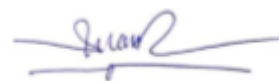


На правах рукописи



Ле Динь Туан

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

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Бутырская Елена Васильевна

Официальные оппоненты: **Алехина Марина Борисовна**,
доктор химических наук, профессор,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева», факультет технологии
неорганических веществ и высокотемпературных
материалов, кафедра технологии неорганических
веществ и электрохимических процессов,
профессор.

Новикова Людмила Анатольевна,
кандидат химических наук, доцент,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный лесотехнический
университет имени Г.Ф. Морозова»,
лесопромышленный факультет, кафедра химии,
доцент.

Ведущая организация: **Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Самарский национальный
исследовательский университет имени
академика С.П. Королева».**

Защита состоится «04» июля 2023 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.288.04 при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, д. 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат разослан «10» мая 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Хохлова О.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 энантиомеры 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. Работа изложена на 141 странице, включает 22 таблицы и 62 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы, дана общая характеристика работы, сформулированы цель и задачи исследования, а также научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава включает анализ структуры, сорбционных свойств, методов получения УНТ и механизмов их взаимодействия с химическими соединениями (по данным литературы). Кратко охарактеризованы основные методы разделения оптических изомеров, а также возможности программы GAUSSIAN для моделирования молекулярных структур.

Во **второй главе** дана характеристика объектов и методов исследования, описана модель кластерной адсорбции, использованная в работе для интерпретации изотерм. Для получения экспериментальных изотерм использованы аминокислоты L- и D- гистидин (производитель Sigma Aldrich), а также одностенные углеродные нантубы марки MKN-SWCNT S1 (mkNANO, Канада), Квантово-химическое моделирование структур проведено с привлечением программы GAUSSIAN 09 методом B3LYP/6-31G(d,p)GD3; для учета влияния среды использована модель поляризационного континуума Томаси (PCM). Все расчеты проведены на модельной правовращающей УНТ хиральности (7,6) длиной 16 Å.

В **третьей главе** диссертации получены изотермы адсорбции L- и D-гистидина на 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 охарактеризована структура сорбата на УНТ для всех исследованных температур.

Изотермы адсорбции были получены методом переменных концентраций в интервале температур 25 - 80°C при pH = 7.5 - 8.5. Равновесную концентрацию (C_e) аминокислот в супернатанте определяли

спектрофотометрически на длине волны 209 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см. Полученные изотермы адсорбции представлены на рис.1.

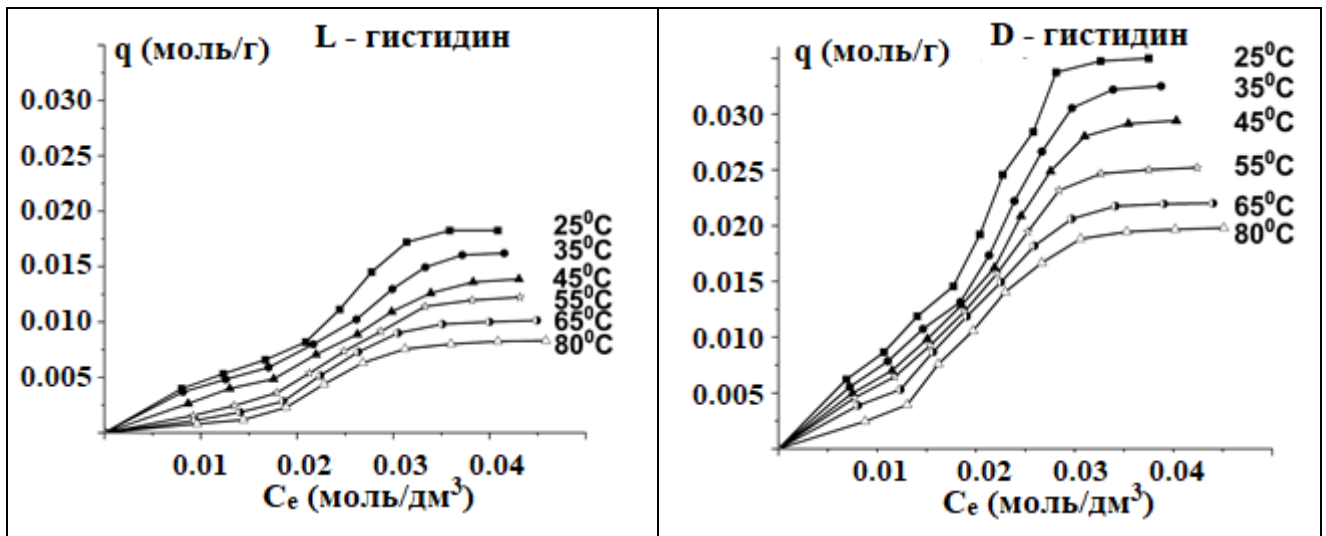


Рис. 1. Изотермы адсорбции L- и D- гистидина углеродными нанотрубками SWCNT-S1 при $T=25^{\circ}, 35^{\circ}, 45^{\circ}, 55^{\circ}\text{C}, 65^{\circ}$ и $= 80^{\circ}\text{C}$

Относительное стандартное отклонение в экспериментах составило 6%. Установлено, что для каждого оптического изомера адсорбция снижается с увеличением температуры, что обусловлено разрушением наиболее слабых взаимодействий сорбент-сорбат и усилением процесса десорбции.

На рис. 2 представлены зависимости величины максимальной адсорбции L- и D- изомера на УНТ от температуры, найденные путем обработки экспериментальных изотерм.

