

УДК 542.61:543.226

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ И ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРИМОСТИ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ АМИНОКИСЛОТ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

© В.Ф. Селеменев, Н.Я. Мокшина, Г.Ю. Орос, А.Н. Мануковская

Selemenev V.F., Mokshina N.Y., Oros G.Y., Manukovskaya A.N. Determination of thermal effects and solubility parameters at amino acids extraction by the method of thermal analysis. The method of differential thermal analysis allows designing thermal effects and solubility parameters at the extraction of amino acids from water environments. A technique is proposed to determine the evaporation enthalpy of extragents.

Одним из надежных и чувствительных методов изучения состава и физико-химических свойств органических соединений является термический анализ, включающий динамическую термогравиметрию (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА). Методы ТГ и ДТА позволяют наблюдать за термическими эффектами, вызванными протеканием различных химических процессов. На основании интегральных температурных и ДТА-кривых можно установить температуру, при которой наблюдается термический эффект, и вычислить тепловой эффект процесса [1, 2].

Цель настоящей работы – определение тепловых эффектов и параметров растворимости Гильдебранда процесса экстракции ароматических аминокислот из водных сред.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экстракцию аминокислот проводили по известной методике [3]. В качестве экстрагентов применяли спирты нормального строения и алкилацетаты. Аминокислоты извлекали в виде биполярных ионов, равновесные концентрации распределяемых веществ находили спектрофотометрически [4]. Изучение испарения растворителей до и после извлечения аминокислот методом термического анализа проводили на дериватографе системы «Паулик, Паулик, Эрдей». Эксперименты осуществляли в платиновых тиглях, в атмосфере воздуха. Скорость нагревания 5 град/мин, чувствительность ДТА – 1/10, ДТГ – 1/15.

Энтальпию процесса испарения экстракта рассчитывали, измеряя площадь пика, ограниченного кривой ДТА, и изменение массы на кривой ТГ (рис. 1):

$$\Delta H = \alpha \Delta H_{\text{ст}} \frac{m_{\text{ст}}}{m_x} \frac{S_x}{S_{\text{ст}}}, \text{ при } T > T_{\text{ст}},$$

$$\Delta H = \frac{\Delta H_{\text{ст}} m_{\text{ст}}}{\alpha m_x} \frac{S_x}{S_{\text{ст}}}, \text{ при } T < T_{\text{ст}},$$

где  $\Delta H_{\text{ст}}$  – энтальпия испарения чистого растворителя;  $m_{\text{ст}}$  и  $m_x$  – изменение массы стандартного (чистого растворителя) и исследуемого (органическая фаза после экстракции аминокислот) продуктов;  $S_x$  и  $S_{\text{ст}}$  –

площади пиков исследуемого и стандартного продуктов;  $\alpha$  – коэффициент пересчета, учитывающий разность температур испарения исследуемой и стандартной проб:

$$\alpha = 1 + 0,00058 \Delta T.$$

Доверительные интервалы в расчете температуры эффектов и изменения массы с надежностью 95 % составляют  $\pm 2,5^\circ$  и  $\pm 0,5$  мг. Для нахождения площади эффекта под кривой ДТА применяли метод взвешивания на аналитических весах с точностью не менее  $2 \cdot 10^{-4}$  [5]. Ошибка взвешивания 2 %. Погрешность метода ДТА в расчете энтальпии испарения не превышала 7 %.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Высокая теплота испарения указывает на сильную ассоциацию молекул экстрагентов. Для исследуемых систем это свойство может быть охарактеризовано с помощью константы Трутона, представляющей собой отношение теплоты испарения к температуре кипения [6, 7].

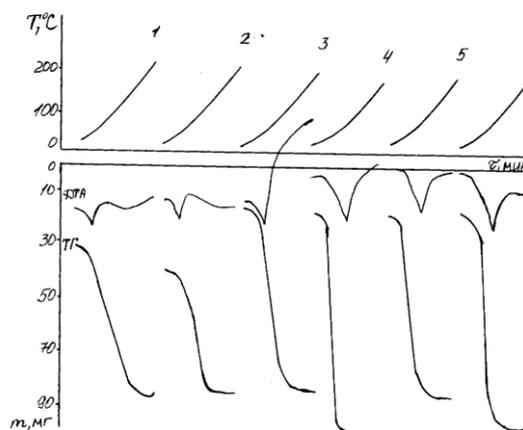


Рис. 1. Дериватограммы этилацетата (1) и органической фазы после экстракции фенилаланина (2) и тирозина (3); бутилацетата (4) и органической фазы после экстракции фенилаланина (5) и тирозина (6)

Таблица 1

Теплоты испарения экстрагентов, константы Труттона и параметры Гильдебранда для систем спирт – водно-солевой раствор аминокислот; высаливатель – хлорид натрия

