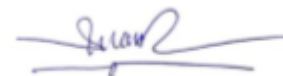


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Ле Динь Туан

**АДСОРБЦИЯ L- И D- ГИСТИДИНА
НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

1.4.4. Физическая химия

диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Бутырская Елена Васильевна

Воронеж - 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	04
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	09
1.1. Структура углеродных нанотрубок	09
1.2. Механические, электрические и сорбционные свойства углеродных нанотрубок	13
1.3. Некоторые методы синтеза углеродных нанотрубок	25
1.4. Стереохимия и методы разделения аминокислот	27
1.5. Кооперативность Н-связи.....	39
1.6. Пакет программ Gaussian для квантово-химических расчетов.....	42
Выводы к главе 1	42
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	44
2.1. Физико-химические характеристики углеродных нанотрубок и аминокислоты.....	44
2.3. Спектрофотометрический способ определения гистидина в водных растворах.....	46
2.3. Получение изотерм адсорбции гистидина на нанотрубках.....	47
2.4. Компьютерный эксперимент	48
2.5. Силы Ван-дер-Ваальса.....	50
2.6. Модель кластерной адсорбции	50
ГЛАВА 3. АДСОРБЦИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ГИСТИДИНА НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ И ЕЕ АНАЛИЗ В РАМКАХ МОДЕЛИ КЛАСТЕРНОЙ АДСОРБЦИИ.....	54
3.1. Температурная зависимость изотерм адсорбции L- и D- гистидина на углеродных нанотрубках MKN-SWCNT-S1 из водных растворов.....	54
3.2. Коэффициенты разделения	58
3.3. Анализ изотерм в рамках модели кластерной адсорбции	60
3.3.1. Кластерная адсорбция L- гистидина на углеродных нанотрубках в водных растворах при разных температурах	61

3.3.2. Кластерная адсорбция D- гистидина на углеродных нанотрубках в водных растворах при разных температурах.	68
3.3.3. Оценка термодинамических параметров адсорбции оптических изомеров гистидина на углеродных нанотрубках	76
3.4. Анализ температурной зависимости изотерм адсорбции на основе моделей Ленгмюра и БЭТ	79
Выводы к главе 3	87
ГЛАВА 4. АНАЛИЗ СОРБЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ L- И D-ГИСТИДИНА С НАНОТРУБКАМИ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ.....	90
4.1. Сорбционные взаимодействия индивидуальных биполярных ионов L- и D - гистидина с модельной правовращающей трубкой	90
4.2. Сорбционные взаимодействия димеров биполярных L- и D - гистидина с модельной правовращающей трубкой	98
4.3. Анализ структуры кластеров L- и D-гистидина в водном окружении ..	114
4.3.1. Структурные модели кластеров L- гистидина в водном окружении ..	114
4.3.2. Структурные модели кластеров D- гистидина в водном окружении ...	118
Выводы к главе 4	120
ВЫВОДЫ	122
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	123
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	125

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы.

Уникальные механические, электронные, оптические и сорбционные свойства углеродных нанотрубок (УНТ) обуславливают перспективность их применения во многих областях, включая нанотехнологию, биомедицину и хроматографическое разделение веществ. В частности, одной из проблем биомедицины является поиск эффективных сорбентов для разделения энантиомеров биологически активных веществ, что является крайне значимым для развития методов получения гомохиральных лекарственных препаратов. Необходимость их производства обусловлена различным характером взаимодействия L- и D- изомеров с живыми организмами, однако существующие хиральные сорбенты далеко не для всех энантиомеров обеспечивают достаточную величину коэффициентов разделения. Гистидин является незаменимой аминокислотой, используемой в биосинтезе белков, состоящих из аминокислот с левой хиральностью, поэтому L- гистидин обязательно должен поступать в организм с пищей, лекарственными препаратами или пищевыми добавками.

Углеродные нанотрубки, вследствие свойства хиральности, различным образом взаимодействуют с L- и D- изомерами, вследствие чего могут быть использованы для энантиоразделения. Однако в литературе нет четкого понимания природы различного сродства данного наносорбента к оптическим изомерам, а также отсутствует понимание сущности элементарного акта и механизма взаимодействия нанотрубок с энантиомерами на микроуровне; теория энантиоразделения на УНТ разработана недостаточно. Поэтому исследования, направленные на выявление основных физико-химических закономерностей взаимодействия углеродных нанотрубок с оптическими изомерами, являются актуальными как для физической химии, так и для биомедицинских приложений.

Цель работы: установление основных закономерностей равновесной адсорбции L- и D- гистидина на углеродных нанотрубках в водных растворах для

различных концентраций и температур и формирование представлений о хиральных взаимодействиях оптических изомеров с нанотрубками.

Задачи работы:

- получение изотерм адсорбции L- и D- гистидина на углеродных нанотрубках MKN-SWCNT S1 (mkNANO, Канада) в интервале температур 25°C - 80°C и их сравнительный анализ;

- установление особенностей структуры энантиомеров на УНТ путем интерпретации экспериментальных изотерм в рамках модели кластерной адсорбции;

- анализ особенностей сорбционных взаимодействий УНТ с энантиомерами гистидина в рамках моделей Ленгмюра, Брунауэра-Эммета- Теллера (БЭТ) и кластерного подхода;

- детализация элементарного акта адсорбции энантиомеров гистидина на углеродных нанотрубках методами квантовой химии.

Научная новизна работы:

- анализом экспериментальных изотерм установлено, что сорбционная емкость УНТ марки MKN-SWCNT-S1 к D-гистидину выше, чем к L-изомеру, что обусловлено различным взаимодействием энантиомеров с хиральными сорбентами;

- установлено, что величина адсорбции обеих форм гистидина на углеродных нанотрубках снижается по мере увеличения температуры;

- предложены атомно-молекулярные модели структуры сорбата на УНТ; доказано, что энантиомеры гистидина в изученном интервале концентраций и температур сорбируются на поверхности сорбента в форме индивидуальных цвиттер-ионов и кластеров из различного числа цвиттер-ионов (7, 8 и 13 для L-гистидина, 7 и 9 для D- гистидина);

- методами квантовой химии выявлены причины большей комплементарности УНТ к D- гистидину, а именно, для этой системы доказано повышенное число точечных контактов атомов O и N сорбата с нанотрубками, а также меньшее расстояние между их центрами масс по сравнению с L- изомером.

Методы исследования:

Спектрофотометрия, ультразвуковое диспергирование водно-кислотных суспензий УНТ, методы квантовой химии.

Теоретическая и практическая значимость

- экспериментально доказано и теоретически обосновано более высокое сродство углеродных нанотрубок к D- гистидину, по сравнению с L-изомером, для всех концентраций и температур;

- выявлен перспективный наносорбент для реализации процесса разделения оптических изомеров гистидина и показано, что в области исследованных концентраций и температур возможно количественное разделение L- и D- гистидина на углеродных нанотрубках MKN-SWCNT S1.

Положения, выносимые на защиту:

1. Комплекс экспериментальных данных, свидетельствующий, что углеродные нанотрубки имеют более высокое сродство к D- гистидину, чем к L изомеру, при всех исследованных концентрациях и температурах. С повышением температуры величина адсорбции энантиомеров гистидина на нанотрубках снижается.

2. Для исследованных температур и концентраций энантимеры гистидина сорбируются на УНТ в виде отдельных биполярных ионов и кластеров, число мономеров в которых может быть определено из изотермы адсорбции.

3. Оптические изомеры гистидина сорбируются на поверхности УНТ за счет сил Ван дер Ваальса и π - π стэкинговых взаимодействий. Повышенная комплементарность нанотрубок к D-изомеру обусловлена адсорбцией кластеров аминокислоты, обеспечивающих большее число точечных контактов D- гистидина с адсорбентом и повышенную величину энергии его адсорбции на нанотрубке.

Личный вклад автора. Все результаты исследования получены автором лично. Постановка цели и задач исследования, анализ и обсуждение полученных результатов осуществлены совместно с научным руководителем.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы представлены на следующих конференциях и симпозиумах:

- Всероссийском интернет-симпозиуме (с международным участием) "Химически модифицированные минералы и биополимеры в XXI веке", посвященном 100-летию науки о полимерах и 90-летию Воронежского государственного лесотехнического университета (Воронеж, 2020);

- IX Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» ФАГРАН-2021 (Воронеж, 2021);

- «EurasiaScience» - XLII Международной научно-практической конференции (Москва, 2021);

- Всероссийском симпозиуме с международным участием «Адсорбенты и промышленные адсорбционные процессы в XXI веке», посвященном 100 летию Н. В. Кельцева (Москва, 2021);

- Всероссийском симпозиуме и школе-конференции молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» (Севастополь, 2021);

- Всероссийской школе-семинаре по хроматографии, посвящённой 150-летию со дня рождения М.С. Цвета (Воронеж, 2022);

- Девятом Всероссийском симпозиуме и школе-конференции молодых ученых «Кинетика и динамика сорбционных процессов», приуроченном к 150-летию со дня рождения М.С. Цвета (Сочи, 2022).

Публикации. По результатам диссертации опубликованы 13 работ, из них 5 статей в рецензируемых научных журналах и изданиях, входящих в перечень ВАК Минобрнауки РФ (включая 4 публикации в журналах, индексируемых базами Scopus и Web of Science), а также 8 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и выводов, списка литературы из 180 источников и приложения. Работа изложена на 141 странице, включает 22 таблицы и 62 рисунка.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Структура углеродных нанотрубок

Однослойные углеродные нанотрубки представляют собой свернутый в цилиндр лист графена [1, 2]. Углеродные нанотрубки (УНТ) экспериментально обнаружены в 1991 году японским ученым С. Ииджимой [3, 4] при изучении сажи, образующейся на катоде при распылении графита в специальных условиях. Углеродные нанотрубки могут быть однослойными и многослойными (рис.1.1).

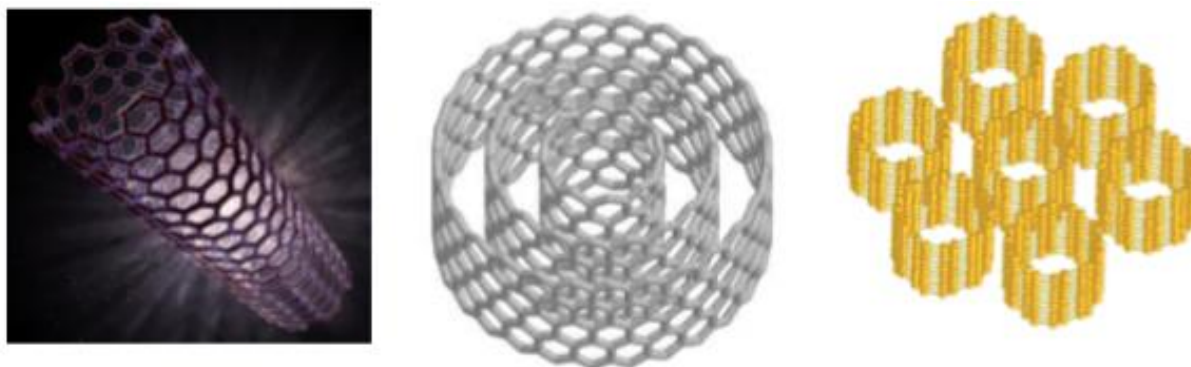


Рис. 1.1. Структурные формы УНТ: ОСУНТ, МУНТ, пучок ОСУНТ [4]

Структура однослойных углеродных нанотрубок. Однослойные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) имеют две разные области топологии (конец и боковая поверхность) [5], что приводит к различным физическим и химическим свойствам в этих двух областях. Конец трубки имеет структуру, аналогичную структуре молекулы фуллерена, состоящей из соединенных шестиугольников и пятиугольников, в вершинах которых находятся атомы углерода. Каждый шестиугольник окружен 6 пятиугольниками, и для образования замкнутой решетки структура должна быть кратной 12 пятиугольникам [2]. Боковая поверхность трубки является поверхностью цилиндра и состоит из шестиугольников с атомами С в вершинах. Структуру ОСУНТ можно подробно изучить с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) и сканирующего туннельного микроскопа (СТМ).

Математически ОСУНТ характеризуется диаметром трубки и углом θ (хиральным углом) - углом между вектором сворачивания нанотрубки \vec{C}_h , также называемым хиральным вектором (на рисунке 1.2) и базовым вектором \vec{a}_1 двумерной решетки графена.

Хиральный вектор определяется соотношением: $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$

Где n, m - целые числа, \vec{a}_1 и \vec{a}_2 - основные векторы решетки графена.

При сворачивании листа графена в трубку начало и конец вектора \vec{C}_h соединяются, целые числа n и m называются индексами хиральности.

Есть много способов выбрать базовые векторы \vec{a}_1, \vec{a}_2 . На рисунке 1.2 представлен один из способов их выбора:

$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \vec{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right)$$

Где a - постоянная решетки графена, $a = 0.246$ нм.

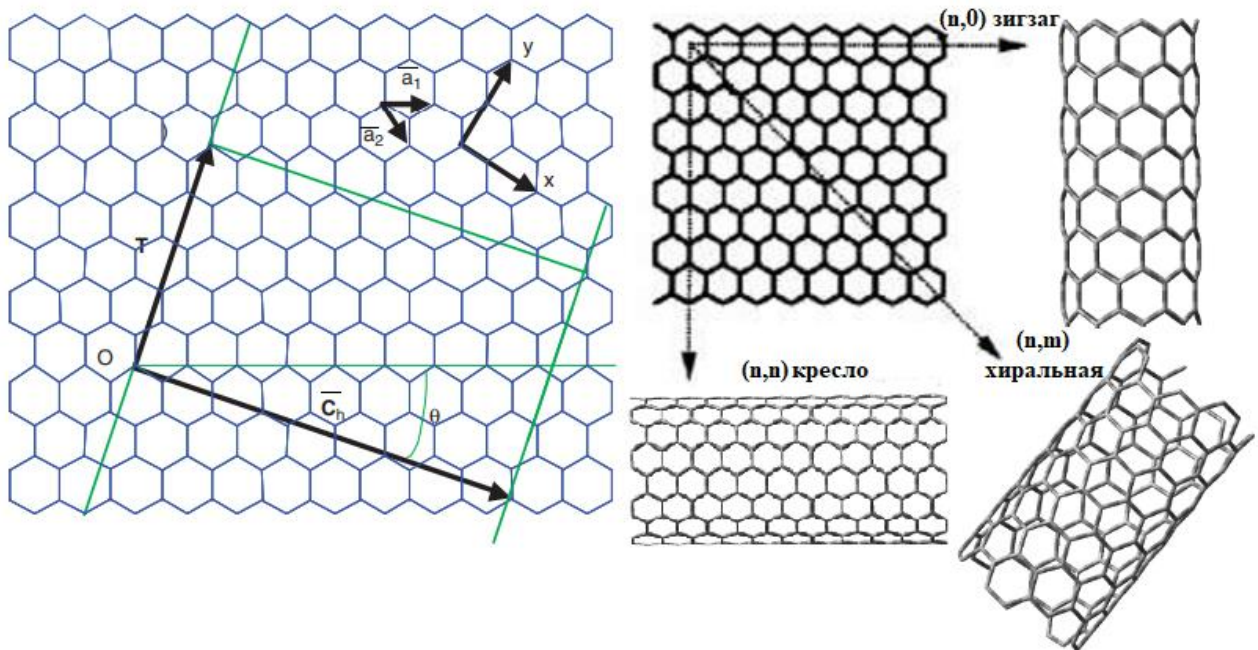


Рис. 1.2. Структура двумерной графитовой сетки, сворачиван в ОСУНТ и структуры УНТ

Кроме того, каждая ОСУНТ также может быть охарактеризована через угол θ , ($0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$) - угол наклона шестиугольника на стенке трубки относительно оси

трубы и через индексы хиральности (n, m) согласно соотношению:

$$\theta = \tan^{-1}\left[\sqrt{3}\left(\frac{m}{m+2n}\right)\right]$$

При различных значениях n, m и θ создаются три различных типа структур трубки: кресло, зигзаг и хиральные как показано в таблице 1.1.

Таблица 1.1.

Типы углеродных нанотрубок для различных углов хиральности θ

Тип структуры	θ	Индексы хиральности
Кресло (ахиральная)	30°	(n, n)
Зигзаг (ахиральная)	0°	($n, 0$)
Хиральная	$0^\circ < \theta < 30^\circ$	(n, m)

Диаметр d ОСУНТ определяется через индексы хиральности (n, m) следующим соотношением:

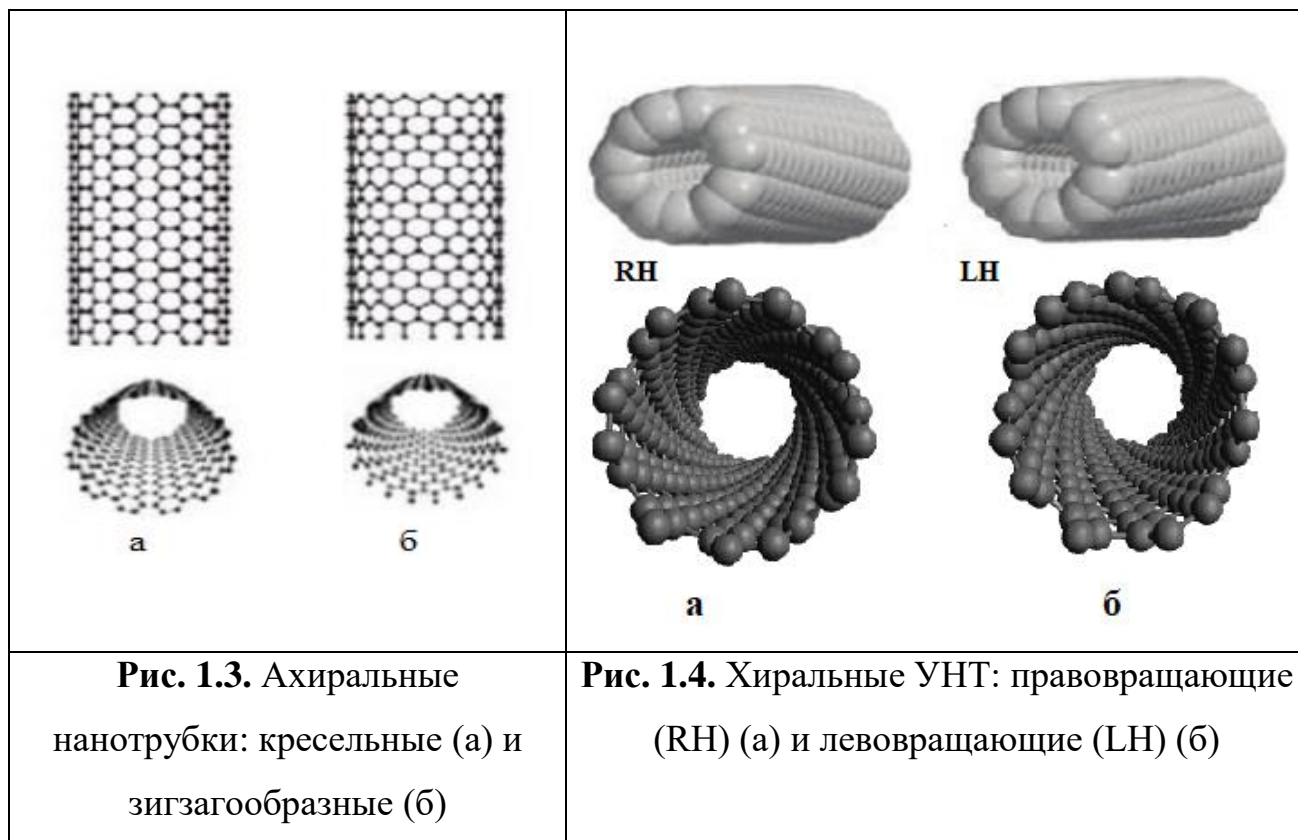
$$d = \frac{|C_h|}{\pi} = \sqrt{3} \frac{a_{c-c} \sqrt{(n^2 + nm + m^2)}}{\pi}$$

Где a_{c-c} - длина связи С-С в двумерной графеновой сетке, $a_{c-c} = 0.142$ нм, $\pi \sim 3.14$.

Выделяют три типа углеродных нанотрубок - кресельные УНТ, зигзагообразные УНТ и хиральные УНТ [1]. Каждый из этих типов образуется в зависимости от того, каким образом графеновая плоскость “сворачивается” в нанотрубку.

- Кромка кресельных УНТ похожа на кресло, данным УНТ соответствуют одинаковые индексы хиральности $m = n$, угол хиральности в этом случае равен 30° , ось трубки в этом случае образует прямой угол с двумя сторонами каждого гексагона (рис. 1.3а).
- Кромка зигзагообразных УНТ представляет собой ломаную зигзагообразную линию, угол хиральности и один из индексов хиральности данных трубок равен 0, ось трубки образует с двумя сторонами каждого гексагона угол, равный 0 (рис.1.3б).
- Все остальные трубки являются хиральными, эти трубки вызывают вращение плоскости поляризации проходящего через них линейно поляризованного света и обладают оптической активностью: правой (поворачивают плоскость

поляризации по часовой стрелке), или левой (поворачивают плоскость поляризации против часовой стрелки).



Структура многослойных углеродных нанотрубок. Три модели используются для описания структуры многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ).

"В первой модели (модель русской матрешки): МУНТ состоит из множества отдельных трубок ОСУНТ, вложенных одна в другую (рис. 1.5 (а)).

Вторая модель: (модель пергамента, свиток) МУНТ представляется графеновой плоскостью, свернутой в свиток (рис. 1.5 (б)).

Третий тип структуры МУНТ (рис. 1.5 (в)) представляет собой многослойную цилиндрическую структуру, которая составлена из небольших графеновых фрагментов и напоминает папье-маше" [6].

"Расстояние между слоями МУНТ близко к расстоянию между слоями графита в структуре графита, примерно 3.4\AA " [7]. "МУНТ имеет больший диаметр, чем ОСУНТ, и более химически инертна" [8].

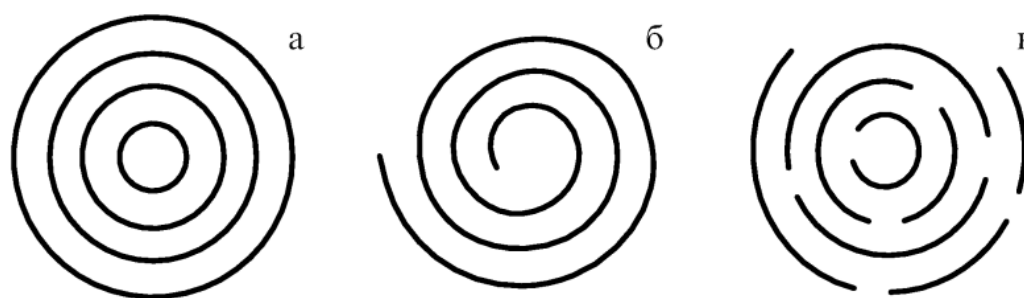


Рис. 1.5. Схематическое изображение наиболее распространенных структур многослойных нанотрубок [6]: (а) русская матрешка; (б) свиток; (в) папье-маше

1.2. Механические, электрические и сорбционные свойства углеродных нанотрубок

Механические свойства. УНТ являются очень прочным материалом, особенно в направлении оси нанотрубки, а также обладают очень высокой изгибной прочностью, поперечной упругостью и сопротивлением сжатию. Характеристикой механических свойств УНТ является набор модулей упругости, являющихся коэффициентами пропорциональности между напряжением и деформацией трубки в определенном направлении [9-12]. Прочность трубки на растяжение в продольном направлении характеризуется продольным модулем Юнга. Сравнение отдельных механических свойств УНТ с аналогичными свойствами стали представлено в табл. 1.2 [2].

Таблица 1.2.

Механические свойства УНТ и стали

Материал	Модуль Юнга (ГПа)	Прочность на разрыв (ГПа)	Плотность (г/см ³)
ОСУНТ	1054	150	1.4
МУНТ	1200	150	2.6
Сталь	208	0.4	7.8

Электрические свойства. Каждый атом углерода в УНТ имеет 4 валентных электрона и находится в состоянии sp^2 гибридизации. Три из 4-х электронов участвуют в образовании σ связей с соседними атомами углерода. Четвертая

негибридизованная p_z орбиталь участвует в формировании слабых делокализованных π связей (в графеновом листе p_z орбиталь перпендикулярна графеновой плоскости). Расчет зонной структуры УНТ показывает, что для ОСУНТ проводимость зависит от структуры, а именно проводящие свойства ОУНТ определяются индексами хиральности (n, m) . Теоретически можно доказать: если $(n - m)$ кратно 3, то ОСУНТ - обладает металлическим типом проводимости, если $(n - m)$ не кратно 3, то ОСУНТ - являются полупроводники [2, 13-16]. Следовательно, трубки кресельного типа ($m = n$) являются металлами, а трубки зигзаг со случайным распределением вектора свертки на $1/3$ состоят из металлических трубок, а на $2/3$ - из полупроводниковых [2].

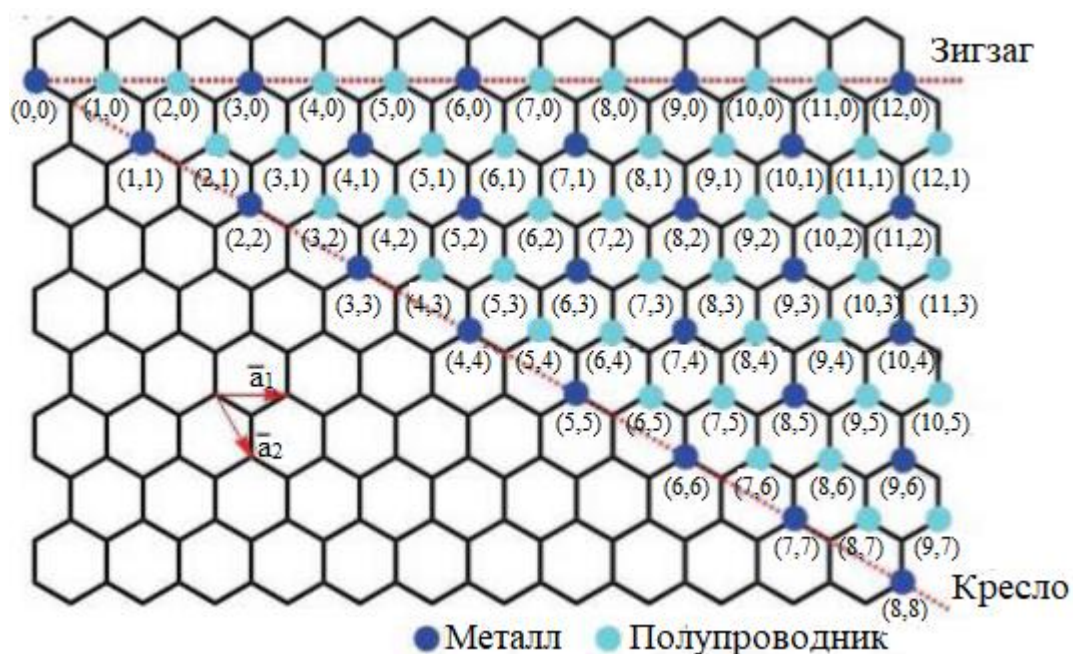


Рис. 1.6. Электрические свойства ОСУНТ в зависимости от индексов n и m

Сорбционные свойства УНТ. В последнее десятилетие проведено множество экспериментальных исследований адсорбционных свойств углеродных нанотрубок. В настоящее время существует множество исследовательских работ по адсорбции неорганических и органических веществ углеродными нанотрубками. В [8, 17-35] представлены работы по адсорбции неорганических веществ углеродными нанотрубками, а исследования газовой адсорбции органических веществ на УНТ отражены в большом количестве проектов [36-46].

В [18] нанoadсорбенты МУНТ_{5-15нм} и МУНТ_{16-25нм} применялись для удаления ионов Рb(II) и Ni(II) из красок, аккумуляторных и гальванических сточных вод. Адсорбционные исследования проводились с использованием МУНТ_{5-15нм} и МУНТ_{16-25нм} для адсорбции Рb(II) и Ni(II) из сточных вод химических производств. В частности, МУНТ_{5-15нм} обладают высокой адсорбционной емкостью 215.38 ± 0.03 мг/г по Рb(II) и 230.78 ± 0.01 мг/г по Ni(II). Опять же, максимальная адсорбционная способность 201.35 ± 0.02 и 206.40 ± 0.02 мг/г была достигнута для Рb(II) и Ni(II) с использованием МУНТ_{16-25нм}. В работе [19] после всестороннего обзора ряда материалов, используемых в качестве адсорбентов для удаления тяжелых металлов, испытания подтвердили высокую эффективность УНТ. Таким образом, можно предположить, что наиболее эффективным процессом адсорбции является использование функционализированных УНТ с ДЭС в качестве адсорбента. В работе [20] было предложено использовать окисленные плазмой многослойные УНТ в качестве адсорбентов для некоторых металлов вместо химически окисленных многослойных УНТ. Трубки, окисленные плазмой, показали улучшенную адсорбционную способность по сравнению с химически окисленными УНТ, в первую очередь за счет добавления функциональных групп, содержащих кислород, на поверхности УНТ. Окисленные плазмой УНТ имеют тенденцию легче десорбировать ионы металлов.

В обзоре [17] отмечено, что количество адсорбированного фенантрена на однослойных УНТ (ОУНТ) было на 2–4 порядка выше, чем на фуллеренах.

Для исследования процесса адсорбции газа внутри и снаружи однослойных углеродных нанотрубок авторами [23] были проведены эксперименты по адсорбции кислорода и азота. В первом случае использовали нанотрубки с закрытыми концами и оба газа адсорбировались только в межзельных каналах между упакованными нанотрубками. В термообработанных нанотрубках с открытыми концами газы сначала адсорбируются внутри трубок, а затем в межзельных каналах. Эти результаты показывают, что внутренняя часть нанотрубок имеет более сильное сродство к адсорбции газа, чем межзельные каналы пучков.

В [24] описана аминофункционализация многослойных углеродных нанотрубок, а также их применение в качестве адсорбента твердофазной экстракции. По данным авторов аминофункционализированные МУНТ обладают хорошей способностью удерживать Hg^{2+} , но обнаружено, что сырые и очищенные МУНТ его не адсорбируют.

Авторы [8] провели исследования влияния структуры УНТ на адсорбцию водорода. Водород преимущественно адсорбируется на дефектных участках и открытых концах однослойных и многостенных УНТ. Это физическая адсорбция. В [35] МУНТ карбоксилировали, и с помощью экспериментальных и вычислительных методов исследовали их адсорбционные свойства для удаления $As(V)$ и $Mn(VII)$ из промышленных сточных вод. Вследствие карбоксилирования адсорбционная емкость по удалению $As(V)$ и $Mn(VII)$ увеличилась с 210 и 205 мг/г для МУНТ до 275 и 255 мг/г для МУНТ- OCH_2CO_2H (рис. 1.7).

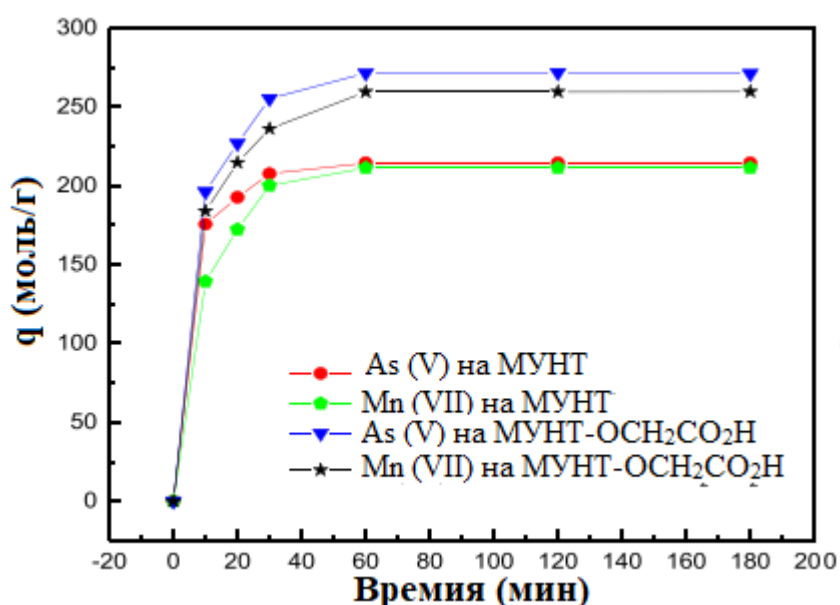


Рис. 1.7. Адсорбции $As(V)$ и $Mn(VII)$ на МУНТ и МУНТ- OCH_2CO_2H [35]

В [36] авторы исследовали процесс адсорбции фенантрена, линдана и атразина на нефункционализированных и OH -функционализированных МУНТ. Исследования показали, что адсорбция исследуемых соединений, когда МУНТ функционализированы гидрофильной группой, значительно снижается. Авторы [36] также обнаружили, что размер молекулы сорбата влияет на адсорбционную

способность УНТ: чем больше размер химического соединения, тем слабее поглощение.

В работе [37] колоночная хроматография впервые применена для изучения сорбции ранее малоизученных гетероциклических органических соединений (фуран, имидазол, оксазол и др.) на многостенных углеродных нанотрубках (МУНТ). Снижение pH снижает сорбцию ионизируемых соединений. В целом колоночная хроматография успешно применялась для изучения сорбции гетероциклических соединений на МУНТ и может быть применена для других углеродсодержащих сорбентов.

В [38] УНТ использованы для адсорбции ацетилен в трансформаторном масле. Процесс адсорбции молекул C_2H_2 исследован на основе расчетов теории функционала плотности (DFT), а затем проведено сравнение с экспериментальными данными. Результаты показывают, что УНТ повышают эффективность адсорбции ацетилен на 17%.

В работе [39] синтезирован и исследован новый магнитный адсорбент для извлечения опасных ароматических кислот (АК) на основе цеолит-имидазолатных каркасов Eu (ZIF-Eu), Fe_3O_4 и карбоксильных многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ- $COOH$). Эксперименты по адсорбции показали, что адсорбент обладает превосходным средством и селективностью и может обеспечивать селективную адсорбцию АК из ароматической смеси.

В [40] изучено влияние различных кислородсодержащих функциональных групп ($-COO^-$, $-OH$, $-C=O$, $-COO^-$) на адсорбцию сульфаниламидов УНТ с использованием расчета теории функционала плотности (DFT). Сочетании с экспериментами по адсорбции сульфадиметоксина, сульфаметизола, сульфаметазина, сульфаметоксазола углеродными нанотрубками с разной степенью окисления. Экспериментальные результаты показали, что адсорбция сульфаниламидов снижается с увеличением степени окисления УНТ и следует ряду сульфадиметоксин > сульфаметизол > сульфаметазин > сульфаметоксазол. Расчет DFT показал, что кислородсодержащие функциональные группы

ингибируют адсорбцию сульфаниламидов, причем ингибирующие эффекты снижаются в порядке $-\text{COO}^- > -\text{C}=\text{O} > -\text{OH} > -\text{COC}-$.

В работе [41] авторы исследовали адсорбцию фенантрена магнитными многостенными углеродными нанотрубками (ММУНТ) и многослойными углеродными нанотрубками. Адсорбция на ММУНТ слабее, чем на МУНТ. Значение pH не оказывало очевидного влияния на адсорбцию фенантрена для МУНТ, нагруженных различным железом. Для ММУНТ основными механизмами адсорбции на них фенантрена являются новые центры адсорбции, образованные за счет π - π -взаимодействий и магнитных градиентов. В этом исследовании ММУНТ после адсорбции гуминовой кислоты оказывали более слабое ингибирующее действие на адсорбцию фенантрена, чем МУНТ.

Адсорбция биологически активных веществ, а именно аминокислот на фуллеренах и УНТ, представляет значительный интерес и этой теме посвящено достаточно большое число работ [47-69]. Компьютерные инструменты и квантово-химические расчеты позволяют облегчить понимание механизма взаимодействий УНТ с биологическими молекулами.

В [47], авторы исследовали адсорбцию некоторых аминокислот на углеродных нанотрубках (3,3) и на листах графита посредством расчетов в теории функции плотности. Количественные результаты показывают, что глицин слабо связан с боковой стенкой нанотрубки, что предполагает участие в адсорбции только нековалентных взаимодействий.

В исследовании [48] авторы сообщили о стабильности комплексов, образованных углеродной нанотрубкой хиральности (5,5), содержащей внутри атом кальция, с аминокислотами с помощью вычислений методом DFT. Оптимизированные структуры представлены на рис. 1.8. Они разделили обсуждение свойств на 6 групп, используемых для характеристики тенденций в основных структурах аминокислот.

- группа 1: алифатические аминокислоты
- группа 2: аминокислоты с гидроксильными группами
- группа 3: аминокислоты с группами, содержащими серу

- группа 4: кислые аминокислоты и их амиды
- группа 5: основные аминокислоты
- группа 6. ароматические аминокислоты.



Рис. 1.8. Расположение аминокислот на УНТ (5,5)

Наиболее стабильные комплексы образуются с триптофаном, тирозином и фенилаланином, которые принадлежат к группе 6. Это говорит о том, что кольцевые структуры в этих разновидностях аминокислот способствуют стабилизации комплекса вследствие избыточной электронной плотности на поверхности молекул [47, 48].

В работе [50], авторы исследовали взаимодействие между функционализированными -COOH и -OH группами одностенными углеродными нанотрубками и тремя аминокислотами: L-глицин (Gly), L-лизин (Lys) и L-

фенилаланин (Phe). Цвиттер-ионы аминокислоты адсорбируются на поверхности ОСУНТ посредством полярного взаимодействия, π - π стэкирования, водородной и ковалентной связи. Пакетирование и полярное взаимодействие являются важными факторами для реализации адсорбции цвиттерионов Phe, Lys и Gly на боковой стенке ОСУНТ. Водородные и ковалентные связи, образованные с кислородсодержащими группами, являются доминирующими на концах ОСУНТ. Достаточно сильная межмолекулярная водородная связь образуется между биполярным ионом Lys и функционализированной УНТ, поскольку цвиттерион Lys имеет две аминогруппы. Выявленные авторами [50] типы межмолекулярных взаимодействий между аминокислотами и УНТ представлены на рис. 1.9.

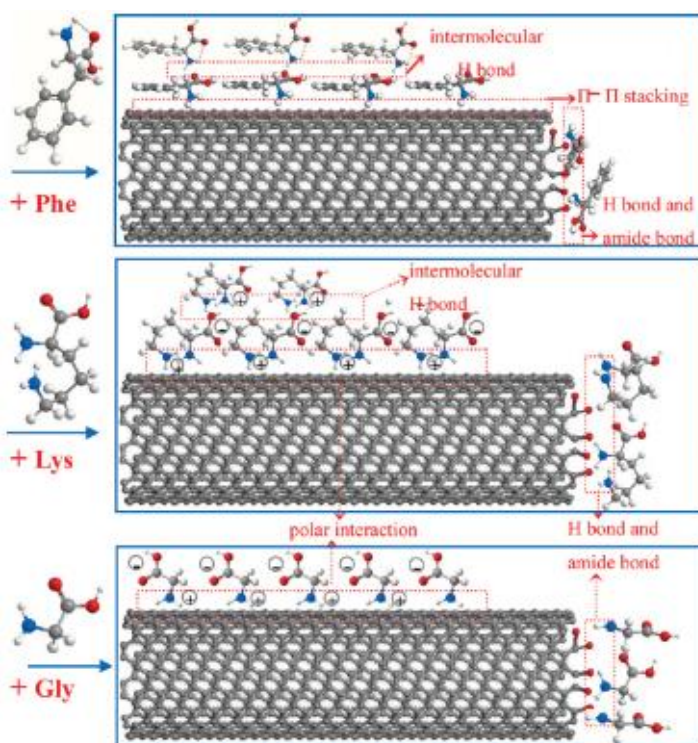


Рис. 1.9. Типы взаимодействия биполярных форм аминокислот с УНТ

В [51] исследователи провели оптимизацию структур нанотрубка - аминокислота в рамках приближения сильной связи на основе теории функционала плотности (DFT) для изучения взаимодействия зигзагообразных (10,0) углеродных нанотрубок и аминокислот глицин, гистидин, фенилаланин и цистеин. Их вычислительная модель включала глицин в биполярной и молекулярной формах. Показано, что энергия взаимодействия цвиттер-иона

глицина с УНТ является более высокой по сравнению с энергией адсорбции молекулярной формы. Для биполярной формы глицина связывание является самым сильным через активный сайт аминного азота (N), тогда как для молекулярной формы глицина и гистидина связывание в этом сайте слабее. Из результатов расчетов, приведенных в этой статье, можно предсказать, что белки могут легко образовывать стабильные связи с УНТ через свои активные центры карбонильного кислорода (O) и аминного азота (N). Расчеты также показали, что при адсорбции биполярного иона глицина на боковой стенке УНТ связь C-C глицина разрывается и молекула CO_2 отделяется от комплекса (рис. 1.10). Механизм разрыва связей C-C также изучен в [51] методом молекулярной динамики, проведенных при комнатной температуре. Было выполнено МД-моделирование длительностью 2000 фс. Механизм разрыва связи показан на рис. 1.10. После 19 фс длина C-C глицина увеличилась с 1.507 Å до 1.701 Å, данная связь склонна к разрыву. При 20 фс связь C-C глицина разрывается и высвобождается молекула CO_2 . Движение атомов после 1200 фс при МД-моделировании показывает полную диссоциацию глицина.

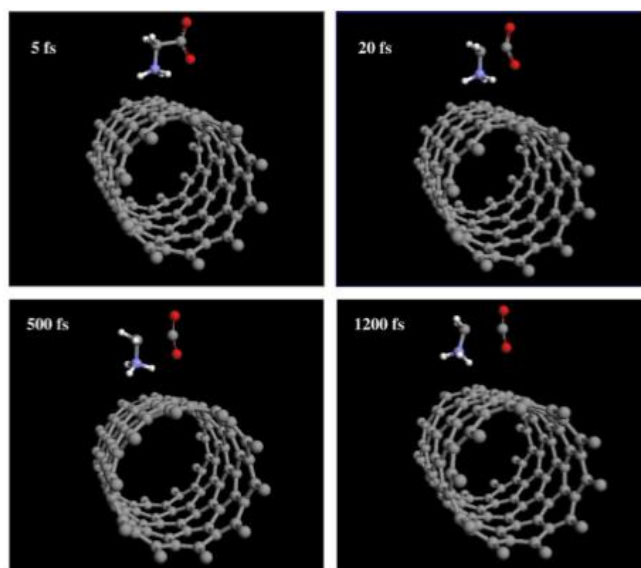


Рис. 1.10. Моментальные снимки МД моделирования разрыва биполярного иона глицина на УНТ при 300°K: 5 фс, 20 фс, 500 фс и 1200 фс [51]

Основная цель исследования [52] заключается в изучении возможности инкапсулирования внутрь УНТ трех аминокислот (аланин, аспаргиновая и

глутаминовая кислота), а также их адсорбции на внешней боковой поверхности трубки. Длина трубки была выбрана постоянной (26 Å), но ее радиус при моделировании постепенно увеличивался, чтобы понять его роль при капсулировании. Для аланина и аспарагиновой кислоты в оптимальной структуре дипольный момент аминокислоты коллинеарен оси трубки для обеспечения максимального Ван-дер-Ваальсова взаимодействия между сорбентом и сорбатом и минимизации отталкивания.

