

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Факультет хімії та фармації
Кафедра аналітичної та токсикологічної хімії

Дипломна робота

на здобуття ступеня вищої освіти магістра

на тему: **«Сорбційне вилучення амінокислот
гідратованим та алкілованим кремнеземами»**

«Sorption removal of amino acids of various nature by hydrated and alkylated silica»

Виконала: студентка денної форми навчання
спеціальності 102 Хімія

Матвієва Олена Володимирівна

Керівник: к. х. н., доц. Рахлицька О. М. _____
(підпис)

Рецензент: к. х. н., доц. Тимчук А. Ф. _____

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ ____ від ____ грудня 2021 р.

Завідувач кафедри
_____ к. х. н., доц. Щербакова Т. М.
(підпис)

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії № ____
протокол № ____ від « ____ » _____ 2021 р.
Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бали)

Голова екзаменаційної комісії
_____ д. х. н., проф. Марцинко О. Е.
(підпис)

Одеса – 2021

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена дослідженню особливостей сорбції амінокислот (гліцину, аланіну, лізину, аспарагінової кислоти, фенілаланіну) на гідратованому аеросилі А-300 та диметилхлорсиланаеросилі. Робота є частиною та логічним продовженням досліджень, що проводяться за тематикою кафедри «Рациональне поєднання методів концентрування, розділення і виявлення малих кількостей речовин різної природи».

В результаті роботи описані структура та фізико-хімічні властивості амінокислот та поверхні простих і модифікованих кремнеземів, їх вплив на механізм сорбційних процесів, сучасний стан методів розділення і концентрування амінокислот та особлива увага приділяється сорбційним методам вилучення амінокислот. Показано, що різниця в закономірностях сорбції досліджуваних амінокислот визначається різницею в їх властивостях - полярністю та гідрофобністю. Вибірковість організованої системи диметилхлорсиланаеросил – полярний розчинник по відношенню до амінокислот визначається гідрофобною природою вуглеводневого радикалу даних речовин та природою органічного розчинника - гідрофілізатора.

Можлива область застосування: сорбційне вилучення амінокислот на гідратованих та алкілованих аеросилах.

Ключові слова: диметилхлорсиланаеросил, амінокислоти, гідрофобний та іонообмінний механізми, сорбція.

Дипломна робота складається з: 68 стор. машинописного тексту, 17 рис., 8 табл., 57 використаних джерел літератури, додатку.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	7
1.1. Структура та фізико-хімічні властивості амінокислот	7
1.2. Класифікація амінокислот	11
1.3. Методи розділення і концентрування амінокислот	16
1.4. Фізико-хімічні властивості поверхні простих і модифікованих кремнеземів та їх вплив на механізм сорбційних процесів	18
1.5. Сорбція амінокислот на адсорбентах різної природи	20
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	28
2.1. Прилади та реактиви	28
2.2. Методики проведення експерименту	29
2.2.1. Методики дослідження сорбції амінокислот на А-300 та модифікованому ДМХСА	29
2.2.2. Спектрофотометричне визначення амінокислот з нінгрідрином	30
2.2.3. Вибір розчинника	31
2.2.4. Спектроскопічні дослідження в інфрачервоній області.....	32
2.3. Результати та їх обговорення	33
2.3.1. ІЧ спектри А-300 та ДМХСА, гідрофілізованого полярним розчинником	33
2.3.2. Вплив рН на ступінь вилучення амінокислот аеросилами А-300 та ОС ДМХСА-Р	37
2.3.3. Ізотерми сорбції амінокислот аеросилами А-300 та ДМХСА при гідрофілізації його поверхні органічними розчинниками різної природи	45
ВИСНОВКИ	52
ЛІТЕРАТУРА	54
ДОДАТОК	60

ВСТУП

Амінокислоти відносять до гетерофункціональних сполук, в молекулах яких кожна з функціональних груп виявляє індивідуальні властивості, а у водних розчинах такі сполуки здатні змінювати іонну форму в залежності від значення рН розчину. Амінокислоти займають одне з найважливіших місць у функціонуванні живих організмів, в першу чергу, тому що вони є мономерними ланками білків. Найбільш практичне значення ці сполуки знайшли у медичній практиці та харчовій промисловості: амінокислоти широко застосовують для збагачення і підвищення біологічної цінності харчових продуктів, у фармацевтичних препаратах і біологічно активних добавках. Тому регулювання концентрації і збалансування складу амінокислот в стічних водах та в продуктах і препаратах залишається надзвичайно актуальним завданням.