Органическая фаза	$\Delta H_{исп} 10^4$ , Дж/моль	$\Delta S_{исп}$ , Дж/моль К	Моль воды Моль спирта	$\delta$ , (Дж/см <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Бутиловый спирт	4,40	113	0,75	22,02
Бутиловый спирт – тирозин	7,01	180	0,63	27,60
Бутиловый спирт – фенилаланин	7,60	196	3,43	30,41
Бутиловый спирт – триптофан	7,61	197	1,42	29,43
Пентиловый спирт	5,20	129	0,85	21,19
Пентиловый спирт – тирозин	7,08	177	0,54	26,23
Пентиловый спирт – фенилаланин	14,96	364	2,36	40,87
Пентиловый спирт – триптофан	4,37	111	0,35	21,32
Гексиловый спирт	6,48	150	1,83	19,42
Гексиловый спирт – тирозин	5,60	144	0,75	23,75
Гексиловый спирт – фенилаланин	14,52	371	2,15	37,60
Гептиловый спирт	5,10	118	2,41	18,28
Гептиловый спирт – тирозин	6,16	142	1,93	26,36
Гептиловый спирт – фенилаланин	6,62	128	2,08	28,72

Таблица 2

Параметры растворимости при экстракции аминокислот алкилацетатами

Органическая фаза	$T_{кип}$ , К	$V_m$ , см <sup>3</sup> /моль	$\delta$ , (Дж/см <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Этилацетат	318	97,83	16,04
Этилацетат – тирозин	323	76,61	18,39
Этилацетат – фенилаланин	323	51,07	22,53
Бутилацетат	363	131,81	15,63
Бутилацетат – тирозин	371	90,78	19,93
Бутилацетат – фенилаланин	373	77,16	20,93

По результатам термического анализа органической фазы при экстракции тирозина, фенилаланина и триптофана рассчитаны теплоты испарения, константы Труттона и параметры растворимости (табл. 1 и 2). Параметр растворимости находили по формуле [7]:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_{исп} - RT}{V_m}},$$

где  $V_m$  – молярный объем растворителя, см<sup>3</sup>/моль. Отметим, что экстракция триптофана возможна только бутиловым спиртом [8]. Параметр Гильдебранда для системы пентиловый спирт – триптофан практически равен величине  $\delta$  для чистого пентилового спирта, что подтверждает невозможность извлечения триптофана спиртами с числом атомов углерода больше 4.

Параметры растворимости алкилацетатов имеют меньшие значения, чем для спиртов (табл. 2). Как и в системах со спиртами, величина  $\delta$  для систем алкилацетат – аминокислота превышает значения, полученные для чистого экстрагента, что свидетельствует об образовании комплексов экстрагентов с аминокислотами.

Для алкилацетатов стандартные теплоты испарения не приводятся, поэтому параметры Гильдебранда для систем алкилацетат – аминокислота рассчитывали по соотношению [9]:

$$\delta = \sqrt{(23,7 T + 0,02 T^2 - 3543) / V_m},$$

где  $T$  – температура кипения органической фазы, найденная по результатам термического анализа (рис. 1).

Отметим, что параметр растворимости при экстракции фенилаланина превышает этот показатель для систем с тирозином и триптофаном. Это свидетельствует о более прочной связи фенилаланина с экстрагентами по сравнению с другими аминокислотами.

Представленные в табл. 1 результаты указывают на перенос диполей воды, ассоциированных с цвиттерионами аминокислот, в фазу спирта, и образование сольватно-гидратных комплексов в экстрагенте (спирт – вода – аминокислота). Наименьшее количество воды переносится при экстракции тирозина, что может быть обусловлено взаимодействием спирта с концевой фенольной группой бокового радикала тирозина. Цвиттерионы фенилаланина и триптофана в фазу спирта переносят большее количество воды (табл. 1), что объясняется значительной растворимостью этих аминокислот в воде.

## ВЫВОДЫ

Установлено, что термический анализ относится к надежным методам определения тепловых эффектов процесса экстракции аминокислот из водных сред. Полученные результаты свидетельствуют о возможности прогнозирования экстракционных характеристик аминокислот по известным параметрам растворимости.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
2. Селемев В.Ф., Котова Д.Л., Коренман Н.Я., Орос Г.Ю. Определение воды и ее перераспределения в ионообменниках методом термического анализа // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 42. Вып. 2. С. 414-416.

3. *Коренман Н.Я., Селеменов В.Ф.* Экстракция тирозина спиртамигомологами из водно-солевых растворов // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 1. С. 233-236.
4. *Берштейн Н.Я., Каминский Ю.Л.* Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 200 с.
5. *Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В.* Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: МГУ, 1987. 187 с.
6. *Гутман В.* Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. 200 с.
7. *Райхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
8. *Мокишина Н.Я.* Экстракционное выделение, разделение и спектрофотометрическое определение ароматических аминокислот в водных средах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1995. 16 с.
9. *Коренман Я.И.* Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятское изд-во, 1973. 216 с.

Поступила в редакцию 20 мая 2000 г.