

разницы в размерах ионов щелочных металлов приводит к более значительному росту катионной проводимости.

Для всех образцов с увеличением доли более крупного иона щелочного металла ( $z$ ) катионная проводимость возрастает до определенной величины, и при одном и том же  $z$  в интервале значений  $z = 0,28$  выходит на плато, что обусловлено особенностями структуры полиферритов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Dudley G.J., Steele B.S.H.** // J.Solid State Chem. 1977. V. 21. P. 1-12.
2. **Howe A.T., Dudley G.J.** // J.Solid State Chem. 1979. V. 30. N 2. P. 157-170.
3. **Kennedy J.H., Kimura N., Stuber S.M.** // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. N 8. P. 1968-1973.
4. **Смирнов Н.Б., Бурмакин Е.И., Шехтман Г.Ш.** // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 5. С. 558-561;  
**Smirnov N.B., Burmakin E.I., Shekhtman G.Sh.** // Elektrokimiya. 1996. V. 32. N 5. P. 558-561 (in Russian).
5. **Бурмакин Е.И., Смирнов Н.Б., Есина Н.О., Шехтман Г.Ш.** // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 8. С. 1034-1036;  
**Burmakin E.I., Smirnov N.B., Yesina N.O., Shekhtman G.Sh.** // Elektrokimiya. 1993. V. 29. N 8. P. 1034-1036 (in Russian).
6. **Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г., Малышева З.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 1. С. 76-79;  
**Dvoretckii N.V., Anikanova L.G., Malysheva Z.G.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 1. P. 76-79 (in Russian).
7. **Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 52-54;  
**Dvoretckii N.V., Anikanova L.G.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 8. P. 52-54 (in Russian).
8. **Nariki S., Ito S., Uchinokura K.** // J.Ceram.Soc.Japan. 1988. V. 96. P. 186-192.
9. **Anikanova L.G., Dvoretckii N.V.** // Catalysis in Industry. 2013. V. 5. N 1. P. 74-79.
10. **Вест А.** Химия твёрдого тела. Теория и приложения. Часть 2. М.: Мир. 1988. 336 с.;  
**West A.** Solid state chemistry and its applications. Part 2. М.: Мир. 1988. 336 p. (in Russian).
11. **Рипан Р., Четяну И.** Неорганическая химия. Т. 1. М.: Мир. 1971. 560 с.;  
**Ripan R., Cetyanu I.** Inorganic chemistry. V. 1. М.: Мир. 1971. 560 p. (in Russian).

УДК 543.867:661.183

Д.Л. Котова\*, Т.А. Крысанова\*, До Тхи Лонг\*\*, С.Ю. Васильева\*

### ВЗАИМОВЛИЯНИЕ ФЕНИЛАЛАНИНА И ГИСТИДИНА НА РАВНОВЕСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ НА КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

(\*Воронежский государственный университет,  
\*\*Хошиминский промышленный университет, Вьетнам)  
e-mail: [kris\\_SL\\_TN@mail.ru](mailto:kris_SL_TN@mail.ru)

*Представлены параметры равновесной сорбции фенилаланина и гистидина на клиноптилолите из водных растворов, содержащих индивидуальные аминокислоты и в их совместном присутствии. Определен вклад обменной и необменной составляющих в сорбционную емкость клиноптилолита. Установлено, что межфазное распределение аминокислот определяется соотношением  $C_{His}/C_{Phe}$  и проявляется в равновесных характеристиках сорбции. Максимальная степень извлечения гистидина достигается при соотношении  $C_{His}/C_{Phe}$  равном 1:3.*

**Ключевые слова:** клиноптилолит, сорбция, аминокислоты

#### ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день ряд теоретических и экспериментальных данных [1-3] указывает на возможность использования наноразмерных природных и синтетических неорганических сорбентов для разделения и концентрирования амино-

кислот. Следует отметить, что селективность сорбции аминокислот в значительной степени определяется проницаемостью сорбента, соотношением параметров гидрофильно-гидрофобности сорбента и сорбата, значением pH раствора [2, 4-6]. Перспективность применения одного из пред-

