

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.12

СОРБЦИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
С ЭНАНТИОМЕРАМИ ГИСТИДИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2021 г. Д. Т. Ле^{а,*}, Е. В. Бутырская^{а,**}, Т. В. Елисеева^а

^а Воронежский государственный университет, Химический факультет, Воронеж, Россия

*e-mail: ledinh Tuan@hpu2.edu.vn

**e-mail: bev5105@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.

После доработки 20.04.2021 г.

Принята к публикации 22.04.2021 г.

Построены изотермы адсорбции энантиомеров гистидина на одностенных углеродных нанотрубках mkNANO-MKN-SWCNT-S1 из водных растворов. Установлено более высокое сродство нанотрубок к D-изомеру. Интерпретация данного явления проведена на основе квантово-химического моделирования взаимодействий в системе нанотрубка – L-(D-)гистидин и модели кластерной адсорбции.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, гистидин, энантиомеры, адсорбция

DOI: 10.31857/S004445372111011X

Углеродные нанотрубки (УНТ) – новый тип наноматериалов с широким спектром технологических приложений, обусловленных их уникальными сорбционными, механическими, оптическими и др. свойствами [1–3]. Перспективным научным направлением является применение УНТ для разделения энантиомеров вследствие хиральности и высоких сорбционных свойств нанотрубок. Проблема энантиоразделения – одна из актуальнейших в современной фармакологии. Это обусловлено требованием хиральной чистоты лекарственных препаратов [4, 5], поскольку только один из энантиомеров обладает фармакологическим эффектом, а второй может оказывать негативное влияние на организм. Синтез же препаратов в лабораторных условиях позволяет, как правило, получить только смесь L- и D-изомеров. Хиральные УНТ использованы в ряде работ в качестве стационарных фаз для энантиоразделения фармацевтических и биологических препаратов, продемонстрировав эффективную способность к хиральному разделению [4–7]. В отдельных работах хиральные УНТ были внедрены в полимерные неподвижные фазы для улучшения хроматографического разделения [8, 9]. Важный момент применения УНТ в энантиоразделении – их высокая сорбционная способность к различным классам веществ. Поэтому нанотрубки, вероятно, могут стать универсальным сорбентом [10] для хирального разделения большого класса оптических соединений.

В литературе практически отсутствуют сведения о физико-химическом механизме взаимодействия УНТ с энантиомерами. Отдельные сведения о данных взаимодействиях могут быть получены методами квантовой химии и при анализе изотерм адсорбции L- и D-изомеров на УНТ, однако такие данные в литературе практически не представлены, за исключением нашей работы [11].

Квантово-химические расчеты энергии адсорбции аминокислот на углеродных наночастицах (УНЧ) представлены в литературе только для L-изомеров [12–14]. Данные расчеты в большинстве работ выполнены в рамках квантово-химических моделей, без учета дисперсионных поправок. Такое приближение не всегда правомочно из-за большой поляризуемости углеродных наночастиц.

В настоящей работе построены изотермы адсорбции L- и D-гистидина из водных растворов на одностенных углеродных нанотрубках. Методами квантовой химии исследована адсорбция их цвиттер-ионов на хиральной правовращающей трубке (7, 6) в водной среде в рамках теории функционала плотности с учетом дисперсионных поправок. Интерпретация изотерм также проведена в рамках модели кластерной адсорбции [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Построение изотерм адсорбции. В качестве сорбента использованы одностенные углеродные нанотрубки mkNANO-MKN-SWCNT-S1 (Канада) с

характеристиками: чистота 90%, диаметр 1–2 нм, длина 0.5–2 нм. Данные УНТ представляют собой смесь трубок различных хиральностей. В качестве сорбтива использованы основные аминокислоты L- и D-гистидин от производителя Sigma Aldrich ($pK_{\text{COOH}} = 1.7$, $pK_{\text{NH}_2} = 9.09$, $pK_R = 6.04$ при 25°C). Углеродные нанотрубки заливали водным раствором аминокислот различных концентраций. Значение pH в водном растворе при варьировании исходной концентрации изменялось от 7.5 до 8.5, при этом гистидин находится в цвиттер-ионной форме. Полученные суспензии подвергали воздействию ультразвука в течение 3 мин с использованием ультразвуковой установки МФ91. Затем суспензии непрерывно перемешивали в течение 21 ч в шейкер-инкубаторе ES-20 для установления равновесия при 25°C. Данный режим подготовки был выявлен в результате кинетических исследований. Затем суспензии центрифугировали 10 мин на центрифуге Centurion Scientific. Определение концентрации аминокислоты в супернатанте проводили методом спектрофотометрии.

