



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.72

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10569

### **Взаимодействие глицина с гидрогелем на основе сополимера акриламида и акрилата калия**

**Елизавета Романовна Каширцева<sup>1✉</sup>, Анастасия Владимировна Сафронова<sup>1</sup>,  
Владимир Юрьевич Хохлов<sup>1</sup>, Оксана Николаевна Хохлова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, kashirtseva\_e@mail.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** С целью получения ряда данных о возможности поглощения аминокислот суперабсорбентами и влиянии температуры при проведении сорбционного процесса на величину поглощения исследовано взаимодействие глицина гидрогелем на основе сополимера акриламида и акрилата калия при 296 и 280 К в водных растворах в диапазоне концентраций 0.005-0.1 моль/дм<sup>3</sup>.

Установлено, что при температуре 280 К количество поглощенного глицина меньше по сравнению с сорбцией при 296 К. Показано, что зависимость коэффициента распределения от равновесных концентраций глицина проходят через максимумы. Рост коэффициента распределения связан с накоплением аминокислоты в фазе сорбента при низких концентрациях раствора, в дальнейшем происходит заполнение сорбционных центров и структурирование внутреннего раствора, что приводит к уменьшению коэффициента распределения.

Аминокислота в водном растворе находится в виде биполярного иона, исключается перезарядка системы «функциональная группа-противоион» в данных условиях, таким образом, предполагается поглощение по механизму необменной сорбции. Основываясь на предположении о том, что сорбционным центром в данной сорбционной системе будет СООК-группа, не способная к обмену в данных условиях, термодинамическое описание провели согласно представлениям о стехиометричности процесса. Рассчитаны коэффициенты активности, термодинамические константы и дифференциальные энергии Гиббса, которые имеют отрицательные значения, что свидетельствует о самопроизвольности и энергетической выгодности процессов. Необходимо отметить, что изменение данной величины во всех системах при сорбции исследуемой аминокислоты происходит в диапазоне значений от -13 до -5 кДж/моль, что свидетельствует о слабом взаимодействии поглощаемой аминокислоты с фазой гидрогеля.

С использованием программы Gaussian 09W методом гибридного функционала плотности B3LYP в базисе 6-31G++(d,p) было проведено моделирование набухания гидрогеля, с варьированием количества молекул воды от 9 до 15, приходящихся на функциональную группу. Проведенное квантово-химическое моделирование показывает, что поглощение глицина гидрогелем сопровождается перераспределением молекул воды между аминокислотой и функциональными группами гидрогеля.

**Ключевые слова:** гидрогель, глицин, необменная сорбция.

**Для цитирования:** Каширцева Е.Р., Сафронова А.В., Хохлов В.Ю., Хохлова О.Н. Взаимодействие глицина с гидрогелем на основе сополимера акриламида и акрилата калия // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 4. С. 406-412. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10569>

Original article

### **Interaction of glycine with a hydrogel based on a copolymer of acrylamide and sodium acrylate**

**Elizaveta R. Kashirtseva<sup>1✉</sup>, Anastasiya V. Safronova<sup>1</sup>,  
Vladimir Yu. Khokhlov<sup>1</sup>, Oksana N. Khokhlova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, kashirtseva\_e@mail.ru<sup>✉</sup>



**Abstract.** To assess the possibility of absorption of amino acids by superabsorbents and the effect of the temperature of the sorption on the degree of absorption, we studied the interaction of glycine with a hydrogel based on a copolymer of acrylamide and sodium acrylate at 296 and 280 K in aqueous solutions with the concentration range of 0.005-0.1 mol/dm<sup>3</sup>.

The study determined that the amount of absorbed glycine is smaller at 280 K than at 296 K. The dependences of the distribution coefficient on the equilibrium concentrations of glycine pass through maximums. The growth of the distribution coefficient is explained by the accumulation of the amino acid in the sorbent phase at low concentrations of the solution. The sorption centres are then filled and the internal solution is structured, which results in a decrease in the distribution coefficient.

The amino acid is present in the aqueous solution in the form of a bipolar ion. This prevents the recharging of the system "functional group - counterion". Therefore, the absorption proceeds according to the non-exchange sorption mechanism. Assuming that the sorption centre in the system is COOK, i.e. A group incapable of exchange under the said conditions, the thermodynamic description was based on the idea of a stoichiometric character of the process.

We calculated the activity coefficients, thermodynamic constants, and Gibbs differential energies, which were negative, which indicates that the processes are spontaneous and energetically favourable. We should note that this value varied from -13 to -5 kJ/mol in all the systems during the sorption of the studied amino acid. This indicates the weak interaction of the absorbed amino acid with the hydrogel phase.