ставителей наноструктурированных алюмосиликатов – клиноптилолита в качестве матрицы для закрепления лекарственных препаратов и витаминов обусловлена его мезопористой структурой, высокими сорбционными свойствами, возможностью изменять текстурные характеристики и гидрофильно-гидрофобный баланс на поверхности сорбента без нарушения кристаллической структуры [7, 8]. Результаты исследования закономерностей сорбции аминокислот на полимерных ионообменниках указывают, что взаимное влияние компонентов на избирательность сорбента довольно велико [8, 9]. В данной работе приведены результаты исследования взаимовлияния фенилаланина и гистидина, имеющих близкий молекулярный размер, но значительно различающихся полярностью бокового радикала, на равновесные характеристики сорбции на клиноптилолите.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали фенилаланин (Phe) и гистидин (His) фирмы «Reanal» классификации «ч.д.а.». В качестве сорбента выбран клиноптилолитовый туф Люльинского месторождения, рекомендованный в качестве энтеросорбента «Климонт». Химическая формула клиноптилолита имеет вид  $Me_x^+[(AlO_2)_x(SiO_2)_{y-x}]^{x-} \cdot zH_2O$ , где Me – внекаркасные катионы ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ ). Обменная емкость, определенная по ионам аммония (ГОСТ 20255), составила 1,90 ммоль/г [10].

Равновесие сорбции фенилаланина и гистидина из водных растворов, содержащих индивидуальные аминокислоты в виде цвиттер-ионов  $Phe^\pm$  (рН  $5.8 \pm 0.2$ ) и  $His^\pm$  (рН  $7.4 \pm 0.2$ ) и их смеси, на клиноптилолите (фракция 0,02-0,06 мм) исследовали в статических условиях методом переменных концентраций с последующим анализом равновесных фаз при температуре  $295 \pm 2$  К. Концентрацию гистидина в бинарном растворе варьировали в диапазоне 1,0-20,0 ммоль/дм<sup>3</sup> при постоянной концентрации фенилаланина 3,0 ммоль/дм<sup>3</sup>. Методом потенциометрии измеряли рН исходного и равновесного растворов. Значение рН бинарного раствора изменялось от 6,4 до 7,4 в зависимости от соотношения  $C_{His}/C_{Phe}$ . Время установления равновесия в системе составило 8 ч.

Концентрацию аминокислот в растворе определяли на спектрофотометре СФ-16 при длине волны  $\lambda_{Phe} = 257$  нм и  $\lambda_{His} = 210$  нм ( $S_r = 0,014$ ). Для оценки содержания аминокислот в бинарном растворе применяли аддитивный закон светопоглощения. Равновесный раствор анализировали на содержание ионов  $K^+$ ,  $Na^+$  (методом пламенной фотометрии,  $S_r = 0,07$ ),  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  (методом комплексонометрии ( $S_r(Ca^{2+}) = 0,03$  и  $S_r(Mg^{2+}) = 0,04$ ).

ИК спектры регистрировали на ИК-спектрометре «Bruker Equinox 55» с Фурье-преобразованием в режиме диффузионного отражения (DRIFT) в диапазоне волновых чисел 400-4000 см<sup>-1</sup> (ошибка 1-3%). Для расшифровки спектров использовали [11-13].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы сорбции биполярных ионов фенилаланина и гистидина из индивидуальных и бинарных растворов аминокислот на нативном клиноптилолите приведены на рис. 1.

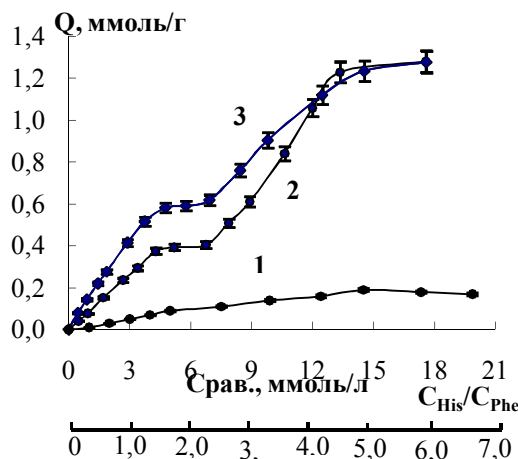


Рис. 1. Изотермы сорбции аминокислот на нативном клиноптилолите из индивидуальных растворов: 1 -  $Phe^\pm$ , 2 -  $His^\pm$  и бинарного раствора: 3 -  $His^\pm$   
 Fig. 1. Sorption isotherms of the individual amino acids 1 -  $Phe^\pm$ , 2 -  $His^\pm$  and binary solution: 3 -  $His^\pm$

