ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.422.3-74:544.723.23:577.112.3

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СОРБЦИИ ФЕНИЛАЛАНИНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРОФИЛИРОВАННОЙ СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ СО СТИРОЛ-ДИВИНИЛБЕНЗОЛЬНОЙ МАТРИЦЕЙ

© 2019 г. В. И. Васильева^{*a*,*}, Е. А. Голева^{*a*}, В. Ф. Селеменев^{*a*}, С. И. Карпов^{*a*}, М. А. Смагин^{*a*}

^аВоронежский государственный университет, Воронеж, Россия * e-mail: viv155@mail.ru

Поступила в редакцию 07.05.2018 г.

Методом ИК-спектроскопии установлены особенности механизма поглощения фенилаланина профилированной сульфокатионообменной мембраной со стирол-дивинилбензольной матрицей. Анализ результатов ИК-спектроскопических исследований показал, что в основе взаимодействия в системе сорбент—сорбат лежит ионообменная сорбция по реакциям протонирования с присоединением противоиона водорода к карбоксильной группе аминокислоты и ионного обмена с вытеснением иона водорода в равновесный раствор. Протекание необменной сорбции за счет дополнительных межчастичных взаимодействий, характерных для ароматической аминокислоты фенилаланина, доказано выявленными эффектами ассоциации сорбата в фазе полимерного материала.

Ключевые слова: фенилаланин, сорбция, ионный обмен, ассоциация, ИК-спектры **DOI:** 10.1134/S0044453719030221

Причиной интереса к изучению свойств полимерных ионообменных мембран, в частности, состояния их поверхности и объема в аминокислотных растворах является необходимость совершенствования мембранных технологий выделения и очистки физиологически активных веществ (ФАВ) из культуральных жидкостей и промывных вод в процессах биотехнологического синтеза [1–5].

Полимеры такого рода способны участвовать как в реакциях ионного обмена между функциональными группами сорбента и сорбатом, так и в необменных процессах [3, 6, 7]. Функциональные группы полимерного ионообменника служат сорбционными центрами при поглощении аминокислот за счет электростатических взаимодействий. Также в фазе сорбента могут проявляться дополнительные межмолекулярные взаимодействия, обусловленные, например, тем, что предпочтительнее поглощаются вещества, химически подобные структурному звену углеводородной матрицы ионообменника. Особый вклад в селективную сорбцию аминокислот вносит наличие в их структуре ароматических колец [8, 9]. При сорбции аминокислот возможно гидрофобное взаимодействие их боковых радикалов и образование водородных связей в системе сорбат-сорбат, приводящее к образованию цепочек биполярных ионов. Усложнение структуры аминокислот может способствовать как повышению [3, 6, 7, 10, 11], так и понижению сорбируемости [12].

Установление механизма поглощения аминокислот и других ФАВ полимерными ионообменниками проводится методом сорбции [3, 7, 10, 11, 13] и методами структурного анализа, например, инфракрасной спектроскопии (ИКС) [14-16]. Современная ИК-спектроскопия представляет собой экспресс-метод установления структурных особенностей кристаллических аминокислот [17] и их растворов [18], систем ионообменник-аминокислота. В частности, как метод структурногруппового анализа ИКС позволяет проводить идентификацию разнообразных функциональных групп (амино, карбонильных, гидроксильных, карбоксильных и др.) и различных непредельных фрагментов (двойные и тройные углерод-углеродные связи, ароматические или гетероароматические системы); изучать природу и прочность химических связей, выявлять внутри- и межмолекулярные взаимодействия. На основе анализа ИКспектров гранульных ионообменников различной природы после сорбции аминокислот установлены механизмы закрепления сорбата в фазе смолы [19], выявлено увеличение необменной составляющей сорбции аминокислот на сульфокатионообменнике КУ-2-8 при понижении температуры [20], определены гидратационные характеристики, структурные типы воды и рассчитаны энергии водородных связей в катионообменных и анионообменных мембранах в аминокислотных формах [21–23]. Измерение интенсивности полос в ИК-спектрах позволяет проводить количественный анализ, изучать химические равновесия и кинетику химических реакций [24], контролировать ход процессов изготовления [25, 26] и применения ионообменных мембран.

