

«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Измайлова Екатерина Анатольевна

**АДСОРБЦИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ АЛАНИНА ИЗ ВОДНЫХ  
РАСТВОРОВ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ**

02.00.04 Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Бутырская Е.В.

Воронеж - 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	8
1.1. Углеродные нанотрубки и их свойства.....	8
1.2. Сорбционные свойства УНТ.....	13
1.3. Взаимодействие углеродных нанотрубок с аминокислотами.....	19
1.4. Получение углеродных нанотрубок.....	27
1.5. Методы разделения оптических изомеров аминокислот.....	28
1.5.1 Теория трехточечного взаимодействия.....	31
1.6. Кооперативные взаимодействия.....	32
1.7 Возможности программы Gaussian для расчета свойств молекулярных систем.....	37
Выводы к главе 1.....	39
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	41
2.1. Характеристика углеродных нанотрубок и аминокислот.....	41
2.2. Используемое оборудование.....	42
2.3. Определение энантиомеров аланина в водных растворах.....	42
2.4. Построение изотерм адсорбции.....	43
2.5. Пикнометрическое измерение плотности растворов.....	44
2.6. Вывод аналитического уравнения изотермы адсорбции.....	45
2.7. Расчет энергии Ван-дер-Ваальсова взаимодействия между аминокислотой и нанотрубкой.....	49
2.8. Компьютерный эксперимент.....	50
Выводы к главе 2.....	52
ГЛАВА 3. КООПЕРАТИВНАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ АЛАНИНА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ.....	53
3.1. Изотермы адсорбции энантиомеров аланина углеродными нанотрубками MKN-SWCNT-S1 из водного раствора.....	53

3.2. Коэффициенты разделения энантиомеров аланина.....	54
3.3. Кооперативная адсорбция L-аланина на углеродных нанотрубках из водного раствора.....	55
3.3.1. Концентрационная зависимость плотности водных растворов энантиомеров аланина .....	56
3.3.2. Определение параметров кооперативной адсорбции L-аланина на углеродных нанотрубках.....	57
3.4. Кооперативная адсорбция D-аланина на углеродных нанотрубках из водного раствора.....	64
3.5. Сравнение модели кооперативной адсорбции с моделями Ленгмюра и БЭТ.....	69
Выводы к главе 3.....	72
ГЛАВА 4. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ АЛАНИНА	73
4.1. Компьютерное моделирование элементарного акта адсорбции мономеров L-и D-аланина на модельной УНТ.....	73
4.2. Компьютерное моделирование элементарного акта адсорбции димеров L-и D-аланина на модельной УНТ	79
4.3. Компьютерное моделирование структур кластеров L-и D-аланина в водном растворе и предполагаемые структуры систем кластер оптического изомера - углеродная нанотрубка.....	90
4.3.1. Оптимизация структуры кластера L-аланина в водном растворе.....	90
4.3.2. Оптимизация структуры кластера D-аланина в водном растворе.....	94
4.4. Природа кооперативности водородной связи.....	98
Выводы к главе 4.....	103
ВЫВОДЫ.....	104
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И АББРЕВИАТУР.....	105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	107

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы и степень разработанности темы исследования.** Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой новый тип наноматериалов, имеющих огромный потенциал для разнообразных технологических, в частности, - биомедицинских приложений. В биомедицине основные направления исследований состоят в разработке новых средств адресной доставки лекарственных препаратов, создании биосенсоров, разработке «строительного материала» для тканевой инженерии, визуализации молекулярных, клеточных и тканевых структур и др.

Свойство хиральности и высокие адсорбционные свойства УНТ, позволяют рассматривать их в качестве перспективных сорбентов для разделения энантиомеров, однако такие работы в литературе практически не представлены. Проблема гомохиральности лекарственных препаратов является основной проблемой при разработке новых лекарств вследствие различных фармакологических свойств оптических изомеров, простейшими представителями которых являются L- и D-аланин. Исследование их взаимодействий с УНТ является первым шагом понимания природы энантиоразделения на нанотрубках, что определяет актуальность исследования.

При решении проблем направленного применения УНТ необходимо понимание физико-химического механизма сорбционного взаимодействия УНТ с биомолекулами, а именно, установление и детализация элементарного акта взаимодействия в системе УНТ - биомолекула на атомно-молекулярном уровне и интерпретация природы различного сродства УНТ к энантиомерам. *Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022 годы, проект № FZGU-2020-0044; ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития*

*научно-технического комплекса России на 2014 – 2020 годы», Соглашение № 14.574.21.0112 от 21.12.2014, идентификатор проекта RFMEF157414X0112.*

**Цель работы** - установление закономерностей равновесной адсорбции и особенностей взаимодействий энантиомеров аланина с углеродными нанотрубками MKN-SWCNT-S1 в водных растворах.

Для достижения поставленной цели выполнялись следующие **задачи**:

- построение изотерм адсорбции данной аминокислоты на УНТ, их интерпретация и выявление различного сродства углеродных нанотрубок к данным оптическим изомерам;
- квантово-химическое моделирование элементарного акта адсорбции энантиомеров аланина на углеродных нанотрубках;
- построение модели сорбционного взаимодействия УНТ с энантиомерами аланина;
- установление причин различного сродства углеродных нанотрубок к данным оптическим изомерам.

**Научная новизна работы.**

- разработана методология установления структуры сорбата на поверхности сорбента, сочетающая использование экспериментальной изотермы и модели кооперативной адсорбции;

- установлено, что в интервале концентраций 0,005-0,06 моль/дм<sup>3</sup>, величина адсорбции D-аланина на УНТ типа MKN-SWCNT-S1 в два-три раза превышает адсорбцию L-аланина, за счет большего числа контактов функциональных групп D-аланина и нанотрубки, а так же, формировании энантиомеров на поверхности сорбента в форме различных кластеров;

- показано, что L-аланин сорбируется на УНТ в форме мономеров и кластеров из 7 молекул, тогда как D-аланин - в форме мономеров и кластеров из 9 молекул, что объясняет наличие двух плато на экспериментальных изотермах их адсорбции.

### **Теоретическая и практическая значимость.**

Научная значимость работы заключается в выявлении и интерпретации эффекта повышенного сродства углеродных нанотрубок к D-изомеру, а также определении молекулярной структуры сорбата на поверхности сорбента.

Практическая значимость состоит в установлении наносорбента для технологического разделения оптических изомеров.

### **Методы исследования.**

Для решения поставленных задач применялись методы фотометрии, метод переменных концентраций; ультразвуковое диспергирование водных суспензий УНТ, квантово – химическое моделирование.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. L-и D-аланин обладают различным сродством к углеродным нанотрубкам и сорбируются на их поверхности в форме мономеров и кластеров сорбата, размерность которых может быть определена из экспериментальной изотермы в сочетании с моделью кооперативной адсорбции.
2. Особенности структуры кластеров энантиомеров аланина на поверхности нанотрубки определяется характером адсорбции димеров каждого из оптических изомеров.
3. Вследствие свойства хиральности углеродных нанотрубок D-изомер находится ближе к поверхности правовращающей нанотрубки и имеет большее число контактов функциональных групп сорбата с сорбентом, чем L-аланин, что обуславливает большую величину энергии адсорбции мономера, димера и кластеров D-аланина на трубке и большую комплементарность правовращающей нанотрубки к D-изомеру.

**Личный вклад автора.**

Все представленные в диссертационной работе данные получены автором лично, либо при его непосредственном участии. Совместно с научным руководителем проведена постановка цели и задач исследования, осуществлен анализ и обсуждение полученных результатов, сформулированы Положения, выносимые на защиту.

**Степень достоверности и апробации работы.** Основные результаты научной квалификационной работы обсуждались на конференциях: VII Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» - ФАГРАН (Воронеж, 2015); V Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов» (Москва, 2016); 15-я Международная научно-практическая конференция «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2017, Воронеж); 8-я Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» – ФАГРАН (Воронеж, 2018), VIII Всероссийском симпозиуме с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов», (Москва, 2019).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, из них 5 статей в рекомендованных ВАК РФ рецензируемых научных изданиях (включая 4 публикации, индексируемых базами Scopus и Web of Science), 6 материалов и тезисов конференций.

**Структура и объем работы.** Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы (147 источников), изложена на 122 страницах, включает 15 таблиц и 53 рисунка.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. Углеродные нанотрубки и их свойства

Открытие в 1985 году фуллеренов и в 1991 году углеродных нанотрубок [1,2] показало при дальнейших исследованиях присутствие ряда уникальных свойств. Было выявлено, что углеродные наночастицы обладают значительной величиной прочности на разрыв и жёсткостью, уникальными электропроводными и высокими сорбционными свойствами.

Наиболее перспективным свойством углеродных нанотрубок в контексте биомедицинского применения является их способность проникать в различные ткани организма и переносить большие дозы агентов, оказывая терапевтический и диагностический эффекты. В связи с этим нанотрубки являются перспективной основой для систем целевой доставки различных веществ.

Еще одним важным направлением использования углеродных нанотрубок в медицине и биологии является визуализация объектов на различных уровнях: молекулярном, клеточном и тканевом. Выявлению новых закономерностей развития патологического процесса способствуют связанные с углеродными нанотрубками контрастирующие вещества, которые улучшают визуализацию клеток [3].

В связи с высокоразвитой поверхностью УНТ могут являться отличными носителями белков, биокатализаторов (энзимы), лекарственных средств, ионообменных групп. Наноразмерность и химическая инертность углеродного остова нанотрубок позволяют вводить их с привязанными к боковой поверхности или заполняющими внутреннюю полость биологически активными и полезными веществами непосредственно в живой организм.

Углеродные нанотрубки представляют собой цилиндр, образованный при сворачивании плоской гексагональной сетки графита без швов [4].

Хиральность УНТ определяется взаимной ориентацией гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки. Индексы хиральности - это координаты атома углерода, на графеновой плоскости, который совмещается



с атомом углерода, принятым за начало координат при сворачивании графенового листа в трубку.

Хиральность нанотрубок обозначается набором символов  $(n,m)$  и определяется вектором свертки (величина  $\mathbf{C}$ ), характеризующимся уравнением:

$$\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (1.1)$$

где  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  – являются единичными векторами гексагональной сетки, а  $n$  и  $m$  – целыми числами, которые называют индексами хиральности. Некоторые возможные индексы хиральности УНТ представлены на рис.1. 1.

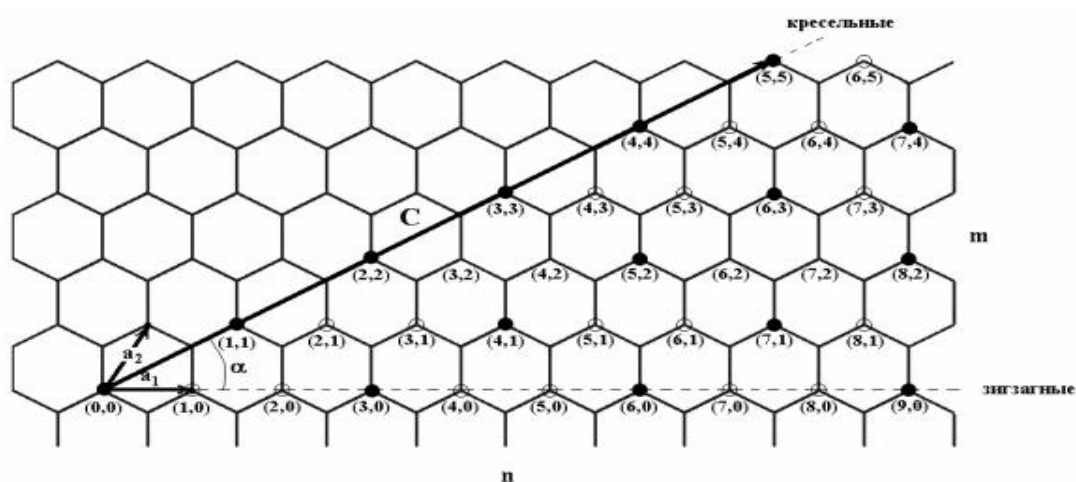


Рисунок 1.1. Индексы хиральности УНТ на графеновом листе [4]

Индексы  $n$  и  $m$  связаны с диаметром нанотрубки:

$$D = \frac{\sqrt{3+d_0}}{\pi} * \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \quad (1.2)$$

где  $d_0=0,142$  нм - расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости.

Взаимосвязь между индексами хиральности  $(n, m)$  и хиральным углом  $\alpha$  – образованным направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором две стороны каждого шестиугольника параллельны оси УНТ - определяется соотношением:

$$\sin \alpha = \frac{m\sqrt{3}}{2\sqrt{m^2+n^2+mn}} \quad (1.3)$$

Различным направлениям сворачивания углеродных нанотрубок соответствуют следующие углы хиральности:  $\alpha = 30^\circ$ ,  $\alpha = 0^\circ$  и  $0^\circ < \alpha < 30^\circ$ . Указанные конфигурации отвечают хиральностям  $(n, n)$ ,  $(n, 0)$  и  $(n, m)$  соответственно.

В зависимости от способа сворачивания графеновой плоскости выделяют формы УНТ [4]:

- ✓ ахиральные (кресельные УНТ - ориентация двух сторон каждого шестиугольника перпендикулярна оси УНТ; зигзагообразные УНТ - ориентация двух сторон каждого шестиугольника параллельно оси УНТ);
- ✓ хиральные УНТ (правовращающие (RH) и левовращающие (LH) УНТ - в этих случаях любая пара сторон каждого шестиугольника образует с осью трубки угол отличный от 0 и  $90^\circ$ ).

На рис. 1.2. представлен схематический вид ахиральных УНТ, а на рис. 1.3. вид хиральных нанотрубок.

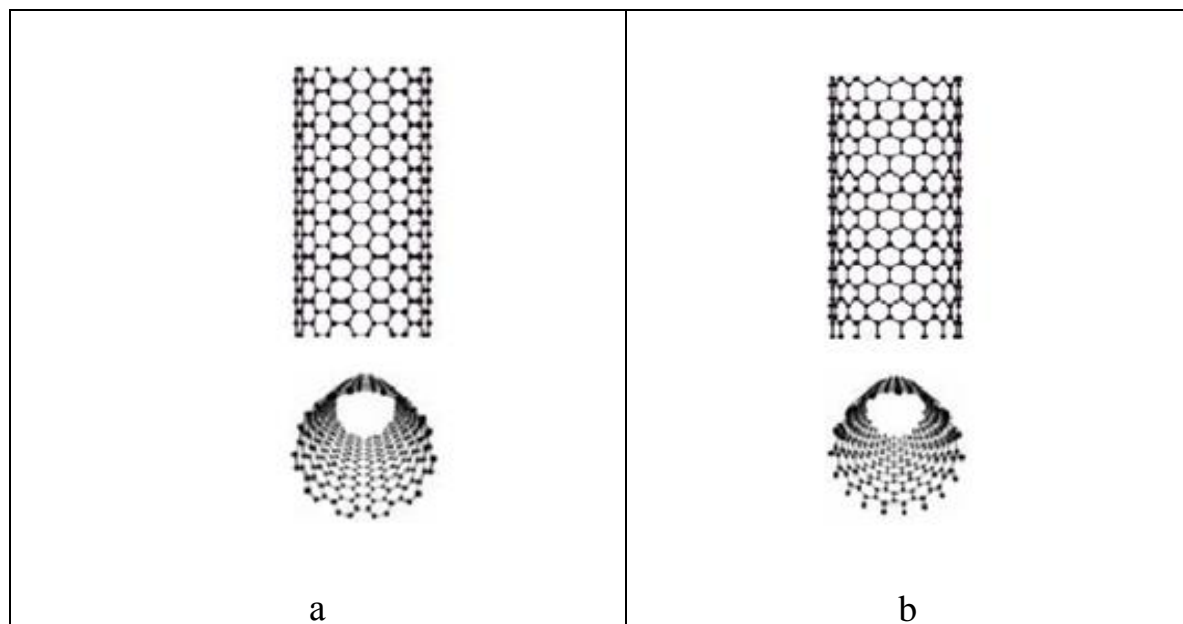


Рисунок 1.2. Схематический вид УНТ: ахиральные типа "кресло" (a) и типа "зиг - заг" (b) [4]

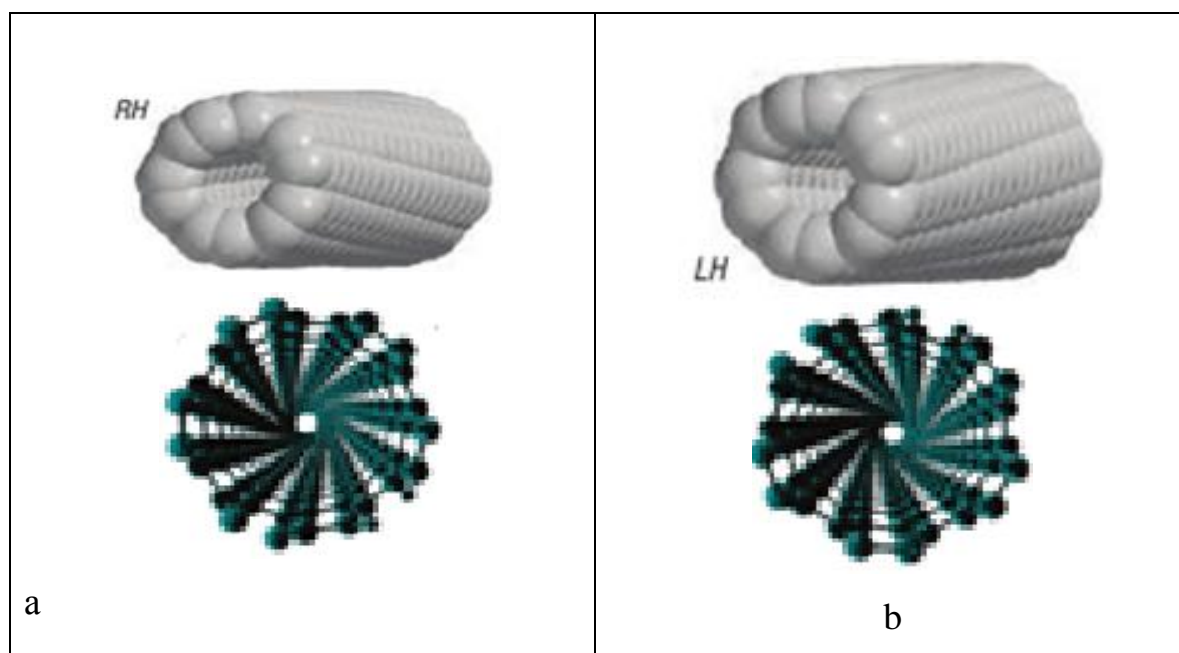


Рисунок 1.3. Схематический вид хиральных УНТ: правовращающие (RH) (a) и левовращающие (LH) (b)

УНТ характеризуются уникальными физико-химическими свойствами, которыми не обладают другие объекты нанометровых размеров и зависящих от их строения и параметров (хиральность, диаметр, длина, число слоёв, область когерентного рассеяния). Достаточно уникальными являются сорбционные свойства УНТ, рассмотренные в п. 1.1.2, что делает нанотрубки, кроме указанных выше биомедицинских приложений, высокоэффективными сорбентами для хроматографического разделения и концентрирования [5], а также перспективными наполнителями существующих сорбентов с целью усиления их свойств.

Уникальные электронные свойства УНТ, в частности, их свойство быть металлами, полупроводниками или диэлектриками, в зависимости от структуры УНТ, наличия гетероатомов и привитых функциональных групп, позволяют определить возможность их прикладного использования при создании новых электронных материалов и устройств (дисплеи с холодными эмиттерами тока, батареи и электрические конденсаторы сверхвысокой ёмкости) [4,6]. Установлено, что сбалансированное допирование известных

материалов углеродными наночастицами позволяет получить наноматериалы с улучшенными эксплуатационными свойствами [6].

