

М. В. Манило, И. А. Арьев, Г. С. Литвинов

Адсорбция глицина углеродными нанотрубками*(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. И. Тарасевичем)*

Исследована адсорбция глицина из водных растворов на поверхности углеродных нанотрубок. Изучение зависимости кинетики и параметров адсорбции аминокислоты проводилось в интервале рН от 1,84 до 12,05. Для концентраций адсорбатов $(0,1-2,2) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ получены изотермы адсорбции и рассчитаны свободные энергии адсорбции и посадочные площадки.

В настоящее время активно ведутся исследования по разработке новых эффективных средств целенаправленной доставки биологически важных и лекарственных веществ нанобъектами непосредственно к органам и тканям. Особого внимания в развитии данного направления нанотехнологий заслуживают углеродные нанотрубки (УНТ). УНТ применяются в биотехнологиях и медицине для транспортировки вакцин [1] и других лекарственных средств [2] (как емкость для хранения и транспортирования генов [3]), для стимулирования иммунной системы [1], в сенсорах для определения генетических и других молекулярных аномалий, а также в качестве субстрата при выращивании нейронов и эндотелиальных клеток для регенерации тканей [4].

Глицин как простейшая из аминокислот алифатического ряда часто используется в физической химии в качестве модельного объекта. Входит в состав белков и служит предшественником в биосинтезе порфириновых соединений и пуриновых оснований нуклеиновых кислот, является лекарственным седативным средством и компонентом парентерального питания. В научных публикациях представлены результаты детальных исследований адсорбции глицина на традиционных сорбентах: слоистых силикатах [5], цеолитах [6], анионообменных [7] и катионообменных [8] смолах, оксиде алюминия [9].

В данном сообщении приведены результаты экспериментальных исследований адсорбции глицина из водных растворов на углеродной поверхности в различных условиях. Нами использовались глицин марки “х. ч.” производства Reanal (Венгрия) и многослойные углеродные нанотрубки (Спецмаш, Украина) с удельной поверхностью 254 м²/г, внешним диаметром 10–20 нм, длиной 1–10 мкм.

Адсорбция глицина углеродными нанотрубками проходила при температуре (293 ± 1) К на шейкере в темноте при различных рН, значения которых поддерживались буферными растворами в интервале от 1,84 до 12,05. Определение концентрации глицина до и после сорбции проводилось с точностью до $1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ методом двухволновой спектрофотометрии по реакции глицина с нингидрином [10].

Графики зависимостей кинетики адсорбции глицина на УНТ для некоторых по совокупности исследованных рН приведены на рис. 1, из которого видно, что формы полученных кинетических кривых и величины адсорбции зависят от рН. Следует отметить, что время насыщения адсорбции глицина на поверхности УНТ в 6–8 раз меньше, чем на поверхности обработанного щелочью оксида алюминия [9].

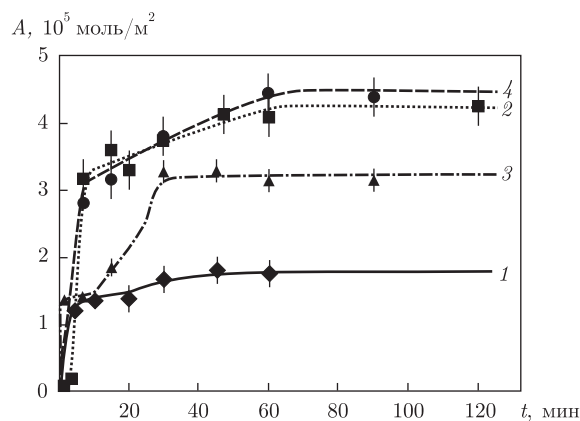


Рис. 1. Кинетика адсорбции глицина УНТ при различных рН: 1 — 3,00 (концентрация $1,21 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³); 2 — 5,00 (концентрация $1,38 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³); 3 — 7,00 (концентрация $1,38 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³); 4 — 9,00 (концентрация $1,33 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³)