Теоретические и экспериментальные данные по сорбции аминокислот ионообменными мембранами весьма ограничены [27, 28]. Представления, развитые для сорбции аминокислот ионообменными смолами, могут быть использованы для описания этого процесса изготовленными на их основе ионообменными гетерогенными мембранами лишь при допущении, что усложнение структуры сорбента не ведет к изменению механизма сорбции. В последние годы для интенсификации мембранных процессов используются ионообменные мембраны с механической модификацией поверхности [29, 30]. Профилирование поверхности повышает сорбционные и транспортные характеристики мембран. Однако, в этом случае необходимо учитывать возможность многоцентровых взаимодействий аминокислот на неоднородной поверхности и в межгелевых промежутках, образующихся при изготовлении профилированных гетерогенных мембран из ионообменника и инертного наполнителя.

Цель настоящей работы — установление механизма сорбционного извлечения нейтральной аминокислоты из водных растворов гетерогенной профилированной сульфокатионообменной мембраной методом ИК-спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали гетерогенную сульфокатионообменную мембрану МК-40пр с геометрически неоднородной (профилированной) поверхностью. Гетерогенные ионообменные мембраны представляют собой композиты ионообменных смол, полиэтилена низкого давления и армирующей ткани (ка-Катионообменная мембрана MK-40 прон) (производство ООО ОХК "Щекиноазот", Россия) изготовлена методом горячего прессования диспергированного сильнокислотного сульфокатионообменника КУ-2 × 8 (65%) (сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола) с размером частиц от 10 до 100 мкм, инертного связуюшего полиэтилена и армирующих волокон из капрона [31]. Мембраны с геометрически неоднородной профилированной поверхностью обладают улучшенными электрохимическими свойствами, характеристиками сорбции, диффузионного транспорта и разделения веществ по сравнению с серийно выпускаемыми гладкими мембранами за счет увеличения доступности активных центров,

роста пористости и влагосодержания, возможности формирования на элементах профиля поверхности областей с возвратным движением раствора [29, 30, 32]. Способ профилирования гетерогенных мембран в набухшем состоянии разработан в ООО "Инновационное предприятие "Мембранная технология" (г. Краснодар) [32]. Экспериментальные образцы профилированных мембран изготавливались методом горячего прессования с получением заданного геометрического рельефа поверхности при температуре от 20 до 140°С, давлении 10–13 МПа и времени выдержки под давлением от 10 с до 10 мин, что не сопровождалось ухудшением физико-химических, транспортных и структурных характеристик мембран.

Поверхность профилированной мембраны в сухом состоянии обычно представляет собой совокупность полусфер радиусом 0.5 мм, расположенных друг от друга на расстоянии 1.5 мм в шахматном порядке (рис. 1а). Ионообменные мембраны функционируют в водных средах. После набухания в воде в мембране образуются отдельные фазы: активная ион-проводящая фаза, в которой локализованы ионогенные группы (фаза геля или ионита) и непроводящая фаза инертного связующего полиэтилена. Поровое пространство между этими фазами заполнено равновесным раствором, который образует третью фазу (рис. 16).

Перед проведением экспериментов мембраны подвергали солевой предподготовке [33], а затем перевели в водородную ионную форму. Строение составного повторяющегося звена:



марка ионита – КУ-2, фиксированные группы – – SO₃.

Основные физико-химические характеристики исследуемой мембраны МК-40пр представлены ниже: полная обменная емкость по 0.1 моль/дм³ NaOH $Q_0 = 2.50 \pm 0.1$ ммоль/г_{а.с}, влагосодержание $W = 42 \pm 1\%$, толщина в набухшем состоянии – (710 ± 10) × 10⁻⁶ м, доля ионообменника на поверхности – (31.3 ± 0.3)%, поверхностная пористость – (8.0 ± 0.2)%, средневзвешенный радиус ионообменника – (4.7 ± 0.4) × 10⁻⁶ м, средневзвешенный радиус ионообменника макропор – 3.5 ± ± 0.4 × 10⁻⁶ м.