В обзоре [7] приведены сравнительные данные о механических свойствах некоторых материалов. Авторы [7] утверждают, что многостенные УНТ (МУНТ) с малой длиной превосходят одностенные УНТ (ОУНТ) такой же длины по механическим свойствам.

Для практического использования УНТ в различных технологиях необходимо эффективно диспергировать УНТ в различных средах. В настоящее время не выявлены растворители, в которых УНТ хорошо растворяются. Отметим некоторые работы, в которых предложены способы, обеспечивающие перевод УНТ в раствор.

В обзоре [8] говорится о возможности перевода углеродных нанотрубок в раствор двумя способами:

- ✓ присоединение к боковым поверхностям нанотрубок «хвостов» из длинноцепочечных органических молекул с помощью ковалентных или ионных связей;
- ✓ использование ПАВ, которые не образуют с атомами углерода ковалентных или ионных связей.

Но при этом была достигнута низкая диспергируемость УНТ.

В работе [9] для растворения УНТ были использованы водорастворимые линейные полимеры - поливинилпирролидол и полистиролсульфонат. Полимеры обволакивали УНТ и тем самым устраняли неспособность смачиваться.

Для растворения УНТ в работе [10] применяли пищевой желатин. Было установлено, что в условиях ультразвукового облучения желатин способствует обволакиванию трубки и переводит их в водный раствор.

В экспериментальной работе [11] было обнаружено, что относительно подходящим растворителем для ОУНТ является 1,2-дихлорбензол.

Авторы работы [12] выяснили, что одностенные УНТ достаточно хорошо растворяются в хлорсульфоновой кислоте.

В [13] описаны условия диспергирования ОУНТ, полученных в лазерной печи (диаметр около 1,2 нм) в подходящих органических растворителях, таких как диметилформамид, N-метилпирролидинон и гексаметилфосфорамид.

В [14] были представлены два различных подхода к приготовлению дисперсии нанотрубок: механические (или физические) методы и химические методы. При использовании методов механического диспергирования, рассмотренных в [14], таких как ультразвуковая обработка, возможно отделение нанотрубок друг от друга. Химические методы используют поверхностно-активные вещества или функционализацию УНТ для изменения поверхности нанотрубки, при котором улучшается смачивание.

В статье [15] рассмотрены физические способы обработки УНТ для получения лучшей диспергируемости и улучшения свойств УНТ в полимерных нанокомпозитах (высокоскоростная резка, измельчение, шаровая мельница, обработка ультразвуком). Выявлено, что наиболее оптимальным методом диспергирования является ультразвуковая обработка, которую следует проводить при дополнительном охлаждении обрабатываемого раствора, что бы исключить перегревание.

В [16] описан процесс ультразвуковой обработки для фрагментации нанотрубок и сокращения длины УНТ.

## **1.2. Сорбционные свойства УНТ**

В настоящее время выполнено большое число экспериментальных исследований сорбционных свойств углеродных наносистем как российскими, так и зарубежными авторами.

Наличие графитовой поверхности, которая является отличным сорбентом с большим значением удельной поверхности, обуславливает высокие сорбционные свойства углеродных наночастиц. Так как УНТ, в отличие от графита, являются поверхностной структурой, вся их масса

сосредоточена в поверхностных слоях. Так же, вследствие капиллярного втягивания в полость УНТ могут быть внедрены отдельные атомы и молекулы [17,18].

В обзоре [19] отмечено, что энергия связи адсорбируемых молекул на 40-50% выше, чем на графите, а скорость переноса легких газов в УНТ на порядок выше, чем в равных по размеру порах цеолитов.

В современной литературе проведены исследования адсорбции как неорганических, так и органических соединений на УНТ.

Исследование адсорбции неорганических соединений на УНТ представлено в работах [17,20, 21 – 32]. Установлено, что заполнение углеродных наносистем газами, в частности, водородом при высоких давлениях, что позволяет достичь высоких показаний адсорбции.

В [20] изучена адсорбция газов азота, n-пропана и паров воды углеродными нанотрубками производства ТМспецмаш, Украина, которые были функционализированы кислородом и азотом в низких концентрациях. Выявлено, что изотермы адсорбции и десорбции азота и пропана на функционализированных УНТ имеют вид открытой петли гистерезиса. Авторы [20] объясняют данный эффект адсорбцией газа в УНТ через микропоры в стенках трубки или наличием дефектов между соседними стенками. Несмотря на незначительную величину объема этих микропор, их вклад в удельную площадь поверхности имеет важное значение.

Функционализация УНТ атомами азота и кислорода повышает сродство МУНТ с водой, по сравнению с нефункционализированными нанотрубками [20], поглощение паров воды становится заметным уже при относительно низком давлении. Адсорбция паров воды возрастает с увеличением содержания поверхностных гетероатомов. Статистически значимое различие между адсорбционными свойствами паров воды на O- или N-содержащих многостенных УНТ не наблюдается.

Исследование влияния структуры УНТ на адсорбцию водорода проводили авторы [27]. Установлено [27], что адсорбция водорода на УНТ

является физической, и водород предпочтительно адсорбируется на дефектных местах и открытых концах одностенных и многостенных УНТ.

Изучение сорбции газообразных летучих органических веществ (бензола, толуола, этилбензола, ксилола и стирола) многостенными нанотрубками проведено в [32]. В качестве МУНТ использовали нанотрубки производства Тайвань, (40-60 нм), которые были функционализированы авторами [32] по схеме, представленной на рис. 1.4, в результате чего УНТ приобрели магнитные свойства.

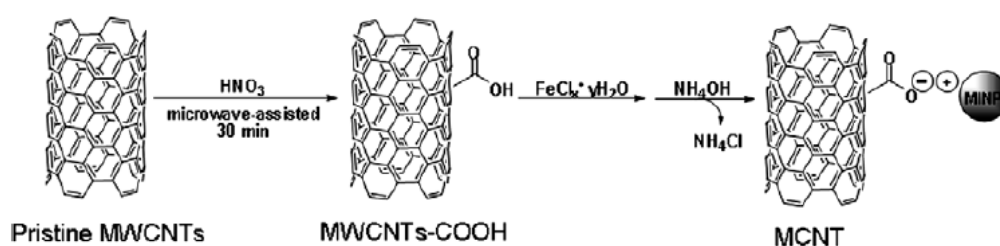


Рисунок 1.4. Схема функционализации МУНТ [32]

Хроматографическое исследование сорбции летучих органических веществ с использованием в качестве сорбента УНТ с магнитными свойствами выявило, что объем проскока исследуемых газов более чем в 5 раз больше, чем при использовании наиболее часто применяемого и эффективного адсорбента Tenax GR, однако предел определения для Tenax GR был выше, чем для многостенных УНТ [32].

Большое число работ [33,34,35-40] посвящено газоадсорбционным исследованиям органических веществ на УНТ.

В обзоре [33] были выполнены измерения характеристик адсорбции газообразного ацетилена различными многостенными УНТ в равновесных и динамических условиях. Авторы [33] обнаружили, что поверхностные функциональные группы, полученные в результате окислительной обработки, оказывают значительное влияние, как на статические, так и на динамические сорбционные свойства углеродных нанотрубок, а так же диффузию ацетилена в МУНТ различных образцов. По данным [33] хорошо очищенные МУНТ имеют более высокие характеристики сорбции, по

сравнению с неочищенными, однако они менее эффективны для сорбции, чем специально активированный углерод (BDH активированный углерод, Merck, UK).

Механизм сорбции гидрофобных органических соединений (фенантрена, линдана и атразина) нефункционализированными и ОН-функционализированными МУНТ был исследован в [35]. Исходные и ОН-функционализированные МУНТ с чистотой > 95% в [35] были МУНТ с наружными диаметрами 10–20 нм, 20–30 нм и >50 нм и их функционализированные производные были помечены как F-MWCNT10 и F-MWCNT20 и F-MWCNT50 соответственно. Исследование показало, что функционализация МУНТ гидрофильной группой значительно снижает их способность сорбировать исследуемые соединения. Авторы [35] также установили, что на сорбционную способность УНТ влияет размер молекулы сорбата. Наиболее сильная сорбция была выявлена для самого маленького химического соединения.

Авторами [35] выявлено, сорбция фенантрена и линдана на нефункционализированных и функционализированных МУНТ контролируется гидрофобными взаимодействиями, для ароматических соединений также вносит вклад  $\pi - \pi$  взаимодействие.

На рис. 1.5. представлены изотермы адсорбции данных соединений указанными углеродными сорбентами. Авторы [35] обозначили нефункционализированные и функционализированные УНТ с наружным диаметром 10-20 нм ромбами; квадратами нефункционализированные и функционализированные УНТ с наружным диаметром 20–30 нм; треугольниками нефункционализированные и функционализированные УНТ с наружным диаметром > 50 нм.



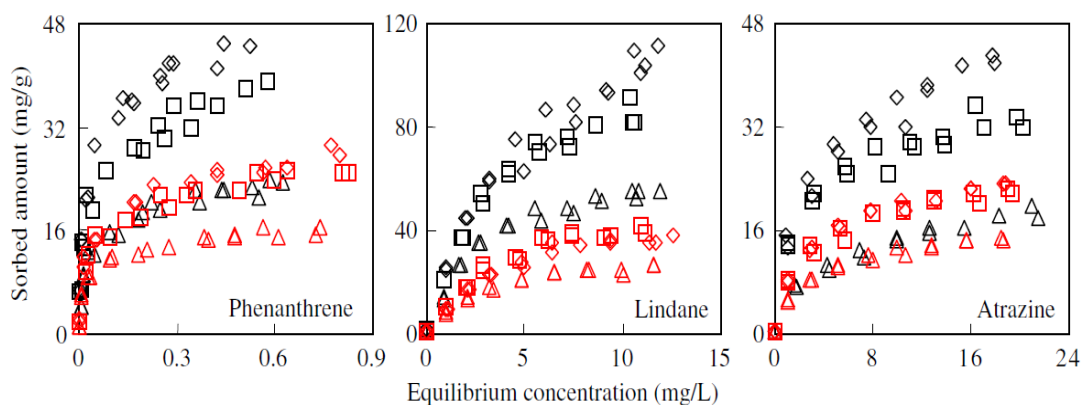


Рисунок 1.5. Изотермы сорбции фенантрена, линдана и атразина нефункционализированными (черные символы) и ОН-функционализированными (красные символы) МУНТ, ромбы - диаметр УНТ 10-20 нм; квадраты диаметр УНТ 20–30 нм; треугольники – диаметр УНТ > 50 нм [35]

Сорбция S- и N- гетероциклических соединений (бензол, тиофен, пиримидин, 2-аминопиримидин, 4,6-диаминопиримидин, анилин) из водных растворов на одностенных УНТ и непористом графите была исследована в работе [36]. Часть одностенных УНТ была обработана смесью азотной и серной кислот, чтобы увеличить на поверхности количество кислородсодержащих функциональных групп. Результаты [36] проиллюстрированы на рис. 1.6, из которого следует, что адсорбция 2-аминопиримидина, 4,6-диаминопиримидина, анилина, значительно больше, чем для бензола, тиофена и пиримидина. Авторы [36] объясняют это наличием более сильных взаимодействий первых трех соединений с углеродными сорбентами, поскольку данные соединения содержат аминогруппы, являющиеся основаниями Льюиса, что дает им возможность взаимодействовать с одностенными УНТ.

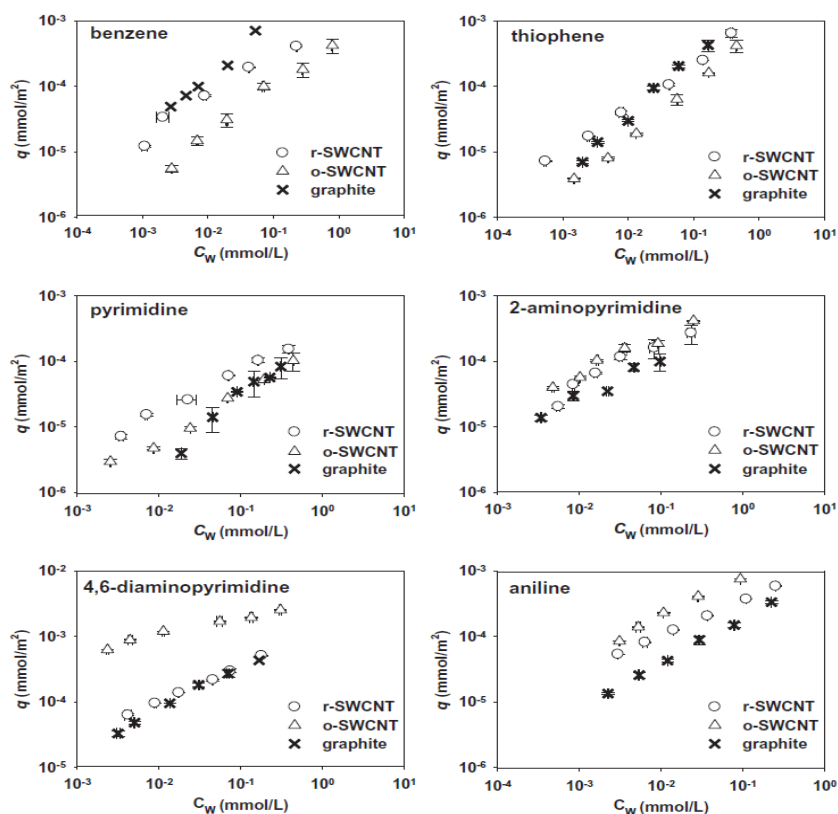


Рисунок 1.6. Изотермы адсорбции бензола и гетероциклических соединений на одностенных УНТ и непористом графите [36]

Так же, N- и S- гетероатомы могут участвовать как в донорно-акцепторных взаимодействиях, так и в  $\pi - \pi$  связывающих взаимодействиях.

Авторы [40], обобщив результаты большого числа работ, указывают следующие основные механизмы адсорбции органических соединений на функционализированных и нефункционализированных УНТ: гидрофобные взаимодействия,  $\pi$ - $\pi$  связывающие взаимодействия, электростатические взаимодействия и водородные связи (для функционализированных УНТ).

Поскольку эти механизмы, как правило, действуют одновременно, предсказание величины адсорбции органического соединения является достаточно сложной задачей. Доминирующий механизм различен для разных типов органических химических веществ (как полярных и неполярных), таким образом, требуются различные модели для прогнозирования.

### 1.3. Взаимодействие УНТ с аминокислотами

В литературе достаточно большое число работ посвящено исследованию сорбции биологически активных веществ, в том числе аминокислот на фуллеренах и УНТ.

Пониманию механизма взаимодействия УНТ с биологическими молекулами способствует квантово-химический расчет.

В работе [41] проводилось изучение адсорбции L-аланина на углеродных нанотрубках хиральности (5,0) методом функционала плотности. Было выявлено, что при любом расположении функциональных групп АК относительно УНТ взаимодействие аланина с УНТ является нековалентным. При этом энергия взаимодействия зависит от взаимного расположения УНТ и функциональной группы.

Были исследованы три различных расположения аланина относительно УНТ, представленные на рис. 1.7:

- ✓ Случай а – аланин повернут к УНТ метильной группой;
- ✓ Случай б – аланин повернут к нанотрубке аминогруппой;
- ✓ Случай в – аланин повернут к УНТ карбонильной группой.

Наибольшая энергия взаимодействия имеет место для случая на рис. 1.7.с, а наименьшая на рис. 1.7.а.

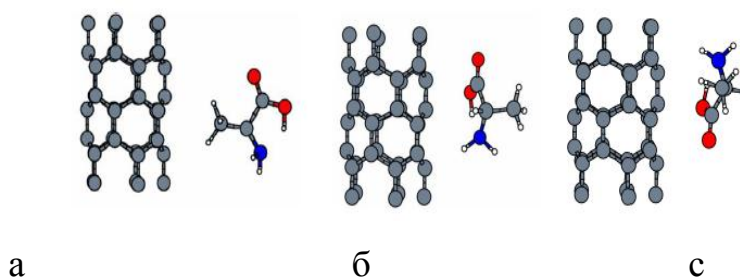


Рисунок 1.7. Оптимизированные структуры системы аланина-УНТ (5,0). АК повернута к УНТ: (а) метильной группой; (б) аминогруппой; (с) карбоксильной группой [41]

На рисунке 1.7а в оптимизированной структуре атом углерода в метильной группе находится на расстоянии 3,6 Å от поверхности нанотрубки.

При адсорбции аланина через аминогруппу (рис. 1.7 б) один из атомов водорода аминогруппы направлен к центру шестичленного кольца, а азот находится на расстоянии  $3,6 \text{ \AA}$  от поверхности трубки.

В оптимизированной структуре, представленной на рис. 1.7 с расстояние между аминокислотой и УНТ  $3,27 \text{ \AA}$  и адсорбция сопровождается небольшим переносом заряда. Энергия адсорбции в случае (с) выше, чем при расположении аланина в двух других случаях.

В [42,43] методами функционала плотности было исследовано взаимодействие радикала глицина ( $\bullet\text{NHCH}_2\text{COOH}$ ) с однослойными углеродными нанотрубками в форме «кресло» и «зигзаг». Авторами [42] выявлено, что радикал глицина не образует стабильных комплексов с углеродными нанотрубками обоих типов.

В [44] были проведены расчеты взаимодействий кресельных (3,3) углеродных нанотрубок с аминокислотами глицином, гистидином, фенилаланином и цистеином в рамках теории функционала плотности.

Была исследована сорбция цвиттер-ионной и молекулярной форм глицина, адсорбирующихся на боковой поверхности нанотрубки двумя способами (посредством карбоксильной и аминогруппы). Для гистидина, фенилаланина и цистеина в цвиттер-ионной форме группа  $\text{NH}_2\text{CHCOOH}$  была заменена атомом водорода и исследована адсорбция на ОУНТ при закреплении аминокислоты посредством атома азота гетероцикла (гистидин), серосодержащего фрагмента (цистеин) и ароматического кольца (фенилаланин). В ходе расчетов установлено, что глицин в молекулярной форме очень слабо связан с боковой поверхностью нанотрубки, энергия адсорбции не превышает  $0,1 \text{ эВ}$ . Наиболее сильная адсорбция выявлена для цвиттер-ионной формы глицина при закреплении на поверхности УНТ посредством атома кислорода карбоксильной группы ( $0,53 \text{ эВ}$ ). Авторы объясняют это биполярностью цвиттер-иона глицина, что увеличивает полярные взаимодействия аминокислоты и УНТ.

Для гистидина, фенилаланина и цистеина рассчитанная энергия взаимодействия аминокислот с поверхностью УНТ также не превышает 0,1 эВ, наибольшее значение энергии связи получено для фенилаланина, что объясняется наличием ароматического кольца и, как следствие включением  $\pi - \pi$  взаимодействий, между АК и УНТ. Однако авторы данной работы не учитывали группу  $\text{NH}_2\text{CHCOOH}$ , поэтому результаты расчета нельзя считать корректными.

Авторы [45] исследовали взаимодействия 20 аминокислот с кресельной трубкой (5,5) в модели BLYP/DND. Были проанализированы оптимизированные структуры и энергии связи аминокислоты с поверхностью УНТ. Результаты анализа структуры представлены на рис.1.8, а энергии связи аминокислоты с УНТ – в таб. 1.1.