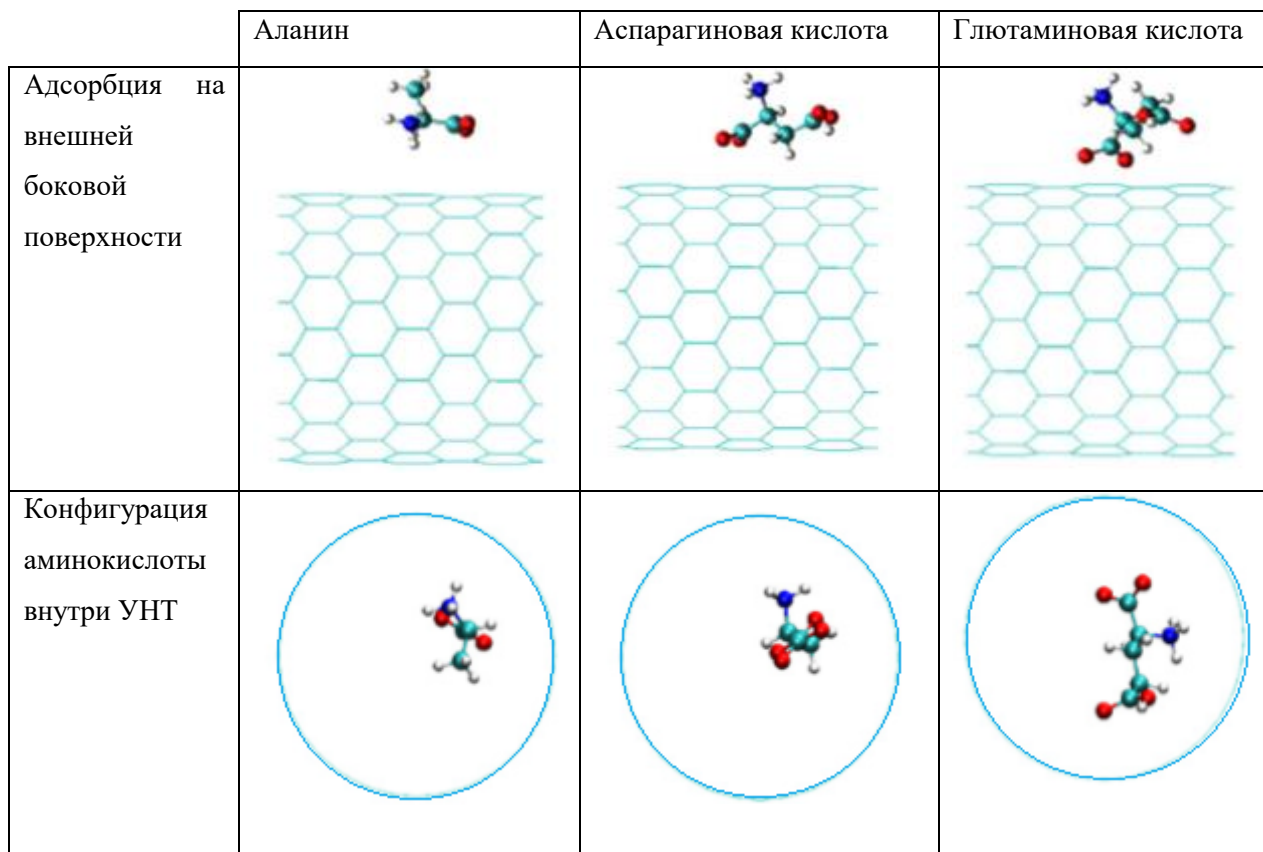


Рис. 1.11. Равновесная геометрия аланина, аспарагиновой кислоты и глутаминовой кислоты на внешней боковой поверхности и при инкапсулировании в одностенную УНТ (17, 0)

Что касается глутаминовой кислоты, то вследствие более длинная карбонильной цепи аминокислота адсорбируется вдоль внутренней поверхности трубки. Внутри нанотрубки ориентация глутаминовой кислоты определяется кривизной эндоэдральной трубки. Авторы [52] делают вывод, что молекулярная длина и радиус трубки играют решающую роль при адсорбции системы. Эволюция энергии взаимодействия аминокислоты с УНТ в зависимости от

радиуса трубки при эндоэдральном или экзоэдральном расположении аминокислоты изображена на рис. 1.12. Энергия взаимодействия аминокислоты и УНТ имеет большее значение при эндоэдральном расположении аминокислоты, независимо от радиуса трубки и молекулы. Тем не менее адсорбция может иметь место и на внешней, и внутренней поверхности трубок, или на участке канавки на стыке двух соседних трубок. С другой стороны, аминокислота может инкапсулироваться внутрь трубки или даже в промежуточный участок между тремя соседними трубками в пучке.

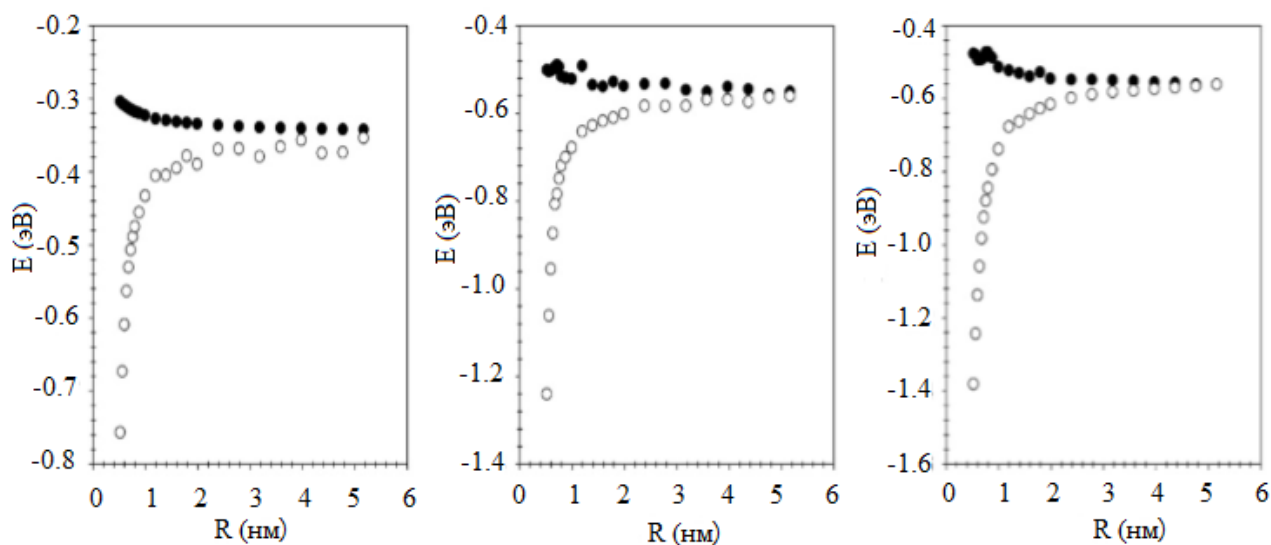


Рис. 1.12. Полная потенциальная энергия E как функция радиуса трубки R для аланина (слева), аспарагиновой кислоты (в центре) и глутаминовой кислоты (справа), а также для инкапсулированного (пустые кружки) и адсорбированного (черные кружки) положения молекул

Авторы [53-55] исследовали адсорбцию аланина на однослойной углеродной нанотрубке. В [53] они использовали расчеты *ab initio*, основанные на теории функционала плотности. Их исследование показывает, что энергия нековалентного взаимодействия аланина с нанотрубкой зависит от функциональной группы аминокислоты, расположенной ближе к стенке трубки. Наиболее благоприятным путем адсорбции является взаимодействие через аминогруппу аланина. На рисунке 1.13 показаны структуры комплекса УНТ + аланин с различной ориентацией аланина. Представлены три случая:

- взаимодействие метильной группы аланина с нанотрубкой.
- адсорбция аланина через аминогруппу (NH_2)
- взаимодействие карбоксильной группы аланина с нанотрубкой.

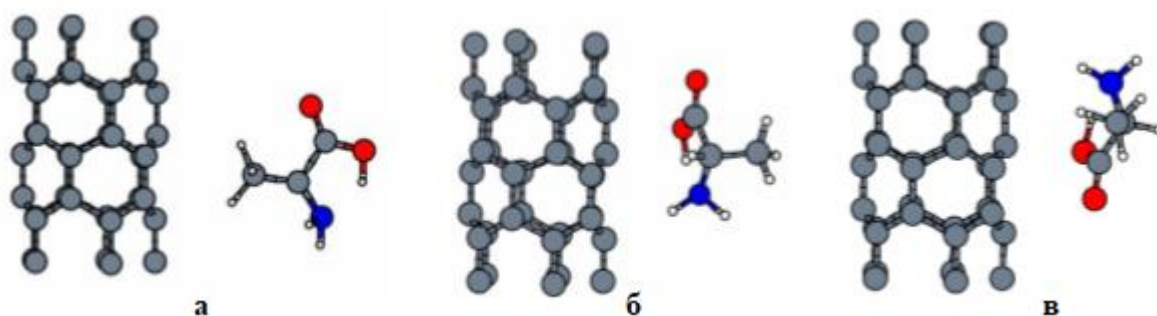


Рис. 1.13. Оптимизированные структуры аланина на углеродной нанотрубке (5, 0): (а) взаимодействие УНТ с метильной группой (б) с аминной группой; (в) - с карбоксильной группой

Механизм адсорбции молекул аланина на поверхности полупроводниковых зигзагообразных однослойных углеродных нанотрубок (8,0) был также исследован квантово-химически с применением теории функционала плотности [54]. Полученные термодинамические данные указывают на благоприятное связывание L-аланина УНТ, зависящие от ориентации молекул L-аланина. Авторы [55] исследовали инкапсуляцию молекулы аланина внутрь одностенной углеродной нанотрубки и определили энергию взаимодействия аланина с одностенными углеродными нанотрубками с различными радиусами. Результаты показывают, что молекула аланина инкапсулируется внутрь нанотрубок радиусом более 3.75 Å.

В работе [56] исследованы взаимодействия молекулы глицина с боковой поверхностью УНТ. При реакции со стенками трубки глицин образует стабильные комплексы через атом азота. Наиболее стабильные конфигурации при адсорбции глицина на УНТ представлены на рисунке 1 вместе с их энергиями взаимодействия. При повороте аминокислоты к УНТ атомом азота адсорбция является эндотермической, а при повороте атомом углерода экзотермической.

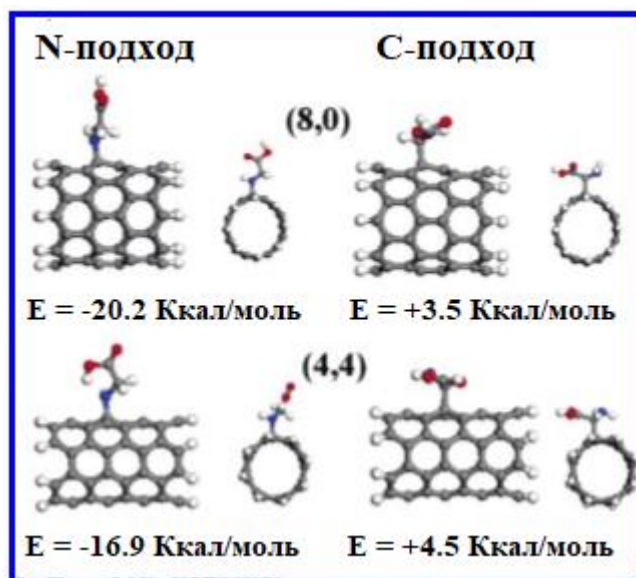


Рис. 1.14. Оптимизированные структуры глицина на боковой поверхности УНТ (8,0) и (4,4)

В [57] расчеты методом функционала плотности были применены для исследования адсорбции молекулы глицина на одностенных бор-азотных нанотрубках типа «зигзаг» и «кресло». Функциональные группы глицина адсорбируются на нанотрубках (5,0) и (5,5) через находящийся на их поверхности атом азота, являющийся наиболее электроотрицательным атомом нанотрубки. Установлено, что адсорбция глицина через группу OH наиболее стабильна как для (5,0), так и для (5,5) структур.

В [58] отмечено, что энергия адсорбции увеличивается при увеличении диаметра УНТ, аналогично энергия адсорбции увеличивается при увеличении длины УНТ.

1.3. Некоторые методы синтеза углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки могут быть синтезированы большим числом методов, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки.

Дуговой метод. Дуговой метод был применен в 1991 г. японским ученым С. Иджимой [3, 4, 70]. Эффективность этого метода невелика (около 30%) и позволяет получать как ОСУНТ, так и МУНТ длиной до 50 мкм с небольшими

дефектами. Этот метод наиболее часто применяется для синтеза углеродных нанотрубок и заключается в испарении графитового электрода во время дугового разряда (сила тока 100А) в гелиевой камере. Во время этого процесса углерод, содержащийся в отрицательном электроде, сублимируется из-за высоких температур разряда, затем происходит его конденсация.

Метод лазерной абляции. В 1995 году Т. Гуо и др. [71] предложили метод синтеза УНТ, основанный на испарении под действием лазера мишени, состоящей из смеси графита и переходного металла (Ni или сплавы Ni-Co). Эти авторы успешно испарили 15% мишени и после очистки получили 50% УНТ. Во время лазерной абляции лазерный импульс испаряет графит и переходной металл, являющийся катализатором, в высокотемпературном реакторе в атмосфере инертного газа. Нанотрубки конденсируются на поверхности реактора, имеющей более низкую температуру. Эффективность этого метода составляет примерно 70%, основным продуктом являются ОУНТ с диаметром, контролируемым температурой реакции. Однако использование этого метода все еще ограничено из-за высокой стоимости очистки продукта.

Метод измельчения шариками и нагрева. В 1999 году австралийская группа Ying Chen и его коллеги [72] использовали метод шаровой мельницы для успешного синтеза УНТ. В этом методе используется порошок чистого графита (99.8%), который измельчается в газообразном аргоне при давлении 300 кПа в течении десятков (сотен) часов. В процессе измельчения из графитового порошка образуются ростки УНТ. Порошок после измельчения инкубируют при высокой температуре (около 1400⁰С), эти ростки растут и производят УНТ. Метод измельчения шариками очень прост, но эффективность генерации УНТ очень низкая, поэтому в настоящее время этот метод не пользуется популярностью.

Метод химического осаждения из паровой фазы. Данный метод имеет низкую стоимость производства и высокую эффективность, вследствие чего представляется достаточно перспективным методом синтеза нанотрубок и углеродных нановолокон. Продукт имеет средний диаметр около 30-200 нм [73]. В этом методе подложка SiO₂/Si покрыта слоем металла или сплава. После

термического отжига в атмосфере инертного газа формируются наноразмерные частицы. Затем в реакцию включаются источники углеводородного газа для синтеза УНТ на этих частицах.

Этот метод относительно прост при переходе от лабораторных масштабов к практическому применению из-за простого оборудования и низкой температуры синтеза (ниже 1000°C). Этот метод применяется при селективном синтезе ОСУНТ или МУНТ, а также для синтеза УНВ (нановолокн). Очистка полученных УНТ путем удаления катализатора и носителя также проста и удобна.

1.4. Стереохимия и методы разделения аминокислот

Стереохимия аминокислот. Аминокислотами (АК) называют органические соединения, которые в своем составе содержат амино- ($-\text{NH}_2$) и карбоксильную группу ($-\text{COOH}$) [74].

Аминокислоты являются основными структурными единицами белков. Все аминокислоты, кроме глицина, имеют стереогенный центр - sp^3 -гибридизированный атом углерода с четырьмя разными заместителями, что обуславливает их хиральность. Глицин, боковая цепь которого представляет собой атом Н, свойством хиральности не обладает. Остальные аминокислоты, вследствие наличия указанного стереогенного центра, существуют в виде пары оптических изомеров, которые являются зеркальным отображением друг друга и называются энантиомерами. Они обладают практически идентичными физическими свойствами, что делает их очень трудно отличимыми друг от друга. К различным свойствам оптических изомеров относится, во-первых, поворот плоскости поляризации линейнополяризованного света на один и тот же угол, но в разных направлениях. Это является следствием различия в скоростях левого и правого циркулярно-поляризованных лучей, на которые может быть разложен линейно поляризованный свет [75-77]. Во-вторых, оптически активные молекулы преимущественно поглощают свет с круговой поляризацией в одном направлении, т.е. их коэффициенты поглощения света, поляризованного по

правому и левому кругу различны, на чем основано явление кругового дихроизма. Круговой дихроизм - это метод абсорбционной спектроскопии, основанный на дифференциальном поглощении света с левой и правой круговой поляризацией. Количественной мерой кругового дихроизма служит разность величин поглощения право- и лево- поляризованного по кругу света (или коэффициентов поглощения) на единицу длины среды и на единицу концентрации оптически активной компоненты.

Угол вращения плоскости поляризации может быть определен на поляриметре. Круговой дихроизм может быть определен с помощью приборов колебательной спектроскопии кругового дихроизма.

Кроме угла вращения плоскости поляризации линейно поляризованного света α , часто используется характеристика, называемая удельным вращением. Удельное вращение связано с углом поворота плоскости поляризации α формулой: $\alpha_{уд} = 100 \alpha / (l \cdot c)$, где c - концентрация оптически активного вещества в растворе (г/100 мл раствора), l - толщина слоя.

Живые организмы состоят большого числа хиральных биомолекул, таких как L-аминокислоты, D-сахара, белки и нуклеиновые кислоты. Из-за этой естественной асимметрии хиральные препараты различным образом взаимодействуют с биохимическими системами, даже если они неотличимы в большинстве неживых сред [78].

Механизм хирального распознавания. Понимание механизма хирального распознавания в настоящее время не достигнуто. Ответ на этот вопрос позволил бы исследователям предсказать, какой селектор лучше всего разделяет энантиомеры хиральных соединений. Механизмы хирального распознавания могут быть изучены наиболее эффективно, если известна точная структура хирального селектора, особенно для селекторов незначительных размеров.

Модель трехточечного взаимодействия. Ключевым этапом хирального распознавания является образование диастереоизомерных комплексов между энантиомерами и хиральным селектором. Результаты молекулярного распознавания

обусловлены различиями в свободной энергии Гиббса между двумя диастереоизомерными комплексами энантиомер - селектор.

Первой и практически единственной теорией хирального распознавания является теория трехточечного взаимодействия. В 1933 году Иссон и Стедман работали над количественными соотношениями структура - активность, они предположили, что между хиральным препаратом и его мишенью необходимо минимум три точки крепления, чтобы объяснить различную физиологическую активность [79]. Пятнадцать лет спустя Огстон использовал трехточечную модель в своей работе по хиральным ферментативным реакциям [80]. Позже Далглиш адаптировал его для тонкослойной хроматографии [81]. Модель объясняет дифференциальное связывание двух энантиомеров с хиральным трехточечным сайтом на селекторе. На рис. 1.15а показано, что один энантиомер может иметь три заместителя, соответствующие трехточечному сайту селектора. Независимо от того, как вращается его зеркальное отображение, второй энантиомер может соответствовать максимум только двум сайтам (рис. 1.15б).

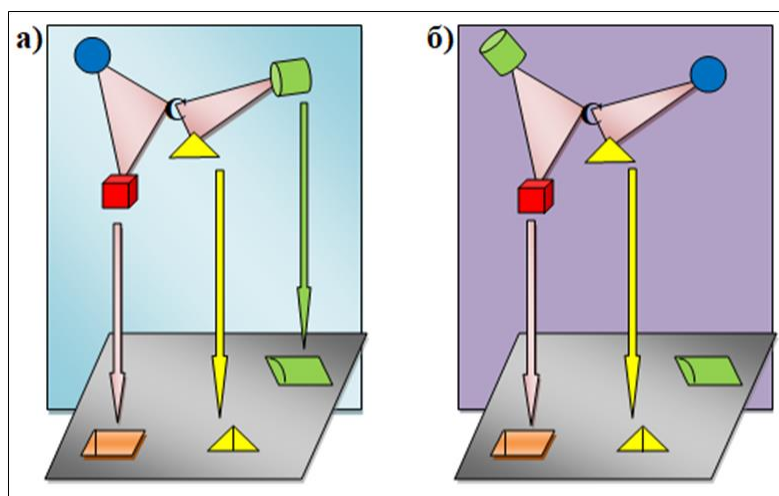


Рис. 1.15. Модель трехточечного взаимодействия [68]

В исходной трехточечной модели взаимодействия на всех сайтах соответствовали притяжениям. С точки зрения современного разделения, отталкивание и притяжение - противоположности. Однако со стереохимической точки зрения отталкивание считается таким же продуктивным взаимодействием для хирального распознавания, как и притяжение. Например, два взаимодействия

могут быть отталкивающими, если третье взаимодействие достаточно сильное, чтобы способствовать образованию по крайней мере одного из двух возможных диастереоизомерных комплексов селектора-лиганда [83]. Если все три взаимодействия являются привлекательными, то энантиомер на рисунке 1.15а обязательно будет более тесно связан с рецептором, чем энантиомер на рисунке 1.15б. Ключевым моментом в модели трехточечного взаимодействия является то, что требуется по крайней мере три одновременных взаимодействия, и что они должны происходить с тремя разными заместителями, присоединенными к стереогенному центру. Два разных взаимодействия с одним и тем же заместителем увеличивают только энергию связывания селектор-лиганд, но не эффективность хирального дифференцирования.

Несмотря на широкое признание, эта модель подвергалась критике [84, 85]. В случае связывания D- и L-изоцитрата в активном центре изоцитратдегидрогеназы исследования установили, что использовались все четыре заместителя асимметричного атома углерода [84]. Исследователи представили множество случаев, когда не требовалось трех точек взаимодействия [83, 85].

Тем не менее, в настоящее время теория трехточечного взаимодействия остается единственной теорией хирального распознавания.

Получение информации о механизмах хирального распознавания. Поиски хиральных селекторов можно разделить на синтетический путь и естественный путь. На самом деле ни один из этих двух классов селекторов не является чистым на 100%. Полусинтетический класс наиболее близок к идеалу, потому что многие синтетические селекторы основаны на естественных молекулах, а многие природные селекторы химически модифицированы для улучшения их исходных свойств.

Большая часть информации о механизмах хирального распознавания получена путем измерения энергии связи двух комплексов, возникающих при взаимодействии хирального селектора с энантиомерами [82, 86]. Для анализа взаимодействий хирального селектора (в твердом или жидком состоянии) с оптическими изомерами используют спектроскопические методы [87]. Круговой

дихроизм и оптическая вращательная дисперсия являются важными методами оценки структурных свойств селекторных аддуктов [88]. ЯМР может специфически исследовать положение атомов ^1H и ^{13}C и отличать один энантиомер от другого. Рентгеновская кристаллография - мощный метод исследования абсолютной конфигурации диастереоизомерных комплексов, но только в твердом состоянии. Анизотропия флуоресценции - это метод поляризации, который измеряет вращательное движение флуоресцирующей молекулы или комплекса молекула-селектор в растворе [89]. В [90] авторы определили абсолютную конфигурацию 3,3,4,4-тетраметил-1,1-дифосфаферроцен-2-карбоксальдегида по рентгеновской дифракции. Спектры оптической вращательной дисперсии обоих энантиомеров показаны на рис. 1.16.

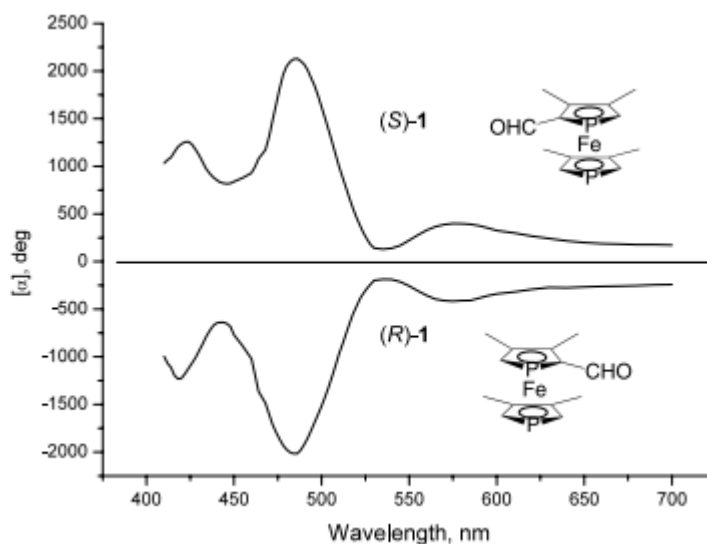


Рис. 1.16. Спектры оптической вращательной дисперсии двух энантиомеров

В методах разделения энантиомеров используют хиральные селекторы. Между подвижной и стационарной фазами протекают множественные реакции ассоциации - диссоциации. В хроматографии чаще всего используют хиральные стационарные фазы, которые получают присоединением селектора к неподвижной фазе. Энантиомеры вводят в жидкую, газовую или сверхкритическую подвижную фазу. Они движутся с немного разными скоростями в соответствии с их константами связывания с хиральным селектором. В капиллярном электрофорезе стационарной фазы фактически не

существует; заряженный хиральный селектор добавляется к электролиту, различным образом связывает два энантиомера и перемещается в электрическом поле в соответствии с его электрофоретической подвижностью. Растворенный хиральный селектор можно рассматривать как псевдофазу. Время миграции энантиомеров зависит от их констант связывания.

Варьированием температуры исследования можно изучать термодинамику хиральных механизмов. Наклон и пересечение графиков Вант-Гоффа ($\log k$ vs $1/T$, где k - коэффициент удерживания энантиомера, а T - абсолютная температура) содержат изменения энтальпии и энтропии, соответственно, соответственно, каждого глобального взаимодействия энантиомера и селектора. Сравнение значений для двух энантиомеров дает информацию о хиральном взаимодействии [91]. Термодинамические параметры, константа связывания и изменения энтальпии или энтропии соответствуют общей ассоциации энантиомер- хиральный селектор.

Информация, касающаяся механизма энантиоселективного разделения, иногда может быть получена путем изменения экспериментальных условий контролируемым или последовательным образом. Состав, pH, полярность или ионная сила подвижной фазы могут быть изменены, или химическая группа анализируемого вещества или селектора (или того и другого) может быть замещена или дериватизирована (или и то, и другое).

Компьютерные методы используют химическую теорию для установления хиральных механизмов распознавания. Программное обеспечение вычисляет координаты атомов и вычисляет наилучшую молекулярную конформацию, соответствующую минимальной энергии системы хиральный селектор - энантиомер. Полученные в результате красивые модели ассоциации хиральная молекула-селектор особенно полезны в кристаллографии и ГХ. В ЖХ они могут хорошо объяснить конкретное энантиоразделение, но зачастую у них нет предсказательной способности, поскольку модели игнорируют критические эффекты растворителя в конкретном взаимодействии.

Другой подход - собрать множество экспериментальных результатов и определить количественные соотношения структура – удерживание. Этот подход

классифицирует экспериментальные результаты, связывая условия, селекторы и успешно разделенные энантиомерные пары; однако он не дает много информации о хиральном механизме распознавания [92]. Тем не менее, такая база данных, используемая с вероятностными правилами и статистическим подходом, обладает очень хорошей предсказательной способностью [93].

Молекулярная регулировка для трехточечного взаимодействия. В конце 1970-х годов [94] были введены π -донорные и π -акцепторные хиральные селекторы. Позже селектор (R) -N- (3,5-динитробензоил) фенилглицина был специально разработан для изучения π -связывания [95]. Динитробензоильная группа селектора (которая является π -донором) может взаимодействовать с добавленным в энантиомер π -акцептором [96]. Двумя другими возможными взаимодействиями могут быть π - π стэкинг, водородная связь или стерическое отталкивание.

Один из успешных селекторов на данный момент, Whelk-O-1, имеет два асимметричных центра, которые являются частью кольца, и две связи с двумя объемными электронно-богатыми (кислотным и основным) заместителями. Хиральная стационарная фаза Whelk-O 1 основана на 1-(3,5-динитробензамидо)-1,2,3,4-тетрагидрофенантрене.

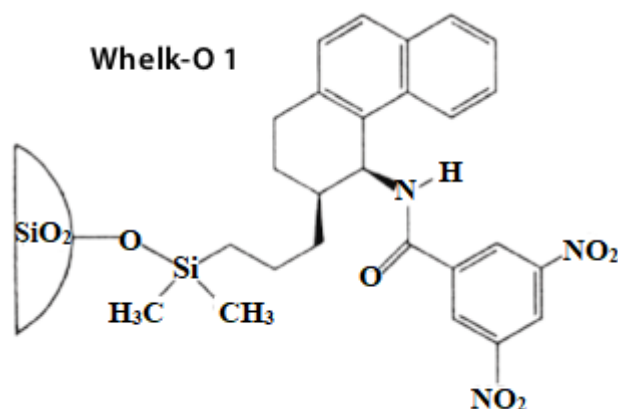


Рис. 1.17. Хиральная стационарная фаза Whelk-O 1

Эта фаза позволяет разделить рацематы из ряда семейств, включая амиды, эпоксиды, сложные эфиры, мочевины, карбаматы, простые эфиры, азиридины, фосфонаты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и спирты.

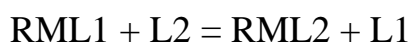
Энантиомеры, которые имеют заметное различие в стереогенном центре, всегда легче разделить. В частности, два энантиомера, содержащие асимметричный атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями, сильно различающимися по полярности и размеру, могут использовать различные хиральные селекторы для разделения. Напротив, разделение энантиомеров, в которых асимметрический атом С связан с менее отчетливыми заместителями (например, 2-бутанол) является сложной задачей. Обычный способ дифференцировать энантиомеры - это их дериватизация, а затем их анализ с помощью ГХ на хиральной стационарной фазе циклодекстрина; с помощью этой процедуры можно легко разделить энантиомеры производных трифторацетил-2-бутанола [97-100].

Методы энантиоразделения аминокислот. Жизнь по существу построена с использованием L-аминокислот в качестве строительных блоков, поэтому важнейшей проблемой фармацевтической, пищевой и сельскохозяйственной химической промышленности является получение гомохиральных продуктов. Эта проблема может быть решена, во-первых, путем селективного синтеза только одного энантиомера, во-вторых, путем разделения смесей оптических изомеров. Высокоселективные реакции, приводящие к получению большого количества чистых энантиомеров являются пока исключением, вследствие этого развитие методов энантиоселективных технологий разделения является важнейшим направлением современной биомедицины. Самой универсальной техникой энантиоразделения является хроматография. Разделение энантиомеров основано на использовании либо хиральных неподвижных фаз, либо хиральных элюентов, либо на образовании диастереомерных солей. В 1968 г. Даванковым В.А. была опубликована работа, в которой впервые жидкостная хроматография была применена для разделения L- и D- пролина [101].

Хиральная лигандообменная хроматографии. Хиральная лигандообменная хроматография Даванкова основана на лигандообменной хроматографии (ЛОХ), развитой Гельферихом [101, 102]. В лигандообменной хроматографии стационарной фазой является ионообменник, включающий ионы металлов (как

правило, переходных), которые могут образовывать координационные связи с разделяемыми лигандами. Основная идея заключалась в том, чтобы иммобилизовать такие ионы, как Cu(II) или Ni(II), на неподвижной фазе, в частности, катионообменнике с сульфо- или карбоксильными функциональными группами [103] с последующим образованием их комплексов с разделяемыми лигандами, распределенными в подвижной фазе. Лиганды представляют собой электронодонорные молекулы, обычно амины, аминокислоты или гидроксильные соединения. Те аналиты, которые образуют более прочные комплексы с центральным ионом, дольше удерживаются на такой неподвижной фазе.

При лигандном обмене один лиганд (L1) хелатно связанный с металлом сорбента R заменяется на другой лиганд (L2) в соответствии с реакцией [104]:



Энантиомерные разделения методом ЛОХ нетрудно объяснить, учитывая динамическое образование гомохирального комплекса между лигандами и металлом M, например, Cu(II). Этот гомохиральный комплекс в присутствии энантиомерной смеси α аминокислот подвергается процессу обмена лигандами. Реализация процесса разделения основана на различиях между константами равновесия и кинетикой или скоростями реакций обмена лигандов. В результате, когда достигается хиральное разделение, происходит образование псевдогомохиральных и псевдогетерохиральных комплексов с необходимыми временами жизни и различной удерживающей способностью. Следовательно, образуются комплексы с разной стабильностью (и продолжительностью жизни). Основой для разделения энантиомеров являются, в основном, различия в лабильности псевдогомохиральных и псевдогетерохиральных комплексов, которые могут (хотя и не всегда) приводить к различным взаимодействиям с неподвижной фазой и, следовательно, к разным хроматографическим удерживающим свойствам. В принципе, хиральный селектор должен вступать по крайней мере в трехточечное взаимодействие с энантиомерами, чтобы иметь возможность распознавать разницу в пространственной структуре последних. Следовательно, в ЛОХ можно использовать только металлы, образующие

кинетически лабильные комплексы, предпочтительно Cu(II), Ni(II) и Zn(II). Ионы Cr(III), Co(III), Pd(II) образуют кинетически инертные стабильные комплексы, непригодные для ЛОХ. Однако вторая координационная сфера этих комплексов, которая фактически является их сольватной оболочкой, также хорошо организована и действительно обменивается своими лигандами, так что процесс энантиоселективной хроматографии также может быть основан на обмене лигандов внешней координационной сферы.

Разделение энантиомеров через диастереомеры. Хиральные соединения, синтезированные из ахиральных исходных материалов и реагентов, обычно являются рацемическими (то есть представляют собой смесь энантиомеров 50:50). Поскольку энантиомеры обладают идентичными физическими свойствами, такими как растворимость и температура плавления, их разделение чрезвычайно затруднено. Диастереомеры, напротив, обладают различными физическими свойствами, и этот факт используется для достижения разделения рацематов. Реакция рацемата с энантиомерно чистым хиральным реагентом дает смесь диастереомеров, которую можно разделить. Например, если рацемическая смесь хирального спирта реагирует с энантиомерно чистой карбоновой кислотой, результатом является смесь диастереомеров: в этом случае, поскольку использовался чистый (R) энантиомер кислоты, продукт представляет собой смесь (R-R) и (R-S) диастереомерных сложных эфиров, которые теоретически могут быть разделены по их различным физическим свойствам [105, 106].

Методы селективного связывания с ферментами. В природе только один из двух энантиомеров встречается в пептидах, ферментах и других белках. Поскольку ферменты хиральны, они очень селективны по отношению к энантиомерам реагирующего вещества. Вследствие этого широко используемым методом энантиоразделения является обработка рацемата ферментом, который распознает один энантиомер и превращает его в другой продукт, в то время как другой энантиомер остается нетронутым. После обработки ферментом две энантиомерные формы имеют разные физические свойства и могут быть легко разделены. Эти кинетические разрешения можно проводить в небольших

лабораторных экспериментах, а также в крупномасштабных промышленных процессах. Однако их ограничение заключается в том, что оба энантиомера могут быть получены только с максимальным теоретическим выходом 50%.

"Наибольшее значение метод приобрел для стереоспецифического гидролиза N-ациламинокислот. Под действием фермента ацилазы L-изомер гидролизуется в 1000 раз быстрее D-изомера, и после окончания ферментативной реакции легко можно разделить L-аминокислоту и D-ацетиламинокислоту" [107].

Ферментативный метод для энантиомерного разделения аминокислот предложен в патенте [108]. Указанный способ разделения заключается в обработке рацемической смеси указанной аминокислоты глутаровым ангидридом, а затем ферментом *Glutaryl 7-ACA acylase*, что позволяет выделить один из энантиомеров указанной аминокислоты, при этом другой энантиомер остается в виде производного соответствующего глутариламида.

Методы, основанные на кристаллизации энантиомеров. В ряде случаев растворы оптических изомеров при снижении температуры кристаллизуются различным образом. А именно, при кристаллизации образуются два гомохиральных кристалла: один кристалл является D-изомером, а второй - L-изомером [109]. Эти кристаллы могут быть отделены друг от друга механически. Впервые ращепление рацематов кристаллизацией было выполнено в 1948г. Пастером, получившим из пересыщенного раствора винной кислоты лево- и право- вращающий кристаллы. Однако большое число исследований, выполненное после работы Пастера, показало, что применение данного метода ращепления рацематов ограничено, поскольку далеко не всегда при кристаллизации образуются энантиомерно чистые кристаллы. Рацематы только трех аминокислот (аспарагиновой, треониновой и глутаминовой) хорошо ращепляются этим методом [110].

Результаты разделения отдельных энантиомеров на хиральных сорбентах. В работах [111-116] авторы представили результаты разделения некоторых энантиомеров на хиральных сорбентах. Согласно [111], хиральные однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ)

были непосредственно применены для энантиоразделения фармацевтических препаратов: пропранолол, амлодипин, лауданозин, нефопам и циталопрам. Значения коэффициентов селективности составляют от 1.006 до 2.89. Авторы [112] исследовали разделение энантиомеров тирозина, триптофана и β -блокаторов методом капиллярного электрофореза с участием аминокислотной ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий L-пролинат в качестве хирального селектора. Коэффициенты селективности составили 1.25 для энантиомеров триптофана и 1.17 для энантиомеров тирозина. В [113] проведено исследование влияния содержания метанола в подвижной фазе на разделение D- и L-изомеров пеметрекседа. Показано, что при увеличении содержания метанола от 40% до 90%, значения коэффициентов селективности уменьшаются от 1.94 до 1.6. Коэффициенты селективности энантиомеров гистидина определены в [114-116]. При разделении изомеров гистидина на макроциклическом антибиотике «Тикопланин», коэффициент селективности равен 1.28 [114]. При разделении энантиомеров гистидина капиллярной электрохроматографией на монолитных колонках с молекулярным отпечатком, рассчитанный коэффициент энантиоселективности составляет 2.18 [115]. При разделении энантиомеров гистидина с использованием колонок UHPC-FPP-Titan-Tzwitt, UHPC-SPP-HaloTzwitt и Teicoshell, коэффициенты селективности составляют 1.3, 1.36 и 1.46 соответственно [116]. Полученные значения относительно невелики, поэтому необходимы дальнейшие исследования для поиска более эффективных сорбентов для разделения.

Согласно результатам работы [117] смешанные стационарные фазы для разделения энантиомеров позволяют повысить универсальность хиральной фазы. Они используются в жидкостной и газовой хроматографии. Смешанными хиральными селекторами для газовой хроматографии часто являются производные β -циклодекстрина. В газовой хроматографии смеси модифицированных β -циклодекстринов широко и успешно применяют для разделения энантиомеров веществ, содержащихся в эфирных маслах растений и плодов, а также N-трифторацетилэтиловых эфиров аминокислот. Как правило,

смешанные неподвижные фазы обладают средней способностью к разделению энантиомеров по сравнению с фазами с одним хиральным селектором, но в ряде случаев энантиоселективность повышается.

1.5. Кооперативность Н-связи

Кооперативные взаимодействия происходят в системах большого числа молекул, одна из которых может связывать более одной молекулы. Взаимодействие можно считать «кооперативным», если образовавшееся ранее взаимодействие между молекулами изменяет сродство связывания со следующей молекулой [118, 119]. Другими словами кооперативные взаимодействия усиливают или ослабляют межмолекулярные взаимодействия между молекулами в кластерах по сравнению с димерами.

Одним из примеров кооперативного взаимодействия является водородная связь [120, 121]. Действительно, многочисленные работы показывают, что энергия водородной связи в димере воды, отличается от таковой в тримере, тетрамере и более крупном кластере. Однозначно установлено, что средняя прочность водородной связи возрастает с сокращением длины водородной связи. Сила водородной связи варьируется от очень слабого взаимодействия до несколько сравнимого со слабой ковалентной связью в различных системах.

Угол O-H...O между атомами, участвующими в водородной связи, во многих случаях близок к развернутому (180°) [122]. Авторы работ [122 - 135] исследовали зависимость длины O - H связи, отклонение угла O-H...O от 180° , зависимость энергии Н- связи и изменение длины водородного мостика от числа молекул в кластерах воды методами квантовой химии {DFT}. На рис. 1.18 представлены кластеры из 20 молекул воды, структура которых оптимизировалась и анализировалась в [124]. Расчет показал, что энергии водородной связи увеличиваются по сравнению с ее значением в димере в ряду $1 > 3 > 2 > 4$, что является следствием проявления кооперативного эффекта . При

этом увеличение E_H в структурах 1, 2, 3 составило немногим больше 30%, а в структуре 4 - ~ 90%.

Свойство кооперативности характерно также для молекул органических соединений, связанных Н- связями [136-138], что также достаточно широко представлено в литературе.