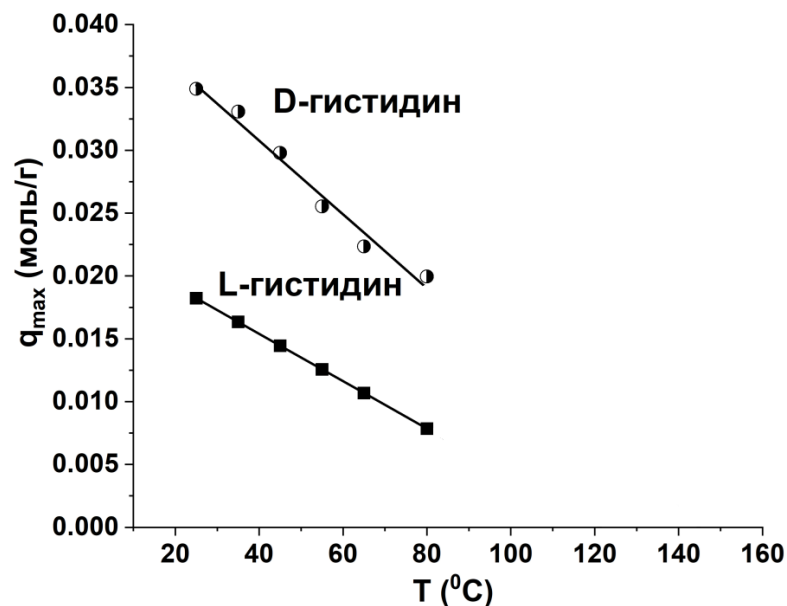


Рис. 2. Зависимость величины максимальной адсорбции от температуры

Установленное линейное уменьшение величины максимальной адсорбции с ростом температуры может быть использовано для регенерации УНТ.

Экспериментальные изотермы интерпретированы на основе уравнения изотермы кластерной адсорбции, описывающей фиксацию на сорбенте мономеров и различных кластеров сорбата. Соответствующее уравнение изотермы получено аналитически в [1] и имеет вид:

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

здесь q - адсорбция, C_e - равновесная концентрация, K_i - коэффициенты равновесия реакций адсорбции $S + iA = SA_i$, $i = 1, 2, \dots, n$ - число сорбируемых молекул; m_i - число мономеров сорбата, находящихся на поверхности сорбента в первом слое кластера из i молекул, q_m - емкость монослоя, n - максимальный размер кластеров сорбата.

Параметры уравнения (1) определены методом наименьших квадратов. Аналитические выражения и численные значения параметров изотермы (1) для L- гистидина представлены в таблице 1, а для D- гистидина - в таблице 2. Из анализа табл. 1 и 2 следует, что и для L -, и для D -гистидина емкость монослоя аминокислоты на сорбенте q_m уменьшается с ростом температуры, что обусловлено разрушением при увеличении T наиболее слабых связей сорбент - сорбат и связанным с этим усилением процесса десорбции. При этом для определенной температуры емкость монослоя D- гистидина на УНТ выше, чем для L - гистидина, что обусловлено лучшей диспергируемостью УНТ в водном растворе D- изомера.

Табл. 1. Параметры уравнения изотермы адсорбции L-гистидина на УНТ, полученные для разных температур

| T, (°C) | Уравнение изотермы | q_m (моль/г) | K_1 (моль/дм ³) ⁻¹ | K_n^* | n m_n | R ² |
|---------|--|----------------------|---|----------------------|------------|----------------|
| 25 | $q = q_m \frac{K_1 C_e + \frac{13}{12} K_{13} C_e^{13}}{1 + K_1 C_e + K_{13} C_e^{13}} = q_1 + q_{13}$ | $1.70 \cdot 10^{-2}$ | 34.29 | $5.03 \cdot 10^{20}$ | 13 12 | 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 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 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 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 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 7 | 0.999 |

Табл. 2. Параметры уравнения изотермы адсорбции D- гистидина на УНТ, полученные для разных температур

| T, (°C) | Уравнение изотермы | q _m (МОЛЬ/Г) | K ₁ (МОЛЬ/ДМ ³) ⁻¹ | K _n * | n m _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 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 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 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 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 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 7 | 0.994 |

* Размерность коэффициентов K_n соответствует условию, что величина K_n C_eⁿ является безразмерной.

Особенностью уравнения изотермы (1), по сравнению с существующими моделями, является наличие среди его параметров величин, характеризующих структуру кластеров сорбата, а именно - число мономеров в сорбированных кластерах *i* (*i* = 1,2,..*n*), а также число молекул в их первом слое *m_i*. Поэтому значения данных параметров (табл. 1 и 2), позволяют охарактеризовать структуры сорбатов L- и D- изомеров на УНТ. Из значения величины *n* (табл. 1, 2) следует, что L- гистидин сорбируется на УНТ в виде индивидуальных цвиттер-ионов и кластеров, состоящих из 13 (25°C), 8 (35°C) и 7 молекул (45, 55, 65, 80°C), а D-гистидин - в виде индивидуальных цвиттер-ионов и кластеров из 9 (25°C) и 7 молекул (35, 45, 55, 65, 80°C). При T = 25°C кластер из 13 молекул L- гистидина содержит 12 молекул в первом слое и одну молекулу во втором слое. В остальных случаях все кластеры L- и D- гистидина находятся на поверхности УНТ, что следует из условия равенства числа молекул в первом слое *m_i* числу молекул в кластере *n* (*m_i* = *n*), табл. 1, 2. 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 [2].

