

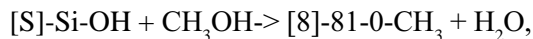
ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ СОРБЦИИ ГЛИЦИНА НА ИДК-СИ-ПОЛИКОМПЛЕКСОНАТЕ

В работе приводится характеристика сорбента на основе кремнезёмной матрицы, модифицированной иминодиуксусной кислотой. ИДК, по Шварценбаху, является комплексоном и образует с ионами тяжёлых элементов поликомплексонаты. Поликомплексонаты со встроенными в их структуру ионами меди (II) сохраняют комплексообразующую активность по отношению к молекулам – донорам электронных пар (например, к аминокислотам). Исследованы важнейшие параметры сорбции глицина (концентрация ионов меди (II), pH реакционной среды, ионная сила) на ИДК-Си-поликомплексонате.

Одним из наиболее интенсивно развивающихся научных направлений в химии является химия поверхности, в частности химия поверхности неорганических веществ. По сути дела, возникла новая область науки, объектом исследования которой являются минеральные вещества с привитыми к их поверхности неорганическими, органическими, металлоорганическими и природными соединениями.

Поскольку на современном этапе химию привитых поверхностных соединений (ХППС) выделяют в отдельную химическую отрасль, то оно должна иметь свой язык. Приведём лишь некоторые понятия ХППС, которые наиболее полно отражают специфику предмета.

Химическое модифицирование поверхности – химические превращения функциональных поверхностных групп, не затрагивающих остов носителя. Например, в случае силикагеля как твёрдого носителя химическое модифицирование можно выразить схемой (Киселёв А.В., 1957):



где [S] – твёрдый носитель;
 CH_3OH – метанол или любое другое химическое соединение.

Носитель (подложка, матрица) – конформационно-жесткое, твердое ненабухающее тело (металлы, оксиды).

Модификатор (прививаемое вещество) – участник химического модифицирования (молекула, полимер, частица), реагирующий химически с функциональными поверхностными группами. Для сорбента ИДК это иминодиуксусная кислота.

Привитый слой – совокупность функциональных групп, привитых молекул, веществ, ковалентно закреплённых на поверхности. Несмотря на большое разнообразие встречающихся поверхностно-привитых соединений, в их строении всегда можно выделить следующие составляющие элементы:

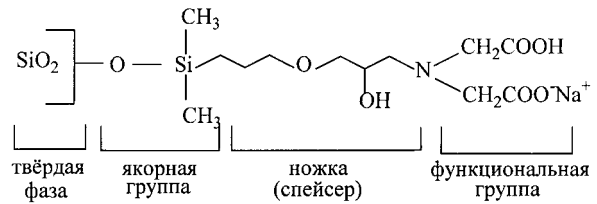


Рисунок 1. Модифицированный слой ИДК

На рисунке 1 якорная группа ответственна за ковалентную фиксацию привитого соединения, ножка (спейсер) – группа, отделяющая привитое соединение от поверхности, обобщённая функция, т. е. группа, в которой сосредоточены свойства привитого соединения (комплексообразующие, каталитические, адсорбционные).

Цель исследования – изучить процесс взаимодействия глицина с иминодиацетатным комплексоном (ИДК), а также возможность интенсификации сорбционного взаимодействия глицина и ИДК за счет дополнительного введения ионов меди.

Объект исследования – сложная гетерогенная система «ИДК – раствор глицина».

Предметом исследования является сорбция глицина из водного раствора на ИДК при различных физических параметрах жидкой фазы (pH, концентрация глицина, ионная сила).

Использованы следующие методы исследования:

- 1) иодометрия (титрование глицина медным способом);
- 2) алкалиметрия (формольное титрование по Зеренсену);
- 3) потенциометрия (определение pH жидкой фазы);
- 4) кондуктометрия.

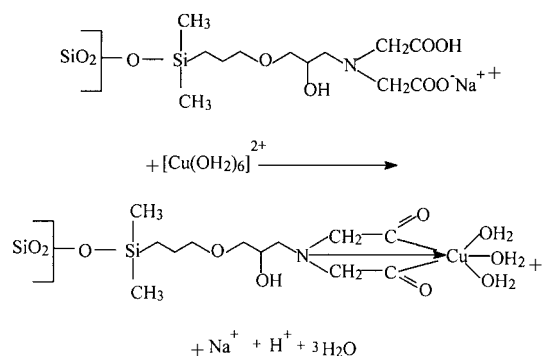
Практическая значимость эксперимента

Результаты могут быть использованы для эффективного концентрирования α-аминокислот на сорбенте ИДК-Си-поликомплексонате при их выделении из морской или пресной воды, из биологических материалов; в процессах хроматографии-

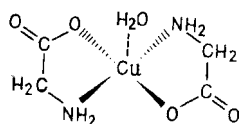
ческого разделения α-аминокислот из различных смесей.

В роли минерального носителя во всех случаях выступал кремнезём марки КСК-Г (удельная поверхность $200=1:30$ м²/г, диаметр частиц 4-7 мкм).