Компьютерный эксперимент. Оптимизация структуры и квантово-химический расчет энергий адсорбции цвиттер-ионов L- и D-гистидина на правовращающей углеродной нанотрубке в водном растворе выполнены с использованием программы Gaussian 09 [16, 17] методом B3LYP/6-31G(d,p) с учетом дисперсионной поправки GD3 (DFT-D3-метод) [18]. Поскольку УНТ обладают высокой поляризуемостью, учет дисперсионной поправки позволяет получить более точные значения энергии сорбции на УНТ химических соединений. Для учета водной среды применена модель сольватации РСМ [19]. В качестве модели УНТ использована правовращающая нанотрубка хиральности (7,6) длиной 16 Å с открытыми концами, что обусловлено сложностью выполнения процедуры закрытия концов хиральной трубки и незначительным влиянием концов на адсорбцию боковой поверхностью. В стартовых структурах сорбат + УНТ аминокислота располагалась на внешней боковой стороне. Такая фиксация вследствие большого аспектного отношения использованных в эксперименте УНТ дает большой вклад в адсорбцию.

Расчеты выполнены в Сибирском суперкомпьютерном центре Института вычислительной математики и математической геофизики Сибирского отделения Российской академии наук [20] и суперкомпьютерном центре Воронежского государственного университета.

Энергии адсорбции рассчитывали по формуле:

$$-E^{\text{адс}} = E^{\text{сорбат}} + E^{\text{УНТ}} - E^{\text{сорбат+УНТ}}, \quad (1)$$

где $E^{\text{адс}}$ – энергия адсорбции, $E^{\text{сорбат}}$ – энергия сорбируемой аминокислоты, $E^{\text{УНТ}}$ – энергия углеродной нанотрубки (УНТ), $E^{\text{сорбат+УНТ}}$ – энергия комплекса УНТ – сорбированная аминокислота.

Модель кооперативной адсорбции. Данная модель разработана в нашей работе [15] и описывает адсорбцию мономерных молекул сорбата А с формированием на поверхности сорбента S кластеров различных размерностей в соответствии с уравнением:

$$\begin{cases} S + A = SA, \\ S + 2A = SA_2, \\ \dots \\ S + nA = SA_n. \end{cases} \quad (2)$$

Аналитическое выражение для изотермы адсорбции получено из выражений коэффициентов равновесия процессов (2) через долю покрытия поверхности адсорбированными молекулами. Вывод уравнения сделан в предположении, что в результате сорбции на поверхности сорбента формируются кластеры сорбата различных размерностей ($i = 1, 2, \dots, n$), причем в первом слое кластера размерности i находится m_i молекул. Подсчет количества молекул во всех таких кластерах приводит к величине адсорбции q , определяемой выражением [15]:

$$q = q_m \times \frac{K_1 C_e + \frac{2}{m_2} K_2 C_e^2 + \dots + \frac{i}{m_i} K_i C_e^i + \dots + \frac{n}{m_n} K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_i C_e^i + \dots + K_n C_e^n}. \quad (3)$$

Таким образом, согласно использованным предположениям, степень i ($i = 1, 2, \dots, n$), в которую возводится равновесная концентрация C_e в уравнении изотермы (3) означает размерность сорбированного кластера, а m_i (знаменатель коэффициента перед C_e^i) – число мономеров в первом слое кластера размерности i . Также в (3): K_i – коэффициенты равновесия процессов (1), q_m – максимально возможное количество молекул мономеров, которые могут быть адсорбированы при однослойном покрытии. Модели Ленгмюра и БЭТ – частные случаи модели (3). Кластеры размерности i далее называются i -кластерами. Частными случаями выражения (3) также являются:

1) $i = m_i$ для всех $i = 1, 2, \dots, n$, что соответствует ситуации, когда все i -кластеры расположены в первом слое. При этом сорбент покрыт не одиночными невзаимодействующими молекулами сорбата, а кластерами сорбата разных размерностей, между молекулами которых возможны меж-

молекулярные взаимодействия. Уравнение (3) принимает вид:

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_i C_e^i + \dots + K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_i C_e^i + \dots + K_n C_e^n}, \quad (4)$$

2) $m_i = 1$ ($i = 1, 2, \dots, n$) соответствует случаю, когда в первом слое каждого i - кластера находится одна молекула. Уравнение (3) принимает вид:

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + 2K_2 C_e^2 + \dots + iK_i C_e^i + \dots + nK_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_i C_e^i + \dots + K_n C_e^n}. \quad (5)$$