Каждое из уравнений изотермы (табл.1, табл.2) может быть представлено в виде суммы двух слагаемых $q = q_1 + q_n$, где

$$q_1 = q_m \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^n}; \quad q_n = q_m \frac{\frac{n}{m_n} K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^n}. \quad (2)$$

Первое слагаемое (q_1) описывает вклад в адсорбцию индивидуальных цвиттер-ионов аминокислоты, а второе (q_n) описывает вклад в адсорбцию кластеров [1]. На рис.3 точками представлены изотермы адсорбции L - и D - гистидина на УНТ для $T=25^\circ\text{C}$ и 80°C , полученные экспериментально, сплошной линией - графики модели кластерной адсорбции (2 столбец табл.1 и 2), пунктиром - разложения на вклады в адсорбцию мономеров (q_1) и кластеров (q_n), (2). Данные разложения сделаны для всех исследованных температур и имеют вид, аналогичный рис.3.

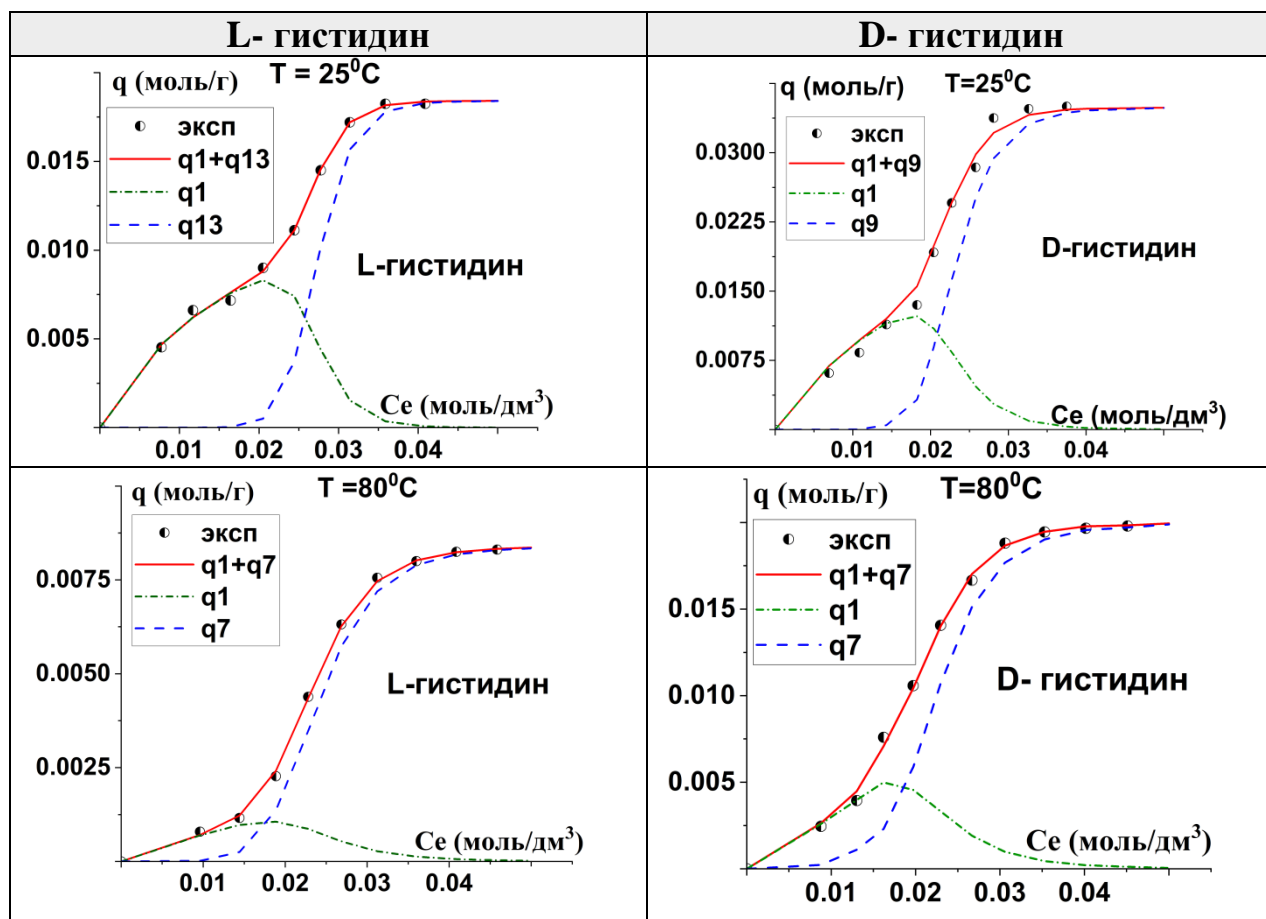


Рис. 3. Экспериментальная (точки) и теоретическая $q = q_1 + q_n$ (сплошная линия) изотермы адсорбции энантиомеров на УНТ при температурах 25°C и $T=80^\circ\text{C}$. Штрих-пунктиром (q_1) и пунктиром (q_n), показаны вклады в адсорбцию индивидуальных цвиттер-ионов и кластеров (2)

Из анализа рис.3 можно сделать вывод, что при низких концентрациях внешнего раствора на поверхности УНТ сорбируются преимущественно в форме биполярных ионов (кривая q_1 на рис.3). При увеличении концентрации сорбата внешнего раствора начинается их кластерная адсорбция (кривая q_n на рис.3). Цвиттер-ионы взаимодействуют друг с другом посредством водородных связей, что приводит к образованию на поверхности УНТ кластеров из 7, 8, 9 и 13 молекул. Таким образом, значения параметров изотермы кластерной адсорбции (табл. 1, 2, предпоследний столбец) позволяет охарактеризовать структуру кластеров сорбата на УНТ.