Растворами сорбата служили водные растворы неполярной нейтральной α-амино-β-фенилпропионовой аминокислоты NH₂CH(CH₂C₆H₅)COOH – фенилаланина (99% PS, "Panreac"). Фенилаланин является незаменимой аминокислотой, не синте-



Рис. 1. Микрофотографии поверхности (а) и сечения (б) кондиционированного образца профилированной сульфокатионообменной мембраны MK-40пр в сухом (а) и набухшем (б) состояниях.

зируется клетками животных и человека, поступает в организм в составе белков пищи.

Фенилаланин — ароматическая аминокислота, имеющая в структуре бензольное кольцо, обладающее гидрофобными свойствами. В исследуемых водных растворах фенилаланин находился преимущественно в виде биполярных ионов, так как pH растворов имел значения 5.50-5.60, близкие к величине изоэлектрической точки фенилаланина pI = 5.91.

Для оценки влияния структуры мембраны МК-40пр на поглощение аминокислоты проводили сорбцию фенилаланина из растворов с различным содержанием сорбата в статических условиях. Сорбент выдерживали в контакте с растворами аминокислоты при постоянном перемешивании (200 об./мин) в течение 48 часов. Количество сорбированной аминокислоты рассчитывали по разности исходной C_0 и равновесной C_p концентраций фенилаланина в растворе с учетом массы абсолютно сухой мембраны $m_{сух}$ и объема контактирующего раствора V:

$$Q = \frac{(C_0 - C_p)V}{m_{\rm cyx}}.$$
 (1)

Концентрацию аминокислоты в растворах определяли методом абсорбционной спектроскопии при $\lambda = 257$ нм ($S_r = 0.015$).

Функциональный анализ сухих и набухших образцов мембран до и после контакта с аминокислотой осуществляли методом ИКС на фурьеспектрометре Vertex-70 с однолучевой схемой фирмы Bruker (Германия). Исследования проводили с использованием приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) в интервале волновых чисел 4000–550 см⁻¹ с разрешением 2–4 см⁻¹. Применение приставки дает возможность при незначительной пробоподготовке исследовать процессы диффузии и сорбции молекулярных компонентов в поверхностных слоях и объеме полимерных материалов. При оценке структуры мембраны исследуемые образцы в течение 24 ч при температуре 35°С выдерживали в термостате. Затем с образца снимали армирующую ткань и измельчали его в агатовой ступке до получения однородного порошка. Анализ поверхностного слоя мембран проводили в набухшем (рабочем) состоянии. Перед исследованием с поверхности мембраны фильтровальной бумагой снимали пленку воды. Интерпретацию ИК-спектров осуществляли, используя данные литературы [15, 34, 35].

Спектры поглощения представляли в координатах относительной интенсивности полос A_v/A_{2912} от волнового числа v (см⁻¹), проводя нормировку оптической плотности при данном волновом числе A_{ν} на интенсивность полосы поглощения при 2912 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям входящих в структуру матрицы метиленовых групп, содержание которых в полимере можно считать постоянным. При количественной оценке содержания исследуемых групп в мембране расчет интенсивности пиков проводили методом базисной линии [15] по отношении к максимуму поглощения 2912 см⁻¹.

Микроструктуру мембраны исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-6380 LV (Япония) с регулируемым давлением в камере с исследуемым образцом. Поверхностную пористость определяли как долю площади поверхности, занятой порами $P = (\Sigma S_i/S) \times 100\%$, где ΣS_i – суммарная площадь поверхности пор, S – площадь сканируемого участка. Под средневзвешенным радиусом поры



Рис. 2. Изотерма сорбции фенилаланина из водного раствора профилированной сульфокатионообменной мембраной МК-40пр в H⁺-форме.

понимали эффективный радиус, учитывающий различную долю пор с отличающимися размерами $r = \sum r_i N_i / \sum N_i$, где r_i – значение *i*-го размера радиуса пор, N_i – количество пор одного размера. Подобным образом были рассчитаны доля и средневзвешенный радиус ионообменных участков.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлена изотерма сорбции фенилаланина на сульфокатионообменной мембране МК-40пр с профилированной поверхностью.