Серед основних методів вилучення та розділення складних сумішей амінокислот провідне місце займають обернено-фазова ВЕРХ, сорбція, екстракція, капілярний електрофорез. Велике розповсюдження набули сорбційні методи, які характеризуються високою ефективністю, простотою і зручністю використання, можливістю поєднувати їх з різними методами визначення. Крім того, дослідження сорбції амінокислот на сорбентах різної природи пов'язане з можливістю використання їх в якості носіїв і пролонгаторів дії лікарських речовин різної природи. В якості сорбентів перспективні аморфні кремнеземи (аеросили) і органокремнеземи. Особливість органокремнеземів полягає в тому, що крім залишкових силанольних груп на їх поверхні містяться органічні радикали і тому при сорбції з водних середовищ необхідна їх гідрофілізація органічними полярними розчинниками. Для розуміння природи взаємодії поверхні кремнеземів з амінокислотами необхідно встановити залежність їх адсорбції від будови молекули адсорбата, типу поверхні кремнезему і властивостей розчинників-гідрофілізаторів. Крім того, потрібно враховувати взаємодії аеросилів як

іоннообмінників з іонами амінокислот за рахунок не тільки звичайних кулоновських сил, але і додаткових гідрофобних взаємодій, Ван-де-Ваальсових і водневих зв'язків. Гідрофобний ефект, що спостерігається при збільшенні в структурі іоннообмінника неполярних груп, які здатні руйнувати гідратні оболонки вуглеводневих радикалів амінокислот, може підвищити селективність їх вилучення. Завдяки своїм особливим властивостям амінокислоти в різному ступені здатні поглинатися як неполярними, так і полярними сорбентами. Загальноприйнятим вважається, що вільна енергія сорбції складається з двох доданків $\Delta G = \Delta G_{\text{іон}} + \Delta G_{\text{мол}}$, (1) де $\Delta G_{\text{іон}}$ характеризує іонний обмін; $\Delta G_{\text{мол}}$ відноситься до молекулярної сорбції даної амінокислоти і визначається додатковими взаємодіями. Іони амінокислот, як правило, мають досить складну будову і включають, крім зарядів, гідрофільні та гідрофобні групи. Тому при їх контакті з органокремнеземами тип реалізованих сорбційних взаємодій буде залежати від природи сорбенту і адсорбтива, а також умов проведення сорбції: характеру функціональних груп іоннообмінника і структури його матриці, природи функціональних груп і структури бічного радикала амінокислоти, рН середовища, температури, способу проведення процесу. Тому одним з актуальних питань сорбції амінокислот з водних розчинів залишаються дослідження внеску електростатичних і гідрофобних сил в загальний механізм сорбції, що важливо для прогнозування вибіркового вилучення елементів-аналогів при розробці сучасних технологій їх ультратонкого розділення і варіантів здійснення аналітичного контролю за об'єктами навколишнього середовища і продуктами промислового виробництва.

Мета роботи - вивчення особливостей і встановлення закономірностей сорбції амінокислот різної природи (фенілаланін, лізин, аспарагінова кислота, аланін, гліцин) аеросилами А-300 і диметилхлорсиланаеросилом (ДМХСА) з водних середовищ для прогнозування вибору сорбенту і оптимізації умов їх вилучення з багатокомпонентних сумішей.