Гистидин адсорбируется на УНТ преимущественно в форме индивидуальных цвиттерионов при малой концентрации внешнего раствора (начальный участок изотермы, рис.3). Для данного участка ($0 \leq C_e \leq 0.02$ моль/дм³) проанализирована возможность количественного описания равновесия в рамках модели Ленгмюра. Для всей области концентраций и исследованных температур изотермы также проинтерпретированы в рамках модели БЭТ. Наилучшее согласие данных моделей с экспериментом получено для $T = 25^\circ\text{C}$, однако и в этом случае согласование является приблизительным (рис.4). Для других температур согласование хуже.

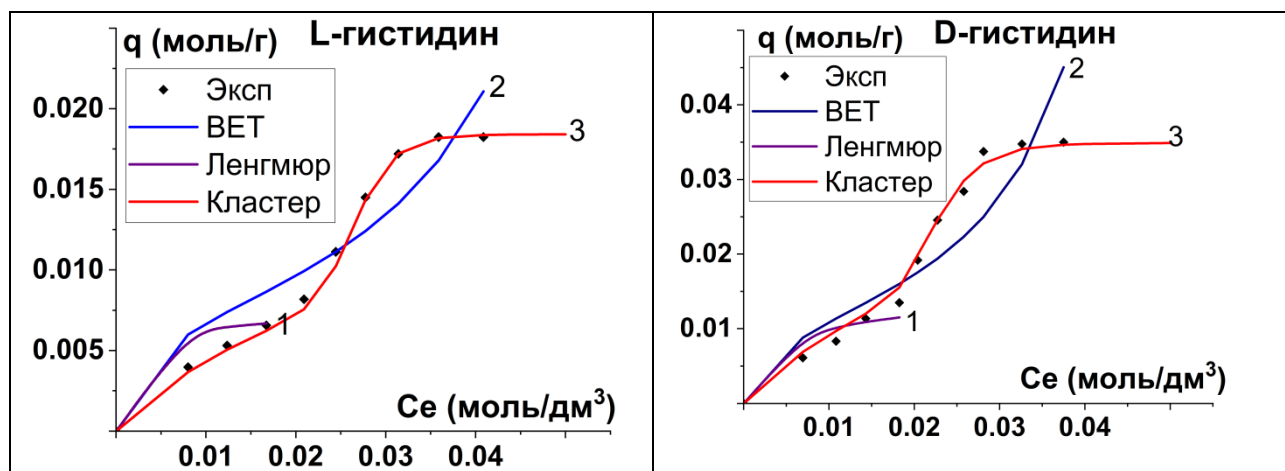


Рис. 4. Экспериментальные изотермы адсорбции энантиомеров гистидина на УНТ (точки), изотермы Ленгмюра для начального участка изотермы (линии 1), а также изотермы БЭТ (линии 2) и кластерной адсорбции (линии 3)

Экспериментальная изотерма хорошо согласуется с моделью кластерной адсорбции (кривая 3 на рис.4), в то время как согласие с моделью Ленгмюра - для начального участка, и БЭТ - для всей области C_e не является удовлетворительным. Это обусловлено тем, что модель Ленгмюра не учитывает сорбат-сорбатные взаимодействия между молекулами первого слоя. Отличие экспериментальной изотермы от модели БЭТ обусловлено не характерной для реального процесса адсорбции структурой кластеров БЭТ. Кластеры БЭТ

формируются "перпендикулярно" поверхности и содержат 1 молекулу в каждом слое, что не имеет место в реальных системах.

Для оценки возможности разделения L- и D- гистидина с использованием в качестве сорбента углеродных нанотрубок MKN-SWCNT S1, рассчитаны коэффициенты разделения энантиомеров α на данных УНТ, табл. 3.

Табл. 3. Коэффициенты разделения энантиомеров гистидина на УНТ MKN-SWCNT S1

| 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 |

Значения α (табл. 3) являются более высокими, чем представленные в литературе данные для других сорбентов. Данные табл.3 позволяют сделать вывод, что нанотрубки являются перспективным сорбентом для энантиоразделения гистидина для всех исследованных температур и концентраций.

Четвертая глава посвящена анализу сорбционных взаимодействий L- и D- гистидина с нанотрубками методами квантовой химии и выяснению, на этой основе, большей комплементарности нанотрубок к D изомеру. Правовращающая УНТ с индексами хиральности (m,n), где m=7 и n=6 длиной ~16 Å была выбрана в качестве модели трубки. Оптимизированные структуры систем "биполярный ион L- (D -) гистидина - УНТ" представлены на рис.5. В таблице 4 приведены характеристики систем УНТ - биполярный ион L- (D-) гистидина, рассчитанные методами квантовой химии. Установлено, что энергия адсорбции индивидуального цвиттер-иона D - гистидина на УНТ лишь незначительно выше энергии адсорбции L-изомера. Поэтому при условии формирования на боковой поверхности УНТ только мономеров гистидина энантиоразделение не будет достаточно эффективным процессом. Тем не менее, $E_{ads}(L) < E_{ads}(D)$, что обусловлено большим удалением L- изомера от поверхности УНТ, следующим из сравнения расстояний R между центрами масс сорбента и сорбата, $R = 7.91 \text{ \AA}$ (L) и $R = 7.69 \text{ \AA}$ (D), поэтому нанотрубка более комплементарна к D- изомеру и энантиоразделение возможно.