Таблица 1.1. Рассчитанные энергии связи АК с УНТ (5,5) и фуллереном  $\text{C}_{60}$  (ккал/моль) [45]

	Gly	Ala	Val	Leu	Ile	Ser	Thr	Cys	Met	Asp
УНТ (5,5)	-5.052	-5.398	-3.872	-4.633	-2.837	-3.316	-3.792	-6.767	-2.015	-4.111
$\text{C}_{60}$	-0.945	-0.222	-0.187	-3.914	-0.801	-0.554	-0.339	-1.340	-0.739	-1.160
	Glu	Asn	Gln	Lys	Arg	His	Phe	Tyr	Trp	Pro
УНТ (5,5)	-4.394	-4.141	-5.004	-4.061	-10.83	-3.406	-4.735	-4.652	-3.783	-3.564
$\text{C}_{60}$	-2.358	-2.212	-1.955	-0.766	-3.358	-1.997	-0.795	-2.217	-2.366	-0.595

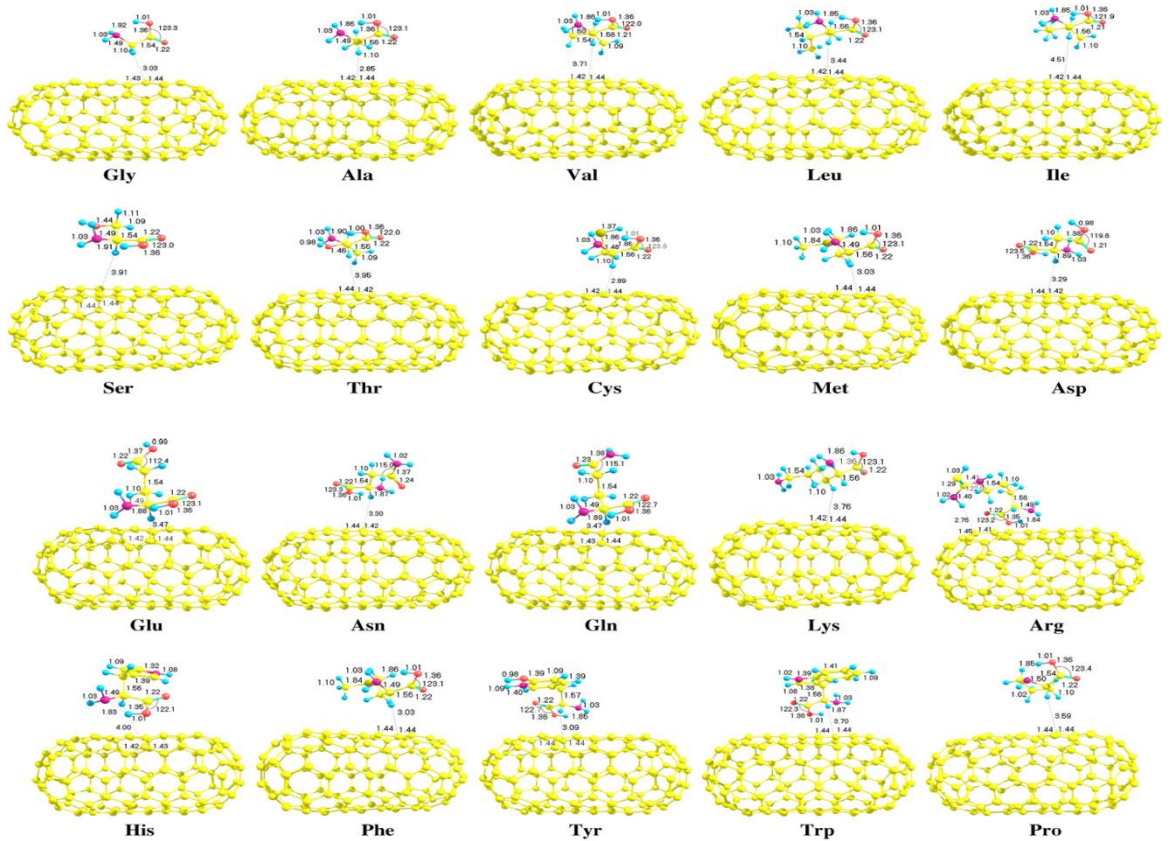


Рисунок 1.8. Структурные характеристики аминокислот, сорбированных на УНТ (5,5) [45]

Взаимодействие ароматических кислот с зигзагообразными одностенными углеродными нанотрубками (12,0) рассмотрено в [46] с использованием теории функционала плотности. Для исследования были выбраны четыре аминокислоты - гистидин, тирозин, фенилаланин и триптофан, расположенные на внешней боковой поверхности и внутри УНТ. Было установлено, что триптофан обладает наибольшей энергией связи внутри углеродной нанотрубки, чем на внешней стороне. Для внешней боковой поверхности выявлен следующий порядок сродства одностенных УНТ к ароматическим аминокислотам: гистидин < тирозин < триптофан < фенилаланин, тогда как для внутренней поверхности: гистидин < тирозин < фенилаланин < триптофан.

В [47, 48] была исследована адсорбция ароматических аминокислот и простых бензольных производных, состоящих из бензольного кольца с функциональными группами  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3$  или  $\text{NH}_2$  на одностенной углеродной

нанотрубке, с использованием теории функционала плотности. Выявлено, что нековалентные  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие между бензольным кольцом и нанотрубкой является доминирующим механизмом адсорбции независимо от величины переноса заряда от функциональных групп  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3$  или  $\text{NH}_2$  к углеродной нанотрубке [47]. В [48] Установлено, что наиболее стабильные комплексы АК/УНТ имеют сходные локальные структуры и расстояние между аминокислотой и углеродной нанотрубкой составляет  $3\text{Å}$ .

В работе [49] было обнаружено, что сорбция аминокислот зависит от структуры поверхности сорбента, от рН равновесного раствора и структуры молекулы аминокислоты.

В работе [50] экспериментально было исследовано взаимодействие между окисленными одностенными углеродными нанотрубками и аминокислотами L-глицином, L-лизином, и L-фенилаланином. Для исследования механизма взаимодействия аминокислот с окисленными ОУНТ, синтезированными в [50], авторы использовали просвечивающую электронную микроскопию, сканирующую электронную микроскопию, спектроскопия комбинационного рассеяния, инфракрасную Фурье-спектроскопию и термогравиметрический анализ. Механизм адсорбции, установленный в результате такого комплексного исследования проиллюстрирован на рис.1.9.

В [50] выявлено, что чем меньше диаметр нанотрубки, тем выше реакционная способность, и тем больше адсорбция. Адсорбция на боковых стенках осуществляется посредством сил Ван-дер-Ваальса (ВДВ), водородной связи и  $\pi - \pi$  взаимодействий (для ароматических АК).

При адсорбции на концах окисленных УНТ, определяющими фактором являются водородные и ковалентные связи, образованные с кислородсодержащими группами. Авторы [501] указывают, что при адсорбции аминокислоты имеет место увеличение диаметра ОУНТ. Это означает, что, по крайней мере, часть аминокислот адсорбируется на внешней стенке. Чем меньше диаметр нанотрубки, тем выше реакционная



способность, и тем больше адсорбция. Анализ показал, что толщина слоя адсорбированного лизина на нанотрубке больше, а распределение является более равномерным, чем для глицина и фенилаланина. Цвиттер-ионы фенилаланина адсорбированы на поверхности окисленной ОУНТ посредством  $\pi - \pi$ , сил Ван-дер-Ваальса и водородной связи. Для цвиттер-ионов глицина и лизина при адсорбции на боковых стенках ОУНТ, определяющим фактором является полярное взаимодействие.

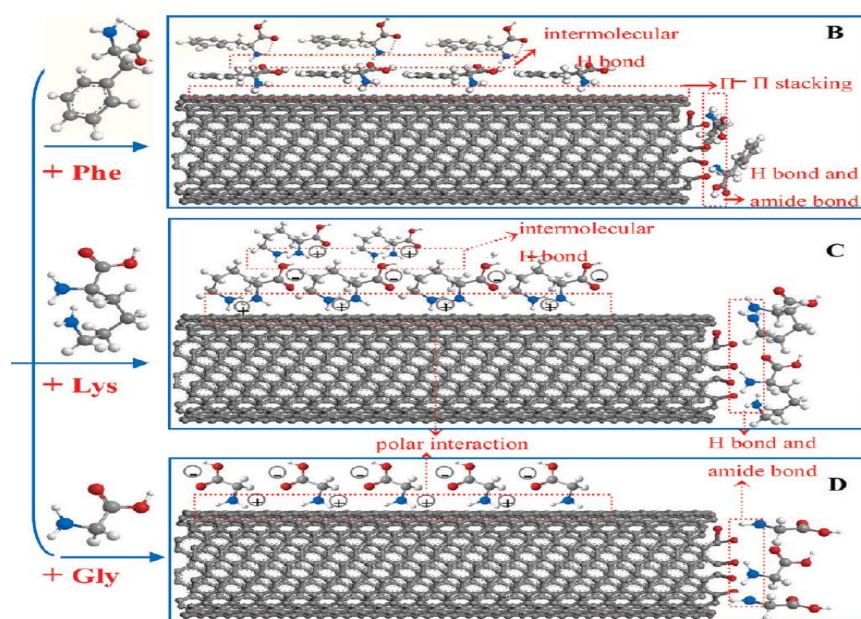


Рисунок 1.9. Механизм взаимодействия цвиттер-ионных форм аминокислот с УНТ[50]

Водородные и ковалентные связи, образованные с кислородсодержащими группами, являются доминирующими при адсорбции на концах ОУНТ. Лизин образует больше межмолекулярных водородных связей с ОУНТ, поскольку цвиттер-ион лизина имеет две аминогруппы в отличие от других аминокислот, этим авторы [50] объясняют большую величину адсорбции лизина.

В работе [51] выполнено молекулярно-динамическое моделирование для изучения адсорбции аминокислот на поверхности хиральных одностенных углеродных нанотрубок.

Параметры используемых УНТ представлены в таблице 1.2 .



Таблица 1.2. Параметры углеродных нанотрубок (диаметр, хиральный угол, длина)

n,m	D (Å)	$\alpha$ (°)	L (Å)
4,1	3,60	10,89	20
5,2	5,00	16,10	20
8,2	7,18	10,89	20
10,5	1,36	19,11	20

Так же, в данной работе исследовано влияние длины и диаметра УНТ на величину энергии адсорбции.

Установлено, что длина углеродных нанотрубок влияет на величину энергии адсорбции аминокислот. Во всех типах УНТ с одинаковым диаметром, энергия адсорбции аминокислот на поверхности УНТ увеличивается с увеличением длины УНТ.

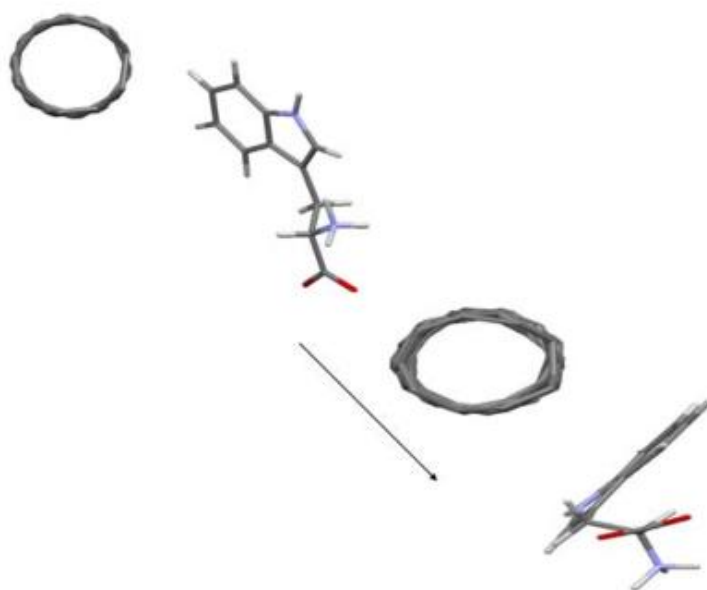


Рисунок 1.10. Положение триптофана до и после моделирования на УНТ (4,1) длиной 2 нм [51]

На рис. 1.11 показана зависимость длины и площади адсорбента.

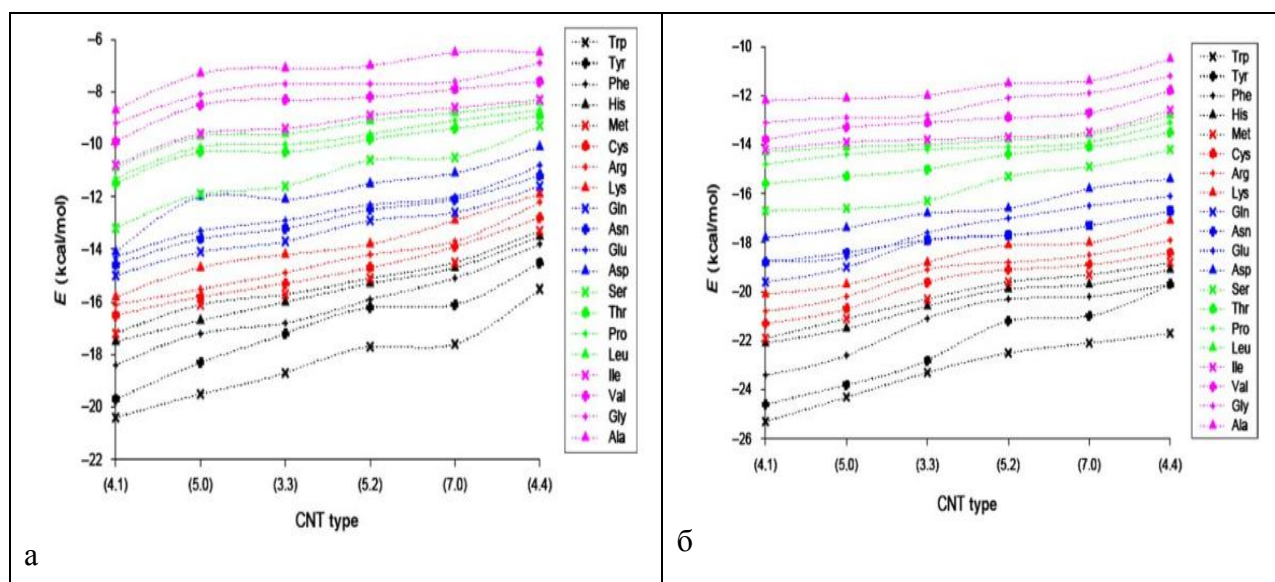


Рисунок 1.11. Энергия адсорбции на УНТ: а - длиной 2 нм, б – длиной 4 нм [51]

Сравнение данных на рис. 1.11 а и 1.11 б показывает, что чем больше длина, тем больше поверхность адсорбента, а значит, и большая площадь контакта между адсорбированными молекулами аминокислот.

Так же, в статье отмечено, что увеличение диаметра УНТ вызывает увеличение энергии адсорбции. Но влияние длины на это изменение более существенно. Например, энергия адсорбции триптофана на поверхности УНТ (4,1) длиной 2 нм составляет 20,4 ккал / моль, как показано в данной работе. Когда длина УНТ становится в два раза больше, энергия адсорбции увеличивается на  $24 \pm 0,3\%$ . В случае увеличения диаметра в два раза, энергия адсорбции увеличилась только на  $9,8 \pm 0,25\%$ .

В данной работе установлено, что аминокислоты сорбируются лучше на хиральных УНТ.

За последние десятилетия хиральный анализ в науках о разделении веществ становится все более важным. Различные функции и свойства энантиомеров аминокислот позволяют задуматься о необходимости их разделения, ведь для фармакологии, диагностики, лечения различных заболеваний важно конечное качество продукта.

В [52] представлен обзор о возможности применения УНТ, модифицированных хиральными селекторами для разделения фармацевтических, биологических и химических веществ.

Так же, в данном обзоре описаны перспективы получения УНТ со специфическими свойствами и, следовательно, потенциальное использование немодифицированных или функционализированных УНТ для хирального и ахирального разделения в фармацевтических, биологических средах и в окружающей среде.

#### 1.4. Получение УНТ

К основным методам получения УНТ, рассмотренных в обзорах [53 - 55] относят:

- ✓ Физические методы - которые происходят без участия катализатора;
- ✓ Химические методы - происходят при каталитическом разложении углеродсодержащих соединений.

Данные методы классифицируют в соответствии со способом атомизации углерода - действие дугового разряда, лазерного или индукционного нагрева [53, 55].

К недостаткам физических методов получения нанотрубок в работе [56] относят:

- ✓ большой расход энергии на процессы атомизации углерода,
- ✓ необходимость использования пониженных давлений,
- ✓ сложность автоматизации процессов.

Так же, УНТ, синтезированные физическими методами требуют последующего разделения и химической очистки.

Химические методы основаны на каталитическом разложении углерода [57].

К преимуществам данного метода можно отнести рост углеродных нанотрубок при относительно низких температурах (около 600-1000 °С).

Химические методы, рассмотренные в обзорах [58-60] подразделяются:

- ✓ метод с катализатором на носителе - разложение углерода и рост УНТ происходят на катализаторе, находящемся на поверхности подложки;
- ✓ метод плавающего катализатора - процесс роста УНТ протекает на поверхности частиц, взвешенных в газе, т.е. в виде аэрозолей.

В качестве катализатора в первом методе на носителе может использоваться окисленный монокристаллический кремний [61], кварцевое стекло [62], графит [63], а также и вещества с развитой поверхностью: оксид кремния (IV) [64], оксид магния [65, 66], оксид алюминия [67], карбонат кальция [68] и цеолит [69].

В методе плавающего катализатора в качестве катализатора обычно используются переходные металлы: железо, никель, кобальт. Так же, как показано в работах [70-73] небольшие добавки серы или серосодержащих соединений (тиофен и сероводород), а также фосфора (трифенилфосфин) [74] значительно повышают выход наноуглеродных материалов.

В работах [75-78] была показана возможность роста УНТ без традиционного нанесения металлического катализатора на подложку. В работе [79] в качестве катализатора использовали наночастицы алмаза и при этом нанотрубки получились без содержания посторонних примесей.

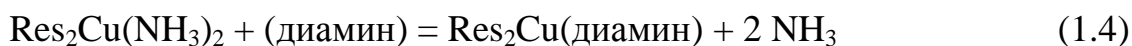
### **1.5. Методы разделения оптических изомеров аминокислот**

Разделение изомеров оптически активных аминокислот - одна из важных задач во многих областях химии, биологии, медицины, фармакологии. Существует несколько способов разделения оптически активных аминокислот, кратко рассмотренные далее.

1. Одним из методов разделения оптических изомеров аминокислот является лигандообменная хроматография (ЛОХ) [80]. Впервые термин лигандообменная хроматография был введен Гельферихом в 1961 году [81] в качестве общего метода хроматографии для разделения соединений, которые способны образовывать лабильные комплексы с катионами переходных металлов.

Метод лигандообменной хроматографии основан на реакции лигандного обмена [80,81]. Под лигандом понимают нейтральную молекулу или анион, связанный с атомом металла координационной связью. Если связь металл - лиганд лабильна, т. е. легко образуется и разрушается, один лиганд может замещать другой. [80,81].

Простейшим примером лигандного обмена служит взаимодействие аммиачного комплекса двухвалентной меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]$ , связанного с катионнообменной смолой, и молекулы диамина [82]:



где  $\text{Res}_2$  – это карбоксильная группа катионообменной смолы. Данная реакция обратима.