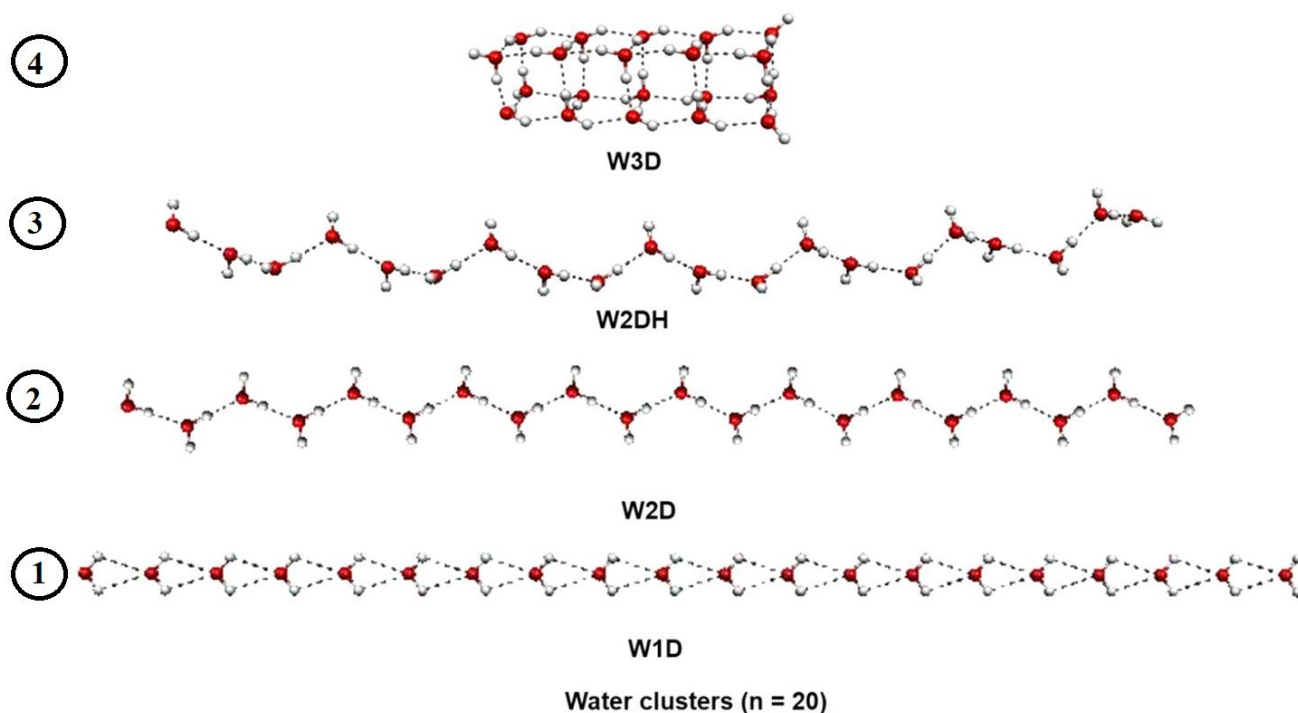


Рис. 1.18. Оптимизированные структуры кластеров из 20 молекул воды [124]

Кооперативный эффект обнаружен при исследовании кластеров формамида, ацетамида [136-145] и других соединений, изученных в рамках теории Меллера-Плессета и функционала плотности. Оптимизированные структуры кластеров ацетамида ($n=4$; 6; 15) и значение энергии Н-связи (E , ккал/моль), приходящейся на один мономер представлены на рис. 1.19.

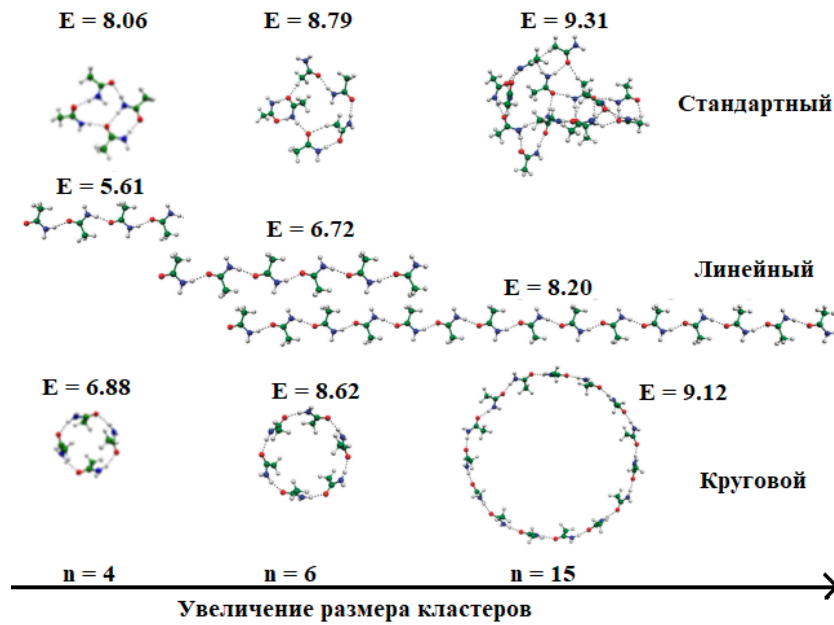


Рис. 1.19. Оптимизированные структуры кластеров ацетамида ($n=4$; 6; 15) и значение энергии Н-связи (E , ккал/моль), приходящейся на один мономер [146]

Кооперативность Н- связи достаточно хорошо проанализирована в обзоре [125]. Водородная связь является одним из видов нековалентного взаимодействия [125, 133, 134, 148]. Основные виды нековалентных взаимодействий и соотношения между ними представлены на рис. 1.20. [125]:



Рис. 1.20. Виды нековалентных взаимодействий [125]

В обзорах [121, 126-131] различные виды нековалентных взаимодействий рассматриваются достаточно подробно.

1.6. Пакет программ Gaussian для квантово-химических расчетов

С тех пор, как информационные технологии развивались и проникли во все области науки и жизни, квантовая химия совершенствовалась, и количество работ по теоретической химии быстро увеличилось. Можно сказать, что невозможно понять современную химию без знания квантовой химии. Квантово-химические методы стали эффективным инструментом изучения свойств молекул [149-152]. Существует множество пакетов программного обеспечения для квантовой химии, которые рождаются, разрабатываются и становятся все совершеннее. Самым популярным из них является программный пакет Gaussian. Gaussian - комплекс квантово-химических программ для вычислительной химии, первоначально выпущенный в 1970 году Джоном Поплом и его исследовательской группой в Университете Карнеги-Меллона под названием Gaussian 70. С тех пор он постоянно обновляется и позволяет выполнять квантово-химическое моделирование большого числа свойств молекулярных систем (оптимизацию геометрии и расчет энергий, термодинамических свойств, ИК, рамановских и ЯМР спектров и др.) в газовой фазе и конденсированном состоянии. Название происходит от использования Поплом гауссовых орбиталей для ускорения расчетов молекулярной электронной структуры в отличие от использования орбиталей типа Слейтера, что было сделано для повышения производительности при ограниченных вычислительных мощностях современного компьютерного оборудования.

Выводы к главе 1

Углеродные нанотрубки обладают уникальными механическими, физическими, электрическими и сорбционными свойствами. Сочетание этих свойств с нанометровым размером УНТ делает их чрезвычайно перспективными для применения в различных областях, включая нанотехнологии и хроматографическое

разделение. В обзоре литературы изложены структурные особенности УНТ, отдельные свойства УНТ, а также методы синтеза и очистки углеродных нанотрубок.

Одной из характеристик углеродных нанотрубок является свойство хиральности, что в сочетании с высокими сорбционными свойствами привлекает исследователей в области биомедицины и фармакологии. Благодаря этому свойству УНТ могут быть применены для энантиоразделения. Живые организмы состоят во многом из хиральных биомолекул (L-аминокислоты, D-сахара, белки и нуклеиновые кислоты). Из-за этой естественной асимметрии хиральные препараты различным образом взаимодействуют с биохимическими системами, что обуславливает актуальность разработки методов энантиоразделения. Решение проблемы разработки методов разделения энантиомеров и фундаментальное понимание механизмов энантиоразделения далеко от завершения.

Значительный интерес представляет изучение физико-химических основ хирального взаимодействия УНТ с аминокислотами. Аминокислоты являются основными структурными единицами белков - одной из четырех групп питательных веществ, необходимых для жизни. Изучая взаимодействие аминокислот с углеродными нанотрубками различными методами, можно частично понять механизм взаимодействия УНТ с белком в живых организмах. Согласно имеющейся литературе информации, нефункционализированные углеродные нанотрубки взаимодействуют с аминокислотами посредством π - π взаимодействий и сил Ван-дер-Ваальса, а функционализированные углеродные нанотрубки в дополнение к этому водородными и ковалентными связями. Актуальность понимания механизма хирального взаимодействия нанотрубок и аминокислот обусловлена недостаточностью исследований по этой тематике и необходимостью их глубокого осмысления для развития гомохиральной фармакологии.

В обзоре также представлен анализ понятия "кооперативные взаимодействия" и кратко описана возможность использования пакета программ Gaussian для расчета структуры и свойств молекулярных систем.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Физико-химические характеристики углеродных нанотрубок и аминокислоты

В работе исследованы сорбционные взаимодействия оптических изомеров гистидина с одностенными углеродными нанотрубками марки MKN-SWCNT S1 (Канада). Данные УНТ являются смесью трубок с различными хиральностями. Значения некоторых характеристик используемых УНТ приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1.

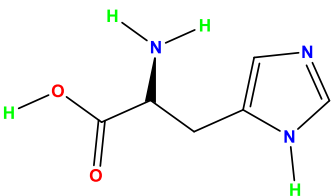
Значения некоторых характеристик использованных УНТ

№ п/п	Название УНТ	Чистота, %	Наружный диаметр, нм	Длина наночастиц, мкм	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Плотность, г/см ³
1	УНТ MKN-SWCNT-S1, Канада	90	1-2	0.5-2	350	1.6-2.0

В эксперименте в качестве адсорбата использованы энантиомеры гистидина от производителя Sigma Aldrich. Некоторые физико-химические характеристики данной аминокислоты представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2.

Некоторые физико-химические характеристики L и D гистидина.

Аминокислота	Чистота, %	М, г/моль	Полярность	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pI
Гистидин 	≥ 98	155.15	полярные	1.7	9.09	6.04	7.59

Гистидин играет важную роль в активных центрах ферментов. Данная аминокислота необходима для синтеза белков. Гистидин не может быть синтезирован в организме и является незаменимой аминокислотой [153, 154].

Содержание ионных форм гистидина для различных значений рН среды при температуре 293°К представлено на рисунке 2.1.

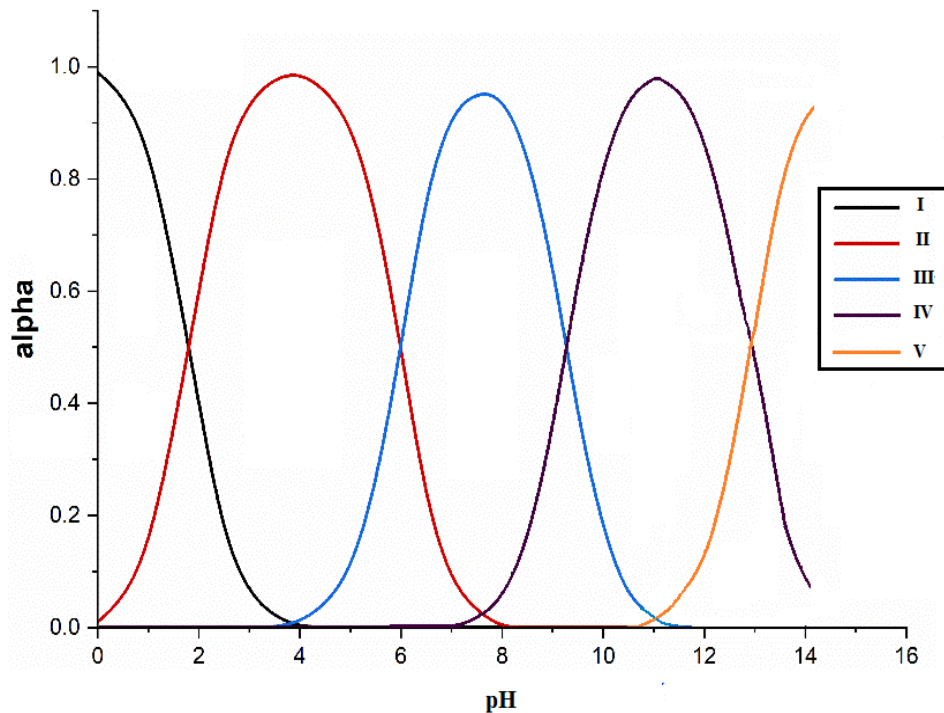


Рис. 2.1. Диаграмма распределения ионных форм гистидина (I - двухзарядный катион, II - однозарядный катион, III - цвиттер-ион, IV – анион, V- двухзарядный анион)

Во время эксперимента значения рН раствора находились в диапазоне от 7.5 до 8.5, соответствующих цвиттер-ионной форме аминокислоты. Гистидин является основной кислотой.

Характеристики использованного оборудования. Оборудование, использованное в эксперименте, приведено в табл. 2.3.

Используемое оборудование

№ п/п	Название оборудования	Характеристики
1	Спектрофотометр UV-VIS Shimadzu UV1800	Оптическая схема: Двухлучевая; Спектральный диапазон: 190–1100 нм; Детектор: Кремниевый фотодиод; Ширина щели: 1 нм; Фотометрическая точность: $\pm 0,002$ Abs (при 0,5 Abs) $\pm 0,004$ Abs (при 1,0 Abs).
2	Шейкер-инкубатор ES-20/60	T: 25-80 °C, 50-250 об/мин
3	Ультразвуковая установка МФ91	интенсивность УЗ воздействия до 250 Вт/см ²
4	Центрифуга Centurion Scientific (C2 series)	10 уровней ускорения; 10 уровней замедления; 10 программных памятей; Таймер 0-99 минут

2.2. Спектрофотометрический способ определения гистидина в водных растворах

Содержание энантиомеров гистидина в водном растворе определено методом спектрофотометрии на длине волны 209 нм в сочетании с методом градуировочного графика. Для построения градуировочной зависимости готовили ряд рабочих растворов гистидина различных концентраций. Концентрационный диапазон находили из условия нахождения значений оптической плотности (A) в интервале 0.2 - 0.95. Оптическую плотность данных растворов измеряли спектрофотометром UV-VIS Shimadzu UV1800 в кварцевых кюветах с толщиной слоя 1 см.

Градуировочный график для определения содержания гистидина в водных растворах приведен на рис. 2.2.

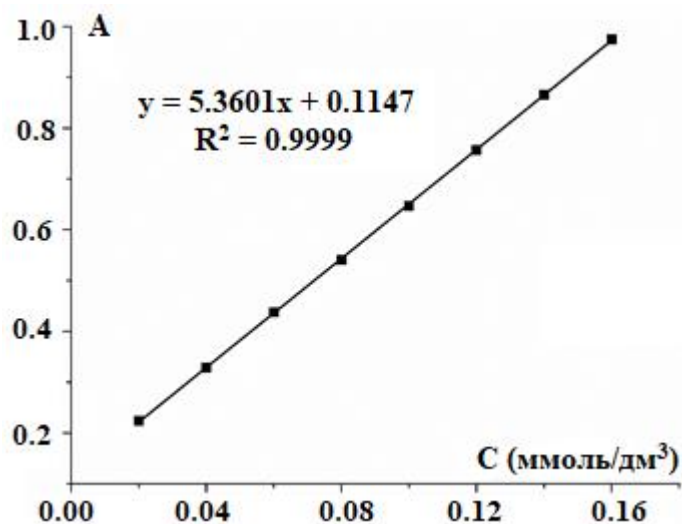


Рис. 2.2. Градуировочный график для определения содержания L- (D-) - гистидина в водном растворе

2.3. Получение изотерм адсорбции гистидина на нанотрубках

Кинетические исследования. Для определения времени установления равновесия готовили суспензии углеродных нанотрубок в водном растворе аминокислоты (0.01г УНТ и 20мл 0.05М водного раствора аминокислоты). Полученные суспензии подвергали воздействию ультразвука в течение 3 мин, затем непрерывно перемешивали в шейкер-инкубаторе при определенной температуре (25°, 35°, 45°, 55°, 65° и 80°C). Через каждый час, один образец вынимали из шейкер инкубатора, отфильтровывали через складчатый фильтр. Полученные фильтраты центрифугировали 2 раза в течение 20 мин, измеряли оптическую плотность супернатанта для определеления в нем концентрации АК по градуировочному графику (рис.2.2). Эксперимент прекращали, когда концентрация гистидина в растворе переставала меняться, что свидетельствовало об установлении равновесия. Исследования повторяли для 35, 45, 55, 65 и 80°C.

Результаты кинетических исследований представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4.

Результаты кинетических исследований

Температура (°C)	25	35	45	55	65	80
Время установления равновесия (час)	21	20.5	20	19.5	19	18

Таким образом, с повышением температуры время достижения равновесия системы несколько уменьшается. Это вполне логично, потому что с повышением температуры скорость реакции увеличивается.

Получение изотерм. Углеродные нанотрубки массой 0.01г помещали в стеклянные пробирки объемом 50 мл. В каждую пробирку добавляли по 20 мл растворов аминокислот разных концентраций. Суспензию диспергировали в течение 3 мин с помощью ультразвуковой установки, затем помещали в шейкер и перемешивали при исследуемых температурах (25, 35, 45, 55, 65 и 80°C) в течение времени, равном времени установления равновесия (табл. 2.4). Далее суспензию вынимали из шейкер-инкубатора и отфильтровывали через складчатый фильтр. Полученные фильтраты центрифугировали, концентрацию (С) аминокислот в супернатанте определяли методом градуировочного графика (рис.2.2). Количество адсорбированной аминокислоты определяли по формуле:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \text{ (моль/г)} \quad (2.1)$$

где q - Количество адсорбированной аминокислоты (моль/г); C_0 - исходная концентрация аминокислоты (моль/л); C - концентрация аминокислоты в супернатанте (моль/л), V – объем аминокислоты (л), m – масс УНТ (г).

2.4. Компьютерный эксперимент

В работе выполнены квантово-химические расчеты взаимодействий энантиомеров гистидина в форме биполярного иона с модельной углеродной нанотрубкой в водных растворах. В качестве модели УНТ использованы правовращающие углеродные нанотрубки хиральностей (7,6) длиной 16 Å с открытыми концами, что обусловлено незначительным влиянием концов на адсорбцию боковой поверхностью и сложностью выполнения процедуры закрытия концов хиральной трубки. Во время выполнения эксперимента D- и L-гистидин находились в водном растворе в биполярной форме, поэтому методами квантовой химии проведен анализ взаимодействия нанотрубок с цвиттер-ионами

оптических изомеров гистидина. Исследование влияния среды на результаты моделирования проведены в рамках модели сольватации поляризационного континуума (PCM) [155, 156].

В эксперименте использовались практически бездефектные нанотрубки с закрытыми концами, вследствие чего аминокислота внутрь УНТ не проникает. Поэтому в начальных структурах цвиттер-ионы гистидина располагались снаружи нанотрубки на ее боковой стороне. Вследствие большого аспектного отношения использованных в эксперименте УНТ (длина трубки больше диаметра трубки ~ в 1000 раз), такая фиксация дает большой вклад в адсорбцию. Поскольку в структуре гистидина в биполярной форме имеется 3 функциональные группы (группа $-NH_3$, группа $-COO$ и имидазольное кольцо), то рассмотрены три различных расположения гистидина относительно УНТ (фиксация аминокислоты на УНТ посредством трех указанных групп). Расчеты выполнены с использованием пакета программ Gaussian 09 [157, 158] методом теории функционала плотности B3LYP в базисе 6 - 31G(d,p), учитывающим дисперсионную поправку GD3 [159]. Расчеты сделаны на вычислительных кластерах Воронежского государственного университета и Сибирского Суперкомпьютерного центра [160]. Учет дисперсионной поправки позволяет получить более точные значения энергии сорбции гистидина на УНТ, поскольку УНТ обладают высокой поляризуемостью и вклады дисперсионных составляющих в энергию велики. Такой подход повышает точность совпадения характеристик моделируемой и реальной системы.

Энергии адсорбции рассчитывались по формуле:

$$E^{адс} = E^{сорбат} + E^{УНТ} - E^{сорбат+УНТ} \quad (2.2)$$

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

2.5. Силы Ван-дер-Ваальса

Силы Ван-дер-Ваальса возникают между любыми атомами и молекулами. Взаимодействие Ван-дер-Ваальса, имеет место при достаточном сближении частиц, что вызывает флуктуации заряда и приводит к неспецифическому, ненаправленному притяжению. В общем случае связь Ван-дер-Ваальсова включает в себя три вида взаимодействия: дисперсионное ($W_{\text{дисп}}$), ориентационное ($W_{\text{ориен}}$) и индукционное ($W_{\text{инд}}$):

$$W_{\text{ВДВ}} = W_{\text{ориен}} + W_{\text{инд}} + W_{\text{дисп}} \quad (2.3)$$

Для нейтральных молекул, последнее взаимодействие является наиболее важным.

Ориентационная составляющая энергии ВДВ ($W_{\text{ориен}}$) представляют собой энергию взаимодействия между дипольными моментами двух молекул [161] и возникает только между полярными молекулами.

Индукционная составляющая энергии ВДВ ($W_{\text{инд}}$) представляет собой энергию взаимодействия между диполем одной молекулы (в нашем случае аминокислоты) и индуцированным диполем второй молекулы [161] (в нашем случае аминокислота индуцирует дипольный момент в нанотрубке).

Дисперсионная составляющая энергии ВДВ представляет собой энергию взаимодействия между мгновенными дипольными моментами двух молекул.

Все составляющие энергии взаимодействия ВДВ сильно зависят от расстояния между молекулами и уменьшаются пропорционально шестой степени расстояния.

2.6. Модель кластерной адсорбции

Аналитическое выражение изотермы кластерной адсорбции получено в работе [162]. Данная модель описывает адсорбцию, заключающуюся в фиксации на поверхности сорбента мономеров, димеров, ... n -меров из мономерных молекул сорбтива А в соответствии с уравнениями:

$$\begin{cases} S + A = SA \\ S + 2A = SA_2 \\ \dots \\ S + nA = SA_n \end{cases} \quad (2.4)$$

Коэффициенты адсорбционного равновесия процессов (2.4) определяются по формуле [163, 164]:

$$K_i = \frac{\theta_i}{(1 - \sum_{i=1}^n \theta_i) \cdot C_e^i} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (2.5)$$

где θ_i - доля поверхности адсорбента, занимаемой кластерами из i молекул;

$\sum_{i=1}^n \theta_i$ - сумма доля поверхности адсорбента, занятая адсорбатов;

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

n - максимальная размерность сорбированных кластеров;

C_e - равновесная концентрация сорбтива в растворе.

Из (2.5) определим θ_i :

$$\begin{aligned} \theta_i &= K_i C_e^i - K_i C_e^i \sum_{i=1}^n \theta_i \\ \Rightarrow \theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_n &= (K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_n C_e^n) - (K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_n C_e^n) \times \sum_{i=1}^n \theta_i \\ \Rightarrow (1 + K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_n C_e^n) \cdot \sum_{i=1}^n \theta_i &= (K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_n C_e^n) \\ \Rightarrow \sum_{i=1}^n \theta_i &= \frac{(K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_n C_e^n)}{(1 + K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_n C_e^n)} \\ \Rightarrow 1 - \sum_{i=1}^n \theta_i &= \frac{1}{(1 + K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_n C_e^n)} \\ \Rightarrow \theta_i &= \frac{K_i C_e^i}{(1 + K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_n C_e^n)} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Пусть N_{\max} - максимальное число центров сорбента для сорбции одной молекулы сорбата на 1 г сорбента, θ_i - доля поверхности, занятая кластерами из i молекул. Число молекул сорбата в первом слое этих кластеров равно $N_{\max} \theta_i$. Пусть в первом слое каждого кластера из i - молекул находится m_i биполярных ионов аминокислоты, то есть этот кластер занимает m_i элементарных позиций сорбента. Тогда в слоях выше первого находятся $i - m_i$ мономеров. Вклад

сорбцию вышележащих слоев в $(i-m_i)/m_i$ раз больше вклада первого слоя [162]. Тогда в вышележащих слоях данных кластеров находится $(i-m_i)/m_i N_{\max}\theta_i$ молекул сорбата. Суммарное число цвиттер-ионов в первом и вышележащих слоях кластера из i молекул равно [157]:

$$N^{(i)} = \frac{i}{m_i} \cdot N_{\max} \cdot \theta_i \quad (2.7)$$

Количество сорбированных цвиттер - ионов найдем, разделив (2.7) на число Авогадро N_A :

$$q_i = \frac{N^{(i)}}{N_A} = \frac{N_{\max}}{N_A} \cdot \frac{i}{m_i} \cdot \theta_i = q_m \cdot \frac{i}{m_i} \cdot \theta_i \quad (2.8)$$

q_m — емкость монослоя.

Число молей сорбата, зафиксированных на поверхности в виде мономеров, димеров, ..., кластеров из n молекул найдем, просуммировав (2.8) для разных значений i :

$$q = q_1 + q_2 + \dots + q_n = q_m \cdot \left(\theta_1 + \frac{2}{m_2} \theta_2 + \dots + \frac{n}{m_n} \theta_n \right) \quad (2.9)$$

Подставим (2.6) в (2.9), получим уравнение изотермы в виде:

$$q = q_m \cdot \frac{K_1 C_e + \frac{2}{m_2} K_2 C_e^2 + \dots + \frac{n}{m_n} K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_n C_e^n} \quad (2.10)$$

$$\lim_{C_A \rightarrow \infty} q = \frac{N_{\max}}{N_A} \cdot \frac{n}{m_n} = q_m \cdot \frac{n}{m_n} = q_{\max} \quad (2.11)$$

q_{\max} - максимальное количество сорбированных мономеров.

Вклад в адсорбцию кластеров из i молекул определяется по формуле:

$$q_i = q_m \cdot \frac{\frac{i}{m_i} K_i C_e^i}{(1 + K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_n C_e^n)} \quad (2.12)$$

Параметры изотермы определяются из условия наилучшего совпадения экспериментальной изотермы с уравнением (2.10). Многие модели изотерм адсорбции в отличие от (2.10) содержат константы, не дающие никакой дополнительной информации, описывающей процесс адсорбции. Преимуществом (2.12) является понятный физико-химический смысл всех параметров. Поскольку уравнение (2.10) помимо равновесных характеристик адсорбции (K_i и q_m)

содержит структурные характеристики кластеров сорбата (i и m_i), модель кластерной адсорбции позволяет, определив значения i и m_i , охарактеризовать структуру сорбата на поверхности сорбента.

Частными случаями (2.10) являются [162]:

1. Модель Ленгмюра получается при значении $n = 1$. Уравнение изотермы (2.10)

$$\text{принимает вид: } q = q_m \cdot \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e}. \quad (2.13)$$

2. Модель однослойной кластерной адсорбции, являющаяся обобщением модели Ленгмюра на случай учета межмолекулярных взаимодействий между молекулами сорбата первого слоя, получается из (2.10) при условии

$$m_2 = 2; m_3 = 3; \dots; m_i = i; \dots; m_n = n \quad \left(\frac{i}{m_i} = 1, i = 2, 3, \dots, n \right).$$

$$q = q_m \cdot \frac{K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_n C_e^n} \quad (2.14)$$

3. Модель многослойной кластерной адсорбции с одной молекулой в каждом слое и отсутствием взаимодействия между кластерами получается из (2.17) при условии $m_2 = m_3 = \dots = m_i = \dots = m_n = 1$.

При этом уравнение изотермы адсорбции принимает вид:

$$q = q_m \cdot \frac{K_1 C_e + 2K_2 C_e^2 + \dots + nK_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_n C_e^n} \quad (2.15)$$

Частным случаем изотермы (2.15) является модель БЭТ.

ГЛАВА 3. АДсорбция ЭНантиомеров ГИСТИДИНА НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ И ЕЕ АНАЛИЗ В РАМКАХ МОДЕЛИ КЛАСТЕРНОЙ АДсорбции

В данной главе получены изотермы адсорбции L- и D- гистидина на углеродных нанотрубках (УНТ) из водных растворов при различных температурах, рассчитаны коэффициенты разделения, проведена интерпретация полученных изотерм на основе модели кластерной адсорбции и определены ее параметры, а также дана характеристика структурных особенностей кластеров аминокислоты, сорбированных на УНТ.

3.1. Температурная зависимость изотерм адсорбции L- и D- гистидина на углеродных нанотрубках MKN-SWCNT-S1 из водных растворов

В настоящем подразделе представлены экспериментальные изотермы адсорбции энантиомеров гистидина на УНТ MKN-SWCNT - S1, производства mkNANO в интервале температур 25 - 80°C. Полученные в соответствии с методикой раздела 2.3 изотермы приведены на рис. 3.1 - 3.4. Относительное стандартное отклонение в экспериментах составило 6%. Для всех температур адсорбция D изомера является более высокой, чем для L изомера.

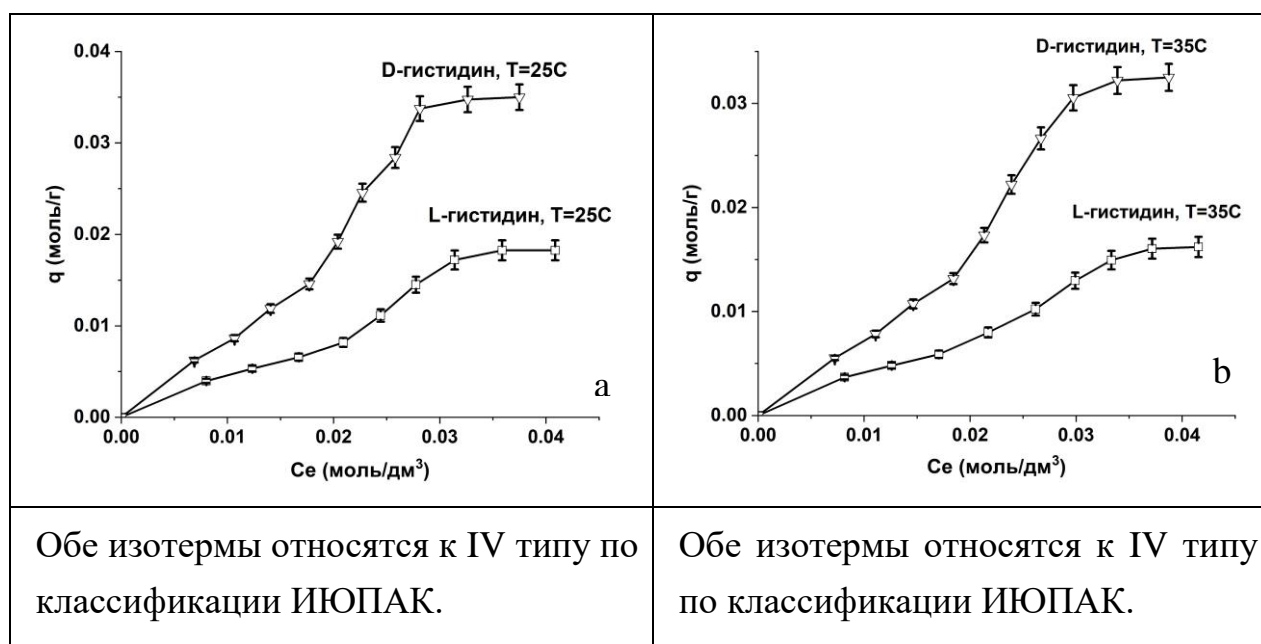


Рис. 3.1. Изотермы адсорбции L- и D- гистидина углеродными нанотрубками MKN-SWCNT-S1 при T=25°C (a) и T=35°C (b)

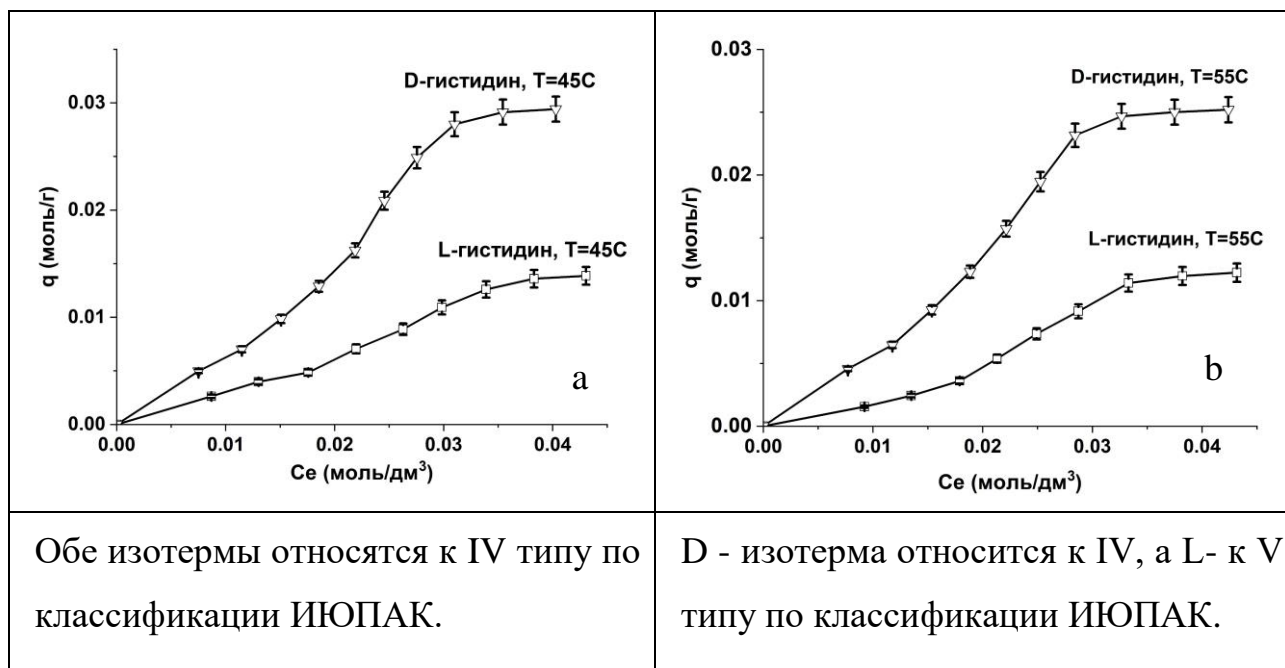


Рис. 3.2. Изотермы адсорбции L- и D- гистидина углеродными нанотрубками MKN-SWCNT-S1 при $T=45^{\circ}\text{C}$ (a) и $T=55^{\circ}\text{C}$ (b)

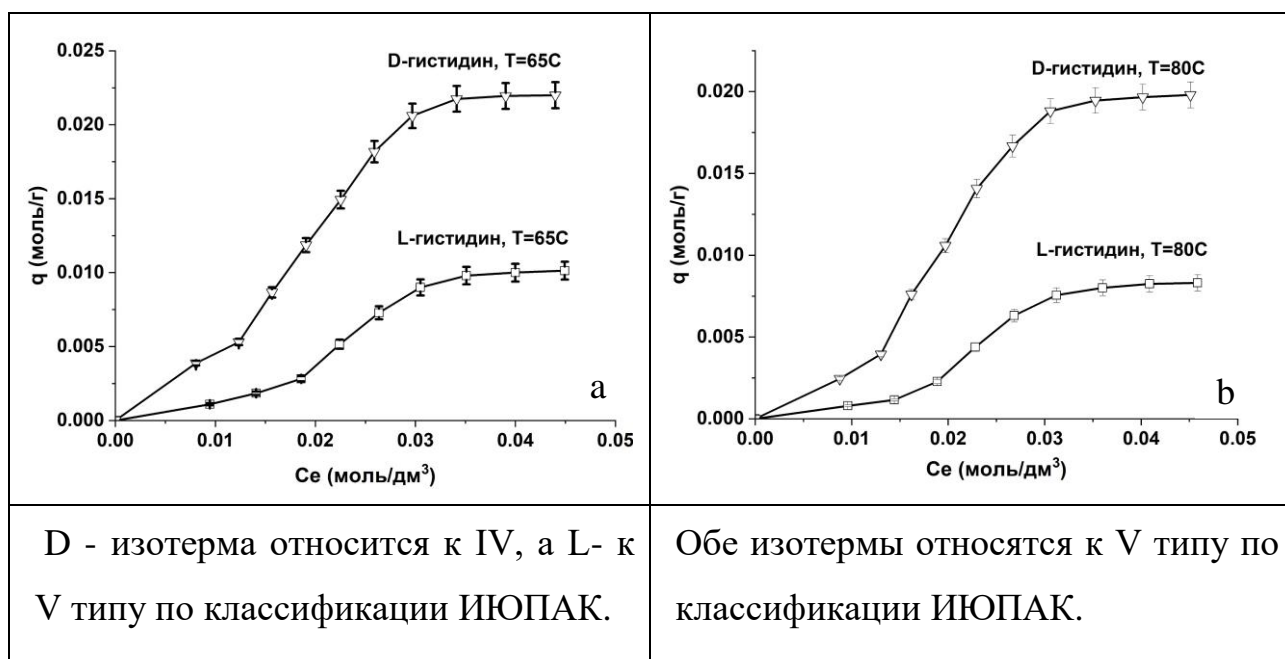


Рис. 3.3. Изотермы адсорбции L- и D- гистидина углеродными нанотрубками MKN-SWCNT-S1 при $T=65^{\circ}\text{C}$ (a) и $T=80^{\circ}\text{C}$ (b)

На рисунке 3.4 представлены изотермы адсорбции L- гистидина при $T= 25, 35, 45, 55, 65$ и 80°C .

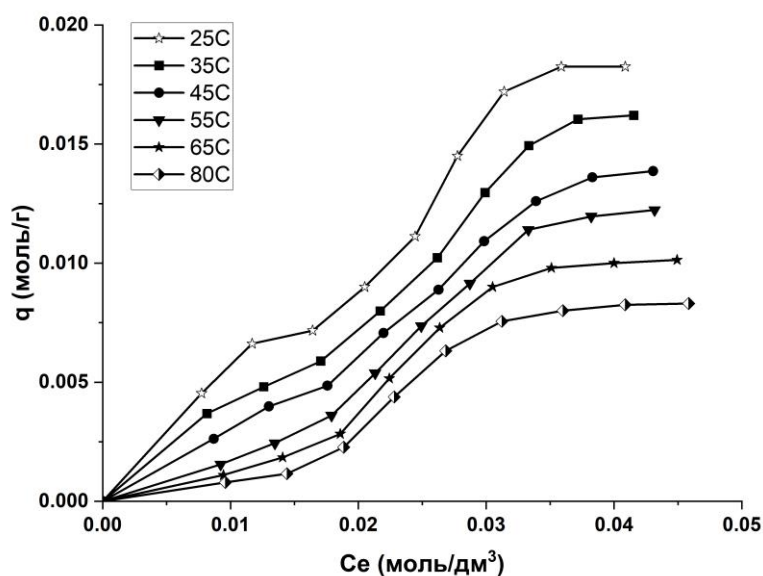


Рис. 3.4. Изотермы адсорбции L-гистидина углеродными нанотрубками MKN-SWCNT-S1 при 25, 35, 45, 55, 65 и 80°C

Изотермы адсорбции D-гистидина при 25, 35, 45, 55, 65 и 80°C представлены на рисунке 3.5.

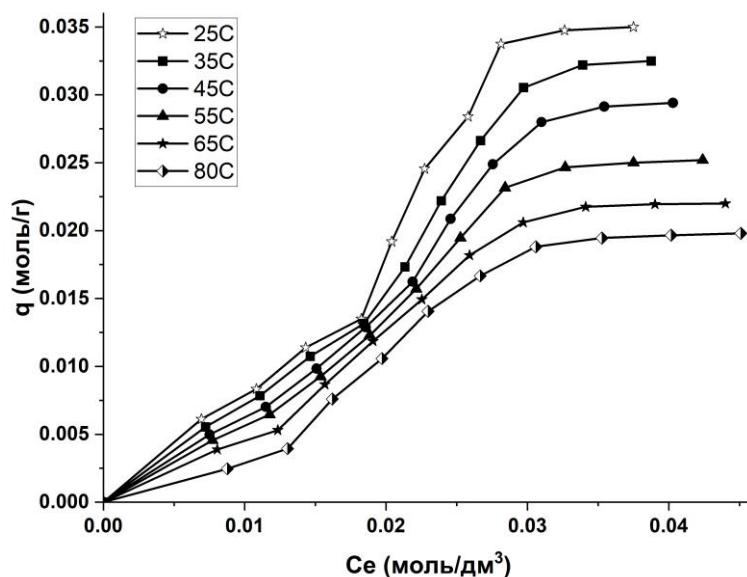


Рис. 3.5. Изотермы адсорбции D-гистидина углеродными нанотрубками MKN-SWCNT-S1 при 25, 35, 45, 55, 65 и 80°C

Из рисунков 3.4 и 3.5 можно сделать вывод, что при увеличении температуры, величина адсорбции энантиомеров гистидина на углеродных

нанотрубках снижается. Это обусловлено ослаблением адсорбционной связи между УНТ и аминокислотой, приводящем к увеличению десорбции с ростом T . Наклоны начального участка изотерм уменьшаются с ростом температуры, что свидетельствует об экзотермичности процесса. Согласно принципу Ле Шателье при увеличении температуры равновесие смещается в сторону эндотермичности. Это приводит к увеличению десорбции и снижению величины адсорбции с ростом температуры.

На основе данных экспериментов можно сказать, что варьированием только температуры эксперимента можно добиться значительной десорбции аналита. Из-за ограничений лабораторного оборудования, мы проводили исследования только в диапазоне температур 25-80°C. Результаты за пределами этого диапазона можно экстраполировать с помощью графика зависимости величины максимальной адсорбции от температуры. Под максимальной адсорбцией здесь понимается величина адсорбции в области второго плато. На рис. 3.6 представлены зависимости величины максимальной адсорбции L и D изомера на УНТ от температуры, полученные из экспериментальных изотерм.

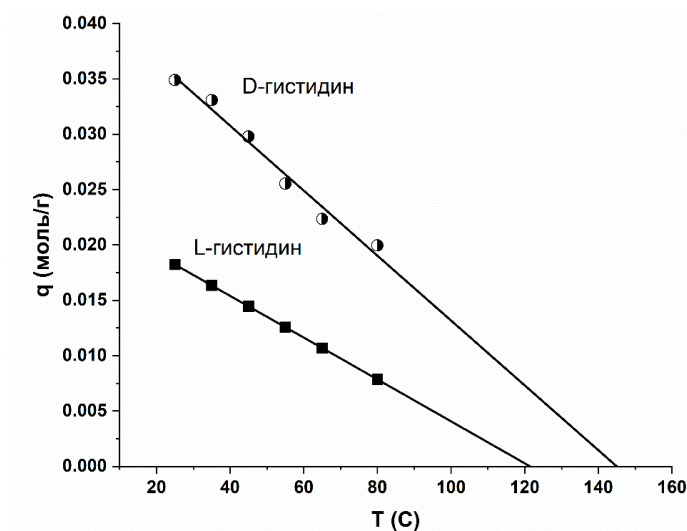


Рис. 3.6. Зависимость величины максимальной адсорбции от температуры

Уравнение регрессии имеет вид:

$$q_{\max}(T) = -0.1886 \cdot 10^{-3}T + 0.0229, R^2 = 0.991 \text{ (для L-гистидина)} \quad (3.1)$$

$$q_{\max}(T) = -0.2920 \cdot 10^{-3}T + 0.0426, R^2 = 0.980 \text{ (для D-гистидина)} \quad (3.2)$$

Из этих уравнений можно найти температуру, при которой гипотетически возможна 100% десорбция аминокислоты во внешний раствор. Полученные значения для L и D-гистидина составляют соответственно $T_L \sim 121^\circ$, $T_D \sim 146^\circ$. Хотя данные температуры превышают температуру кипения водного раствора, результаты позволяют сделать вывод, что адсорбционная способность гистидина значительно зависит от температуры, поэтому ее можно использовать для регенерации УНТ.