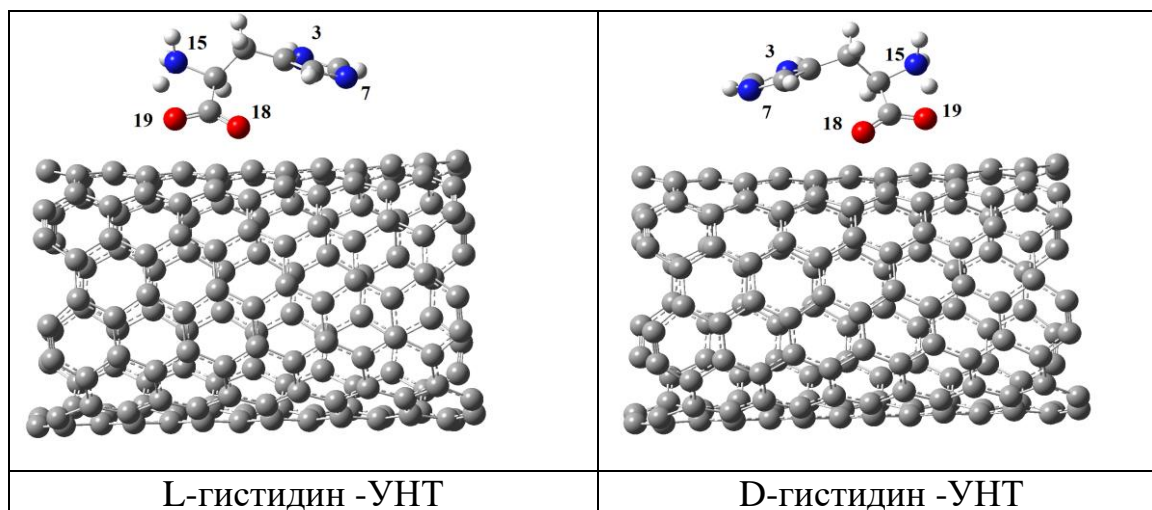


Рис. 5. Оптимизированные структуры индивидуальных биполярных ионов гистидина на боковой поверхности правовращающей углеродной нанотрубки (7,6) в водной среде

Табл. 4. Энергетические и структурные характеристики оптимизированной системы биполярный ион аминокислоты (АК) - модельная УНТ

| № | Энергия адсорбции, $E_{\text{адс}}$ кДж /моль | $R_{\text{CO18}}, R_{\text{CO19}}, \text{Å}$, Расстояния от атомов О (АК) до ближайшего атома С (УНТ) | $R_{\text{CN3}}, R_{\text{CN7}}, R_{\text{CN15}}, \text{Å}$. Расстояния от атомов N (АК) до ближайшего атома С (УНТ) | Расстояние между центрами масс АК и УНТ $R, \text{Å}$ | 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 |

Поскольку нанотрубка хиральности (7,6) является правовращающей, следовательно УНТ, использованные в эксперименте, содержали в большем количестве правовращающие 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), что существенно больше длин ковалентных связей С - О (1.43 Å) и С - N (1.47 Å), имеющих место в химических соединениях. Сумма зарядов на атомах по Малликену на УНТ и аминокислоте в оптимизированных структурах сорбционных комплексов близка к нулю. Это позволяет сделать вывод, что при адсорбции перенос заряда с сорбата на сорбент практически отсутствует, а электростатические взаимодействия, обусловленных переносом заряда не имеют места. Таким образом, наиболее вероятным механизмом закрепления аминокислоты на УНТ являются силы Ван-дер-Ваальса и стэкинг (π - π) взаимодействия между имидазольным кольцом гистидина и углеродной нанотрубкой.

На следующем этапе проведена оценка вклада в величину адсорбции π - π стэкинг-взаимодействий методами квантовой химии. Для этого алифатическая часть аминокислоты в оптимизированных структурах, представленных на рис.5, заменена атомом Н (расположение кольца относительно УНТ оставлено таким же как в оптимизированной структуре, рис.5). Для полученной модельной структуры методами квантовой химии рассчитана энергия взаимодействия УНТ с имидазолом ($E_{\text{УНТ}} - \text{имидазол}$). В результате расчета получено: $E_{\text{УНТ}} - \text{имидазол} = 27.01$ кДж/ моль (44.9% от энергии адсорбции) для L- гистидина и $E_{\text{УНТ}} - \text{имидазол} = 26.70$ кДж/ моль (44.3% от энергии адсорбции) 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.5).

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 было выполнено моделирование систем димер гистидина - нанотрубка. Расчет показал, что карбоксильная группа одного биполярного иона L- гистидина может образовать водородные связи с различными NH группами второго биполярного иона L- гистидина, вследствие чего на поверхности УНТ возможно формирование 4-х различных димеров L-аминокислоты, обозначим их как 2L1, 2L2, 2L3, 2L4. Аналогично, на УНТ могут быть сформированы четыре различных димера D-аминокислоты, обозначим их как 2D1; 2D2; 2D3; 2D4.

Энергии адсорбции данных димеров на УНТ хиральности (7,6), а также соответствующие расстояния между центрами масс сорбента и сорбата R представлены в таблице 5. Расчет показывает, что различие в энергиях адсорбции соответствующих димеров L- и D- гистидина увеличилось по

сравнению результатами для мономера (табл.4), что обусловлено увеличением числа точечных взаимодействий атомов O и N аминокислоты с УНТ при димеризации.