Образование плато в области разбавленных растворов 5-10 ммоль/дм³ соответствует монослойному закреплению отдельных биполярных ионов аминокислоты на реакционных центрах матрицы сорбента. Резкое увеличение количества сорбированного вещества при концентрациях равновесного раствора более 10 ммоль/дм³ с превышением обменной емкости по минеральным ионам Q_0 свидетельствует о полимолекулярном закреплении аминокислоты в фазе мембраны. Подобный вид изотермы установлен авторами работы [8] при исследовании сорбции фенилаланина на гранульном аналоге мембраны МК-40 сульфокатионообменной смоле КУ-2. Аналогичная форма изотерм сорбции позволяет предположить одинаковый механизм сорбционного процесса, однако количества поглощенной аминокислоты значительно отличаются. Максимальная сорбционная емкость для сульфокатионообменной мембраны МК-40пр составила 1.76 от полной обменной емкости $Q_0 = 2.50$ ммоль/г (см. выше).

Превышение сорбционной емкости при поглощении фенилаланина сульфокатионообменной смолой КУ-2 меньше и составляет 1.30 от ее полной обменной емкости по минеральным ионам $(Q_0 = 4.75 \text{ ммоль/г})$ [8]. Данный факт свидетельствует о большей сорбционной способности гетерогенной мембраны, содержащей из-за полиэтилена всего 65% ионообменника. Однако, в отличие от гелевого гранульного сульфокатионообменника КУ-2 в гетерогенной мембране имеются межгелевые промежутки (каналы и макрополости), вследствие чего возможна реализация сорбатсорбатных взаимодействий. Возможность образования ассоциатов устойчивых конфигураций в растворе фенилаланина в области концентраций $C \ge 0.02$ М доказана в работах [36, 37].

Анализ спектрограмм профилированной мембраны МК-40пр выявил существенные отличия ИК-спектров сульфокатионообменника до и после сорбции аминокислоты. В спектре полимера после сорбции биполярных ионов фенилаланина из раствора с рН 5.60 при соответствующих насыщению степенях заполнения сорбента появляются дополнительные полосы поглощения в области 800–1800 см⁻¹ и 3000–3800 см⁻¹. Сравнение спектров сухих образцов фенилаланина и мембраны МК-40пр до и после сорбции аминокислоты представлено на рис. 3.

Состояние аминокислоты в форме биполярного иона подтверждается наличием в спектре фенилаланина максимумов поглощения в области 1560-1600 см⁻¹, отвечающих асимметричным колебаниям группы СОО-, а также максимумов в областях 1485-1550 см⁻¹ и 1610-1660 см⁻¹, соответствующих симметричным и ассиметричным деформационным колебаниям ⁺NH₃-группы [3]. Сорбция биполярных ионов аминокислоты приводит к появлению в фазе катионообменника новых полярных и заряженных групп, а в спектре мембраны – дополнительных полос поглощения. ИК-спектры сухого образца мембраны МК-40пр после сорбции фенилаланина позволили установить наличие полосы поглощения 1411 см⁻¹, соответствующей области валентных колебаний в диссоциированной карбоксильной группе СОО-[3]. Данный факт указывает на протекание процесса ионного обмена за счет электростатических взаимодействий отрицательно заряженных функциональных сульфогрупп мембраны и положительно заряженных аминогрупп аминокислоты. При этом ранее находившийся в полимерном ионообменнике противоион водорода вытесняется во внешний раствор, в то время как второй конец биполярного иона фенилаланина сохраняет свой заряд:

$$RSO_{3}^{-}H^{+} + NH_{3} - CH(CH_{2}C_{6}H_{5}) - COO^{-} \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow RSO_{3}^{-}NH_{3} - CH(CH_{2}C_{6}H_{5}) - COO^{-} + H_{3}O^{+},$$
(1)

где $RSO_3^-H^+$ — сульфокатионообменник в водородной форме. Ионообменный механизм по реакции (1) при сорбции аминокислот выявлен в системах с ионообменными смолами [8] и мембранами с гладкой поверхностью [13].

