

Статья публикуется по материалам выступления на XX Всероссийской конференции  
“Структура и динамика молекулярных систем”. Яльчик-2013.

Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно  
действующей интернет-конференции “Бутлеровские чтения”. <http://butlerov.com/readings/>  
Поступила в редакцию 21 июля 2013. УДК.541.49.183:546.562.723:547.854.5.

## Взаимодействие глицина с катионами железа(III) и никеля(II) в водных растворах и на поверхности их оксидов

© Дмитриева\* Ирина Борисовна, Чухно<sup>†</sup> Александр Сергеевич  
и Новичков Роман Владимирович

Кафедра физической и коллоидной химии. Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия. <http://www.spcra.ru/> Ул. Профессора Попова, 14. г. Санкт-Петербург, 197376. Россия. Тел.: (812) 234-11-38. E-mail: [irina@dmitriyev.ru](mailto:irina@dmitriyev.ru), [alex-chuhno@yandex.ru](mailto:alex-chuhno@yandex.ru)

\*Ведущий направление; <sup>†</sup>Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** глицин, электрокинетические свойства, микроэлектрофорез, изоэлектрическая точка, адсорбция, оксиды железа(III) и никеля(II).

### Аннотация

Исследованы электроповерхностные свойства (электрокинетический потенциал, изоэлектрическая точка, адсорбция) оксидов NiO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в водных растворах глицина в зависимости от его концентрации, pH растворов и времени адсорбции. Установлено, что глицин во всех системах адсорбируется специфически, причём на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определяющим специфическую адсорбцию является анион, а на NiO – катион. Показано, что специфическая адсорбция определяющего аниона происходит с образованием донорно-акцепторной связи по -NH<sub>2</sub> группе, а определяющего катиона по -COOH группе. Обнаружено, что глицин адсорбируется на NiO сильнее, чем на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вследствие более сильного взаимодействия катиона железа с OH<sup>-</sup> ионами.

### Введение

Представленная нами работа относится к циклу исследований закономерностей адсорбции простейших биологически активных веществ – аминокислот из водных растворов на поверхности оксида железа(III) и никеля(II) при различных концентрациях, pH раствора и времени адсорбции. В качестве аминокислоты использовался глицин.

К аминокислотам можно отнести любую органическую кислоту, содержащую одну или несколько аминогрупп [1]. Аминокислоты, в которых число аминогрупп превышает число кислотных функций, называют основными аминокислотами (аспарагин), при избытке кислотных групп их называют кислыми аминокислотами (аспарагиновая кислота) [2, 3]. Свойства глицина в значительной мере характерны для нейтральных аминокислот, с равным количеством амино- и карбоксильных групп.

Аминокислоты являются важнейшими составляющими белковых структур. Использование простых аминокислот в качестве модельных систем для изучения поведения сложных белковых систем позволит прогнозировать их поведение в различных биологических системах [4-7]. Аминокислоты лежат в основе многих лекарственных средств, служат источником питания и жизнедеятельности организма человека. Их исследование представляет большую ценность для решения многих биологических проблем, а также для фармацевтической, пищевой и химической промышленности.

Изучение электроповерхностных свойств дисперсных систем в водных растворах аминокислот играет важную роль в развитии теории адсорбции биологически активных веществ. Электроповерхностные свойства весьма чувствительны к химии поверхностного слоя, в том числе, к реакциям, проходящим на поверхности.

Целью работы является изучение влияния простейших биологически активных веществ – глицина на электроповерхностные свойства (адсорбцию, электрокинетический потенциал, изоэлектрическую точку) оксида железа(III) и никеля(II) в зависимости от состава дисперсионной среды.

### Экспериментальная часть

В работе, в качестве объектов исследования использовались глицин немецкой фирмы *Merck*, а также оксид железа(III) и никеля(II).

Исходные NiO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> являлись полидисперсными порошками с размером частиц от 0.1 до 40.0 мкм.