Using the Gaussian 09W software by the DFT method at the B3LYP/6-31G (d, p) basis we performed computer modelling of the hydrogel swelling with the number of molecules of water in the functional group varying from 9 to 15. Quantum-chemical modelling demonstrated that absorption of glycine by hydrogel is accompanied by redistribution of molecules of water between the amino acid and the functional groups of the hydrogel.

**Keywords:** hydrogel, glycine, non-exchange sorption.

**For citation:** Kashirtseva E.R., Safronova A.V., Khokhlov V.Yu., Khokhlova O.N. Interaction of glycine with a hydrogel based on a copolymer of acrylamide and sodium acrylate. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022. 22(4): 406-412. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10569>

## Введение

В настоящее время широкое распространение получили суперабсорбирующие полимерные материалы в качестве поглотителя жидких растворов, обладающие уникальными качествами впитывать воду в объеме до 400, а в некоторых случаях до 1000 раз превышающем собственную массу. Благодаря своим свойствам они находят свое применение не только в сельском хозяйстве в виде накопителя жидкости и минеральных удобрений, но также и в качестве носителей лекарственных средств [1, 2]. Имеющиеся литературные данные свидетельствуют о весьма значительном влиянии различных факторов, таких как рН и температура на процессы поглощения веществ суперабсорбентами различной природы [3-5]. Способность гидрогелей связывать минеральные растворы известны, однако большой интерес представляет рассмотрение взаимодействий органических веществ с гидрогелем, особенно с аминокислотами. Поэтому цель работы - исследование влияния температуры на процесс

поглощения аминокислот на примере простейшей аминокислоты глицина.

## Экспериментальная часть

В работе использован гидрогель «Акватерра» на основе сополимера акриламида и акрилата калия, являющийся по своей природе слабокислотным катиообменником, имеет гидрофильные незаряженные группы -CONH<sub>2</sub> и гидрофильные заряженные звенья -COOK [6]. В качестве сорбата использовалась простейшая аминокислот глицин в водном растворе в виде биполярного иона, таким образом, отсутствует ионный обмен в системе и предполагается поглощение по механизму необменной сорбции [7]. Рассмотрение взаимодействий с глицином позволит в дальнейшем использовать данную систему в качестве системы сравнения при изучении взаимодействия гидрогеля с другими аминокислотами.

Равновесие в исследуемых сорбционных системах исследовано в статических условиях методом переменных концентраций в диапазоне концентраций 0.005-0.1 моль/дм<sup>3</sup>. Для выявления влияния

температурного фактора сорбцию проводили при 296 и 280 К. Концентрацию в равновесных растворах определяли фотометрически при 670 нм, предварительно переводя растворы в комплекс с медью [8]. Содержание аминокислоты в сорбенте находили по разности концентраций в исходных растворах и растворов после сорбции с учетом объема и массы контактирующих фаз.

### Обсуждение результатов

В работе исследована система ««Аква-terra» + водный раствор глицина» при 296 К и при 280 К. Изотермы сорбции представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, величина поглощения глицина при температуре 296 К выше, чем при 280 К.

Интересно отметить, что зависимости коэффициентов распределения от равновесных концентраций глицина проходят через максимумы (рис. 2). Рост коэффициента распределения связан с накоплением аминокислоты в фазе сорбента при низких концентрациях раствора, в дальнейшем происходит заполнение сорбционных центров и структурирование внутреннего раствора, что приводит к уменьшению коэффициента распределения.

Для термодинамического описания равновесия необменной сорбции аминокислоты из индивидуальных растворов катионообменником использован подход, основанный на представлениях о стехиометричности необменного поглощения [9]. Основываясь на предположении о том, что сорбционным центром в данной сорбционной системе является группа COOK, не способная к обмену в данных условиях процесса.

Из рисунка 3 видно, что чем больше сорбция вещества, тем сильнее отклоняется от состояния сравнения коэффициент активности свободных сорбционных центров и тем ближе к 1 стремится коэффициент активности, связанных с активными сорбционными центрами.

