. Предполагаемые схемы реакций взаимодействия АНКБ-35 с растворами комплексов.

а) с участием глицина, б) с участием глутаминовой кислоты.

Таковыми ионами являются $[\text{MeGly}]^+$ и $(\text{Na}[\text{MeGlu}])^+$. Предполагаемые схемы реакций взаимодействия АНКБ-35 с растворами комплексов для данного случая приведены на рис. 3.

Для расчета равновесных характеристик обмена была применена модель В.С.Солдатова, которая учитывает перенос растворителя при ионном обмене.

Для изучения гидратационных свойств были получены изотермы сорбции паров воды различными формами АНКБ-35 и из них рассчитана свободная энергия гидратации (рис.4), а также получены ИК-спектры этих форм.

Наибольшие изменения ΔG гидратации наблюдаются во всех случаях при сорбции первых двух — трех молей воды, когда взаимодействие вода - активные центры наиболее интенсивно. Последующие молекулы воды поглощаются с меньшими энергетическими затратами, что выражается в плавном изменении величин ΔG гидратации.

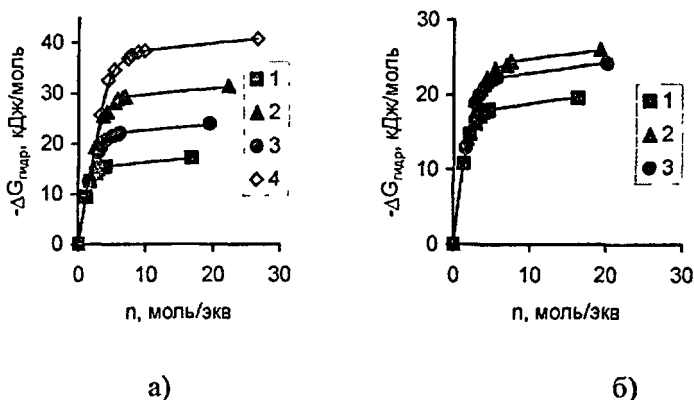


Рис. 4. ΔG гидратации различных форм ионита АНКБ-35 (298 К)
 а) 1 – Cu^{2+} , 2 – $[\text{CuGly}]^+$, 3 – $(\text{Na}[\text{CuGlu}])^+$, 4 – Na^+ ;
 б) 1 – Ni^{2+} , 2 – $[\text{NiGly}]^+$, 3 – $(\text{Na}[\text{NiGlu}])^+$.

Установлено, что наиболее гидратирована натриевая форма ионита, что обусловлено максимально возможным содержанием осмотически активных частиц в фазе ионита. Самая низкая величина гидратации медной и никелевой форм АНКБ-35 связана, ве-

роятно, с тем, что данные ионы поглощаясь ионитом, играют роль дополнительного сшивающего агента, что вызывает помимо дегидратации функциональных групп, сжатие полимерной матрицы и вытеснение значительного количества «свободной» воды. Введение в ионит комплексных ионов вызывает не столь сильное снижение гидратации, поскольку взаимодействуют лишь с частью иминодиуксусной группы ионита. То есть они не сшивают ионит и не так сильно уменьшают количество осмотически активных частиц в ионите по сравнению с ионами меди и никеля.

Гидратная вода, находящаяся в фазе ионита, неоднородна. Молекулы воды участвуют в образовании водородных связей с функциональными группами ионита и аминокислот, координируются ионами металлов. По смещению частоты колебаний ОН-групп воды различной степени связанности были рассчитаны параметры водородных связей (табл. 1)

При расчете коэффициентов активности резинатов в качестве компонентов ионного обмена были выбраны комплексные ионы и ионы натрия, фиксированные на иминодиуксусных группах АНКБ-35. Анионы аминокислот, не входящие в комплексные ионы, не могут взаимодействовать с АНКБ-35 по ионообменному механизму, поэтому их присутствие в системе при расчете не учитывалось. Стандартное состояние: $\bar{\varphi}_i = 1$ при $\bar{C}_i = \bar{C}_{0i}$, $\bar{X}_i = 1$, т.е. коэффициент активности резината равен единице в набухшей моноионной форме ионита с концентрацией \bar{C}_{0i} .

