

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 546.05,544.723.2

АДСОРБЦИЯ АМИНОКИСЛОТ НА ПОВЕРХНОСТИ БРУШИТА
И ГИДРОКСИЛАПАТИТА

© 2019 г. О. А. Голованова^{а,*}, К. К. Головченко^а

^а Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия

* e-mail: golovanoa2000@mail.ru

Поступила в редакцию 08.01.2018 г.

После доработки 01.04.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Изучена адсорбция аминокислот на поверхности брусшита и гидроксилapatита (ГА) при варьировании pH раствора и концентрации аминокислот. Осуществлен синтез ГА и брусшита, а состав твердых фаз подтвержден методами РФА, ИК-спектроскопии и оптической микроскопии. Методом БЭТ определена удельная поверхность брусшита (9.0 м²/г) и ГА (72.0 м²/г). Выявлено влияние pH раствора на максимальное значение адсорбции аминокислот на брусшите и ГА. Для установления механизма адсорбции методом капиллярного анализа определен знак заряда поверхности твердой фазы брусшита и ГА (положительный). Рассчитаны значения свободной энергии Гиббса. Предположено, что аминокислоты взаимодействуют с поверхностью брусшита и ГА по механизму физической адсорбции.

Ключевые слова: брусшит, гидроксилapatит, адсорбция, аминокислота

DOI: 10.1134/S0044453719110116

Фосфаты кальция (ФК) — компоненты, входящие в состав физиогенных и патогенных образований организма человека. Образования физиогенного характера выполняют разные функции, они генетически обусловлены, место их расположения строго определено в организме человека. Образования патогенного характера могут возникать в результате нарушения функционирования отдельного органа или всего организма.

Существуют данные о том, что на раннем этапе формирования патогенных агрегатов кристаллизуется аналог природного минерала брусшита — двуводный гидрофосфат кальция. В организме человека, а также животных брусшит может встречаться совместно с другими фосфатами кальция в составе минерального компонента патогенного характера (зубные, почечные, слюнные и другие камни) [1]. Другой фосфат кальция — гидроксилapatит — является одним из минеральных составляющих костной ткани, дентина, и зубной эмали. Гидроксилapatит играет одну из важнейших ролей в физиологических процессах, протекающих в организме человека [2–4].

Известно, что в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при варьировании значений соотношения концентраций реагентов и pH термодинамически возможна кристаллизация $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. При этом, согласно расчетным данным [5], для брусшита и ГА суще-

ствуют области гомогенной устойчивости, локализованные в слабокислой среде. Значительное различие в устойчивости соединений (оцененной по SI , ΔG и $K_{\text{осажд}}$) обуславливает высокую вероятность кристаллизации термодинамически наиболее стабильного при $C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} / C_{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4} = 1.00 - 2.00$, $\text{pH} > 7.5$ соединения — ГА.

В работах [6–12] исследователи описали превосходящую биологическую активность материалов на основе брусшита и ГА, и показали их использование в восстановлении костей или в виде ортопедических дополнений, в качестве основного неорганического материала состава твердых тканей человека. Другое перспективное направление использования данных соединений — в качестве носителей для доставки лекарственных средств [13], например, ряда аминокислот (АК).

Известно, что взаимодействие минеральной и органической составляющих играет огромное значение в процессах биогенной кристаллизации, при формировании как костного матрикса млекопитающих, так и патогенных образований.

Единой теории, объясняющей природу биокостного взаимодействия, в настоящее время не существует. Однако можно предположить, что специфическая роль белковых соединений в процессах образования органо-минеральных образований (ОМА) обусловлена способностью их минеральных составляющих (фосфатов, оксалатов и

др. солей кальция) избирательно взаимодействовать с аминокислотами, находящимися в физиологическом растворе, за счет протекания как адсорбционных процессов химической и физической природы. Кроме того, при этом могут образовываться комплексы веществ белковой природы с катионами металлов, присутствующими в биологических жидкостях [14–17].

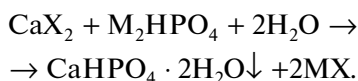
Анализ разных по природе ОМА показал, что минеральная составляющая представлена в основном солями кальция (фосфатов, оксалатов и др.), при этом ионы кальция – слабые комплексообразователи, к тому же АК – стерически объемные лиганды, и их координирование по ионам кальция при подходе нескольких молекул затруднен [18]. В настоящее время преобладает гипотеза, согласно которой, основным в процессе биогенной кристаллизации является адсорбционное взаимодействие аминокислот, как свободных, так и связанных в молекулы белков с неорганическими компонентами биожидкостей [3, 19, 20], но механизм данного взаимодействия до конца не изучен. Актуальны исследования закономерностей сорбции аминокислот на неорганических составляющих патогенных образований [21–26].

Цель данной работы – установление закономерностей адсорбционных процессов аминокислот на бруштите и гидроксилapatите при варьировании pH раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

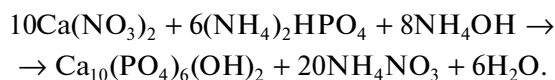
Реактивы и материалы

Синтез брушита проводили путем осаждения при температуре 22–25°C из водного раствора методом массовой кристаллизации по следующей реакции:



Осадок получали при смешивании двух разбавленных растворов гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при эквимолярных концентрациях. При осуществлении синтеза к 250 мл раствора, который содержал $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, быстро добавляли равный объем раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с эквимолярной концентрацией (50 ммоль/л). Общий объем смеси составлял 500 мл. После смешивания растворов pH данной системы корректировали до значения $\text{pH } 5.50 \pm 0.05$, используя растворы NaOH (20%) и/или HNO_3 (1 : 1).