Основная идея метода лигандообменной хроматографии состоит в том, чтобы иммобилизовать ионы, такие как медь (II) или никель (II), на неподвижной фазе, а затем позволить ионам образовывать лабильные координационные соединения с анализируемым веществом, которое обладает функциональными группами, позволяющими входить в координационную сферу иона металла, тем самым выступая в роли лигандов. В качестве неподвижной фазы выступают катиониты с сульфогруппами или карбоксильными функциональными группами [83]. Методом ЛОХ разделяют соединения, формирующие лабильные комплексы с катионами переходных металлов. Аналиты, образующие более прочный комплекс с металлом, находятся дольше в координационной сфере иона металла, закрепленного на стационарной фазе, и элюируются позднее. Недавно стали применять лигандный обмен в подвижной фазе, перемещающейся по колонке. В этом случае неподвижная фаза не обязательно должна быть ионообменником, она может быть и неполярной, как, например, силикагель с привитыми октадецильными группами.

Разделение рацемических  $\alpha$ -аминокислот на оптически активные антиподы на хиральном адсорбенте с химически привитыми группировками L-пролина в присутствии ионов меди представлено в [84]. Структура

комплекса, образуемого иммобилизованным лигандом L-пролином, комплексообразующим ионом металла и подвижным лигандом (l-d-аминокислоты) представлена на рис.1.12.

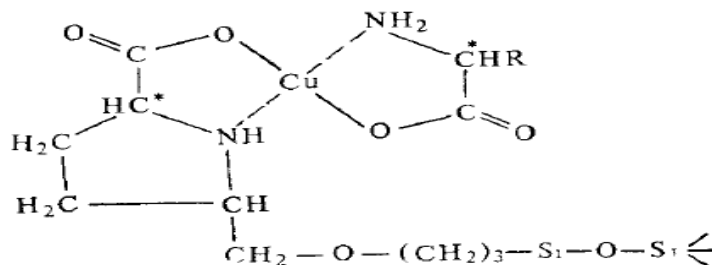


Рисунок 1.12. Структура хирального комплекса, полученного из оптически активного комплекса L-пролина с медью (II), для разделения энантиомеров аминокислот [84]

Каждый из ионов меди координируется с двумя привитыми пролиновыми группами, что образует своего рода мостик. В таком виде полимер, насыщенный медью, способен сорбировать из водного раствора растворенные аминокислоты. При этом происходит разрушение мостика.



где HA – растворенная аминокислота; RPro – отрицательно заряженный анион пролина, связанный с сеткой полимера.

Так как энергия адсорбции D-аминокислот выше, чем энергия адсорбции L-аминокислот, существует возможность полностью разделить энантиомеры большинства аминокислот на соответствующих хиральных сорбентах.

В [83,84] рассмотрено энантиомерное разделение фенилаланина путем диффузии через жидкую мембрану с использованием в качестве мембраны раствора комплексов N-децил-L-гидроксипролина меди в смесях гексанол-декан. Установлено, что скорость миграции D-фенилаланина примерно в 2,4 раза выше, чем у L-изомера.

Так же, к методам разделения энантиомеров аминокислот относят:

## 2. Разделение рацематов в виде диастереомерных солей.

В отличие от энантиомеров диастереомеры различимы по физико-химическим свойствам и смесь диастереомеров обычно можно разделить, подобрав условия кристаллизации одного из компонентов. Поэтому первым общим методом разделения рацематов является их разделение на антиподы путем превращения в диастереомеры. Наиболее просто такой вариант разделения осуществить для аминов и карбоновых кислот, которые легко образуют аммонийные соли [85].

### 3. Ферментативные методы.

Среди ферментативных методов разделения оптически активных аминокислот различают два направления:

- 1) селективное окисление аминокислот специфическими ферментами;
- 2) катализируемый ферментами асимметрический синтез производных аминокислот [86].

### 4. Метод кристаллизации

В некоторых случаях при кристаллизации из пересыщенных растворов образуются не смешанные кристаллы D – L - энантиомеров, а эвтектика из кристаллов D - и L - изомеров, так что энантиомеры можно отделить друг от друга механически отбором. В ряде аминокислот применение этого метода ограничено, так как только аспарагин, глутаминовая кислота и треонин выпадают в виде хорошо образованных кристаллов.

#### **1.5.1 Теория трехточечного взаимодействия**

В хиральной хроматографии отсутствует теория, позволяющая до проведения эксперимента оценить, насколько эффективно будет осуществляться разделение энантиомеров. Теория хиральной хроматографии, то есть, разделение оптических изомеров, еще находится в начале своего развития [87]. В 1952 году Т. Далглишем была выдвинута модель трехточечного взаимодействия, представленная на рис. 1.13.

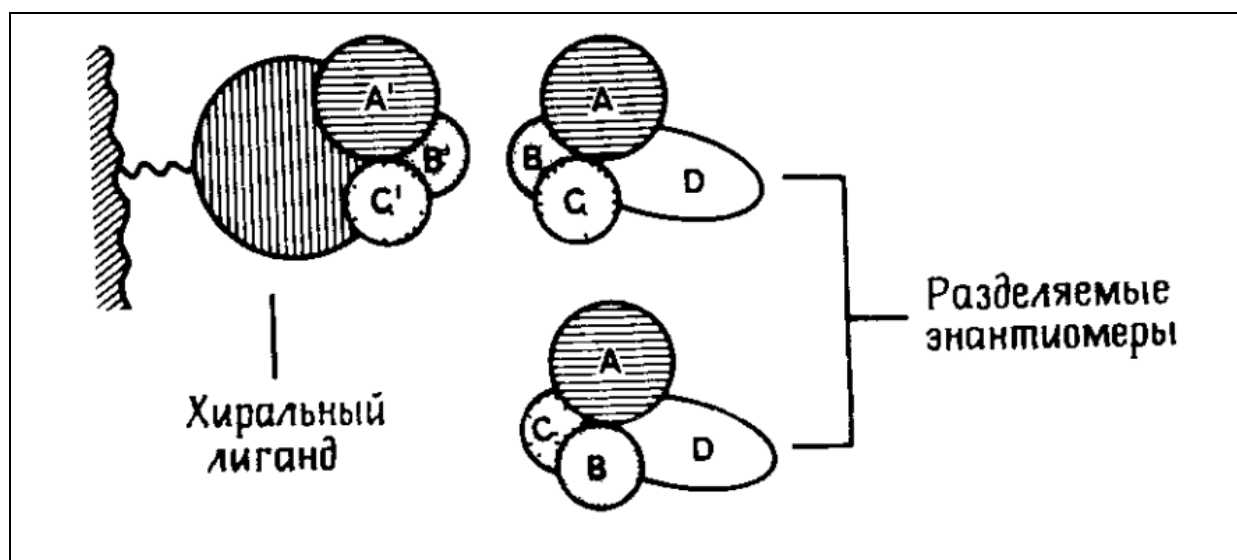


Рисунок 1.13. Модель трехточечного взаимодействия, предложенная Т. Далглишем [87]

Согласно данной теории в основе процесса разделения лежит обратимое образование комплекса между хиральным лигандом, конъюгированным на неподвижной фазе, и анализируемыми веществами [89]. Взаимодействия происходят за счет образования водородных связей, ионных, диполь - дипольных и гидрофобных взаимодействий, что более подробно рассмотрено в [87,88].

Таким образом, по теории Далглиша, для хирального распознавания, между энантиомером и неподвижной фазой должны присутствовать три одновременно происходящих контакта.

### 1.6. Кооперативные взаимодействия

Под кооперативным взаимодействием понимается упрочнение (ослабление) межмолекулярного взаимодействия между молекулами в сложных кластерах по сравнению с димерами. Кооперативность является общим свойством систем с водородными связями.

Свойство кооперативности обусловлено существованием нековалентных взаимодействий между молекулами. Нековалентные взаимодействия имеют богатую историю исследования, и в значительной степени определяют свойства конденсированных фаз, растворов и



кристаллов [89]. Нековалентные взаимодействия отвечают за процессы молекулярного распознавания. В работе [90] обсуждается важность понимания природы нековалентных взаимодействий, для объяснения изменений, происходящих в структурах соединений. Наиболее существенные изменения в свойствах молекул происходят в конденсированных фазах, в жидкости и твердом теле.

Различные виды нековалентных взаимодействий также достаточно подробно рассматриваются в обзорах [91-97].

К основным типам нековалентных взаимодействий относят [89,98]:

- Электростатическое притяжение разноименно заряженных групп
- Образование водородных связей между полярными группами (X-H) и донорами электронной пары (:Y), где X и Y-электроотрицательные атомы.
- Ван-дер-ваальсовы взаимодействия, обусловленные притяжением постоянных и наведенных диполей.

На основе структуры взаимодействующих молекул выделяют следующие виды нековалентных взаимодействий: катион- $\pi$ -взаимодействие,  $\pi$ - $\pi$ -стекирование,  $\text{CH} \cdots \pi$ -взаимодействие, анион- $\pi$ -взаимодействие, взаимодействие неподеленных пар, водородная связь, галогеновая связь [90], как показано на рис. 1.14.

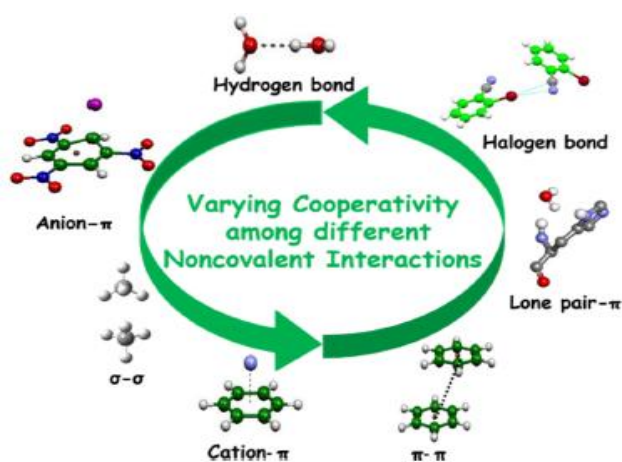


Рисунок 1.14. Виды нековалентных взаимодействий [90]

В [89, 90] отмечается, что нековалентное взаимодействие приводит к образованию молекулярных кластеров, в этом заметное отличие нековалентного взаимодействия от ковалентного. Важным примером нековалентного взаимодействия является водородная связь [90, 99, 100].

Во многих случаях водородно-связанные кластеры были использованы для моделирования кооперативности, поскольку во многих работах было выявлено изменение энергии водородной связи в сложных кластерах по сравнению с ее значением в димерах. В работе [101] впервые было отмечено, что «образование водородных связей в воде является преимущественно кооперативным явлением, так что в большинстве случаев, когда образуется одна связь, образуется несколько, а когда разрывается одна связь, тогда, как правило, целый кластер будет «растворяться».

Водородные связи линейны, то есть, атомы O-H...O, образующие водородный мостик, приблизительно лежат на одной прямой [102].

В [103] рассмотрены кооперативные эффекты в кластерах воды, которые анализировались с точки зрения удлинения донорных групп O-H при образовании водородной связи O-H...O; сокращения расстояния между атомами кислородами и потери линейности.

Расположения молекул воды в кластерах различных видов (в зависимости от размера кластера ( $n=2...20$ )) было изучено с использованием теории функционала плотности в [89,103]. Расчет энергии комплексообразования показал, что энергия водородной связи в комплексах 1,2,3,4, представленных на рис. 1.15 увеличивается на 33, 38, 35 и 91% соответственно, с увеличением размера кластера ( $W_3D > W_2DH > W_2D > W_1D$ ).

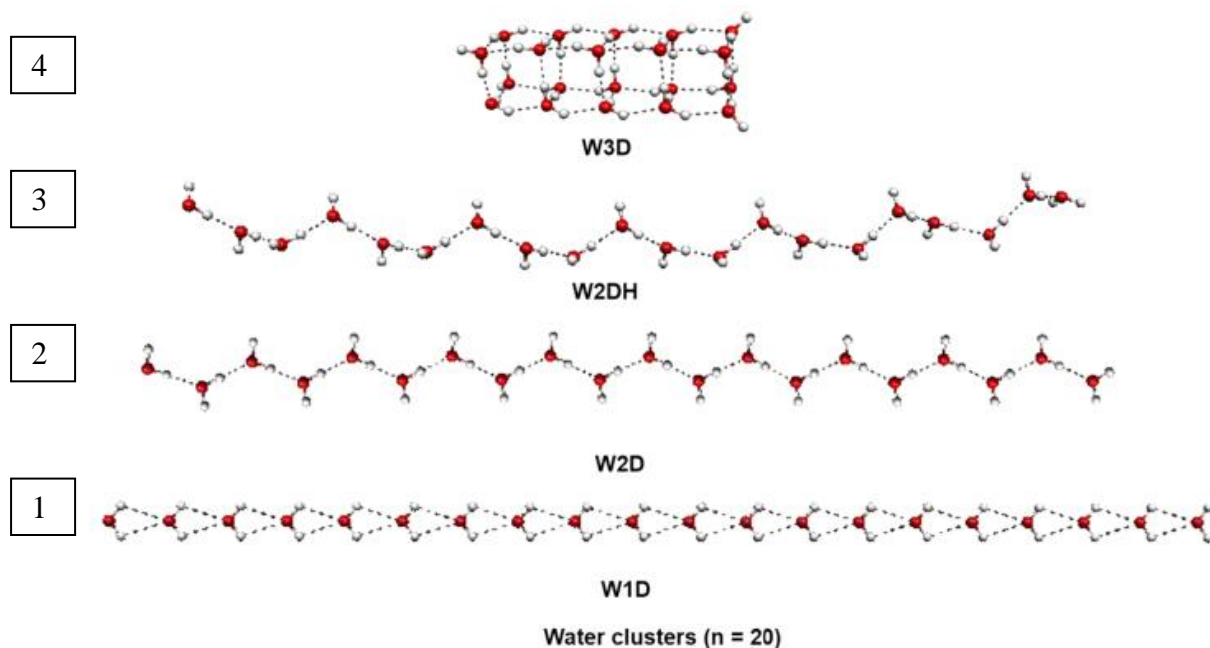


Рисунок 1.15. Четырех типа кластеров воды, исследованных в [89]

Исследование водородно-связанных кластеров не ограничено только кластерами воды [104-106].

Данненберг и его коллеги в статьях [107-113] внесли существенный вклад в количественную оценку кооперативности водородных связей, выполнив квантово-химические расчеты для нескольких молекулярных кластеров (димеры и тримеры уксусной кислоты, мочевины, формамида и ацетилацетона).

В статье [109] в линейной цепи молекул формамида с водородной связью, содержащие от 3 до 15 мономерных звеньев, был обнаружен кооперативный эффект, при котором образуются прочные водородные связи.

В [114] было проведено сравнение структуры и энергий Н-связей для линейного и объемного расположения кластеров ацетамида (n=1-15) с использованием метода B3LYP (рис 1.16).

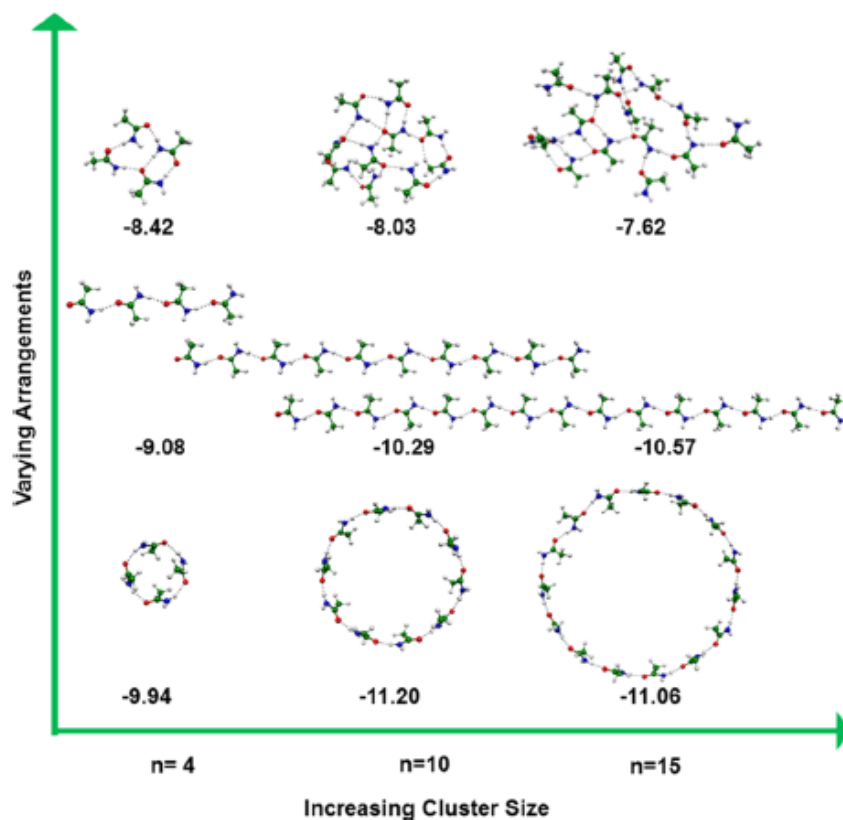


Рисунок 1.16. Различные расположения кластеров ацетамида ( $n=4$ ; 10; 15) [114]

Энергия водородной связи кластеров ацетамида от  $n=4$  до  $n=15$  увеличилась с 15% до 90% в случае объемных молекул, и на 76% в случае линейного расположения молекул [114].

В диссертации [115] методом молекулярных орбиталей была проведена оценка энергии водородных связей в кластерах формамида, представленных на рис. 1.17

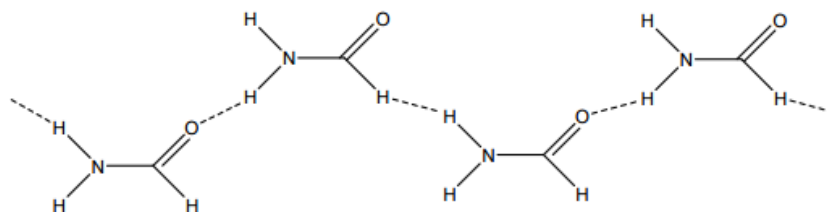


Рисунок 1.17. Структура линейного кластера формамида, образованного за счет водородных связей [115]

Обнаружено, что центральная связь в многочастичных цепях в 2,5 раза прочнее, чем в димере, это обусловлено влиянием эффектов кооперативности [116]. Так же, эффект кооперативности водородных связей аминов и амидов с

протоноакцепторами увеличивается в ряду гетероароматические амины < циклические амиды < линейные амиды. Для комплексов N-метилзамещенных аминов и амидов с алифатическими спиртами эффект кооперативности водородных связей уменьшается в ряду ароматические амины > линейные и циклические амиды > алифатические амины [115,116].

В [117] методами MP2 и B3LYP/D95(d, p) было показано, что энергия водородных связей в кластерах формамида, содержащих от 2 до 15 молекул, существенно возрастает при увеличении числа молекул в цепях. В ходе расчетов было обнаружено проявление кооперативных эффектов, которые вызывают упрочнение водородных связей в цепях в два и более раза [117].

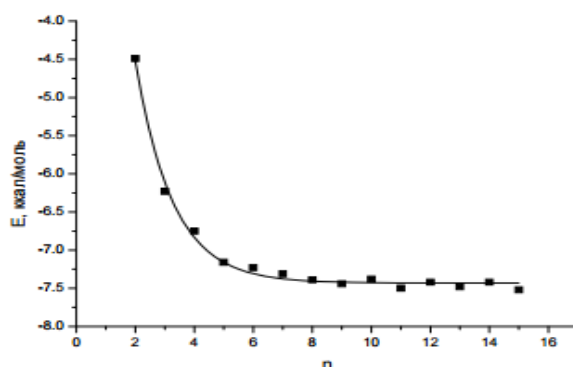


Рисунок 1.18. Зависимость энергии водородной связи в кластерах формамида (E) от количества молекул в кластере (n) [117]

Зависимость энергии водородной связи от числа молекул в комплексе имеет выход на постоянное значение (рис.1.18), что связано с затуханием эффекта кооперативности водородных связей при увеличении числа молекул в кластерах [117].