Из уравнения (5) легко может быть получено уравнение БЭТ в предположении, что каждое из уравнений (2), кроме первого, описывает сложную реакцию. Для модели БЭТ элементарными стадиями являются последовательное формирование многослойного кластера с одной молекулой сорбата в каждом слое. В этом случае коэффициенты равновесия в (5) равны произведению констант равновесия элементарных реакций. Если далее принять равенство коэффициентов равновесия взаимодействий сорбат–сорбат, то (5) переходит в уравнение БЭТ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы адсорбции. Изотермы адсорбции L- и D-гистидина на УНТ марки mkNANO-MKN-SWCNT-S1 представлены на рис. 1. Относительное стандартное отклонение в экспериментах составило 6%. Изотермы относятся к IV типу по классификации ИЮПАК. Обе изотермы на каждом из участков выпуклы относительно оси X. Для D-гистидина в области $C_e < 0.02$ моль/дм³ имеет место только начало формирования первого плато, для L-гистидина первое плато выражено более четко.

Из рис. 1 следует, что величина адсорбции D-гистидина для всех концентраций выше, чем для L-изомера. Большее сродство нанотроек к D-изомеру проинтерпретировано методами квантовой химии и на основе кластерной модели адсорбции [15].

Квантово-химическое моделирование. На рис. 2 представлены оптимизированные структуры энантиомеров гистидина на боковой поверхности правовращающей углеродной нанотрубки (7, 6). Данные структуры при оптимизации помещали в водную среду, учет которой осуществляли с применением модели сольватации.

В табл. 1 приведены характеристики систем УНТ – оптический изомер гистидина, представленных на рис. 2. Из табл. 1 следует, что энергия адсорбции D-гистидина больше, чем для L-изомера (столбец 1). Правовращающая УНТ более комплементарна к D-энантиомеру. Вследствие хиральности D-аминокислоты и закрученности

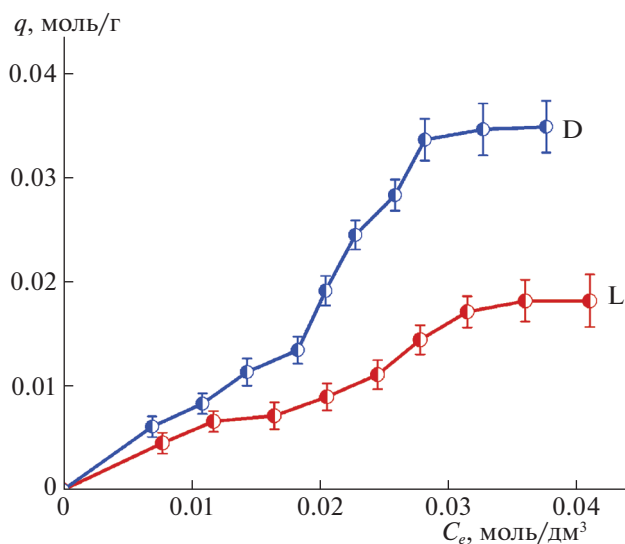


Рис. 1. Изотермы адсорбции L- и D-гистидина на УНТ mkNANO-MKN-SWCNT-S1 из водного раствора.

УНТ, D-гистидин несколько ближе расположен к правовращающей УНТ (расстояние между их центрами масс составляет 7.91 Å (L) и 7.69 Å (D), табл. 1). Кроме того, анализ наименьших расстояний от атомов кислорода и азота цвиттер-иона аминокислоты до атома углерода УНТ показывает, что данные расстояния для трех атомов азота D-изомера меньше, чем для L-аминокислоты (табл. 1). Однако только один из атомов кислорода D-изомера расположен ближе к соответствующему атому С нанотрубки, а второй – несколько дальше по сравнению с L-изомером (табл. 1). По данным расчета три атома азота и два атома кислорода аминокислот имеют отрицательный заряд на атомах по Малликену, а ближайшие к ним атомы углерода – положительный. Таким образом, четыре атома (три атома N и один атом O) из пяти электроотрицательных атомов карбонильной группы и аминогруппы D-гистидина менее удалены от ближайших атомов углерода нанотрубки с положительным зарядом, чем для L-изомера. Это – одна из причин большей величины энергии адсорбции D-изомера на УНТ и коррелирует с теорией трехточечного взаимодействия [21].