Синтез гидроксилapatита проводили путем осаждения при температуре 22–25°C из водного раствора методом массовой кристаллизации по следующей реакции:



Осадок получали при смешивании двух разбавленных растворов гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 1.67 : 1, а также водного раствора аммиака NH_4OH . При осуществлении синтеза к 500 мл раствора, который содержал $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, прибавляли 5 мл концентрированного раствора NH_4OH , быстро добавляли равный объем раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ с концентрацией 50 ммоль/л. Общий объем смеси составлял 1000 мл. После смешивания растворов значения pH данной системы корректировали до $\text{pH } 12.00 \pm 0.05$, используя растворы NaOH (20%) и/или HNO_3 (1 : 1). Все используемые в работе реактивы марки “х. ч.”.

Определение знака заряда частиц золь твердых фаз осуществляли методом капиллярного анализа [27]. Метод прямой потенциометрии использовали для определения значения pH раствора, погрешность измерения ± 0.01 ед. pH, а с использованием ионоселективного электрода измеряли концентрации ионов кальция в ходе эксперимента и по градуировочному графику определяли неизвестное значение концентрации ионов кальция. Определение фосфат-ионов проводили по методу молибденовой сини, ГОСТ 18309–72. Погрешность определений находится в пределах 2–4 отн. %.

Методом рентгенофазового анализа (РФА) исследовали фазовый состав синтезированных твердых фаз. Дифрактограммы получали с помощью “метода порошка” на рентгеновском аппарате ДРОН-3. Идентификацию фаз проводили при помощи международной картотеки ASTM и таблиц [28]. Чувствительность метода для проводимых измерений РФА составляет не более 3%.

Метод ИК-спектроскопии использовали для получения дополнительной информации о составе синтезированных образцов. ИК-спектры получали на спектрофотометре ФСМ 2201. Математическую обработку данных проводили при помощи программ Static2 и Statistica 10 из пакета StatSoft. Чувствительность метода для проводимых измерений методом ИК-спектроскопии составляет не более 5%.

Осадки, полученные в ходе синтезов, изучали с помощью метода оптической микроскопии с использованием микроскопа бинокулярного серии XSP-104. Съемку проводили в режиме, оптимальном для получения контрастных четких снимков.

Адсорбционный эксперимент. Навеску твердой фазы массой 0.5 г помещали в колбу и заливали раствором аминокислоты (табл. 1). В опыте варьировали концентрацию аминокислоты (2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30 ммоль/л) и pH раствора (5.00–

Таблица 1. Характеристики аминокислот

Аминокислота	Обозначение	Брутто-формула	pK			pI
			α -COOH	α -NH ₂	Ионные группы	
Глицин	Gly	C ₂ H ₅ NO ₂	2.35	9.78		6.20
Аланин	Ala	C ₃ H ₇ NO ₂	2.35	9.78		6.11
Аспарагиновая кислота	Asp	C ₄ H ₇ NO ₄	1.99	9.90	β -COOH – 3.90	2.98
Аргинин	Arg	C ₆ H ₁₅ N ₄ O ₂	1.82	8.99	ϵ -NH ₂ 12.48	10.76
Глутаминовая кислота	Glu	C ₅ H ₉ NO ₄	2.10	9.47	γ -COOH – 4.07	3.09
Пролин	Pro	C ₅ H ₉ NO ₂	1.95		γ -NH – 10.64	6.30

8.00 ± 0.05 (кроме 6.50) с шагом 0.50). Встряхивали колбы в течение 30 мин, после чего оставляли на 2 суток. По прохождении указанного промежутка времени содержимое колб фильтровали и определяли содержание аминокислот в фильтрате при помощи метода перевода их в медные растворимые соли с их дальнейшим фотометрическим определением ($\lambda = 670$ нм), измеряли pH раствора после адсорбции и на аналитических весах определяли массы осадков.

Для определения уравнения, описывающего адсорбцию, проводили обработку экспериментальных данных по теории Ленгмюра и Фрейндлиха [29]:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{1 + bc}, \quad (1)$$

где Γ_{∞} – значение предельной адсорбции, моль/кг; c – концентрация адсорбата при достижении равновесия, моль/л; b – константа адсорбционного равновесия;

$$\Gamma = aC^n \quad (2)$$

где n – показатель степени ($n < 1$), a – коэффициент пропорциональности.

Расчет изменения энергии Гиббса производили по формуле:

$$\Delta G = -RT \ln K,$$

где R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.314$ кДж/(кмоль К); K – константа адсорбционного равновесия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез кристаллов брусита

Методами РФА, ИК-спектроскопии и микроскопии установлено, что осадки, полученные после 48 ч кристаллизации, представлены фазой брусита (рис. 1), принадлежащей моноклинной сингонии ($2\theta = 11.172, 29.411, 35.419$). Рассчитан-

ный размер кристаллитов $D = 48.06$ мкм [23] согласуется с данными [3].

ИК-спектры образцов содержат все полосы, характерные для брусита, (рис. 2) и имеют сложную структуру. Отмечено наличие полос поглощения валентных (1135, 1060, 986 см⁻¹) и деформационных (653, 578, 527 см⁻¹) колебаний группы HPO_4^{2-} , а также полос, характерных для колебаний воды (3531, 3484, 1646 см⁻¹).