Відповідно з метою роботи ставилися такі **задачі**:

- оптимізувати умови сорбції амінокислот на поверхні аеросилу А-300 і організованої системи (ОС) диметилхлорситанаеросил – полярний розчинник (ДМХСА – Р);
- за порівнянням залежностей ступеня сорбції амінокислот від рН відповідними аеросилами зробити висновки щодо можливостей їх сорбційного розділення;
- вивчити вплив природи полярних розчинників-гідрофілізаторів (Р) – етанолу, ацетонітрилу, диметилсульфоксиду, на процес сорбції амінокислот з використанням ОС (ДМХСА – Р);
- побудувати ізотерми сорбції амінокислот аеросилами А-300 та ОС ДМХСА – Р і зробити висновки щодо механізму сорбції;
- підтвердити запропоновані механізми даними ІЧ-спектроскопічного аналізу.

ВИСНОВКИ

Використовуючи аналіз залежності ступеня сорбції від рН та метод побудови ізотерм сорбції вивчені особливості сорбції амінокислот (фенілаланін, лізин, аспарагінова кислота, аланін, гліцин) на гідратованому аеросилі А-300 та його модифікованому аналогу ДМХСА, який попередньо гідрофілізували полярними органічними розчинниками, та зроблені наступні висновки:

1. Для вивчення стану поверхонь А-300 та ДМХСА – Р проаналізовані спектри поглинання зразків аеросилів в ІЧ області спектра. Для всіх зразків знайдена полоса з хвильовим числом 1100-1000 см^{-1} , яка віднесена до силоксанових Si-O-Si зв'язків, область 3000-4000 см^{-1} , характерна для різних видів силанольних груп та адсорбованої води;
2. Методом ІЧ спектроскопії доведена присутність залишків розчинників-гідрофілізаторів на поверхні ДМХСА та зроблено припущення щодо участі шару розчинника-гідрофілізатора в сорбційних процесах;
3. На підставі порівняльного аналізу S-pH залежностей показано, що для обох сорбентів спостерігаються однакові тенденції сорбції амінокислот: максимальне вилучення всіх амінокислот не залежно від їх природи спостерігається в кислому (при рН 1-3) і в лужному (рН 8) середовищах, при рН 5-6 спостерігається мінімум сорбції. Тобто активне поглинання амінокислот настає в області присутності іонів амінокислот, що може свідчити про значний внесок електростатичних сил в загальний механізм сорбції;
4. Показано, що найбільшу спорідненість до поверхні аеросилів має фенілаланін та лізин, що обумовлено збільшенням внеску гідрофобних сил в загальний механізм їх сорбції. Використання системи ДМХСА-Р при рН 6 дає принципову можливість для відділення мікрокількостей фенілаланіну та лізину з суміші амінокислот;

5. Встановлено, що шар розчинника-гідрофілізатора бере активну участь в екстракційно-сорбційних процесах на поверхні ДМХСА, а донорні числа та значення чисел ГЛБ розчинників-гідрофілізаторів визначають диференційні властивості систем ДМХСА-Р по відношенню до амінокислот. Чим більше донорне число розчинника-гідрофілізатора, тим більші його диференційні властивості по відношенню до амінокислот;
6. Аналіз ізотерм сорбції підтвердив змішаний механізм сорбційних процесів та вплив гідрофобних сил на селективність ДМХСА-Р. Показано, що вибірковість системи ДМХСА-Р визначається гідрофобною природою вуглеводневого радикалу даної амінокислоти та участю розчинника-гідрофілізатора в процесі сорбції.