Кристаллы оксида железа(III) существуют в трех модификациях: парамагнитных α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ферромагнитных γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и δ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет гексагональную решетку, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – это кристаллы кубической системы. Использованный нами порошок содержал все три модификации.

Для удаления поверхностных примесей оксиды металлов многократно отмывались дистиллированной водой до постоянства электропроводности и pH промывных вод, высушивались в сушильном шкафу при температуре 105<sup>0</sup>С.

Исследование адсорбционных свойств оксидов проводилось на порошках с размером частиц 0.5 – 10.0 мкм, фракционированных седиментацией в воде. Удельные поверхности (S<sub>уд</sub>) (определены методом БЭТ) данной фракции равны в случае NiO – 3.3 м<sup>2</sup>/г, в случае Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2.8 м<sup>2</sup>/г. Для электрокинетических измерений седиментацией выделялась фракция порошка с размером частиц 0.5-1.0 мкм.

Растворы соляной кислоты и хлорида калия концентрацией 0.1 моль/л готовились из фиксаналов, растворы более низких концентраций готовились методом последовательного разбавления. Растворы гидроксида калия готовились на воде, освобожденной от углекислого газа (кипячением – 30 минут) и хранились без доступа углекислого газа. Концентрированные растворы глицина готовились по точной навеске, разбавленные растворы готовились методом последовательного разбавления. Все растворы готовились на дистиллированной воде с удельной электропроводностью (1-2)·10<sup>6</sup> См/см.

Электрокинетические исследования проводились методом микроэлектрофореза по стандартной методике [8, 9]. Погрешность измерений электрокинетического потенциала не превышала 10%.

Величина электрокинетического потенциала рассчитывалась по уравнению Гельмгольца-Смолуховского. Уравнение использовалось без поправок, так как выполнялись условия: k·a >> 1, где k – обратная толщина ДЭС, a – радиус частиц.

Количество адсорбированного глицина (Γ, моль/м<sup>2</sup>) определялось по убыли концентрации глицина в растворе после адсорбции. Концентрация глицина в растворе определялась методом потенциометрического титрования.

Исследование кинетики адсорбции глицина на оксидах NiO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показывает, что адсорбционное равновесие в системе устанавливается в течение пятнадцати часов. Для удобства все дальнейшие измерения проводились при времени контакта фаз – 24 часа.

### Результаты и их обсуждение

Перейдём к обсуждению зависимостей ζ-потенциала Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от фиксированных значений pH растворов глицина различной концентрации, показанных на рис. 1. Видно, что значение pH изоэлектрической точки (pH<sub>изт</sub>) в присутствии аминокислоты сдвинуто в кислую область, по сравнению с pH<sub>изт</sub> в растворах HCl. Наличие и направление этого сдвига свидетельствует о преобладании специфической адсорбции анионов глицина. В водных растворах глицин существует в трёх ионизированных формах (табл. 1).

Табл. 1. Распределение ионных форм глицина

pH	глицин		
	катион	цвиттер-ион	анион
	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(\text{H}) - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{COOH}$	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(\text{H}) - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}(\text{H}) - \overset{\text{O}}{\parallel} - \text{COO}^-$
		C, %	
2	68.63	31.36	7.6·10 <sup>-7</sup>
3	17.95	82.04	1.8·10 <sup>-5</sup>
4	2.14	97.85	2.4·10 <sup>-4</sup>
5	0.21	99.77	2.5·10 <sup>-3</sup>
6	2.1810 <sup>-2</sup>	99.85	2.5·10 <sup>-2</sup>

Данный анион (табл. 1) может специфически сорбироваться за счёт образования связи по донорно-акцепторному механизму между атомами азота аминокислотной группы и Fe кристаллической решётки оксида.