Вычисленные коэффициенты активности комплексных ионов в фазе ионита (на рис.5 приведены зависимости для комплексных ионов, содержащих глицин при 298, 318 и 338 К; зависимости для ионов, содержащих глутаминовую кислоту аналогичны) изменяются наиболее значительно в начальный период сорбции (примерно до степени заполнения $X=0,5$). При более высоких степенях заполнения состояние комплексных ионов в фазе АНКБ-35 практически не отличается от их состояния в чистой моноионной форме смолы.

Таблица 1.

Параметры водородных связей для комплексных форм ионита АНКБ-35

Область спектра	Ионные формы	ν_{OH}^* , см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	E_{H^*} , $\frac{kJ}{mole}$	$-\Delta H$, $\frac{kJ}{mole}$	$K_H \cdot 10^5$, см ⁻¹	$K_{OH} \cdot 10^6$, см ⁻¹	R_{O-O} , А	R_{O-N} , А	Δr_{O-H} , А
Слабосвязанная вода	[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
	(Na[CuClu]) ⁺	3681	19	1,344	5,840	0,177	12,727	2,836	3,085	0,001
	(Na[NiClu]) ⁺	3684	16	1,132	5,359	0,149	12,751	2,836	3,081	0,001
Ассоциаты вода – вода	[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
	(Na[CuClu]) ⁺	3436	264	18,671	21,769	2,453	10,762	2,780	2,638	0,014
	(Na[NiClu]) ⁺	3418	282	19,944	22,499	2,620	10,618	2,776	2,605	0,015
Вода – аминогруппа	[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
	(Na[CuClu]) ⁺	3385	315	22,278	23,779	2,927	10,353	2,768	2,545	0,017
	(Na[NiClu]) ⁺	3378	322	22,773	24,041	2,992	10,297	2,767	2,532	0,017
Вода группа COO ⁻	[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
	(Na[CuClu]) ⁺	3172	528	37,342	30,786	4,905	8,646	2,720	2,156	0,028
	(Na[NiClu]) ⁺	3206	494	34,937	29,778	4,590	8,918	2,728	2,219	0,026

Коэффициенты активности ионов Na^+ в фазе смолы изменяются не так значительно как для комплексных ионов. Причем, начальная тенденция к росту коэффициентов активности $\bar{\varphi}_{\text{Na}^+}$, связанная с вытеснением ионов Na^+ из фазы ионита, при высоких степенях заполнения меняется, и наблюдается некоторое снижение значений $\bar{\varphi}_{\text{Na}^+}$ (за исключением сорбции CuGly^+ при 298 К). Это может быть связано как с экранированием функциональных групп комплексными ионами, а следовательно, затруднением диффузии ионов внутри зерна ионита, так и необменным поглощением некоторого количества анионов аминокислоты. В соответствии с принципом электронейтральности при этом в фазу ионита должно переходить соответствующее количество противоионов, которыми являются ионы Na^+ , что приводит к увеличению их концентрации в фазе ионита, и соответственно, уменьшению коэффициентов активности.

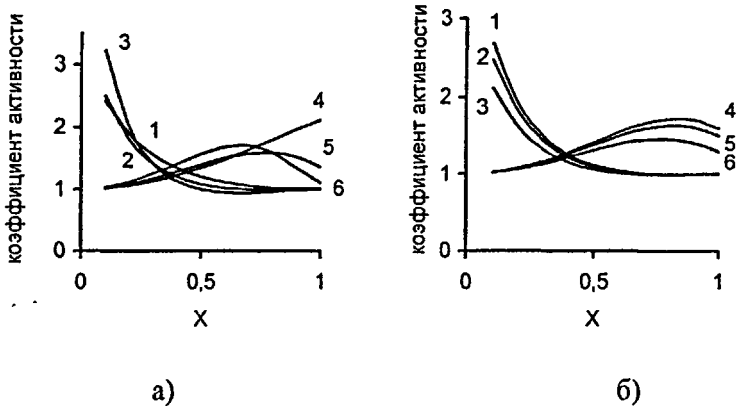


Рис.5. Зависимость коэффициентов активности ионов от степени заполнения ионита. а) 1, 2, 3 – $[\text{CuGly}]^+$, 4, 5, 6 – Na^+ при 298, 318 и 338 К соответственно; б) 1, 2, 3 – $[\text{NiGly}]^+$, 4, 5, 6 – Na^+ при 298, 318 и 338 К соответственно.