Установлено наличие в спектре полос поглощения в области 1650—1700 см⁻¹, которые соответствуют колебаниям, характерным для неионизированной карбоксильной группы. Появление полосы поглощения 1670 см⁻¹, вызваное валентными колебаниями карбонильной группы С=О в связанной с молекулами воды недиссоциированной группе СООН, свидетельствует о протекании в фазе мембраны реакции протонирования биполярных ионов фенилаланина [3]:

$$RSO_{3}^{-}H^{+} + {}^{+}NH_{3} - CH(CH_{2}C_{6}H_{5}) - COO^{-} \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow RSO_{3}^{-+}NH_{3} - CH(CH_{2}C_{6}H_{5}) - COOH.$$
(2)

В результате гетерогенной протолитической реакции (2) биполярные ионы фенилаланина перезаряжаются в катионную форму в фазе полимера за счет перехода противоиона водорода от сульфогруппы ионообменника к карбоксильной группе аминокислоты. В электростатическом вза-имодействии с функциональной сульфогруппой сорбента участвует несущая положительный заряд аминогруппа аминокислоты. Такие процессы ионного обмена, осложненные протолизом, ранее были установлены при исследовании сорбции аминокислот на ионообменных смолах [3, 6–8].

Оценка структурных изменений поверхностного слоя мембраны в набухшем (рабочем) состоянии после насыщения сорбента аминокислотой (рис. 4) подтверждает присутствие максимумов поглощения, характерных для колебаний карбоксильной группы: 1533 см⁻¹ и 1736 см⁻¹ валентные колебания групп С=О в диссоциированной и недиссоциированной группы СОО⁻ в спектре набухшей мембраны, смещены в высокочастотную область спектра по сравнению с их положением на спектрограмме мембраны в сухом состоянии вследствие связанности группы с водой.

Таким образом, ИК-спектры свидетельствуют о том, что в области высоких концентраций внешнего раствора аминокислоты оба механизма поглощения фенилаланина сульфокатионообменной мембраной МК-40пр реализуются одновременно.

В работах Селеменева [3], Котовой [20] показано, что в начале процесса сорбции аминокислоты сульфокатионообменником в результате протолитической реакции (2) происходит ориентированная укладка присоединяющихся биполярных ионов фенилаланина, то есть образуется новая структурная единица:





Рис. 3. ИК-спектры фенилаланина (*1*), гетерогенной сульфокатионообменной мембраны МК-40пр в сухом состоянии до (*2*) и после (*3*) контакта с раствором аминокислоты концентрации C_0 (Phe) = 2.5 × 10⁻² М в течение 80 ч ($Q/Q_0 = 1.48$).



Рис. 4. ИК-спектры поверхности мембраны МК-40пр в набухшем состоянии до (1) и после (2) контакта с раствором фенилаланина концентрации C_0 (Phe) = 2.5×10^{-2} М в течение 80 ч (Q/Q_0 = 1.48).

Дальнейшее поглощение ионов фенилаланина идет за счет взаимодействия с новыми сорбционными центрами — противоионами аминокислоты. Между сорбированной аминокислотой и биполярными ионами фенилаланина в растворе возможно образование ассоциатов аминокислоты за счет водородных, дисперсионных связей и межплоскостного π - π -взаимодействия (стэкингвзаимодействия) ароматических колец [38, 39]. Стэкинг-взаимодействия происходят между двумя ароматическими группами, в результате чего они принимают определенную ориентацию друг относительно друга в пространстве.

Представляется вероятным образование связей между сорбированными ионами аминокислоты и биполярными ионами аминокислоты, находящимися в поровом растворе, по следующей схеме:



Подтверждением образования ассоциатов фенилаланина являются ИК-спектры для профилированной мембраны в сухом состоянии (рис. 3).

Появление максимумов поглощения при 3064 см⁻¹ (валентные колебания ⁺NH₃-группы), 1622 и 1492 см⁻¹ (ассиметричные и симметричные деформационные колебания ⁺NH₃-группы); 1600 и 1556 см⁻¹ (колебания ⁺NH₃-групп, связанных с СООН- и СОО⁻-группами) указывает на сорбатсорбатное взаимодействие фенилаланина вследствие реализации диполь-дипольных взаимодействий [3]. Полосы поглощения, характерные для валентных и деформационных колебаний кольца 3045 и 1074 $c M^{-1}$ бензольного соответственно свидетельствуют о стекинг-эффекте за счет гидрофобных взаимодействий фенилаланина [40].