Отметим, что значения ζ-потенциала Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для растворов аминокислоты различной концентрации при любом из задаваемых значений pH близки. На оксиде железа(III) возможна специфическая сорбция и аниона и катиона аминокислоты, но преобладает специфическая сорбция

аниона. Изменение рН от 4.0 до 6.0 приводит к уменьшению относительного количества катионной формы и увеличению относительного количества анионной формы. Мы предполагаем, что соотношение абсолютных и относительных количеств катионной и анионной форм для растворов аминокислоты различной концентрации при одинаковом рН даёт близкие значения  $\zeta$ -потенциала. По мере увеличения концентрации глицина в растворе растёт абсолютное количество не только анионной, но и катионной форм, усиливая их противоположное влияние на значение  $\zeta$ -потенциала, при этом результирующая, данных влияний остаётся практически неизменной.

На рис. 2 показана зависимость  $\zeta$ -потенциала  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от концентрации водных растворов глицина – кривая 1 и соляной кислоты – кривая 2. Если бы анион глицина не адсорбировался специфически (был индифферентным), то с некоторым приближением каждое значение  $\zeta$ , отвечающее выбранному значению концентрации глицина ( $C_r$ ) кривой 1, смещалось бы вверх, параллельно оси ординат до значения  $\zeta$ , соответствующего кривой 2 при рН равном рН раствора с данным значением  $C_r$ . Для более ясного представления сказанного на рис.2 приведена пунктиром кривая 3. Область между кривыми 3 и 1 характеризует роль анионов глицина, а область между кривыми 3 и 2 –  $\text{H}^+$ -ионов раствора. Значения рН растворов при различных концентрациях глицина приведены в табл. 2.

Табл. 2. Значение рН водных растворов  $\text{HCl}$  и глицина

$C_r$ , моль/л	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
рН ( $\text{HCl}$ )	2.0	3.0	3.3	4.0
рН (глицина)	6.1	5.9	5.8	5.75

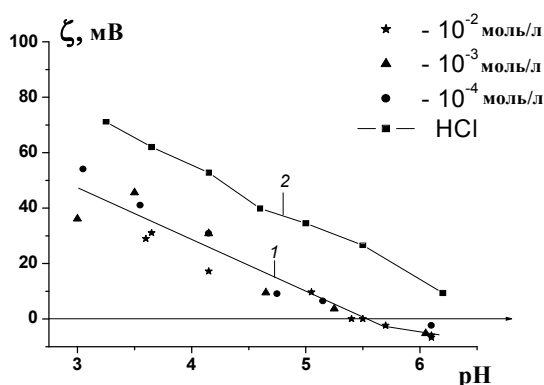


Рис. 1. Зависимость  $\zeta$ -потенциала частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от рН водных растворов:  
1 – глицин, 2 –  $\text{HCl}$

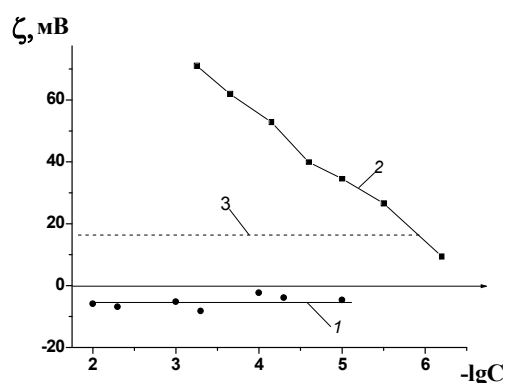
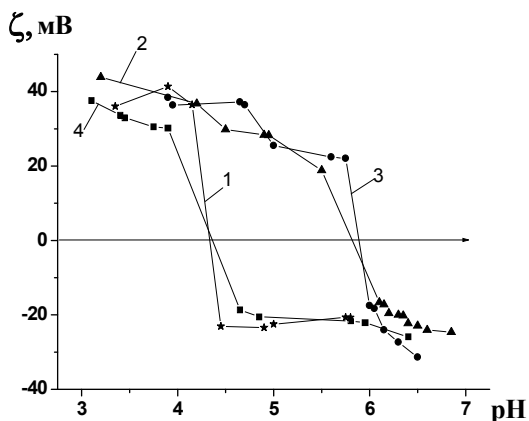