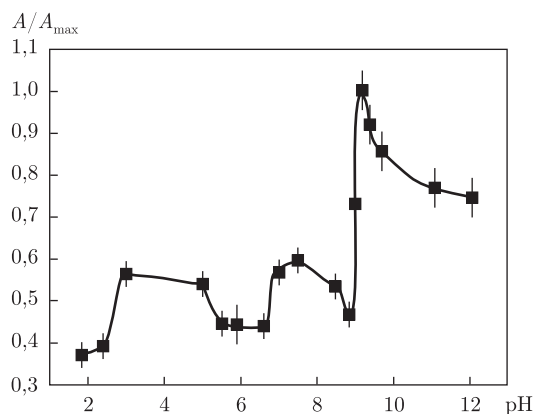


Рис. 2. Зависимость приведенной адсорбции глицина от рН раствора при концентрациях, моль/дм³: $(3 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$; $(10 \pm 1) \cdot 10^{-3}$

В табл. 1 приведены результаты исследований характеристик адсорбции глицина для предельного заполнения поверхности УНТ, а на рис. 2 показана зависимость приведенной адсорбции глицина от рН раствора. Из рисунка следует, что приведенная адсорбция глицина поверхностью УНТ имеет два слабо выраженных минимума в интервале рН от 1,84 до 8,84, резкий максимум при рН 9,20. Таким образом, адсорбция мало зависит от рН в интервале кислых и близких к нейтральным значениям и резко возрастает при переходе к анионной форме молекулы глицина в растворе (табл. 2). При этом, по-видимому, вследствие конкуренции разных электролитических форм за связывание при некоторых значениях рН имеют

Таблица 1. Основные параметры адсорбции глицина на поверхности УНТ при различных рН растворов

Значение рН	Константа скорости, $k \cdot 10^5$, дм ³ /(моль · мин)	Емкость сорбента, ммоль/г	Предельная адсорбция УНТ, мг/м ²
3,00	$0,35 \pm 0,03$	$0,994 \pm 0,0005$	$27,57 \pm 1,43$
5,00	$0,55 \pm 0,02$	$1,100 \pm 0,001$	$31,56 \pm 1,49$
7,00	$2,77 \pm 0,40$	$1,550 \pm 0,001$	$44,26 \pm 2,31$
9,20	$0,20 \pm 0,01$	$4,000 \pm 0,001$	$111,01 \pm 5,77$

место особые точки. Так, минимум адсорбции вблизи рН 6,00 (изоэлектрическая точка) [11] может быть обусловлен минимумом содержания двух других форм глицина — с депротонированной карбоксильной группой и с протонированной аминной группой. Аналогичное распределение ионных форм было получено в работе [12] для глицил-глицина.

Максимальная адсорбция достигалась при рН, близких к значению $pK_2 = 9,60$ аминногруппы [11], что отличается от результатов работы [9] по адсорбции глицина на оксиде алюминия смещением максимума адсорбции в область щелочных рН. Эта особенность, вероятно, связана с различием механизмов адсорбции молекул амфолитов на заряженных (оксид алюминия) и незаряженных (УНТ) поверхностях. Адсорбция заметно уменьшалась для значений рН в интервале от 9,40 до 12,05, приводящих к уменьшению содержания всех форм глицина, кроме депротонированной, и увеличению доли депротонированной. Вместе с тем емкость сорбента и адсорбция возрастали симбатно с ростом рН до 9,20, т. е. с депротонизацией карбоксильной группы и увеличением распределенного (отрицательного) заряда молекулы глицина вблизи pK_2 аминногруппы.

Отметим, что полученные нами значения емкости адсорбции глицина углеродной поверхностью в исследованных условиях почти в 5 раз превышали аналогичные значения для оксида алюминия [9] и анионообменной смолы [7]. В совокупности с указанным ранее 8-кратным уменьшением времени насыщения адсорбции это свидетельствует о предпочтительности использования углеродных наноструктур для приготовления биотехнологических средств доставки глицина к биологическим мишеням.