Спектры сульфокатионообменника в набухшем состоянии с различной степенью заполнения фенилаланином представлены на рис. 5.

С увеличением количества поглощенной аминокислоты растет относительная интенсивность полос, характерных для колебаний групп С=О в недиссоциированной (1736 см⁻¹) и диссоциированной (1533 см⁻¹) группе СООН; колебаний ⁺NH₃-групп, связанных с СОО⁻-группами (1638 см⁻¹), отвечающих за сорбат-сорбатные взаимодействия фенилаланина; валентных 3026 cm^{-1} 1082 И деформационных $\rm CM^{-1}$ колебаний бензольного кольца, свидетельствующих, как показано в [3, 20], о возможности стекинг-взаимодействий фенилаланина (рис. 6).

Интенсивность исследуемых полос поглощения пропорциональна степени заполнения мембраны аминокислотой. Однако, более значительный рост изменения интенсивности для колеба-



Рис. 5. Изменение относительного поглощения в области 1500–1800 см⁻¹ в ИК-спектре поверхности набухшей сульфокатионообменной мембраны МК-40пр в зависимости от степени заполнения сорбента фенилаланином: $Q/Q_0 = 0.82$ (*I*), 1.48 (*2*), 1.64 (*3*), 1.70 (*4*), 1.76 (*5*).

ний недиссоциированной карбоксильной группы 1736 см⁻¹ (рис. 7, кривая 2) свидетельствует о том, что с увеличением степени заполнения сорбента аминокислотой сорбция на сульфокатионообменной мембране МК-40пр в водородной форме протекает преимущественно по реакции протонирования биполярных ионов фенилаланина.

Рост интенсивности максимумов поглощения колебаний $^+NH_3$ -групп, связанных с СОО⁻группами (рис. 5), свидетельствует об увеличении доли необменно сорбированной аминокислоты за счет межмолекулярных взаимодействий функциональных групп аминокислоты (рис. 7, кривая *I*). Увеличение доли аминокислоты в фазе ионита, а также участие цвиттерлита в сорбатсорбатных стэкинг-взаимодействиях, подтверждается ростом интенсивности полос колебаний групп бензольного кольца (π – π -связь) (рис. 7, кривые *4*, *5*).

Таким образом, в растворе порового пространства сульфокатионообменной мембраны представляется вероятным образование сложных ассоциатов фенилаланина, что является причиной полимолекулярного характера сорбции.

При сорбции аминокислот ионообменниками необходимо учитывать молекулы воды, участвующие в образовании ассоциатов аминокислоты и функциональных групп ионообменника. Методом ИК-спектроскопии получены результаты, позволяющие оценить изменения гидратационной способности сульфокатионообменной мембраны от степени насыщения аминокислотой (рис. 8).

В [41] показано, что в спектре катионообменников в водородной форме с влажностью примерно 25% обычно наблюдается непрерывное по-



Рис. 6. Изменение относительного поглощения в области $1000-1200 \text{ см}^{-1}$ (а) и 2900–3100 см⁻¹ (б) в ИК-спектре сульфокатионообменной мембраны МК-40пр в набухшем состоянии в зависимости от степени заполнения сорбента фенилаланином: $Q/Q_0 = 0$ (*I*), 1.48 (*2*), 1.64 (*3*), 1.70 (*4*), 1.76 (*5*).



Рис. 7. Изменение относительной интенсивности полос поглощения в спектре набухшего образца мембраны МК-40пр от степени заполнения фенилаланином для связи ⁺NH₃...⁻ООС 1638 см⁻¹ (*I*); колебаний групп С=О в недиссоциированной 1736 см⁻¹ (*2*) и диссоциированной 1533 см⁻¹ (*3*) группе СООН; валентных 3026 см⁻¹ (*4*) и деформационных 1082 см⁻¹ (*5*) колебаний бензольного кольца (π – π -связь).

глощение в виде огибающей кривой в интервале 4000–2000 см⁻¹, которая является составляющей для ассоциатов молекул воды с различной энергией водородной связи. Спектр поверхностного слоя набухшего образца мембраны МК-40 в водородной форме не имеет непрерывного поглощения в области 3600–3200 см⁻¹ и характеризуется наличием тонкой структуры воды, что согласуется с данными [41–43]. Известно [3], что в данной области поглощения 3600–3400 см⁻¹ и 3300– 3200 см⁻¹ проявляются взаимодействия аминокислот с одной (второй гидратный слой "слабо связанная вода") и двумя (первый гидратный слой "сильно связанная вода") водородными связями.