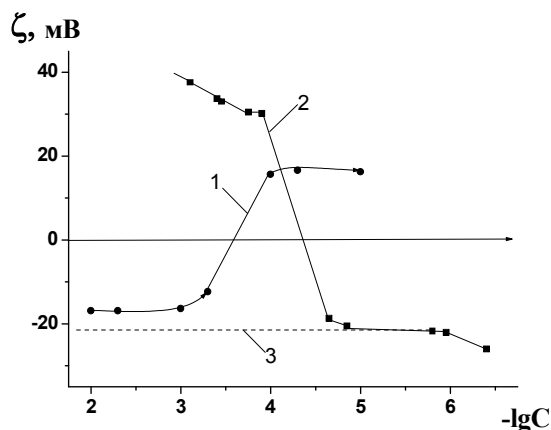
Рис. 2. Зависимости  $\zeta$ -потенциала частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от  $(-\lg C)$  водных растворов:  
1 – глицин, 2 –  $\text{HCl}$

Из рисунка видно, что  $\zeta$ -потенциал  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при любых концентрациях аминокислоты имеет отрицательные и весьма близкие значения, что согласуется с незначительным изменением рН глицина с изменением его концентрации (табл. 2), данные представленные выше (рис. 2). Сравнивая кривые 1 и 3, мы видим, что при одних и тех же значениях рН, величина  $\zeta$ -потенциала  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в растворах  $\text{HCl}$  имеет гораздо большие значения, чем в растворах глицина. Так как в растворах соляной кислоты (где нет других катионов кроме  $\text{H}^+$ )  $\zeta$ -потенциал положителен, то его отрицательную величину в растворах глицина можно объяснить только определяющей адсорбцией анионов данной аминокислоты. Отметим, что  $\Delta\zeta$  на всём протяжении кривых 1 и 3 практически не изменяется. С ростом концентрации глицина увеличивается абсолютное количество его анионной формы, что должно было бы отразиться на увеличении  $\Delta\zeta$  в области высоких концентраций. Однако на приведённом рисунке такого не наблюдается. Данный факт согласуется с нашей концепцией, приведённой выше, и свидетельствует об участии в процессе специфической адсорбции не только аниона, но и катиона, а также об их совместном влиянии на электрокинетический потенциал.

Рассмотрим зависимость  $\zeta$  – рН для дисперсий NiO в растворах глицина различной концентрации, показанную на рис. 3. Смещение рН<sub>изт</sub> в растворах с аминокислотой в основную область, по сравнению с рН<sub>изт</sub> в растворах соляной кислоты однозначно говорит о специфической адсорбции катионной формы глицина. Специфическая адсорбция катионных форм может происходить за счет образования связи по донорно-акцепторному механизму между атомом металла на поверхности оксида и атомом кислорода в карбоксильной группе аминокислоты. Нельзя не отметить, что с возрастанием концентрации глицина значение  $|\Delta pH_{изт}|$  уменьшается, как и в случае с аспарагиновой кислотой [7]. Очевидно это, как и в растворах аспарагиновой кислоты, связано с тем, что, помимо определяющего специфическую сорбцию катиона, свою роль в специфической адсорбции играет также анион глицина, причём влияние его на  $\zeta$ -потенциал по мере увеличения концентрации возрастает.