ЛІТЕРАТУРА

1. Біохімія. Практикум: Навчальний посібник з курсу "Медична біохімія" / Л. О. Ганєєва та ін. Казань: ІСБ, 2016. 176 с.
2. Огурцов А. М. Біохімія для студентів: курс лекцій. Харків: Віват, 2016. 342 с.
3. Грінштейн Дж. А., Вінниц М. В. Хімія амінокислот та пептидів / пер. з англ. О. М. Лиморін. Москва: Світ, 1995. 822 с.
4. Єгорова І. Е., Сулова О. І., Бахтаїрова В. І. Основні розділи біохімії. Короткий курс. Частина II. Іркутськ: ІДМУ, 2020. 102 с.
5. Москвін Л. Н. Класифікація методів розділення. *Вісник Санкт-Петербурзького Університету. Фізика. Хімія*. 2017. Т. 4(62), № 2. С. 163–214.
6. Макаронні вироби підвищеної біологічної цінності / В. В. Мартиросян та ін. *Харчова промисловість*. 2015. № 11. С. 74–75.
7. Лемішева М. Г. Амінокислотне харчування птиці. URL: <http://www.ikc-apk.kuban.ru/otrasli/giv/1201071giv.html>.
8. Хімічний склад харчових продуктів: Довідник. Москва: Легка та харчова промисловість, 1984. 327 с.
9. Якубе Х. Д., Екшкайт Х. В. Амінокислоти, пептиди, білки / пер. з нім. О. С. Волков. Москва: Світ, 1985. 456 с.
10. Бондарева Л. П. Багатоіонні рівноваги та динаміка сорбції аліфатичних амінокислот на комплексоутворюючих катіонообмінниках та поліамфолітах : Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук. Воронеж, 2016. 414 с.
11. Копилова Л. Е., Хабібова Н. З. Мембранна екстракція, як перспективна технологія вилучення коштовних компонентів. *Успіхи в хімії та хімічній технології*. 2016. Т. 30, № 2. С. 26–27.

12. Екологічно безпечні системи на основі водорозчинних полімерів для екстракції та визначення амінокислот /І. Я. Мокшина та ін. *Біологія*. 2020. Т. 21, № 4. С. 26–32.
13. Шекеєва К. К. Технологія відділення амінокислот паперовою хроматографією. *Вісник КазНМУ*. 2018. Т. 1, № 1. С. 331–333.
14. Неймарк І. Є., Шейнфайн Р. Ю. Аеросил, його отримання, властивості та застосування. Київ: Наукова думка, 1982. 200 с.
15. Зайцев В. Н. Комплексоутворюючі кремнеземи: синтез, будова прищепленого шару та хімія поверхні. Харків: Фоліо, 1997. 204 с.
16. Чеботарьов О. М., Маркова В. Г. Протолітичні властивості кремнеземних сорбентів. *Укр. хім. журнал*. 1991. Т. 57, № 10. С. 1073–1076.
17. Бардина І. О., Ковальова Н. В., Нікітін Ю. С. Адсорбційні властивості вихідних та модифікованих силікалегей. Москва: Вища Школа, 1986. 410 с.
18. Неймарк І. Є., Смилякова І. Б. Адсорбційні властивості силікагелей, модифікованих диметилхлорсиланів. 1956. Т. 1, № 6. С. 156.
19. Структурні та адсорбційні особливості аморфного нанокремнезему, модифікованого додаванням різної кількості поліметилсилоксану / В. В. Туров та ін. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2019. Т. 10, № 3. С. 203–218.
20. Fabricating superhydrophobic and oleophobic surface with silica nanoparticles modified by silanes and environment-friendly fluorinated chemicals /Y. Cai et al. *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 450. P. 102–111.
21. Preparation of hydrophobic antireflective SiO₂ coating with deposition of PDMS from water-based SiO₂-PEG sol /Y. Zhu et al. *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 457. P. 522–528.
22. Кутищева Є. С., Усольцева І. О., Передьорин Ю. В. Способи отримання високодисперсного діоксиду кремнію. *Ползуновський вісник*. 2021. Т. 2, № 2. С. 188–193.

