Рязанова А.С.^{1,2}**Влияние кислотно-основных свойств нейтральных аминокислот при интеркаляции в смектит**¹ФГАОУ ВО "Казанский (Приволжский) федеральный университет"²ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых»
(Россия, Казань)

doi: 10.18411/lj-02-2020-64

idsp: ljjournal-02-2020-64

Аннотация

Проведена оценка влияния кислотно-основных свойств на интеркаляцию нейтральных аминокислот (глицина и метионина) в межслоевое пространство смектита на основании результатов исследования методом рентгеновской дифракции.

Ключевые слова: смектит, метионин, глицин, аминокислоты, интеркаляция, кислотно-основные свойства.

Abstract

The influence of acid-base properties on the intercalation of neutral amino acids (glycine and methionine) in the interlayer space of smectite is estimated based on the results of an X-ray diffraction study.

Key words: smectite, methionine, glycine, amino acids, intercalation, acid-base properties.

Введение. Смектит (минералы группы монтмориллонита) – слоистый алюмосиликат с лабильной кристаллической решеткой. Особенностью представителей группы монтмориллонита является способность к сильному набуханию, высокая дисперсность, способность к сорбции катионов и органических веществ (Scholtzová, 2013; Sarier, 2010; Трофимов, 2007). Благодаря этим свойствам, доступности и экологичности в использовании минералы группы монтмориллонита имеют огромный интерес у современных ученых (Бортников, 2018; Vazquez, 2008; Borisover, 2015; Боева, 2013).

В виду специфики строения смектиты находят широкое применение в различных отраслях промышленности, например, в сельском хозяйстве, буровом деле, фармацевтике и др. Особый интерес возникает к органо-минеральным взаимодействиям и их роли в минералообразовании, что является одной из важнейших проблем 21-го века в минералогии (Frankel, 2003; Touryan, 2004).

Цель настоящей работы – оценка влияния кислотно-основных свойств нейтральных аминокислот при интеркаляции в смектит.

Объекты и методы исследования. При постановке эксперимента органо-минеральных взаимодействий в качестве минеральной компоненты выступал диоктаэдрический щелочноземельный смектит, в качестве органической компоненты – нейтральные аминокислоты: глицин и метионин.

Сорбция аминокислот в межслоевое пространство смектита протекала при следующих значениях pH раствора: 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 единиц pH. Кислотность раствора устанавливалась посредством 0,1 М растворов HCl и NaOH. Полученные суспензии выдерживались в течение часа при 45°C и отстаивались в течение суток при комнатной температуре. После завершения процесса интеркаляции образцы промывались дистиллированной водой и высушивались.

Полученные образцы были проанализированы методом рентгеновской дифракции на порошковом дифрактометре Bruker D8-Advance, диапазон углов $2\theta=3-60^\circ$, CuK α – излучение.

Результаты и обсуждения. На рисунке 1 представлены дифрактограммы исходного образца смектита и образцов, полученных в результате процесса насыщения глицином.

Результаты анализа методом рентгеновской дифракции показали, что рефлекс в области $2\theta=7,0^\circ$ ($d_{001}=12,5\text{\AA}$), который характеризует базальное расстояние между кремнекислородными слоями в исходном образце смектита, после процесса интеркаляции глицином сместился в сторону малоугловой области и расположился при $2\theta=6,0^\circ$, что соответствует межслоевому расстоянию $14,3\text{\AA}$. Следовательно, значение pH раствора в диапазоне 4-8 единиц pH при интеркаляции глицином не играет значительной роли.

Рис. 1. Дифракционные спектры базальных отражений исходного смектита (а) и смектитов, обработанных раствором глицина при различном pH (b – смектит, обработанный при pH=4,0, c – при pH=5,0, d – при pH=6,0, e- при pH=7,0, f– при pH=8,0).

На рисунке 2 представлены дифрактограммы исходного образца смектита и образцов, полученных в результате процесса интеркаляции метионином.

Рис. 2. Дифракционные спектры базальных отражений исходного смектита (а) и смектитов, обработанных раствором метионина при различном pH (b – смектит, обработанный при pH=4,0, c – при pH=5,0, d – при pH=6,0, e- при pH=7,0, f– при pH=8,0).