Присутствие аминокислоты в мембране уменьшает гидратационную способность сульфокатионообменника: снижается общее содержание воды и происходит ее перераспределение. Гидрофобные свойства бензольного кольца в структуре фенилаланина [19, 21] являются причиной снижения интенсивности полосы поглощения в спектре как сухого, так и набухшего образца мембраны в области валентных колебаний ОНгрупп 3200–3600 см⁻¹. Интенсивность полос поглощения в спектре набухшей мембраны, характеризующих димеры (3546 см⁻¹) и тримеры (3369 см⁻¹) воды (H₂O)_n у гидрофобной матрицы



Рис. 8. Изменение относительного поглощения в области 3200–3600 см⁻¹ в ИК-спектре сульфокатионообменной мембраны МК-40пр в набухшем состоянии в зависимости от степени заполнения сорбента фенилаланином: $Q/Q_0 = 0$ (1), 1.48 (2), 1.64 (3), 1.70 (4), 1.76 (5).

сорбента, заметно уменьшается по мере его насыщения биполярными ионами аминокислоты, а затем практически остается неизменной. При насышении сульфокатионообменника фенилаланином также наблюдается снижение интенсивности пиков, соответствующих колебаниям молекул воды, связанных с группами СОО⁻ (3402 см⁻¹), СООН (3315 см⁻¹), NH₃⁺ (3355 см⁻¹), что свидетельствует об уменьшении числа подобных образований и значительной дегидратации сорбента. Выявленные тенденции изменения гидратации мембраны в зависимости от степени заполнения ее аминокислотой являются показательными характеристиками для практики мембранных технологий, так как с уменьшением влагосодержания скорость трансмембранного переноса падает, а селективность возрастает.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии выявлены особенности механизма сорбции фенилаланина профилированной сульфокатионообменной мембраной со стирол-дивинилбензольной матрицей. Установлено, что поглощение аминокислоты ионообменной мембраной сочетает три параллельных процесса: а) ионный обмен с вытеснением в равновесный раствор противоиона водорода по реакции (1); б) ионный обмен, осложненный протолизом биполярного иона аминокислоты в фазе мембраны с присоединением протона сульфогруппы к карбоксильной группе аминокислоты по реакции (2); в) полимолекулярное закрепление аминокислоты в фазе

мембраны, связанное с образованием ассоциативных структур как во внешнем растворе, так и в растворе порового пространства мембраны. Установлено, что обменное и необменное поглощение фенилаланина сульфокатионообменной мембраной идут одновременно. Доказан преимущественный вклад процессов ионного обмена с перезарядкой аминокислоты и полимолекулярной сорбшии с ростом концентрации аминокислоты во внешнем растворе. Наряду с образованием катионов фенилаланина в фазе макропористой мембраны протекают процессы межчастичных взаимодействий, обусловленные особенностями строения ароматической аминокислоты. Установлено влияние фенилаланина на гидратационную способность сульфокатионообменной профилированной мембраны МК-40. Выявленные изменения структурных и, соответственно, физико-химических характеристик полимерного материала должны учитываться при разработке мембранных технологий выделения и очистки аминокислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-08-01260).

Результаты исследований методом ИК-спектроскопии получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: http://ckp.vsu.ru. Авторы выражают благодарность проф. В.И. Заболоцкому за предоставленные образцы профилированной мембраны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
- Ионообменные методы очистки веществ / Под ред. Г.А. Чикина, О.Н. Мягкова. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. 370 с.
- Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В. и др. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. М.: Стелайт, 2002. 299 с.
- Шапошник В.А., Васильева В.И., Григорчук О.В. Явления переноса в ионообменных мембранах. М.: Изд-во МФТИ, 2001. 199 с.
- 5. Быков В.А., Крылов И.А., Манаков М.Н. и др. Микробиологическое производство биологически активных веществ и препаратов. М.: Высш. школа, 1987. 142 с.
- Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 335 с.
- Демин А.А., Чернова И.А., Шатаева Л.К. Ионообменная сорбция биологически активных веществ. СПб.: Изд-во С. Петерб. ун-та, 2008. 154 с.
- 8. *Kotova D.L., Krysanova T.A., Rozhnova O.I.* // Russ. J. Phys. Chem. 2003. V. 77. № 7. P. 1175.