На рис. 3 представлены снимки образцов после синтеза. Результаты микроскопии показали, что образующиеся кристаллы имеют форму тонких удлиненных пластинок. Выдерживание в течение 48 ч приводит к наибольшему росту в направлении одной из осей кристалла, что характерно для брусита.

Анализ надосадочной жидкости и расчет коэффициента Ca/P показал, что для синтезированного брусита он равен 1.00, что соответствует стехиометрическому бруситу [3].

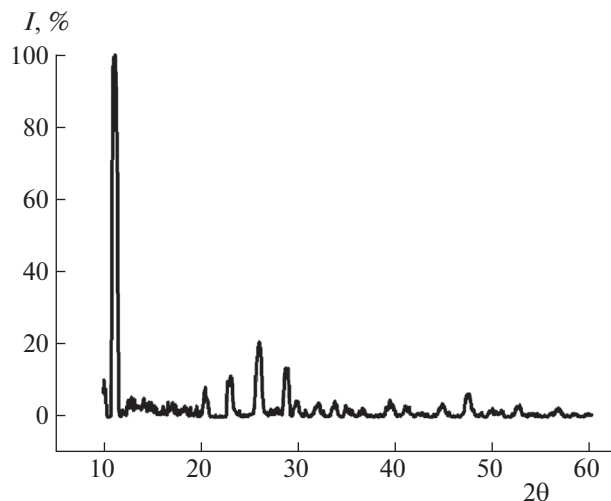


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного брусита.

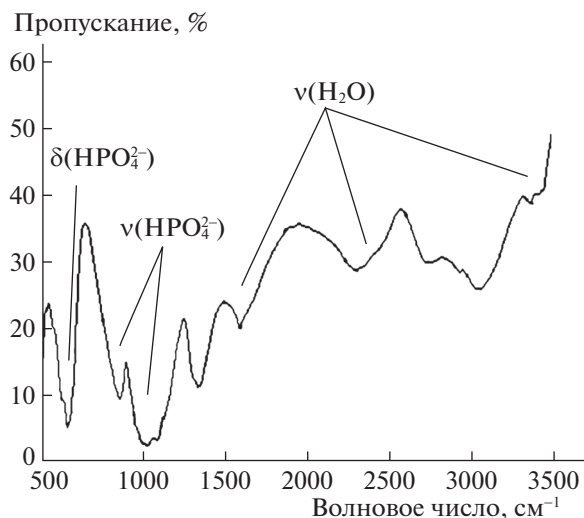


Рис. 2. ИК-спектр синтезированного брусшита.

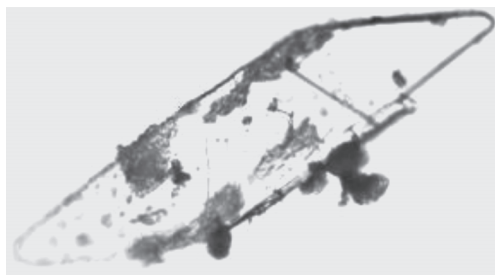


Рис. 3. Фотография синтезированных кристаллов брусшита, увеличение $\times 100$.

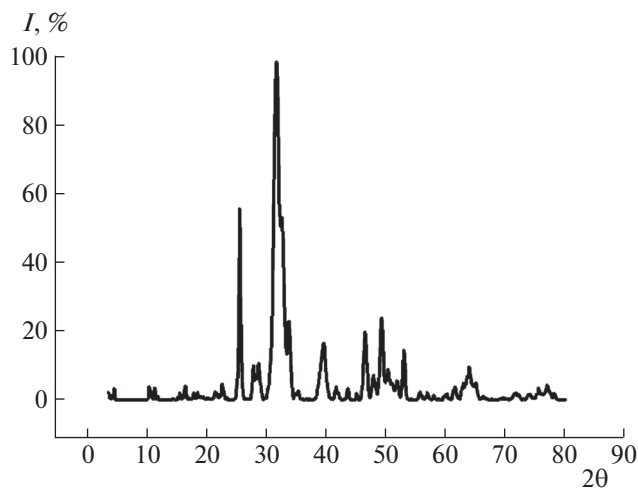


Рис. 4. Дифрактограмма синтезированного ГА.

Синтез кристаллов гидроксилапатита

Методами РФА, ИК-спектроскопии и микроскопии установлено, что осадки, полученные после 48 часов кристаллизации, представлены фазой гидроксилапатита (рис. 4), принадлежащей

гексагональной сингонии ($2\theta = 31.8, 32.9, 39.9$). Рассчитанный размер кристаллитов $D = 13$ нм [28] согласуется с данными [3].

ИК-спектр, образцов содержит все полосы, характерные для гидроксилапатита, (рис. 5) и имеет сложную структуру. Отмечено наличие полос поглощения валентных ($1113, 1019, 958$ см^{-1}) и деформационных ($604, 573, 469$ см^{-1}) колебаний группы PO_4^{3-} , а также полос, характерных для валентных колебаний OH^- в молекулах структурно связанной воды ($3576, 3400$ см^{-1}). Видно, что спектр содержит полосы CO_3^{2-} с максимумами при $1460, 1420$ и 865 см^{-1} . Присутствующая широкая полоса в области $2700\text{--}3700$ см^{-1} , а также пик при 3540 см^{-1} могут быть отнесены к валентным колебаниям $\text{N}\text{--}\text{O}\text{--}\text{N}$ и OH^- соответственно.