Были рассчитаны термодинамические константы  $1.33 \pm 0.02$  и  $1.20 \pm 0.02$  для температуры 296 К и 280 К соответственно. Дифференциальные энергии Гиббса для исследуемых систем имеют отрицательные значения, что свидетельствует о самопроизвольности и энергетической выгодности процессов. Необходимо отметить, что изменение данной величины в обеих системах происходит в диапазоне

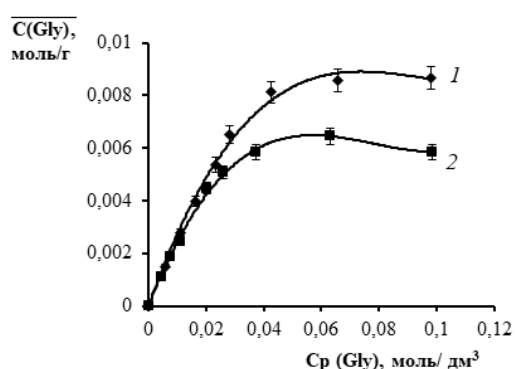


Рис.1. Изотермы сорбции глицина из водного раствора гидрогелем «Аква-terra» при различных температурах: 1 – 296 К, 2 – 280 К.

Figure 1. Sorption isotherm of glycine from an aqueous solution on an Aquaterra hydrogel at various temperatures:

1 – 296 К, 2 – 280 К.

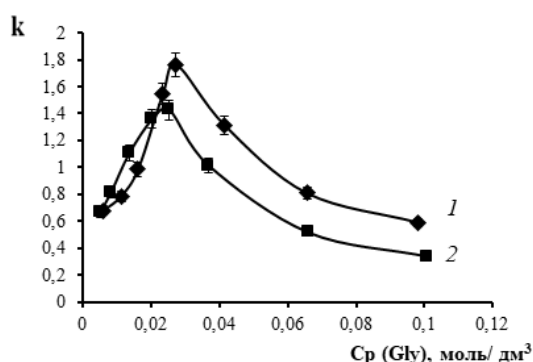


Рис.2. Зависимость коэффициентов распределения от равновесной концентрации глицина в вводимом растворе при различных температурах: 1 – 296 К, 2 – 280 К.

Fig. 2. Dependence of the distribution coefficients on the equilibrium concentration of glycine in an aqueous solution at various temperatures: 1 – 296 К, 2 – 280 К.

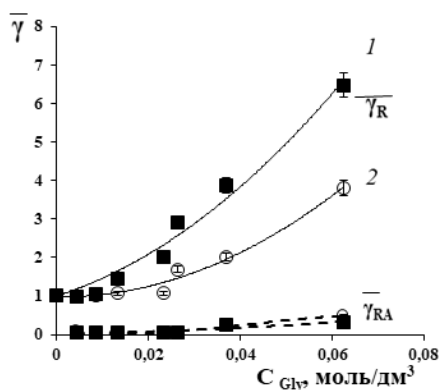


Рис. 3. Зависимости коэффициентов активности, связанных с активными сорбционными центрами ( $\bar{\gamma}_{RA}$ ) и коэффициентов активности свободных активных сорбционных центров, несвязанных с молекулами сорбата ( $\bar{\gamma}_R$ ) от равновесной концентрации водного раствора глицина при температурах: 1 – 296 К, 2 – 280 К.

Fig. 3. Dependences of the activity coefficients of active sorption centres ( $\bar{\gamma}_{RA}$ ) and the activity coefficients of free active sorption centres not bonded to the sorbent molecules ( $\bar{\gamma}_R$ ) on the equilibrium concentration of the aqueous solution of glycine at the following temperatures: 1 – 296 К, 2 – 280 К.

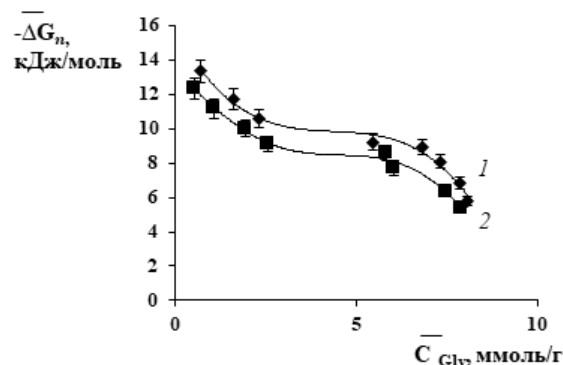


Рис. 4. Зависимость дифференциальной энергии Гиббса необменной сорбции от содержания глицина в сорбенте при поглощении гидрогелем при различных температурах: 1 – 296 К, 2 – 280 К.

Fig. 4. Dependence of the Gibbs differential energy of non-exchange sorption on the concentration of glycine in the sorbent during absorption on hydrogel at various temperatures: 1 – 296 К, 2 – 280 К.