Более высокая величина адсорбции D-гистидина исследованными нанотрубками для всех концентраций по сравнению с L-гистидином является следствием различного поведения энантиомеров в хиральной среде. Правовращающая УНТ, как будет показано в разделе 4.1 методами квантовой химии, более комплементарна к D энантиомеру, т.о. использованные УНТ преимущественно содержат правовращающие трубки.

В следующем разделе на основе экспериментальных изотерм адсорбции рассчитаны коэффициенты разделения D и L - гистидина на УНТ MKN-SWCNTS1.

3.2. Коэффициенты разделения

Для оценки возможности разделения L- и D- гистидина с использованием в качестве сорбента углеродных нанотрубок MKN-SWCNT-S1, были рассчитаны коэффициенты распределения изомеров гистидина между УНТ и раствором K_L и K_D , а также коэффициенты разделения α по формуле:

$$\alpha = \frac{K_D}{K_L} \quad (3.3)$$

где K_D - коэффициенты распределения D-гистидина на углеродных нанотрубках в водных растворах,

K_L - коэффициенты распределения L-гистидина на углеродных нанотрубках в водных растворах.

Коэффициенты K_D и K_L в (3.3.) равны отношению равновесных концентраций D, L-изомеров в сорбенте и растворе:

$$K_{D(L)} = \frac{C_{\text{сорб}}}{C_e} \quad (3.4)$$

Рассчитанные коэффициенты разделения приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1.

Коэффициенты разделения оптических изомеров гистидина на УНТ

Начальная концентрация, моль/дм ³			0.01	0.015	0.02	0.025	0.03	0.035	0.04	0.045	0.05
Температура °С	25	α_{25}	1.82	1.88	2.15	2.10	2.07	2.07	2.01	2.36	2.39
	35	α_{35}	1.70	1.86	1.90	1.94	2.08	2.15	2.23	2.38	2.44
	45	α_{45}	1.99	2.03	2.16	2.20	2.32	2.37	2.43	2.54	2.55
	55	α_{55}	3.52	3.03	2.99	2.58	2.40	2.42	2.38	2.41	2.35
	65	α_{65}	4.13	3.64	3.28	2.70	2.40	2.38	2.48	2.55	2.49
	80	α_{80}	3.99	3.78	3.90	2.79	2.60	2.58	2.76	2.73	2.70

Из табл. 3.1 видно, что при низких температурах (25, 35 и 45°C) коэффициент разделения достигает максимального значения в области высоких концентраций. Напротив, при более высоких температурах (55, 65 и 80°C) коэффициент разделения достигает своего максимального значения в области низких концентраций. Коэффициент разделения оптических изомеров на УНТ (табл. 3.1) превышает 1.5, (а в большинстве случаев 2), т.е. является более высоким, чем представленные в литературе данные (раздел 1.4). Это позволяет предположить, что нанотрубки являются перспективным сорбентом для энантиоразделения.

Для выяснения природы хиральных взаимодействий между нанотрубками и оптическими изомерами гистидина в разделе 3.3 выполнен анализ экспериментальных изотерм в рамках теории кластерной адсорбции [162] (раздел 2.6) и в главе 4 методами квантовой химии.

3.3. Анализ изотерм в рамках модели кластерной адсорбции

Модель кластерной адсорбции (раздел 2.6) описывает адсорбцию, заключающуюся в формировании на сорбенте мономеров, димеров, ... кластеров из n молекул произвольной формы из мономерных молекул сорбента А. На первом этапе был использован упрощенный вариант общего уравнения изотермы кластерной адсорбции (2.10), имеющий вид:

$$q = q_m \cdot \frac{K_1 C_e + \frac{n}{m_n} K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^n} = q_1 + q_n \quad (3.5)$$

где $q_1 = q_m \cdot \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^n}$; $q_n = q_m \cdot \frac{\frac{n}{m_n} K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^n}$ - вклады в адсорбцию мономеров и кластеров из n молекул.

Упрощенное уравнение изотермы (3.5) описывает адсорбцию, заключающуюся в формировании на сорбенте мономеров и кластеров из наибольшего числа молекул. Формирование кластеров максимального размера является энергетически выгодным, поскольку такие кластеры содержат большее число сорбат-сорбатных связей, следствием чего является большее понижение энергии системы при адсорбции из-за вклада в нее межмолекулярных взаимодействий по сравнению с адсорбцией кластеров меньших размеров.

Параметрами уравнения изотермы (3.5) являются емкость монослоя q_m , коэффициенты равновесия реакций образования на поверхности мономеров (K_1) и кластеров сорбата из n молекул (K_n). Данные параметры для различных температур определены в наших работах [165-167] методом наименьших квадратов из условия наилучшего согласия экспериментальных изотерм и уравнения (3.5). В следующих разделах представлены результаты интерпретации экспериментальных изотерм на основе упрощенного уравнения (3.5) и показано, что уравнение (3.5) достаточно для их описания.

3.3.1. Кластерная адсорбция L- гистидина на углеродных нанотрубках в водных растворах при разных температурах

Результаты интерпретации изотерм адсорбции нанотрубками L- гистидина на основе уравнения (3.5) представлены в таблице 3.2. Для D - изомера уравнения изотерм и соответствующие параметры представлены в следующем разделе.

Таблица 3.2.

Параметры уравнения изотермы адсорбции L-гистидина на УНТ при разных температурах

T (°C)	Уравнение изотермы	q_m (моль/г)	K_1 (моль/дм ³) ⁻¹	K_n^*	n	R ²
25	$q = q_m \frac{K_1 C_e + {}^{13/12} K_{13} C_e^{13}}{1 + K_1 C_e + K_{13} C_e^{13}} = q_1 + q_{13}$	$1.70 \cdot 10^{-2}$	34.29	$5.03 \cdot 10^{20}$	13	0.999
35	$q = q_m \frac{K_1 C_e + K_8 C_e^8}{1 + K_1 C_e + K_8 C_e^8} = q_1 + q_8$	$1.62 \cdot 10^{-2}$	27.68	$5.40 \cdot 10^{12}$	8	0.996
45	$q = q_m \frac{K_1 C_e + K_7 C_e^7}{1 + K_1 C_e + K_7 C_e^7} = q_1 + q_7$	$1.45 \cdot 10^{-2}$	23.20	$1.23 \cdot 10^{11}$	7	0.996
55	$q = q_m \frac{K_1 C_e + K_7 C_e^7}{1 + K_1 C_e + K_7 C_e^7} = q_1 + q_7$	$1.25 \cdot 10^{-2}$	17.16	$1.66 \cdot 10^{11}$	7	0.998
65	$q = q_m \frac{K_1 C_e + K_7 C_e^7}{1 + K_1 C_e + K_7 C_e^7} = q_1 + q_7$	$1.03 \cdot 10^{-2}$	13.23	$2.36 \cdot 10^{11}$	7	0.999
80	$q = q_m \frac{K_1 C_e + K_7 C_e^7}{1 + K_1 C_e + K_7 C_e^7} = q_1 + q_7$	$0.84 \cdot 10^{-2}$	9.38	$2.67 \cdot 10^{11}$	7	0.999

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

Можно сделать вывод, что полученные уравнения достаточно хорошо аппроксимируют экспериментальные изотермы, что следует из близости величины R^2 к 1, поэтому выбор уравнения изотермы в виде (3.5) достаточен. Величина емкости монослоя, размер кластеров и коэффициент равновесия K_1 , характеризующий адсорбцию мономеров аминокислоты, уменьшаются при увеличении температуры. Это является следствием разрушения наиболее слабых

взаимодействий сорбент - сорбат с ростом температуры и усилением процесса десорбции.

В работе [162] показано, что "степень, в которую возводится концентрация в уравнении изотермы представляет собой число мономеров в составе сорбированного кластера". Таким образом, анализ данного параметра, представленного в табл. 3.2, позволяет сделать вывод о том, что при исследованных температурах L-гистидин сорбируется на поверхности УНТ в виде мономеров (в уравнение изотермы входит C_e) и кластеров, состоящих из 13 (25°), 8 (35°) и 7 ($45, 55, 65, 80^\circ$), что следует из величины n (табл. 3.2). С ростом температуры от 25° до 45° размерность сорбированных кластеров уменьшается, что можно объяснить разрушением наиболее слабых взаимодействий сорбент-сорбат и сорбат-сорбат. При дальнейшем увеличении температуры размер кластеров не меняется.

Коэффициент $13/12$ (25°C , табл.3.2) показывает, что кластер из 13 молекул содержит 12 мономеров в первом слое и 1 молекула расположена во втором слое. При 35°C кластеры q_n состоят из 8 мономеров, и все 8 мономеров находятся в первом слое УНТ. В остальных случаях все кластеры образованы из 7 молекул сорбата, которые находятся на поверхности УНТ (первый слой).

Каждое из уравнений изотермы в табл.3.2 может быть представлено в виде суммы двух слагаемых $q_1 + q_n$ в соответствии с числом слагаемых в числителе уравнения (3.5). Например, при 25°C :

$$q_1 = q_m \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e + K_{13} C_e^{13}}; \quad q_{13} = q_m \frac{^{13/12} K_{13} C_e^{13}}{1 + K_1 C_e + K_{13} C_e^{13}}.$$

Первое слагаемое (q_1) описывает вклад в адсорбцию мономеров, а второе (q_n) описывает вклад в адсорбцию кластеров. Построив графики функций $q_1(C_e)$ и $q_n(C_e)$ получим графические зависимости вкладов в адсорбцию мономеров и кластеров. Их сумма представляет собой полную адсорбцию. Это позволяет графически разложить изотерму на данные вклады, представив $q_1(C_e)$ и $q_n(C_e)$ на одном графике с экспериментальной изотермой.

На рисунке 3.7 представлена изотерма адсорбции L-гистидина на УНТ при 25° и ее разложение на вклады в адсорбцию мономеров (q_1) и 13- кластеров (q_{13}).

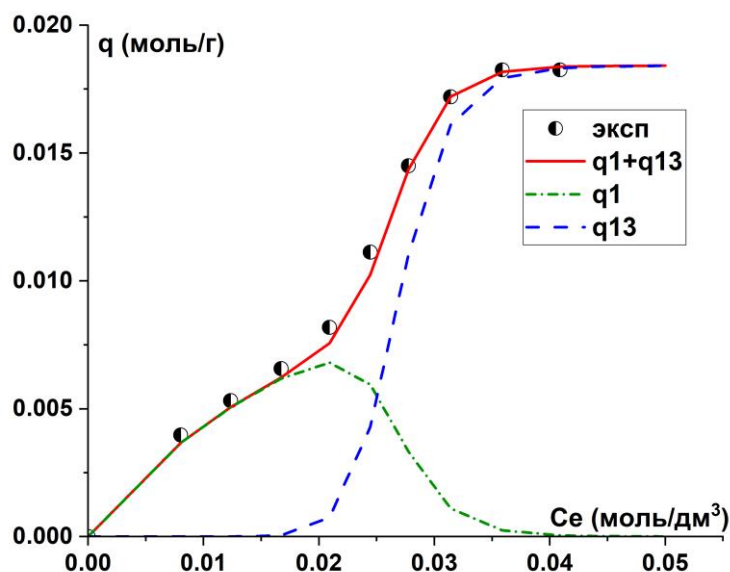


Рис. 3.7. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) изотермы адсорбции L- гистидина на УНТ при 25°C. Пунктир - вклады в адсорбцию мономеров и 13-кластеров

Из рисунка 3.7 следует, что для $T=25^\circ\text{C}$ при $C_e < 0.0165$ моль/дм³ на поверхности нанотрубки сорбат закрепляется только в форме мономеров. Величина адсорбции мономеров достигает максимального значения $q_1 = 0.00831$ моль/г при $C_e = 0.0205$ моль/дм³ и снижается при дальнейшем увеличении C_e . Адсорбция кластеров из 13 молекул начинается при $C_e = 0.0165$ моль/дм³. Их вклад в адсорбцию монотонно увеличивается с ростом концентрации C_e и затем выходит на плато. В точке пересечения кривых q_1 и q_{13} ($C_e = 0.0258$ моль/дм³), вклад мономеров и кластеров в величину адсорбции L-гистидина на нанотрубках одинаков. При концентрации $C_e \geq 0.04$ моль/дм³ адсорбция мономеров практически не происходит, в растворе происходит только адсорбция 13-кластеров.

На рисунках 3.8, 3.9, 3.10, 3.11 и 3.12 представлены изотермы адсорбции L-гистидина на УНТ при 35, 45, 55, 65 и 80°C и их разложения на вклады в адсорбцию мономеров (q_1) и кластеров (q_n).

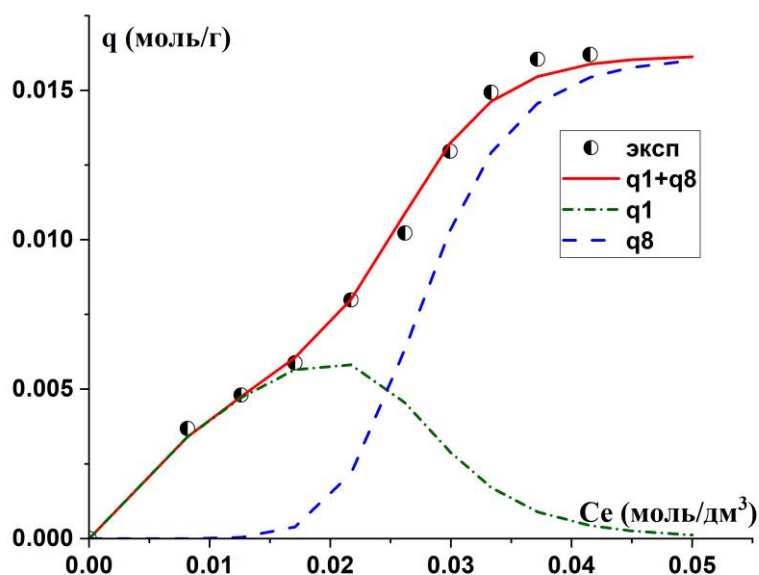


Рис. 3.8. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) изотермы адсорбции L- гистидина на УНТ при 35°C: пунктир - вклады в адсорбцию мономеров и 8-кластеров

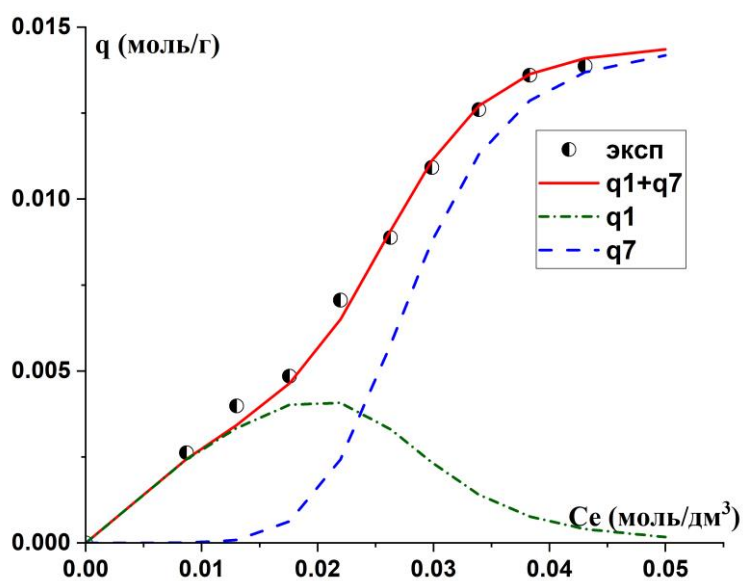


Рис. 3.9. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) изотермы адсорбции L- гистидина на УНТ при 45°C: пунктир - вклады в адсорбцию мономеров и 7-кластеров

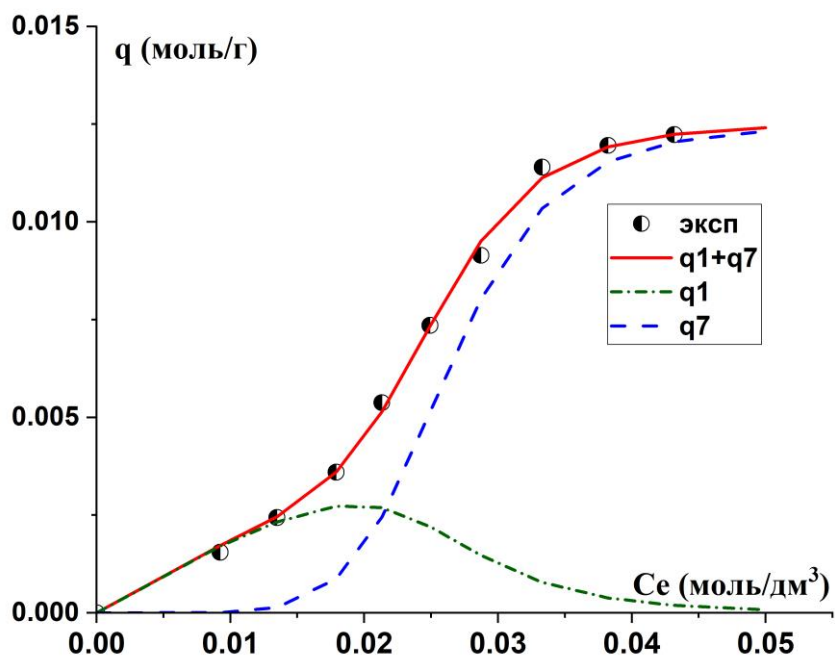


Рис. 3.10. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) изотермы адсорбции L- гистидина на УНТ при 55°C: пунктир - вклады в адсорбцию мономеров и 7-кластеров

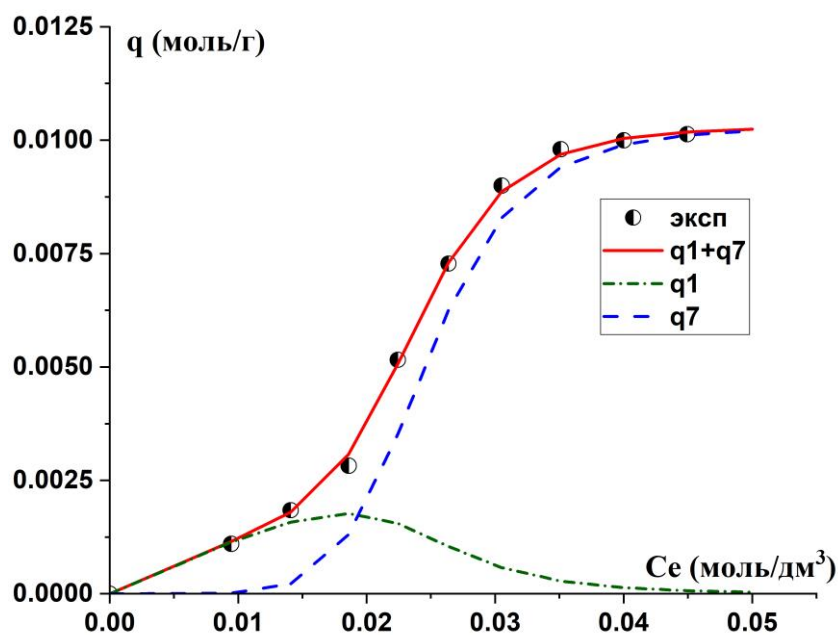


Рис. 3.11. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) изотермы адсорбции L- гистидина на УНТ при 65°C: пунктир - вклады в адсорбцию мономеров и 7-кластеров

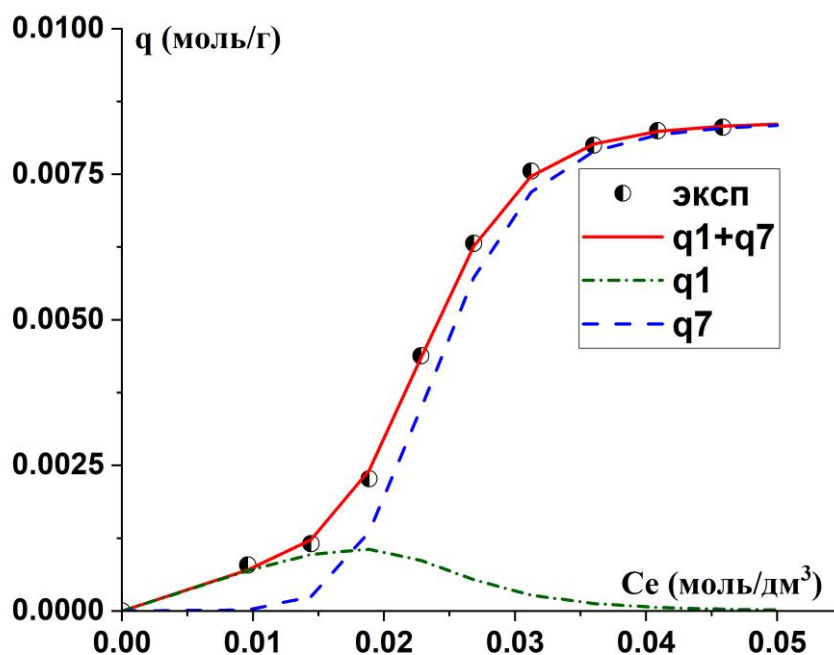


Рис. 3.12. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) изотермы адсорбции L- гистидина на УНТ при 80°C: пунктир - вклады в адсорбцию мономеров и 7-кластеров

Анализ рис.3.7 - 3.12 показывает, что:

1. Концентрационная зависимость вклада в адсорбцию мономеров имеет вид кривой с максимумом.
2. Концентрационная зависимость вклада в адсорбцию кластеров монотонно возрастает и имеет вид сигмоиды, выходящей на плато.

Для всех температур на изотермах можно выделить три характерные концентрационные области:

1. Область концентраций, в которой на поверхности нанотрубки закрепляются только момеры сорбата (низкие концентрации).
2. Область концентраций, в которой молекулы сорбата закрепляются на нанотрубке только в форме кластеров (высокие концентрации).
3. Область концентраций, в которой на поверхности сорбента присутствуют момеры и кластеры. В этой области существует концентрация, при которой вклад в адсорбцию мономеров и кластеров одинаков.

Температурная зависимость характерных областей изотермы адсорбции L гистидина на УНТ представлена в таблице 3.3.

Таблица 3.3.

Значения концентраций (моль/дм³), характеризующих три области изотерм адсорбции L гистидина на УНТ.

Т (°С)	На УНТ только мономеры	Начало кластеризации	Вклад мономеров максимален	Вклады мономеров и кластеров равны	На УНТ только кластеры
25	< 0.0165	0.0165	0.0205	0.0258	> 0.0400
35	< 0.0140	0.0140	0.0217	0.0250	> 0.0500
45	< 0.0130	0.0130	0.0220	0.0240	> 0.0500
55	< 0.0125	0.0125	0.0215	0.0217	> 0.0450
65	< 0.0115	0.0115	0.0190	0.0196	> 0.0450
80	< 0.0090	0.0090	0.0185	0.0181	> 0.0400

С ростом температуры величина концентрации, для которой вклад мономеров и кластеров одинаков, уменьшается. Это показано на рисунке 3.13.

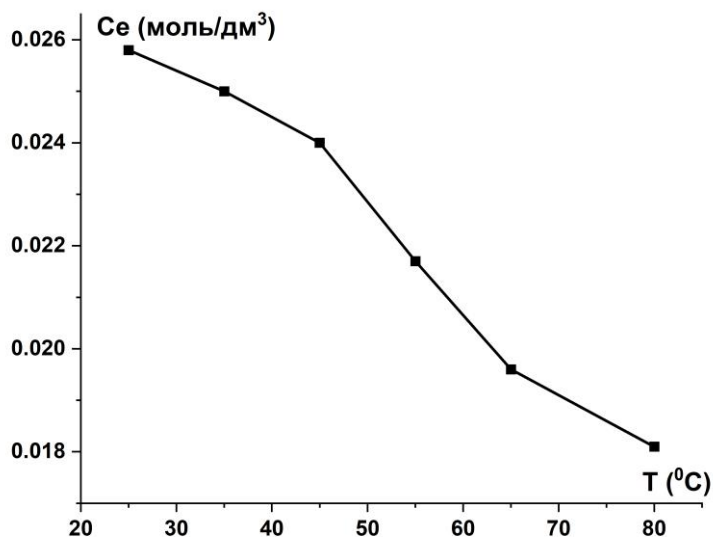


Рис. 3.13. Зависимость величины концентрации, для которой вклад мономеров и кластеров одинаков, от температуры

Картина процесса адсорбции выглядит следующим образом. При низких концентрациях внешнего раствора имеет место сорбция мономеров сорбата на более реакционноспособных местах нанотрубок (это, как следует из литературы, трубки меньшего диаметра, концы, дефекты и изгибы нанотрубок [17, 168-171]). После заполнения этих участков аминокислота устойчиво закрепляется только в форме кластеров на менее реакционноспособных участках (внешняя поверхность трубок, имеющих больший диаметр). Мономеры на менее реакционных участках не сорбируются, поскольку их энергия адсорбции в этих областях ниже энергии водородной связи, удерживающей аминокислоту в растворе [165, 172]. Между молекулами сорбата в кластере имеют место сорбат-сорбатные связи, что приводит к увеличению энергии адсорбции. И, хотя адсорбция мономеров не имеет места, иммобилизации кластера сорбата на поверхности становится возможной вследствие вклада в энергию адсорбции межмолекулярных взаимодействий внутри кластера. Мономеры в кластерах сорбата образуют друг с другом водородные связи, поскольку в биполярном ионе исследуемой аминокислоты имеются карбоксильная и аминогруппы, способные к взаимодействию посредством Н-связей.

3.3.2. Кластерная адсорбция D- гистидина на углеродных нанотрубках в водных растворах при разных температурах

Настоящий раздел посвящен интерпретации экспериментальных изотерм адсорбции D-гистидина на углеродных нанотрубках на основе модели кластерной адсорбции и исследованию изменений равновесных характеристик адсорбции при изменении температуры. Уравнения изотерм кластерной адсорбции для разных температур и численные значения параметров данных уравнений представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4.

Параметры уравнения изотермы адсорбции D-гистидина на УНТ при разных температурах

T (°C)	Уравнение изотермы	q _m (моль/г)	K ₁ (моль/дм ³) ⁻¹	K _n [*]	n	R ²
25	$q = q_m \frac{K_1 C_e + K_9 C_e^9}{1 + K_1 C_e + K_9 C_e^9} = q_1 + q_9$	3.50 · 10 ⁻²	35.83	6.76 · 10 ¹⁴	9	0.996
35	$q = q_m \frac{K_1 C_e + K_7 C_e^7}{1 + K_1 C_e + K_7 C_e^7} = q_1 + q_7$	3.32 · 10 ⁻²	28.76	3.16 · 10 ¹¹	7	0.997
45	$q = q_m \frac{K_1 C_e + K_7 C_e^7}{1 + K_1 C_e + K_7 C_e^7} = q_1 + q_7$	2.99 · 10 ⁻²	26.82	3.38 · 10 ¹¹	7	0.998
55	$q = q_m \frac{K_1 C_e + K_7 C_e^7}{1 + K_1 C_e + K_7 C_e^7} = q_1 + q_7$	2.56 · 10 ⁻²	25.97	4.44 · 10 ¹¹	7	0.997
65	$q = q_m \frac{K_1 C_e + K_7 C_e^7}{1 + K_1 C_e + K_7 C_e^7} = q_1 + q_7$	2.24 · 10 ⁻²	25.21	5.55 · 10 ¹¹	7	0.996
80	$q = q_m \frac{K_1 C_e + K_7 C_e^7}{1 + K_1 C_e + K_7 C_e^7} = q_1 + q_7$	2.00 · 10 ⁻²	24.20	5.52 · 10 ¹¹	7	0.994

* Размерность K_n соответствует условию, что величина K_nC_eⁿ является безразмерной.

Близость величины R² к 1 показывает, что полученные уравнения достаточно хорошо аппроксимируют экспериментальные изотермы. Подобно L-изомеру, величина емкости монослоя, размер кластеров и коэффициент равновесия K₁, характеризующий адсорбцию мономеров, уменьшаются при увеличении температуры. Это, как и в случае L-гистидина, обусловлено разрушением наиболее слабых взаимодействий сорбент-сорбат и усилением процесса десорбции при повышении температуры. Емкость монослоя УНТ для D-гистидина больше, чем для L-гистидина в примерно 2 раза. Большое сродство нанотрубок к D-изомеру проинтерпретировано методами квантовой химии в главе 4.

Значение параметра n (табл. 3.4), согласно его физико-химическому смыслу [162], равно числу биполярных ионов аминокислоты, входящих в кластеры аминокислоты, сформированные на УНТ. Таким образом, из уравнений изотерм, приведенных в табл. 3.4, можно сделать вывод о том, что D-гистидин сорбируется на поверхности УНТ в виде отдельных биполярных ионов и кластеров, состоящих из 9 (25°) и 7 ($35, 45, 55, 65, 80^\circ\text{C}$), что следует из величины n (таблица 3.4).

При повышении температуры от 25° до 35° размер сорбированных кластеров уменьшается, что можно объяснить разрушением наиболее слабых взаимодействий сорбент-сорбат и сорбат-сорбат. При дальнейшем повышении температуры размер кластеров не изменяется.

Каждое уравнение изотермы в таблице 3.4, аналогично предыдущему разделу, может быть разложено на сумму двух слагаемых $q_1 + q_n$, соответствующих числу слагаемых в числителе уравнения (3.5). В частности, при

$$25^\circ \quad q_1 = q_m \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e + K_9 C_e^9}; \quad q_9 = q_m \frac{K_9 C_e^9}{1 + K_1 C_e + K_9 C_e^9}.$$

Первое слагаемое (q_1) описывает вклад в адсорбцию мономеров, а второе (q_n) описывает вклад в адсорбцию кластеров из 9 молекул. Коэффициент, предшествующий $K_9 C_e^9$, равен 1 (25°C , табл.3.5), что указывает на то, что кластер из 9 молекул находится в первом слое. В остальных случаях все кластеры образованы из 7 молекул сорбата, которые находятся на поверхности УНТ (первый слой). Отметим, что однослойная кластерная адсорбция является наиболее выгодным сорбционным процессом, если площадь поверхности достаточна для однослойного покрытия, поскольку при этом вклад в понижение энергии при адсорбции дают не только взаимодействия между сорбентом и сорбатом, но и сорбат-сорбатные связи [173].

Аналогично L- гистидину изотермы адсорбции D- гистидина на УНТ могут быть графически разложены на вклады в адсорбцию отдельных биполярных ионов и кластеров. На рисинке 3.14 представлена изотерма адсорбции D-гистидина на УНТ при 25° и ее разложение на парциальные вклады.

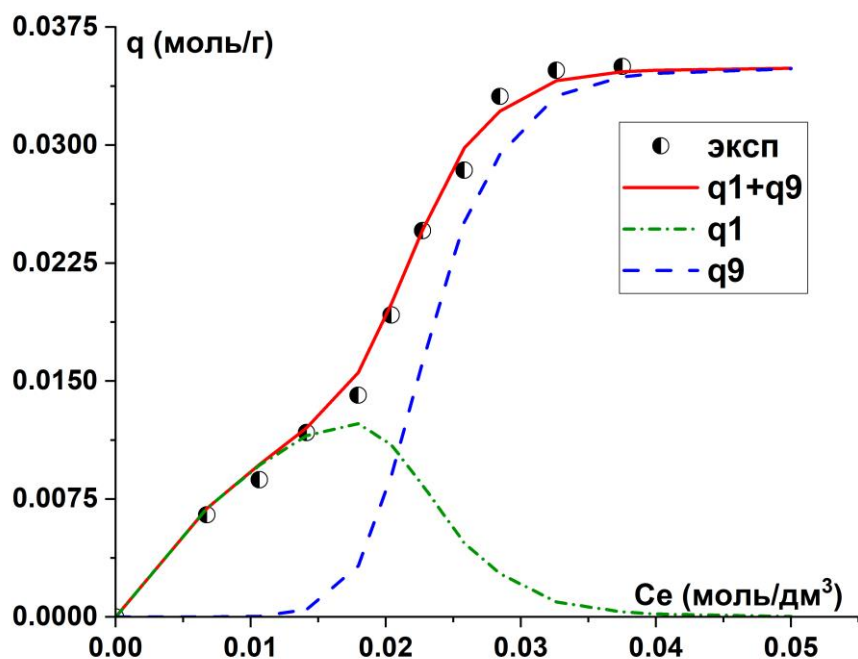


Рис. 3.14. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) изотермы адсорбции D- гистидина на УНТ при 25°C, пунктир - вклады в адсорбцию мономеров и 9-кластеров

Из рисунка 3.14 следует, что при $T=25^\circ$ и $C_e < 0.0125$ моль/дм³ на поверхности нанотрубки сорбат закрепляется только в форме мономеров. Величина адсорбции мономеров достигает максимального значения $q_1 = 0.0105$ моль/г при $C_e = 0.0183$ моль/дм³ и снижается при дальнейшем увеличении C_e . Адсорбция кластеров из 9 молекул начинается при $C_e = 0.0125$ моль/дм³. Их вклад в адсорбцию монотонно увеличивается с ростом концентрации C_e и затем выходит на плато. В точке пересечения кривых q_1 и q_9 ($C_e = 0.0213$ моль/дм³), вклад мономеров и кластеров в величину адсорбции L-гистидина на нанотрубках одинаков. При концентрации $C_e \geq 0.038$ моль/дм³ адсорбция мономеров практически не происходит, в растворе происходит только адсорбция кластеров из 9 молекул.

На рисунках 3.15 - 3.19 представлены изотермы адсорбции D-гистидина на УНТ при 35, 45, 55, 65 и 80°C и их разложения на вклады в адсорбцию мономеров (q_1) и кластеров (q_n).

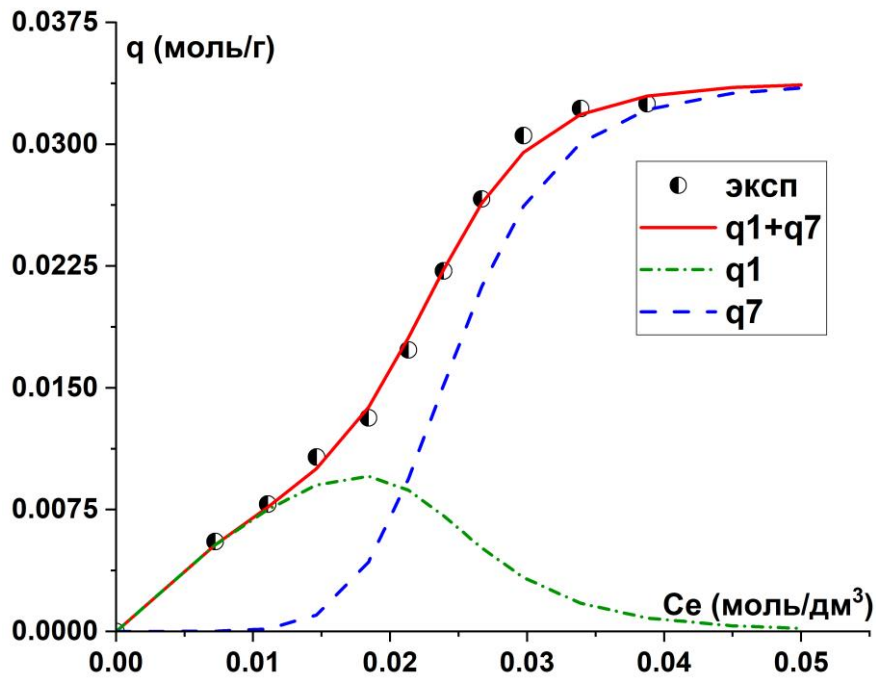


Рис. 3.15. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) изотермы адсорбции D- гистидина на УНТ при 35°C: пунктир - вклады в адсорбцию мономеров и 7-кластеров

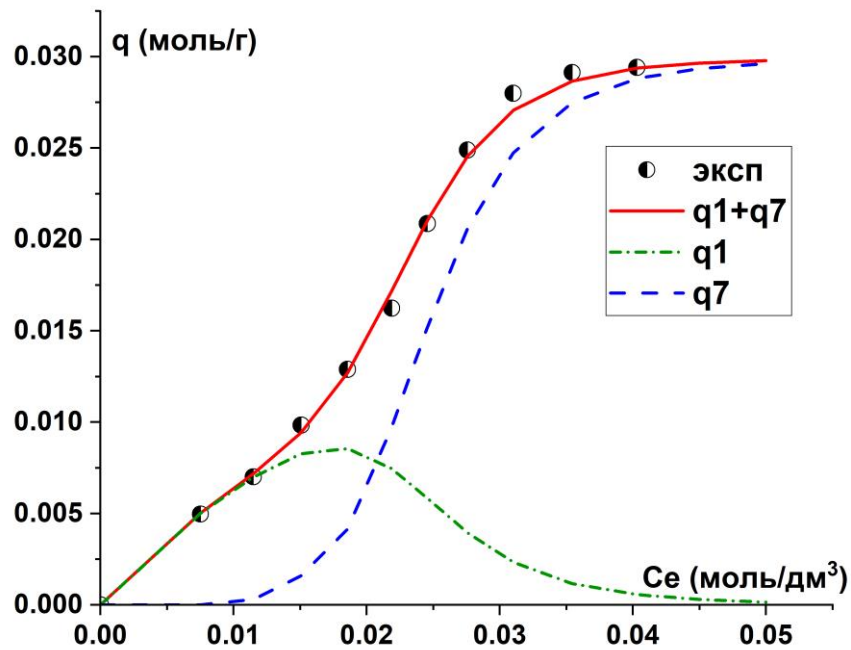


Рис. 3.16. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) изотермы адсорбции D- гистидина на УНТ при 45°C: пунктир - вклады в адсорбцию мономеров и 7-кластеров

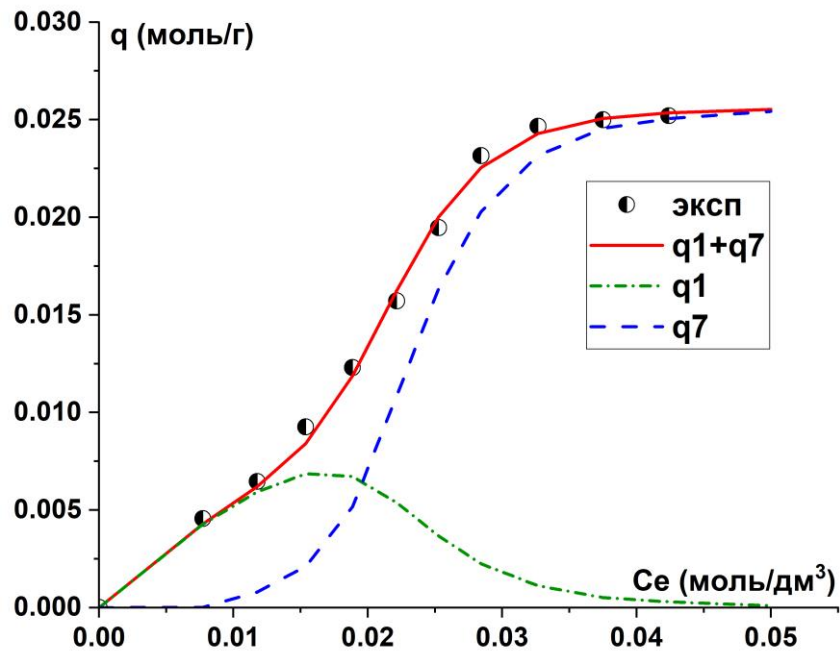


Рис. 3.17. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) изотермы адсорбции D- гистидина на УНТ при 55°C: пунктир - вклады в адсорбцию мономеров и 7-кластеров

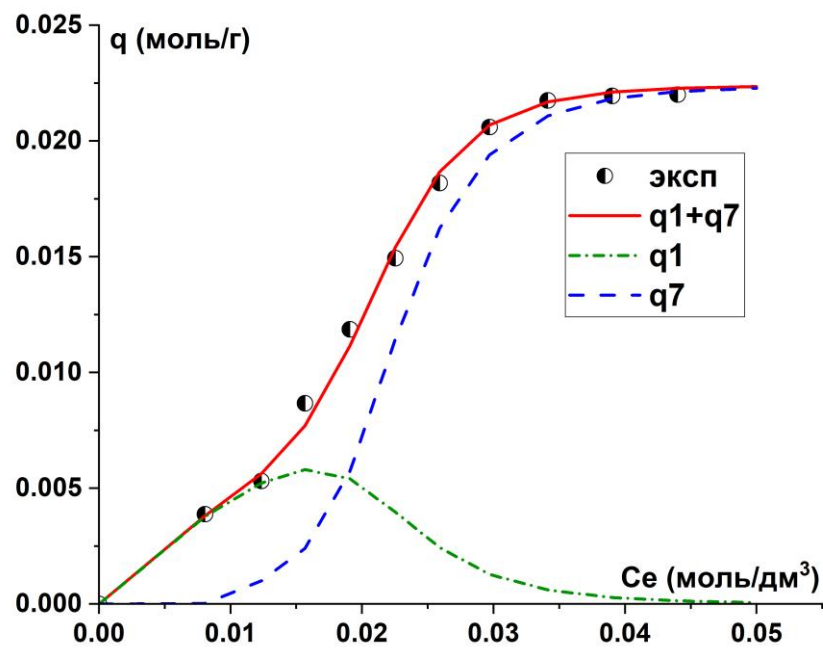


Рис. 3.18. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) изотермы адсорбции D- гистидина при 65°C: пунктир - вклады в адсорбцию мономеров и 7-кластеров

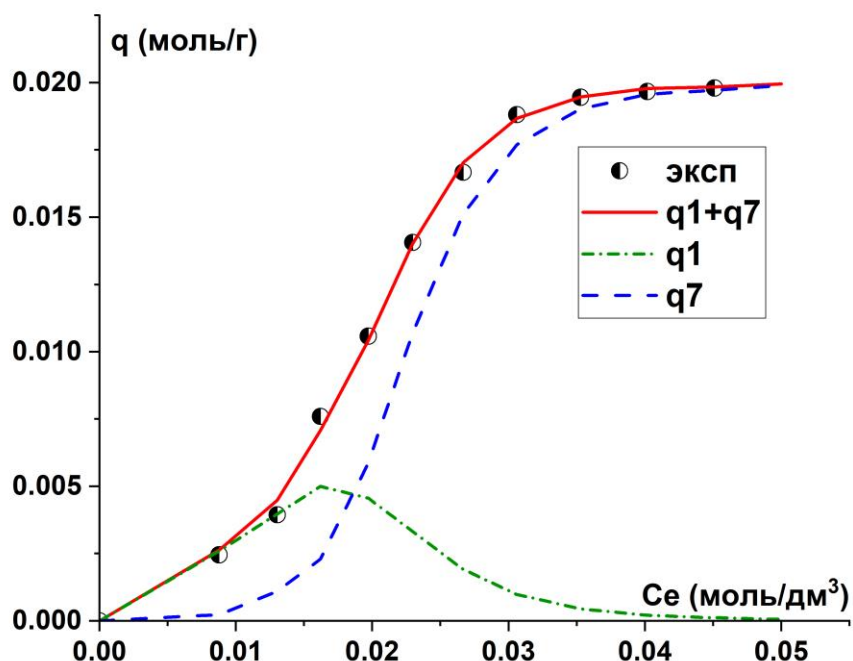


Рис. 3.19. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) изотермы адсорбции D- гистидина на УНТ при 80°C: пунктир - вклады в адсорбцию мономеров и 7-кластеров

Аналогично предыдущему разделу, представленные рисунки 3.14 - 3.19 позволяют заключить, что:

1. Концентрационная зависимость вклада в адсорбцию мономеров имеет вид кривой с максимумом, при больших концентрациях адсорбция мономеров отсутствует.
2. Концентрационная зависимость вклада в адсорбцию кластеров монотонно возрастает и имеет вид сигмoиды, выходящей на плато.

