

КЛАСТЕРНАЯ АДСОРБЦИЯ L-ГИСТИДИНА НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2022 г. Д. Т. Ле^{а,*}, Е. В. Бутырская^{а,**}, Т. В. Елисеева^а

^аВоронежский государственный университет, Воронеж, Россия

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

**e-mail: bev5105@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.11.2021 г.

После доработки 21.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Получены изотермы адсорбции L-гистидина на углеродных нанотрубках из водных растворов при температурах 25, 35, 45, 55, 65 и 80°C. Выполнена интерпретация изотерм на основе модели кластерной адсорбции и анализа зависимости силы сорбционной связи нанотрубка-аминокислота от температуры. Для всех температур получены уравнения изотерм адсорбции. Результаты расчетов указывают на то, что L-гистидин фиксируется на поверхности нанотрубки в форме мономеров и различных кластеров. Исследовано изменение равновесных характеристик адсорбции при повышении температуры. Полученные значения коэффициентов равновесия использованы для вычисления кажущейся энтальпии адсорбции L-гистидина (ΔH^*) нанотрубками по уравнению Вант-Гоффа.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, L-гистидин, адсорбция, температурная зависимость изотерм адсорбции

DOI: 10.31857/S004445372208012X

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективным материалом для различных нанотехнологических приложений вследствие своих уникальных механических, электронных, оптических и др. свойств [1–3]. Они широко используются в материаловедении, биомедицине и наноэлектронике [4, 5]. В биомедицине основные направления исследований состоят в разработке средств адресной доставки лекарств, создании биосенсорных устройств, материалов для тканевой инженерии, средств визуализации биоструктур, развитии методов иммобилизации биомолекул на нанотрубках и др. [6]. Для направленного применения УНТ в биомедицине и молекулярной биологии необходимо понимание природы взаимодействия биологических молекул с УНТ. Аминокислоты (АК) являются структурными единицами многих биомолекул и участвуют во многих биохимических процессах, проходящих в организмах. Вследствие этого анализ взаимодействий УНТ и АК представляется первым шагом в понимании влияния нанотрубок на биосистемы. Такой анализ в настоящее время проводится методами квантовой химии, молекулярной динамики и физико-химическими методами. Эти подходы позволяют количественно оценить энергию адсорбции, изучить структурные изменения сор-

бента и сорбата при адсорбции, показать увеличение диспергируемости нанотрубок при адсорбции ими аминокислот [7–16]. Для ароматических АК важную роль в механизме адсорбции на закрытых нефункционализированных УНТ играют π – π -взаимодействия и силы Ван-дер-Ваальса [16, 17]. Несмотря на значительное число исследований систем УНТ–аминокислота, в литературе практически не представлены работы, в которых изучено влияние температуры на адсорбцию аминокислот нанотрубками.

Целью работы являлось получение изотерм адсорбции L-гистидина на углеродных нанотрубках для различных температур и их интерпретация в рамках модели кластерной адсорбции, предложенной в нашей работе [18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Построение изотерм. В качестве наносорбента применялись одностенные углеродные нанотрубки марки MKN-SWCNT-S1, в качестве сорбтива – L-гистидин ($pK_{\text{COOH}} = 1.7$, $pK_{\text{NH}_2} = 9.09$, $pK_R = 6.04$ при 25°C). Некоторые характеристики использованных материалов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики объектов исследования

Материал	Производитель	ω , %	d , нм	l , мкм
УНТ	mkNANO (Канада)	90	1–2	0.5–2
L-гистидин	Sigma Aldrich	99	–	–

Обозначения: ω – чистота, d – диаметр, l – длина.

Во время эксперимента значения pH раствора находились в диапазоне от 7.5 до 8.5, соответствующих цвиттер-ионной форме аминокислоты. Определение аминокислоты в водном растворе проведено спектрофотометрически с использованием спектрофотометра Shimadzu-1800.

Кинетическими исследованиями выявлено, что время достижения равновесия в системе аминокислота–нанотрубки–вода составляет 21 ч.

Для определения адсорбционной способности углеродных нанотрубок к L-гистидину использован метод переменных концентраций. Водные суспензии, содержащие 0.01 г УНТ и различные концентрации аминокислоты, диспергировали в течение 3 мин с применением ультразвуковой установки МЭФ91. Затем суспензии помещали в шейкер-инкубатор ES-20 и перемешивали при температуре 25 (35, 45, 55, 65 и 80°C) в течение времени, предварительно выявленного кинетическими исследованиями, до установления равновесия. Полученные равновесные суспензии центрифугировали, определяли концентрацию аминокислоты в супернатанте и количество сорбированной аминокислоты. Результаты представлены в виде изотерм адсорбции.