В оптимизированных структурах расстояния от атомов O и N сорбата до атомов С нанотрубки больше сумм соответствующих ковалентных радиусов, поэтому ковалентные связи между гистидином и нанотрубкой не образуются. Анализ зарядов на атомах в оптимизированных структурах (табл. 1) позволяет сделать вывод о практически полном отсутствии переноса электронной плотности с сорбата на сорбент при адсорбции, поэтому комплекс с переносом заряда в системе аминокислота – УНТ не образуется. Это позволяет сделать вывод о том, что наиболее вероятным

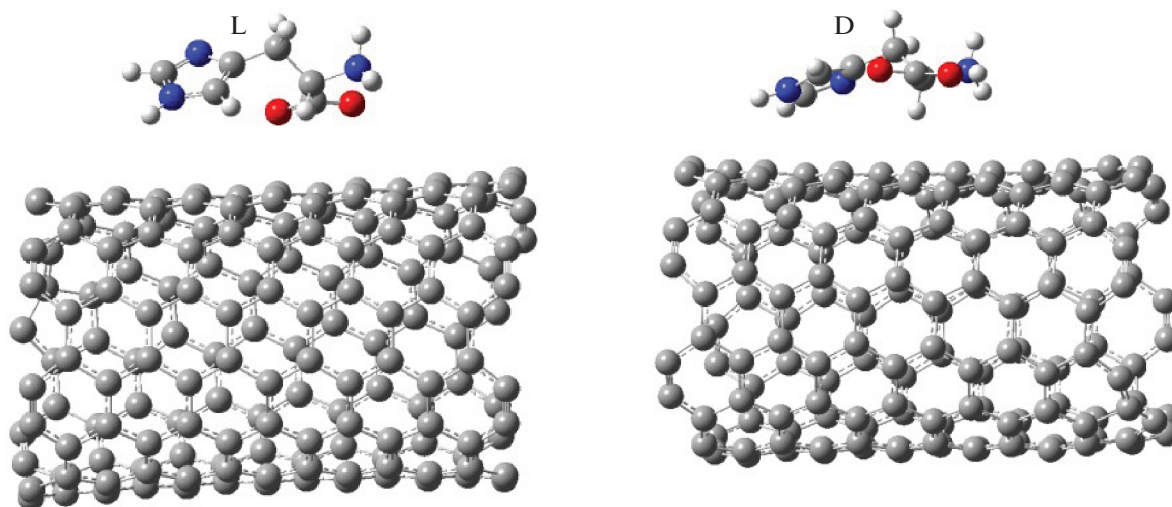


Рис. 2. Оптимизированные структуры энантимеров гистидина на боковой поверхности правовращающей углеродной нанотрубки (7, 6) в водной среде.

механизмом закрепления аминокислоты на УНТ являются силы Ван-дер-Ваальса и π – π -взаимодействия между имидазольным кольцом гистидина и УНТ.

Интерпретация изотерм в рамках модели кластерной адсорбции. Изотермы были проинтерпретированы на основе уравнения (3) кластерной адсорбции. Несмотря на сложность уравнения (3) его форма для конкретных систем часто является более простой. Для изотерм с двумя плато и S-образных изотерм в качестве начального уравнения можно принять

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + \frac{n}{m_n} K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^n}, \quad (6)$$

где первое слагаемое числителя описывает вклад в адсорбцию мономеров, что на изотерме соответствует области низких концентраций, а второе – вклад в адсорбцию кластеров максимальной размерности (область высоких концентраций). Определив начальные параметры методом нелинейной подгонки экспериментальной изотермы к виду (6), затем при необходимости можно увеличить число членов уравнения (6) в соответствии с (3).

В настоящее время доступно большое количество программных пакетов для определения неизвестных параметров аппроксимирующего уравнения по набору экспериментальных точек (Datafit, Scilab, Matlab CurveFitting, Fityk и т.д.). Определив значения параметров изотермы (2), можно определить наиболее вероятную структуру сорбата на поверхности сорбента, т.е. определить размерности кластеров i ($i = 1, 2, \dots, n$), сорбированных на поверхности сорбента, и m_i – количество мономеров в первом слое кластера размерности i по данным экспериментальной изотермы адсорбции.

Для адсорбции L- и D-гистидина на УНТ такой подход дает следующие уравнения экспериментальных изотерм:

для L-гистидина

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + \frac{13}{12} K_{13} C_e^{13}}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^{13}} = q_1 + q_{13}, \quad (7)$$

$$R^2 = 0.999,$$

Таблица 1. Энергия адсорбции (E_{ads} , ккал/моль), наименьшее расстояние от атомов кислорода и азота цвиттер-иона аминокислоты до атома углерода нанотрубки (R_{CO_1} , R_{CO_2} , R_{CN_1} , R_{CN_2} , R_{CN_3}), расстояние между центрами масс аминокислоты и УНТ (R), дипольный момент (d , D), суммарные заряды на атомах по Маликёну АК и УНТ (рис. 2)