Изотермы адсорбции глицина при рН 3,00, 6,00 и 9,20 для концентрации УНТ ($0,1 \pm \pm 0,01$) г/дм³ иллюстрирует рис. 3. Из графиков, приведенных на рисунке, следует, что адсорбция глицина на УНТ имеет полимолекулярный характер при $C > 3,0 \cdot 10^{-4}$, $C > 4,7 \cdot 10^{-4}$ и $C > 9,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ при рН 6,00, 3,00 и 9,20 соответственно. Этот результат может быть объяснен, исходя из теоретических представлений А. И. Китайгородского (1955) о формах и структуре изотерм полимолекулярной адсорбции гетерогенной смеси молекул, конкурирующих за связывание с однородной поверхностью сорбента. В частности, вид полученных кривых отражает явления мономолекулярной адсорбции (область Генри при малых концентрациях адсорбтива), насыщения, формирования и двухмерной конденсации моле-

Таблица 2. Распределение ионных форм глицина (C , %)

Значение рН	Протонированная форма $\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{H}}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OH}$	Цвиттер-ион $\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{H}}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O}^-$	Нейтральная форма $\text{H}_2\text{N} - \underset{\text{H}}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OH}$	Депротонированная форма $\text{H}_2\text{N} - \underset{\text{H}}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O}^-$
1,84	75,75	23,95	$9,2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-8}$
2,40	46,55	53,44	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$
3,00	17,95	82,04	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
5,00	0,21	99,77	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
6,00	$2,18 \cdot 10^{-2}$	99,95	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
7,00	$2,18 \cdot 10^{-3}$	99,75	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,24
8,84	$2,69 \cdot 10^{-5}$	85,05	$3,3 \cdot 10^{-4}$	14,77
9,20	$9,88 \cdot 10^{-6}$	71,54	$2,8 \cdot 10^{-4}$	28,45
9,68	$2,08 \cdot 10^{-6}$	45,43	$1,7 \cdot 10^{-4}$	54,53
12,05	$8,68 \cdot 10^{-11}$	0,39	$1,5 \cdot 10^{-6}$	99,59

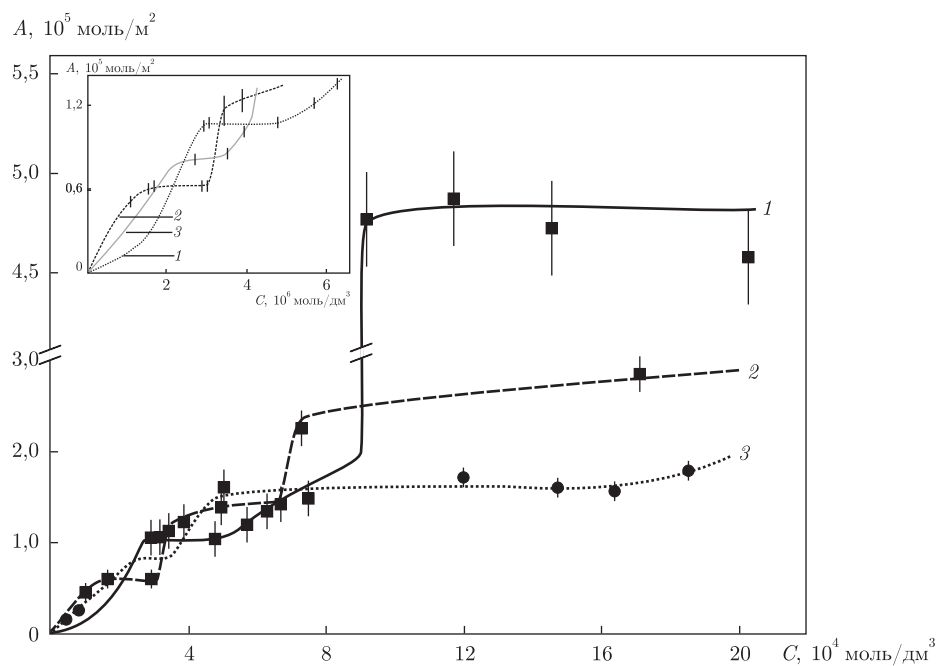


Рис. 3. Изотермы адсорбции глицина на поверхности нанотрубок: 1 — при рН 9,20; 2 — при рН 6,00; 3 — при рН 3,00.

На врезке показаны участки изотерм при малых равновесных концентрациях глицина

кул первого слоя, и, по-видимому, начала и завершения формирования бимолекулярного слоя.