Модель кластерной адсорбции. Модель кластерной адсорбции, использованная в настоящей работе для интерпретации изотерм, получена в нашей работе [18]. Модель описывает адсорбцию, состоящую в формировании на поверхности сорбента S кластеров сорбата различных размерностей из мономерных молекул сорбтива А в соответствии с уравнением:

$$\begin{cases} S + A = SA, \\ S + 2A = SA_2, \\ \dots \\ S + nA = SA_n. \end{cases} \quad (1)$$

Аналитическое выражение изотермы адсорбции получено из выражений коэффициентов равновесия K_i процессов (1)

$$K_i = \frac{[SA_i]}{[S][A]^i} = \frac{\theta_i}{\left(1 - \sum_{i=1}^n \theta_i\right) C_e^i}, \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (2)$$

где θ_i – доля поверхности, занимаемая кластерами из i -молекул (называемыми ниже i -кластерами);

$$\sum_{i=1}^n \theta_i \text{ – доля занятой поверхности;}$$

$$1 - \sum_{i=1}^n \theta_i \text{ – доля свободной поверхности;}$$

n – максимальная размерность сорбированных кластеров;

C_e – равновесная концентрация сорбтива в растворе.

Для вывода уравнения изотермы число молекул во всех кластерах из i -молекул выражено через долю занятой поверхности θ_i и максимальное число посадочных площадок для сорбции одной молекулы, затем доля занятой поверхности выражена из (2) через коэффициенты равновесия K_i и C_e . Такой подход приводит к уравнению изотермы адсорбции в виде [18]:

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

где q – величина адсорбции, q_m – емкость монослоя, моль/г; i (n) – текущая (максимальная) размерность сорбированных кластеров; m_i – число мономеров сорбата первого (нижнего) слоя кластера из i -молекул.

Параметрами уравнения изотермы (3) являются коэффициенты равновесия K_i процессов адсорбции (1), емкость монослоя q_m и структурные характеристики i и m_i кластеров сорбата. А именно, степень, в которую возводится концентрация, означает число молекул, входящих в кластер сорбата, а коэффициент i/m_i перед $K_i C_e^i$ равен отношению числа молекул в кластере из i молекул к числу молекул в его первом слое.

Частными случаями данного уравнения являются модели Ленгмюра и БЭТ [18].

Адсорбция L-гистидина на УНТ осуществляется посредством π - π -взаимодействий между имидазольным кольцом аминокислоты и УНТ, а также сил Ван-дер-Ваальса [16]. π - π -Взаимодействия УНТ–гистидин являются более сильными по сравнению со стэкинговым взаимодействием между имидазольными кольцами аминокислоты. Это обусловлено существованием большим числом π -электронов в УНТ по сравнению с гистидином. Внутрь УНТ-молекулы аминокислоты не проникают, поскольку использованные нанотрубки имеют закрытые концы, а размеры дефектов недо-

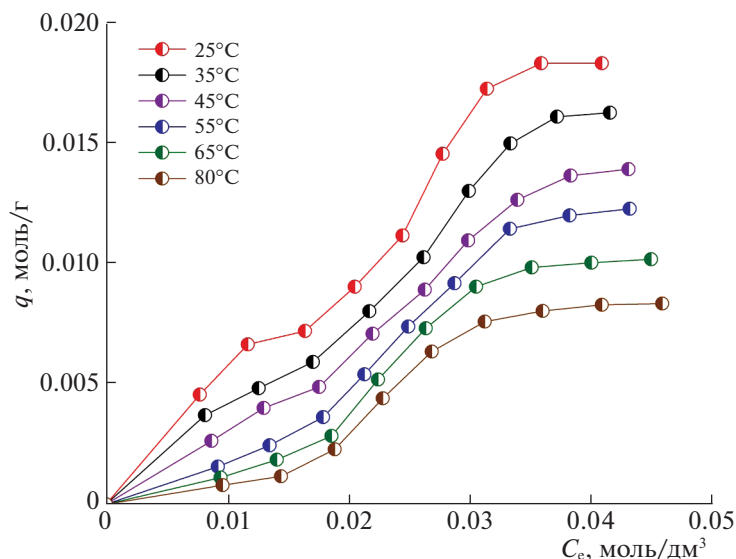


Рис. 1. Изотермы адсорбции L-гистидина на УНТ MKN-SWCNT-S1 при температурах 25, 35, 45, 55, 65 и 80°C.