Для всех температур на изотермах можно выделить три характерные концентрационные области, как описано выше для L-изомера и представлено в табл. 3.5. Сравнение данных таблиц 3.5 и 3.3 для D- и L- гистидина позволяет сделать вывод, что образование кластеров D- изомера на УНТ начинается при более низких температурах, чем для L- изомера.

Таблица 3.5.

Значения концентраций (моль/дм³), характеризующих три области изотерм адсорбции D гистидина на УНТ

Т (°С)	На УНТ только мономеры	Начало кластеризации	Вклад мономеров максимален	Вклады мономеров и кластеров равны	На УНТ только кластеры
25	< 0.0125	0.0125	0.0183	0.0213	> 0.0380
35	< 0.0115	0.0115	0.0184	0.0210	> 0.0450
45	< 0.0100	0.0100	0.0186	0.0207	> 0.0450
55	< 0.0090	0.0090	0.0171	0.0197	> 0.0400
65	< 0.0080	0.0080	0.0157	0.0189	> 0.0400
80	< 0.0070	0.0070	0.0162	0.0187	> 0.0400

С ростом температуры величина концентрации, для которой вклад мономеров и кластеров одинаков, уменьшается, что показано на рисунке 3.20.

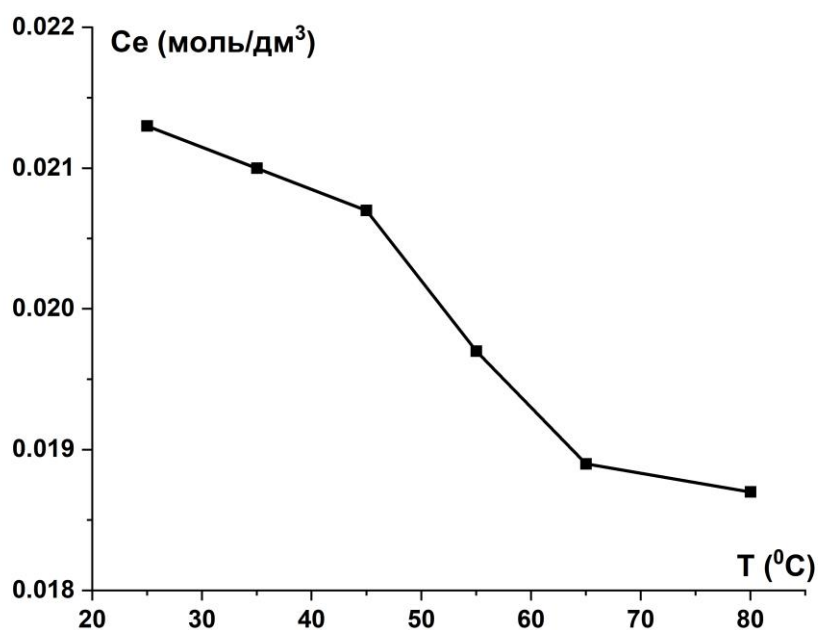


Рис. 3.20. Зависимость величины концентрации, для которой вклад мономеров и кластеров одинаков, от температуры

Из результатов анализа изотерм при различных температурах для адсорбции D- изомера можно сделать вывод, что при низких концентрациях внешнего

раствора на поверхности УНТ адсорбируются индивидуальные биполярные ионы невзаимодействующих друг с другом сорбатов. При увеличении концентрации сорбатов внешнего раствора начинается кластерная адсорбция цвиттер-ионов. Биполярные ионы внутри кластеров взаимодействуют друг с другом посредством водородных связей.

3.3.3. Оценка термодинамических параметров адсорбции оптических изомеров гистидина на углеродных нанотрубках

Оценка термодинамических параметров адсорбции L- и D- гистидина на УНТ проведена с использованием значения коэффициента сорбционного равновесия K_1 , полученного в рамках кластерной модели (раздел 2.6, 3.3, формула (3.5)):

$$q = q_m \cdot \frac{K_1 C_e + \frac{n}{m_n} K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^n} \quad (3.6)$$

Коэффициент K_1 , (табл 3.2, 3.4) характеризует адсорбцию мономеров на УНТ. Перейдем в (3.6) к безразмерным коэффициентам равновесия и концентрациям. Для этого умножим и разделим первое слагаемое числителя (3.6) на C_0 , а второе слагаемое на C_0^n , где $C_0 = 1$ моль/дм³ - стандартная концентрация, получим

$$q = q_m \cdot \frac{K_1 C_e + \frac{n}{m_n} K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^n} = q_m \cdot \frac{(K_1 C_0) \left(\frac{C_e}{C_0}\right) + \frac{n}{m_n} (K_n C_0^n) \left(\frac{C_e}{C_0}\right)^n}{1 + (K_1 C_0) \left(\frac{C_e}{C_0}\right) + (K_n C_0^n) \left(\frac{C_e}{C_0}\right)^n} = q_m \cdot \frac{K'_1 C'_e + \frac{n}{m_n} K'_n C_e'^n}{1 + K'_1 C'_e + K'_n C_e'^n},$$

где $C'_e = \frac{C_e}{C_0}$ - безразмерная концентрация,

$K'_1 = K_1 C_0$, $K'_n = K_n C_0^n$ - безразмерные коэффициенты равновесия.

Поскольку $C_0 = 1$ моль/дм³, безразмерные коэффициенты равновесия численно равны соответствующим размерным величинам, представленным в табл 3.2, 3.4, безразмерные концентрации численно равны C_e .

Для определения термодинамических параметров адсорбции используем формулы

$$\Delta G = -RT \ln (K_1) \quad (3.7)$$

$$\ln (K_1) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3.8)$$

где ΔG - энергия адсорбции Гиббса, ΔH - энтальпия адсорбции, ΔS - энтропия адсорбции, $R = 8.314 \cdot 10^{-3}$ кДж/мольК - газовая постоянная, T - абсолютная температура (К).

Значение ΔG определено по формуле (3.7). Значения ΔH и ΔS определены из графика зависимости $\ln(K_1)$ от $1/T$ (рис. 3.21), как тангенс угла наклона графика к оси абсцисс и отрезок отсекаемый графиком от оси ординат, соответственно.

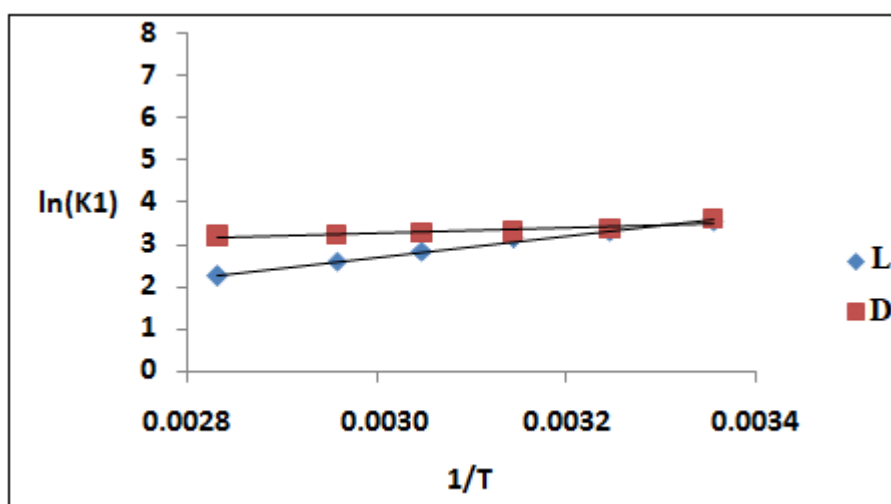


Рис. 3.21. Диаграмма Вант-Гоффа для адсорбции энантиомеров гистидина на УНТ

Полученные термодинамические параметры адсорбции L- и D- гистидина на УНТ при разных температурах представлены в табл. 3.6. Данные характеристики справедливы для области низких концентраций, где процесс адсорбции состоит, главным образом, в адсорбции отдельных биполярных ионов.

Таблица 3.6.

Термодинамические параметры адсорбции L- и D- гистидина на УНТ при различных температурах (ΔG , ΔH , кДж/моль; ΔS , кДж/мольК)

Система	L-гистидин – УНТ			D-гистидин - УНТ		
	ΔG	ΔH	ΔS	ΔG	ΔH	ΔS
298	-8.75	-20.90	-0.04	-8.86	- 0.67	0.01
308	-8.50			-8.60		
318	-8.31			-8.69		
328	-7.75			-8.88		
338	-7.25			-9.06		
353	-6.57			-9.35		

Отрицательные значения ΔG при всех температурах позволяют сделать вывод, что адсорбция энантиомеров гистидина на УНТ является самопроизвольным термодинамически благоприятным процессом. Более отрицательные величины ΔG для D гистидина подразумевает большую движущую силу адсорбции, приводящую к более высокой адсорбционной способности. При изменении температуры от 298 до 353°К значение ΔG для L-гистидина становится менее отрицательным и для D-гистидина более отрицательным, что позволяет предположить, что движущая сила L- адсорбции снижается, а D- адсорбции увеличивается с ростом температуры.

Отрицательные значения ΔH приводят к выводу, что исследуемый процесс является экзотермическим, что подтверждается уменьшением адсорбции с температурой.

Изменение энтропии ΔS отрицательно при адсорбции L- гистидина и положительно при адсорбции D- гистидина на УНТ. Это свидетельствует об уменьшении степеней свободы вблизи границы раздела адсорбционный поверхностный слой - УНТ во время адсорбции L- гистидина и увеличении данной характеристики при адсорбции D- гистидина.

3.4. Анализ температурной зависимости изотерм адсорбции на основе моделей Ленгмюра и БЭТ

Интерпретация изотерм адсорбции в рамках модели Ленгмюра. Сорбат фиксируется на УНТ форме мономеров при малой концентрации внешнего раствора, что следует из анализа изотерм на основе модели кластерной адсорбции. Вследствие этого для начального участка изотермы ($0 \leq C_e \leq 0.02$ моль/дм³) проанализирована возможность количественного описания равновесия в рамках модели Ленгмюра [174].

Уравнение изотермы Ленгмюра имеет вид:

$$q = q_m \cdot \frac{C_e \cdot K}{1 + C_e \cdot K} \quad (3.9)$$

Где q - величина адсорбции, C_e - равновесная концентрация внешнего раствора; q_m - емкость монослоя (ммоль/г), K - коэффициент равновесия в модели Ленгмюра.

Константы K и q_m , входящие в (3.9), найдены графически из линеаризованного уравнения:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.10)$$

Рассчитанные значения параметров уравнения Ленгмюра представлены в таблице 3.7, сравнение экспериментальных изотерм в начальной области с изотермами Ленгмюра - на рисунке 3.22.

Таблица 3.7.

Величины сорбционных параметров энантиомеров гистидина на УНТ при различных температурах для модели Ленгмюра

Система	Температура (°C)	q_m (ммоль/г)	K (дм ³ .ммоль ⁻¹)	R^2
L-гистидин+УНТ	25	7.31	0.6354	0.911
	35	5.79	0.5745	0.907
	45	4.83	0.3999	0.823
	55	3.41	0.2598	0.656
	65	2.68	0.2117	0.584
	80	1.959	0.1850	0.506
D- гистидин+УНТ	25	14.20	0.2348	0.752
	35	13.83	0.2044	0.695
	45	13.25	0.1762	0.621
	55	12.61	0.1621	0.584
	65	11.99	0.1295	0.453
	80	11.48	0.0744	0.218

В диапазоне концентраций $0 \leq C_e \leq 0.02$ моль/дм³ при той же температуре значение R^2 для L-изомера всегда выше, чем для D-изомера, откуда следует, что модель лучше подходит для L-гистидина. Для всех аналитов по мере повышения температуры значение R^2 уменьшается, что указывает на уменьшение степени согласования модели с экспериментом с ростом температуры. Эти выводы полностью согласуются с формами изотермы, представленны в разделе 3.1: первое плато изотермы L-изомера более очевидно, чем у D-изомера и при повышении температуры, оно постепенно исчезает.

На рисунке 3.22 представлено сравнение экспериментальных изотерм, соответствующих первой части изотермы, с изотермами, полученными в рамках модели Ленгмюра.

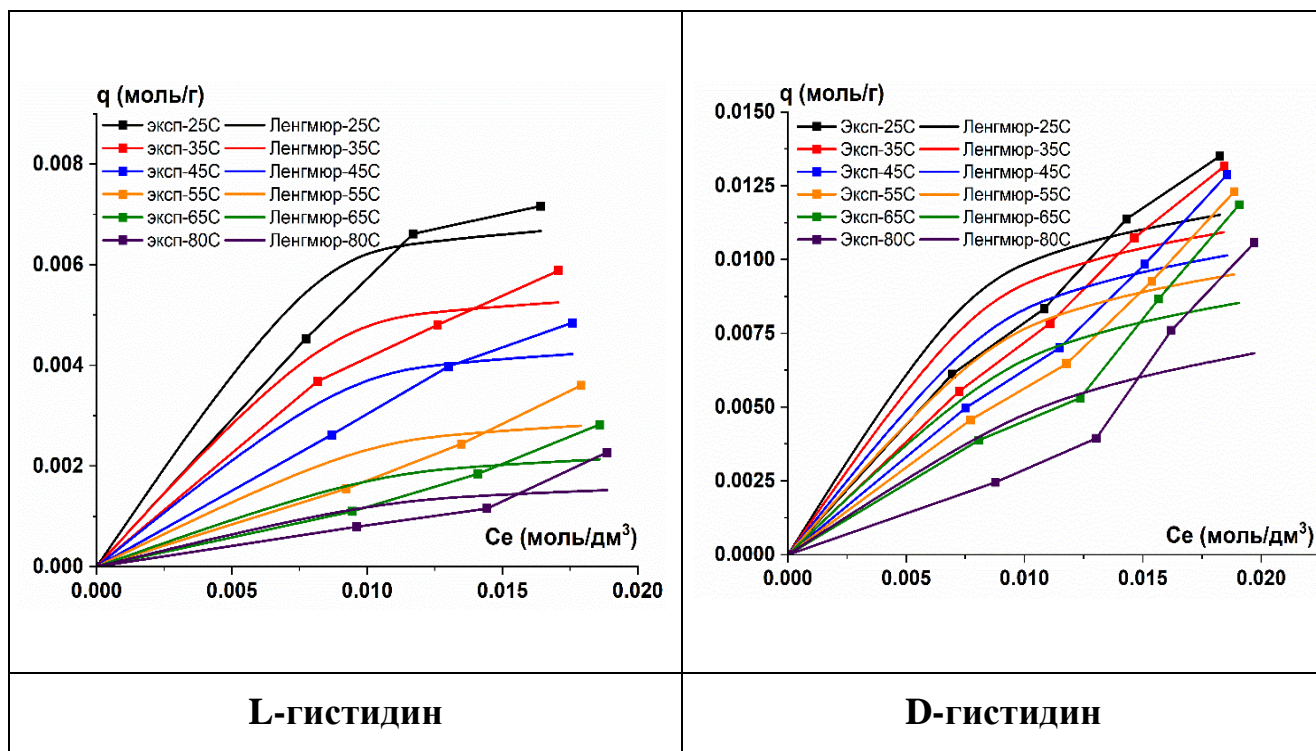


Рис. 3.22. Экспериментальные изотермы адсорбции энантиомеров гистидина на УНТ в области $0 \leq C_e \leq 0.02$ моль/дм³ (линии с точками) и изотермы модели Ленгмюра (линии без точек)

Интерпретация изотерм адсорбции в рамках модели БЭТ. Уравнение изотермы БЭТ для адсорбции на однородной поверхности в жидких средах имеет вид [175]:

$$q = \frac{q_m \cdot K_s \cdot C_e}{(1 - K_L \cdot C_e) \cdot (1 - K_L \cdot C_e + K_s \cdot C_e)} \quad (3.11)$$

где q - адсорбция, ммоль/г; q_m - емкость монослоя, ммоль/г; C_e - равновесная концентрация раствора, ммоль/дм³; K_s - константа сорбционного равновесия адсорбент - адсорбат, дм³/ммоль; K_L - константа сорбционного равновесия для полимолекулярного слоя, дм³/ммоль.

Значения параметров, входящих в уравнение (3.11) найдены на основе линеаризованного уравнения [176]:

$$\frac{C_e}{q \cdot (1 - K_L C_e)} = \frac{1}{q_m \cdot K_s} + \frac{C_e \cdot (K_s - K_L)}{q_m \cdot K_s} \quad (3.12)$$

При этом параметр K_L был найден с использованием методики, предложенной в работах [177, 178]. Согласно данной методике строятся графики функций $C_e/q_m(1-K_L C_e)$ от C_e для различных значений K_L . Выбирается значение K_L , график для которого наилучшим образом описывается линейной функцией, (рис. 3.23).

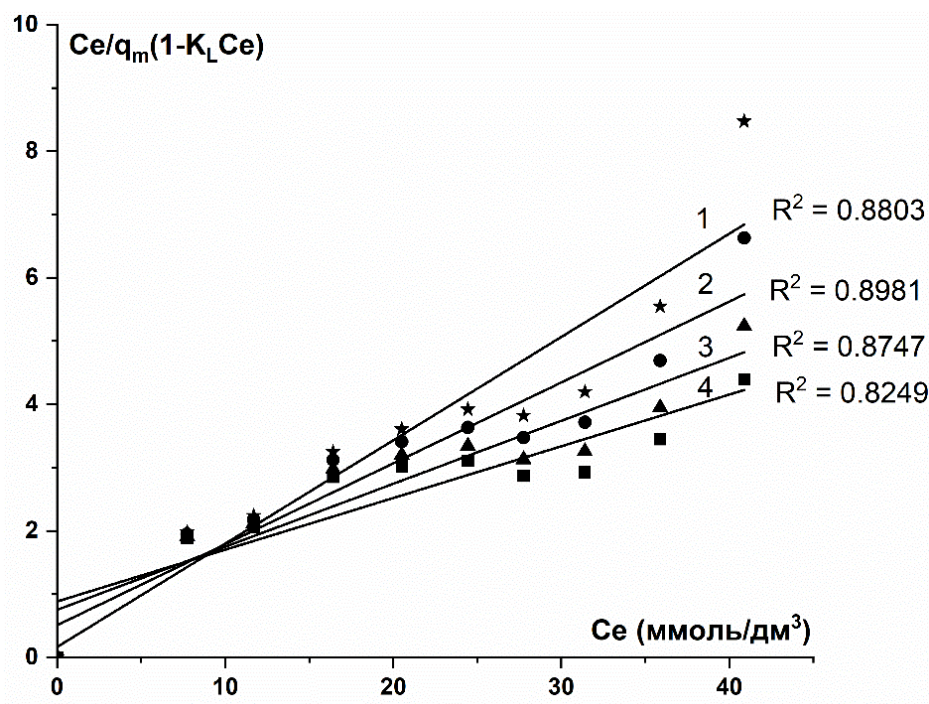


Рис. 3.23. Зависимость величины $C_e/q_m(1-K_L C_e)$ от C_e для нахождения параметра K_L на примере L-гистидина при 25 °C (1(★): $K_L = 0.018$ дм³/моль; 2(●): $K_L = 0.0162$ дм³/моль ; 3(▲): $K_L = 0.014$ дм³/моль; 4(■): $K_L = 0.012$ дм³/моль)

Максимальное значение $R^2 = 0.8991$ (прямая 2 на рис. 3.23) имеет место при значении $K_L = 0.0162$ дм³/моль, которое было использовано для графического определения параметров q_m и K_S из уравнения данной прямой. Аналогично были определены параметры K_L и значения сорбционных параметров для остальных температур (табл. 3.8).

Таблица 3.8.

Величины сорбционных параметров изотерм адсорбции энантиомеров гистидина на УНТ для модели БЭТ при различных температурах, рассчитанные из линейаризованных уравнений

Система	Температура (°C)	q_m ммоль/г	K_L дм ³ /ммоль	K_S , дм ³ /ммоль	R^2
L-гистидин + УНТ	25	7.3437	0.0162	0.2667	0.8981
	35	5.8996	0.0168	0.2278	0.8908
	45	4.9042	0.0166	0.2063	0.8474
	55	3.2069	0.0188	0.2202	0.6651
	65	2.3255	0.0189	0.3658	0.5639
	80	1.5770	0.0193	0.9195	0.4884
D-гистидин + УНТ	25	11.7694	0.0199	0.2265	0.7487
	35	11.2041	0.0190	0.2006	0.7777
	45	10.3258	0.0182	0.2039	0.7680
	55	8.6165	0.0195	0.2368	0.7941
	65	7.4637	0.0190	0.2685	0.7503
	80	5.0808	0.0205	0.4850	0.6046

Для L-гистидина значение R^2 постепенно уменьшается с повышением температуры, что указывает на то, что при более высокой температуре модель БЭТ менее согласована с экспериментом. Для D-гистидина значения R^2 меняются незначительно при изменении температуры, их значения, в основном, меньше, чем для L гистидина. Сравнивая значения q_m в табл. 3.7 и 3.8, видим, что значение емкости монослоя, полученной в рамках модели Ленгмюра и БЭТ близки между собой.

На рисунке 3.24 представлено сравнение экспериментальных изотерм для всей концентрационной области с изотермами, полученными в рамках модели БЭТ.

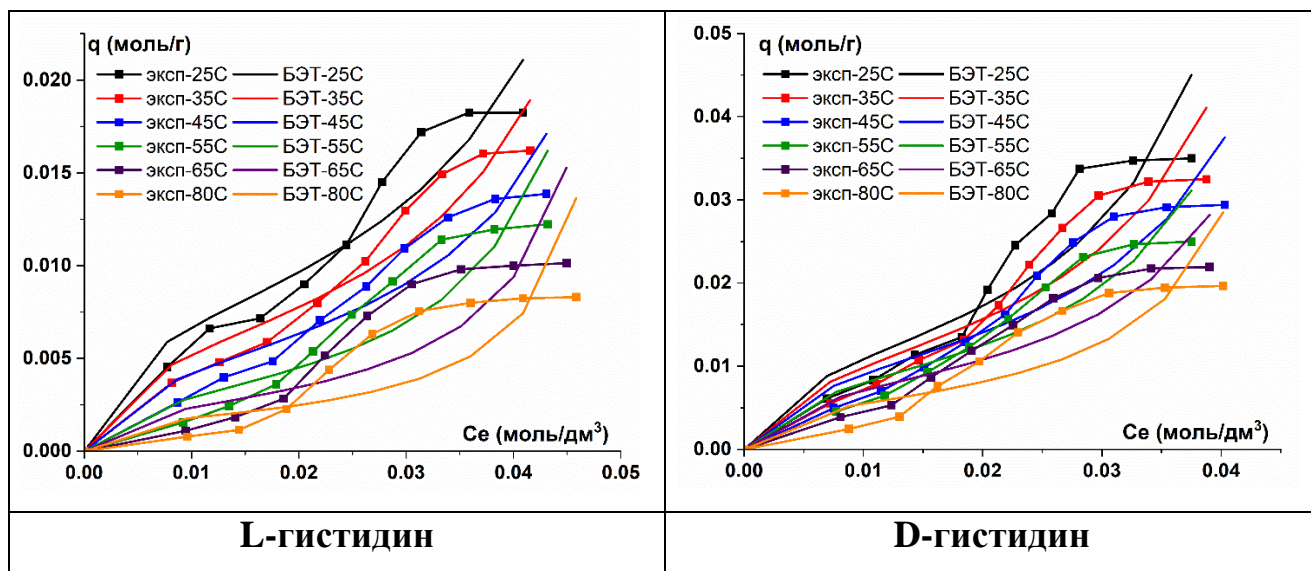


Рис. 3.24. Экспериментальные изотермы адсорбции энантиомеров гистидина на УНТ в области $0 \leq C_e \leq 0.02$ моль/дм³ (линии с точками) и изотермы модели БЭТ (линии без точек)

При анализе экспериментальной изотермы как в рамках модели Ленгмюра, (начало изотермы), так и в рамках модели БЭТ (вся изотерма) полученные значения R^2 свидетельствуют лишь о приблизительном согласии теории Ленгмюра и БЭТ с экспериментальными изотермами. При сравнении экспериментальных и теоретических изотерм, представленных на рис. 3.22 и 3.24 тоже можно сделать такой же вывод. Таким образом, даже в области низких концентраций (область формирования первого плато - рис. 3.22) адсорбция не является однослойной адсорбцией на однородной поверхности (приближение модели Ленгмюра). Согласно модели БЭТ, структура сорбата представляет собой совокупность многослойных кластеров с одной молекулой в каждом слое сорбента, что не всегда соответствует реальной картине адсорбции и является причиной расхождения между теорией и экспериментом.

На основании данных, полученных при анализе экспериментальных изотерм в рамках разных моделей адсорбции, можно сделать вывод, что экспериментальные изотермы существенно лучше описываются моделью кластерной адсорбции, чем моделями Ленгмюра и БЭТ.

Сравнение структур сорбата в рамках моделей кластерной адсорбции, Ленгмюра и БЭТ. Структуры сорбата в рамках приближений моделей кластерной адсорбции, Ленгмюра и БЭТ представлены на рисунке 3.25.

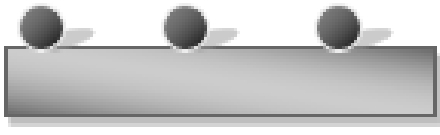
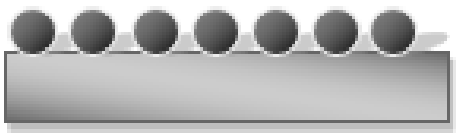
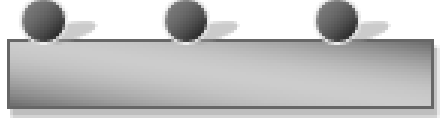
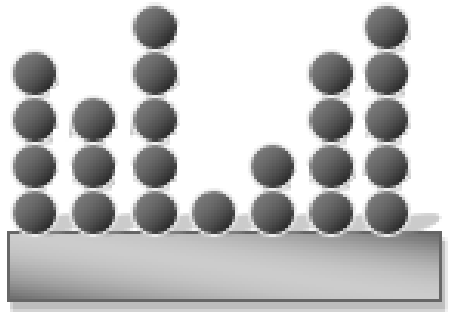
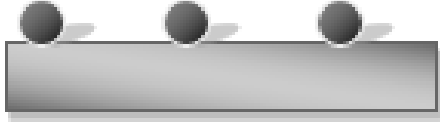

Модель	Низкая концентрация адсорбтива	Высокая концентрация адсорбтива
Ленгмюр		
БЭТ		
Кластер		

Рис. 3.25. Структура сорбата в рамках моделей Ленгмюра и БЭТ и кластерной адсорбции

Изотерма адсорбции Ленгмюра описывает монослойную адсорбцию на однородных реакционных поверхностях, в предположении, что между соседними адсорбированными молекулами нет взаимодействия, и одна молекула взаимодействует с одним реакционным центром (рис.3.25, Ленгмюр).

Изотерма БЭТ описывает многослойную адсорбцию на однородной поверхности. Молекулы адсорбата образуют на поверхности бесконечное число слоев, каждый из которых содержит только 1 мономер, образуя таким образом кластеры, "перпендикулярные поверхности". Каждый из этих мономеров сорбата

взаимодействует только с соседним слоем, энергия взаимодействия одинакова, кластеры не взаимодействуют друг с другом (рис.3.25, БЭТ)

Кластерная модель адсорбции отражает тот факт, что при частичном заполнении поверхности, новые молекулы сорбата будут присоединяться к уже сорбированным молекулам, а не сорбироваться независимо на свободное место. Это является энергетически более выгодным, поскольку сорбат-сорбатные взаимодействия вносят дополнительный вклад в понижение энергии системы при адсорбции. Вследствие этого сорбент при физической адсорбции покрывается кластерами сорбата (рис.3.25, кластер). Такая структура сорбата является более реалистичной по сравнению с таковой в моделях Ленгмюра и БЭТ, поскольку является энергетически более выгодной. Сорбат-сорбатные взаимодействия между биполярными ионами аминокислоты обусловлены межмолекулярными водородными связями. Водородные связи обладают свойством кооперативности, состоящем в том, что энергия водородной связи зависит от числа молекул в кластере, что достаточно подробно описано в работе [179]. Увеличение числа сорбат-сорбатных связей и кооперативная природа водородных связей, в случае их усиления при добавлении новых молекул, являются основными причинами того, что кластеры адсорбата могут адсорбироваться на менее реакционноспособных участках поверхности адсорбента, где адсорбция одиночных молекул не имеет места. Последнее связано с тем, что энергия адсорбции одной молекулы аминокислоты на такую область ниже энергии водородной связи, удерживающей аминокислоту в растворе [165].

Принципиальные отличия кластерной модели от теории БЭТ показаны в таблице 3.9.

Сравнение модели БЭТ и модели кластерной адсорбции

БЭТ	Кластерная модель
Поверхность сорбента однородна	Поверхность адсорбента кусочно-однородна, на одинаковых участках кластеры одинаковы, на разных - в общем случае различны.
Адсорбаты образуют одинаковые кластеры на поверхности адсорбента.	Адсорбаты образуют на поверхности адсорбента кластеры разного размера.
Структура сорбата представляет собой совокупность кластеров с бесконечным числом слоев и 1 молекулой в каждом слое.	Структура сорбата представляет собой конечный кластер. Число молекул в кластере и его первом слое являются параметрами уравнения изотермы адсорбции.
Структура кластеров сорбата одинакова для интерпретации любого эксперимента.	Структура кластеров сорбата различна для интерпретации различных экспериментов и может быть оценена из изотермы адсорбции.
Межмолекулярные взаимодействия в кластерах между соседними молекулами сорбата одинаковы.	Взаимодействия сорбат-сорбат в кластере в общем случае различны
Слои заполняются последовательно от внутреннего слоя к внешнему.	Слои могут быть сформированы как послойно, от внутреннего слоя к внешнему, так и любым другим способом, например одновременной адсорбцией всего кластера.

Выводы к главе 3

Получены изотермы адсорбции оптических изомеров гистидина на одностенных углеродных нанотрубках марки SWCNT-S1, производства Канада, при 25, 35, 45, 55, 65 и 80°C. Изотермы относятся к IV и V типу по классификации ИЮПАК. Для каждой исследуемой температуры величина

адсорбции D-гистидина ~ в два раза выше, чем для L-гистидина в интервале исходных концентраций 0.005-0.05 моль/дм³. С ростом температуры величина адсорбции L-(D-) гистидина постепенно снижается. Величина максимальной адсорбции L-(D-) гистидина снижается с увеличением температуры линейным образом.

Данные по адсорбции, полученные при построении изотерм, использованы для нахождения коэффициентов разделения оптических изомеров гистидина на УНТ MKN-SWCNT-S1 (α) для различных температур. Достаточно большие значения α (1.82 - 4.13) в зависимости от температур и концентраций, позволяют сделать вывод о перспективности применения углеродных нанотрубок для количественного разделения L- и D- гистидина.

Изотермы адсорбции проинтерпретированы в рамках модели кластерной адсорбции. Параметрами данной модели являются емкость монослоя, коэффициенты равновесия реакций адсорбции и структурные характеристики кластеров сорбата (число молекул в кластерах и число молекул в первом слое кластеров). Определение параметров уравнения изотермы проведено методом наименьших квадратов из условия наилучшего совпадения экспериментальной изотермы с моделью. Емкость монослоя и коэффициенты равновесия K_1 , характеризующие адсорбцию индивидуальных цвиттер-ионов аминокислоты, снижаются с ростом температуры.

Наличие в уравнении изотермы кластерной адсорбции структурных параметров сорбата и их определение методом наименьших квадратов позволило построить модель структуры сорбата на УНТ. Показано, что L- изомер фиксируется на поверхности сорбента в виде индивидуальных биполярных ионов и кластеров из 7, 8 и 13 молекул, а D- изомер - в виде индивидуальных цвиттер-ионов и кластеров из 7 и 9 молекул. При малых концентрациях L- (D-) гистидин сорбируются в форме индивидуальных биполярных ионов на более реакционноспособных участках УНТ. На менее реакционноспособных участках сорбат фиксируется только в форме кластеров, поскольку энергия взаимодействия мономеров с менее реакционноспособными участками УНТ меньше энергии

водородной связи, удерживающей сорбтив в растворе. В понижение энергии системы при адсорбции кластера дополнительный вклад дают сорбат-сорбатные связи и адсорбция в форме кластера становится возможной, хотя адсорбция в форме мономеров не имеет места.

Зависимость изотерм от температуры использована для оценки термодинамических параметров адсорбции L- и D- гистидина на УНТ.

Изотермы проанализированы также на основе модели Ленгмюра и модели БЭТ. Сравнение моделей адсорбции показывает, что модель кластерной адсорбции является наиболее оптимальной.

ГЛАВА 4. АНАЛИЗ СОРБЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ L- И D-ГИСТИДИНА С НАНОТРУБКАМИ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

В данной главе методы квантовой химии применены для расчета энергий адсорбции оптических изомеров гистидина на правовращающей УНТ, а также изучения взаимного расположения сорбент - сорбат и моделирования кластеров L- и D-гистидина в водном растворе.

4.1. Сорбционные взаимодействия индивидуальных биполярных ионов L- и D - гистидина с модельной правовращающей трубкой

В настоящем подразделе методами квантовой химии исследована адсорбция оптических изомеров гистидина на правовращающей УНТ с индексами хиральности (7, 6). Процедура моделирования систем аминокислота - нанотрубка, аминокислоты и модельной нанотрубки, оптимизированная структура которой приведена на рис.4.1, представлены в разделе 2.5.

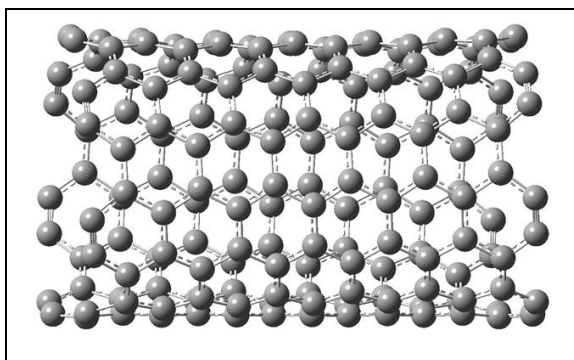


Рис. 4.1. Оптимизированная структура правовращающей УНТ, использованная для исследования сорбционных взаимодействий L- и D- гистидина с нанотрубкой в водном растворе

Сорбционными областями трубки для фиксации аминокислоты являются внешняя боковая поверхность трубки, ее концы и внутренняя поверхность нанотрубки (при проникновении аминокислоты внутрь УНТ).

Исследование сорбционных взаимодействий аминокислоты и нанотрубки проведено только для расположения аминокислоты на ее внешней боковой поверхности в силу следующих причин. При построении экспериментальной изотермы использовались одностенные УНТ с закрытыми концами, поэтому проникновение внутрь УНТ через ее концы не имеет места. Реальные УНТ имеют различные дефекты, однако их концентрация, по данным литературы, очень мала [161]. Кроме того, анализ показал, что размер цвиттер-иона гистидина больше размеров отверстий на поверхности УНТ, образующихся вследствие образования дефектов. Поэтому проникновение аминокислоты внутрь трубки через данные дефекты затруднено по стерическим соображениям. Следовательно адсорбция гистидина на внутренней боковой поверхности не имеет места в условиях эксперимента.

Адсорбция на концах трубки не будет давать значительного вклада в изотерму, поскольку отношение длины УНТ к их диаметру, называемое аспектным отношением, достаточно велико (~ 1000); поэтому количество сорбата, абсорбированного на концах УНТ, будет значительно меньше, чем на боковой поверхности, и его вклад в адсорбцию незначителен. Таким образом, достаточно выполнить оптимизацию структуры системы аминокислота - нанотрубка при расположении аминокислоты на внешней боковой поверхности УНТ.

Трубки, использованные в эксперименте имели закрытые концы, однако модельная трубка для изучения адсорбции биполярного иона аминокислоты имеет открытые концы (рис.4.1). Это обусловлено сложностью закрытия концов УНТ при проведении моделирования, и незначительным вкладом в адсорбцию фиксации аминокислоты на концах трубок, вследствие вышесказанного.

Отимизированные структуры L- и D- гистидина в водном растворе представлены на рис.4.2.

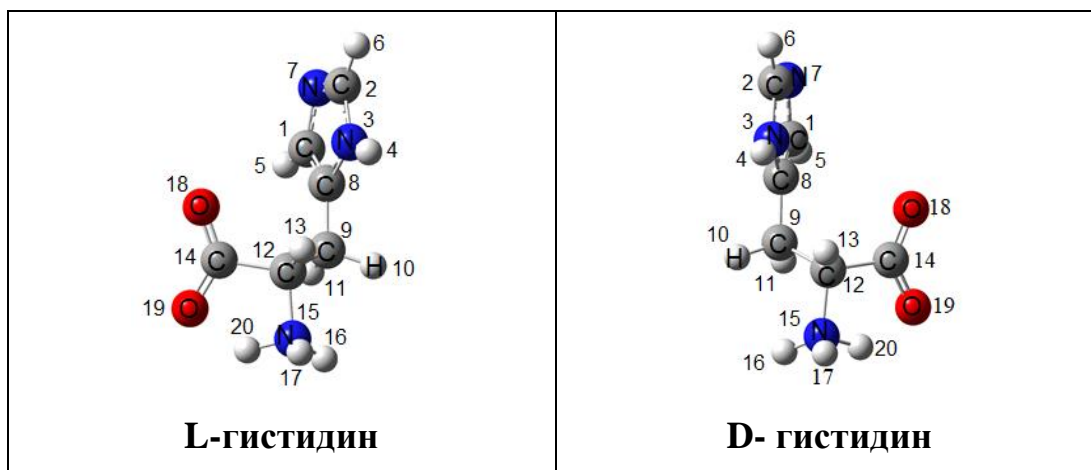


Рис. 4.2. Оптимизированные структуры цвиттерионов L- и D- гистидина в водном растворе

Как показано в главе 3, вклад в изотерму на ее начальном участке дает, главным образом, адсорбция индивидуальных биполярных ионов гистидина. Оптимизированные структуры цвиттер-ионов L и D-гистидина на боковой поверхности правовращающей углеродной нанотрубки (7,6) представлены на рис.4.3. При оптимизации данные структуры помещались в водную среду, для учена которой использована модель сольватации (раздел 2.5). Оптимизированные структуры энантиомеров гистидина на боковой поверхности правовращающей углеродной нанотрубки (7,6) в водной среде представлены на рис. 4.3.

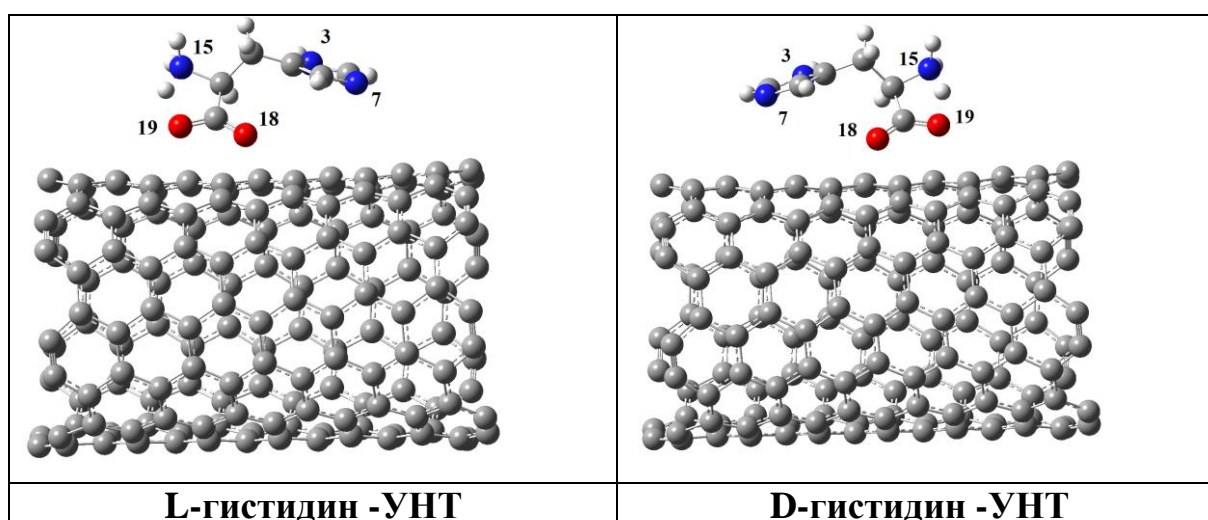


Рис. 4.3. Оптимизированные структуры индивидуальных цвиттер-ионов гистидина на боковой поверхности правовращающей углеродной нанотрубки (7,6) в водной среде

В таблице 4.1 приведены характеристики систем УНТ - оптический изомер гистидина, рассчитанные методами квантовой химии.

Таблица 4.1.