**Рис. 3.** Зависимости  $\zeta$ -потенциала частиц NiO от рН водных растворов глицина: 1 –  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л; 2 –  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 3 –  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 4 – HCl

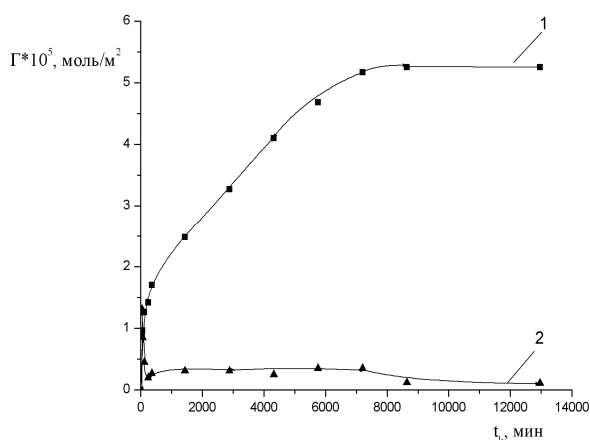


**Рис. 4.** Зависимости  $\zeta$ -потенциала частиц NiO от  $(-lgC)$  водных растворов: 1 – глицин, 2 – HCl

Перейдём к обсуждению рис. 4, где дана зависимость  $\zeta$  –  $(-lg(C))$  для дисперсий NiO в водных растворах глицина (кривая 1) и соляной кислоты (кривая 2). Кривая 3 строилась аналогично кривой 3 рис. 2. Сопоставления кривых 1 и 3 на рис. 4. показывает, что значения  $\zeta$ -потенциала NiO в растворах глицина более положительные, чем в растворах HCl при соответствующих рН. Причём, в диапазоне концентраций глицина от  $1 \cdot 10^{-2}$  до  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, значения  $\zeta$ -потенциала NiO незначительно отличаются от кривой 3, а при концентрации меньше  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л отличие резко увеличивается. Это объясняется тем, что, как было

сказано выше, в специфической адсорбции глицина на поверхности NiO определяющей является катионная форма, но и анионная форма играет, несомненно, меньшую, но всё же значимую роль. Причём с ростом концентрации влияние аниона усиливается, что сказывается на снижении  $\zeta$ -потенциала.

Результаты исследования кинетики адсорбции глицина на оксидах (рис. 5) показывают, что количество адсорбированного глицина на NiO (1) значительно больше, чем на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2). Аналогичное явление наблюдалось и для аспарагиновой кислоты и для азолов [7, 10, 11]. Однако, разница между количеством адсорбированной аспарагиновой кислоты на оксидах никеля и железа заметно меньше, так как значение рН раствора глицина (0.001 моль/л) равно 5.9, аспарагиновой кислоты (0.001 моль/л) – 3.4. Чем выше значение рН растворов тем больших концентрация OH<sup>-</sup> и сильнее гидролиз катиона железа как в объеме



**Рис. 5.** Зависимость  $\Gamma$  от времени адсорбции ( $t_k$ ) для системы водный раствор глицина ( $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л) – оксиды: 1 – NiO, 2 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

раствора [12], так и на поверхности его оксида [13-15] – тем больше оксид железа адсорбирует  $\text{OH}^-$ , чем глицин. Процесс гидролиза железа развивается во времени, что отражается на адсорбции глицина. Происходит постепенное замещение адсорбированных анионов глицина гидроксил ионами (как показано выше на оксиде железа преобладает адсорбция анионной формы глицина).

Полученные в работе результаты свидетельствуют о специфическом характере адсорбции глицина на оксидах железа(III) и никеля(II). Специфический характер адсорбции глицина определяется возможностью образования донорно-акцепторных связей между атомами азота и кислорода, являющиеся донорами электронных пар, и активными центрами поверхности – атомами железа и никеля, являющиеся акцепторами.