статочны для проникновения молекул сорбата внутрь, поэтому вся адсорбция осуществляется на внешней боковой поверхности нанотрубок [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общая характеристика изотерм адсорбции. На рис. 1 представлены полученные изотермы адсорбции L-гистидина из водных растворов на углеродных нанотрубках MKN-SWCNT-S1 (Канада) при разных температурах. Для температур 25, 35, 45°C изотермы имеют два плато и относятся к IV типу, а для температур 55, 65 и 80°C имеют вид сигмоиды и относятся к V типу по классификации ИЮПАК.

Угол наклона начального участка изотерм с ростом температуры уменьшается, что свидетельствует об экзотермичности процесса. Согласно принципу Ле Шателье равновесие при изменении условий смещается в сторону, противодействующую произведённому изменению. В данном случае это означает смещение равновесия в сторону исходных веществ, приводящее к увеличению десорбции и снижению величины адсорбции с ростом температуры, что и наблюдается экспериментально. При увеличении концентрации все изотермы имеют перегиб.

Анализ экспериментальных изотерм приводит к выводу, что варьированием только температуры эксперимента можно добиться значительной десорбции аналита. Технические характеристики шейкер-инкубатора, использованного в эксперименте для фиксации температуры, не позволяют провести исследование при температурах, лежащих вне интервала от 25 до 80°C. На рис. 2 представлена зависимость величины максимальной

адсорбции (соответствует C_e вблизи 0.045M, рис. 1) от температуры, полученная из экспериментальных изотерм.

Из рис. 2 следует, что величина максимальной адсорбции линейно снижается с ростом температуры. Уравнение регрессии имеет вид

$$q_{\max}(T) = -0.1886 \times 10^{-3}T + 0.0744, \quad (4)$$

$$R^2 = 0.991.$$

Экстраполяцией графика, рис. 2, можно получить, что при $T = 121^\circ\text{C}$ гипотетически возможна 100% десорбция аминокислоты во внешний раствор. Однако эта температура превышает темпе-

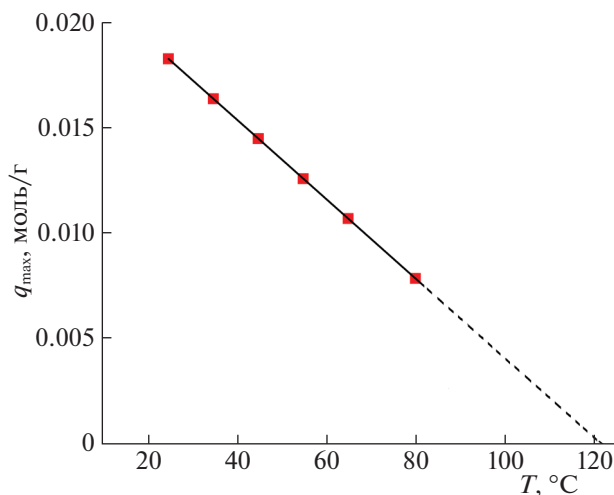


Рис. 2. Зависимость величины максимальной адсорбции от температуры.

Таблица 2. Параметры уравнения изотермы для температур 35, 45, 55, 65 и 80°C

T	q_m , моль/г	K_1 , (моль/дм ³) ⁻¹	$K_n \times 10^{-11}$	n	R^2
35	0.0162	32.68	54.00	8	0.996
45	0.0145	23.20	1.23	7	0.996
55	0.0125	17.16	1.66	7	0.998
65	0.0103	13.23	2.36	7	0.999
80	0.0084	9.38	2.67	7	0.999

Примечание. Размерность K_n соответствует условию, что величина $K_n C_e^n$ является безразмерной.

ратуру кипения водного раствора. Тем не менее, отметим, что значительная зависимость величины адсорбции гистидина от температуры позволяет использовать ее для регенерации УНТ.

Интерпретация изотерм в рамках модели кластерной адсорбции. Для интерпретации изотерм были определены параметры уравнения изотермы (3) из условия наилучшего согласия теоретической изотермы (3) с экспериментом (рис. 1). Расчет показал, что для $T = 25^\circ\text{C}$ уравнение изотермы имеет вид:

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + \frac{13}{12} K_n C_e^{13}}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^{13}}, \quad (5)$$

где $q_m = 1.70 \times 10^{-2}$ моль/г; $K_1 = 49.29$ (моль/дм³)⁻¹; $K_{13} = 5.03 \times 10^{20}$ (моль/дм³)⁻¹³, $R^2 = 0.996$.