Свойство кооперативности водородной связи для различных систем более подробно представлено в обзоре [90].

### 1.7. Возможности программы Gaussian для расчета свойств молекулярных систем

Методы квантовой химии стали в последние годы мощным инструментом исследований квантово-химических свойств молекул [118 – 120]. Наиболее распространенным из квантово-химических программных

пакетов, на сегодняшний день, является комплекс программ GAUSSIAN, созданный группой высококвалифицированных специалистов в области квантовой химии, а также профессионалов-программистов, которую возглавляет лауреат Нобелевской премии профессор Дж. Попл (Университет Карнеги, США) [121].

Популярность этого программного пакета основана на том, что это один из самых первых программных пакетов в квантовой химии (первая версия вышла в 1970 г.), и, как следствие, его основные алгоритмы хорошо отлажены и надежны, в каждой новой версии этого программного пакета отражены многие новейшие достижения в области квантовой химии.

Пакет программ GAUSSIAN [121 – 125] позволяет рассчитывать целый ряд свойств молекул и характеристик химических реакций, в том числе:

- энергии и структуры молекул и переходных состояний;
- колебательные частоты, инфракрасные и рамановские спектры;
- термодинамические свойства, энергии связей;
- энергии реакций и пути реакций;
- молекулярные орбитали и заряды атомов;
- мультипольные моменты, поляризуемости и гиперполяризуемости;
- электростатический потенциал и электронную плотность;
- сродство к электрону и потенциал ионизации;
- тензоры экранирования ЯМР и магнитную восприимчивость и др.

Расчеты могут быть как для систем в газовой фазе, так и для учета сольватационных эффектов в растворах. Расчеты охватывают основные и возбужденные состояния.

Список методов расчета энергий включает в себя:

- а) полуэмпирические - CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO, AM1, PM3 (методы, в которых вводятся параметры, значения которых определяются эмпирически путем согласования расчета и эксперимента);

- б) неэмпирические методы самосогласованного поля: RHF (Хартри-Фока с закрытыми оболочками), UHF (Хартри-Фока с открытыми оболочками);
- в) учет корреляции: теория возмущений Меллера-Плесета до 5-го порядка включительно; КВ с 1- и 2- кратными возбуждениями; теория связанных кластеров; CASCSF; GVB-PP;
- г) различные варианты функционалов DFT.

Имеется доступ к автоматизированным методам расчета энергий с высокой точностью: теория G1, G2, G2(MP2) и методы CBS (CBS-4, CBS-q, CBS-Q, CBS-APNO).

В основе вычислительных методов, используемых при квантово-химических расчетах молекул, лежит метод Хартри-Фока-Рутана и приближение МО ЛКАО [126-128].

### Выводы к главе 1

Данные литературного обзора показывают, что углеродные нанотрубки - новая аллотропная модификация углерода - обладают рядом уникальных свойств (высокая прочность на разрыв и жёсткость, электро- и теплопроводность, уникальные сорбционные и оптические свойства, хиральность и др.). Вследствие этого данные наноструктуры являются самым востребованным материалом нанотехнологий. В биомедицине нанотрубки являются перспективной основой для систем целевой доставки различных веществ, визуализации объектов на различных уровнях: молекулярном, клеточном и тканевом. Структурными единицами многих биологически активных веществ являются аминокислоты, что обуславливает актуальность исследований их взаимодействий с углеродными наносорбентами, которые проводятся методами квантовой химии, молекулярной динамики и физико-химическими методами. Основными механизмами взаимодействия нефункционализированных нанотрубок с аминокислотами, по данным литературы, являются силы Ван-дер-Ваальса и  $\pi - \pi$  взаимодействия (для ароматических аминокислот). Исследование взаимодействий

функционализированных УНТ с аминокислотами показало, что в этом случае преимущественными механизмами взаимодействия являются водородные и ковалентные связи.

Свойство хиральности и высокие адсорбционные свойства УНТ, позволяют рассматривать их в качестве перспективных сорбентов для разделения оптических изомеров, однако такие работы в литературе практически не представлены. Получение гомохиральных веществ и исследование фармакологических свойств всех оптических изомеров лекарственных препаратов является одним из важнейших требований современной фармакологии. Несмотря на наличие целого ряда способов энантиоразделения, фундаментальные исследования посвящённые пониманию механизмов разделения энантиомеров не теряют своей актуальности.

В литературном обзоре также кратко описаны основные методы получения углеродных нанотрубок, возможности пакета программ Gaussian для квантово-химического моделирования и дана детальная характеристика кооперативных взаимодействий. Свойство кооперативности (или неаддитивности) заключается в изменении величины межмолекулярного взаимодействия между молекулами в сложных кластерах по сравнению с димерами. Особое внимание в обзоре уделено свойству кооперативности водородных связей, поскольку аминокислоты при адсорбции на поверхности сорбента могут образовывать кластеры за счет водородных связей между сорбатами. По данным литературы, изменение энергии Н-связи в сложном кластере из 10 молекул, по сравнению с димером, составляет, по данным литературы, от 30 до 200%.



## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Характеристика углеродных нанотрубок и аминокислот

В работе в качестве сорбентов использовались углеродные нанотрубки MKN-SWCNT-S1, производства Канада, с характеристиками, представленными в табл.2.1.

Таблица 2.1. Характеристики УНТ MKN-SWCNT-S1.

№ п/п	Название УНТ	Длина наночастиц, мкм	Наружный диаметр, нм	Чистота, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г
1.	УНТ MKN-SWCNT-S1, Канада	0,5-2	1-2	90	1.6-2.0	350

В качестве сорбата в эксперименте использовались L- и D-формы аланина, производства Япония. Физико-химические характеристики аминокислоты представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Физико-химические характеристики аминокислот.

Аминокислота	М,г/моль	pI	Полярность	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>
Аланин	89.094	6,01	Неполярные	2.34	9.69

Изменение содержания ионных форм аминокислот в зависимости от pH раствора при температуре 293<sup>0</sup>К представлено на рис. 2.1.

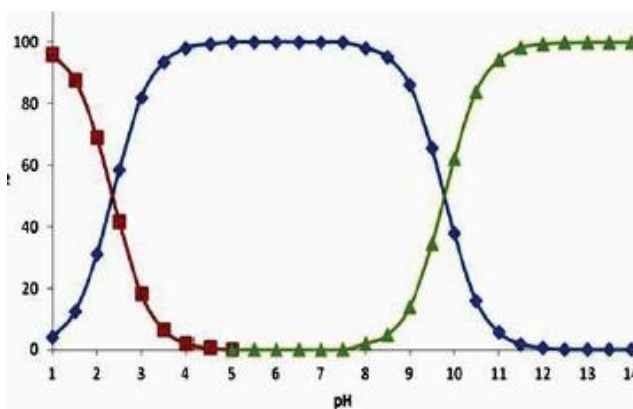


Рисунок 2.1. Изменение содержания ионных форм аланина в зависимости от pH раствора при температуре 293<sup>0</sup>К

Аланин представляет собой алифатическую заменимую аминокислоту, играющую важную роль в биологическом процессе. Заменимой эту кислоту называют потому, что она может синтезироваться в организме при помощи азота [129].

## 2.2. Используемое оборудование

В ходе работы было использовано оборудование, представленное в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Используемое оборудование

№ п/п	Название оборудования	Характеристики
1.	Фотоэлектроколориметр КФК-2	$\lambda=315-980$ нм
2.	Шейкер-инкубатор ES-20/60	T 25-80 °C, 50-250 об/мин
3.	Ультразвуковая установка МЭФ91	интенсивность воздействия до 250 Вт/см <sup>2</sup> УЗ
4.	Термостат суховоздушный ТС 1/20 спу	температурный диапазон термостатирования от +5 до +60 C°.

## 2.3. Определение энантимеров аланина в водных растворах

Определение содержания АК в водном растворе проводилось фотометрическим методом.

Первоначально были построены градуировочные зависимости оптической плотности от концентрации исследуемых L- и D-аминокислот в водном растворе. Для этого были приготовлены водные растворы изучаемых аминокислот различных концентраций.

Отбирали аликвоты - 5 мл раствора каждой концентрации, к которым добавляли 5 мл 0,1 М водного раствора сульфата меди (II). В полученную смесь по каплям добавляли 0,1 М водный раствор гидроксида натрия до получения опалесценции.

Затем приготовленный раствор фильтровали через складчатый фильтр (красная лента). Оптическую плотность полученных растворов измеряли на фотоэлектроколориметре в кюветах с толщиной слоя 3 см.

#### 2.4. Построение изотерм адсорбции

Для построения изотерм адсорбции исследуемых аминокислот навески углеродных нанотрубок (массой 0,01 г) заливали водными растворами аминокислот различных концентраций. Готовые суспензии исследуемых аминокислот различных концентраций с углеродными нанотрубками подвергались воздействию ультразвука (3-5 минут), и затем непрерывно перемешивались 8 часов в шейкер-инкубаторе при температуре 20 С°.

После перемешивания оставляли суспензии на 14 часов при 20 С° в статическом режиме, после чего суспензию отфильтровывали через складчатый фильтр (красная лента). Из полученного фильтрата отбирали аликвоту. К аликвоте объемом 5 мл добавляли 5 мл раствора сульфата меди (II), по каплям прибавляли раствор гидроксида натрия до появления опалесценции. Полученную смесь доводили дистиллированной водой до метки, соответствующей объему  $V=20$  мл, тщательно перемешивали и фильтровали через складчатый фильтр (красную ленту).

Зависимости оптической плотности водных растворов АК от концентрации АК представлены на рис. 2.2 – 2.3.

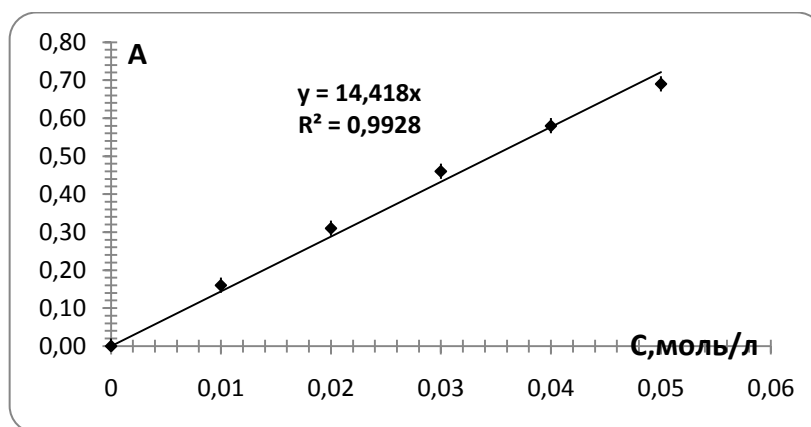


Рисунок 2.2. Градуировочный график для определения L-аланина методом фотометрии

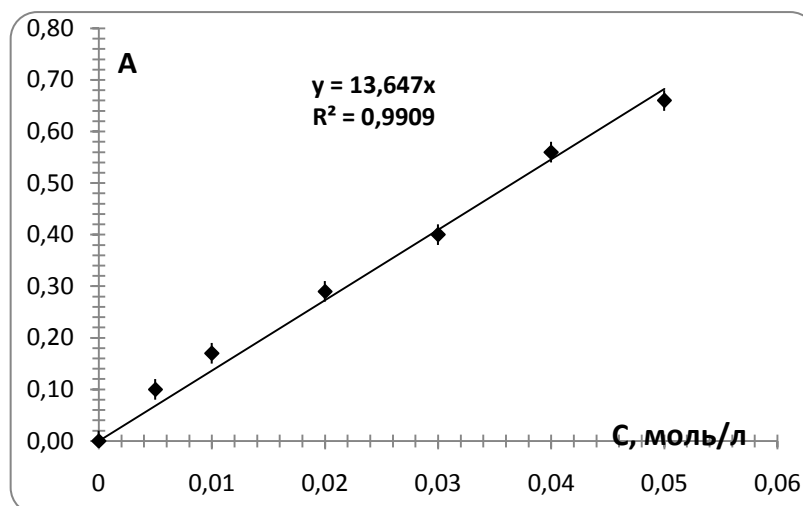


Рисунок 2.3. Градуировочный график для определения D-аланина методом фотометрии

Время установления равновесия было выявлено в результате кинетических исследований и составило 22 часа при  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 2.5. Пикнометрическое измерение плотности растворов

Для определения плотности исследуемых аминокислот чистый сухой пикнометр взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Затем заполняют его раствором аминокислоты, закрывают пробкой и помещают в термостат. Выдерживают при температуре  $20\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , взвешивая пикнометр до того момента, пока исследуемая АК не стабилизируется и не достигнет постоянной массы.

После этого пикнометр освобождают от раствора, ополаскивают водой, заполняют дистиллированной водой и проводят те же операции, что и с исследуемым раствором.

Относительную плотность жидкости вычисляют по формуле 2.1.

$$\rho_{20} = \frac{m_1 - m_0 + 0,012}{m_2 - m_0 + 0,012} * 0,9982 \quad (2.1)$$

где 0,09982 – плотность воды при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{г/см}^3$ ,

0,012- плотность воздуха при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{г/см}^3$ ,

$m_1$  – масса пикнометра с испытуемой жидкостью, г.

$m_0$  – масса пустого пикнометра, г.

$m_2$  – масса пикнометра с водой, г.

В главе 3 (п.3.2.1) на рис. 3.3 представлены результаты пикнометрических измерений зависимости плотности аминокислот от концентраций для исследуемой аминокислоты.

## 2.6. Вывод аналитического выражения уравнения изотермы адсорбции

Аналитическое выражение изотермы адсорбции было получено в нашей работе [130].

В случае, когда мономеры, димеры, кластеры  $n$  молекул образуются при адсорбции мономерных молекул  $A$  на поверхности сорбента  $S$ , адсорбция описывается системой уравнений:

$$\begin{cases} S + A = SA \\ S + 2A = SA_2 \\ \dots \\ S + nA = SA_n \end{cases} \quad (2.2)$$

Предполагается, что поверхность сорбента является кусочно-однородной и на одинаковых участках сорбента формируются одинаковые кластеры сорбата. Коэффициенты равновесия процессов (2.2), выраженные через долю покрытия поверхности адсорбированными молекулами [131,132]:

$$K_i = \frac{\theta_i}{(1 - \sum_{i=1}^n \theta_i) C_A^i} \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (2.3)$$

$\theta_i$ - доля поверхности, занимаемая кластером размерности  $i$  (называемом ниже  $i$ -кластером);

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

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

$n$  - максимальная размерность сорбированных кластеров;

$C_A$  - концентрация сорбтива в растворе.

В каждом  $i$  - кластере возможны межмолекулярные взаимодействия между всеми мономерами.

Первый слой  $i$  - кластеров (на поверхности сорбента), занимает часть поверхности  $\theta_i$ . (текущий индекс  $i = 1, 2, \dots, n$ ). Тогда количество мономеров в первом слое  $i$  - кластеров равно  $N_{max} \theta_i$ ,  $N_{max}$  представляет собой

максимальное количество реакционных центров на 1 г сорбента, на котором возможна адсорбция (один реакционный центр является местом для сорбции одного мономера). Если в первом слое кластера  $i$  находится  $m_i$  мономеров, то количество мономеров в вышележащих слоях  $i$ -кластера в  $\frac{i-m_i}{m_i}$  больше, чем в первом слое. Следовательно, количество мономеров в вышележащих слоях  $i$ -кластеров равно  $N_{max} \frac{i-m_i}{m_i} \theta_i$ , ( $i = 1, 2, \dots, n$ ).

Количество мономеров, сорбированных в виде  $i$ -кластеров:

$$N^{(i)} = N_{max} \theta_i + N_{max} \frac{i-m_i}{m_i} \theta_i = N_{max} \frac{i}{m_i} \theta_i, (i=1, 2, \dots, n) \quad (2.4)$$

Соответствующее число молей

$$q_i = \frac{N^{(i)}}{N_A} = \frac{N_{max}}{N_A} \frac{i}{m_i} \theta_i, \quad (2.5)$$

$N_A$  – число Авогадро.

Тогда число молей сорбированного вещества в форме кластеров различных размерностей равно

$$q = q_1 + q_2 + \dots + q_n = \frac{N_{max}}{N_A} (\theta_1 + \frac{2}{m_2} \theta_2 + \dots + \frac{n}{m_n} \theta_n). \quad (2.6)$$

где -  $q_1, q_2, \dots, q_n$  количество сорбата, закрепленного на сорбенте в виде мономеров, димеров, ...  $n$ -кластеров.

Тем не менее,  $i$ -кластер занимает часть поверхности сорбента  $\theta_i$ , и доля занятых участков будет определяться уравнением

$$\theta_{occup} = \theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_n. \quad (2.7)$$

Определим  $\theta_i$  из (2.3)

$$\theta_i = K_i (1 - \sum_{i=1}^n \theta_i) \quad (2.8)$$

Просуммируем уравнения (2.8) по  $i$ , раскрывая при этом скобки в правой части данного уравнения:

$$\theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_n = K_1 C_A + K_2 C_A^2 + \dots + K_n C_A^n - (K_1 C_A + K_2 C_A^2 + \dots + K_n C_A^n) \sum_{i=1}^n \theta_i$$

Перенесем член с  $\sum_{i=1}^n \theta_i$  из правой части в левую

$$\sum_{i=1}^n \theta_i + \sum_{i=1}^n \theta_i (K_1 C_A + K_2 C_A^2 + \dots + K_n C_A^n) = K_1 C_A + K_2 C_A^2 + \dots + K_n C_A^n$$

Отсюда найдем  $\sum_{i=1}^n \theta_i$ :

$$\sum_{i=1}^n \theta_i = \frac{K_1 C_A + K_2 C_A^2 + \dots + K_n C_A^n}{1 + K_1 C_A + K_2 C_A^2 + \dots + K_n C_A^n}$$

из последнего выражения определяем  $1 - \sum_{i=1}^n \theta_i$ , входящее в правую часть (2.8)

$$(1 - \sum_{i=1}^n \theta_i) = 1 - \frac{K_1 C_A + K_2 C_A^2 + \dots + K_n C_A^n}{1 + K_1 C_A + K_2 C_A^2 + \dots + K_n C_A^n} = \frac{1}{1 + K_1 C_A + K_2 C_A^2 + \dots + K_n C_A^n}$$

Подставляя  $(1 - \sum_{i=1}^n \theta_i)$  в (2.8), получим  $\theta_i$ :

$$\theta_i = \frac{K_i C_A^i}{1 + K_1 C_A + K_2 C_A^2 + \dots + K_n C_A^n} \quad (2.9)$$

Подставим  $\theta_i$  в (2.6), получим уравнение изотермы в виде:

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + \frac{2}{m_2} K_2 C_e^2 + \dots + \frac{i}{m_i} K_i C_e^i + \dots + \frac{n}{m_n} K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + \frac{i}{m_i} K_i C_e^i + \dots + K_n C_e^n}, \quad q_m = \frac{N_{max}}{N_A}, \quad (2.10)$$

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

$q_{max}$  — максимально возможное количество молей мономеров, которые могут быть сорбированы,  $q_m$  — максимально возможное количество молей мономеров, которые могут быть сорбированы при однослойном покрытии.