## Выводы

1. Исследованы электрокинетические свойства  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO}$  в водных растворах глицина различных концентраций в зависимости от фиксированных значений pH (3-6) и концентраций аминокислоты ( $10^{-2}$ - $10^{-5}$  моль/л). Изучена зависимость количества адсорбированного вещества от природы металла оксида, от концентрации глицина и времени адсорбции.
2. Установлено, что глицин во всех системах адсорбируется специфически, причём на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  определяющим специфическую адсорбцию является анион, а на  $\text{NiO}$  – катион. Согласно нашим представлениям, а также литературным данным о состоянии аминокислот в объёме раствора, специфическая адсорбция определяющего аниона происходит с образованием донорно-акцепторной связи по  $-\text{NH}_2$  группе, а определяющего катиона – по  $-\text{COOH}$  группе.
3. Оксид железа(III) обладает более сильными акцепторными свойствами по отношению к анионной форме аминокислоты, а оксид никеля(II) к катионной.
4. Глицин адсорбируется на  $\text{NiO}$  сильнее, чем на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  вследствие более сильного взаимодействия катиона железа с  $\text{OH}^-$  ионами.

## Литература

- [1] Якубке Х-Д., Ешкайт Х. Аминокислоты. Пептиды. Белки. М.: Мир. 1985. 33с.
- [2] Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. М.: Мир. 1980. 662с.
- [3] Lilley T.H. Chemistry and Biochemistry of amino acids. N.Y.: Chapman Hall. 1985. 684p.
- [4] Родионова Е.Ю., Дмитриева И.Б., Чухно А.С. Электрокинетические свойства гемоглобина в водных растворах  $\text{HCl}$  и  $\text{KCl}$ . *Бутлеровские сообщения*. 2012. Т.30. №6. С.103-107.
- [5] Родионова Е.Ю., Дмитриева И.Б., Чухно А.С. Электрокинетические свойства гемоглобина в водных растворах 1-, 2- и 3-зарядных ионов. *Бутлеровские сообщения*. 2013. Т.34. №6. С.135-140.
- [6] Чухно А.С., Дмитриева И.Б., Банкина А.Н., Бриллиантова Е.Ю. Изучение взаимодействия белков с биологически активными азотсодержащими гетероциклическими соединениями при различных значениях pH. *Бутлеровские сообщения*. 2013. Т.34. №5. С.91-99.
- [7] Dmitrieva I.B., Chukhno A.S., Rodionova E.Y., Novichkov R.V. Specific Adsorption of Aspartic Acid on Iron (III) and Nickel (II) Oxides// Eurasian Chem Techn. Journal. 2012. Vol.14. P.45-50.
- [8] Григоров О.Н., Карпова И.Б., Козьмина З.П. и др. Руководство к практическим работам по коллоидной химии. Л.: Химия. 1964. 336с.
- [9] Григоров О.Н. Электрокинетические явления. Л.: Изд-во Ленинград. Ун-та. 1973. 197 с.
- [10] Дмитриева И.Б., Тихомолова К.П., Чухно А.С. Особенности адсорбции 1,3-диазола на поверхности оксидов  $\text{NiO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . *ЖПХ*/ 2005. Т.78. Вып.5. С.741-746.
- [11] Dmitriyeva I.B., Tikhomolova K.P., Chukhno A.S., Prokopovich P.P., Starov V.M. Investigation of the electrochemical properties of  $\text{NiO}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in azole solutions // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2007. Т. 300. №3 SPEC. ISS. P.315-320.
- [12] Baes C.P., Mesmer R.E. Hydrolysis of cations. N.-Y. 1976. P.489.
- [13] Дмитриева И.Б., Тихомолова К.П., Чухно А.С.. Адсорбция тетразола на оксидах  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Fe(III)}$ . *ЖПХ*. 2006. Т.79. Вып. 1. С.51-56.
- [14] Чухно А.С., Дмитриева И.Б., Тихомолова К.П., Воронкова Н.В.. Электроповерхностные свойства оксидов никеля(II) и железа(III) в водных растворах 1,2,4 триазола. *ЖПХ*. 2010. Т.83. Вып.7. С.1119-1123.
- [15] Дмитриева И.Б., Чухно А.С. Электроповерхностные свойства оксидов никеля(II) и железа(III) в водных растворах замещенных азолов (производных имидазола и 1,2,4-триазола). Вестник СПбГУ. 2012. Сер.4. Вып.3. С.103-110.