На рис. 6 представлены снимки образцов после синтеза. Видно, что получаемые частицы представлены в виде агрегатов, характерных для гидроксилапатита.

Анализ надосадочной жидкости и расчет коэффициента Ca/P показал, что для синтезированного гидроксилапатита он равен 1.67 , что соответствует стехиометрическому ГА [3].

Согласно [30], синтезируемые фосфаты кальция имеют низкую растворимость в водном растворе: брусшит (0.5×10^{-3} моль/л, $\text{pPP} = 6.6$) и ГА (0.4×10^{-7} моль/л, $\text{pPP} = 118$). При значениях pH эксперимента с учетом растворимости фосфатов кальция в растворе возможно преобладание формы гидрофосфат-иона. Анализ констант комплексообразования между ионами кальция и гидрофосфат-ионами ($\text{p}K_1 = 2.77$) позволяет предположить, что их образование маловероятно, особенно для ГА [31].

Адсорбция АК на брусшите

На рис. 7 приведены изотермы сорбции аминокислот на брусшите. Видно, что сорбция достигает насыщения, благодаря этому существует возможность при $C_{\text{ак}} = 30$ ммоль/л сравнить максимальные значения адсорбции при варьировании pH раствора (табл. 2). Установлено, что для аланина, глицина, глутаминовой и аспарагиновой кислот максимальная адсорбция достигается при $\text{pH} 7.50 \pm 0.05$, аргинина — при $\text{pH} 8.00 \pm 0.05$, а для пролина при $\text{pH} 5.00 \pm 0.05$. Известно, что при данных значениях pH раствора указанные аминокислоты находятся в заряженных ионных формах [32].

После обработки данных адсорбционных экспериментов получены уравнения, описывающие адсорбцию по теории Ленгмюра (1) и Фрейндлиха (2) (табл. 3). Полученные данные адекватны, так как практически все значения адсорбции

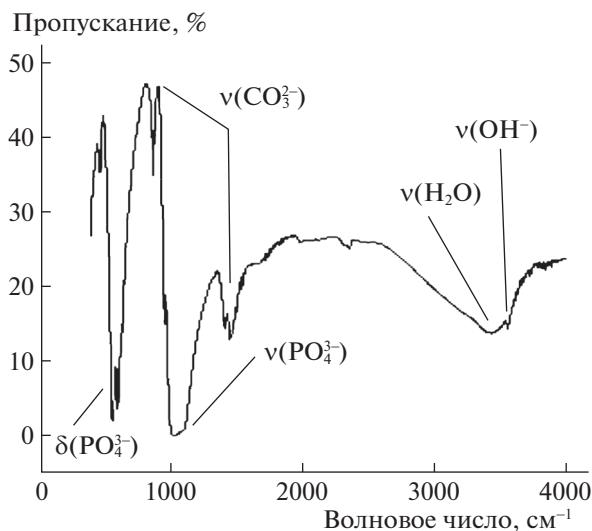


Рис. 5. ИК-спектр синтезированного ГА.

меньше Γ_{∞} . Из табл. 3 видно, что значения адсорбции глицина, глутаминовой и аспарагиновой кислот имеют хорошую корреляцию в линейных координатах модели Фрейндлиха в большей степени, а аланин, аргинин и пролин, напротив, — в линейных координатах модели Ленгмюра.

Далее был осуществлен расчет изменения энергии Гиббса по формуле (3) (табл. 4). Расчетные значения свободной энергии Гиббса соответствуют данным максимальной адсорбции АК. Данные табл. 4 свидетельствуют о том, что адсорбция АК на брушита проходит по механизму физической сорбции за счет сил электростатического взаимодействия положительно и отрицательно заряженных центров твердой фазы и АК, и за счет образования водородных связей.

Для подтверждения факта адсорбции приведены результаты ИК-спектроскопии. В спектре образца, после адсорбции (рис. 8) в области 2800–3000 см^{-1} появляются полосы, соответствующие колебаниям связей C–H в метиленовых группировках органической составляющей. Полосу колебаний при 1650 см^{-1} можно рассматривать как суммарную, которая соответствует колебаниям связей C=O, N–H, O–H в молекулах аминокислоты и OH-ионов в составе брушита. Также отмечено появление специфических полос поглощения, которые связаны с колебаниями связей N–H и C–N, проявляющихся в областях 1360–1000, 1650–1500, 3500–3300 см^{-1} , что подтверждает сорбцию аминокислот на поверхности брушита.

Адсорбция АК на ГА

Вид кривых сорбции аминокислот на гидроксилатапите (рис. 9) указывает на достижение насыщения сорбции, что позволяет сравнивать зна-



Рис. 6. Фотография синтезированных кристаллов гидроксилатапита, увеличение $\times 100$.