Табл. 5. Энергия адсорбции димеров 2L1, 2L2, 2L3, 2L4, 2D1, 2D2, 2D3 и 2D4 ($E_{\text{адс}}$) и расстояние между их центрами масс и УНТ (R)

| димер | 2L1 | 2L2 | 2L3 | 2L4 | 2D1 | 2D2 | 2D3 | 2D4 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|---------------|
| $E_{\text{адс}}$ (кДж/моль) | 83.43 | 68.07 | 44.69 | 98.53 | 89.49 | 69.33 | 52.13 | 113.38 |
| R (Å) | 9.49 | 9.54 | 10.30 | 8.96 | 9.35 | 9.52 | 9.91 | 8.86 |

Оптимизированные структуры 2L4 (2D4) - УНТ с наибольшей энергией адсорбции на УНТ представлены на рис.6.

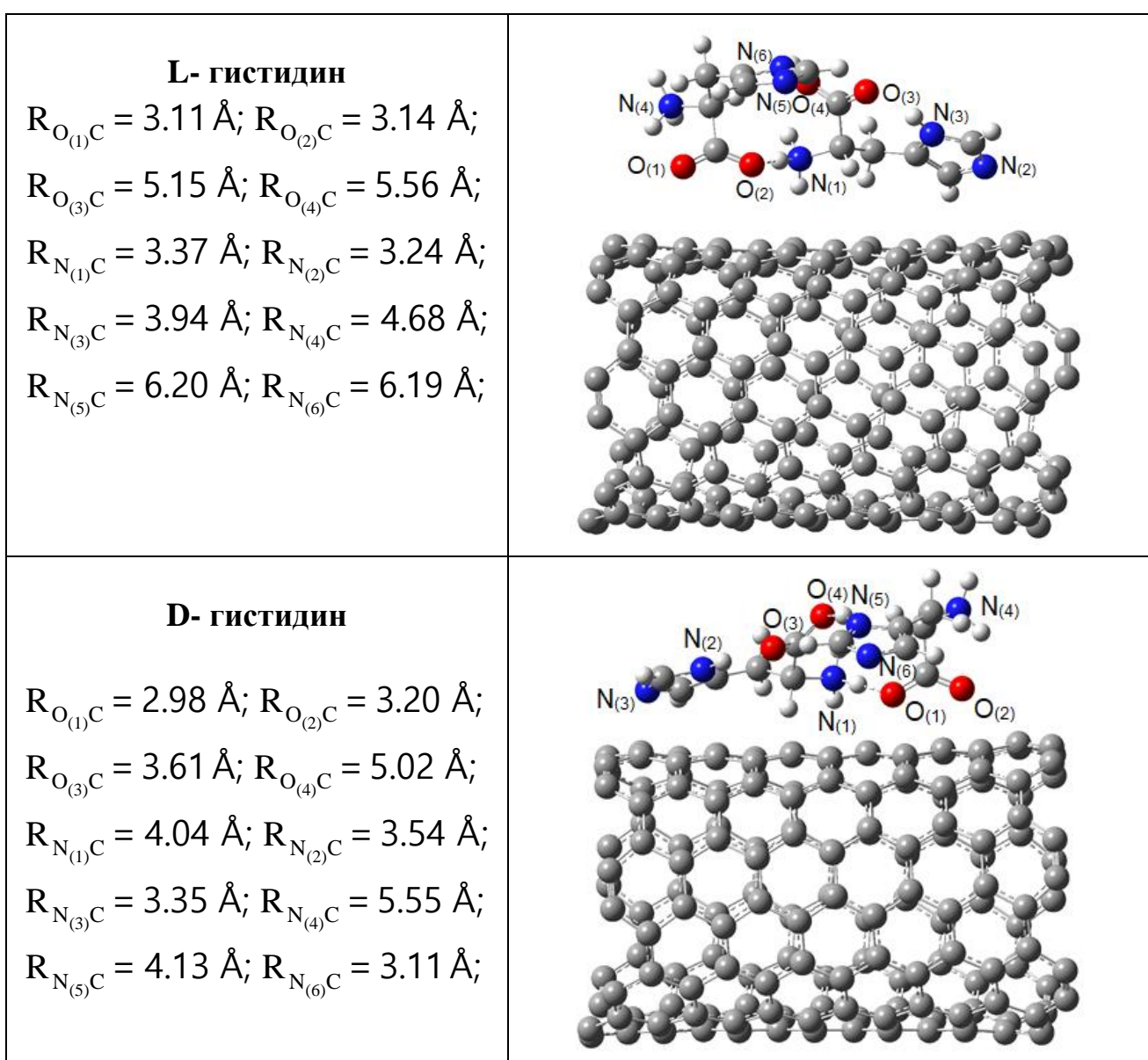


Рис.6. Оптимизированные структуры систем 2L4 - и 2D4 - УНТ хиральности (7,6) с наибольшей энергией адсорбции

Анализ оптимизированных структур 2L4 (2D4) - УНТ (рис.6) показывает, что атомы О и N димера 2D4 имеют большее число точечных контактов с УНТ по сравнению с димером 2L4, что обуславливает большую комплементарность УНТ к D- изомеру и согласуется с теорией "трехточечного взаимодействия". Анализ оптимизированных структур (рис.6), аналогично анализу адсорбции мономеров гистидина на УНТ, приводит к выводу, что димеры L- и D- гистидина сорбируются на УНТ посредством сил Ван-дер-Ваальса и стэкинг - взаимодействий (π - π) между имидазольным кольцом гистидина и УНТ.