23. Nanostructured Amorphous Silicas Hydrophobized by Various Pathways / I. S. Protsak et al. *ACS Omega*. 2019. Vol. 4, no. 9. P. 13863–13871.
24. Фарвазева О. А., Сугоняко Д. В., Гришанова І. О. Вивчення властивостей та модифікація аеросилу рослинного походження. *XX Менделєєвський з'їзд із загальної та прикладної хімії: тези доп. на конф., м. Єкатеринбург, 26–30 верес. 2016 р. Казань, 2016. С. 397.*
25. Cleavage of Organosiloxanes with Dimethyl Carbonate: A Mild Approach To Graft-to-Surface Modification / I. Protsak et al. *Langmuir*. 2018. Vol. 34, no. 33. P. 9719–9730.
26. Власова Н. Н. Адсорбція амінокислот на поверхні діоксиду церію. *Колоїдний журнал*. 2016. Т. 78, № 6. С. 700–706.
27. Carsten M. E., Cannan R. K. The ion-exchange behavior of some neutral amino acids. *J. Am. Chem. Soc.* 1952. Vol. 74, no. 23. P. 5950–5955.
28. Давидова О. Г., Рачинський В. В. До теорії статистики сорбції амінокислот на іонітах. *Теорія іонного обміну та хроматографії*. Москва, 1968. С. 100–111.
29. Нис П. С., Савицька О. М. Іонний обмін в системах Н-сульфокатіоніт - розчин амінокислоти при різних значеннях рН. *Іонообмінна технологія: зб. наук. тр.* Москва, 1965. С. 151–156.
30. Feitelson J. Specific effects in the interaction between ion-exchange resins and amino acid cations. Influence of resin cross-linkage. *J. Phys. Chem.* 1963. Vol. 67, no. 12. P. 2544–2547.
31. Фізико-хімічні основи сорбційних та мембранних методів виділення та розділення амінокислот / В. Ф. Селеменов та ін. Москва: Стелайт, 2002. 298 с.
32. Самсонов Г. В., Кузнецова Н. П. Механізм сорбції дипольних іонів іонітами. *ДАН СРСР*. 1957. Т. 115, № 2. С. 351–353.
33. Самсонов Г. В. Особливості сорбції дипольних іонів іонообмінними смолами. *Хроматографія, її теорія та застосування: зб. наук. тр.* Москва, 1959. С. 91–99.

34. Самсонов Г. В., Кузнецова Н. П. Рівняння ізотерми сорбції амінокислот на 378 водневих формах іонообмінних смол. *Колоїдний журнал*. 1959. Т. 20, № 2. С. 209–213.
35. Вивчення інфрачервоних спектрів амінокислот в сорбованому стані / К. К. Калнінш та ін. *Зв. АН СРСР. Сер. Хім.* 1965. Т. 6, № 10. С. 1897–1899.
36. Трунаєва О. С., Хохлова О. Н. Необмінна сорбція багатокомпонентних амінокислотних сумішей аніонообмінником АВ-17-2П (СІ). *Сорбційні та хроматографічні процеси*. 2017. Т. 17, № 3. С. 436–442.
37. Кожухова О. Ю., Трунаєва О. С., Хохлова О. Н. Необмінна сорбція амінокислот з індивідуальних розчинів та їх сумішей аніонообмінником АВ-17-2П (СІ). *Сорбційні та хроматографічні процеси*. 2015. Т. 15, № 5. С. 657–663.
38. Юркштович Т. Л., Капуцький Ф. Н. Сорбція фізіологічно активних речовин окисленою нітроген (IV) оксидом целлюлозою з водних розчинів. *Свіридовські читання: зб. ст.* 2014. № 10. С. 311–324.
39. Хохлова О. Н., Немчинова О. В., Нефьодова Т. Н. Вплив натрій хлориду на необмінну сорбцію фенілаланіну та тирозину низькоосновним аніонообмінником АН-221. *Сорбційні та хроматографічні процеси*. 2017. Т. 10, № 5. С. 753–759.
40. Необмінна сорбція фенілаланіну низькоосновними аніонообмінниками з солянокислих розчинів / Т. С. Карлашова та ін. *Сорбційні та хроматографічні процеси*. 2014. Т. 14, № 4. С. 648–653.
41. Сорбція іонів амінокислот фосфорнокислими катіонообмінниками / Л. П. Бондарева та ін. *Вісник Воронежського державного університету інженерних технологій*. 2014. Т. 2, № 4. С. 151–156.
URL: <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2014-4-151-156>.