чения максимальных адсорбций при варьировании pH раствора (табл. 5). Выяснено, что для глицина характерна максимальная адсорбция при $\text{pH } 7.50 \pm 0.05$; аланина и пролина — при $\text{pH } 6.00 \pm 0.05$; аргинина — при $\text{pH } 5.00\text{--}6.00 \pm 0.05$; аспарагиновой кислоты — при $\text{pH } 8.00 \pm 0.05$; глутаминовой кислоты — при $\text{pH } 5.00 \pm 0.05$. При данных значениях pH раствора указанные

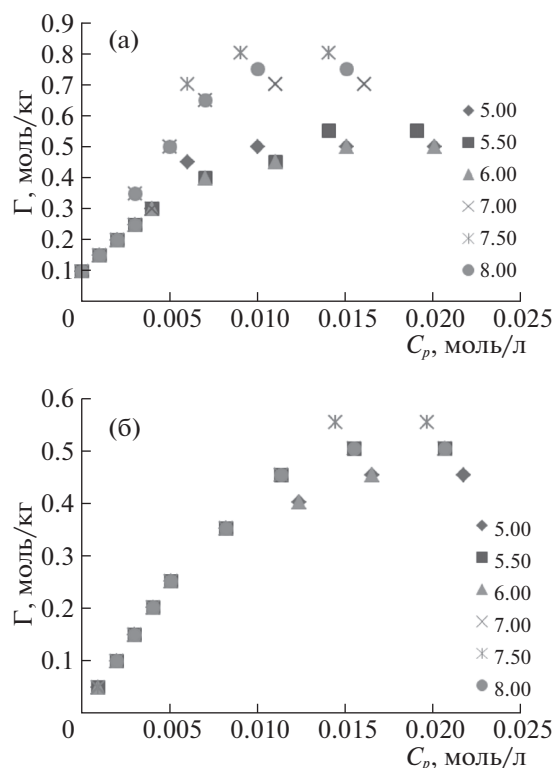


Рис. 7. Изотермы адсорбции аминокислот на брушите: а — глицин, б — аспарагиновая кислота.

Таблица 2. Значение максимальной адсорбции (Γ_{\max} , моль/кг) аминокислот при варьировании pH на брусците от 5.00 до 8.00

АК	5.00	5.50	6.00	7.00	7.50	8.00
Gly	0.500	0.550	0.500	0.700	<u>0.800</u>	0.750
Ala	0.400	0.500	0.450	0.500	<u>0.550</u>	0.450
Asp	0.450	0.500	0.500	0.500	<u>0.550</u>	0.500
Glu	0.750	0.750	0.800	0.700	<u>0.850</u>	0.800
Arg	0.500	0.400	0.400	0.450	0.450	<u>0.600</u>
Pro	<u>0.350</u>	0.300	0.250	0.250	0.250	0.250

Таблица 3. Уравнения Ленгмюра (1) и Фрейндлиха (2) для адсорбции аминокислот на брусците при варьировании pH раствора (Γ_{\max} , моль/кг)

АК	Γ_{\max}	pH _{max}	(1)		(2)		R^2	
			Γ_{∞}	b	a	n	(1)	(2)
Gly	0.800	7.50	1.128	221.1	19.42	0.704	0.655	0.899
Ala	0.550	7.50	1.133	65.10	8.580	0.681	0.983	0.980
Asp	0.550	7.50	1.348	77.00	11.81	0.738	0.880	0.973
Glu	0.850	7.50	0.952	396.6	5.830	0.576	0.863	0.936
Arg	0.550	8.00	0.946	99.50	11.12	0.67	0.826	0.800
Pro	0,350	5.00	0.455	34.97	4.067	0.587	0.971	0.888

Таблица 4. Значения свободной энергии Гиббса ($-\Delta G$, кДж/моль) адсорбции аминокислот при варьировании pH на брусците от 5.00 до 8.00

АК	5.00	5.50	6.00	7.00	7.50	8.00
Gly	12.4	11.8	11.9	12.7	13.4	13.1
Ala	9.08	9.92	9.68	9.86	10.35	9.35
Asp	9.62	10.2	9.86	10.2	10.8	10.2
Glu	12.6	12.8	14.8	12.4	14.8	14.4
Arg	10.3	10.4	10.3	10.6	10.6	11.4
Pro	8.81	8.70	8.56	8.56	8.56	8.56

аминокислоты находятся в заряженных ионных формах [32].

После обработки данных экспериментов получены уравнения, описывающие адсорбцию с позиции теории Ленгмюра (1) и Фрейндлиха (2) (табл. 6). Полученные данные адекватны, так как практически все значения адсорбции меньше Γ_{∞} . Видно, что адсорбция всех аминокислот имеет хорошую корреляцию в линейных координатах модели Ленгмюра.

Далее были рассчитаны изменения энергии Гиббса по формуле (3) (табл. 7). Полученные значения соответствуют данным о максимальной ад-

сорбции. Анализ результатов свидетельствует о том, что адсорбция идет по механизму физический сорбции за счет сил электростатического взаимодействия положительно и отрицательно заряженных центров, и за счет образования водородных связей [33].

Для подтверждения факта адсорбции приведены результаты ИК-спектроскопии. В спектре образца после адсорбции (рис. 10) отмечается полоса колебаний при 1650 см^{-1} , которую можно рассматривать как суммарную, отвечающую колебаниям связей C=O, N–H, O–H в молекулах аминокислоты и OH-ионов в составе гидроксилпатита. Также

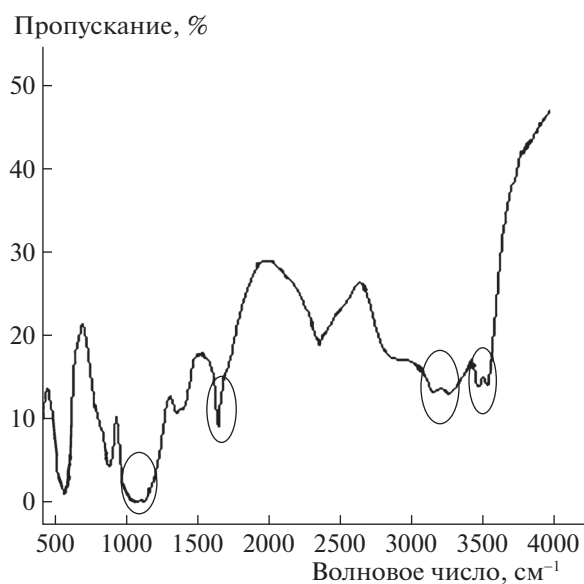


Рис. 8. ИК-спектр образца брушита после адсорбции.