Поскольку энергии адсорбции димеров 2L4 и 2D4 на УНТ имеют наибольшие значения, а расстояния R между центрами масс данных димеров и УНТ достигают наименьшего значения, данные димеры будут преимущественно формироваться на УНТ, а кластеры аминокислоты будут образовываться путем присоединения к ним новых цвиттерионов гистидина.

Аналогично случаю адсорбции мономеров на УНТ проведена оценка вклада π - π стэкинг-взаимодействий в величину энергии адсорбции димеров на УНТ методами квантовой химии. Энергия взаимодействия двух имидазольных колец с УНТ составила 28.67 кДж/моль для L- структуры и 49.70 кДж/моль для D- структуры, что составляет $\sim 29.1\%$ (L) и $\sim 43.8\%$ (D) от величины энергии адсорбции.

Использованные в работе уравнения изотермы кластерной адсорбции учитывают вклад в энергию адсорбции сорбат-сорбатных взаимодействий. Для оценки этого вклада выполнено компьютерное моделирование кластеров L- и D- гистидина в водном растворе, показавшее, что биполярные ионы в кластерах сорбата связаны водородными связями. Методы квантовой химии также применены для расчета средней энергии межмолекулярных Н связей в данных системах. Известно, что методы квантовой химии не позволяют выполнить расчет абсолютных значений энергии с хорошей точностью, и корректными являются относительные значения энергий. Поэтому рассчитанные величины энергий Н связей были умножены на поправочный коэффициент $k = E_{\text{Н димер}}^{\text{exp}} / E_{\text{Н димер}}^{\text{calc}}$, где $E_{\text{Н димер}}^{\text{exp}}$ и $E_{\text{Н димер}}^{\text{calc}}$ - экспериментальное и рассчитанное значение энергии водородной связи в димере гидразина. В табл. 6 представлены средние значения энергий водородных связей и числа водородных мостиков в димере 2L4 и кластерах из 7, 8, 13 молекул - для L- гистидина, а также в димере 2D4 и кластерах из 7, 9 молекул - для D-изомера.

Табл. 6. Средняя энергия водородной связи в димере и кластерах энантиомеров гистидина

| Система | | Число Н-связей | Средняя энергия Н-связи (E_H), (кДж/моль) |
|----------|------------|----------------|---|
| L-изомер | Димер 2L4 | 2 | 16.74 |
| | 7-кластер | 12 | 19.65 |
| | 8-кластер | 14 | 19.92 |
| | 13-кластер | 24 | 23.50 |
| D-изомер | Димер 2D4 | 2 | 16.74 |
| | 7-кластер | 12 | 20.02 |
| | 9-кластер | 16 | 22.17 |

Согласно данным табл. 6 средняя энергия водородной связи увеличивается с увеличением размера кластера, что объясняется кооперативным эффектом. Вследствие этого образование больших кластеров на поверхности УНТ энергетически более выгодно, чем адсорбция мономеров или формирование нескольких димеров адсорбата из этих же молекул. Образование кластеров в первом слое наиболее энергетически выгодно при наличии свободного места на УНТ, поскольку вблизи поверхности наиболее сильным является адсорбционное поле, а дополнительное понижение энергии системы при адсорбции получается за счет сорбат-сорбатных взаимодействий в кластерах [2]. Поэтому во всех исследованных случаях, кроме адсорбции L- гистидина при 25°C (табл.1, 2), кластеры сорбата лежат в первом адсорбционном слое.

На рис.7 оптимизированные структуры кластеров сорбата добавлены к углеродной нанотрубке для визуализации предполагаемых структур систем кластер - L- (D-) гистидина - УНТ.