Для $T = 35, 45, 55, 65$ и 80°C уравнения, наилучшим образом описывающие экспериментальные изотермы, имеют вид:

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

Параметры уравнения изотермы (6) для различных температур приведены в табл. 2.

На рис. 3 экспериментальные изотермы представлены точками, а графики теоретических изотерм (5) и (6) – сплошной кривой.

Полученные данные свидетельствуют о хорошем согласовании модели кластерной адсорбции с экспериментом. Отметим также, что в литературе не достаточно представлены уравнения изотерм адсорбции IV и V типа по классификации ИЮПАК, в которые входят параметры с ясным физическим смыслом (коэффициенты равновесия процессов адсорбции, емкость монослоя, структурные характеристики сорбированных кластеров как в представляемой модели). Используемая модель позволяет интерпретировать изотермы адсорбции такой формы и находить данные параметры.

Из анализа параметров уравнений изотерм (5), (6) можно сделать следующие выводы:

1. Величина емкости монослоя и коэффициент равновесия K_1 , характеризующий адсорбцию мономеров аминокислоты, уменьшаются при увеличении температуры. Это обусловлено разрушением при больших температурах наиболее слабых

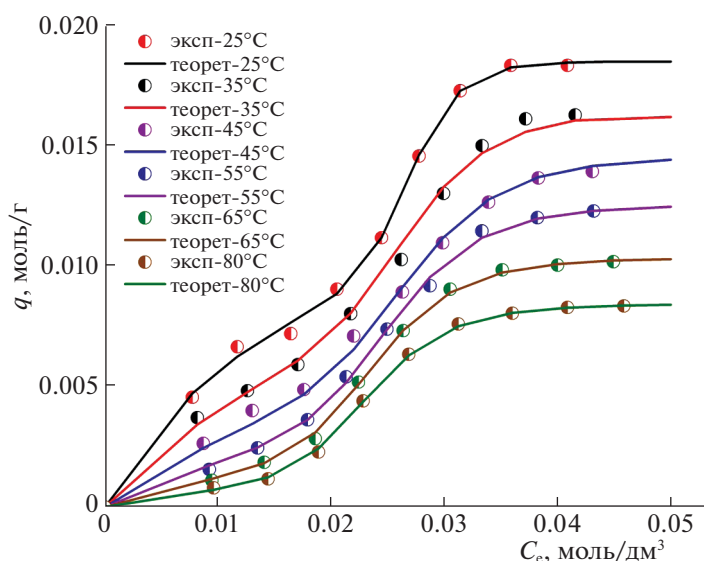


Рис. 3. Экспериментальная (точки) и теоретическая изотермы адсорбции L-гистидина при разных температурах на углеродных нанотрубках MKN-SWCNT-S1.

взаимодействий сорбент–сорбат и усилением процесса десорбции с ростом температуры. Этот факт также объясняет изменение формы изотермы от выпуклой при $T = 25, 35$ и 45°C к вогнутой при $55, 65$ и 80°C относительно оси X .

2. Степень, в которую возводится C_e в уравнениях изотерм (5) и (6), означает число молекул в сорбированном кластере. Следовательно, при низких концентрациях имеет место адсорбция только мономеров сорбата (в (5) и (6) входит C_e), а при высоких на поверхности формируются кластеры сорбата из 7, 8 и 13 молекул (в (5) и (6) входит C_e^n , $n = 7, 8, 13$).

Адсорбция в форме мономеров осуществляется на более реакционноспособных участках нанотрубок, каковыми являются трубки меньшего диаметра, концы, дефекты и изгибы нанотрубок [19–23]. На менее реакционноспособных участках (внешняя боковая поверхность трубок большего диаметра) аминокислота устойчиво закрепляется только в форме кластеров. Это обусловлено меньшей величиной энергии адсорбции АК на таких участках по сравнению с энергией водородной связи, удерживающей аминокислоту в растворе [16]. В связи с этим прочная фиксация одной молекулы на менее реакционноспособных участках наносорбента отсутствует, что количественно показано в [16] методами квантовой химии. Понижение энергии системы при адсорбции, обусловленное сорбат–сорбатными связями дополнительно к взаимодействиям сорбент–сорбат, при формировании на поверхности кластера приводит к его устойчивому закреплению.

Расчет кажущейся энтальпии адсорбции по уравнению Вант-Гоффа. Полученные значения коэффициентов сорбционного равновесия K_1 , характеризующие адсорбцию мономеров на УНТ при различных температурах, использованы для расчета кажущейся энтальпии сорбции гистидина (ΔH^*) нанотрубками по уравнению Вант-Гоффа:

$$\Delta H^* = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_1^{T_2}}{K_1^{T_1}}$$

результаты расчета ΔH^* представлены в табл. 3.