$-E_{\text{ads}}$, ккал/моль	R_{CO_1} , R_{CO_2} , Å	R_{CN_1} , R_{CN_2} , R_{CN_3} , Å	R , Å	d , D	$q_{\text{АК}}$ $q_{\text{УНТ}}$
L-изомер					
14.06	3.24 3.31	3.29 3.75 4.42	7.91	24.99	–0.0007 0.0007
D-изомер					
14.89	3.22 3.41	3.23 3.69 4.08	7.69	15.06	0.006 –0.006

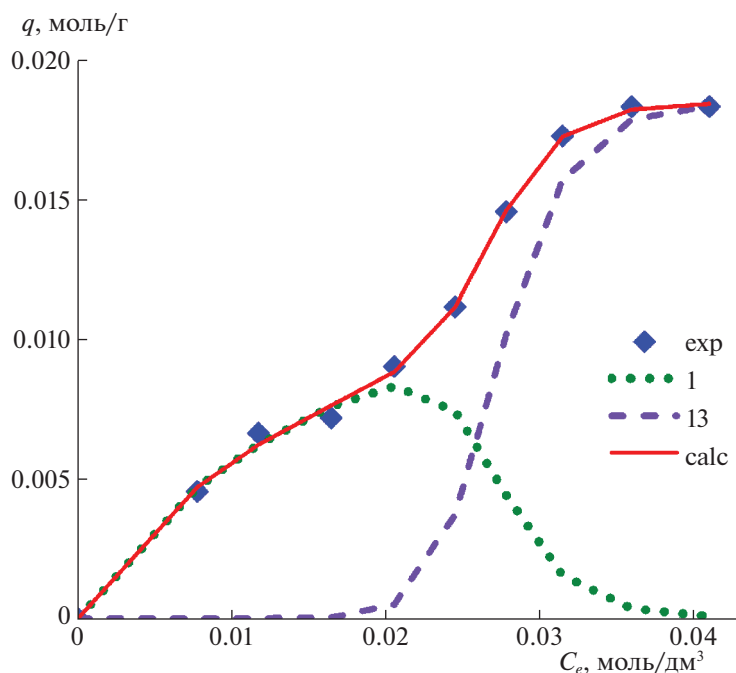


Рис. 3. Экспериментальная (точки) и рассчитанная по уравнению (7) (сплошная линия) изотермы адсорбции L-гистидина на УНТ MKN-SWCNT-S1 из водного раствора: точечная и пунктирная кривые – вклады в адсорбцию мономеров и кластеров из 13 молекул L-гистидина соответственно.

$$q_m = 1.70 \times 10^{-2} \text{ моль/г}, K_1 = 49.29 \text{ (моль/дм}^3\text{)}^{-1}, K_{13} = 5.03 \times 10^{20} \text{ (моль/дм}^3\text{)}^{-13};$$

для D-гистидина

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + K_9 C_e^9}{1 + K_1 C_e + K_9 C_e^9}, \quad R^2 = 0.996, \quad (8)$$

$$q_m = 3.56 \times 10^{-2} \text{ моль/г}, K_1 = 28.46 \text{ (моль/дм}^3\text{)}^{-1}, K_9 = 8.62 \times 10^{14} \text{ (моль/дм}^3\text{)}^{-9}.$$

Согласно физико-химическому смыслу параметров уравнений изотермы (3), (7), (8) можно сделать вывод, что L-гистидин сорбируется на поверхности преимущественно в форме мономеров и кластеров размерности 13. Причем в первом слое данных кластеров находится 12 мономеров (т.е. все молекулы, кроме одной, находящейся во втором слое). D-гистидин сорбируется на поверхности преимущественно в форме мономеров и кластеров размерности 9, расположенных в первом слое. Объяснение этому дано в конце настоящего раздела. Мономеры, входящие в состав кластеров, связаны между собой водородными связями.

Экспериментальные изотермы изображены на рис. 3 и 4 точками, а теоретические (графики уравнений (7) и (8)) – сплошной кривой. Величины R^2 позволяют сделать вывод, что указанные уравнения достаточно хорошо аппроксимируют экспериментальные изотермы. Поэтому выбор уравнения в форме (6) достаточен. Каждое из уравнений (7), (8) может быть представлено в ви-

де суммы двух слагаемых $q_1 + q_n$ ($n = 13$ для L-, $n = 9$ для D-гистидина) в соответствии с числом слагаемых в числителях (7), (8). Первое слагаемое описывает вклад в адсорбцию мономеров, второе – кластеров. В соответствии с этим, теоретическая изотерма может быть разложена на вклады в адсорбцию мономеров и кластеров. Такие разложения также представлены на рис. 3, 4 точечными и пунктирными линиями.