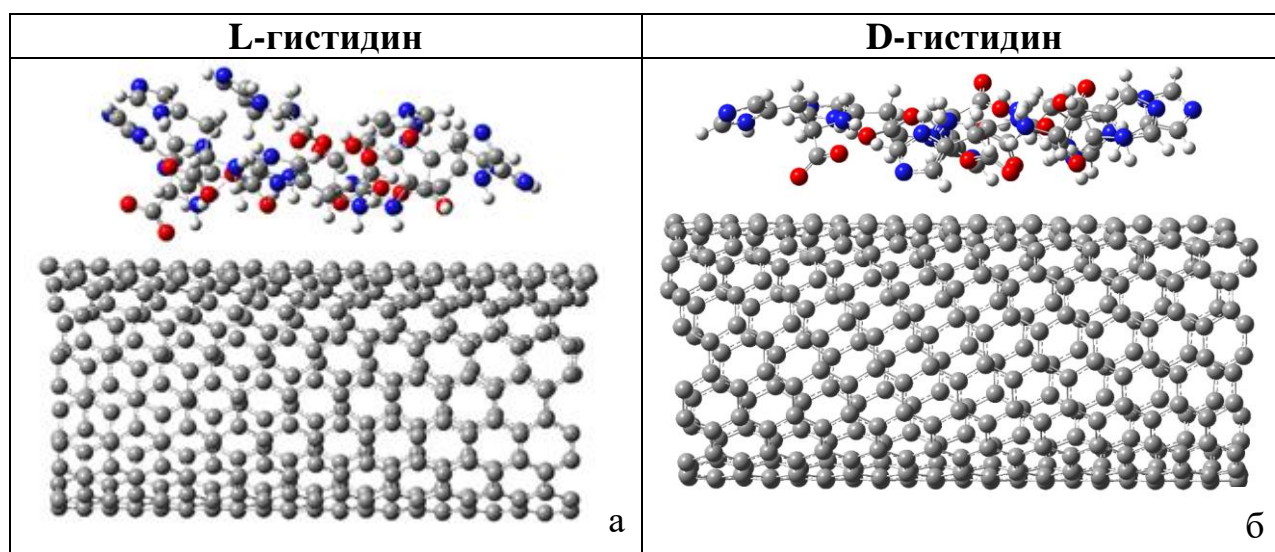


Рис. 7. Предполагаемое расположение кластера из 8 цвиттер - ионов L- гистидина (а) и кластера из 7 цвиттер-ионов D-гистидина (б) на УНТ

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.

Цитированная литература

1. 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. – 2019. – V. 143. – P. 276-287.
2. 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. – P. 104327.

Основное содержание диссертации изложено в работах:**Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций**

1. **Ле Д. Т.** Сорбционные взаимодействия углеродных нанотрубок с энантиомерами гистидина в водных растворах / **Д. Т. Ле**, Е. В. Бутырская, Т. В. Елисеева // Журнал физической химии. - 2021. - Т. 95, № 11. - С. 1716-1723.
2. **Ле Д. Т.** Кластерная адсорбция L-гистидина на углеродных нанотрубках в водных растворах при различных температурах / **Д. Т. Ле**, Е. В. Бутырская, Т. В. Елисеева // Журнал физической химии. - 2022. - Т. 96, № 8. - С. 1170-1175.
3. **Ле Д. Т.** Компьютерное моделирование сорбционных взаимодействий углеродных нанотрубок с энантиомерами гистидина в водных растворах / **Д. Т. Ле**, Е. В. Бутырская // Успехи в химии и химической технологии. - 2021. - Т. 35, № 13. - С. 42-44.
4. 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.
5. **Ле Д. Т.** Исследование адсорбции энантиомеров гистидина на углеродных нанотрубках в водном растворе на основе различных моделей адсорбции / **Д. Т. Ле**, Е. В. Бутырская, А. А. Волков, А. С. Гнеушев // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2022. - Т. 22, № 3. - С. 235-242.

Тезисы докладов в сборниках научных трудов и материалах научных конференций

6. Мякишева М. С. Адсорбция L и D пролина на углеродных нанотрубках MKN-MWCNT-P5000 из водных растворов / М. С. Мякишева, Е. В. Бутырская, **Д. Т. Ле** // Материалы Всероссийского интернет-симпозиума с международным участием «Химически модифицированные минералы и биополимеры в XXI веке» CHEMOPOLYS 2020, посвященного 100-летию науки о полимерах и 90-летию Воронежского государственного лесотехнического университета. - г. Воронеж, 2020. - С. 248-253.
7. Бутырская Е. В. Кластерная адсорбция энантиомеров гистидина из водных растворов на углеродных нанотрубках / Е. В. Бутырская, **Д. Т. Ле**, А. С. Гнеушев, А. А. Волков // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: ФАГРАН-2021: Тезисы докладов IX Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения Я. А. Угая. - г. Воронеж, 2020. - С. 441-444.
8. Бутырская Е. В. Компьютерное моделирование адсорбции энантиомеров гистидина на углеродных нанотрубках в водных растворах / Е. В. Бутырская, **Д. Т. Ле** // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: ФАГРАН-2021: Тезисы докладов IX Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения Я. А. Угая. - г. Воронеж, 2020. - С. 486-488.

9. Бутырская Е. В. Влияние хиральности нанотрубки на энергию ее взаимодействия с энантиомерами гистидина / Е. В. Бутырская, Д. Т. Ле // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: ФАГРАН-2021: Тезисы докладов IX Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения Я. А. Угая. - г. Воронеж, 2020. - С. 488-491.
10. Ле Д. Т. Исследование адсорбции L-гистидина на углеродных нанотрубках на основе модели Ленгмюра и модели кластеров / Д. Т. Ле, Е. В. Бутырская // Материалы XLII международной научно-практической конференции «EurasiaScience». г. Москва, 2021. - С. 44-46.
11. Бутырская Е. В. Интерпретация адсорбции энантиомеров гистидина в водных растворах на углеродных нанотрубках в рамках кластерной модели адсорбции / Е. В. Бутырская, Д. Т. Ле // Всероссийский симпозиум и школа-конференция молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях»: Тезисы докладов. - г. Севастополь, 2021. - С. 190-191.
12. Ле Д. Т. Анализ температурной зависимости изотерм адсорбции L-гистидина на углеродных нанотрубках в водных растворах / Д. Т. Ле, Е. В. Бутырская, Т. В. Елисеева // Материалы девятого всероссийского симпозиума и школы-конференции молодых ученых «Кинетика и динамика сорбционных процессов», приуроченные к 150-летию со дня рождения М. С. Цвета. - г. Сочи, 2022. - С. 168-169.
13. Ле Д. Т. Анализ адсорбции D-, L-гистидина углеродными нанотрубками в водных растворах на основе различных моделей адсорбции / Д. Т. Ле, Е. В. Бутырская // Материалы девятого всероссийского симпозиума и школы-конференции молодых ученых «Кинетика и динамика сорбционных процессов», приуроченные к 150-летию со дня рождения М. С. Цвета. - г. Сочи, 2022. - С. 170-171.