Иминодиуксусная кислота, привитая на поверхности носителя, по Шварценбаху, является комплексоном. Она образует комплексы хелатного типа со многими ионами металлов d- и p-ряда. Наиболее прочные комплексы образуются с ионами гексааквамеди (II) (Лисичкин Г.В., 1983; Кудрявцев Г.В., 1987; Даванков В.А., 1983; Кузьмин В.А., 2000):

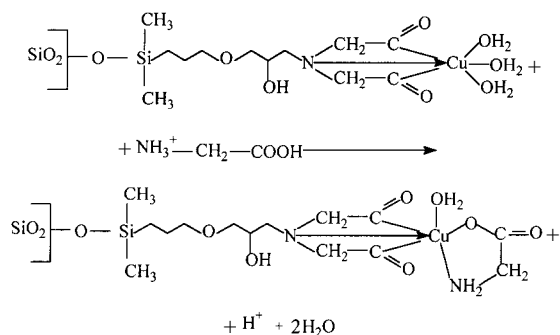


Полученный сорбент ИДК-Си-поликомплексонат должен обладать хорошей комплексообразующей активностью к аминокислотам, так как известно, что в гомогенной среде ионы Cu^{2+} образуют устойчивые комплексы с α-аминокислотами. Например, с глицином Cu^{2+} образует комплекс бисглицинат меди (II) ярко-синего цвета:



бисглицинат меди (II)

В гетерогенной системе ионы меди (II), импрегнированные на поверхности сорбента ИДК, также сохраняют способность образовывать комплексы с аминокислотами. Ниже приведено взаимодействие ИДК-Си-поликомплексоната с глицином:



В системе «глицин-ИДК-Си-поликомплексонат» в присутствии в жидкой фазе ионов Cu^{2+} получены следующие результаты:

1. Сорбция глицина идёт по активным медным центрам с образованием комплексов хелатного типа в поверхностном слое сорбента. Есть основание предполагать, что её изотерма повторяет изотерму сорбции Cu^{2+} на ИДК (Кудрявцев Г.В., 1987; Кузьмин В.А., 2000). Наибольшей эффективности сорбция достигает при концентрации меди 0,1% (что соответствует рН жидкой фазы 3,25) и далее увеличивается слабо. С ростом концентрации Cu^{2+} скорость процессов на поверхности падает. Сопротивление жидкой фазы с ростом концентрации ионов меди линейно уменьшается. Во время сорбции происходит понижение значений рН (Тихонов С.А., 2002).

2. Поскольку водные растворы глицина сами обладают буферными свойствами, то подкисление системы проводили определённым объёмом 0,5 и раствора HCl, а для создания щелочной среды – определённым объёмом 0,5 и раствора NaOH. Специально буферные растворы не использовались. Оказалось, что наиболее эффективно сорбция протекает в растворах с рН 4,5-8,5. В сильноокислых и в сильнощелочных средах сорбция менее эффективна. При рН > 12,0 происходит разрушение медно-глициновых и Си-ИДК комплексов с выпадением осадка гидроксида меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Кроме того, имеет место в щелочных средах растворение минерального носителя, основа которого – диоксид кремния.

В сильноокислой среде (рН < 2,4) протоны начинают экранировать р-оболочку атома азота ИДК, затрудняя импрегнацию меди (Даванков В.А., 1989; Кузьмин, 1999). Также избыточная концентрация протонов в жидкой фазе мешает образованию комплексов меди и глицина, уменьшая тем самым возможность включения аминокислоты в твёрдую фазу.

3. Оптимальное значение ионной силы для сорбции глицина на ИДК-Си-поликомплексонате отмечено при концентрации KCl 0,32 моль/л. Во время эксперимента рН раствора не изменялся.

4. Качественно доказана возможность разделения глицина и фенилаланина на Си-ИДК-поликомплексонате методом тонкослойной хроматографии (растворитель 1-бутанол: уксусная кислота: вода).

Список использованной литературы:

1. Даванков В.А. Лигандообменная хроматография // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. - 1983. - №1. С. 25-30.
2. Даванков В.А. Лигандообменная хроматография. М: Мир, 1989.
3. Кудрявцев Г.В. Синтез, адсорбционные и каталитические свойства кремнезёмов, химически модифицированных комплексообразующими веществами. Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук. М: МГУ, 1981. - 25 с.
4. Кудрявцев Г.В. Физико-химия комплексообразования на поверхности модифицированных минеральных носителей. Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора химических наук. М: МГУ, 1987. - 54 с.
5. Лисичкин Г.В. и др. Высокоэффективные химически модифицированные сорбенты для жидкостной хроматографии // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева.-1983. - №1, С. 47 - 53
6. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В. Синтез, применение и некоторые особенности теории действия поликомплексонов // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. - 1984. - №3, С. 341-346.
7. Сердан А.А. Направленное химическое модифицирование внешней и внутренней поверхности пористого кремнезёма. Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора химических наук. М: РАН, 1992. - 52 с.
8. Сердан А.А. Физико-химические свойства и применение химически модифицированных кремнезёмов с неспецифической поверхностью. Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук. М: МГУ, 1983. - 20 с.