Для аминокислот различие в полярности бокового радикала проявляется в виде изотермы сорбции и величине максимального сорбционного параметра. Малая сорбционная емкость (0,19 ммоль/г) и отсутствие обменных катионов в равновесном растворе позволяют предположить, что закрепление фенилаланина на клиноптилолите протекает за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий [14]. Низкое сродство сорбента к фенилаланину обусловлено гидрофобностью бокового радикала аминокислоты [4-6]. Присутствие фенилаланина в структуре сорбента проявляется наличием на ИК спектре максимумов поглощения при 3060 и 1492 см<sup>-1</sup>, отвечающих колебаниям C-H и C=C групп в ароматическом кольце указанной аминокислоты.

Изотерма сорбции  $His^\pm$  на клиноптилолите отвечает 4 типу [15], что связано с изменением механизма взаимодействия в системе с ростом концентрации раствора аминокислоты. Сорбция  $His^\pm$  из растворов со значением  $C < 6,5$  ммоль/дм<sup>3</sup> сопровождается переходом в равновесный раствор внекаркасных катионов ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  и  $Na^+$ ), эквивалентных количеству сорбированного гисти-

дина. Закрепление аминокислоты на клиноптилолите протекает в результате электростатического взаимодействия  $\text{NH}_3^+$ -группы гистидина с отрицательно заряженным алюмокремнекислородным каркасом сорбента.

Сорбция гистидина на клиноптилолите проявляется в появлении полос поглощения, характерных для симметричных и асимметричных колебаний  $\text{COO}^-$  - группы аминокислоты (соответственно при 1410 и 1620  $\text{cm}^{-1}$ ). Максимумы полос поглощения при 1555 и 1500  $\text{cm}^{-1}$  отвечают валентным колебаниям имидазольного кольца. Деформационным его колебаниям соответствует максимум при 530  $\text{cm}^{-1}$ . Электростатическое взаимодействие в системе отражается смещением полос поглощения, отвечающих колебаниям Si-O-Al связи для клиноптилолита (1040  $\rightarrow$  1015  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $\text{NH}_3^+$  - группы гистидина (3485  $\rightarrow$  3465  $\text{cm}^{-1}$ ) в низкочастотную область спектра. Низкая обменная емкость (0,41 ммоль/г) по сравнению с емкостью, установленной по ионам аммония (1,90 ммоль/г) [10], вероятно, обусловлена недоступностью большей части заряженных центров матрицы сорбента, а также кулоновским отталкиванием диссоциированной карбоксильной группы аминокислоты отрицательно заряженным каркасом сорбента.

При концентрации  $\text{His}^{\pm}$  в растворе более 6,5 ммоль/дм<sup>3</sup> отмечается возрастание сорбционного эффекта. Используя экспериментальные данные, определено количество гистидина, сорбированного в результате эквивалентного обмена и необменного поглощения во всем исследуемом интервале концентраций. По мере концентрирования раствора  $\text{His}^{\pm}$  ( $C > 6,5$  ммоль/дм<sup>3</sup>) уменьшается количество аминокислоты, участвующей в ионном обмене, до 0,25 ммоль/дм<sup>3</sup> и увеличивается необменная составляющая сорбции. Необменное поглощение гистидина может быть обусловлено образованием ассоциатов аминокислоты. Формируя монослой, ионы гистидина образуют новые сорбционные центры. При этом аминокислота не только создает стерические препятствия, но частично экранирует ионогенные центры матрицы сорбента.

Сорбция гистидина в виде ассоциатов за счет образования водородной связи отмечается смещением максимумов поглощения, характеризующих колебания имидазольного кольца (1580  $\rightarrow$  1555  $\text{cm}^{-1}$ ) и N-H - группы (3445  $\rightarrow$  3420  $\text{cm}^{-1}$ ) аминокислоты в низкочастотную область спектра. Появление полосы поглощения при 3090  $\text{cm}^{-1}$  свидетельствует о формировании ассоциатов аминокислоты в результате диполь-дипольного взаимодействия ( $\text{NH}_3^+ \dots \text{COO}^-$ ).