Энергетические и структурные характеристики оптимизированной системы биполярный ион аминокислоты (АК) - модельная правовращающая УНТ

№	Энергия адсорбции, $E_{\text{адс}}$ кДж /моль	$R_{\text{CO18}}, R_{\text{CO19}}$, Å, Расстояния от атомов О (АК) до ближайшего атома С (УНТ)	$R_{\text{CN3}}, R_{\text{CN7}}, R_{\text{CN15}}$, Å. Расстояния от атомов N (АК) до ближайшего атома С (УНТ)	Расстояние между центрами масс АК и УНТ R , Å	Дипольный момент, d , D
1	2	3	4	5	6
L изомер					
1.	60.12	3.24 3.31	3.75 3.29 3.97	7.91	24.99
D изомер					
2.	60.29	3.22 3.41	3.69 3.23 3.80	7.69	15.06

По данным таблицы 4.1 энергия адсорбции D- гистидина на УНТ лишь незначительно превышает таковую для L- изомера. Поэтому условия, при которых на боковой поверхности УНТ фиксируются только мономеры гистидина, не являются эффективными для энантиоразделения. Тем не менее, $E_{\text{адс}}(L) < E_{\text{адс}}(D)$, что обусловлено большим удалением L- изомера от поверхности УНТ, следующим из сравнения расстояний R между центрами масс сорбента и сорбата, $R = 7.91 \text{ Å}$ (L) и $R = 7.69 \text{ Å}$ (D), поэтому нанотрубка более комплементарна к D- изомеру.

Это является следствием хиральности аминокислот и закрученности УНТ, а также подтверждается исследованием наименьших расстояний от атомов О и N

гистидина до атома С углеродной нанотрубки. Их анализ показывает, что все три атома азота D-изомера расположены ближе к поверхности УНТ, чем для L-аминокислоты (4 столбец табл.4.1). Из двух атомов кислорода карбоксильной группы только один атом кислорода (D) ближе расположен к соответствующему атому С нанотрубки, а второй несколько дальше по сравнению с L-изомером (3 столбец, табл.4.1).

Заряды на атомах адсорбата в оптимизированных структурах, рассчитанные методами квантовой химии представлены в табл. 4.2. По данным расчета 3 атома азота и 2 атома кислорода имеют отрицательный заряд на атомах по Малликену, а ближайšie к ним атомы углерода - положительный (табл.4.2). Таким образом 4 из 5 электроотрицательных атомов функциональных групп D-гистидина менее удалены от ближайших атомов углерода нанотрубки с положительным зарядом, чем для L-изомера. Следовательно, адсорбция L - гистидина сопровождается четырьмя точечными взаимодействиями хирального сорбата и хирального сорбента, в то время как для D- гистидина имеет место пять точечных взаимодействий. Это представляется одной из причин большей величины энергии адсорбции D-изомера на УНТ и соответствует модели "трехточечного взаимодействия" [168]. Правовращающая УНТ более комплементарна к D-энантиомеру. Это позволяет сделать вывод, что УНТ, использованные в эксперименте, содержали в основном правовращающих трубки.

Анализ расстояний от атомов О и N оптических изомеров до атомов углерода УНТ позволяет сделать вывод об отсутствии ковалентных связей сорбент - сорбат. Действительно, по данным расчета, данные расстояния превышают 3.2 Å (табл. 4.1), что существенно больше длин ковалентных связей С - О (1.43 Å) и С - N (1.47 Å), имеющих место в химических соединениях. Для ответа на вопрос об образовании комплекса с переносом заряда при адсорбции энантиомеров на УНТ, проанализированы заряды на атомах в оптимизированной структуре (табл.4.2). Атомы пронумерованы, как показано на рисунке 4.2.

Таблица 4.2.

Заряды на атомах мономеров адсорбата по Малликену в оптимизированных структурах аминокислота - УНТ

Номер атомов	Мономер L-гистидина на УНТ		Мономер D- гистидина на УНТ	
	1	C	-0.024487	C
2	C	0.250619	C	0.251235
3	N	-0.526438	N	-0.528109
4	H	0.297881	H	0.297654
5	H	0.096400	H	0.097047
6	H	0.130729	H	0.129416
7	N	-0.50516	N	-0.506921
8	C	0.299323	C	0.304355
9	C	-0.258974	C	-0.259067
10	H	0.141815	H	0.142772
11	H	0.145463	H	0.145471
12	C	-0.072454	C	-0.074732
13	H	0.151729	H	0.154223
14	C	0.612947	C	0.614680
15	N	-0.556472	N	-0.557182
16	H	0.350112	H	0.349587
17	H	0.351277	H	0.352028
18	O	-0.599965	O	-0.600509
19	O	-0.642845	O	-0.642930
20	H	0.360249	H	0.361067
	Сумма	0.001749	Сумма	0.001198

Из табл. 4.2 следует, что при адсорбции присутствует только незначительный перенос электронной плотности с сорбата на сорбент. Таким образом, в системе "аминокислота - УНТ" заряд на сорбенте и сорбате достаточно мал, откуда следует отсутствие электростатического взаимодействия между ними.

Таким образом, между энантиомерами гистидина и УНТ не образуются ни ковалентные, ни ионные связи. Следовательно, наиболее вероятным механизмом закрепления аминокислоты на УНТ являются ориентационные, индукционные и дисперсионные силы ВДВ и стэкинг - взаимодействия (π - π) между имидазольным кольцом гистидина и углеродной нанотрубкой.

Как известно, величина энергии ВДВ убывает при увеличении расстояния между центрами масс аминокислоты и УНТ как $1/R^6$ [161]. Следовательно, чем меньше расстояние между адсорбатом и адсорбентом, тем больше сила взаимодействия. Поскольку D-гистидин расположен ближе к поверхности УНТ, энергия взаимодействия для D- изомера больше, чем для L- изомера.

На следующем этапе проведена оценка вклада в величину энергии адсорбции π - π стэкинговых взаимодействий методами квантовой химии. Для этого алифатическая часть аминокислоты в оптимизированных структурах, представленных на рис. 4.3, заменена атомом Н (расположение кольца относительно УНТ оставлено таким же как в оптимизированной структуре, рис. 4.3). Полученные модельные структуры представлены на рис. 4.4, для них методами квантовой химии рассчитана энергия взаимодействия УНТ с имидазолом ($E_{\text{УНТ - имидазол}}$). Данные энергии представляют собой вклад взаимодействия имидазольного кольца с УНТ в энергию адсорбции L- (D-) гистидина на нанотрубках. В результате расчета получено: $E_{\text{УНТ - имидазол}} = 27.01$ кДж/ моль для L- гистидина и $E_{\text{УНТ - имидазол}} = 26.70$ кДж/ моль для D- гистидина. Различие в данных энергиях обусловлено различиями во взаимном расположении ахирального имидазола относительно УНТ в оптимизированных системах УНТ - L- гистидин и УНТ - D- гистидин (рис. 4.3).

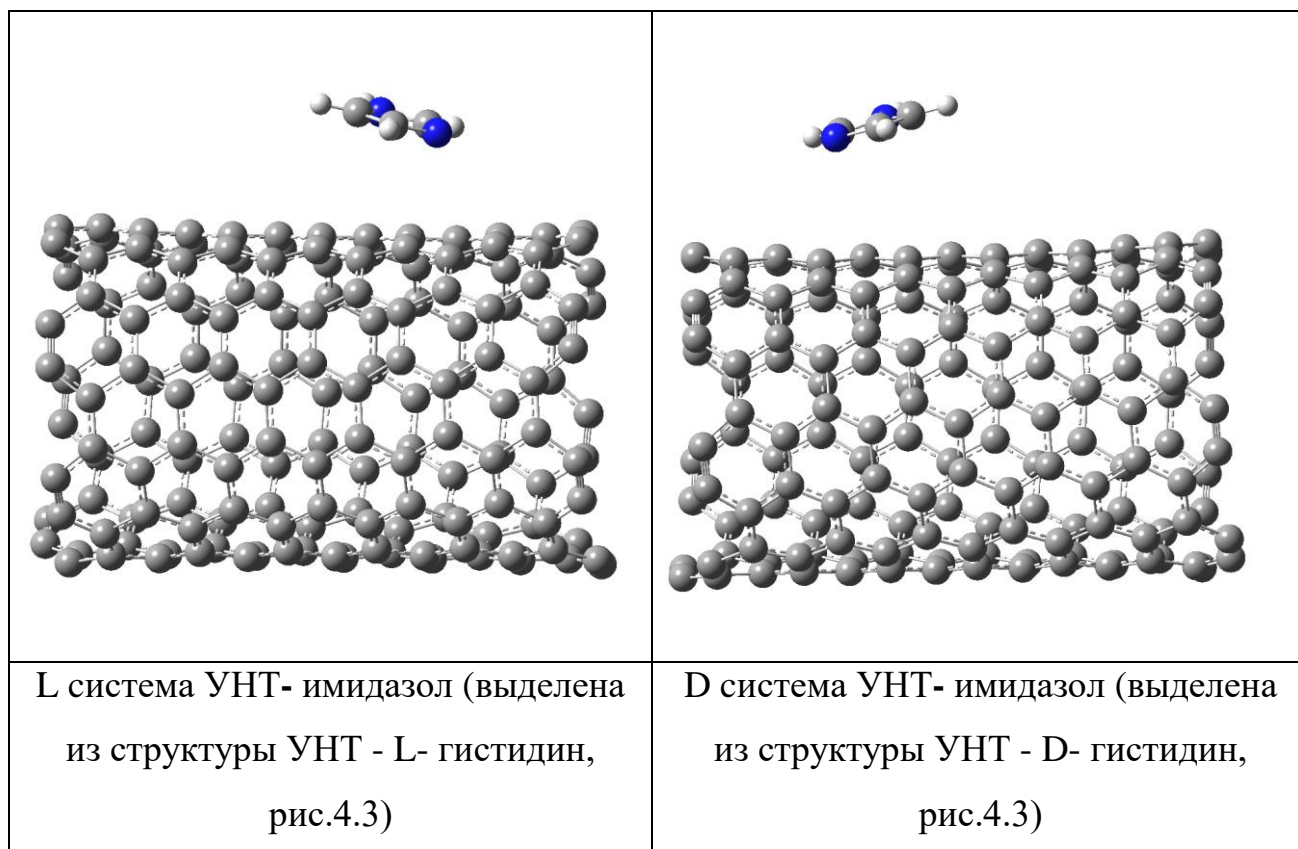


Рис. 4.4. Структуры систем УНТ - имидазол гистидина на боковой поверхности правовращающей углеродной нанотрубки (7,6) в водной среде, полученные из оптимизированных структур L- (D-) гистидин - УНТ, рис.4.3

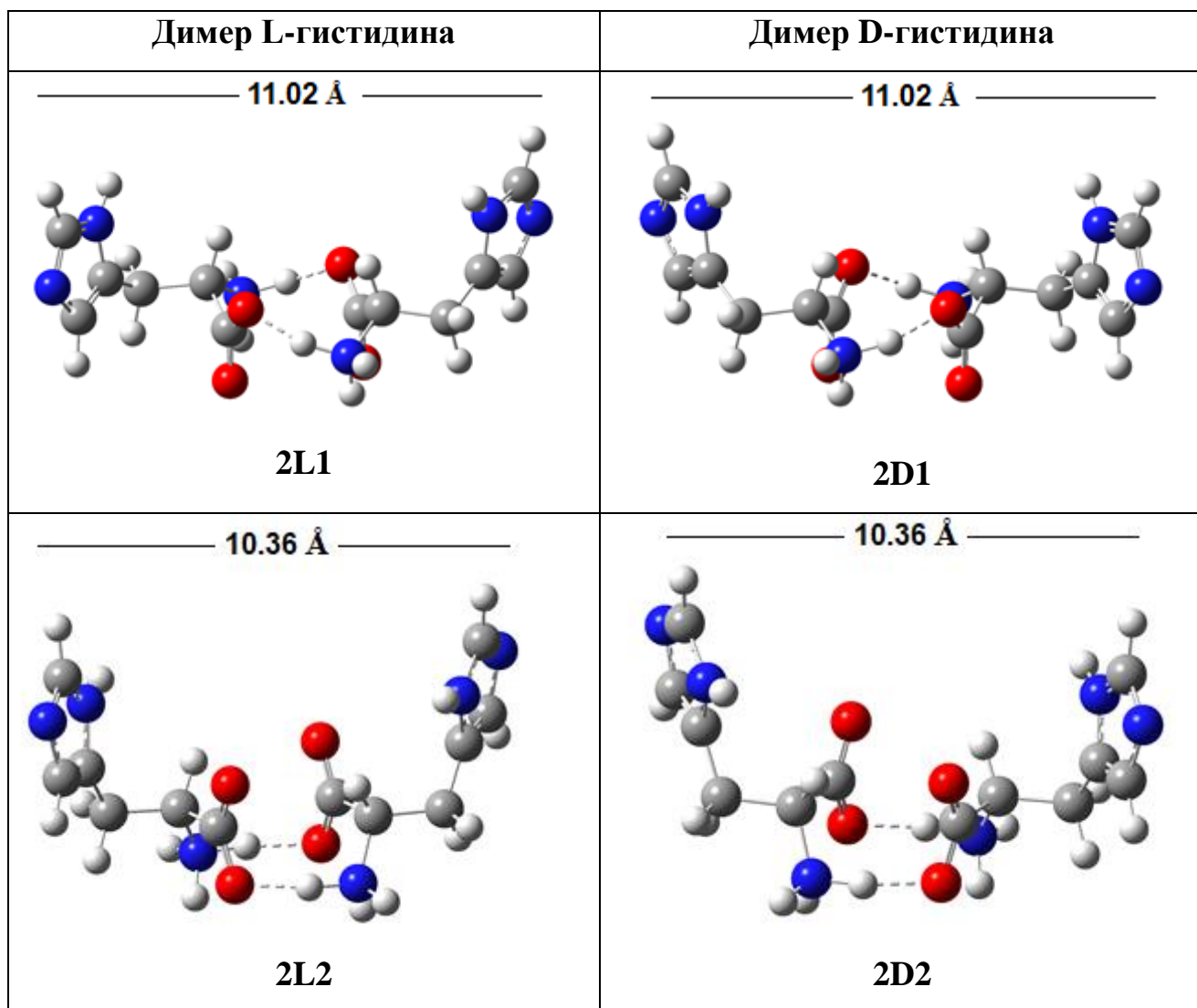
Вклад энергии π - π - взаимодействий в энергию адсорбции мономера на УНТ составляет $\sim 44.9\%$ (L) и $\sim 44.3\%$ (D) от энергии адсорбции, представленной в табл.4.1, что указывает на значительный вклад стэкинга в величину взаимодействия энантиомеров аминокислоты с УНТ. Вклад в энергию адсорбции стэкинг эффекта D- структуры меньше, чем для L- структуры, и, т.о., π - π взаимодействия снижают селективные свойства УНТ хиральности (7,6) к энантиомерам гистидина.

Первым этапом образования кластеров сорбата на поверхности УНТ является адсорбция димеров аминокислоты, поэтому на следующем этапе было выполнено моделирование систем димер гистидина - нанотрубка.

4.2. Сорбционные взаимодействия димеров биполярных-ионов L- и D - гистидина с модельной правовращающей трубкой

В данном подразделе выполнена оптимизация структур димеров L- и D-гистидина на УНТ методами квантовой химии и проанализированы полученные результаты. На основе проведенного анализа выявлена наиболее вероятная структура кластеров энантиомеров гистидина на поверхности УНТ и проинтерпретировано более высокое сродство УНТ к D-гистидину по сравнению с L-изомером.

Два цвиттер-иона L- (D-) гистидина могут образовать на поверхности УНТ димеры четырьмя различными способами: 2L1, 2D1; 2L2, 2D2; 2L3, 2D3; 2L4, 2D4. Их структуры представлены на рисунке 4.5.



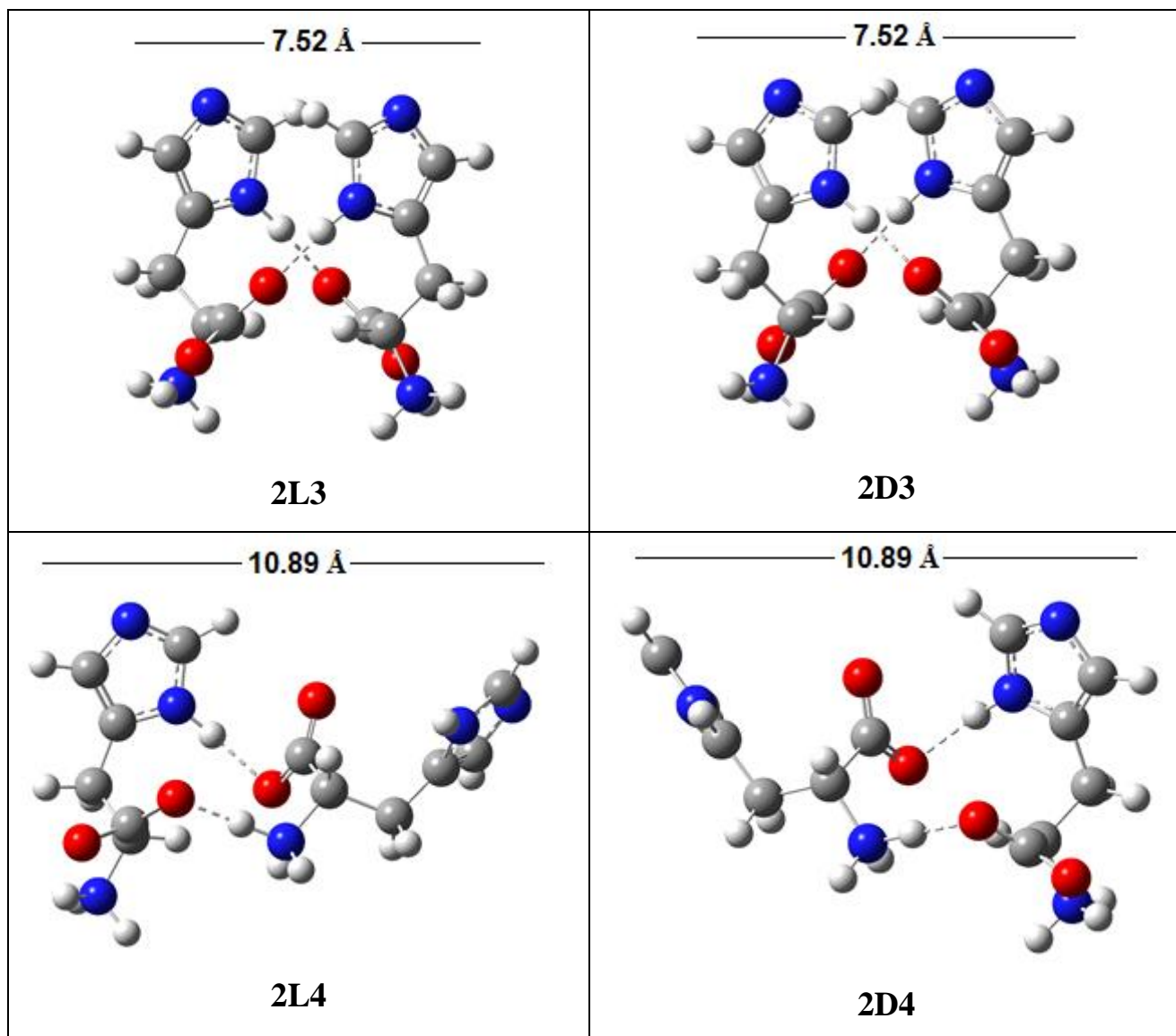


Рис. 4.5. Структурные изомеры димеров L и D- гистидина

Значимость анализа структур димеров на поверхности УНТ обусловлена тем, что формирование на поверхности нанотрубок димеров аминокислоты является первым шагом кластеризации сорбата на данном наносорбенте. L- (D-) гистидин образуют димеры посредством образования водородной связи N-H...O между аминогруппой одного мономера и атомом кислорода карбоксильной группы второго мономера. Образование возможных межмолекулярных водородных связей N-H...O, как следует из рис. 4.5, приводит к различным возможным структурам димеров гистидина. Взаимное расположение двух биполярных ионов аминокислоты в димерах 2L1, 2D1; 2L2, 2D2; 2L3, 2D3; 2L4, 2D4 различно, так что данные структурные изомеры занимают разные площади

поверхности УНТ при адсорбции в зависимости от того, какой димер закреплен на поверхности нанотрубок. Размеры полученных структурных изомеров представлены на рис. 4.5. Расстояния между крайними атомами в структурах димеров различны, что следует из результатов расчета (рис.4.5). Для димеров L-изомера 2L1, 2L2, 2L3 и 2L4 расстояния между крайними атомами данных структур составляют 11.02 Å, 10.36 Å, 7.52 Å и 10.89 Å. Поперечные размеры приблизительно одинаковы для всех структур. Димеры D-изомера являются зеркальными отображениями димеров L- гистидина, следовательно, расстояния между крайними атомами аминокислоты димеров D-изомера при адсорбции на УНТ аналогичны случаю L гистидина (2D1: 11.02 Å, 2D2: 10.36 Å, 2D3: 7.52 Å и 2D4: 10.89 Å). Оценка размеров структур димеров L- и D- гистидина позволяет сделать вывод, что для трех структур 2L1, 2L2 и 2L4 (2D1, 2D2, 2D4) требуются близкие величины посадочной площадки для их адсорбции на углеродной нанотрубке, а для структур 2L3 (2D3) адсорбция димеров требует площадку меньших размеров, чем в первых трех случаях.

Выбор предпочтительной структуры при адсорбции димеров аминокислот на УНТ основывается на величине энергии адсорбции структурных изомеров димеров L и D- гистидина (рис. 4.5) на УНТ. Поэтому на следующем этапе выполнен расчет энергий адсорбции димеров L и D-изомеров 2L1, 2L2, 2L3, 2L4, 2D1, 2D2, 2D3, 2D4 на модельной правовращающей трубке хиральности (7,6) методами квантовой химии.

Энергии адсорбции димеров 2L1, 2L2, 2L3 и 2L4 на УНТ. Энергетические и структурные характеристики оптимизированных систем модельная правовращающая УНТ - димер цвиттер-иона аминокислоты 2L1, 2L2, 2L3 и 2L4 на УНТ представлены на рис. 4.6 и 4.7.

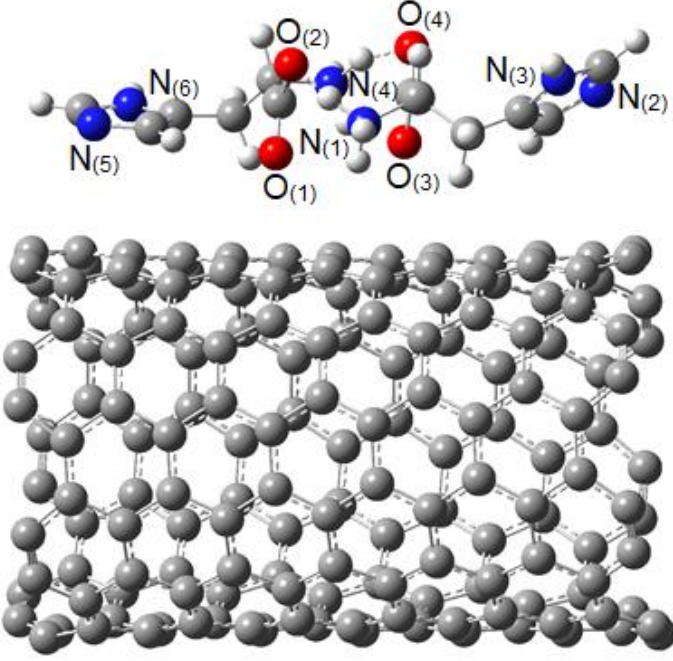
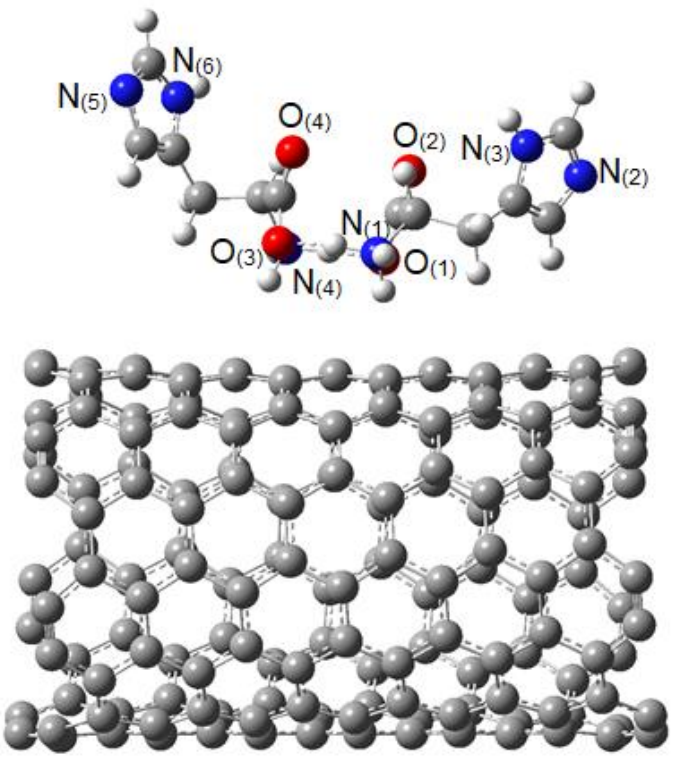
 <p style="text-align: center;">A: 2L1- УНТ</p>	$R_{O_{(1)C}} = 2.99 \text{ \AA}; R_{O_{(2)C}} = 5.15 \text{ \AA};$ $R_{O_{(3)C}} = 3.09 \text{ \AA}; R_{O_{(4)C}} = 5.05 \text{ \AA};$ $R_{N_{(1)C}} = 4.07 \text{ \AA}; R_{N_{(2)C}} = 4.75 \text{ \AA};$ $R_{N_{(3)C}} = 3.99 \text{ \AA}; R_{N_{(4)C}} = 3.73 \text{ \AA};$ $R_{N_{(5)C}} = 3.60 \text{ \AA}; R_{N_{(6)C}} = 4.28 \text{ \AA};$ Энергия адсорбции $E_{\text{адс}} = 83.43 \text{ кДж/моль}$ Расстояние между центрами масс сорбент - сорбат $R = 9.49 \text{ \AA}$
 <p style="text-align: center;">B: 2L2- УНТ</p>	$R_{O_{(1)C}} = 3.16 \text{ \AA}; R_{O_{(2)C}} = 5.10 \text{ \AA};$ $R_{O_{(3)C}} = 3.45 \text{ \AA}; R_{O_{(4)C}} = 5.66 \text{ \AA};$ $R_{N_{(1)C}} = 3.33 \text{ \AA}; R_{N_{(2)C}} = 4.86 \text{ \AA};$ $R_{N_{(3)C}} = 5.58 \text{ \AA}; R_{N_{(4)C}} = 3.31 \text{ \AA};$ $R_{N_{(5)C}} = 7.03 \text{ \AA}; R_{N_{(6)C}} = 6.82 \text{ \AA};$ Энергия адсорбции $E_{\text{адс}} = 68.07 \text{ кДж/моль}$ Расстояние между центрами масс сорбент - сорбат $R = 9.54 \text{ \AA}$

Рис. 4.6. Взаимное расположение димеров 2L1 (2L2) и модельной праворукающей УНТ по данным оптимизации методами квантовой-химии

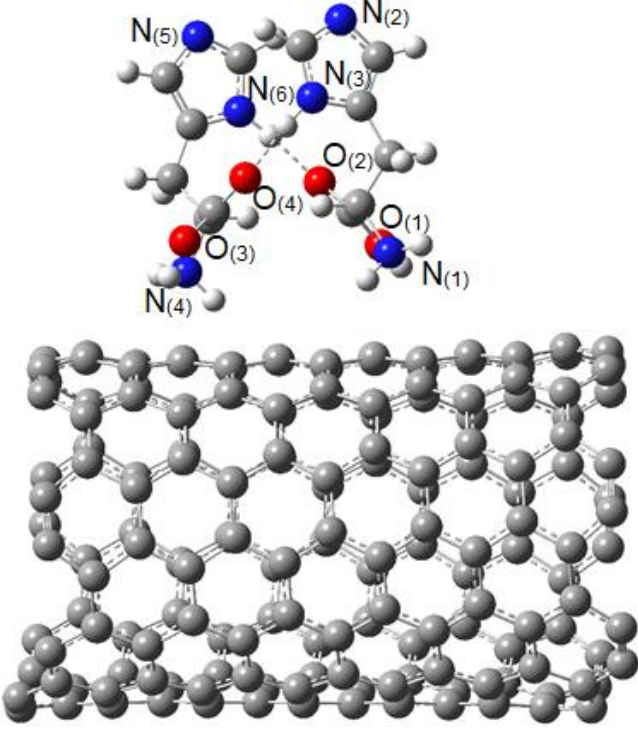
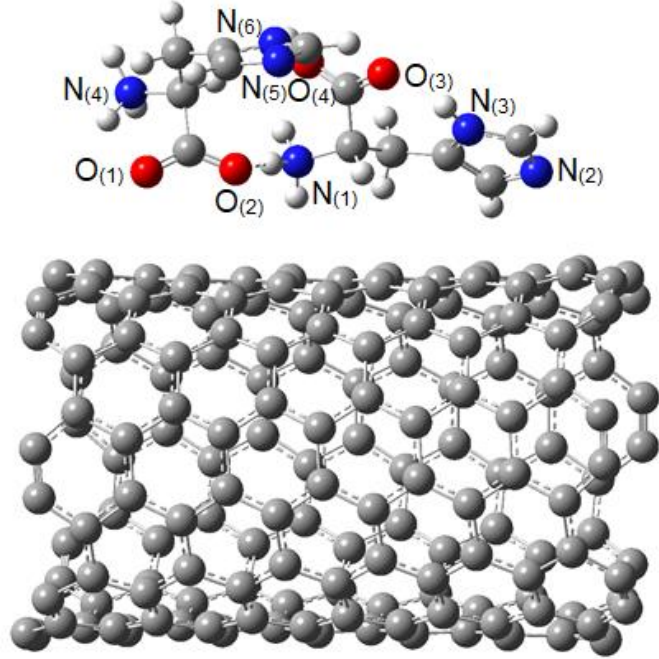
 <p style="text-align: center;">A: 2L3- УНТ</p>	$R_{O_{(1)C}} = 3.12 \text{ \AA}; R_{O_{(2)C}} = 4.82 \text{ \AA};$ $R_{O_{(3)C}} = 4.74 \text{ \AA}; R_{O_{(4)C}} = 5.99 \text{ \AA};$ $R_{N_{(1)C}} = 3.37 \text{ \AA}; R_{N_{(2)C}} = 9.04 \text{ \AA};$ $R_{N_{(3)C}} = 7.51 \text{ \AA}; R_{N_{(4)C}} = 3.34 \text{ \AA};$ $R_{N_{(5)C}} = 9.07 \text{ \AA}; R_{N_{(6)C}} = 7.36 \text{ \AA};$ <p>Энергия адсорбции $E_{\text{адс}} = 44.69 \text{ кДж/моль}$ Расстояние между центрами масс сорбент - сорбат $R = 10.30 \text{ \AA}$</p>
 <p style="text-align: center;">B: 2L4- УНТ</p>	$R_{O_{(1)C}} = 3.11 \text{ \AA}; R_{O_{(2)C}} = 3.14 \text{ \AA};$ $R_{O_{(3)C}} = 5.15 \text{ \AA}; R_{O_{(4)C}} = 5.56 \text{ \AA};$ $R_{N_{(1)C}} = 3.37 \text{ \AA}; R_{N_{(2)C}} = 3.24 \text{ \AA};$ $R_{N_{(3)C}} = 3.94 \text{ \AA}; R_{N_{(4)C}} = 4.68 \text{ \AA};$ $R_{N_{(5)C}} = 6.20 \text{ \AA}; R_{N_{(6)C}} = 6.19 \text{ \AA};$ <p>Энергия адсорбции $E_{\text{адс}} = 98.53 \text{ кДж/моль}$ Расстояние между центрами масс сорбент - сорбат $R = 8.96 \text{ \AA}$</p>

Рис. 4.7. Взаимное расположение димеров 2L3 (2L4) и модельной правовращающей УНТ по данным оптимизации методами квантовой-химии

Наименьшее значение энергии взаимодействия имеет место для системы 2L3-УНТ (рис.4.7 А) ($E_{\text{адс}} = 44.69$ кДж/моль). Это обусловлено "перпендикулярной" ориентацией димера 2L3 относительно поверхности трубки и малым числом близких контактов атомов аминокислоты и нанотрубки. Только 3 атома азота и кислорода димера 2L3 расположены вблизи поверхности УНТ ($R_{O_{(1)C}} = 3.12$ Å; $R_{N_{(1)C}} = 3.37$ Å; $R_{N_{(4)C}} = 3.34$ Å). Вследствие этого энергия адсорбции димера 2L3 на УНТ мала и образование структуры 2L3-УНТ с дальнейшим формированием кластера на основе этой структуры маловероятно.

Димер 2L2 ($E_{\text{адс}} = 68.07$ кДж/моль) имеет примерно в 1.5 раза большую энергию адсорбции на УНТ, чем 2L3. В структуре 2L2 - УНТ 4 атома азота и кислорода находятся вблизи поверхности УНТ ($R_{O_{(1)C}} = 3.16$ Å; $R_{O_{(3)C}} = 3.45$ Å; $R_{N_{(1)C}} = 3.33$ Å; $R_{N_{(4)C}} = 3.31$ Å). Однако, и в этом случае энергия адсорбции димера на УНТ меньше, чем для форм 2L1 и 2L4, поэтому формирование кластеров сорбата на их основе маловероятно.

Димеры 2L1 и 2L4 имеют по 5 атомов О и N расположенных вблизи поверхности адсорбента.

Для димера 2L1: $R_{O_{(1)C}} = 2.99$ Å; $R_{O_{(3)C}} = 3.09$ Å; $R_{N_{(3)C}} = 3.99$ Å; $R_{N_{(4)C}} = 3.73$ Å; $R_{N_{(5)C}} = 3.60$ Å; (среднее расстояние 3.48 Å).

Для 2L4: $R_{O_{(1)C}} = 3.11$ Å; $R_{O_{(2)C}} = 3.14$ Å; $R_{N_{(1)C}} = 3.37$ Å; $R_{N_{(2)C}} = 3.24$ Å; $R_{N_{(3)C}} = 3.94$ Å; (среднее расстояние 3.36 Å).

Для димера 2L4 имеет место большее число точечных взаимодействий атомов О и N аминокислоты с атомами углерода нанотрубки и данные расстояния являются более близкими величинами, чем для димера 2L1.

Расстояние между центрами масс димера аминокислоты и нанотрубки для 2L4 (8.96 Å) меньше, чем для 2L1 (9.48 Å). Таким образом, димер 2L4 расположен несколько ближе к поверхности УНТ. Это приводит к более высокой энергии адсорбции димера 2L4 ($E_{\text{адс}} = 98.53$ кДж/моль), по сравнению

с таковой для 2L1 ($E_{\text{адс}} = 83.43$ кДж/моль). Поэтому формирование на поверхности димера 2L4 является более вероятным и начальным этапом формирования кластера на УНТ будет адсорбция димера 2L4.

Анализ расстояний от атомов O и N каждого димера до атомов углерода УНТ позволяет сделать вывод об отсутствии ковалентных связей сорбент - сорбат. Действительно, по данным расчета, данные расстояния превышают 3.2 Å (рис. 4.6 - 4.7), что существенно больше длин ковалентных связей C - O (1.43 Å) и C - N (1.47 Å), имеющих место в химических соединениях.

Происходит ли в системе димер 2L4 - нанотрубка с большим значением энергии адсорбции образование комплексов с переносом заряда? Ответ на этот вопрос может быть получен квантовохимическим расчетом зарядов на атомах по Малликену системы димер 2L4 - нанотрубка. Заряды на атомах гистидина по Малликену в оптимизированных системах (рис.4.6 - 4.7), по данным квантово-химического моделирования, приведены в таблице 4.3. Нумерация атомов представлена на рисунке 4.2.

Данные табл. 4.3 показывают, что в системе 2L4 - УНТ заряды соответствующих атомов каждого биполярного иона, входящего в состав димера 2L4, отличаются незначительно. Из табл. 4.3 следует, что при адсорбции имеет место только незначительный перенос электронной плотности с сорбата на сорбент. Таким образом, в системе "димер 2L4 - аминокислоты - УНТ" заряд на сорбенте и сорбате достаточно мал, откуда следует отсутствие электростатического взаимодействия между ними.

Таким образом, между энантиомерами гистидина и УНТ не образуются ковалентные и отсутствуют электростатические взаимодействия. Следовательно, наиболее вероятным механизмом закрепления аминокислоты на УНТ являются ориентационные, индукционные и дисперсионные силы ВДВ и стэкинг - взаимодействия (π - π) между имидазольным кольцом гистидина и углеродной нанотрубкой.

Таблица 4.3.

Заряды на атомах гистидина по Малликену в структуре с наибольшей энергией адсорбции 2L4 - УНТ (рис.4.7) по данным квантово-химического расчета

Номера атомов	Заряды на атомах			
	цвиттерион 1		цвиттерион 2	
1	C	-0.04288	C	-0.04597
2	C	0.24111	C	0.23919
3	N	-0.53329	N	-0.52343
4	H	0.30194	H	0.29935
5	H	0.09341	H	0.09402
6	H	0.12544	H	0.12478
7	N	-0.50439	N	-0.51298
8	C	0.27902	C	0.27518
9	C	-0.24142	C	-0.25489
10	H	0.13607	H	0.14676
11	H	0.14643	H	0.14331
12	C	-0.09106	C	-0.08329
13	H	0.15633	H	0.16518
14	C	0.62461	C	0.64307
15	N	-0.58051	N	-0.52039
16	H	0.32487	H	0.36366
17	H	0.40754	H	0.37162
18	O	-0.60283	O	-0.63106
19	O	-0.62150	O	-0.59504
20	H	0.33910	H	0.35118
Сумма		-0.04203		0.05026

Структуры димеров 2D1, 2D2, 2D3 и 2D4, а также энергии их адсорбции на УНТ. Энергетические и структурные характеристики оптимизированных систем модельная правовращающая УНТ - димер биполярного иона аминокислоты 2D1, 2D2, 2D3 и 2D4 на УНТ представлены на рисунках 4.8 и 4.9.