Наблюдаемые на рис. 3 особенности многоступенчатых изотерм для кислотных и щелочных рН могут объясняться различиями сорбции/десорбции для молекул глицина четырех разных электролитических форм (см. табл. 2), существующих при исследованных рН в различных соотношениях и дающих неодинаковый вклад в кинетику, энергию связывания и другие параметры адсорбции.

В табл. 3 приведены рассчитанные значения посадочных площадок, констант равновесия и свободной энергии Гиббса адсорбции молекулы глицина для некоторых исследованных нами рН для первого слоя.

Величины посадочных площадок близки к значениям, рассчитанным нами соответственно по кристаллографическим данным для молекул глицина в *ac*-плоскости элементарной ячейки кристалла ($0,14 \text{ nm}^2$), согласно Китайгородскому, и по плотности кристаллического глицина ($0,18 \text{ nm}^2$) [13] в квазисферическом приближении. Наряду с этим следует подчеркнуть, что посадочная площадка молекулы глицина на поверхности УНТ оказывается приблизительно в 5 раз меньшей, чем рассчитанная по данным сорбции молекул глици-

Таблица 3. Посадочные площадки (s), константы равновесия (k_f) и свободные энергии Гиббса (G) при связывании молекул глицина на поверхности УНТ

Значение рН	$s, \text{ nm}^2$	$k_f \cdot 10^{-3}$	$-G, \text{ кДж/моль}$
3,00	$0,196 \pm 0,092$	$3,491 \pm 0,096$	$19,86 \pm 0,07$
6,00	$0,263 \pm 0,002$	$6,003 \pm 0,018$	$21,18 \pm 0,01$
9,20	$0,155 \pm 0,058$	$3,298 \pm 0,044$	$19,73 \pm 0,04$

на на поверхности оксида алюминия, активированной щелочью [9]. Этот факт, коррелируя с упомянутым в 6–8 раз меньшим, чем наблюдавшийся в [9], временем насыщения адсорбции, свидетельствует о плотной двухмерной упаковке молекул глицина на квазидвухмерной для них поверхности УНТ в отличие от активно-центрового, относительно рыхлого распределения молекул глицина при взаимодействии смеси электролитических форм молекулы с заряженными группами на поверхности оксида алюминия.

Вместе с тем нами обнаружено, что при увеличении pH с 3,00 до 9,20 происходит уменьшение посадочной площадки на 25%, т. е. имеет место компактизация мономолекулярного слоя молекул глицина на поверхности адсорбента вплоть до предельного сближения молекул глицина, соответствующего их наибольшей упаковке, характерной в *ac*-слое молекул элементарной ячейки кристалла, вследствие сильного латерального взаимодействия за счет водородных связей.

Следует отметить, что рассчитанные по экспериментальным данным значения свободных энергий Гиббса (~ 20 кДж/моль) характерны, по существующим представлениям, для физической адсорбции. Заметно превышая энергию теплового разупорядочения ($\sim 3,6$ кДж/моль), свободные энергии вместе с тем сравнимы с ней, что указывает на динамичность адсорбционно-десорбционного процесса при физиологических условиях, допускающих возможность управления десорбцией молекул глицина с поверхности УНТ при их доставке к биотехнологическим или организменным мишеням. Близкие значения свободных энергий Гиббса были получены для аденозина, аденозинмонофосфата и аденозинтрифосфата [14].

Таким образом, адсорбция молекул глицина из водно-буферных растворов на поверхности углеродных нанотрубок имеет свободные энергии, характерные для физической сорбции. Адсорбция глицина из водных растворов на углеродной поверхности при концентрациях более $4,7 \cdot 10^{-4}$, $3,0 \cdot 10^{-4}$ и $9,2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ для pH соответственно 3,00, 6,00 и 9,20 имеет конкурентный полимолекулярный характер, что обусловлено наличием различных таутомерных электрических форм молекулы глицина в таких растворах. Экспериментальные посадочные площадки оказались близки к значениям, характерным для кристаллического глицина с плотной упаковкой молекул. Скорость адсорбции глицина на углеродных нанотрубках выше, чем на оксиде алюминия, а максимальная адсорбция и минимальная посадочная площадка наблюдаются при pH 9,20. Полученные экспериментальные данные коррелируют с теоретическими моделями полимолекулярной адсорбции компонентов гетерогенных растворов твердыми адсорбентами.