Вклад в величину адсорбции кластеров размерности  $i$  определяется согласно (2.10) по формуле

$$q = q_m \frac{\frac{i}{m_i} K_i C_e^i}{1 + K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_n C_e^n}.$$

Несмотря на большое число параметров уравнения изотермы (2.10) их число для конкретных систем невелико. Эти параметры определяются по данным изотермы адсорбции методом нелинейной подгонки кривой.

В настоящее время доступно большое количество программных пакетов для определения неизвестных параметров по набору точек экспериментальной изотермы адсорбции (Datafit, Scilab, Matlab Curve Fitting, Fityk и т. д.). Это позволяет, определив значения параметров изотермы (2.10)

выявить структуру сорбата на поверхности сорбента. А именно, значения  $i$  ( $i=1,2,\dots,n$ ) представляют собой размерности кластеров, сорбированных на поверхности сорбента, а  $m_i$  определяет количество мономеров в первом слое кластера размерности  $i$ ,  $i-m_i$  определяет их число в вышележащих слоях.

Коэффициент  $\frac{n}{m_n} \geq 1$  в (2.10) отражает увеличение сорбции вследствие вклада в сорбцию вышележащих слоев (лежащих над первым слоем), по сравнению с емкостью монослоя.

Частными случаями (2.10) являются:

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

В этом случае каждый  $n$ -кластер располагается вдоль поверхности сорбента. При этом уравнение изотермы имеет вид:

$$q = q_{max} \frac{b_1 C_A + b_2 C_A^2 + \dots + b_n C_A^n}{1 + b_1 C_A + b_2 C_A^2 + \dots + b_n C_A^n} \quad (2.12)$$

2.  $m_2 = m_3 = \dots = m_n = 1$ . В этом случае в первом слое каждого кластера находится один мономер. Это возможно, например, если каждый  $i$ -кластер «перпендикулярен» поверхности сорбента. При этом уравнение изотермы принимает вид

$$q = q_{max} \frac{b_1 C_A + 2b_2 C_A^2 + \dots + n b_n C_A^n}{1 + b_1 C_A + b_2 C_A^2 + \dots + b_n C_A^n} \quad (2.13)$$

Уравнение (2.13) соответствует процессу многослойной адсорбции. Из (2.13) путем простых преобразований с предположениями теории БЭТ получатся уравнение изотермы БЭТ. Если уравнения системы (2.2) являются результирующими уравнениями сложных реакций, происходящих в несколько элементарных стадий, константы в (2.10) будут равны произведению констант равновесия соответствующих элементарных реакций. Это соответствует заключению теории химической кинетики, согласно которой константа равновесия сложной реакции является произведением констант равновесия элементарных реакций.



## 2.7. Расчет энергии взаимодействия Ван-дер-Ваальса (ВДВ) между аминокислотой и нанотрубкой.

Для оценки энергии взаимодействия сорбент-сорбат в главе 4 использовались формулы Ван-дер-Ваальса. ВДВ взаимодействие между двумя молекулами определяется тремя составляющими:

- ✓ ориентационное - обусловлено взаимодействием собственных дипольных моментов молекул;
- ✓ индукционное - обусловлено взаимодействием собственного дипольного момента одной молекулы с индуцированным им дипольным моментом другой молекулы;
- ✓ дисперсионное - обусловлено взаимодействием флуктуационных "мгновенных" дипольных моментов молекул:

$$W_{ВДВ} = W_{ориен} + W_{инд} + W_{дисп} \quad (2.14)$$

Ориентационная составляющая энергии ВДВ между двумя системами с дипольными моментами  $d_{AA}$  и  $d_{CNT}$  в диполь - дипольном приближении определяется по формуле [133]:

$$W_{ориент} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{d_{CNT}^2 d_{AA}^2}{kT R^6} \quad (2.15)$$

$r$  - расстояние между центрами масс молекул,

$\mathbf{n}$  – вектор вдоль линии, соединяющий молекулы.

Индукционная составляющая энергии ВДВ между системой с дипольным моментом  $d_{AA}$  и дипольным моментом  $d_{инд}$ , индуцированным аминокислотой в нанотрубке, определяется по формуле [133]:

$$W_{инд} = -\frac{1}{R^6} [d_{CNT}^2 \bar{\alpha}_{AA} + d_{AA}^2 \bar{\alpha}_{CNT}] = W_{инд1} + W_{инд2} \quad (2.16)$$

где:  $\bar{\alpha}_{AA}$  – средняя поляризуемость аминокислоты;  $\bar{\alpha}_{CNT}$  – средняя поляризуемость углеродной нанотрубки,  $R$  - расстояние между центрами собственных и индуцированных дипольных моментов.

$W_{инд1}$  обусловлена взаимодействием диполя аминокислоты с индуцированным аминокислотой диполем в УНТ.  $W_{инд2}$  обусловлена

взаимодействием диполя нанотрубки с индуцированным нанотрубкой диполем в аминокислоте

Дисперсионное взаимодействие определяется квантово-механическими флуктуациями электронной плотности. Оценка дисперсионной энергии может быть проведена по формуле Лондона [133]:

$$W_{\text{дисп}} = -3/2 \frac{I_{AA} I_{CNT} \bar{\alpha}_{AA} \bar{\alpha}_{CNT}}{I_{AA} + I_{CNT} r^6} \quad (2.17)$$

где  $I_{AA}$  и  $I_{CNT}$  - первые потенциалы ионизации взаимодействующих молекул,  $\bar{\alpha}_{AA}$ ,  $\bar{\alpha}_{CNT}$  - их поляризуемости,  $r$  - расстояние между молекулами.

## 2.8. Компьютерный эксперимент

В работе был выполнен квантово-химический расчет энергии адсорбции энантиомеров аланина из водного раствора при нейтральных pH на правовращающих углеродных нанотрубках хиральности (7,5) с открытыми концами и длиной 9 сегментов. Хиральный угол нанотрубки равен  $24,5^{\circ}$ . В условиях эксперимента исследуемые аминокислоты в водном растворе существуют в цвиттер-ионной форме. Влияние растворителя (воды) на структуру и свойства цвиттерионов аминокислот и нанотрубок, а также систем аминокислота - УНТ было проведено с использованием модели сольватации РСМ [134,135].

В стартовых структурах аминокислоты были расположены на внешней стороне, открытом конце и внутри УНТ. Оптимизация структур проводилась с использованием программы Gaussian 09 [136,137] методом B3LYP/6-31G(d,p) с учетом дисперсионной поправки GD3 [138] на базе вычислительного кластера Суперкомпьютерного центра Воронежского государственного университета. Поскольку УНТ обладают высокой поляризуемостью, учет дисперсионной поправки позволяет получить энергии сорбционных свойств УНТ с повышением точности совпадения характеристик моделируемого сорбента со свойствами реального сорбента.

Энергии адсорбции рассчитывались по формуле

$$E^{\text{адс}} = E^{\text{сорбат}} + E^{\text{УНТ}} - E^{\text{сорбат+УНТ}} \quad (2.18)$$

$E^{\text{адс}}$  - энергия адсорбции,  $E^{\text{сорбат}}$  - энергия частицы, сорбция которой изучается,  $E^{\text{УНТ}}$  - энергия УНТ,  $E^{\text{сорбат+УНТ}}$  - энергия системы УНТ-сорбированная частица, все энергии рассчитаны с учетом дисперсионных поправок.

Учет дисперсионных поправок состоит во введении в выражение энергии атомно-молекулярной системы дополнительного члена

$$E_{\text{ТФП-д}} = E_{\text{ТФП}} + E_{\text{дисп}} \quad (2.19)$$

где  $E_{\text{ТФП}}$  - самосогласованная энергия, рассчитанная с использованием расчетной модели теории функционала плотности (ТФП) B3LYP/ 6-31G(d,p),  $E_{\text{дисп}}$  - эмпирическая дисперсионная поправка. Метод GD3 [135] добавляет в базовый функционал теории функционала плотности масштабирующий и демпфирующий подгоночные члены известного ряда дисперсионной энергии

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} - A \quad (2.20)$$

в виде

$$E_{\text{дисп}} = -\sum_{n=6,8} S_n \sum_{i,j>i}^{N_{\text{ам}}} \frac{C_n^{ij}}{(R_{ij})^n} f_{\text{damp}} \quad (2.21)$$

$$f_{\text{damp}}(R_{ij}) = \frac{1}{1+6(R_{ij}/(S_{r,n}R_0^{\text{ij}}))^{-a_n}} \quad (2.22)$$

Здесь дисперсионные коэффициенты  $C_n^{ij}$  для каждой пары атомов  $i$  и  $j$  получены как среднее геометрическое табличных элементарных значений, просуммированных по всем межъядерным расстояниям. Данные коэффициенты модулируются с помощью функции демпфирования  $f_{\text{damp}}$ . Масштабирующие члены  $s_6$  и  $s_8$ , оптимизированы [135].  $N_{\text{ам}}$  - число атомов системы. Подгоночные параметры для функционала B3LYP равны  $s_6=1.0000$ ,  $s_8 = 1.7030$ ,  $s_{r,6} = 1,2610$  [139].

Для всех структур была выполнена проверка на отсутствие в ИК спектре мнимых частот.

## **Выводы к главе 2**

В данной главе описаны физико-химические характеристики изученных объектов и используемое оборудование.

Представлена методика определения энантиомеров аланина в водных растворах и пикнометрическое измерение плотности исследуемых растворов.

Показан вывод аналитического выражения уравнения изотермы адсорбции. Приведен способ расчета энергии Ван-Дер-Ваальсова взаимодействия между аминокислотой и углеродной нанотрубкой, а так же, представлен компьютерный эксперимент, применяемый в данной работе.

### ГЛАВА 3. КООПЕРАТИВНАЯ МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ АЛАНИНА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

В настоящей главе построены изотермы адсорбции L- и D-аланина на углеродных нанотрубках, рассчитаны коэффициенты разделения энантимеров аланина и определены параметры модели изотермы кооперативной адсорбции, рассмотренной в разделе 2.6, на основе которых предложена интерпретация структуры сорбата на поверхности нанотрубок.

#### 3.1 Изотермы адсорбции энантимеров аланина углеродными нанотрубками MKN-SWCNTS1 из водного раствора

Изотермы адсорбции L- и D-аланина углеродными нанотрубками MKN-SWCNT-S1 из водного раствора, построенные в соответствии с методикой подраздела 2.4 представлены на рис. 3.1.

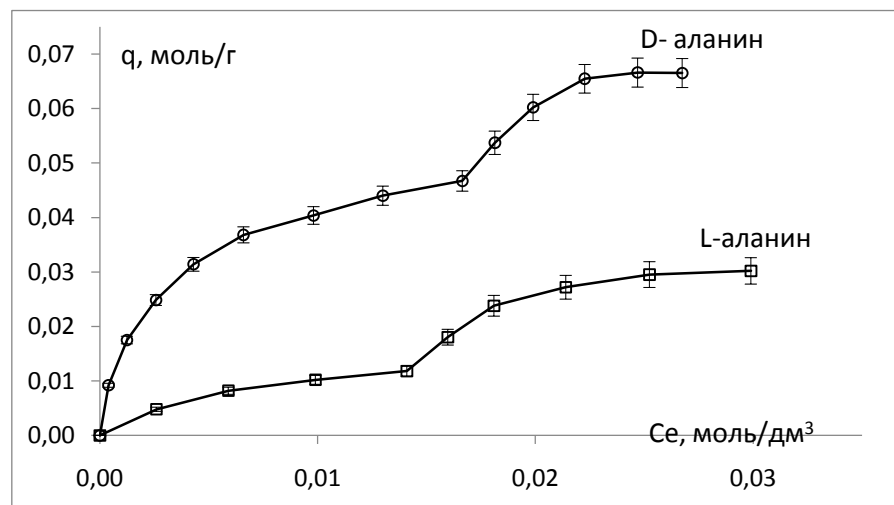


Рисунок 3.1. Изотермы адсорбции L- и D-аланина углеродными нанотрубками MKN-SWCNT-S1

Изотермы, представленные на рис.3.1, имеют перегибы и 2 плато.

Как следует из рис. 3.1, адсорбция D-аланина исследованными нанотрубками из водного раствора является более высокой, чем L-аланина. Это обусловлено свойством хиральности углеродных нанотрубок и сорбатов, поскольку оптические изомеры могут различным образом взаимодействовать только с хиральными сорбентами. Поскольку D-аланин сорбируется на

используемых УНТ лучше, чем L-аланин, следовательно, данные УНТ преимущественно содержат трубки одинакового типа (правовращающие или левовращающие).

На основе данных, полученных при построении изотерм, проведена оценка теоретических коэффициентов разделения энантиомеров аланина на углеродных нанотрубках.

### 3.2 Коэффициенты разделения энантиомеров аланина

Для характеристики распределения изомеров аминокислот между раствором и нанотрубкой рассчитаны коэффициенты распределения, равные отношению равновесных концентраций L- (D) изомеров в сорбенте и растворе:

$$D_{L(D)} = \frac{c_{\text{сорб}}}{c_e} \quad (3.1)$$

Коэффициенты разделения определены по формуле:

$$\alpha = \frac{D_D}{D_L} \quad (3.2)$$

где  $D_D$  и  $D_L$  коэффициенты распределения энантиомеров аланина.

На рис. 3.2. представлена зависимость коэффициентов распределения энантиомеров аланина от концентрации раствора.

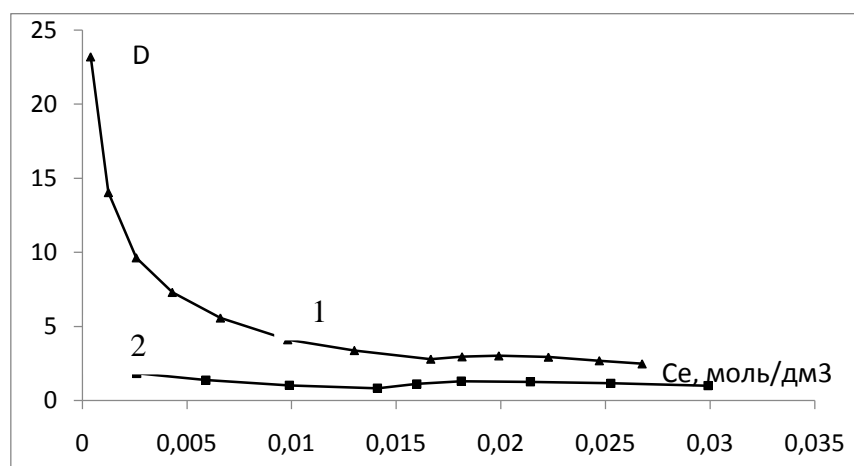


Рисунок 3.2. Зависимость коэффициентов распределения L-аланина (1) и D-аланина (2) от концентрации раствора

Коэффициенты распределения энантиомеров аланина выше единицы, что свидетельствует о преимущественном извлечении его из раствора в сорбент.

Коэффициенты разделения для энантиомеров аланина представлены в таблице 3.1

Таблица 3.1. Коэффициенты разделения энантиомеров аланина

Исходная концентрация, моль/дм <sup>3</sup>	0,005	0,01	0,015	0,02	0,025	0,03	0,035	0,04	0,045
$\alpha$	12,56	10,10	9,35	8,73	4,94	3,13	2,66	2,40	2,93

Наилучшие условия для разделения L- и D-аланина достигаются при низких концентрациях.

Для понимания различного сродства использованных нанотрубок к энантимерам аланина, изотермы адсорбции L- и D-аланина углеродными нанотрубками (рис.3.1) проанализированы на основе модели изотермы кооперативной адсорбции, представленной в разделе 2.6, а также в главе 4 выполнен квантово-химический расчет модельных систем L- D- аланин – углеродная нанотрубка в водном растворе.

### **3.3 Кооперативная адсорбция L-аланина на углеродных нанотрубках из водного раствора**

Применим к интерпретации изотермы адсорбции L-аланина модель, описывающую адсорбцию мономеров  $A$  на поверхности сорбента  $S$  с образованием систем  $SA, SA_2, \dots, SA_n$ , представленную в разделе 2.6 и покажем кооперативный характер адсорбции.

Поскольку данная модель описывает случай формирования на поверхности сорбента кластеров различных размерностей из *мономерных* молекул внешнего раствора, сначала докажем, что в области используемых

концентраций во внешнем растворе аминокислота находится в форме мономеров.

### 3.3.1 Концентрационная зависимость плотности водных растворов энантиомеров аланина

В соответствии методикой, описанной в подразделе 2.5, пикнометрически исследована зависимость плотности L-D-аланина от концентрации аминокислоты.

Результаты представлены на рис.3.3 для L-(D)-аланина.

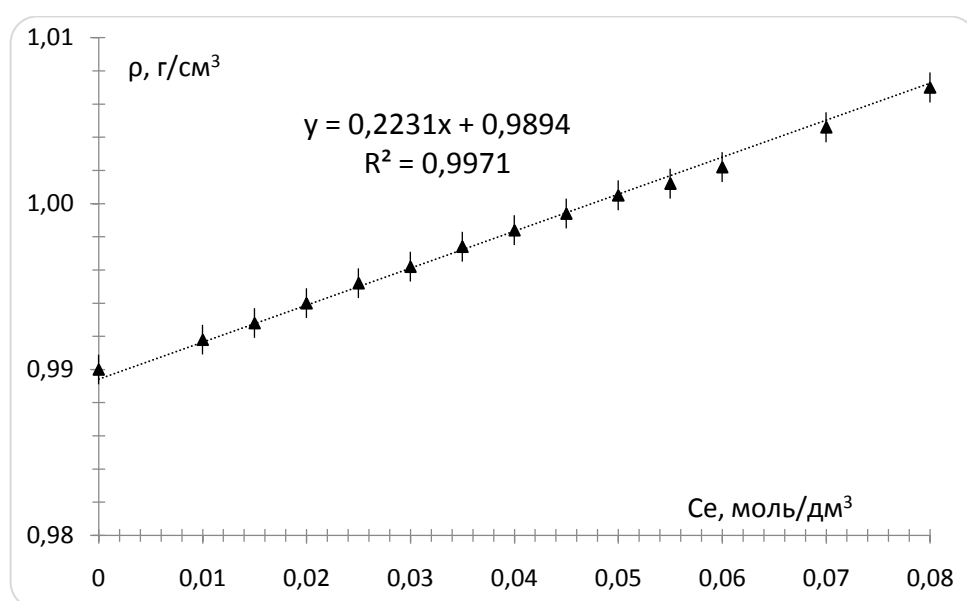


Рисунок 3.3. Зависимость плотности водного раствора L- (D) - аланина от концентрации аминокислоты

Эксперимент показал, что концентрационная зависимость плотности водных растворов L- и D-аланина, в пределах погрешности эксперимента, одинакова и является линейной. Это в совокупности с данными ИК спектроскопии, представленными в литературе [115], подтверждает существование изомеров аланина в водном растворе в области исследуемых концентраций в форме мономеров. Таким образом, применение модели кооперативной адсорбции к интерпретации изотерм правомочно.



### 3.3.2 Определение параметров кооперативной адсорбции L-аланина на углеродных нанотрубках MKN-SWCNT-S1

Определим параметры уравнения изотермы адсорбции L-аланина на УНТ MKN-SWCNT-S1, используя экспериментальную изотерму адсорбции и аналитическое уравнение изотермы кооперативной адсорбции, полученное в разделе 2 п. 2.6, которое имеет вид:

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + \frac{2}{m_2} K_2 C_e^2 + \dots + \frac{n}{m_n} K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_2 C_e^2 + \dots + K_n C_e^n}, \quad (3.3)$$

$q$  - адсорбция,  $C_e$  - равновесная концентрация,  $K_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ )- коэффициенты равновесия процесса адсорбции  $i$  мономерных молекул  $A$  на поверхности сорбента  $S$  с образованием кластера  $SA_i$ ,  $n$  - максимальная размерность кластера из мономеров сорбата, которые закрепляются на поверхности  $S$ ,  $m_n$  - число мономеров сорбата, находящихся в первом слое кластера размерности  $n$  (на поверхности сорбента),  $q_m$  - максимально возможное количество молей мономеров, которые могут быть адсорбированы при однослойном покрытии (емкость монослоя),  $q_{max} = q_m \frac{n}{m_n}$  - максимальное количество сорбированных молей сорбата.