Данные рис. 3 показывают, что при равновесной концентрации внешнего раствора $C_e < 0.02$ моль/дм³, L-гистидин адсорбируется на УНТ в форме мономеров. Их вклад в адсорбцию (q_1) при малых C_e является основным и увеличивается с ростом концентрации до значений $C_e = 0.0215$ моль/дм³. При $C_e > 0.0215$ моль/дм³ вклад в адсорбцию мономеров начинает уменьшаться. Процесс адсорбции кластеров из 13 молекул начинается при концентрации $C_e = 0.02$ моль/дм³. Соответствующая величина адсорбции (q_{13}) монотонно возрастает с ростом концентрации. В точке пересечения кривых q_1 и q_{13} ($C_e = 0.0265$ моль/л), вклад мономеров и кластеров в величину адсорбции L-гистидина на УНТ одинаков.

На рис. 4 представлены экспериментальные и рассчитанные по уравнению (8) изотермы адсорбции D-гистидина на УНТ MKN-SWCNT-S1 из водного раствора. Из данных рис. 4 следует, что при равновесной концентрации внешнего

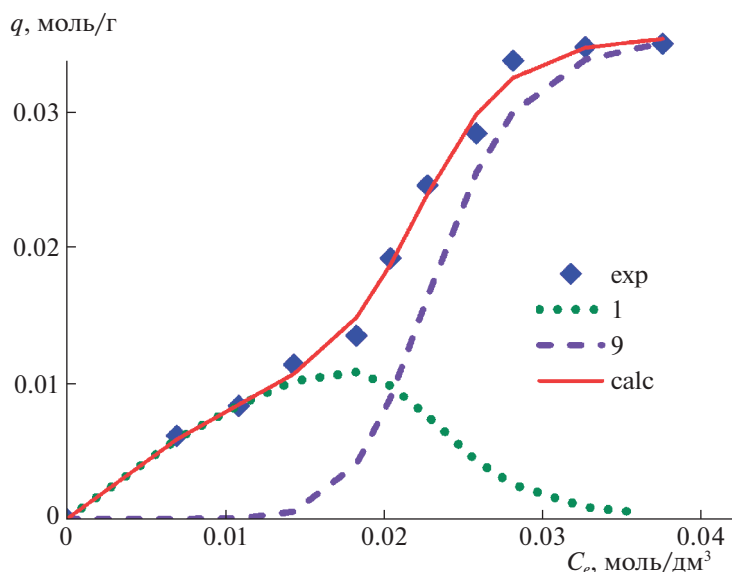


Рис. 4. Парциальные и суммарные изотермы адсорбции D-гистидина на УНТ MKN-SWCNT-S1 из водного раствора: точки – эксперимент, сплошная кривая – расчет по уравнению (8), точечная и пунктирная кривые – вклады в адсорбцию мономеров и кластеров из 9 молекул D-гистидина, соответственно.

раствора $C_e < 0.0133$ моль/дм³ имеет место только адсорбция мономеров (q_1). Ее вклад в адсорбцию преобладает до $C_e = 0.0183$ моль/дм³, после чего начинает уменьшаться. При $C_e = 0.0133$ моль/дм³ начинается процесс адсорбции кластеров из девяти молекул. Соответствующая величина адсорбции (q_9) монотонно возрастает с увеличением C_e . В точке пересечения кривых q_1 и q_9 ($C_e = 0.0205$ моль/л), вклад мономеров и кластеров в величину адсорбции D-гистидина на УНТ одинаков.

Емкость моно слоя (q_m) D-гистидина на УНТ (8) больше, чем для L-изомера (7). Это обусловлено влиянием аминокислот на диспергируемость УНТ в водных растворах. Несмотря на их плохую диспергируемость в воде, нанотрубки образуют стабильные суспензии в водных растворах ряда аминокислот [22]. При этом диспергируемость УНТ зависит от того, в водный раствор какой аминокислоты они добавлены. Энергия адсорбции D-гистидина на правовращающей УНТ, больше, чем L-аминокислоты (табл. 1). Как следствие, нанотрубки лучше диспергируются в водном растворе D-изомера, имеющего большую энергию взаимодействия с УНТ. Взаимодействие хиральных сорбатов с сорбентом максимально, если сорбент обладает определенным типом хиральности. Следовательно, в нанотрубках mKNA-NO-MKN-SWCNT-S1, использованных в эксперименте, преобладают правовращающие трубки.