Величины ΔH^* убывают с ростом температуры, что обусловлено экзотермичностью процесса адсорбции гистидина.

Таким образом, экспериментально установлено, что величина адсорбции L-гистидина на углеродных нанотрубках снижается с увеличением температуры. Данный факт объяснен ослаблением адсорбционной связи между наносорбентом и аминокислотой при нагревании, приводящим к увеличению десорбции с ростом T . На основе модели кластерной адсорбции получены уравнения изотерм адсорбции для всех температур и определены их параметры. В уравнения изотерм равно-

Таблица 3. Кажущиеся энтальпии адсорбции гистидина (ΔH^*) нанотрубками

$T, ^\circ\text{C}$	25	35	45	55	65
$-\Delta H^*, \text{кДж/моль}$	31.36	27.90	26.15	23.97	22.74

весная концентрации входит как C_e^n ($n = 1, 7, 8$ и 13). Поскольку n означает число молекул в сорбированных кластерах, сделан вывод, что L-гистидин фиксируется на поверхности нанотрубки в форме мономеров и кластеров из 7, 8 и 13 молекул. Расчет показал, что величина емкости моносоля и коэффициент равновесия K_1 , характеризующий адсорбцию мономеров аминокислоты, уменьшаются при увеличении температуры, что также объяснено разрушением связей сорбент–сорбат с ростом T . По уравнению Вант-Гоффа рассчитаны значения кажущейся энтальпии сорбции гистидина (ΔH^*) нанотрубками. Выявлено уменьшение значений ΔH^* с ростом температуры, что обусловлено экзотермичностью процесса адсорбции гистидина.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2020–2022 годы, проект № FZGU-2020-0044.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Раков Э.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. Bianco A., Kostarelos K., Partidos C.D. et al. // Chem. Commun. 2005. P. 571. <https://doi.org/10.1039/b410943k>
5. Kumar S., Rani R., Dilbaghi N. et al. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 158. <https://doi.org/10.1039/c6cs00517a>
6. Zhuang L., Chen K., Corrine D. et al. // Cancer. Res. 2008. V. 68. P. 6652. <https://doi.org/10.1158/0008-5472.CAN-08-1468>
7. Leon A.D., Jalbout A.F., Basiuk V.A. // Chem Phys Lett. 2008. V. 457. P. 185. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.03.079>
8. Vardanega D., Picaud F. // J. of Biotechnology. 2009. V. 144. P. 96. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2009.08.016>
9. Ganji M.D. // Diamond & Related Materials. 2009. V. 18. № 4. P. 662. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.11.021>

10. *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>
11. *Нечаева Л.С., Бутырская Е.В., Запрыгаев С.А.* // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 2. С. 233.
<https://doi.org/10.15372/JSC20170201>
12. *Butyrskaya E.V., Zapryagaev S.A., Izmailova E.A. et al.* // J.of Physical Chemistry C. 2017. V. 121. № 37. P. 20524.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06849>
13. *Бутырская Е.В., Белякова Н.В., Нечаева Л.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 3. С. 527.
<https://doi.org/10.7868/S0044453717030062>
14. *Butyrskaya E.V., Nechaeva L.S., Zapryagaev S.A.* // Computational and Theoretical Chemistry. 2016. V. 1090. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2016.05.012>
15. *Нечаева Л.С., Бутырская Е.В., Запрыгаев С.А.* // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. С. 1208.
16. *Ле Д.Т., Бутырская Е.В., Елисеева Т.В.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 11. С. 1.
<https://doi.org/10.31857/S004445372111011X>
17. *Lingyu P., Quanrun L., Yongdan L.* // J. Phys. Chem. C.2012. V. 116. № 2. P. 1724.
<https://doi.org/10.1021/jp2085318>
18. *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>
19. *Бадамушина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И.* // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 11. С. 1027.
<https://doi.org/10.1070/RC2010v079n11ABEH004114>
20. *Seongjun P., Deepak S., Kyeongjae C.* // Nano Letters. 2003. V. 3. № 9. P. 1273.
<https://doi.org/10.1021/nl0342747>
21. *Gulseren O., Yildirim T., Ciraci S.* // Phys. Rev. Letters. 2001. V. 87. № 11.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.116802>
22. *Schaefer D.W., Justice R.S.* // Macromolecules. 2007. V. 40. № 24. P. 8501.
<https://doi.org/10.1021/ma070356w>
23. *Раков Э.Г.* // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 6. С. 538.
<https://doi.org/10.1070/RC2013v082n06ABEH004340>