Вычисление констант обмена проводили по формуле:

$$K_{и.о.}^{(MeL^+)} = \frac{\tilde{\varphi}_{MeL^+}}{\varphi_{Na^+}}, \text{ где } \tilde{K}_{и.о.}^{(MeL^+)} - \text{ кажущаяся константа}$$

обмена.

Значения равновесных характеристик ионного обмена (табл. 2) комплексных ионов на АНКБ-35, показывают, что процессы являются самопроизвольными и сопровождаются увеличением энтропии.

Лучшая селективность ионита к комплексным ионам, содержащим глицин, по сравнению с ионами, содержащими глутаминовую кислоту, связана по-видимому, с большими размерами $(Na[MeGlu])^+$, что затрудняет их диффузию внутри зерна ионита и, следовательно, уменьшается доступность функциональных групп для обмена.

Увеличение температуры улучшает сорбцию комплексных ионов во всех изученных системах, не изменяя при этом порядка селективности.

Таблица 2.
Равновесные характеристики ионного обмена MeL^+ на АНКБ-35

Сорбируемый ион	Температура, К	Константа обмена	ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль	$T\Delta S^0$, кДж/моль
$CuGly^+$	298	$37,1 \pm 0,9$	-8,95	22,20	31,15
	318	$68,0 \pm 2,7$	-11,15		33,35
	338	$107,0 \pm 3,8$	-13,13		35,33
$(Na[CuGlu])^+$	298	$31,3 \pm 0,7$	-8,53	19,29	27,82
	318	$62,2 \pm 2,2$	-10,92		30,21
	338	$78,0 \pm 3,1$	-12,24		31,53
$NiGly^+$	298	$26,2 \pm 0,3$	-8,09	16,77	24,86
	318	$39,5 \pm 0,8$	-9,72		26,49
	338	$58,4 \pm 1,4$	-11,43		28,20
$(Na[NiGlu])^+$	298	$14,7 \pm 0,5$	-6,66	20,88	27,54
	318	$25,8 \pm 1,1$	-8,59		29,47
	338	$39,8 \pm 2,3$	-10,35		31,23

Характер изменения термодинамических функций с увеличением температуры дает основание предполагать, что при этом

процессы сорбции комплексных ионов становятся энергетически более выгодными. Отмеченная закономерность связана с тем, что при повышении температуры уменьшаются энергетические затраты системы на разрушение сольватов функциональных групп и вытеснение низкомолекулярных лигандов из координационной сферы металла, а также с возрастанием гибкости полимерной сетки.

Глава 4. Влияние необменных процессов на тепловой эффект взаимодействия в системе аминокислота — нон металла -АНКБ-35. В данной главе приведены результаты calorиметрических исследований взаимодействия АНКБ-35 с растворами аминокислотных комплексов. При calorиметрическом исследовании данных систем, необходимо учитывать то, что суммарный тепловой эффект $\Delta H_{\text{вз}}$ складывается из энтальпий нескольких процессов: дегидратации функциональных групп АНКБ-35 ($\Delta H_{\text{д и}}$), частичного разрушения исходного комплекса металла с аминокислотой ($\Delta H_{\text{разр}}$), ионного ($\Delta H_{\text{н в}}$) и координационного ($\Delta H_{\text{к в}}$) взаимодействия, образующегося после отщепления одной молекулы аминокислоты, комплексного иона с функциональной группой ионита. Необходимо также принимать во внимание тот факт, что в исследуемых системах может происходить и необменное поглощение анионов аминокислоты, избыток которых существует в растворе. Данный процесс также характеризуется соответствующим тепловым эффектом ($\Delta H_{\text{н в}}$). Таким образом, суммарный тепловой эффект взаимодействия в системе Me^{2+} — аминокислота - АНКБ-35 может быть выражен формулой:

$$\Delta H_{\text{вз}} = \Delta H_{\text{д и}} + \Delta H_{\text{разр}} + \Delta H_{\text{н в}} + \Delta H_{\text{к в}} + \Delta H_{\text{н в}}$$