При интеркаляции образца смектита метионином также наблюдается отсутствие различий между насыщениями при разных значениях pH. Рефлекс в области $2\theta=7,0^\circ$ ($d_{001}=12,5\text{\AA}$) после процесса интеркаляции метионином сместился в сторону малоугловой области и расположился при $2\theta=6,1^\circ$, что соответствует межслоевому расстоянию $14,5\text{\AA}$.

При сравнении дифрактограмм, полученных при исследовании интеркаляции глицина, с дифрактограммами, полученными при исследовании интеркаляции метионина, заметна незначительная разница. Межслоевое расстояние при органо-минеральных взаимодействиях с глицином меньше на $0,3\text{\AA}$, чем в случае взаимодействий с метионином. Различие в межслоевых расстояниях может объясняться отличием размеров молекул этих аминокислот. Структура глицина $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ устроена значительно проще, чем структура метионина $\text{H}_2\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$. Как известно, глицин – наименьшая по размеру аминокислота (Якубке, 1985). Это может служить объяснением получения меньшего межслоевого расстояния при органо-минеральных взаимодействиях с глицином.

Полученные результаты можно объяснить особенностями свойств нейтральных аминокислот. Аминокислоты в зависимости от значения pH среды могут иметь положительный или отрицательный заряд. При снижении величины pH ионы H^+ , содержащиеся в растворе, присоединяются к амино- и карбоксильным группам, в связи с чем аминокислота обретает положительный заряд. Нейтральные аминокислоты при кислотности среды раствора близкой к 7 единиц pH и ниже имеют положительный заряд (Якубке, 1985; Орлов 1985).

Заключение. В результате оценки влияния кислотно-основных свойств нейтральных аминокислот при интеркаляции в смектит выявлено, что в диапазоне pH 4–8 нейтральные аминокислоты, на примере глицина и метионина, проникают в межслоевое пространство смектита практически одинаково. Данный факт связан с появлением положительного заряда у нейтральных аминокислот в описанном диапазоне pH, что усиливает сродство к поверхностям минерала.

Благодарности. Автор благодарен Аналитико-технологической службе ФГУП «ЦНИИГеолнеруд» за помощь в проведении исследований.

1. Borisover M., Davis J. A. Adsorption of Inorganic and Organic Solutes by Clay Minerals // Natural and Engineered Clay Barriers. Developments in Clay Science, Vol. 6C. 2015. P. 33–70.
2. Frankel R.B., Bazylnski D.A. // Miner. Geochem. 2003. V. 54. P. 95–114.
3. Sarier N., Onder E., Ersoy S. The modification of Na-montmorillonite by salts of fatty acids: An easy intercalation process // Colloids Surf. A. 2010. № 371. P. 40–49.
4. Scholtzová E., Tunega D., Madejová J., Pálková H., Komadel P. Theoretical and experimental study of montmorillonite intercalated with tetramethylammonium cation // Vib. Spectrosc. 2013. № 66. P.123–131.
5. Touryan L.A., Lochhead M.J., Marquardt B.J., Vogel V. // Nature Materials. 2004. V. 3. № 3. P. 239–243.
6. Vazquez A., López M., Kortaberria G., Martín L., Mondragon I. Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination // Applied Clay Science. 2008. P. 24–36.
7. Боева Н.М., Бочарникова Ю.И., Наседкин В.В., Белоусов П.Е., Деми-денюк К.В. Термический анализ – экспресс-метод оценки качественных и количественных характеристик природных и синтезированных органогилин // Российские нанотехнологии. 2013. Т.8 №№3–4. С. 54–57.
8. Бортников С.В., Горенкова Г.А. Получение органоимодифицированного бентонита при взаимодействии с азотсодержащими соединениями. // Успехи современного естествознания. Химические науки. 2018. С.12–17
9. Орлов Д.С. Химия почв: Учебник. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 376 с.
10. Трофимов С.Я., Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Минеральные компоненты почв: учебное пособие по некоторым главам курса химии почв // Тула: Гриф и К. 2007. 104 с.
11. Якубке Х.-Д., Ешкайт Х. Аминокислоты, пептиды, белки: Пер.с нем.—М.: Мир, 1985.—456с