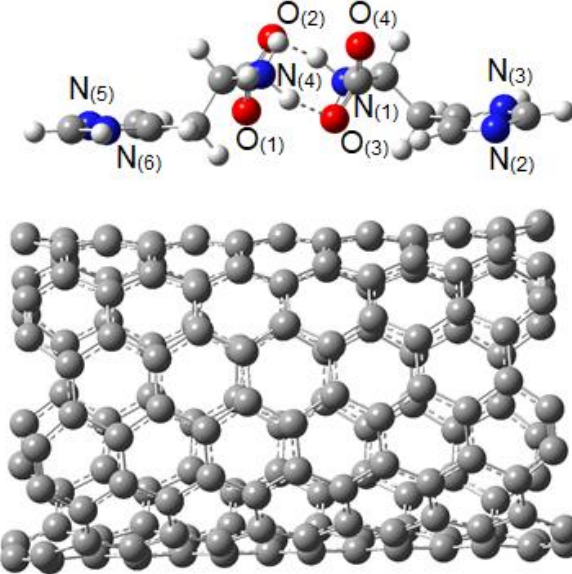
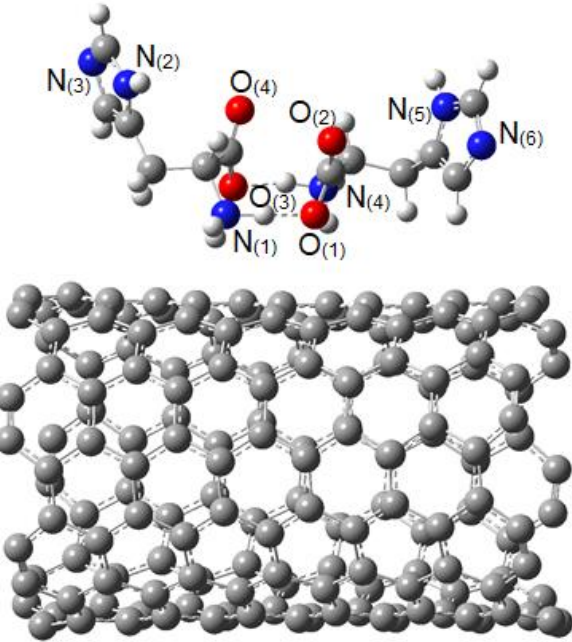
 <p>A: 2D1- УНТ</p>	$R_{O_{(1)C}} = 3.52 \text{ \AA}; R_{O_{(2)C}} = 5.65 \text{ \AA};$ $R_{O_{(3)C}} = 3.75 \text{ \AA}; R_{O_{(4)C}} = 5.63 \text{ \AA};$ $R_{N_{(1)C}} = 4.42 \text{ \AA}; R_{N_{(2)C}} = 3.44 \text{ \AA};$ $R_{N_{(3)C}} = 3.44 \text{ \AA}; R_{N_{(4)C}} = 5.11 \text{ \AA};$ $R_{N_{(5)C}} = 3.30 \text{ \AA}; R_{N_{(6)C}} = 3.43 \text{ \AA};$ Энергия адсорбции $E_{\text{адс}} = 89.49 \text{ кДж/моль}$ Расстояние между центрами масс сорбента и сорбата $R = 9.35 \text{ \AA}$
 <p>B: 2D2- УНТ</p>	$R_{O_{(1)C}} = 3.17 \text{ \AA}; R_{O_{(2)C}} = 5.08 \text{ \AA};$ $R_{O_{(3)C}} = 3.37 \text{ \AA}; R_{O_{(4)C}} = 5.60 \text{ \AA};$ $R_{N_{(1)C}} = 3.34 \text{ \AA}; R_{N_{(2)C}} = 4.81 \text{ \AA};$ $R_{N_{(3)C}} = 5.59 \text{ \AA}; R_{N_{(4)C}} = 3.35 \text{ \AA};$ $R_{N_{(5)C}} = 6.88 \text{ \AA}; R_{N_{(6)C}} = 6.85 \text{ \AA};$ Энергия адсорбции $E_{\text{адс}} = 69.33 \text{ кДж/моль}$ Расстояние между центрами масс сорбента и сорбата $R = 9.52 \text{ \AA}$

Рис. 4.8. Взаимное расположение димеров 2D1 (2D2) и модельной правовращающей УНТ по данным оптимизации методами квантовой-химии

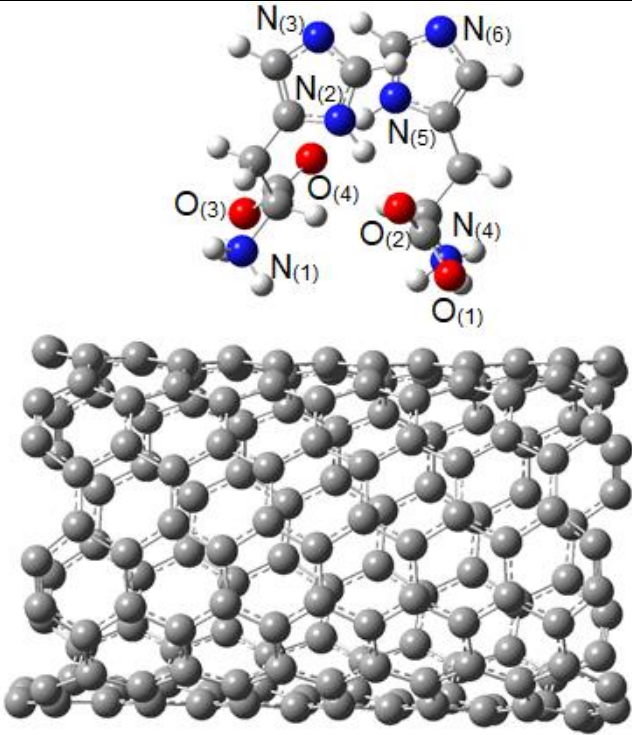
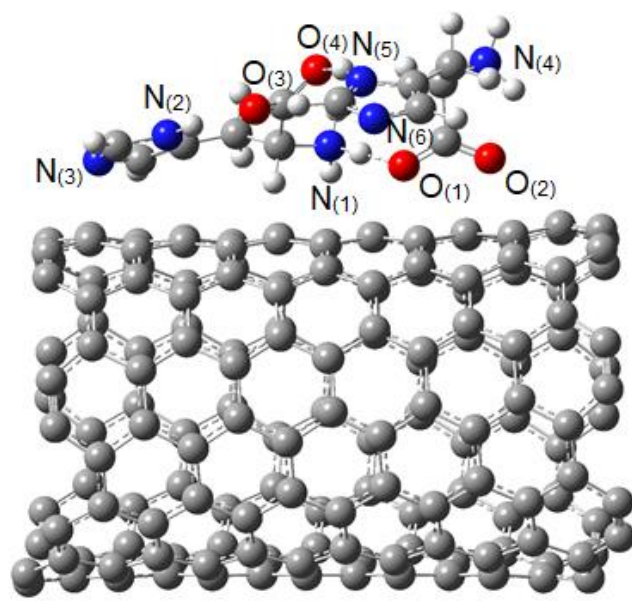
 <p>A: 2D3- УНТ</p>	$R_{O_{(1)C}} = 3.12 \text{ \AA}; R_{O_{(2)C}} = 4.63 \text{ \AA};$ $R_{O_{(3)C}} = 3.21 \text{ \AA}; R_{O_{(4)C}} = 4.90 \text{ \AA};$ $R_{N_{(1)C}} = 3.30 \text{ \AA}; R_{N_{(2)C}} = 6.88 \text{ \AA};$ $R_{N_{(3)C}} = 8.93 \text{ \AA}; R_{N_{(4)C}} = 3.39 \text{ \AA};$ $R_{N_{(5)C}} = 6.73 \text{ \AA}; R_{N_{(6)C}} = 8.85 \text{ \AA};$ <p>Энергия адсорбции $E_{\text{адс}} = 52.13 \text{ кДж/моль}$ <p>Расстояние между центрами масс сорбента и сорбата $R = 9.91 \text{ \AA}$</p></p>
 <p>B: 2D4- УНТ</p>	$R_{O_{(1)C}} = 2.98 \text{ \AA}; R_{O_{(2)C}} = 3.20 \text{ \AA};$ $R_{O_{(3)C}} = 3.61 \text{ \AA}; R_{O_{(4)C}} = 5.02 \text{ \AA};$ $R_{N_{(1)C}} = 4.04 \text{ \AA}; R_{N_{(2)C}} = 3.54 \text{ \AA};$ $R_{N_{(3)C}} = 3.35 \text{ \AA}; R_{N_{(4)C}} = 5.55 \text{ \AA};$ $R_{N_{(5)C}} = 4.13 \text{ \AA}; R_{N_{(6)C}} = 3.11 \text{ \AA};$ <p>Энергия адсорбции $E_{\text{адс}} = 113.38 \text{ кДж/моль}$ <p>Расстояние между центрами масс сорбента и сорбата $R = 8.86 \text{ \AA}$</p></p>

Рис. 4.9. Взаимное расположение димеров 2D3 (2D4) и модельной правовращающей УНТ по данным оптимизации методами квантовой-химии

Результаты квантово-химического моделирования взаимодействия димеров D- гистидина и УНТ аналогичны данным для L- изомера.

Структура 2D3 - УНТ имеет наименьшую энергию адсорбции ($E_{\text{адс}} = 52.13$ кДж/моль) вследствие почти перпендикулярного расположения данного димера относительно поверхности УНТ и наличия только 4 атомов О и N, расположенных вблизи поверхности трубки: ($R_{O_{(1)C}} = 3.12 \text{ \AA}$; $R_{O_{(3)C}} = 3.21 \text{ \AA}$; $R_{N_{(1)C}} = 3.30 \text{ \AA}$; $R_{N_{(4)C}} = 3.39 \text{ \AA}$), еще 4 атома О и N, расположены очень далеко от УНТ ($R_{N_{(2)C}} = 6.88 \text{ \AA}$; $R_{N_{(3)C}} = 8.93 \text{ \AA}$; $R_{N_{(5)C}} = 6.73 \text{ \AA}$; $R_{N_{(6)C}} = 8.85 \text{ \AA}$). Поэтому с адсорбентом взаимодействует только часть функциональных групп димера 2D3, и, как следствие, энергия взаимодействия достаточно мала.

В оптимальной структуре 2D2 - УНТ также имеется только 4 атома О и N, расположенных близко к поверхности углеродной нанотрубки $R_{O_{(1)C}} = 3.17 \text{ \AA}$; $R_{O_{(3)C}} = 3.37 \text{ \AA}$; $R_{N_{(1)C}} = 3.34 \text{ \AA}$; $R_{N_{(4)C}} = 3.35 \text{ \AA}$, но остальные атомы функциональных групп димера расположены значительно ближе к поверхности трубки по сравнению со структурой 2D3-УНТ, поэтому энергия адсорбции в этом случае значительно выше ($E_{\text{адс}} = 69.33$ кДж/моль).

Структура 2D1 - УНТ имеет 6 атомов функциональных групп аминокислоты, расположенных вблизи поверхности УНТ: $R_{O_{(1)C}} = 3.52 \text{ \AA}$; $R_{O_{(3)C}} = 3.75 \text{ \AA}$; $R_{N_{(2)C}} = 3.44 \text{ \AA}$; $R_{N_{(3)C}} = 3.44 \text{ \AA}$; $R_{N_{(5)C}} = 3.30 \text{ \AA}$; $R_{N_{(6)C}} = 3.43 \text{ \AA}$. Атомы азота и кислорода расположены ближе к УНТ, чем для системы 2D2 - УНТ, поэтому энергия адсорбции димера 2D1 на УНТ значительно больше, чем две вышерассмотренные системы ($E_{\text{адс}} = 89.49$ кДж/моль).

Наибольшая энергия адсорбции имеет место для структуры 2D4 - УНТ ($E_{\text{адс}} = 113.38$ кДж/моль). Это объясняется превосходством по числу атомов функциональных групп аминокислоты, расположенных вблизи поверхности адсорбента: $R_{O_{(1)C}} = 2.98 \text{ \AA}$; $R_{O_{(2)C}} = 3.20 \text{ \AA}$; $R_{O_{(3)C}} = 3.61 \text{ \AA}$; $R_{N_{(2)C}} = 3.54 \text{ \AA}$; $R_{N_{(3)C}} = 3.35 \text{ \AA}$; $R_{N_{(6)C}} = 3.11 \text{ \AA}$. В целом эти расстояния меньше, чем в случае димера 2D1. Расстояние между центрами масс димера 2D4 и нанотрубки (8.86 \AA) меньше, чем для димера 2D1 (9.35 \AA). Таким образом, димер 2D4 расположен

несколько ближе к поверхности УНТ. Система 2D4-УНТ не только обладает значительно более высокой энергией адсорбции, но и требует меньшую площадь поверхности УНТ при адсорбции. Поэтому на поверхности нанотрубки будет сформировано большее количество димеров 2D4, чем других димеров D-аминокислоты. После адсорбции димера 2D4 новые цвиттер-ионы D-гистидина будут связываться с ним, образуя D-кластеры.

Анализ расстояний от атомов O и N каждого димера до атомов углерода УНТ позволяет сделать вывод что между димером D-изомера и адсорбентом не образуются ковалентные связи. Действительно, по данным расчета, данные расстояния превышают 2.90 Å (рис. 4.8 - 4.9), что существенно больше длин ковалентных связей C - O (1.43 Å) и C - N (1.47 Å), имеющих место в химических соединениях.

Анализ возможности образования комплекса с переносом заряда проводим на основе исследования зарядов на атомах в системе димер 2D4-УНТ, рассчитанных методами квантовой химии и представленных в таблице 4.4. Нумерация атомов представлена на рисунке 4.2.

Аналогично димеру L-гистидина, при адсорбции на поверхности УНТ в оптимизированной структуре димера D4 - аминокислоты заряды на соответственных атомах изменяются незначительно. По данным таблицы 4.4 суммарный заряд атомов адсорбата 2D4 составляет 0.0295. Поскольку система димер - УНТ электрически нейтральна, заряд нанотрубки составляет -0.0295. Это свидетельствует о том, что при адсорбции имеет место только незначительный перенос электронной плотности с сорбата на сорбент. Таким образом, в системе димер 2D4 - УНТ заряд на сорбенте и сорбате достаточно мал, откуда следует практическое отсутствие электростатического взаимодействия между ними.

Следовательно, наиболее вероятным механизмом закрепления аминокислоты на УНТ являются силы ВДВ и стэкинг - взаимодействия (π - π) между имидазольным кольцом гистидина и углеродной нанотрубкой.

Таблица 4.4.

Заряды на атомах гистидина по Малликену в структуре с наибольшей энергией адсорбции 2D4 - УНТ (рис. 4.9) по данным квантово-химического расчета

Номера атомов	Заряды на атомах			
	цвиттерион 1		цвиттерион 2	
1	C	-0.04820	C	-0.04453
2	C	0.24530	C	0.23938
3	N	-0.53513	N	-0.53034
4	H	0.30461	H	0.30242
5	H	0.09240	H	0.09065
6	H	0.12301	H	0.12269
7	N	-0.50651	N	-0.51019
8	C	0.27602	C	0.28055
9	C	-0.23823	C	-0.25327
10	H	0.14119	H	0.14513
11	H	0.14228	H	0.14148
12	C	-0.08030	C	-0.08406
13	H	0.15283	H	0.17149
14	C	0.62234	C	0.63849
15	N	-0.56847	N	-0.52085
16	H	0.34124	H	0.36196
17	H	0.40856	H	0.37116
18	O	-0.60909	O	-0.62638
19	O	-0.62032	O	-0.59666
20	H	0.33666	H	0.35011
Сумма		-0.01981		0.04931

Сравнительный анализ систем 2L4-УНТ и 2D4-УНТ. Как упоминалось выше, системы 2L4 - УНТ и 2D4 - УНТ имеют самые высокие значения энергий адсорбции на УНТ. Сравним характеристики данных систем. Структуры 2L4 - УНТ и 2D4 - УНТ, а также характеристики взаимного расположения нанотрубки и аминокислоты представлены на рисунке 4.10.

L-гистидин	D-гистидин
<p>$E_{\text{адс}} = 98.53$ кДж/моль</p> <p>$R_{O_{(1)}C} = 3.11 \text{ \AA}; R_{O_{(2)}C} = 3.14 \text{ \AA};$ $R_{O_{(3)}C} = 5.15 \text{ \AA}; R_{O_{(4)}C} = 5.56 \text{ \AA};$ $R_{N_{(1)}C} = 3.37 \text{ \AA}; R_{N_{(2)}C} = 3.24 \text{ \AA};$ $R_{N_{(3)}C} = 3.94 \text{ \AA}; R_{N_{(4)}C} = 4.68 \text{ \AA};$ $R_{N_{(5)}C} = 6.20 \text{ \AA}; R_{N_{(6)}C} = 6.19 \text{ \AA};$</p> <p>$R = 8.96 \text{ \AA}$</p> <p><i>2L4- гистидин – УНТ</i></p>	<p>$E_{\text{адс}} = 113.38$ кДж/моль</p> <p>$R_{O_{(1)}C} = 2.98 \text{ \AA}; R_{O_{(2)}C} = 3.20 \text{ \AA};$ $R_{O_{(3)}C} = 3.61 \text{ \AA}; R_{O_{(4)}C} = 5.02 \text{ \AA};$ $R_{N_{(1)}C} = 4.04 \text{ \AA}; R_{N_{(2)}C} = 3.54 \text{ \AA};$ $R_{N_{(3)}C} = 3.35 \text{ \AA}; R_{N_{(4)}C} = 5.55 \text{ \AA};$ $R_{N_{(5)}C} = 4.13 \text{ \AA}; R_{N_{(6)}C} = 3.11 \text{ \AA};$</p> <p>$R = 8.86 \text{ \AA}$</p> <p><i>2D4- гистидин - УНТ</i></p>

Рис. 4.10. Взаимное расположение димеров 2L4 (2D4) и модельной правовращающей УНТ с наибольшей энергией адсорбции по данным оптимизации методами квантовой-химии

Количество атомов О и N гистидина системы 2D4-УНТ, находящихся в близком контакте с поверхностью углеродных нанотрубок, больше, чем у системы 2L4 - УНТ. В обоих случаях атом кислорода $O_{(1)}$ группы COO^- находится ближе к поверхности трубки, но в системе 2D4 - УНТ расстояние $O_{(1)} - C$ (2.98 \AA) от данного атома АК до ближайшего атома С трубки меньше, чем в системе 2L4 - УНТ (3.11 \AA). В структуре 2D4 - УНТ 3 из 4 атомов кислорода ($O_{(1)}$, $O_{(2)}$ и $O_{(3)}$) находятся вблизи поверхности адсорбента, для системы 2L4-УНТ только 2 атома кислорода ($O_{(1)}$, $O_{(2)}$), рис.4.10. Атомы азота аминогруппы и имидозольного кольца димера 2D4 также расположены ближе к поверхности трубки по сравнению с димером 2L4. Расстояние между центрами масс димера 2D4 и

нанотрубки (8.86Å) меньше, чем для димера 2L4 (8.96Å). Таким образом, димер 2D4 расположен несколько ближе к поверхности УНТ. В результате энергия адсорбции димера 2D4 на УНТ выше, чем у 2L4.

Как отмечено выше, между димером 2L4 (2D4) и УНТ не образуются ковалентные связи и практически отсутствует электростатическое притяжение. Следовательно, наиболее вероятным механизмом закрепления димера на УНТ являются взаимодействия ВДВ и стэкинг - взаимодействия (π - π) между имидазольным кольцом гистидина и углеродной нанотрубкой. При этом для системы 2L4 - УНТ атомы азота только одного из имидазольных колец ($N_{(2)}$ и $N_{(3)}$) находятся вблизи поверхности УНТ ($R_{N_{(2)}C} = 3.24 \text{ \AA}$; $R_{N_{(3)}C} = 3.94 \text{ \AA}$ для L), второе имидазольное кольцо с атомами $N_{(5)}$ и $N_{(6)}$ удалено от поверхности, расстояния $N_{(5)}C$ и $N_{(6)}C$ до ближайшего атома углерода трубки больше 6 Å ($R_{N_{(5)}C} = 6.20 \text{ \AA}$; $R_{N_{(6)}C} = 6.19 \text{ \AA}$ для L. Для системы 2D4 - УНТ оба имидазольных кольца находятся существенно ближе к поверхности ($R_{N_{(2)}C} = 3.54 \text{ \AA}$; $R_{N_{(3)}C} = 3.35 \text{ \AA}$; $R_{N_{(5)}C} = 4.13 \text{ \AA}$; $R_{N_{(6)}C} = 3.11 \text{ \AA}$ для 2D4 - УНТ). Следовательно, в случае системы 2D4 - УНТ, оба имидазольных кольца дают вклад в энергию адсорбции посредством π - π взаимодействий с УНТ.

Аналогично случаю адсорбции мономеров на УНТ, проведена оценка вклада π - π -стэкинг-взаимодействий в величину энергии адсорбции димеров на УНТ методами квантовой химии. Для этого алифатические части димеров аминокислоты в оптимизированных структурах систем УНТ-2L4 (2D4-), представленных на рис. 4.10, заменены атомами Н. Расположения колец относительно УНТ оставлены такими же как в оптимизированных структурах димер - УНТ, рис. 4.10. Полученные модельные структуры УНТ - два имидазольных кольца на представлены на рис. 4.11, для которых методами квантовой химии рассчитана энергия взаимодействия УНТ с двумя имидазольными кольцами ($E_{\text{УНТ} - 2 \text{ имидазола}}$) и с каждым из двух колец отдельно ($E_{\text{УНТ} - \text{имидазол1}}$, $E_{\text{УНТ} - \text{имидазол2}}$). Данные энергии представляют собой вклад π - π -взаимодействий в энергию адсорбции димеров 2L4- (2D4-) на УНТ.

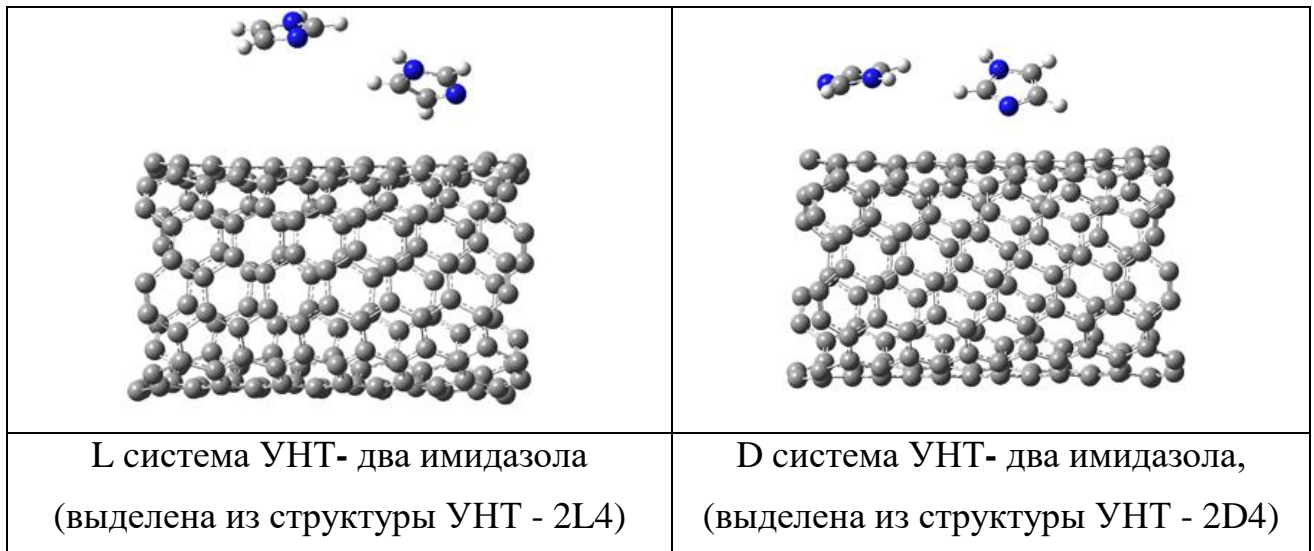


Рис. 4.11. Структуры систем УНТ – два имидазола на боковой поверхности правовращающей углеродной нанотрубки (7,6) в водной среде, выделенные из оптимизированных структур УНТ - 2L4, УНТ - 2D4, рис. 4.10

Полученные результаты представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5.

Вклад π - π стекинговых взаимодействий в величину энергии адсорбции

Энергия взаимодействия имидазольных колец и УНТ, рис.4.11, кДж/моль			Отношение энергии взаимодействия имидазольных колец и УНТ к энергии адсорбции димеров 2L4 и 2D4 на нанотрубке, %	
Система	L	D	L	D
Е _{УНТ – 2 имидазола}	28.67	49.70	29.1	43.8
Е _{УНТ –имидазол1}	26.89	25.42	27.3	22.4
Е _{УНТ –имидазол2}	1.78	24.28	1.8	21.4

имидазол1 - кольцо имидазола, расположенное ближе к поверхности УНТ.

имидазол2 - кольцо имидазола, расположенное дальше от УНТ.

Из таблицы следует, что вклад в энергию адсорбции π - π стекинговых взаимодействий для димера 2D4 на УНТ выше, чем для 2L4 (табл. 4.5, строка Е_{УНТ – 2 имидазола}). Различие в данных энергиях для систем L и D (28.67 и 49.70 кДж/моль) обусловлено различиями во взаимном расположении ахиральных имидазолов относительно УНТ в оптимизированных системах УНТ - 2L4 и УНТ - 2D4- (рис. 4.10). Вклад энергии π - π взаимодействий в энергию адсорбции димеров на УНТ составляет

~ 29.1 % (L) и ~ 43.8 % (D) от энергии адсорбции димеров, (рис 4.10), что указывает на значительный вклад стэкинга в величину взаимодействия димеров энантиомеров аминокислоты с УНТ. Вклад в энергию адсорбции стэкинг эффекта от обеих имидазольных колец D- структуры больше, чем для L- структуры. При этом энергии взаимодействия каждого из имидазолов (1 и 2) с УНТ для D структуры различаются незначительно (табл. 4.5). Для L структуры, одно из колец находится существенно ближе к УНТ и энергия его взаимодействия с УНТ существенно больше, чем для другого. Тем не менее, также как в случае адсорбции мономера на УНТ, энергия взаимодействия УНТ и более близкого к поверхности имидазола¹ для D системы немного меньше, чем для L системы.

4.3. Анализ структуры кластеров L- и D-гистидина в водном окружении

4.3.1. Структурные модели кластеров L- гистидина в водном окружении

Энергетическая предпочтительность кластерной адсорбции обусловлена дополнительным вкладом в энергию адсорбции сорбат - сорбатных взаимодействий. В настоящем разделе методы квантовой химии применены к оценке энергий водородных связей между молекулами аминокислоты в кластерах сорбата. Согласно результатам главы 3, L-гистидин при исследуемых температурах адсорбируется на поверхности УНТ в виде мономеров и кластеров из 13, 8 и 7 цвиттер-ионов. Для T=25°C кластеры сорбата состоят из 13 цвиттер-ионов гистидина, 12 из которых расположены в первом слое, для остальных температур кластеры из 7 и 8 молекул расположены в первом слое (раздел 3.3). Для моделирования данных кластеров были сформированы начальные структуры путем добавления к димеру 2L4 (см. подраздел 4.2) необходимого числа цвиттер-ионов L-аминокислоты с последующей оптимизацией полученной структуры. Увеличение размера кластера (т.е. увеличение количества водородных связей в кластере) будет приводить к увеличению суммарной энергии всех водородных связей. Сорбат из семи- и восьмичастичных кластеров при адсорбции на УНТ, согласно данным главы 3, находится в первом слое, поэтому моделирование их структуры выполнено так, чтобы полученные

кластеры при помещении на поверхность трубки были в первом слое. Для кластера сорбата из 13 молекул только 12 составляющих его мономеров расположены на поверхности УНТ, и один мономер расположен во втором слое, что учтено при построении начальной структуры. На рис.4.12 представлены оптимизированные структуры семи-, восьми- и тринадцатичастичных кластеров L-гистидина, окружающих димер 2L4.

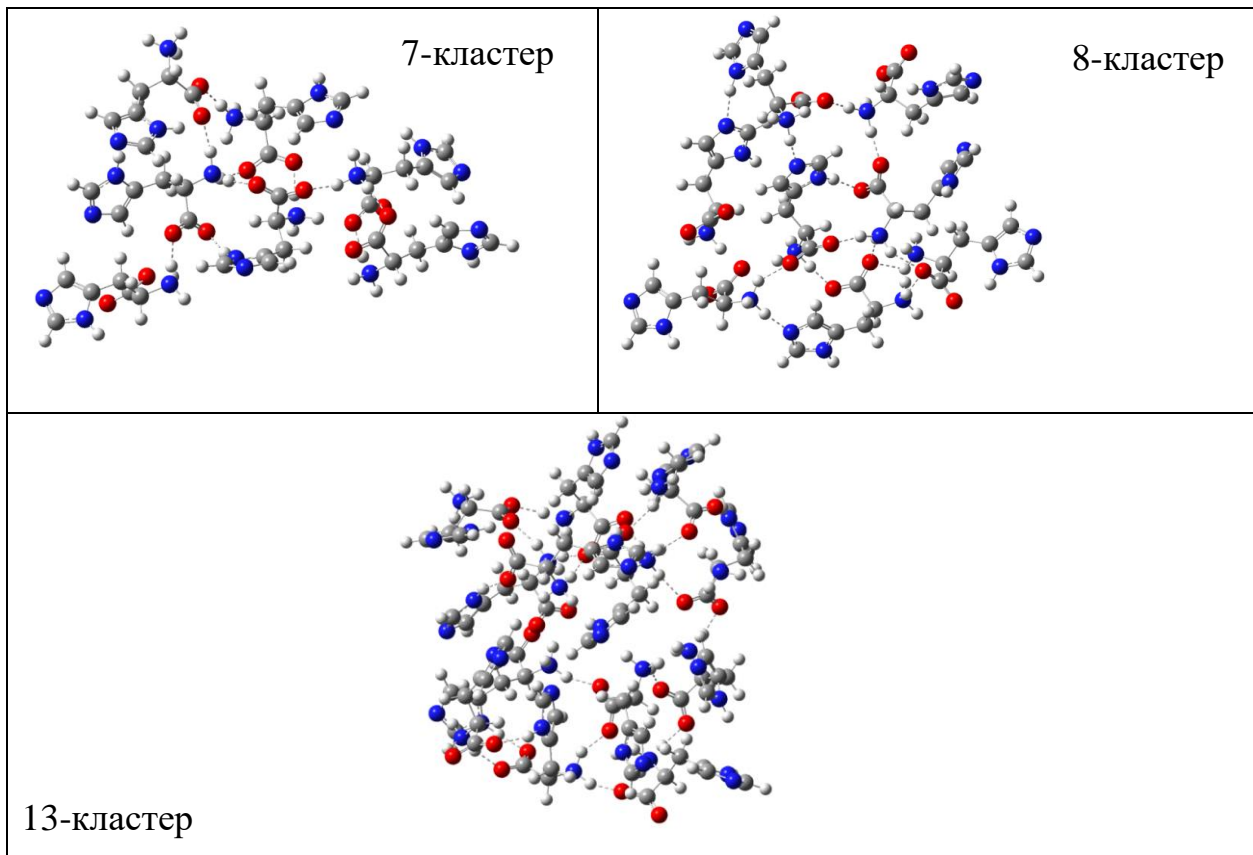


Рис. 4.12. Оптимизированные структуры кластеров D-гистидина в водных растворах (пунктир - водородные связи)

Средние значения энергии водородной связи ($E_{Н'}$), образующейся в полученных структурах, определяются по формуле

$$E_{Н'} = (nE_{АК} - E_{кластер}) / \text{число } Н \text{ связей}, \quad (4.1)$$

где $n = 7, 8, 13$ - число молекул в кластере, $E_{АК}$ - энергия аминокислоты, $E_{кластер}$ - энергия кластера из n молекул.

Отметим, что расчет энергий взаимодействия методами квантовой химии выполняется с систематической ошибкой, однако факторы, вызывающие ошибку, одни и те же для каждого значения энергии, рассчитанного одним и тем же методом,

поэтому тенденция изменения значения энергии, рассчитанной по формуле (4.1), при изменении n является правильной. Для коррекции ошибки квантово-химического расчета E_H по формуле (4.1), рассчитанные значения E_H были умножены на поправочный коэффициент k :

$$k = E_{\text{Ндимер}}^{\text{exp}} / E_{\text{Ндимер}}^{\text{calc}}, E_H = k E_H' \quad (4.2)$$

где $E_{\text{Ндимер}}^{\text{exp}}$ и $E_{\text{Ндимер}}^{\text{calc}}$ - экспериментальное [163] и вычисленное по формуле (4.1) значение энергии водородной связи в димере гистидина.

В таблице 4.6 представлены средние значения энергий водородных связей (E_H) и числа водородных мостиков в димере 2L4 и 7, 8, 13-кластере с учетом поправочного коэффициента k .

Таблица 4.6.

Средняя энергия водородной связи в димере и кластерах из 7, 8 и 13 цвиттер-ионов L-гистидина

Система	Число Н-связей	Средняя энергия Н-связи E_H , (кДж/моль)
Димер	2	16.74
7-кластер	12	19.65
8-кластер	14	19.92
13-кластер	24	23.50

Из таблицы следует, что с увеличением размера кластера увеличивается и средняя энергия водородной связи между биполярными ионами гистидина. Кроме того, с увеличением размеров кластера увеличивается число водородных связей, образующихся между молекулами гистидина. Таким образом, фиксация сорбата на УНТ в форме кластеров приводит к существенному понижению энергии системы при адсорбции вследствие наличия межмолекулярных взаимодействий. Адсорбция кластера из n молекул вследствие этого энергетически более выгодна, чем адсорбция n одиночных молекул. Дополнительно к этому свойство кооперативности водородных связей приводит к росту энергии между молекулами кластера с увеличением его размеров. При небольшой концентрации L-аминокислоты адсорбция из раствора приводит к формированию на УНТ не взаимодействующих друг с другом мономеров,

молекулы сорбата на поверхности трубки находятся достаточно далеко друг от друга. По мере увеличения концентрации L-гистидина становится возможной кластерная адсорбция. Новые молекулы сорбата будут присоединяться к уже находящимся на поверхности молекулам, образуя кластер сорбата, что энергетически выгодно. Отметим также, что поверхностная диффузия мономера с его присоединением к уже сорбированному цвиттер-иону является энергетически выгодной вследствие дополнительного понижения энергии системы, обусловленного возникшим межмолекулярным взаимодействием.

На рисунке 4.13 представлены предполагаемые структуры систем углеродная нанотрубка - кластер из n молекул L-гистидина ($n = 7, 8, 13$) (структура кластера гистидина оптимизирована без учета влияния УНТ и добавлена на поверхность УНТ).

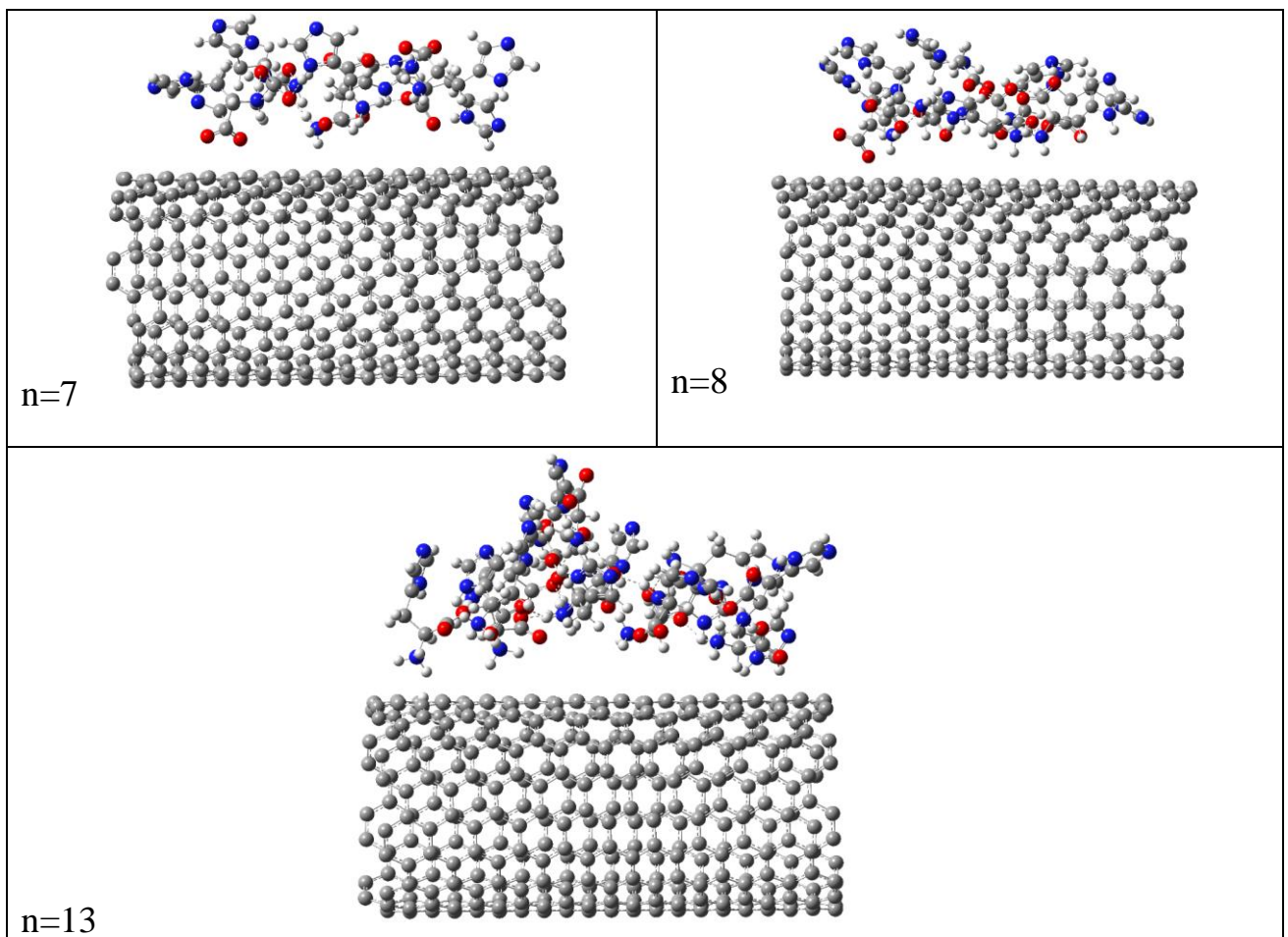


Рис. 4.13. Предполагаемые структуры 7, 8, 13 - мерного кластера L-гистидина на поверхности правовращающей УНТ

4.3.2. Структурные модели кластеров D- гистидина в водном окружении

Согласно результатам главы 3, D-гистидин при исследованных температурах адсорбируется на поверхности УНТ в виде мономеров, а также девяти- и семичастичных кластеров. Все молекулы адсорбата находятся в первом адсорбционном слое (на поверхности УНТ). В разделе 4.2 показано, что наибольшую величину энергии адсорбции на УНТ имеет димер 2D4. На основании этого семи- и девятичастичные кластеры построены путем добавления к димеру 2D4 необходимого числа биполярных ионов D-аминокислоты и проведена оптимизация структур полученных кластеров в водном растворе (без УНТ). В полученных кластерах выполнена оценка средней величины водородной связи между молекулами аминокислоты.

Оптимизированные структуры девятимерного и семимерного кластера D-гистидина представлены на рис. 4.14.

Как и в случае L-гистидина, в данных кластерах и в димерах методами квантовой химии рассчитаны средние значения энергий водородных связей. Значение E_H рассчитывалось по формуле 4.1, результат расчета был умножен на поправочный коэффициент k (4.2). В табл. 4.7 представлены характеристики водородных связей в димере и кластерах D изомера.

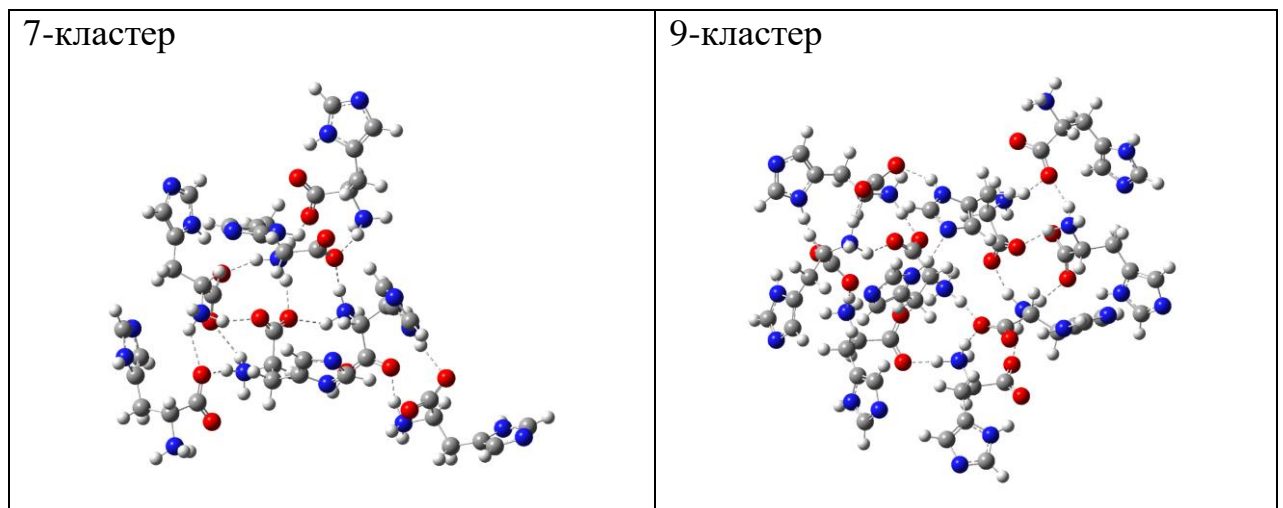


Рис. 4.14. Оптимизированные структуры кластеров D-гистидина в водных растворах (пунктир - водородные связи)

Характеристики Н-связей в димере и кластерах D- гистидина

Система	Число Н-связей	Средняя энергия Н-связи (E_H), (кДж/моль)
Димер	2	16.74
7-кластер	12	20.02
9-кластер	16	22.17

Согласно таблице 4.7, средняя энергия водородной связи увеличивается с увеличением размера кластера, что объясняется кооперативным эффектом. Поскольку среднее значение энергии водородной связи и число водородных связей увеличивается с увеличением размера кластера, образование кластеров на поверхности УНТ энергетически более выгодно, чем формирование отдельных биполярных ионов и димеров из тех же молекул адсорбата, поскольку при увеличении размера кластеров увеличивается существенно вклад сорбат-сорбатных взаимодействий в энергию адсорбции.

Предполагаемые структуры систем углеродных нанотрубок - кластеры D-гистидина из 7 и 9 цвиттер-ионов (все цвиттер-ионы находятся в первом слое), показаны на рисунке 4.15 (структура кластера гистидина оптимизирована без учета влияния УНТ).

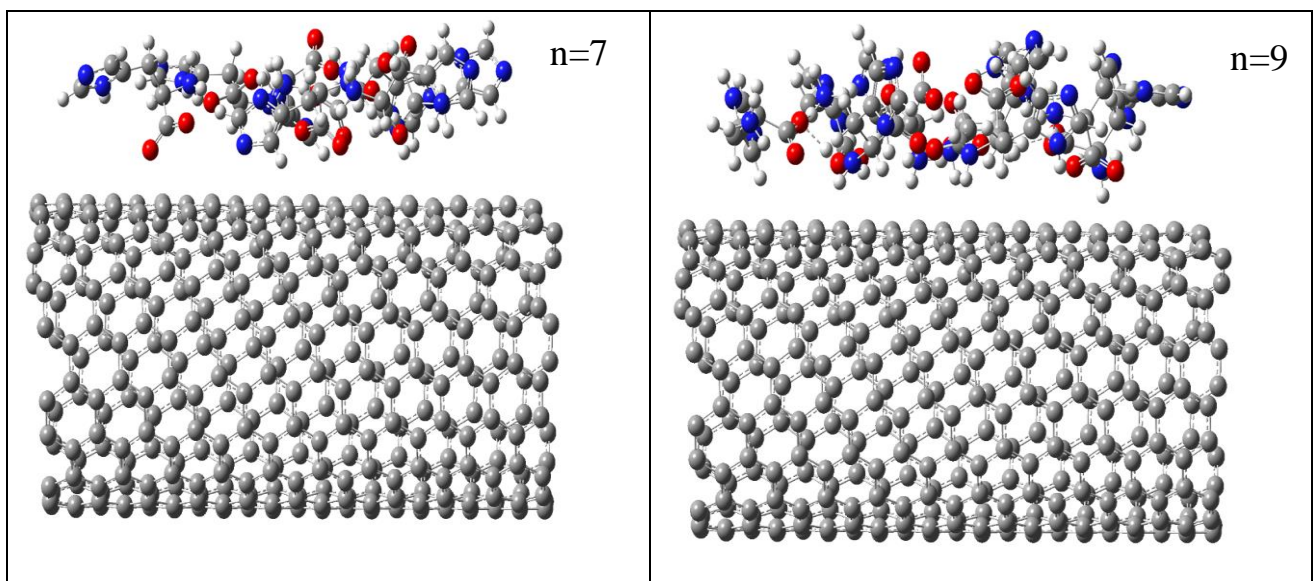


Рис. 4.15. Предполагаемые структуры семи- и девятичастичного кластера D-гистидина на поверхности правовращающей УНТ

Выводы к главе 4

В главе представлены результаты компьютерного моделирования сорбционных взаимодействий оптических изомеров L- и D- гистидина на поверхности правовращающей УНТ хиральности (7,6) и проанализированы оптимизированные структуры систем мономер L- (D-) гистидина - УНТ, димер L- (D-) гистидина - УНТ, семи-, восьми-, тринадцатичастичный кластер L-гистидина, а также семи- и девятичастичный кластеры D-энантиомера в водных растворах.

Квантово-химические расчеты показали, что D- гистидин имеет большее число точечных контактов атомов O и N с УНТ, находится ближе к поверхности правовращающей углеродной нанотрубки, чем L-изомер, что является следствием свойства хиральности нанотрубки и сорбата. Это приводит к более высокой энергии адсорбции мономера, димера и предположительно кластеров D-гистидина на правовращающей нанотрубке, что обуславливает большее сродство УНТ к D-изомеру. Энергии адсорбции на УНТ индивидуальных цвиттер-ионов различаются очень незначительно. Незначительное различие в энергиях усиливается при присоединении к мономерам новых молекул с ростом концентрации, что приводит к различной структуре кластеров энантиомеров на УНТ и является причиной большего сродства углеродных нанотрубок к D-изомеру.