Улучшение диспергируемости УНТ в водном растворе аминокислоты обусловлено следующим. Нанотрубки гидрофобны, поэтому вблизи

УНТ в результате сорбции находятся в основном молекулы аминокислоты. Сорбированные на УНТ молекулы аминокислоты связаны водородными связями с молекулами воды внешнего раствора. Это ослабляет ван-дер-ваальсово взаимодействие нанотрубок друг с другом в водном растворе аминокислоты вследствие высокого сродства аминокислоты к воде, что улучшает диспергируемость.

Выше отмечено, на первом этапе сорбция осуществляется в виде мономеров (первое плато на изотерме адсорбции). Мономеры заполняют наиболее реакционные места поверхности: концы нанотрубок, нанотрубки меньшего диаметра, дефекты нанотрубок. И использованные УНТ содержат нанотрубки различных диаметров от 1 до 2 нм. Согласно данным литературы, нанотрубки меньшего диаметра и конечные участки УНТ имеют большую реакционную способность вследствие большей кривизны поверхности [23–25]. Кроме того, нанотрубки не являются идеально прямыми цилиндрами, вследствие чего кривизна участков внешней боковой поверхности может различаться [26, 27]. Следовательно, даже на внешней боковой поверхности УНТ имеются участки с различной энергией взаимодействия с молекулами сорбата. Мономеры сорбируются на участках с большей энергией взаимодействия сорбент–сорбат. Внутрь УНТ молекулы аминокислоты не проникают, поскольку использованные нанотрубки имеют закрытые концы, а размеры дефектов недостаточны для проникновения молекул сорбата внутрь.

Адсорбция аминокислоты на УНТ в форме кластеров (второе плато на изотерме, см. комментарии к (7), (8)) может быть проинтерпретирована следующим образом. У поверхности УНТ находятся два атома азота для L-гистидина (три для D-гистидина) и два атома кислорода для обеих оптических изомеров (рис. 2). При сорбции энантиомеров разрываются их водородные связи с молекулами воды раствора. Число таких водородных связей не менее 4 в соответствии с числом атомов O и N аминокислоты, повернутых к трубке (рис. 2). Энергия водородной связи O—H...O (O—H...N) составляет ~4.7 ккал/моль [28]. Энергия адсорбции гистидина на УНТ недостаточна для разрыва четырех Н-связей (табл. 1). Поэтому на менее реакционных участках при низких концентрациях адсорбция не имеет места. Десорбция молекул сорбата с данных участков в раствор энергетически выгодна, силы взаимодействия сорбент—сорбат недостаточно для прочной фиксации вследствие наличия водородных связей аминокислоты с молекулами воды раствора. Однако ситуация может измениться при одновременной (или достаточно быстрой последовательной) адсорбции нескольких молекул с формированием на поверхности кластера сорбата.

Очевидно, что формирование кластеров сорбата вдоль поверхности УНТ наиболее энергетически выгодно, поскольку здесь достаточно сильным является адсорбционный потенциал нанотрубки. Дополнительный выигрыш в энергии получается вследствие наличия взаимодействий сорбат—сорбат (водородных связей в данном случае) между молекулами кластера. Причем их число увеличивается с ростом размера кластера, что способствует более прочной фиксации кластера сорбата. Данные взаимодействия также вносят вклад в понижение энергии системы в результате адсорбции.

Водородные связи обладают свойством кооперативности. Свойство кооперативности (или неаддитивности) заключается в изменении величины межмолекулярного взаимодействия между молекулами в сложных кластерах по сравнению с димерами. Так, изменение энергии Н-связи в сложном кластере из 10 молекул по сравнению с димером составляет, по данным литературы, от 30 до 200% [29]. Поэтому формирование кластера сорбата на УНТ может привести к достаточному усилению межмолекулярных связей между его молекулами и сделать адсорбцию кластера энергетически выгодной на менее реакционных участках УНТ.

Такую адсорбцию можно назвать кооперативной. Термин “кооперативная адсорбция” обозначает сорбционный процесс, при котором начальное связывание вещества сорбентом облегчает дальнейшую адсорбцию [30]. В данном случае ад-

сорбция мономеров на начальном этапе может способствовать формированию вокруг них кластеров вследствие дополнительного понижения энергии системы, обусловленного взаимодействиями сорбат—сорбат. Кроме того, предпочтительная адсорбция в форме кластеров на менее реакционных участках обусловлена увеличением числа сорбат—сорбатных связей и свойством кооперативности Н-связи.