1. Bianco A., Prato M. Can carbon nanotubes be considered useful tools for biological applications? // Adv. Mater. Res. – 2003. – **15**. – P. 1765–1768.
2. Bianco A., Kostarelos K., Prato M. Applications of carbon nanotubes in drug delivery // Curr. Opin. Chem. Biol. – 2005. – **9**. – P. 674–679.
3. Singh R., Pantarotto D., McCarthy D. et al. Binding and condensation of plasmid DNA onto functionalized carbon nanotubes: toward the construction of nanotube-based gene delivery vectors // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – **127**. – P. 4388–4396.
4. Lacerda L., Bianco A., Prato M. et al. Carbon nanotubes as nanomedicines: From toxicology to pharmacology // Adv. Drug Deliv. – 2006. – **58**. – P. 1460–1470.
5. Тарасевич Ю. И. Поверхностные явления на дисперсных материалах. – Киев: Наук. думка, 2011. – 390 с.
6. Ching C. B., Ruthven D. M. Sorption and diffusion of some amino acids in KX zeolite crystals // Chem. Eng. J. – 1989. – **40**, No 1. – P. B1–B5.
7. Haynes J. L. The sorption of glycine by a strong anion exchange resin // Surface Sci. – 1968. – **10**, No 3. – P. 327–331.

8. *Haynes J. L.* The sorption of glycine by a strong cation exchange resin // *J. Colloid and Interface Sci.* – 1970. – **32**, No 2. – P. 282–285.
9. *Moitra S., Mundhara G. L., Tiwari J. S.* Sorption-desorption behaviour of the amino acids glycine and serine on chemically pretreated alumina // *Ibid.* – 1988. – **125**, No 2. – P. 420–427.
10. *Кореньман И. М.* Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. – Москва: Химия, 1975. – 360 с.
11. *Альберт А., Серженет Е.* Константы ионизации кислот и оснований. – Москва: Химия, 1964. – 180 с.
12. *Наумов В. В., Исаева В. А., Шарнин В. А., Кузина Е. Н.* Константы кислотно-основных равновесий глицил-глицина в водно-диметилсульфоксидных растворах при 298 К // *Журн. физ. химии.* – 2011. – **86**, № 10. – С. 1881–1884.
13. *Справочник химика* / Под ред. Б. П. Никольского. Т. 2. – Москва: Химия, 1964. – 1169 с.
14. *Манило М. В., Алексеева Т. А., Ар'ев И. А., Лебовка Н. И.* Адсорбция аденозина, аденозинмонофосфата и аденозинтрифосфата из водных растворов на поверхности многослойных углеродных нанотрубок // *Коллоид. журн.* – 2011. – **73**, № 2. – С. 235–238.

*Институт биокolloидной химии
им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины, Киев
НТУ Украины “Киевский политехнический институт”*

Поступило в редакцию 09.02.2012

М. В. Маніло, І. А. Ар'єв, Г. С. Литвинов

Адсорбція гліцину вуглецевими нанотрубками

Досліджено адсорбцію гліцину з водних розчинів на поверхні вуглецевих нанотрубок. Залежності кінетики та параметрів адсорбції амінокислоти вивчали в інтервалі рН від 1,84 до 12,05. Для концентрацій адсорбатів $(0,1-2,2) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ отримано ізотерми адсорбції та розраховано вільні енергії адсорбції та посадкові площадки.

M. V. Manilo, I. A. Ar'ev, G. S. Lytvynov

Adsorption of glycine onto carbon nanotubes

Adsorption of glycine from aqueous solutions on the surface of carbon nanotubes is studied. Study of the dependence of the adsorption kinetics and parameters of the amino acid adsorption is carried out in the pH range 1.84–12.05. For concentrations of adsorbates $0.1-2.2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, we have obtained adsorption isotherms and calculated the free energies of adsorption and landing sites.