Параметры уравнения изотермы (3.3)  $K_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ),  $q_m$ ,  $m_n$  определены нами в работе [1] методом нелинейной подгонки экспериментальной изотермы адсорбции L-аланина на углеродных нанотрубках (рис. 3.1, кривая 2) к аналитическому виду (3.3). При этом получены следующее аналитическое выражение уравнения изотермы адсорбции L-аланина на нанотрубках MKN-SWCNT-S1 и численные значения параметров данного уравнения:

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + \frac{7}{2} K_7 C_e^7}{1 + K_1 C_e + K_7 C_e^7} = q_1 + q_7; \quad q_1 = q_m \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e + K_7 C_e^7}; \quad q_7 = q_m \frac{\frac{7}{2} K_7 C_e^7}{1 + K_1 C_e + K_7 C_e^7}. \quad (3.4)$$

$$\text{где } q_m = 9,26 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г}; \quad K_1 = 1,41 \cdot 10^3 \frac{\text{л}}{\text{моль}}; \quad b_7 = 5,13^{13} \left( \frac{\text{л}}{\text{моль}} \right)^7; \quad R^2 = 0,990. \quad (3.5)$$

Полученное значение  $q_m$  означает, что емкость монослоя для L-аланина составляет  $9,26 \cdot 10^{-3}$  моль/г. Данное значение немного меньше, чем ордината

конечной части первого плато. Значение  $q_{max} = q_m \cdot \frac{7}{2} = q_m \cdot \frac{n}{m_n} \sim 0,032 \frac{\text{моль}}{\text{г}}$  максимальное число молей сорбированных мономеров с учетом вышележащих слоев. Это значение приближенно равно ординате конца второго плато.

Зная величину  $q_m$  (3.5), можно определить удельную площадь поверхности УНТ MKN-SWCNT-S1 по формуле:

$$SSA = q_m N_A \cdot CSA, \quad (3.6)$$

где  $CSA$  - площадь поперечного сечения одного цвиттер-иона аланина,

$N_A$  - число Авогадро.

Используя в качестве площади поперечного сечения одного цвиттер-иона аланина значение  $\sim 17 \text{ \AA}^2$ , и значение  $q_m$  из (3.5) оцененное из оптимизированной структуры цвиттер-иона аланина, по формуле (3.6) находим, что удельная площадь поверхности приблизительно равна  $948 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Полученная величина удельной площади поверхности в 2,7 раза больше, чем паспортное значение удельной площади поверхности УНТ MKN-SWCNT-S1 ( $350 \text{ м}^2/\text{г}$ ), рассчитанное методом БЭТ, что обусловлено диспергированием УНТ в водном растворе аминокислоты. Таким образом, удельная площадь поверхности, определенная по величине адсорбции инертного газа порошком нанотрубок (паспортные данные) может существенно отличаться от таковой при исследовании адсорбции в растворах. Использование ультразвуковой обработки, диспергирующих веществ и других средств для разбиения агломератов УНТ при проведении экспериментов в растворах может существенно увеличить удельную площадь поверхности вследствие уменьшения размеров агломератов по сравнению с удельной площадью поверхности порошка. Однако в настоящее время отсутствуют методы, позволяющие определить удельную площадь поверхности с учетом изменений структуры сорбента в растворе в ходе эксперимента. Предлагаемая модель позволяет рассчитать удельную площадь

поверхности сорбента в растворе после всех его структурных изменений по данным изотермы адсорбции.

Заметим, что полученное значение удельной площади поверхности УНТ является ее нижней границей, поскольку в правую часть (3.6) должна входить не площадь поперечного сечения сорбата, а значение площади, необходимой для адсорбции 1 молекулы аминокислоты, которую достаточно сложно оценить.

Вид уравнения изотермы (3.4) позволяет сделать вывод о том, что L-аланин сорбируется на поверхность нанотрубки в виде мономеров и семимерных кластеров, т.к. согласно анализу выражения (2.10) раздела 2, степень, в которую возводится концентрация в уравнении изотермы, интерпретируется как размерность сорбированного кластера. При этом коэффициент  $7/2$  перед членом в уравнении изотермы (3.4) означает, что кластер из 7 молекул L-аланина занимает 2 элементарных участка сорбента (цифра 2 в знаменателе дроби  $7/2$ ), то есть, в первом слое присутствуют два цвиттер-иона аминокислоты, а остальные 5 молекул 7-кластера расположены в вышележащих слоях (раздел №2, п. 2.6).

График изотермы адсорбции L-аланина с параметрами (3.5) и его разложение на вклады в данную изотерму мономеров ( $q_1$ ) и семимерных кластеров ( $q_7$ ) показан на рис.3.4.

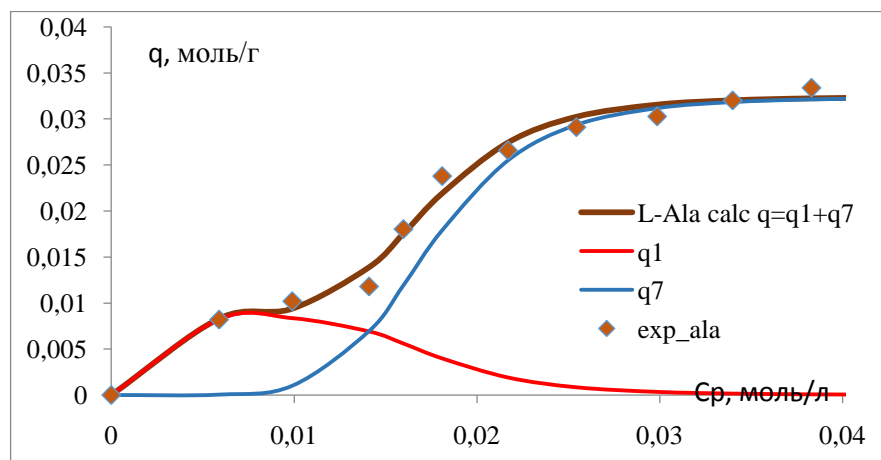


Рисунок 3.4. Разложение изотермы адсорбции L-аланина (3.4) с параметрами (3.5) на вклады в величину адсорбции мономеров ( $q_1$ ), и семимерных кластеров ( $q_7$ )

Из рис. 3.4 следует, что при концентрации внешнего раствора  $C_e < 0,007$  моль/л основной вклад в изотерму (3.4) дает сорбция мономеров ( $q_1$ ). При  $C_e > 0,008$  моль/л закрепление аминокислоты на УНТ в виде мономеров начинает снижаться, а в виде кластеров из 7 молекул - увеличиваться. При концентрациях  $C_e > 0,03 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$  сорбат на поверхности сорбента в виде мономеров отсутствует, L-аланин на поверхности нанотрубки закрепляется в виде кластеров из 7 цвиттер-ионов. При значении равновесной концентрации аминокислоты во внешнем растворе  $\sim 0,014 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$  (точка пересечения кривых  $q_1$  и  $q_7$ ) вклад в величину адсорбции L-аланина на УНТ мономеров и 7-кластеров одинаков.

Можно предположить следующую картину сорбционного процесса. При малых концентрациях внешнего раствора аминокислота адсорбируется в форме мономеров. При достаточном, но не полном заполнении первого слоя новые молекулы аминокислоты адсорбируются на поверхности не так, как в теории Ленгмюра без взаимодействия с уже сорбированным ранее мономером, а фиксируются вблизи него, образуя с ним водородные связи, и, в данном месте начинает формироваться кластер сорбата. При увеличении концентрации возможность сорбатов образовать водородные связи друг с другом, стимулирует кооперативную сорбцию цвиттер-ионов кислоты, состоящую в том, что молекулы сорбата не формируют второй слой, а образуют водородные связи друг с другом и адсорбированными цвиттер-ионами аминокислоты с образованием результирующего семимерного кластера. При этом в первом слое находятся 2 цвиттер-иона L-аланина и 5 - вышележащих слоях. Вследствие свойства кооперативности водородных связей образование кластера с большим числом цвиттер-ионов сорбата энергетически более выгодно, чем образование второго слоя на поверхности сорбента, что количественно показано в главе 4 (табл. 4.4, подраздел 4.2).

Разложение изотермы на вклады в адсорбцию кластеров различных размерностей (рис.3.4), позволяет заключить, что форма изотерм адсорбции

энантиомеров аланина, имеющих два плато обусловлена адсорбцией в виде различных кластеров. А именно, при низких концентрациях основной вклад в изотерму обусловлен сорбцией мономеров. Первоначальное связывание вещества в виде мономеров стимулирует при увеличении концентрации присоединение новых порций сорбата на уже адсорбированные цвиттер-ионы аминокислоты. Вследствие этого L-аланин сорбируется на поверхности УНТ преимущественно в виде мономеров и семимерных кластеров. Первое плато на изотерме обусловлено адсорбцией мономеров сорбата на поверхности сорбента, второе плато - адсорбцией семичастичных кластеров.

Сравним экспериментальную изотерму адсорбции с изотермой адсорбции, полученной по методу БЭТ.

Для однородной поверхности изотерма может быть описана уравнением БЭТ для жидких сред [140]:

$$q = \frac{q_m K_S C_e}{(1 - K_L C_e)(1 - K_L C_e + K_S C_e)} \quad (3.7)$$

где  $q$  - адсорбция, ммоль/г;  $q_m$  - емкость монослоя, ммоль/г;  $C_e$  - равновесная концентрация раствора, ммоль/дм<sup>3</sup>;  $K_S$  - константа сорбционного равновесия адсорбент - адсорбат, дм<sup>3</sup>/ммоль;  $K_L$  - константа сорбционного равновесия для полимолекулярного слоя, дм<sup>3</sup>/ммоль.

Для определения значений констант, входящих в уравнение изотермы БЭТ и построения графических зависимостей использовали линеаризованную форму данной модели, представленной следующим выражением:  $\frac{C_e}{q(1 - K_L C_e)} = \frac{1}{q_m K_S} + \frac{C_e(K_S - K_L)}{q_m K_S}$ .

В данной работе параметр  $K_L$  подбирался аналогично тому, как показано в работах [141, 142], исходя из максимальной величины достоверности коэффициента детерминации прямой в координатах  $C_e - C_e/q_m(1 - K_L C_e)$ , (рис. 3.5).

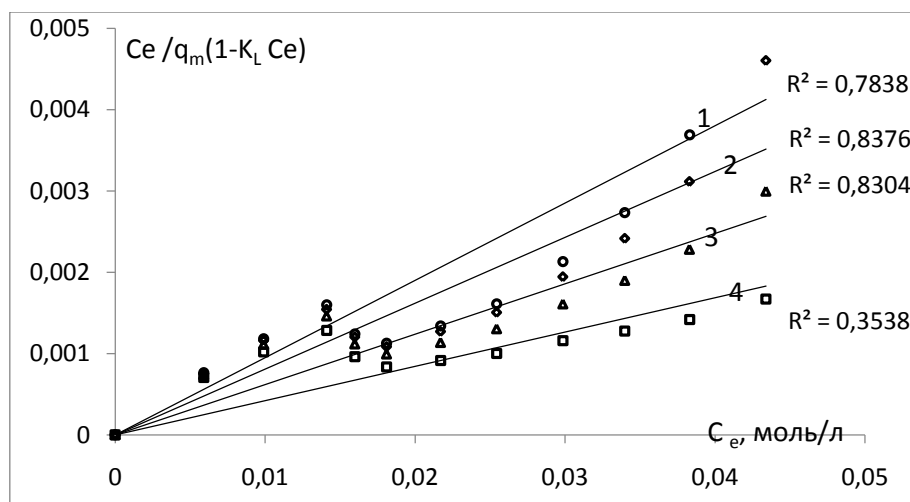


Рисунок 3.5. Зависимость  $C_e - C_e/q_m(1-K_L C_e)$  для нахождения параметра  $K_L$  на примере L-аланина: 1 -  $K_L=0,018$  дм<sup>3</sup> / моль (●), 2 -  $K_L=0,016$  дм<sup>3</sup> / моль (◆); 3-  $K_L = 0,013$  дм<sup>3</sup> / моль (▲); 4 -  $K_L=0,005$  дм<sup>3</sup> / моль (■)

Максимальная величина коэффициента детерминации  $R^2 = 0,8462$  достигается при  $K_L = 0,016$  дм<sup>3</sup> / моль, показанной на рис. 3.5 номером 2, обозначенной (◆).

Подобрав оптимальную величину параметра  $K_L$ , была вычислена константа сорбционного равновесия адсорбент - адсорбат  $K_S$ , используя выражение:  $K_S = \frac{k}{b} + K_L$ .

Где  $k$  и  $b$  - коэффициенты из уравнения прямой, представленного на рис. 3.6 с наибольшей величиной  $R^2$ .

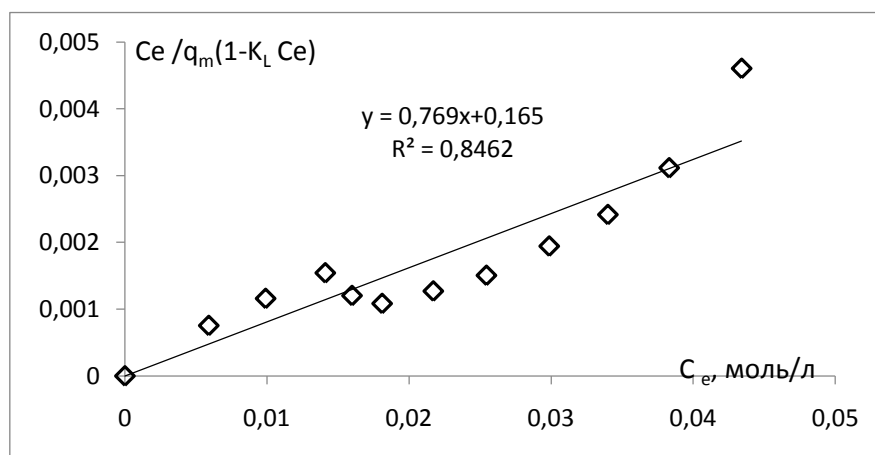


Рисунок 3.6. Зависимость  $C_e - C_e/q_m(1-K_L C_e)$  для нахождения параметра  $K_S$  на примере L-аланина:  $K_L=0,016$  дм<sup>3</sup> / моль

В таблице 3.2 приведены значения сорбционных параметров во всем диапазоне концентраций рассчитанные с использованием модели БЭТ.

На рисунке 3.7. приведены рассчитанные изотермы БЭТ для L-аланина.

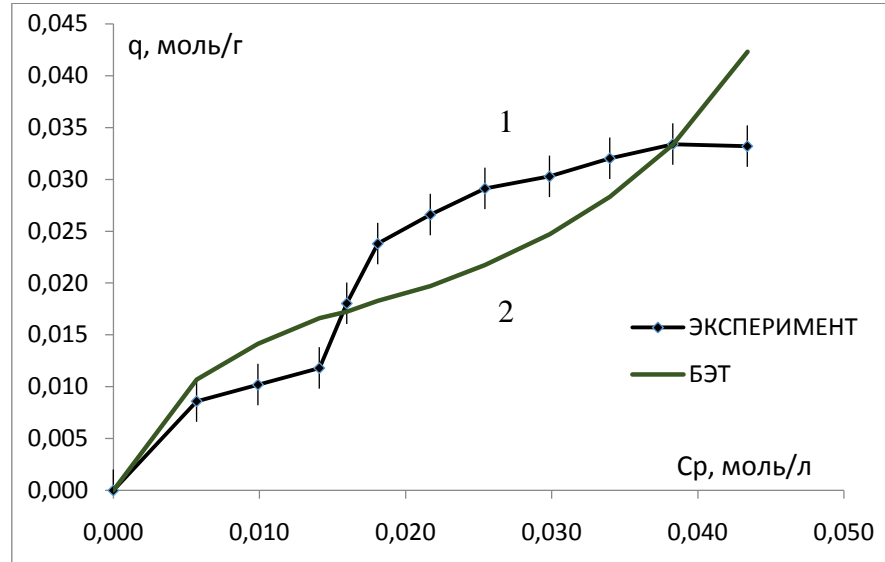


Рисунок.3.7. Экспериментальная изотерма адсорбции L-аланина на углеродных нанотрубках MKN-SWCNT-S1(1) и изотерма адсорбции, полученная методом БЭТ(2)

Таблица 3.2. Значения сорбционных параметров, рассчитанных с использованием модели БЭТ

Система	$K_L$ , дм <sup>3</sup> / ммоль	$K_S$ , дм <sup>3</sup> / ммоль	$R^2$
L-Ala + УНТ MKN-SWCNT-S1	0,0160	4,6766	0,8462

Сопоставление данных, представленных на рис.3.4 и рис.3.7 с использованием уравнения (3.3) и теории БЭТ, соответственно, приводит к выводу о существенно лучшем согласии экспериментальных изотерм с уравнением (3.3), по сравнению с уравнением БЭТ, неудовлетворительно описывающим изотермы с двумя плато.

### 3.4 Кооперативная адсорбция D-аланина на углеродных нанотрубках MKN-SWCNT-S1 из водного раствора

Параметры уравнения изотермы адсорбции D-аланина были определены методом нелинейной подгонки экспериментальной изотермы (рис. 3.1, кривая 1) к аналитическому виду (3.1). Получено следующее аналитическое выражение уравнения изотермы адсорбции D-аланина на нанотрубках MKN-SWCNT-S1:

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + \frac{9}{6} K_9 C_e^9}{1 + K_1 C_e + K_9 C_e^9} = q_1 + q_9; \quad (3.8)$$

$$q_1 = q_m \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e + K_4 C_e^4 + K_9 C_e^9}; \quad q_9 = q_m \frac{\frac{9}{6} K_9 C_e^9}{1 + K_1 C_e + K_4 C_e^4 + K_9 C_e^9};$$

$$q_m = 4,67 \cdot 10^{-2} \text{ моль/г}; K_1 = 484,5 \frac{\text{л}}{\text{моль}}; K_9 = 3,30 \cdot 10^{16} \left( \frac{\text{л}}{\text{моль}} \right)^9 \quad (3.9)$$

$$R^2 = 0.994.$$

Полученное значение  $q_m$  означает, что емкость монослоя составляет  $4,67 \cdot 10^{-2}$  моль/г, что  $\sim$  в 5 раз больше, чем для L-аланина. Это означает, что углеродные нанотрубки сильнее диспергируются в водном растворе D-аланина, что как будет показано в главе 4, обусловлено большей величиной энергии адсорбции D-аланина на УНТ. Данный вывод согласуется с данными литературы, согласно которым диспергируемость углеродных нанотрубок в водных растворах аминокислот выше, чем в воде [143]. При этом эффективность диспергирования УНТ в водных растворах различных аминокислот различна. Полученное значение  $q_m$  (3.9) немного меньше, чем ордината конечной части первого плато на изотерме адсорбции. Значение  $q_{max} = q_m \cdot \frac{9}{6} = q_m \cdot \frac{n}{m_n} \sim 0,070$  моль/г - максимальное число молей сорбированных мономеров с учетом вышележащих слоев. Это значение немного больше ординаты конца второго плато.