Проведен анализ расстояний между атомами C нанотрубки и атомами O и N аминокислоты в оптимизированных системах УНТ- цвиттер-ион энантиомера гистидина и зарядов на атомах в этих системах. Результаты анализа показывают, что между аминокислотой и углеродной нанотрубкой отсутствует ковалентная связь, а также не имеет места образование комплексов с переносом заряда в изучаемой сорбционной системе. Сделан вывод, что природа закрепления энантиомеров на нанотрубках обусловлена в основном силами Ван-дер-Ваальса и π - π взаимодействиями между имидазольным кольцом гистидина и углеродной нанотрубкой.

Проведена оценка вклада в величину адсорбции π - π стэкингových взаимодействий методами квантовой химии. Вклад энергии π - π взаимодействий в энергию адсорбции мономера на УНТ составляет $\sim 44.9\%$ (L) и $\sim 44.3\%$ (D) от энергии адсорбции, что указывает на значительный вклад стэкинга в величину взаимодействия энантиомеров аминокислоты с УНТ. Вклад энергии π - π взаимодействий в энергию адсорбции димера на УНТ составляет $\sim 29.1\%$ (L) и $\sim 43.8\%$ (D) от энергии адсорбции, таким образом вклад стэкинга в величину энергии взаимодействия димеров аминокислоты с УНТ значителен.

ВЫВОДЫ

1. Установлена большая почти в 2 раза, величина адсорбции на УНТ D- изомера по сравнению с L- изомером для интервала температур 25-80°C и диапазона концентраций 0.005-0.05 моль/дм³. С увеличением температуры величина адсорбции энантиомеров на нанотрубках снижается, что связано с ослаблением взаимодействий сорбент-сорбат и усилением, вследствие этого, процесса десорбции. Рассчитанные коэффициенты разделения энантиомеров на УНТ лежат в интервале 1.82 - 4.13 (в зависимости от температуры и концентрации).
2. Установлено, что L- гистидин сорбируется на УНТ в виде биполярных ионов и кластеров из 13 (25°C), 8 (35°C) и 7 (45, 55, 65, 80°C) молекул, а D-гистидин - в виде биполярных ионов и кластеров из 9 (25°C) и 7 (35, 45, 55, 65, 80°C) молекул. Для всех кластеров изотермы графически разложены на вклады в адсорбцию мономеров и кластеров, путем расчета парциальных вкладов и построения их графиков.
3. Методами квантовой химии установлено большее число точечных взаимодействий атомов азота и кислорода D- изомера с правовращающей УНТ, меньшее расстояние между центрами масс D- изомера и УНТ, а также большая величина энергии адсорбции мономера и димера D- гистидина на УНТ по сравнению L- изомером.
4. L- и D- гистидин закрепляются на УНТ посредством сил Ван-дер-Ваальса и π - π стэкинговых взаимодействий. Энергия адсорбции индивидуального биполярного иона D - гистидина на УНТ незначительно выше энергии адсорбции L-изомера. Различие в энергиях усиливается при присоединении к мономерам новых молекул с ростом концентрации, что приводит к различной структуре кластеров энантиомеров на УНТ и является причиной большей комплементарности углеродных нанотрубок к D- изомеру.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Аббревиатуры

УНТ - углеродные нанотрубки

АК - аминокислоты

ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ - сканирующая электронная микроскопия

FT-IR - инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием

TGA - термогравиметрический анализ

RH - правовращающие углеродные нанотрубки

LN - левовращающие углеродные нанотрубки

ВДВ - Ван-дер-Ваальс

ОУНТ - одностенные углеродные нанотрубки

МУНТ - многостенные углеродные нанотрубки

ЛОХ - лигандообменная хроматография

X, Y - электроотрицательные атомы

КФК-2 - фотоэлектроколориметр

Обозначения

n, m - индексы хиральности

\vec{C}_n - вектор свертки

\vec{a}_1, \vec{a}_2 - единичные векторы гексагональной сетки

θ - хиральный угол

D - диаметр нанотрубки

S - площадь сорбента

i - размерность кластера

θ_i - доля занятой поверхности

n - максимальная размерность сорбированных кластеров;

C_A - концентрация сорбтива в растворе

N_A - число Авогадро

q_{\max} - максимально возможное количество молей мономеров, которые могут быть сорбированы

q_m - максимально возможное количество молей мономеров, которые могут быть сорбированы при однослойном покрытии

$W_{\text{ориент}}$ - ориентационное взаимодействие ВДВ

$W_{\text{инд}}$ - индукционное взаимодействие ВДВ

$W_{\text{дисп}}$ - дисперсионное взаимодействие ВДВ

R - расстояние между центрами масс молекул

PCM - модель сольватации поляризационного континуума

GD3 - дисперсионная поправка

$E^{\text{адс}}$ - энергия адсорбции

$E^{\text{сорбат}}$ - энергия частицы, сорбция которой изучается

$E^{\text{УНТ}}$ - энергия УНТ

$E^{\text{сорбат+УНТ}}$ - энергия системы УНТ-сорбированная частица

K_D, K_L - коэффициенты распределения энантиомеров гистинина

q - адсорбция

C_e - равновесная концентрация

K_S - константа сорбционного равновесия адсорбент - адсорбат

K_L - константа сорбционного равновесия для полимолекулярного слоя

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сухно, И. В. Углеродные нанотрубки / И. В. Сухно, В. Ю. Бузько // Краснодар: изд-во КубГУ. - 2008. - 55 с.
2. Dresselhaus, M. S. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund // Academic Press (San Diego, Boston, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto). - 1996. - 919 p.
3. Kroto, H. W. C₆₀: Buckminsterfullerene / H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley // Nature. - 1985. - V. 318. - № 6082. - P. 162-163.
4. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // Nature. - 1991. - V. 354. - № 6348. - P. 56 - 58.
5. Iijima, S. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter / S. Iijima, T. Ichihashi // Nature. - 1993. - № 363. - P. 603-605.
6. Rahmat, B. S. Characterisation of ballistic carbon nanotube field-effect transistor / B. S. Rahmat // Universiti teknologi malaysia. - 2005. - P. 30-35.
7. Forro, L. Physical Properties of Multi-wall Nanotubes / L. Forro, C. Schoenberger // Carbon Nanotubes: Synthesis, Structures, Properties and Applications. - 2001. - P. 329-390.
8. Anson, A. Hydrogen adsorption studies on single wall carbon nanotubes / A. Anson [et al.] // Carbon. - 2004. - V. 42. - P. 1243-1248.
9. Ebbeesen, T. W. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes / T. W. Ebbeesen [et al.] // Nature. - 1996. - V. 382. - P. 54-56.
10. Gao, G. H. Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes / G. H. Gao, T. Cagin, W. A. Goddard // Nanotechnology. - 1998. - V. 9. - № 3. - P. 184-191.
11. Hernández, E. Nanotubes: Mechanical and Spectroscopic Properties / E. Hernández, A. Rubio // Scientific Highlight of the Month. - 1999. - P. 48-67.
12. Shivananju, B. N. CO₂ sensing at room temperature using carbon nanotubes coated core fiber Bragg grating / B. N. Shivananju [et al.] // Rev. Sci. Instrum. - 2013. - V. 84. - P. 65002-65009.

13. Berber, S. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes / S. Berber, Y. K. Kwon, D. Tomanek // *Physical Review Letters*. - 2000. - V. 84. - № 20. - P. 4613-4616.
14. Kim, P. Thermal transport measurements of individual multi-walled nanotubes / P. Kim [et al.] // *Physical Review Letters*. - 2001. - V. 87. - P. 1-4.
15. Thess, A. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes / A. Thess [et al.] // *Science, New Series*. – 1996. - V. 273. - № 5. - P. 483-487.
16. Mandelis, A. Gassensitive solid state semiconductor sensors, in *Physics, Chemistry, and Technology of Solid State Gas Sensor Devices* / A. Mandelis, C. Christofides // John Wiley & Sons. - New York, 2003. - P. 19-132.
17. Yin, Z. Graphene-Based Nanomaterials in Wastewater Treatment / Z. Yin [et al.] // *The Application of Carbon Nanotube*. - 2019. - V. 16. - № 190231. - P. 1-16.
18. Egbosiuba, T. C. Taguchi optimization design of diameter-controlled synthesis of multi walled carbon nanotubes for the adsorption of Pb(II) and Ni(II) from chemical industry wastewater / T. C. Egbosiuba [et al.] // *Chemosphere*. - 2021. - V. 266. - № 128937. - P. 1-58.
19. Fiyadh, S. S. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes / S. S. Fiyadh [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. - 2019. - V. 230. - P. 783-793.
20. Arora, B. Carbon Nanotubes (CNTs): A Potential Nanomaterial for Water Purification / B. Arora, P. Attri // *Journal of Composites Science*. - 2020. - V.4. - № 135. - P. 1-20.
21. Feng, Y. Adsorption equilibrium of hydrogen adsorption on activated carbon, multi-walled carbon nanotubes and graphene sheets / Y. Feng [et al.] // *Cryogenics*. - 2019. - V.101. - P. 36-42.
22. Dehghani, M. H. Adsorptive removal of cobalt (II) from aqueous solutions using multi-walled carbon nanotubes and γ -alumina as novel adsorbents: Modelling and optimization based on response surface methodology and artificial neural network / M. H. Dehghani [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. - 2020. - V. 299. - № 112154. - P. 1-48.

23. Tibbetts, G. G. Hydrogen storage capacity of carbon nanotubes, filaments, and vapor-grown fibers / G. G. Tibbetts, G. P. Meisner, C. H. Olk // Carbon. - 2001. - V. 39. - № 15. - P. 2291-2301.
24. Chen, P. High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures / P. Chen [et al.] // Science. - 1999. - V. 285. - № 5424. - P. 91-93.
25. Demir, S. Carbon nanotubes doped with Ni, Pd and Pt: A Density Functional Theory study of adsorption and sensing NO / S. Demir, M. F. Fellah // Surface Science. - 2020. - V. 701. - № 121689. - P. 1-9.
26. Bulanova, A.V. Effect of Modifying Carbon Materials with Metal Phthalocynines and Palladium on Their Catalytic Activity in ORR / A.V. Bulanova [et al.] // Catalysts - 2022. - V. 12. - № 9. - P. 1013.
27. Bassyouni, M. Utilization of carbon nanotubes in removal of heavy metals from wastewater: a review of the CNTs' potential and current challenges / M. Bassyouni [et al.] // Applied Physics A. - 2020. - V. 126. - № 38. - P. 1-33.
28. Иванова, Е. Н. Аэрогели на основе альгината кальция и диоксида кремния, модифицированные углеродными нанотрубками, для селективной сорбции аргона из смеси с кислородом / Е. Н. Иванова, Н. Н. Бурмистрова, М. Б. Алехина // Журнал прикладной химии. - 2017. - Т. 90. - № 10. - С. 1385-1391.
29. Hoang, A. T. Heavy metal removal by biomass-derived carbon nanotubes as a greener environmental remediation: A comprehensive review / A. T. Hoang [et al.] // Chemosphere. - 2022. - V. 287. - № 131959. - P. 1-35.
30. Бельчинская, Л. И. Влияние различных механизмов нагрева слоистого алюмосиликата на сорбционные процессы. Сообщение 1. Сорбция воды при тепловом и электромагнитном (СВЧ) нагреве монтмориллонита / Л. И. Бельчинская, Н. А. Ходосова, Л. А. Новикова // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2017. - Т. 17. - № 5. - С. 781-791.
31. Fan, Q. A DFT-based analysis of adsorption performance of Zn²⁺ on vacancy defected carbon nanotubes / Q. Fan, L. An, Z. Zhu // Solid State Communications. - 2023. - V. 360. - № 115048. - P. 1-15.

32. Abo-Zahra, S. F. Radiation synthesis of polyacrylamide/functionalized multiwalled carbon nanotubes composites for the adsorption of Cu(II) metal ions from aqueous solution / S. F. Abo-Zahra [et al.] // *Polymer Bulletin*. - 2022. - V. 79. - P. 4395-4415.
33. Wang, Z. Enhanced adsorption and reduction performance of nitrate by Fe–Pd–Fe₃O₄ embedded multi-walled carbon nanotubes / Z. Wang [et al.] // *Chemosphere*. - 2021. - V. 281. - № 130718. - P. 1-11.
34. Zohdi, S. Improved CO₂ adsorption capacity and CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ selectivity in novel hollow silica particles by modification with multi-walled carbon nanotubes containing amine groups / S. Zohdi, M. Anbia, S. , Salehi // *Polyhedron*. - 2019. - V. 166. - P. 175-185.
35. Egbosiuba, T. C. Enhanced adsorption of As(V) and Mn(VII) from industrial wastewater using multi-walled carbon nanotubes and carboxylated multi-walled carbon nanotubes / T. C. Egbosiuba [et al.] // *Chemosphere*. - 2020. - V.254. - № 126780. - P. 1-17.
36. Wang, X. Relative importance of multiple mechanisms in sorption of organic compounds by multiwalled carbon nanotubes / X. Wang [et al.] // *Carbon*. - 2010. - V. 48. - № 13. - P. 3721-3728.
37. Metzelder, F. Sorption of Heterocyclic Organic Compounds to Multiwalled Carbon Nanotubes / F. Metzelder, M. Funck, T. C. Schmidt // *Environmental Science & Technology*. - 2018. - V. 52. - № 2. - P. 628-637.
38. Mashhadzadeh, A. H. Experiment and theory for acetylene adsorption in transformer oil / A. H. Mashhadzadeh [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. - 2021. - V. 1230. - № 129860. - P. 1-8.
39. Li, W. Selective adsorption of aromatic acids by a nanocomposite based on magnetic carboxylic multi-walled carbon nanotubes and novel metal-organic frameworks / W. Li, H. Zhang, Y. Shi // *Applied Surface Science*. - 2017. - V. 416. - P. 672-680.
40. Wei, J. Comparing the effects of different oxygen-containing functional groups on sulfonamides adsorption by carbon nanotubes: Experiments and theoretical calculation / J. Wei [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. - 2017. - V. 312. - P. 167-179.

41. Cao, H. Adsorption of phenanthrene onto magnetic multi-walled carbon nanotubes (MMWCNTs) influenced by various fractions of humic acid from a single soil / H. Cao [et al.] // *Chemosphere*. - 2021. - V. 277. - № 30259. - P. 1-10.
42. Zhang, K. Predicting aqueous adsorption of organic compounds onto biochars, carbon nanotubes, granular activated carbons, and resins with machine learning / K. Zhang, S. Zhong, H. J. Zhang // *Environmental Science & Technology*. - 2020. - P. 1-30.
43. Gil, A. Removal of Caffeine and Diclofenac from Aqueous Solution by Adsorption on Multiwalled Carbon Nanotubes / A. Gil, L. Santamaría, S. A. Korili // *Colloid and Interface Science Communications*. - 2018. - V. 22. - P. 25-28.
44. Peng, J. The carbon nanotubes-based materials and their applications for organic pollutant removal: A critical review / J. Peng [et al.] // *Chinese Chemical Letters*. - 2021. - V. 32. - № 5. - P. 1626-1636.
45. Onuchak, L. A. Adsorption properties and gas chromatographic application of a composite surface-layer sorbent with Terephthalic acid-based metal-organic framework / L. A. Onuchak [et al.] // *Journal of Chromatography A*. - 2022. - V. 1679. - № 6. - P. 463373.
46. Shimizu, Y. Natural organic matter undergoes different molecular sieving by adsorption on activated carbon and carbon nanotubes / Y. Shimizu, M. Ateia, C. Yoshimura // *Chemosphere*. - 2018. - V. 203. - P. 345-3523.
47. Roman, T. Amino acid adsorption on single-walled carbon nanotubes / T. Roman, W. A. Dino, H. Nakanishi // *The European physical journal D*. - 2006. - V. 38. - P. 117-120.
48. Jalbout, A. F. Endo[Metallo] SWNT-Amino Acid Interactions: A Theoretical Study/ A. F. Jalbout // *International Journal of Quantum Chemistry*. - 2009. - V. 110. - P. 831-837.
49. Ionescu, R. Oxygen functionalisation of MWCNT and their use as gas sensitive thick-film layers / R. Ionescu [et al.] // *Sensors Actuators B*. - 2006. - V. 113. - P. 36-46.
50. Piao, L. Interaction of Amino Acids and Single-Wall Carbon Nanotubes / L. Piao, Q. Liu, Y. Li // *J. Phys. Chem. C*. - 2012. - V. 116. - P. 1724-1731.

51. Ganji, M. D. Density functional theory based treatment of amino acids adsorption on single-walled carbon nanotubes / Ganji, M. D. // *Diamond & Related Materials*. - 2009. - V. 182. - № 4. - P. 662-668.
52. Vardanega, D. Detection of amino acids encapsulation and adsorption with dielectric carbon nanotube / Vardanega D., Picaud F. // *Journal of Biotechnology*. - 2009. - V. 144. - № 2. - P. 96-101.
53. Rajarajeswari, M. Interaction Between Alanine and Single-Walled Carbon Nanotube: A Density Functional Theory Study / M. Rajarajeswari, K. Iyakutti, Y. Kawazoe // *AIP Conference Proceedings*. - 2011. - V. 1349. - P. 293-294.
54. Baliram, L. DFT Study of Alanine Interactions with Carbon Nanotubes / L. Baliram // *Vinayakrao Patil College Vaijapur*. - 2022. - P. 1-11.
55. Al Garalleh, H. Mathematical model for the encapsulation of Alanine amino acid inside a single-walled carbon nanotube / H. Al Garalleh, M. Garaleh, G. Alabadleh // *Adsorption*. - 2019. - V. 26. - P. 895-903.
56. Mavrandonakis, A. Glycine Interaction with Carbon Nanotubes: An ab Initio Study/ A. Mavrandonakis, C. F. Stavros, E. F. George // *J. Phys. Chem. B*. - 2006. - V. 110. - № 12. - P. 6048-6050.
57. Chaudhuri, P. Density functional study of glycine adsorption on single-walled BN nanotubes / P. Chaudhuri [et al.] // *Applied Surface Science*. - 2020. - V. 536. - № 147686. - P. 1-6.
58. Mavrandonakis, A. Theoretical modelling of the glycine radical addition to carbon nanotubes / A. Mavrandonakis, S. Farantos // *Reviews on Advanced Materials Science*. - 2006. - V. 11. - № 1. - P. 88-91.
59. Wang, C. Adsorption and properties of aromatic amino acids on single-walled carbon nanotubes / C. Wang [et al.] // *J. Nanoscale*. - 2012. - V. 4. - P. 1146-1153.
60. Az'hari, S. Effect of chirality, length and diameter of carbon nanotubes on the adsorption of 20 aminoacids: a molecular dynamics simulation study/ S. Az'hari, Y. Ghayeb// *J. Mol. Simulat.* - 2013. - V. 420. - P. 392-398.

61. Kumar, A. Interaction of amino acid with single walled CNT: a quantum mechanical study / A. Kumar, D. Singh, D. Kumar // International Journal of chemical and pharmaceutical analysis. - 2016. - V. 3. - P. 1-7.
62. Nikova, M. Sorption of Amino Acids with Activated Carbon from Aqueous Solutions/ M. Nikova // Научни трудове на русенския университет. - 2015. - Т. 54. - Серия.10.1. - С. 24-26.
63. Ayman, L. H. Application of carbon nanotubes in chiral and achiral separations of pharmaceuticals, biologics and chemicals / L. H. Ayman [et al.] // Biologics and Chemicals. Nanomaterials. - 2017. - V. 7. - № 186. - P. 1-32.
64. Zhiyong, X. Modulating the adsorption orientation of methionine-rich laccase by tailoring the surface chemistry of single-walled carbon nanotubes / X. Zhiyong [et al.] // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. - 2022. - V. 217. - № 112660. - P. 1-12.
65. Parvaiz, M. S. Modeling and simulation of carbon nanotube amino-acid sensor: A first-principles study / M. S. Parvaiz [et al.] // Computational and Theoretical Chemistry. - 2021. - V. 1204. - № 113402. - P. 1-6.
66. Raquel O. C. Unveiling the Influence of Carbon Nanotube Diameter and Surface Modification on the Anchorage of L-Asparaginase / O. C. Raquel [et al.] // Applied Sciences. - 2022. - V. 12. - № 17. - P. 1-8.
67. Possarle, L. H. R. R. Insertion of carbon nanotubes in Langmuir-Blodgett films of stearic acid and asparaginase enhancing the catalytic performance / L. H. R. R. Possarle, J. R. Siqueira Junior, L. Caseli // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. - 2020. - V. 192. - № 111032. - P. 1-7.
68. Ajori, S., Adsorption analysis and mechanical characteristics of carbon nanotubes under physisorption of biological molecules in an aqueous environment using molecular dynamics simulations / S. Ajori, A. Ameri, R. Ansari // Molecular Simulation. - 2020. - P. 1-10.
69. Monti G. In situ Assembly of Functionalized Single-Walled Carbon Nanotube with partially reduced Graphene oxide Nanocomposite Membrane for Chiral Separation of β -substituted- α -amino acids / G. Monti [et al.] // Separation and Purification Technology. - 2022. - V. 283. - № 120201. - P. 1-17.

70. Kratschmer, W. Solid C₆₀: a new form of carbon / W. Kratschmer [et al.] // *Nature*. - 1990. - V. 347. - P. 354-358.
71. Guo, T. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization / T. Guo [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* - 1995. - V. 243. - № 1-2. - P. 49-54.
72. Chen, Y. Nanoporous carbon produced by ball milling / Y. Chen [et al.] // *Applied Physics Letters*. - 1999. - V. 74. - № 19. - P. 2782-2786.
73. Prasek, J. Methods for carbon nanotubes synthesis - review / J. Prasek [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. - 2011. - V. 21. - № 40. - P. 15872-15884.
74. Смирнов, В. А. Аминокислоты и полипептиды: учеб. пособ. / В. А. Смирнов, Ю.Н. Климочкин // Самара. Самар. Гос. Техн. ун-т.. -2007. -110 с.
75. Neuberger, A. Stereochemistry of Amino Acids / A. Neuberger // *Adv. Protein Chem.* -1948. - V. 4. - P. 297-383.
76. Гринштейн, Дж. Химия аминокислот и пептидов / Дж. Гринштейн, М. Виниц // Мир. - 1965, - 105 с.
77. Eliel, E. L. Die Entwicklung der Stereochemie seit Le Bel und van't Hoff / E. L. Eliel // *Chemie in Unserer Zeit*. - 1974. - V. 8. - № 5. - P. 148-158.
78. Pasteur, L. C. R. Acad. Sci. -1858. -V. 46. - P. 615-618.
79. Easson, E. H. Studies on the relationship between chemical constitution and physiological action / E. H. Easson, E. Stedman // *Biochem. J.* - 1933. - V. 27. - P. 1257-1266.
80. Ogston, A. G. Interpretation of Experiments on Metabolic processes, using Isotopic Tracer Elements / A. G. Ogston // *Nature*. -1948. - V. 162. - P. 963-963.
81. Dalgliesh, C. E. The optical resolution of aromatic amino-acids on paper chromatograms / C. E. Dalgliesh // *J. Chem. Soc.* - 1952. - V.137. - P. 3940-3952.
82. Alain B. Chiral Recognition Mechanisms / B. Alain // *Analytical chemistry*. -2006. - P. 2093-2099.
83. Davankov, V. A. The nature of chiral recognition: Is it a three-point interaction? / V. A. Davankov // *Chirality*. - 1997. - V. 9. - № 2. - P. 99-102.
84. Mesecar, A. D. Erratum: A new model for protein stereospecificity / A. D. Mesecar, D. E. Koshland // *Nature*. - 2000. - V. 403. - № 6770. - P. 614-615.

85. Booth, T. D. Is chiral recognition a three-point process? / T. D. Booth, D. Wahnou, I. W. Wainer // *Chirality*. - 1997. - V.9. - № 2. - P. 96-98.
86. Avtar, S. Chiral Recognition Methods in Analytical Chemistry: Role of the Chiral Ionic Liquids / S. Avtar, N. Kaur, H. K. Chopra // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. - 2019. - P. 1-17.
87. Alain, B. Chiral Recognition Mechanisms in Enantiomers Separations: A General View / B. Alain // *Chiral Recognition in Separation Methods*. - 2010. - P. 1-32.
88. Nafie, L. A. Infrared and raman vibrational optical activity: Theoretical and Experimental Aspects / L. A. Nafie // *Annu. Rev. Phys. Chem.* - 1997. - V.48. - № 1. - P. 357-386.
89. McCaroll, M. E. Fluorescence Anisotropy as a Measure of Chiral Recognition / M. E. McCaroll, F. H. Billiot, I. M. Warner // *J. Am. Chem. Soc.* - 2001. - V.123. - № 13. - P. 3173-3174.
90. Arkadiusz, K. Resolution and determination of the absolute configuration of 3,3,4,4-tetramethyl-1,1-diphosphaferrocene-2-carboxaldehyde / K. Arkadiusz, J. Zakrzewski, L. Jerzykiewicz // *Tetrahedron: Asymmetry*. - 2003. - V. 14 - P. 3343-3346.
91. Berthod, A. Temperature and enantioseparation by macrocyclic glycopeptide chiral stationary phases / A. Berthod, L. He, T. E. Beesley // *Journal of Chromatography A*. - 2004. - V. 1060. - P. 205-214.
92. ChirBase – URL: [http:// chirbase.u-3mrs.fr](http://chirbase.u-3mrs.fr).
93. Kafri, R. Probability rule for chiral recognition / R. Kafri, D. Lancet // *Chirality*. - 2004. - V.16. - № 6. - P. 369-378.
94. Mikeš, F. Resolution of optical isomers by high-performance liquid chromatography, using coated and bonded chiral charge-transfer complexing agents as stationary phases / F. Mikeš, G. Boschart, E. Gil-Av // *Journal of Chromatography A*. - 1976. - V.122. - P. 205-221.
95. Pirkle, W. H. A widely useful chiral stationary phase for the high-performance liquid chromatography separation of enantiomers / W. H. Pirkle [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. - 1981. - V.103. - № 13. - P. 3964-3966.

96. Welsh, C. J. Evolution of chiral stationary phase design in the Pirkle laboratories. / C. J. Welsh // *Journal of Chromatography A*. - 1994. - V. 666. - P. 3-26.
97. Armstrong, D. W. Cyclodextrin Bonded Phases For the Liquid Chromatographic Separation of Optical, Geometrical, and Structural Isomers / D. W. Armstrong, W. J. DeMond // *Journal of Chromatographic Science*. - 1984. - V.22. - № 9. - P. 411-415.
98. Han, S. M. Structural factors affecting chiral recognition and separation on β -cyclodextrin bonded phases // S. M. Han, Y. I. Han, D. W. Armstrong // *Journal of Chromatography A*. - 1988. - V.441. - № 2. - P. 376-381.
99. Berthod, A. Empirical procedure that uses molecular structure to predict enantioselectivity of chiral stationary phases. *Analytical Chemistry* / A. Berthod, S. C. Chang, D. W. Armstrong // *Anal. Chem.* - 1992. - V.64. - № 4. - P. 395-404.
100. Chang, S. C. Evaluation of a new polar-organic high-performance liquid chromatographic mobile phase for cyclodextrin-bonded chiral stationary phases / S. C. Chang [et al.] // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. - 1993. - V.12. - № 4. - P. 144-153.
101. Даванков, В.А. Лигандообменная хроматография / В. Д. Даванков, Дж. Навратил, Х. Уолтон // Перевод с английского канд. хим. наук А. С. Бочкова, под редакцией профессора В. А. Даванкова. - Москва «Мир», 1989. - 294 с.
102. Helfferich F. Ligand exchange. A novel separation technique / F. Helfferich// *Nature* . - 1961. - V. 189. - P. 1001-1002.
103. Davankov, V. A. Ligand Exchange Chromatography / V. A. Davankov // *Chiral separation*. - 2000. - V. 3. - P. 2369-2380.
104. Хентов В. Я. Процессы комплексообразования природного и техногенного происхождения / В. Я. Хентов, В. В. Семченко, Е. Ю. Шачнева // Москва: Русайнс, 2017. - 265 с.
105. Киселев, А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А.В. Киселев // М. Высшая школа. - 1986. - 107 с.
106. Lustenberg, N. Amino Acid Analysis on the Picomole Scale / N. Lustenberg, H. W. Lange, K. Hempel // *Angewandte Chemie International Edition in English*. - 1972. - V.11. - № 3. - P. 227-229.

107. Реутов, О. А. Органическая химия / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – Москва, 1999. – 2336 с. - ISBN 5-211-03054-0.
108. Wipo IP portal – URL:
<https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2003020943>.
109. Lorenz, H. Crystallization based separation of enantiomers (review) / H. Lorenz [et al.] // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. - 2017. - V.42. - № 1. - P. 5-16.
110. Medina, D. D. Biomimetic Polymers for Chiral Resolution and Antifreeze Applications / D. D. Medina, Y. Mastai // On Biomimetics. - 2011. - P. 321-354.
111. Ayman, L. H. Application of Carbon Nanotubes in Chiral and Achiral Separations of Pharmaceuticals, Biologics and Chemicals / L. H. Ayman [et al.] // Nanomaterials. - 2017. - V.7. - № 186. - P. 1-32.
112. Колобова, Е. А. Разделение энантиомеров тирозина, триптофана и β -блокаторов методом капиллярного электрофореза с участием аминокислотной ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий L-пролинат [C4MIm][L-Pro] в качестве хирального селектора / Е. А. Колобова и др. // Аналитика и контроль. - 2018. - Т. 22. - № 1. - С. 51-60.
113. Шаповалова, Е. Н. Определение энантиомерной чистоты пеметрекседа на сорбентах с иммобилизованными макроциклическими антибиотиками / Е. Н. Шаповалова и др. // Аналитика и контроль. - 2016. - Т. 20. - № 2. - С. 168-174.
114. Ананьева, И. А. Разделение оптически активных аминокислот и изомеров их производных на макроциклическом антибиотике «тикопланин» / И. А. Ананьева и др. // Вестн. Моск. Ун-Та. Сер. 2. Химия. - 2001. - Т. 42. - № 4. - С. 278-280.
115. Şarkaya, K. Separation of histidine enantiomers by capillary electrochromatography with molecularly imprinted monolithic columns / K. Şarkaya [et al.] // Separation Science Plus. -2000. - P. 1-11.
116. Morvan, M. Recent Advances in Chiral Analysis of Proteins and Peptides / M. Morvan, I. Mikšík // Separations. - 2021. - V.8. - № 112. - P. 1-28.

117. Федорова, И.А. Смешанные хиральные неподвижные фазы в хроматографии (обзор) / И.А. Федорова, Е.Н. Шаповалова, О.А. Шпигун // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2018. -Т. 18. -№ 5. - С. 618-630.
118. Wikipedia – URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Cooperative_binding.
119. Измайлова, Е. А. Адсорбция энантиомеров аланина из водных растворов на углеродных нанотрубках : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Измайлова Екатерина Анатольевна. - Воронеж, 2020. – 122 с.
120. Jeffrey, G. A. An introduction to hydrogen bonding / G. A. Jeffrey // Oxford: Oxford Univ. Press. - 1997. - 303 p.
121. Steiner, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. / T. Steiner // Angew. Chem., Int. Ed. - 2002. - V. 41. - № 1. - P. 48-76.
122. Москва, В. В. Водородная связь в органической химии / В. В. Москва // Соровский образовательный журнал. - 1999. - № 2. - С. 58-64.
123. González, L. Cooperative effects in water trimers. The performance of density functional approaches / L. González [et al.] // J. Mol. Struct. - 1996. - V. 371. - P. 1-10.
124. Магеррамов, А.М. Нековалентные взаимодействия в синтезе новых соединений / Под ред. А. М. Магеррамова, К. Т. Махмудова, М. Н. Копыловича, А. Дж. Л. Помбейро // Москва: ТЕХНОСФЕРА. - 2016. - 624 с.
125. Mahadevi, A. S. Cooperativity in Noncovalent Interactions / A. S. Mahadevi , G. N. Sastry // Chem. Rev. - 2016. - V. 116. - P. 2775-2825.
126. Grabowski, S. J. What Is the Covalency of Hydrogen Bonding? / S. J. Grabowski // Chem. Rev. - 2011. - V. 111. - P. 2597-2625.
127. Ball, P. Water as an Active Constituent in Cell Biology / P. Ball // Chem. Rev. - 2008. - V. 108. - P. 74-108.
128. Grabowski, S. J. Hydrogen Bonding - New Insights / S. J. Grabowski // New Insights; Springer: Heidelberg, 2006.
129. Hobza, P. Blue-Shifting Hydrogen Bonds / P. Hobza, Z. Havlas // Chem. Rev. - 2000. - V. 100. - P. 4253-4264.

130. Mahadevi, A. S. Computational Approaches Towards Modeling Finite Molecular Assemblies: Role of cation- π , π - π and hydrogen bonding interactions / A. S. Mahadevi, G. N. Sastry // Practical Aspects of Computational Chemistry I. - 2011. - P. 517-555.
131. Leszczynski, J. Shukla, M. K., de Rode, H., Eds.; Springer: The Netherlands. - 2012. - 517 p.
132. Киселев, А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии: учебное пособие / А.В. Киселев. - М.: Высш.шк., 1986. - 360 с.
133. Kollman, P. A. Noncovalent Interactions / P. A. Kollman // Acc. Chem. Res. - 1977. - V. 10. - P. 365-371.
134. Müller-Dethlefs, K. Noncovalent Interactions: A Challenge for Experiment and Theory / K. Müller-Dethlefs, P. Hobza // Chem. Rev. - 2000. - V. 100. - P. 143-167.
135. Frank, H. S. Structural Aspects of Ion-Solvent Interaction in Aqueous Solutions: A Suggested Picture of Water Structure / W. Y. Wen, H. S. Frank // Discuss. Faraday Soc. - 1957. - V. 24. - P. 133-140.
136. Xia, Q. DFT Study on Cooperativity in the Interactions of Hydrazoic Acid Clusters / Q. Y. Xia [et al.] // Int. J. Quantum Chem. - 2003. - V. 94. - P. 279-286.
137. Esrafil, M. D. Computational Study on the Characteristics of the Interaction in Linear Urea Clusters / M. D. Esrafil, J. Beheshtian, N. L. Hadipour // J. Quantum Chem. - 2011. - V. 111. - P. 3184-3195.
138. Guo, H. Ab Initio Studies of Hydrogen Bonding of N-Methylacetamide: Structure, Cooperativity, and Internal Rotational Barriers / H. Guo, M. Karplus // J. Phys. Chem. - 1992. - V. 96. - P. 7273-7287.
139. Turi, L. Molecular Orbital Studies of Crystal Formation: The Aggregation and Nucleation of 1,3-Diones / L. Turi, J. J. Dannenberg // J. Phys. Chem. - 1992. - V. 96. - P. 5819-5824.
140. Turi, L. Molecular Orbital Study of Acetic Acid Aggregation. Monomers and Dimers / L. Turi, J. J. Dannenberg // J. Phys. Chem. - 1993. - V. 97. - P. 12197-12204.
141. Dannenberg, J. Theoretical Study of the Enolic Forms of Acetylacetone. How Strong Is the H-Bond? / J. Dannenberg, R J. Rios // Phys. Chem. - 1994. - V. 98. - P. 6714-6718.

142. Masunov, A. Theoretical Study of Urea and Thiourea. Chains and Ribbons / A. Masunov, J. J. Dannenberg // *J. Phys. Chem. B.* - 2000. - V. 104. - P. 806-810.
143. Kobko, N. Cooperativity in Amide Hydrogen Bonding Chains: Implications for Protein-Folding Models / N. Kobko, L. Paraskevas // *J. Am. Chem. Soc.* - 2001. - V. 123. - P. 4348-4349.
144. Dannenberg, J. Cooperativity in hydrogen bonded aggregates. Models for crystals and peptides / J. Dannenberg // *J. Mol. Struct.* - 2002. - V. 615. – P. 219-226.
145. Kobko, N. Cooperativity in Amide Hydrogen Bonding Chains. A Comparison between Vibrational Coupling through Hydrogen Bonds and Covalent Bonds. Implications for Peptide Vibrational Spectra / N. Kobko, J. Dannenberg // *J. Phys. Chem. A.* - 2003. - V. 107. - P. 6688-6697.
146. Mahadevi, A. A Theoretical Study on Structural, Spectroscopic and Energetic Properties of Acetamide Clusters [CH₃CONH₂] (n = 1-15) / A. Mahadevi, Y. Neela, G. Sastry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2011. - V. 13. - P. 15211-15220.
147. Kobko, N. Cooperativity in amide hydrogen bonding chains. Relation between energy, position, and H-bond chain length in peptide and protein folding models / N. Kobko, J.J. Dannenberg // *J.Phys.Chem.A.* - 2003. - V. 107. - P. 10389-10395.
148. Варфоломеева, В. В. Слабые водородные связи при адсорбции нежестких молекул на графитированной термической саже / В. В. Варфоломеева, А. В. Терентьев // *Журнал структурной химии.* – 2017. - Т. 58. - № 3. - С. 586-613.
149. Frauenheim, T. Atomistic simulations of complex materials: ground-state and excited-state properties / T. Frauenheim [et al.] // *J.Phys. Cond. Mat.* - 2002. - V. 14. - № 11. - P. 3015-3047.
150. Dewar, M. J. S. Development and use of quantum mechanical molecular models. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model / M. J. S. Dewar [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* - 1985. - V. 107. - № 13. - P. 3902-3909.
151. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method / J. J. P. Stewart // *J. Comp. Chem.* - 1989. - V. 10. - № 2. - P. 209-220.
152. Becke A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories / A. D. Becke // *J. Chem. Phys.* - 1993. - V. 98. - P. 1372-1377.

153. Wikipedia – URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Незаменимые_аминокислоты.
154. Barrett, G. Chemistry and Biochemistry of the Amino Acids / G. Barrett // Academic Press. - New York, 1965. – 572 с.
155. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03, Revision B.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
156. Iijima, K. Reinvestigation of molecular structure and conformation of gaseous L-alanine by joint analysis using electron diffraction data and rotational constants / K. Iijima, M. Nakano // J. Mol. Struct. - 1999. - V. 485-486. - P. 255-260.
157. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 09. - Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
158. Бутырская, Е. В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. - Москва: Солон - Пресс, 2011. – 219 с.
159. Grimme, S. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H- Pu / S. Grimme [et al.] // J. Chem. Phys. - 2010. - V.132. - P. 154104.
160. Сибирский суперкомпьютерный центр СО РАН» (ЦКП ССКЦ СО РАН) – URL: <http://www.sccc.icmmg.nsc.ru/info.html>.
161. Каплан, И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий / И. Г. Каплан // Москва Наука. - 1982. - 312 с.
162. Butyrskaya, E. V. Cooperative model of the histidine and alanine adsorption on single-walled carbon nanotubes / E. V. Butyrskaya, S. A. Zapryagaev, E. A. Izmailova // Carbon. - London, 2019. - V. 143. - P. 276-287.
163. Prostov, V. N. Fundamentals of chemical physics / V. N. Prostov // Moscow Institute of physics and technology. - 2000. - 116 p.
164. Masel, R. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces / R. Masel // Wiley Interscience. - 1996. - 793 p.
165. Le, D. T. Sorption interaction between carbon nanotubes and histidine enantiomers in aqueous solutions / D. T. Le, E. V. Butyrskaya, T. V. Eliseeva // Russian journal of physical chemistry A. - 2021 - V. 95. - № 11. - P. 2280-2286.

166. Le, D. T. Cluster adsorption of L-histidine on carbon nanotubes in aqueous solutions at different temperatures / D. T. Le, E. V. Butyrskaya, T. V. Eliseeva // Russian journal of physical chemistry A. - 2022 - V. 96. - № 8. - P. 1719-1723.
167. Ле, Д. Т. Исследование адсорбции энантиомеров гистидина на углеродных нанотрубках в водном растворе на основе различных моделей адсорбции / Д. Т. Ле [et al.] // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2022. - Т. 22. - № 3. - С. 235-242.
168. Seongjun, P. Generalized Chemical Reactivity of Curved Surfaces: Carbon Nanotubes / P. Seongjun, S. Deepak, C. Kyeongjae // Nano Letters. - 2003. -V. 3. - № 9. - P. 1273-1277.
169. Gulseren, O. Tunable Adsorption on Carbon Nanotubes / O. Gulseren, T. Yildirim, S. Ciraci // Phys. Rev. Letters. - 2001. - V. 87. - № 11. - P. 116802.
170. Schaefer, D. W. How Nano Are Nanocomposites? / D. W. Schaefer, R. S. Justice // Macromolecules. - 2007. - V. 40. - № 24. - P. 8501-8517.
171. Раков, Э. Г. Материалы из углеродных нанотрубок. “Лес” / Э. Г. Раков // Успехи химии. - 2013. - Т. 82. - № 6. - С. 538-566.
172. Butyrskaya, E. V. Understanding structure of alanine enantiomers on carbon nanotubes in aqueous solutions / E. V. Butyrskaya, E. A. Izmailova, D. T. Le // Journal of Molecular Structure. - 2022. - V. 1259. - № 132616. - P. 1-9.
173. Butyrskaya, E. V. Single-layer cluster adsorption model and its application for the estimation of the CO₂ structure on metal-organic frameworks / E. V. Butyrskaya // Materials Today Communications. - 2022. - V. 33. - № 104327. - P. 1-14.
174. Foo, K. Y. Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems Chemical / K. Y. Foo, B. H. Hameed // Engineering Journal. - 2010. - V. 156. - № 1. - P. 2-10.
175. Ebadi, A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? / A. Ebadi, J. S. S. Mohammadzadeh, A. Khudiev // Adsorption. - 2009. - V. 15. - № 1. - P. 65-73.
176. Stephen, B. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers / B. Stephen, P. H. Emmett, E. Teller // J. Am. Chem. Soc. - 1938. - V. 60. - № 2. - P. 309-319.

177. Kotova, D. L. Equilibrium of the Acid-Activated System Clinoptilolite Tuff - Ethanol Solution of β -Carotene / D. L. Kotova [et al.] // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2014. - Т. 14. - Вып. 2. - С. 190-196.
178. Juang, L. C. Adsorption of basic dyes onto MCM-41 // L. C. Juang, C. C. Wang, C. K. Lee // Chemosphere. - 2006. - V. 64. - P. 1920-1928.
179. Subha Mahadevi, A. Cooperativity in Noncovalent Interactions / A. Subha Mahadevi, G. Narahari Sastry // Chem. Rev. - 2016. - V. 116. - P. 2775-2825.
180. Урусов, В. С. Кристаллохимия / В. С. Урусов, Н. Н. Ерёмин // Москва: изд-во МГУ. - 2004. - 87 с.