Взаимодействие во всех исследованных системах сопровождается выделением теплоты (рис.6), хотя значения ΔH ионного обмена, полученные при расчете являются эндотермическими.

Это может быть объяснено тем фактом, что при расчете не учитывался вклад $\Delta H_{\text{н в}}$ в энтальпию сорбции, в то время как при calorиметрических измерениях он оказывал влияние на суммарную энтальпию взаимодействия

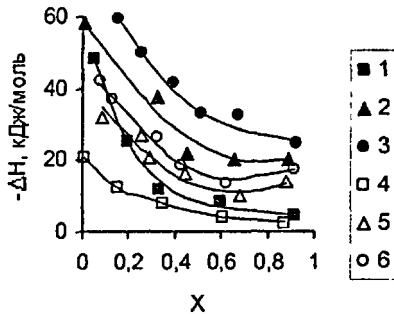


Рис.6. Тепловые эффекты взаимодействия АНКБ-35 с растворами нитратов и аминокислотных комплексов меди (II) и никеля (II) при 298 К. 1, 4 – нитраты меди (II) и никеля (II); 2, 3 – комплексы меди (II) с глицином и глутаминовой кислотой; 5, 6 – комплексы никеля (II) с глицином и глутаминовой кислотой

Для подтверждения существования в исследуемых системах необменных взаимодействий были получены изотермы сорбции аминокислот из растворов их комплексов с ионами меди (рис.7).

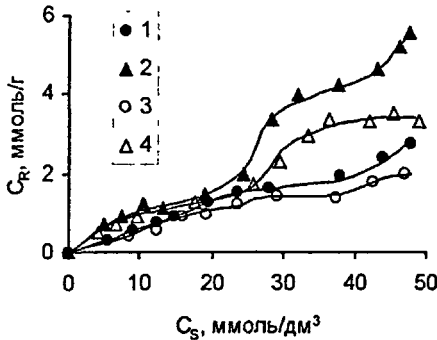


Рис.7. Изотермы сорбции анионов аминокислот из растворов комплексов ионитом АНКБ-35. 1, 3 - Gly⁻; 2, 4 - Glu²⁻, при 298 и 318 К соответственно.

Сложный вид изотерм показывает, что в исследованных системах происходит несколько процессов. Поскольку протекание в данных системах ионного обмена с функциональными группами ионита маловероятно, то можно предположить, что начальные участки соответствуют нахождению аминокислоты в фазе ионита в составе смешанного комплекса, в который входит од-

на молекула аминокислоты. В пользу этого вывода свидетельствует и тот факт, что первый перегиб на изотермах практически совпадает с емкостью ионита по ионам Cu^{2+} из этих растворов. Дальнейший ход изотерм свидетельствует о сорбции аминокислот за счет протекания других процессов.

С увеличением температуры количество поглощенной ионитом аминокислоты на начальном участке остается практически неизменным, в то время как количество аминокислоты не входящей в комплекс снижается, как в случае глицина, так и в случае глутаминовой кислоты. Исходя из этого, можно утверждать, что необменное поглощение ионитом анионов аминокислоты является экзотермическим процессом.

Рекомендации по применению ионита АНКБ-35, модифицированного ионами металлов. Здесь рассмотрены возможности применения АНКБ-35, насыщенного ионами металлов для выделения аминокислот. Проиллюстрирована возможность извлечения аминокислот из мелассы (отхода сахарного производства). На колонке диаметром 0,5 см с загрузкой 1 г АНКБ-35 в медной форме, после пропускания $0,5 \text{ дм}^3$ разбавленной 1:20 мелассы, было получено в элюате 2,76 ммоль аминокислот.