- 9. *Khokhlova O.N., Khokhlov V.Y., Trunaeva E.S.* // Ibid. 2015. V. 89. № 2. P. 270.
- Самсонов Г.В., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л.: Наука, 1986. 228 с.
- 11. *Khokhlova O.N.* // Russ. J. Phys. Chem. 2014. V. 88. Nº 7–8. P. 1243.
- Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А., Максимова Т.В. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 10. С. 1824.
- 13. *Kikuchi K., Miyata S., Takanashi O. et al.* // J. Chem. Eng. Jap. 1994. V. 21. № 3. P. 391.
- Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2003.
- Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф. и др. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 205 с.
- Voronyuk I.V., Eliseeva T.V. // Polymer Science, Ser. B. 2015. V. 57. № 1. P. 49.
- 17. *Chernobay G.B., Chesalov Y.A., Boldyreva E.V.* // J. Struct. Chem. 2009. V. 50. № 6. P. 1059.
- Агупова М.В., Бобрешова О.В., Карпов С.И. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 1. С. 117.
- 19. Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю., Медведева Н.Н. // Там же. 2002. Т. 2. Вып. 2. С. 266.
- 20. Kotova D.L., Selemenev V.F., Krysanova T.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 1998. V. 72. № 9. P. 1516.
- 21. Елисеева Т.В., Зяблов А.Н., Котова Д.Л. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 890.
- 22. *Зяблов А.Н.* Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 1999. 162 с.
- 23. Селеменев В.Ф., Шапошник В.А., Елисеева Т.В. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1544.
- 24. Селеменев В.Ф., Карпов С.И., Матвеева М.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. Вып. 3. С. 380.
- 25. *Khizhnyak S.D., Malanin M.N., Eichhorn K.-J. et al.* // Polymer Science, Ser. B. 2008. V. 50. № 5–6. P. 158.
- 26. Lysova A.A., Stenina I.A., Gorbunova Yu.G. et al. // Ibid. 2011. V. 53. № 1–2. P. 35.
- 27. Vasileva V.I., Shaposhnik V.A., Grigorchuk O.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. № 5. P. 832.
- 28. Krisilova E.V., Eliseeva T.V., Selemenev V.F. et al. // Ibid. 2009. V. 83. № 10. P. 1763.
- 29. Zabolotskii V.I., Loza S.A., Sharafan M.V. // Russ. J. Electrochem. 2005. V. 41. P. 1053.
- 30. Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Istoshin A.G. et al. // Chem. Eng. Process. 2008. V. 47. P. 1118.
- 31. Heterogenous ion-exchange membranes, http://n-azot.ru/.
- 32. Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В. Пат. 2284851 РФ. 2006.
- Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 3.
- Наканиси К. Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений: Практическое руководство. М.: Мир, 1987. 188 с.

- Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш. школа, 1971. 236 с.
- 36. *Trunaeva E.S., Khokhlova O.N., Khokhlov V.Y.* // J. Struct. Chem. 2015. V. 56. № 6. P. 1111.
- Голева Е.А., Васильева В.И., Абрамова Е.О. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 2. С. 916.
- 38. Абросимов В.К., Агафонов А.В., Чумакова Р.В. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 2001. 397 с.
- 39. Тиноко И., Зауэр К., Вэнг Дж. и др. Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках. М.: Техносфера, 2005. 744 с.
- 40. Биритейн Т.М. // Состояние и роль воды в биологических объектах. 1967. С. 16.
- 41. *Митчелл Дж., Смит Д.* Акваметрия. М.: Химия, 1980. 600 с.
- 42. Углянская В.А., Шапошник В.А., Рожкова М.В. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2274.
- 43. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии / Пер. с англ. Ше Мидона под ред. Ю.Н. Чиргадзе. М.: Мир, 1972. 404 с.