отмечено появление специфических полос поглощения, которые обусловлены колебаниями связей N–H и C–N, проявляющихся в областях 1360–1000, 1650–1500, 3500–3300 см^{-1} , что подтверждает сорбцию аминокислот на поверхности гидроксилпатита.

Для установления механизма адсорбции было осуществлено определение знака заряда частиц золь твердых фаз методом капиллярного анализа. Анализ заряда твердых фаз при pH 5.00, 6.50, 8.00 \pm 0.05 до и после адсорбции аминокислот ($C_{\text{ак}} = 4$ ммоль/л) приведен в табл. 8. Из табл. 8 видно, что при адсорбции глицина, аланина и пролина не происходит изменения знака заряда поверхности, так как при физической адсорбции связываются его положительная и отрицательная группы на концах, и в результате незаряженная боковая группа не влияет на заряд поверхности. При добавлении аргинина происходит также связывание его концевых групп, однако при данных значениях pH он находится в виде положительно заряженного цвиттер-иона, и в результате снару-

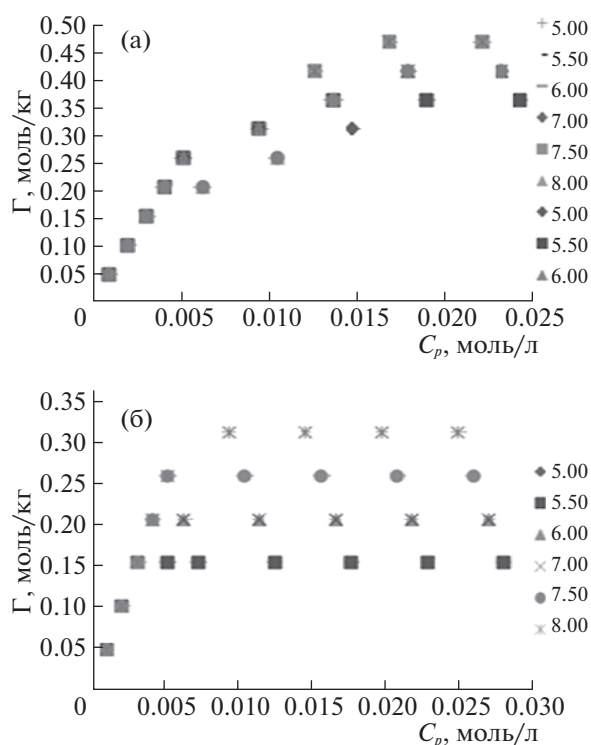


Рис. 9. Изотермы адсорбции аминокислот на гидроксилпатите: а – глицин, б – аспарагиновая кислота.

жи поверхности находится его заряженная положительно боковая группа, которая не меняет заряд поверхности.

Однако при добавлении аспарагиновой и глутаминовой кислот установлено, что происходит перезарядка поверхности, так как эти аминокислоты находятся при данных значениях pH раствора в виде отрицательно заряженных цвиттер-ионов. Вследствие этого при адсорбции на поверхности присутствует отрицательно заряженная боковая группа, которая образует мономолекулярный слой, что в результате меняет заряд поверхности гидроксилпатита. Таким образом, для частиц брушита и гидроксилпатита характерны

Таблица 5. Значения максимальной адсорбции (Γ_{max} , моль/кг) аминокислот при варьировании pH от 5.00 до 8.00

АК	5.00	5.50	6.00	7.00	7.50	8.00
Gly	0.400	0.350	0.400	0.400	<u>0.450</u>	0.400
Ala	0.150	0.150	<u>0.200</u>	0.150	0.150	0.150
Asp	0.150	0.150	0.200	0.200	0.250	<u>0.300</u>
Glu	<u>0.300</u>	0.250	0.250	0.200	0.200	0.200
Arg	<u>0.200</u>	<u>0.200</u>	<u>0.200</u>	0.150	0.150	0.150
Pro	0.250	0.300	0.350	0.250	0.200	0.250

Таблица 6. Уравнения, описываемые моделями Ленгмюра (1) и Фрейндлиха (2), для адсорбции аминокислот на гидроксилapatите при варьировании pH раствора (Γ_{\max} , моль/кг)

АК	Γ_{\max}	pH _{max}	Уравнения по модели				R^2	
			(1)		(2)		(1)	(2)
			Γ_{∞}	b	a	n		
Gly	0.450	7.50	0.749	46.49	9.158	0.722	0.960	0.957
Ala	0.200	6.00	0.239	11.40	0.938	0.401	0.957	0.898
Asp	0.300	8.00	0.368	33.47	2.965	0.534	0.969	0.830
Glu	0.300	5.00	0.368	33.15	2.966	0.534	0.969	0.830
Arg	0.200	5.00–6.00	0.216	13.08	0.782	0.361	0.957	0.846
Pro	0.350	6.00	0.470	36.13	4.604	0.607	0.965	0.895

Таблица 7. Значение свободной энергии Гиббса ($-\Delta G$, кДж/моль) адсорбции аминокислот при варьировании pH от 5.00 до 8.00

АК	5.00	5.50	6.00	7.00	7.50	8.00
Gly	8.94	8.87	9.08	9.08	9.51	8.80
Ala	6.47	7.42	6.03	6.47	7.42	7.42
Asp	8.53	8.53	8.50	8.50	8.56	8.70
Glu	8.67	8.53	8.53	8.46	8.46	8.46
Arg	6.37	6.37	6.37	7.42	7.42	7.42
Pro	8.56	8.70	8.89	8.56	8.47	8.56

одинаковые изменения знака заряда поверхности при взаимодействии их с аминокислотами.