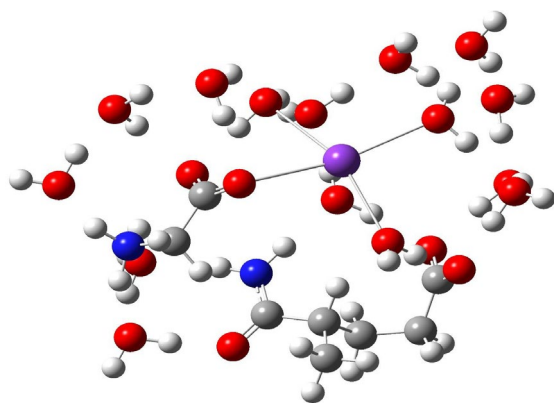


Рис.5. Визуализация системы ««Акватерра» (12 H<sub>2</sub>O) + глицин (3 H<sub>2</sub>O)»  
 Fig. 5. Visualisation of the system “Aquaterra” (12 H<sub>2</sub>O) + glycine (3 H<sub>2</sub>O)”

значений от -13 до -5 кДж/моль (рис. 4), что свидетельствует о слабом взаимодействии поглощаемых аминокислот с фазой гидрогеля.

Для более полного понимания взаимодействия аминокислот с гидрогелем представляет интерес квантово-химическое моделирование в исследуемых системах.

Было проведено моделирование набухания гидрогеля с различным количеством молекул воды, с использованием программы Gaussian 09W методом гибридного функционала плотности B3LYP в базе 6-31G++(d,p) [10].

Основываясь на литературных данных, количество молекул воды, приходящихся на функциональные группы, меня-

лись от 9 до 15 [11,12]. Стартовые фрагменты предварительно оптимизировали и располагали различным образом относительно друг друга. На всех этапах оптимизированными считались структуры, характеризующиеся наименьшей энергией. Также было проведено моделирование систем «гидрогель+аминокислота». При проведении исследований были использованы вычислительные мощности Суперкомпьютера ВГУ.

Весьма интересным является выявление влияния молекул аминокислоты на состояние функциональных групп гидрогеля. На рисунке 5 представлена оптимизированная система ««Акватерра»+глицин» с количеством молекул воды 12+3 соответственно. По данным моделирования необходимо отметить, что аминокислота изменяет гидратную структуру катиона калия, при этом происходит перераспределение воды.

### Заключение

Таким образом, исследовано поглощение глицина гидрогелем на основе сопо-

### Список литературы

1. Xinyue Liu, Ji Liu, Shaoting Lin, Xuanhe Zhao. Hydrogel machines. // *Materials Today*. 2020. Vol. 36. pp. 102-124. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.12.026>
2. Arn Mignona, Nele De Beliea, Peter Dubruel, Sandra Van Vlierbergheb. Superabsorbent polymers: A review on the characteristics and applications of synthetic, polysaccharide-based, semi-synthetic and 'smart' derivatives. // *European Polymer J.* 2019. Vol. 117. pp. 165-178. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.054>
3. Faheem Ullah, Muhammad Bisyrul Hafi Othman, Fatima Javed, Zulkifli Ahmad, Hazizan Md. Akil. Classification, processing and application of hydrogels: A review. // *Materials Science and Engineering C*. 2015. Vol. 57. pp. 414-433. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.07.053>
4. Sennakesavan G., Mostakhdemin M., Dkhar L.K., Seyfoddin A., Fatihhi S.J.

лимера акриламида и акрилата калия. Показано, что при понижении температуры сорбция гидрофильной кислоты глицина понижается. Рассчитаны коэффициенты распределения термодинамических констант и дифференциальные энергии Гиббса, свидетельствующие о самопроизвольности процесса и о слабом взаимодействии в системе «гидрогель+аминокислота». Проведенное квантово-химическое моделирование показывает, что поглощение глицина гидрогелем сопровождается перераспределением молекул воды между аминокислотой и функциональными группами гидрогеля.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Acrylic acid/acrylamide based hydrogels and its properties – A review. // *Polymer Degradation and Stability*. 2020. Vol. 180. pp. 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109308>

5. Minmin Li, Yuting Xiong, Guangyan Qing. Smart bio-separation materials. // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2020. Vol. 124. pp. 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.035>

6. Куренков В.Ф. Водорастворимые полимеры акриламида // *Соровский образовательный журн.* 1998. № 11. С. 138-142.

7. Хохлов В.Ю. Дис. д-ра хим. наук. Воронеж. 2008. 315 с.