Показано, также, что изменение температуры при сорбции комплексных ионов и аминокислот может быть использовано для эффективного безреагентного и экологически безопасного осуществления сорбционных процессов.

ВЫВОДЫ

I. Взаимодействие растворов аминокислотных комплексов с АНКБ-35 сопровождается конкуренцией анионов аминокислот и функциональных групп ионита за ионы металла-комплексобразователя. Составлена химическая модель взаимодействия ионита АНКБ-35 с ионами Si(IV) и Ni(II) в присутствии анионов глицина и глутаминовой кислоты. Показано, что сорбционная емкость АНКБ-35 по ионам металла в случае присутствия в растворе анионов аминокислот снижается по сравнению с нитратными растворами.

Обработка полученных изотерм на ЭВМ по специально разработанным программам позволила установить, что в систе-

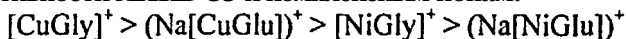
мах ионит АНКБ-35 - ион металла (II) - аминокислота происходит сорбция комплексных ионов, в состав которых входят молекулы глицина и глутаминовой кислоты – $[\text{MeGly}]^+$ и $(\text{Na}[\text{MeGlu}])^+$.

2. Методами изопиестирования и ИК-спектроскопии определено содержание и состояние воды для различных форм ионита АНКБ-35. Вычислена свободная энергия набухания. Гидратационные исследования показали, что различные формы ионита АНКБ-35 по содержанию воды можно расположить в следующем порядке:



Гидратная вода, находящаяся в фазе ионита неоднородна. Показано присутствие в набухших образцах воды разной степени связанности. Молекулы воды участвуют в образовании водородных связей с функциональными группами ионита и аминокислот, координируются ионами металлов. Изучение ИК-спектров различных форм АНКБ-35 в области поглощения гидратной воды позволило рассчитать параметры водородных связей.

3. Определены коэффициенты активности резинатов и константы обмена комплексных ионов на ионите АНКБ-35. Это позволило вычислить ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 ионного обмена и получить ряд селективности АНКБ-35 к комплексным ионам:



Увеличение температуры улучшает сорбцию комплексных ионов во всех изученных системах, не изменяя при этом порядка селективности.

4. Микрокалориметрические исследования показали, что взаимодействие ионита с растворами аминокислотных комплексов сопровождается выделением теплоты. Выделение теплоты объясняется необменным поглощением анионов аминокислот, избыток которых присутствует в растворе. Необменное поглощение более выражено в случае анионов глутаминовой кислоты. Увеличение температуры снижает количество необменно поглощаемых анионов аминокислот.

5. Проиллюстрирована возможность применения ионита АНКБ-35, насыщенного ионами меди для селективного извлечения аминокислот из отходов сахарного производства.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. Копылова В.Д. Энтальпия взаимодействия ионов меди (II) с ионитами КБ-4 и АНКБ-35 и их низкомолекулярными аналогами / В.Д. Копылова, А.Н. Амелин, Ю.С.Перегудов, А.В. Астапов // Журнал физической химии, 2001. Т.75. N 5. С. 720-723.
2. Астапов А.В. Термохимическое исследование конкурентного комплексообразования в системе ион никеля (II) - аминокислота - ионит АНКБ-35 / А.В. Астапов, А.Н. Амелин, Ю.С.Перегудов // Журнал неорганической химии 2002. Т.47. № 7. С.1130-1133.
3. Селеменев В.Ф. Термохимия взаимодействия глутаминовой кислоты с полиэлектролитами / В.Ф. Селеменев, А.Н. Амелин, Ю.С.Перегудов, А.В. Астапов // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1999. Вып.24. С. 103 -104.
4. Амелин А.Н. Сорбция ионов меди (II) и никеля (II) амфолитом АНКБ-35 из растворов аминокислотных комплексов / А.Н. Амелин, Ю.С.Перегудов, А.В. Астапов, Е.Е. Кузнецова, Ж.С. Амелина // Теория и практика сорбционных процессов. - Воронеж, 2000. Вып.26. С. 130 -133.
5. Копылова В.Д. Термохимические исследования взаимодействий в системе Si^{2*} - глутаминовая кислота - ионит АНКБ-35. / В.Д. Копылова, А.Н. Амелин, Ю.С.Перегудов, А.В. Астапов // Сорбционные и хроматографические процессы. -Воронеж, 2001. ТЛ.Вып.1. С. 91-95.
6. Лейкин Ю.А. Исследование сорбции ионов Ni^{2+} из нитратных и аминокислотных растворов / Ю.А. Лейкин, А.Н. Амелин, Ю.С.Перегудов, А.В. Астапов // Сорбционные и хроматографические процессы -Воронеж, 2001. Т.1. Вып.5. С. 858-860.
7. Астапов А.В. Метод определения концентрации аминокислот в растворах / А.В. Астапов, Е.Е. Кузнецова, П.Ю. Колобов // Химия. Теория и технология. -Воронеж, ВГУ, 1999. Вып. 1. С. 15-17.