Получена изотерма сорбции гистидина из бинарного раствора (рис. 1). Установлено, что из многокомпонентного раствора фенилаланин не сорбируется. Влияние  $\text{Phe}^{\pm}$  проявляется в возрастании в 1,5 раза количества гистидина, участвующего в эквивалентном обмене, по сравнению с сорбцией из раствора, содержащего индивидуальную гетероциклическую аминокислоту. Возрастание ионообменной составляющей сорбции для гистидина в присутствии  $\text{Phe}^{\pm}$  при соотношении  $C_{\text{His}}/C_{\text{Phe}} < 2$  обусловлено увеличением кислотности бинарного раствора (изменение значения pH от 7,4 до 6,4), что приводит к появлению в растворе катионов гистидина. Протонирование карбоксильной группы гистидина исключает эффект кулоновского отталкивания аминокислоты отрицательно заряженными функциональными центрами сорбента.

Определено, что при соотношении  $C_{\text{His}}/C_{\text{Phe}} > 3$  присутствие фенилаланина в растворе незначительно влияет на величину сорбции гистидина. Уменьшение сродства клиноптилолита к  $\text{His}^{\pm}$  с ростом его концентрации, возможно, связано с образованием в растворе ассоциатов гистидина с фенилаланином за счет гидрофобных сил, диполь-дипольного взаимодействия цвиттер-ионных групп и образования водородных связей [8, 16].

Рассчитаны равновесный коэффициент распределения и степень извлечения гистидина при сорбции из бинарного раствора и раствора, содержащего гетероциклическую аминокислоту. Межфазное распределение гистидина определяется соотношением  $C_{\text{His}}/C_{\text{Phe}}$  (рис. 2).

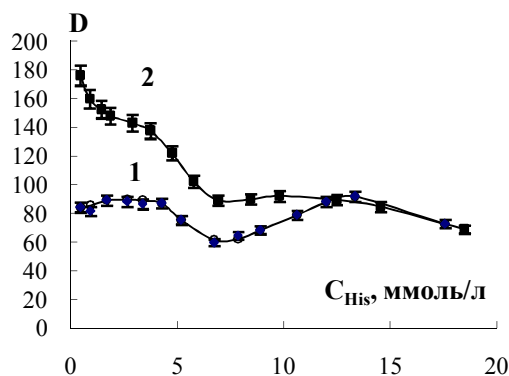


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения гистидина при сорбции из раствора, содержащего индивидуальную аминокислоту (1) и смесь аминокислот (2)  
Fig. 2. The dependence of the histidine distribution under sorption from a solution containing the individual amino acid (1) and amino acids mixture (2)

Установлено, что при сорбции  $\text{His}^{\pm}$  из бинарного раствора значение коэффициента распределения для гистидина снижается по мере увели-

чения соотношения  $C_{\text{His}}/C_{\text{Phe}}$ . Проявляется влияние стерического фактора. Максимальная степень извлечения гистидина из раствора, содержащего смесь аминокислот, достигается при молярном соотношении  $C_{\text{His}}/C_{\text{Phe}} = 1:3$  и по мере возрастания концентрации гистидина в растворе уменьшается (рис. 3).

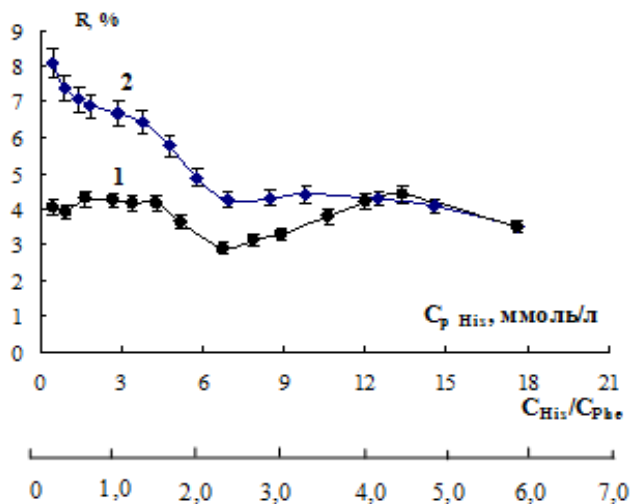


Рис. 3. Зависимость степени извлечения гистидина из раствора, содержащего индивидуальную аминокислоту (1) и смесь аминокислот (2)