Результаты исследований позволили нам предположить, что, наиболее вероятно, взаимо-

действие происходит за счет электростатических сил положительно заряженных Ca^{2+} -ионов брусита и гидроксилapatита и отрицательно заряженных карбоксильных групп аминокислот, а также за счет образования водородных связей между гидрофосфатными ионами брусита и фосфатными ионами гидроксилapatита с положительно заряженной аминогруппой аминокислоты.

В [34] нами предложены три группы образующихся комплексов аминокислот с ионами кальция согласно их устойчивости в водном растворе при $T = 298 \text{ K}$ и рассчитаны основные термодинамические потенциалы изучаемых систем. Показано, что по своей лабильности комплексы Ca^{2+} с АК располагаются в следующий ряд: $\delta(\text{Ca}^{2+}-\text{Asn}) = \delta(\text{Ca}^{2+}-\text{Thr}) < \delta(\text{Ca}^{2+}-\text{Lys}) < \delta(\text{Ca}^{2+}-\text{His}) < \delta(\text{Ca}^{2+}-\text{Ser}) < \delta(\text{Ca}^{2+}-\text{Asp}) = \delta(\text{Ca}^{2+}-\text{Met}) < \delta(\text{Ca}^{2+}-\text{Ile}) = \delta(\text{Ca}^{2+}-\text{Glu}) < \delta(\text{Ca}^{2+}-\text{Val}) < \delta(\text{Ca}^{2+}-\text{Ala}) = \delta(\text{Ca}^{2+}-\text{Pro}) < \delta(\text{Ca}^{2+}-\text{Arg}) < \delta(\text{Ca}^{2+}-\text{Gly})$, т.е. самые лабильные комплексы у ионов кальция с аспарагином и треонином, а самые стабильные – с глицином. Таким образом, исходя из растворимости брусита и концентрации глицина в исходном растворе возможно образование комплекса в соотношении 1:1 ($\lg K^{\circ} = 3.11$).

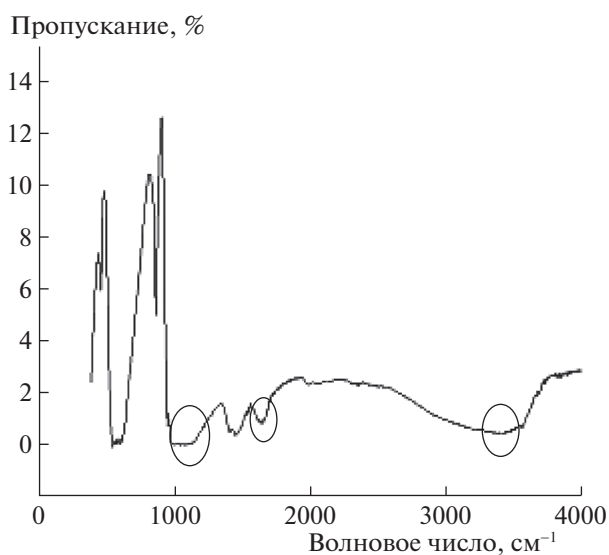
**Рис. 10.** ИК-спектр образца ГА после адсорбции.

Таблица 8. Знак заряда поверхности твердых фаз в присутствии аминокислот

Твердая фаза	pH	Без АК	Gly	Ala	Asp	Glu	Arg	Pro
Брушит	5.00	+	+	+	–	–	+	+
	6.50	+	+	+	–	–	+	+
	8.00	+	+	+	–	–	+	+
ГА	5.00	+	+	+	–	–	+	+
	6.50	+	+	+	–	–	+	+
	8.00	+	+	+	–	–	+	+

Сравнительная характеристика адсорбционных процессов аминокислот на поверхности ГА и брушита

Установлено, что при разном значении pH раствора закономерность адсорбционных процессов для максимальной концентрации аминокислоты на брушите и гидроксилатапите имеет вариативный характер. Так как большинство физиологических растворов имеет значение pH раствора, близкое к 7.5, то сравнение адсорбции было проведено при указанном значении. В результате получены следующие ряды аминокислот по увеличению максимальной адсорбции:

на брушите: пролин < аргинин < аланин = аспарагиновая кислота < глицин < глутаминовая кислота;

на гидроксилатапите: аланин=аргинин < пролин=глутаминовая кислота < аспарагиновая кислота < глицин.

Следует отметить, что для брушита характерна максимальная адсорбция глутаминовой кислоты, а для гидроксилатапита – глицина. По данным [35] можно предположить, что встраивание глицина в структуру гидроксилатапита облегчает процесс его адсорбции, а для брушита характерна более высокая адсорбция глутаминовой кислоты вследствие ее более выгодного расположения при конформационных изменениях в процессе сорбции.