42. Гідратація та сорбція амінокислот імінофосфоновим іонообмінником / О. О. Гапеев та ін. *Фізикохімія поверхні та захист матеріалів*. 2016. Т. 52, № 4. С. 436–441.
43. Голованова О. О., Головченко К. К. Фізико-хімічні закономірності сорбції амінокислот на поверхні гідроксилапатиту. *Вісник Карагандинського університету. Хімічні серії*. 2018. Т. 89, № 1. С. 41–49.
44. Чепкіна Є. Ф., Хохлова О. М., Хохлов В. Ю. Диференційована дія розчинника при необмінній сорбції амінокислот іонообмінниками. *Сорбційні та хроматографічні процеси*. 2019. Т. 19, № 4. С. 460–466.
45. ІЧ-спектроскопічне дослідження механізму сорбції феніланіну з водних розчинів сульфокатіонообмінною мембраною зі стирол-дивинілбензеновою матрицею / В. І. Васильєва та ін. *Журнал фізичної хімії*. 2019. Т. 93, № 3. С. 428–437.
46. Взаємовплив феніланіну та гістидину на рівноважні характеристики сорбції амінокислот на клиноптилоліті / Д. Л. Котова та ін. *Хімія та хімічна технологія*. 2016. Т. 59, № 1. С. 26–29.
47. Чеботарьов О. М., Рахлицька О. М., Маянська А. О. Можливості організованої системи диметилхлорсиланаеросил - полярний розчинник при сорбції амінокислот. *Київська Конференція з аналітичної хімії: Сучасні Тенденції: Тези доповідей*, м. Київ, жовт. 2015 р. С. 36.
48. Маянська А. О., Рахлицька О. М., Чеботарьов О. М. Особливості сорбції амінокислот гідратованими та алкілованими кремнеземами. *Сімнадцята Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії»*: Збірник тез доповідей, м. Київ, трав. 2016 р. С. 91.
49. Фролов Ю. Г. Курс колоїдної хімії: поверхневі явища та дисперсні системи. Москва: Світ, 1956. 458 с.

50. Віднесення смуг в ІЧ спектрах водних розчинів гліцину на основі квантово-хімічного розрахунку / О. В. Бутирська та ін. *Сорбційні та хроматографічні процеси*. 2012. Т. 12, № 4. С. 501–512.
51. Інфрачервона спектроскопія іонообмінних матеріалів / В. О. Углянська та ін. Воронеж: ВДУ, 1989. 208 с.
52. Наканісі К. Інфрачервона спектроскопія іонообмінних матеріалів. Москва: Світ, 1987. 188 с.
53. Каранкевич Є. Г. Порівняльна сорбція гліцину та проліллейцингліцину на аніоніті АВ-17. *Журнал аналітичної хімії*. 2018. Т. 3, № 11. С. 728–732.
54. Хохлова О. Н., Хохлов В. Ю., Трунаєва О. С. Термодинамічний опис іонообмінної та надеквівалентної сорбції фенілаланіну катіонообмінником КУ-2-8. *Журнал фізичної хімії*. 2015. Т. 89, № 2. С. 292–298.
55. Термодинамічні характеристики процесу сорбції фенілаланіну на сульфокатіоніті КУ-2-8 за різних температур / Д. Л. Котова та ін. *Журнал фізичної хімії*. 1998. Т. 72, № 9. С. 1676–1680.
56. Термодинамічні характеристики сорбції цистеїну на сульфокатіоніті КУ-2-8 / Д. Л. Котова та ін. *Журнал фізичної хімії*. 2001. Т. 75, № 7. С. 1292–1295.
57. Хохлов В. Ю. Фізико-хімічні процеси при неізотермічній сорбції ароматичних та гетероциклічних амінокислот аніонітами : Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук. Воронеж, 1997. 140 с.