Fig. 3. The dependence of the extraction degree of histidine from solution containing individual amino acid (1) and amino acids mixture (2)

Таким образом, установлено, что из раствора, содержащего биполярные ионы фенилаланина и гистидина, ароматическая аминокислота не сорбируется. Показано, что межфазное распределение гетероциклической аминокислоты определяется соотношением  $C_{\text{His}}/C_{\text{Phe}}$  и проявляется в равновесных характеристиках сорбции. Отмечено, что наибольшая степень извлечения гистидина из бинарного раствора достигается при молярном соотношении  $C_{\text{His}}/C_{\text{Phe}} = 1:3$ . Большая селективность клиноптилолита по отношению к  $\text{His}^{\pm}$  позволяет предположить возможность применения его для разделения аминокислот.

Кафедра аналитической химии

## ЛИТЕРАТУРА

- Vinu A., Hossain K.Z., Satish Kumar G. // Carbon. 2006. V. 44. P. 530–536.
- Titus E., Kalkar A.K., Gaikar V.G. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2003. V. 223. P. 55–61.
- Qiang Gao, Wujun Xu, Yao Xu, Dong Wu // J. Phys. Chem. B 2008. V. 112. P. 2261–2267.
- Cristine E.A. // Astrobiology. 2011. V. 11. N 5. P. 409–418.
- Krohn J. E., Tsapatsis M. // Langmuir. 2005. V. 21. P. 8743–8750.
- Munsch S., Hartmann M., Ernst S. // Chem. Commun. (Camb). 2001. V. 19. 1978–1979.
- Котова Д.Л., Васильева С.Ю., Крысанова Т.А., Ресснер Ф., Бородина Е.В., До Тхи Лонг // Рос. Нанотехнол. 2014. V. 9. № 9–10. С. 25–29; Kotova D.L., Vasilyeva S.Yu., Krysanova T.A., Ressenner F., Borodina E.V., Do Thi Long // Rossiyskie nanotekhnologii. 2014. V. 9. N 9–10. P. 25–29 (in Russian).
- Демин А.А., Чернова И.А., Шатаева Л.К. Ионобменная сорбция биологически активных веществ. Изд-во СПб ун-та. 2008. С. 151; Demin A.A., Chernova I.A., Shataeva L.K. Ion-exchange sorption of biological active substances. Izd-vo SPb Universiteta. 2008. P. 151 (in Russian).
- Котова Д.Л., Рожнова О.И., Ющенко В.И. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 1. С. 1–4; Kotova D.L., Rozhnova O.I., Yushchenko V.I. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2003. T. 77. N 1. P. 1–4 (in Russian).
- Котова Д.Л., До Тхи Лонг, Крысанова Т.А., Болотова М.С., Васильева С.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 100–103; Kotova D.L., Do Tkhi Long, Krysanova T.A., Bolotova M.S., Vasilyeva S.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 4. P. 100–103 (in Russian).
- Наканиси К. Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. М.: Мир. 1987. 188 с.; Nakanisi K. IR spectroscopy and structure of organic compounds. M.: Mir. 1987. 188 p. (in Russian).
- Garcia Basabe Y., Rodriguez & Iznaga I., de Menorval L. & C. // Micropor. Mesopor. Mater. 2010. V. 135. P. 187.
- Литтл Л. ИК спектры адсорбционных молекул. М.: Мир. 1969. 514 с.; Littl L. IR spectra of adsorbed molecules. M.: Mir. 1969. 514 p. (in Russian).
- Котова Д.Л., До Тхи Лонг, Крысанова Т.А. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 12. С. 2365–2369; Kotova D.L., Do Tkhi Long, Krysanova T.A. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2011. V. 85. N 12. P. 2365–2369 (in Russian).
- Sing K.S.W., Everentt D.H. // Pure & Appl. Chem. 1985. V. 57. N 4. P. 603.
- Котова Д.Л., Бейлина Д.С., Крысанова Т.А. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 458–461; Kotova D.L., Beylina D.S., Krysanova T.A. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2004. V. 78. N 3. P. 458–461 (in Russian).