8. Амелин А.Н. Взаимодействие ионов токсичных металлов с полиэлектролитами / А.Н. Амелин, Ю.С.Перегудов, А.В. Астапов // Тез. докл. XVI Менделеевского съезда по общей и неорганической химии. М.: 1998. Т.3. С.7-8.
9. Амелин А.Н. Сорбция глутаминовой кислоты на ионитах / А.Н. Амелин, Ю.С.Перегудов, А.В. Астапов // Тез. докл. Всероссийск. симп. по химии поверхности, адсорбции и хроматографии.-М.-1999. С.183.
10. Амелин А.Н. Сорбция ионов меди (II) из растворов глициновых комплексов при различных температурах ионитом АНКБ-35 / А.Н. Амелин, Ю.С.Перегудов, А.В. Астапов, В.Д. Копылова // Труды VIII Региональной конференции "Проблемы химии и химической технологии". -Воронеж, ВГУ. -2000. -С.25-26.
- П.Амелин А,Н. Энтальпия сорбции гидратированных и комплексных ионов меди (II) ионитами КБ-4 и АНКБ-35 / А.Н. Амелин, В.Д. Копылова, Ю.С.Перегудов, А.В. Астапов // Тез. докл. Международной конференции "Мембранные и сорбционные процессы". -Сочи. -2000. -4.2. -С.88-89.
12. Копылова В.Д. Термодинамика взаимодействия ионов меди (II) с различными полиэлектролитами в солевых и аминокислотных растворах / В.Д. Копылова, А.Н. Амелин, Ю.С.Перегудов, Л.П. Бондарева, А.В. Астапов, Ж.С. Амелина // Тез. докл. Международной конференции "Мембранные и сорбционные процессы". -Сочи. -2000. -4.2. -С.98-99.
13. Амелин А.Н. Термохимия сорбции ионов никеля (II) амфолитом АНКБ-35 из азотнокислых и аминокислотных растворов / А.Н. Амелин, Ю.С.Перегудов, А.В. Астапов // Материалы докладов IX региональной научно-технической конференции "Проблемы химии и химической технологии" 23-25 мая 2001 г. -Тамбов, ТГУ, 2001. С.224-225.
14. Астапов А.В. Термодинамика сорбции ионов меди (II) на АНКБ-35 из растворов аминокислотных комплексов / А.В. Астапов, А.Н. Амелин, Ю.С.Перегудов, С.В. Кертман // Материалы I Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии на межфазных границах «ФАГРАН-2002», Воронеж, 11-15 ноября 2002 г. -Воронеж, ВГУ, 2002. С.382-383.

Подписано в печать 29.03.2004.

Формат 60×84 1/16 Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Ризография

Усл. печ. л. 9. Тираж 100 экз.

Заказ № 87

Воронежская государственная технологическая академия (ВГТА)

Участок оперативной полиграфии ВГТА