8. Рошаль Е.Р., Демина Н.Г., Шолин А.Ф. Определение аминокислот в виде комплексов с медью // *Хим.-фарм. журн.* 1988. № 6. С.30-37.

9. Трунаева Е.С. Термодинамическое описание необменной сорбции веществ ионообменниками // *Журн. физ. химии.*



2018. Т. 92. № 12. С. 1920-1924.  
<https://doi.org/10.1134/S0044453718120440>

10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

11. Макогон Б.П., Бондаренко Т.А. Гидратация полиэтиленоксида и полиакриламида в растворе // *Высокомолекулярные соединения*. 1985. Т. (А) 227. № 3. С. 563-566.

12. Масимов Э.А., Аббасов Х.Ф. Числа гидратации ионов в водных растворах солей KOH, KCl, KI и KIO<sub>3</sub> по данным рефрактометрии // *Журн. физ. химии*. 2013. Т. 87. № 8. С.1438-1440.  
<https://doi.org/10.7868/S0044453713080190>

### References

1. Xinyue Liu, Ji Liu, Shaoting Lin, Xuanhe Zhao. Hydrogel machines. *Materials Today*. 2020; 36: 102-124. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.12.026>

2. Arn Mignona, Nele De Beliea, Peter Dubruel, Sandra Van Vlierberghe. Superabsorbent polymers: A review on the characteristics and applications of synthetic, polysaccharide-based, semi-synthetic and

'smart' derivatives. *European Polymer J.* 2019; 117: 165-178. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.054>

3. Faheem Ullah, Muhammad Bisyrul Hafi Othman, Fatima Javed, Zulkifli Ahmad, Hazizan Md. Akil. Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science and Engineering C*. 2015; 57: 414-433.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.07.053>

4. Sennakesavan G., Mostakhdemin M., Dkhar L.K., Seyfoddin A., Fatihhi S.J. Acrylic acid/acrylamide based hydrogels and its properties – A review. *Polymer Degradation and Stability*. 2020; 180: 1-11.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109308>

5. Minmin Li, Yuting Xiong, Guangyan Qing. Smart bio-separation materials. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2020; 124: 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.035>

6. Kurenkov V.F., Vodorastvorimye polimery akrilamida, *Sorovsky educational J.* 1998; 11: 138-142.

7. Khokhlov V.Yu. Dis. d-ra khim. nauk. Voronezh. 2008. 315 p.

8. Roshal E.R., Demina N.G., Sholin A.F. Analysis of amino acids in the form of copper complexes. *Russian Chem.-Pharm. J.* 1988; 6: 30-37. (In Russ.)

9. Trunaeva E.S., Khokhlova O.N., Khokhlov V.Y. Thermodynamic description of the nonexchange sorption of substances by ion exchangers. *Russian J. of Physical Chemistry A*. 2018; 92(12): 2440-2444.  
<https://doi.org/10.1134/S0044453718120440>

10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada



M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 09, Revision A. 02. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

11. Makogon B.P., Bondarenok T.A. Gidratatsiya polietilenoksida i poliakrilamida v rastvore. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*. 1985; 27(3): 563-566. (In Russ.)

12. Masimov E.A., Abbasov Kh.F. Hydration numbers of ions in aqueous solutions of KOH, KCl, KI, and KIO<sub>3</sub> according to refractometric data. *J. of physical chemistry*. 2013; 87(8): 1438-1440. <https://doi.org/10.7868/S0044453713080190>

### Информация об авторах / Information about the authors

**Е.Р. Каширцева** – аспирант кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, Россия

**А.В. Сафронова** – магистрант кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, Россия

**В.Ю. Хохлов** – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, Россия

**О.Н. Хохлова** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, Россия

**E.R. Kashirtseva** – the postgraduate student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [kashirtseva\\_e@mail.ru](mailto:kashirtseva_e@mail.ru)

**A.V. Safronova** – master's student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [katsonovanastya@gmail.com](mailto:katsonovanastya@gmail.com)

**V.Yu. Khokhlov** – professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [vladkh70@mail.ru](mailto:vladkh70@mail.ru)

**O.N. Khokhlova** – associate professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, e-mail: [okxox@yandex.ru](mailto:okxox@yandex.ru)

*Статья поступила в редакцию 20.06.2022; одобрена после рецензирования 04.07.2022; принята к публикации 01.08.2022.*

*The article was submitted 20.06.2022; approved after reviewing 04.07.2022; accepted for publication 01.08.2022.*