Таким образом, осуществлен синтез брушита и гидроксилатапита, получение которых подтверждено методами РФА и ИК-спектроскопии. Определены знаки зарядов поверхностей брушита и гидроксилатапита которые имеют положительные значения. Исследована адсорбция аминокислот на брушите и гидроксилатапите, получены их максимальные значения адсорбции в интервале значений pH от 5 до 8. Установлено, что на брушите адсорбция глицина, аспарагиновой и глутаминовой кислот описывается моделью Фрейндлиха, а аланина, пролина и аргинина – моделью Ленгмюра, в то время как адсорбция аминокислот на гидроксилатапите описывается моделью Ленгмюра. Рассчитанные значения энергии Гиббса адсорбции согласуются со значе-

ниями максимальной адсорбции. Получены ряды значений адсорбции для брушита и ГА. Показано, что при pH 7.50 для брушита характерна максимальная адсорбция глутаминовой кислоты, а для гидроксилатапита – глицина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голованова О.А. Патогенные минералы в организме человека. Омск: Изд-во ОмГУ, 2006. 400 с.
2. Dorozhkin S.V. // *Biomaterials*. 2010. V. 31. P. 1465.
3. Солоненко А.П., Голованова О.А. // *Журн. неорганической химии*. 2014. Т. 59. С. 12.
4. Hsu Y.H., Turner I.G., Miles A.W. // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2007. V. 18. P. 2319.
5. Солоненко А.П., Голованова О.А. // *Бутлеровские чтения*. 2011. Т. 24. № 4. С. 106.
6. Chow L.C., Eanes E.D. // *J. Basel*. 2001. V. 18. P. 17.
7. Sepulveda P., Jones J.R., Hench L.L. // *J. Biomed. Mater. Res.* 2002. V. 59. P. 340.
8. Silva G.A., Coutinho O.P., Ducheyne P. et al. // *J. Regen. Med.* 2007. V. 1. P. 97.
9. Zhang Z., Dalgleish D.G., Goff H.D. // *J. Colloids Surf. B Biointerf.* 2004. V. 34. P. 113.
10. Ducheyne P., Qiu Q. // *Biomaterials*. 1999. V. 20. P. 2287.
11. Porter A.E., Patel N., Skepper J.N. et al. // *Biomaterials*. 2003. V. 24. P. 4609.
12. Langstaff S., Sayer M., Smith T.J. et al. // *Biomaterials*. 2001. V. 22. P. 135.
13. Зеленина Т.Г., Федчишин О.В., Трофимов В.В. и др. // *Сибирский медицинский журнал*. 2009. Т. 90. С. 93.
14. Голованова О.А., Ачкасова Е.Ю., Пунин Ю.О. и др. // *Кристаллография*. 2006. Т. 51. № 2. С. 376.
15. Голованова О.А., Пунин Ю.О., Изатулина А.Р. и др. // *Журн. структур. химии*. 2014. Т. 55. С. 178.
16. Голованова О.А., Пятанова П.А., Россеева Е.В. // *Докл. АН*. 2004. Т. 395. № 5. С. 1.
17. Голованова О.А., Россеева Е.В., Франк-Каменецкая О.В. // *Вестн. СПбГУ*. 2006. Сер. 4. № 2. С. 123.
18. Кожомуратова Ж.С., Миронов Ю.В., Шестопалов М.А. и др. // *Координац. химия*. 2007. Т. 33. № 1. С. 3.
19. Dorozhkin S.V. // *J. Material Science*. 2007. V. 42. P. 1061.
20. Солоненко А.П., Голованова О.А. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2013. Т. 21. № 2. С. 227.

21. *Zhu X.D., Fan H.S., Xiao Y.M. et al.* // *J. Acta Biomater.* 2009. V. 5. P. 1311.
22. *Rouahi M., Champion E., Gallet O. et al.* // *J. Colloids Surf. B Biointerf.* 2006. V. 47. P. 10.
23. *Segvich S.J., Smith H.C., Kohn D.H.* // *J. Biomaterials.* 2009. V. 30. P. 1287.
24. *Zhu X.D., Zhang H.J., Fan H.S. et al.* // *J. Acta Biomater.* 2009. V. 6. P. 1536.
25. *Атякшева Л.Ф., Иванова М.В., Тарасевич Б.Н. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. № 7. С. 1183.
26. *Атякшева Л.Ф., Федосов Д.А., Иванова М.В. и др.* // Там же. 2018. Т. 92. № 9. С. 1504.
27. *Скопинская С.Н., Ярков С.П., Злобин В.Н. и др.* // *Вестник РАМН.* 2012. № 3. С. 80.
28. *Егоров-Тисменко Ю.К.* Кристаллография и кристаллохимия: учебник. М.: КДУ, 2005. 592 с.
29. *Сафронова Т.В., Путляев В.И.* // *Наносистемы: физика, химия, математика.* 2013. Т. 4. № 1. С. 24.
30. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
31. *Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Карасев Н.С. и др.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2017. Т. 53. № 4. С. 361.
32. *Голованова О.А., Корольков В.В., Пунин Ю.О. и др.* // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2013. Т. 21. № 4. С. 401.
33. *Rimola A., Corno M., Garza J. et al.* // *Roy. Soc. A.* 2012. V. 370. P. 1478.
34. *Голованова О.А., Томашевский И.А.* // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 1. С. 11.
35. *Голощанов Е.Т., Четвериков А.В., Белозеров Е.С.* // *Урологические ведомости.* 2016. Т. 6. № 4. С. 21.