Таким образом, показано, что в интервале концентраций 0.005–0.04 моль/дм³ величина адсорбции D-аминокислоты на УНТ выше, чем для L-изомера. Методами квантовой химии показано, что мономеры D-гистидина имеют более высокую энергию адсорбции на правовращающих трубках и большее число близких контактов функциональных групп аминокислоты с поверхностью трубки. На основе модели кластерной адсорбции [15] показано, что L- и D-гистидин сорбируются на поверхности нанотрубки, главным образом, в форме мономеров и кластеров размерности 13 (L-) и 9 (D-гистидин). Предложена интерпретация энергетической предпочтительности адсорбции в форме кластеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Раков Е.Г.* // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 1. С. 27. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n01ABEH004227>
2. *Dai H., Hafner J.H., Rinzler A.G. et al.* // Nature. 1996. V. 384. P. 147. <https://doi.org/10.1038/384147a0>
3. *Zhai P., Isaacs J.A., Eckelman M.J.* // Appl. Energy. 2016. V. 173. P. 624. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.001>
4. *Yoshio M., Hiroyuki N.* // Pharmaceuticals and Drugs. 2006. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a1906>
5. *Карцова Л.А., Обьедкова Е.В., Протасова И.Д.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 3. С. 257.
6. *Ankur G., Nirmal M., Surajit K. et al.* // Molecules. 2019. V. 24. № 6. P. 1007. <https://doi.org/10.3390/molecules24061007>
7. *Hemasa A.L., Naumovski N., Maher W.A., Ghanem A.* // Nanomaterials. 2017. V. 7. 186. P 1. <https://doi.org/10.3390/nano7070186>
8. *Ayman L.H., Nenad N., William A.M. et al.* // Nanomaterials. 2017. V. 7. № 7. P. 186. <https://doi.org/10.3390/nano7070186>
9. *Speltini A., Merli D., Dondi D. et al.* // Anal. Bioanal.Chem. 2012. V. 403. P. 1157. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5606-y>
10. *Федорова И.А., Шаповалова Е.Н., Шнигун О.А.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 5. С. 916.
11. *Butyrskaya E.V., Zapryagava S.A., Izmailova E.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 37. P. 20524. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06849>

12. *Leon de. A., Jalbout A.F., Basiuk V.A.* // Chem. Phys. Letters. 2008. V. 457. P. 185.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.03.079>
13. *Roman T., Dino W.A., Nakanishi H., Kasai H.* // Eur. Phys. J. D. 2006. V. 38. № 1. P. 117.
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2006-00043-1>
14. *Ganji M.D.* // Diamond and related materials. 2009. V. 18. № 4. P. 662.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.11.021>
15. *Butyrskaya E.V., Zapryagaev S.A., Izmailova E.A.* // Carbon. 2019. V. 143. P. 276.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.086>
16. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09. Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2013.
17. *Бутырская Е.В.* Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. М.: Солон-Пресс, 2011.
18. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 154104.
<https://doi.org/10.1063/1.3382344>
19. *Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B. et al.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 40. P. 16098.
<https://doi.org/10.1021/jp960488j>
20. “Сибирский суперкомпьютерный центр СО РАН” (ЦКП ССКЦ СО РАН). <http://www.sccc.icm-mg.nsc.ru/info.html>
21. *Dalglish C.* // J. Chem. Soc. 1952. V. 137.
22. *Lingyu P., Quanrun L., Yongdan L.* // J. Phys. Chem. 2012. V. 116. № 2. P. 1724.
<https://doi.org/10.1021/jp2085318>
23. *Бадаמיшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И.* // Успехи химии. 2010. V. 79. № 11. P. 1027.
<https://doi.org/10.1070/RC2010v079n11ABEH004114>
24. *Seongjun P., Deepak S., Kyeongjae C.* // Nano Letters. 2003. V. 3. № 9. P. 1273.
<https://doi.org/10.1021/nl0342747>
25. *Gulseren O., Yildirim T., Ciraci S.* // Phys. Rev. Letters. 2001. V. 87. № 11.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.116802>
26. *Schaefer D.W., Justice R.S.* // Macromolecules. 2007. V. 40. № 24. P. 8501.
<https://doi.org/10.1021/ma070356w>
27. *Раков Э.Г.* // Успехи химии, 2013. Т. 82. № 6. С. 538.
<https://doi.org/10.1070/RC2013v082n06ABEH004340>
28. *Takagi S., Shintani R., Chihara H. et al.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1959. V. 32. P. 137.
29. *Mahadevi A.S., Sastry G.N.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 2775.
<https://doi.org/10.1021/cr500344e>
30. *Reed D.A., Keitz B.K., Oktawiec J. et al.* // Nature. 2017. V. 550. P. 96.
<https://doi.org/10.1038/nature23674>