Вид уравнения изотермы (3.8) позволяет сделать вывод о том, что D-аланин сорбируется на поверхность нанотрубки не только в виде мономеров, но также в виде кластеров из 9 молекул (максимальная степень, в которую возводится концентрация в уравнении изотермы 3.8). При этом коэффициент



9/6 перед членом в уравнении изотермы (3.8) означает, что кластер из 9 молекул L-аланина занимает 6 элементарных участков сорбента, то есть в первом слое присутствуют 6 цвиттер-ионов аминокислоты, а остальные 3 молекул 9-кластера расположены в вышележащих слоях, вероятнее всего во втором слое (см. раздел 2.6).

График изотермы адсорбции D-аланина (3.8) с параметрами (3.9) и его разложение на вклады в данную изотерму мономеров ( $q_1$ ) и кластеров из 9 молекул ( $q_9$ ) показан на рис.3.8.

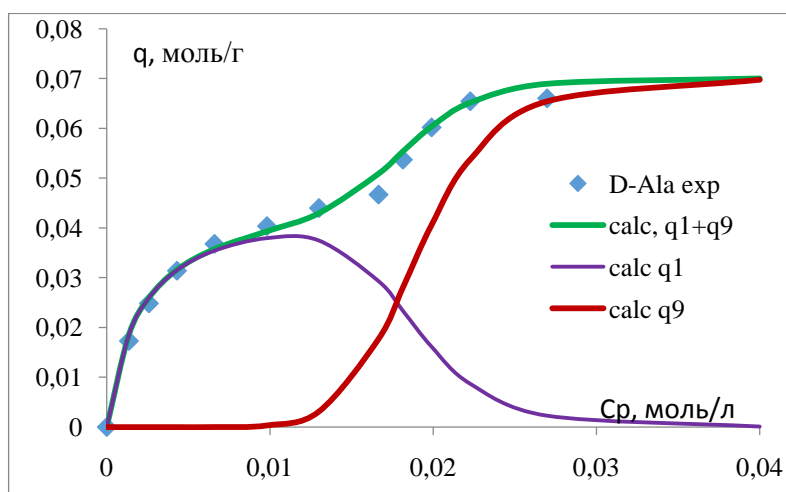


Рисунок 3.8. Разложение изотермы адсорбции D-аланина (3.8) с параметрами (3.9) на вклады в величину адсорбции мономеров ( $q_1$ ) и кластеров из 9 молекул ( $q_9$ )

При малых концентрациях внешнего раствора основной вклад в изотерму (3.8) дает сорбция мономеров ( $q_1$ ). При  $C_e \sim 0,012$  моль/л сорбция мономеров достигает максимального значения, после чего значение  $q_1$  начинает уменьшаться, а закрепление сорбата на нанотрубке в форме кластеров из 9 цвиттер-ионов D-аланина увеличиваться. При значении равновесной концентрации аминокислоты во внешнем растворе  $\sim 0,018 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$  (точка пересечения кривых  $q_1$  и  $q_9$ ) вклад в величину адсорбции D-аланина на УНТ мономеров и 9-кластеров одинаков. При  $C_e > 0,003$  моль/л адсорбция D-аланина в виде мономеров практически отсутствует, имеет место фиксация сорбата на нанотрубке в форме кластеров D-аланина из 9 молекул.

Из вышесказанного следует, что при малых концентрациях внешнего раствора система сорбент-сорбат представляет собой совокупность не взаимодействующих друг с другом мономерных молекул, адсорбированных на поверхности сорбента. При увеличении концентрации аминокислоты во внешнем растворе имеет место не адсорбция адсорбция Ленгмюра на поверхность и не адсорбция новых сорбатов на мономеры первого слоя с образованием второго слоя, а начинается кооперативная адсорбция цвиттер-ионов. При этом на поверхности начинают формироваться 9-мерные кластеры, цвиттер-ионы в которых связаны друг с другом водородными связями. Это обуславливает форму изотермы адсорбции в виде кривой с двумя плато. Адсорбция аминокислоты на нанотрубке является двухслойной: в первом слое каждого 9-кластера находится 6 молекул аминокислоты, во втором слое - 3 молекулы. Вследствие свойства кооперативности водородных связей образование кластера с большим числом цвиттер-ионов сорбата энергетически более выгодно, чем образование второго слоя на поверхности сорбента.

Сравним экспериментальную изотерму адсорбции D-аланина с изотермой адсорбции, полученной по методу БЭТ.

Для однородной поверхности изотерма описывается уравнением (3.7) БЭТ для жидких сред [140]. Для определения значений констант, входящих в уравнение изотермы БЭТ, использовалась линеаризованная форма данной модели, рассчитанная так же, как и в случае L-аланина.

Параметр  $K_L$  подобран исходя из максимальной величины достоверности коэффициента детерминации прямой в координатах  $C_e - C_e/q_m(1-K_L C_e)$ , что более подробно рассмотрено в работах [141, 142].

Зависимость  $C_e - C_e/q_m(1-K_L C_e)$  для нахождения параметра  $K_L$  для D-аланина, представлена на рис. 3.9.

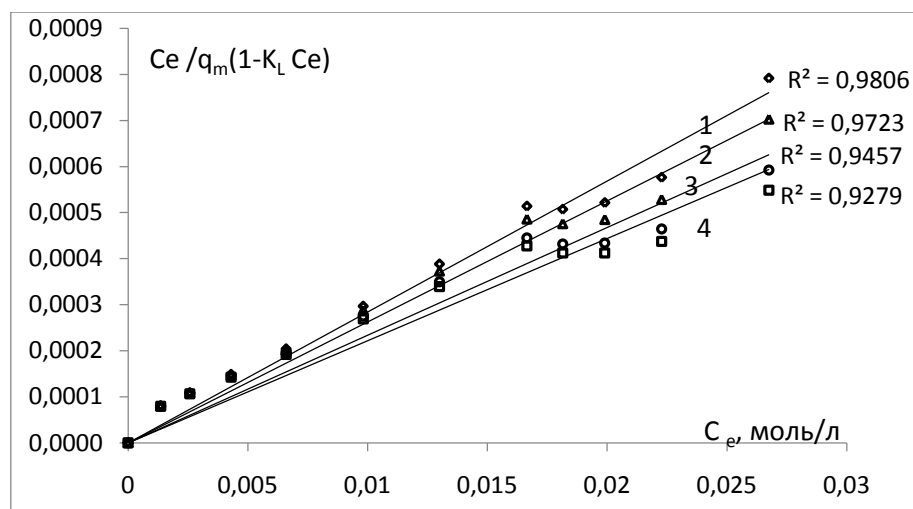


Рисунок 3.9. Зависимость  $C_e - C_e/q_m(1-K_L C_e)$  для нахождения параметра  $K_L$  на примере D - аланина: 1 -  $K_L=0,0184 \text{ дм}^3 / \text{моль}$  ( $\blacklozenge$ ); 2 -  $K_L=0,016 \text{ дм}^3 / \text{моль}$  ( $\blacktriangle$ ); 3  $K_L=0,012 \text{ дм}^3 / \text{моль}$  ( $\bullet$ ); 4 -  $K_L=0,010 \text{ дм}^3 / \text{моль}$  ( $\blacksquare$ )

Максимальная величина коэффициента детерминации  $R^2=0,9859$  достигается при  $K_L=0,0184 \text{ дм}^3 / \text{моль}$ , показанной на рис.3.8 номером 1 ( $\blacklozenge$ ).

Вычисление константы сорбционного равновесия адсорбент - адсорбат  $K_S$  как и в случае L-аланина, выполнялось используя выражение:  $K_S = \frac{K}{b} + K_L$ .

Где  $k$  и  $b$  - коэффициенты из уравнения прямой, представленного на рис. 3.10

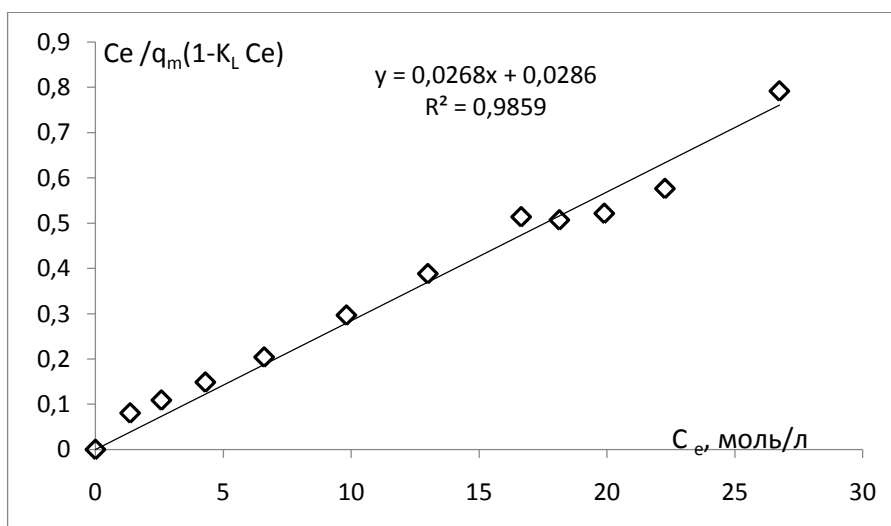


Рисунок 3.10. Зависимость  $C_e - C_e/q_m(1-K_L C_e)$  для нахождения параметра  $K_S$  на примере D-аланина:  $K_L=0,0184 \text{ дм}^3 / \text{моль}$ .

В таблице 3.3 приведены значения сорбционных параметров во всем диапазоне концентраций рассчитанные с использованием модели БЭТ.

На рис. 3.11. приведены рассчитанные изотермы БЭТ.

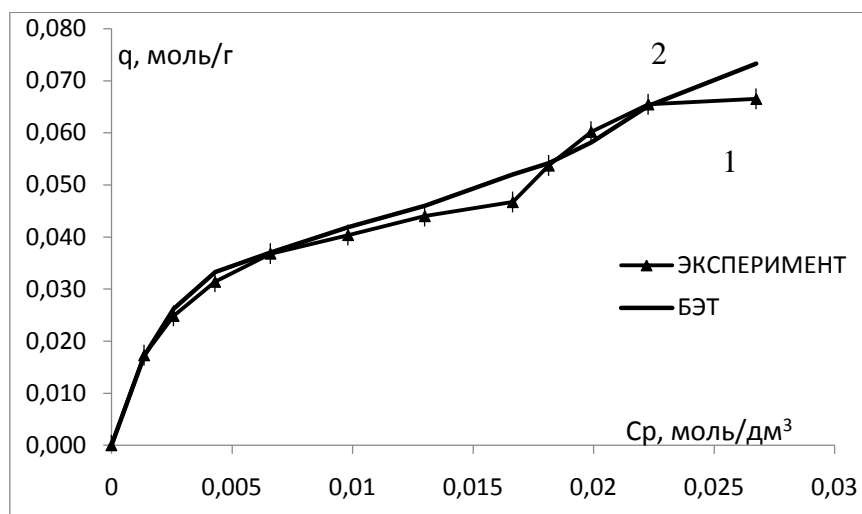


Рисунок.3.11. Экспериментальная изотерма адсорбции D-аланина на углеродных нанотрубках MKN-SWCNT-S1 (1) и изотерма адсорбции, полученная методом БЭТ (2)

Таблица 3.3. Значения сорбционных параметров, рассчитанных с использованием модели БЭТ

Система	$K_L$ , дм <sup>3</sup> / ммоль	$K_S$ , дм <sup>3</sup> / ммоль	$R^2$
D-Ala + УНТ MKN-SWCNT-S1	0,0184	0,9555	0.9859

Анализ данных, представленных на рис.3.8 и рис.3.11 с использованием уравнения (3.3) и теории БЭТ, соответственно, приводит к выводу о существенно лучшем согласии экспериментальных изотерм с уравнением (3.3), по сравнению с уравнением БЭТ. Для D-аланина согласие экспериментальной изотермы с изотермой БЭТ лучше, чем для L-аланина. Это обусловлено тем, что изменение величины адсорбции на изотерме D-аланина при переходе от участка с первым плато к участку со вторым плато существенно меньше, чем для L-аланина. Однако и в этом случае, второе плато неудовлетворительно описывается в модели БЭТ.

### 3.5 Сравнение модели кооперативной адсорбции с моделями Ленгмюра и БЭТ

Сравним модели Ленгмюра, БЭТ и модель кооперативной адсорбции, предложенную в настоящей работе и описанной в разделе (3.3). Модель Ленгмюра описывает монослойную адсорбцию на однородных реакционных центрах, молекулы сорбата друг с другом не взаимодействуют (рис.3.12а). Модель БЭТ (рис.3.12b) описывает многослойную адсорбцию на однородной поверхности, адсорбция происходит в виде послойного формирования кластеров на поверхности, в первом слое каждого кластера находится 1 мономер, кластеры формируются «перпендикулярно» поверхности, энергии взаимодействия между молекулами сорбата в каждом кластере одинаковы, кластеры друг с другом не взаимодействуют.

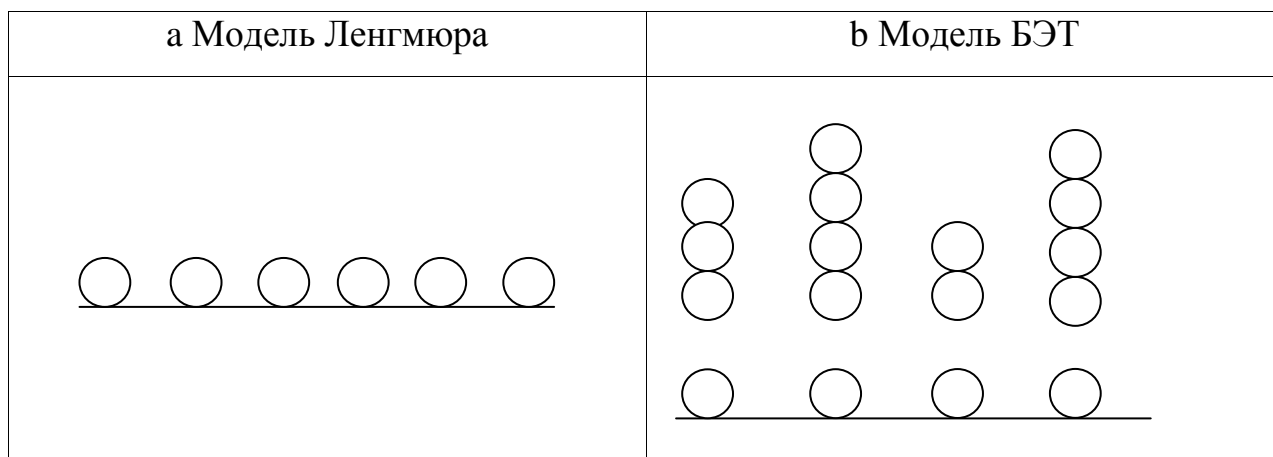


Рисунок.3.12. Модели адсорбции Ленгмюра (а) и БЭТ (b)

В использованной кооперативной модели реализуется схема адсорбции, представленная на рис.3.13.

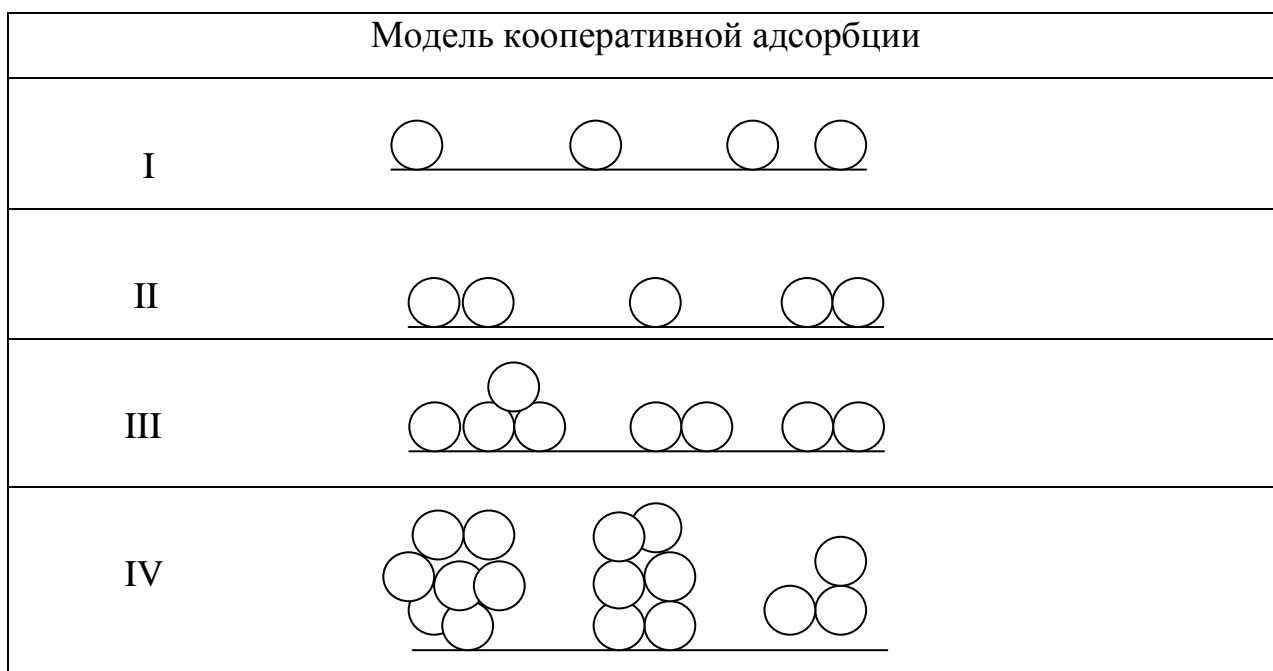


Рисунок.3.13. Модель кооперативной адсорбции

После частичного заполнения первого слоя мономерами происходит присоединение новых молекул сорбата к уже сорбированному мономеру, на поверхности сорбента формируется кластер сорбата. Здесь понижение энергии системы обусловлено, во-первых, взаимодействием с сорбентом, во-вторых, дополнительный выигрыш в энергии получается вследствие наличия сорбат-сорбатных взаимодействий между молекулами сорбата. Дальнейшая адсорбция осуществляется путем присоединения новых молекул сорбата на уже сорбированный кластер с формированием многослойного кластера. Сорбат-сорбатные взаимодействия между цвиттер - ионами аминокислоты обусловлены образованием между ними водородных связей. Энергетическое преимущество при адсорбции сорбата в форме кластера обусловлено также свойством кооперативности водородных связей. Свойство кооперативности заключается в изменении величины межмолекулярного взаимодействия между молекулами в сложных кластерах по сравнению с димерами. Так, в системах с Н-связями, изменение энергии Н-связи в сложном кластере из 10 молекул, по сравнению с димером, по данным литературы составляет 30 - 200% [144]. Поэтому адсорбция сорбатов, между которыми возможно

образование Н-связей, в форме кластеров способствует дополнительному понижению энергии системы вследствие свойства кооперативности Н-связей. Поэтому описание многослойной адсорбции систем с Н-связями моделью БЭТ, одним из предположений которой является равенство взаимодействий сорбат-сорбат между всеми слоями, является довольно грубым приближением.

Кооперативная модель описывает, в общем случае, многослойную адсорбцию, однако предложенная методология принципиально отличается от теории БЭТ следующим:

- в первом слое каждого сорбированного кластера размерности  $i$  может находиться не обязательно одна, как в теории БЭТ, а произвольное число ( $m_i$ ) молекул сорбата, в частности модель может быть применена к описанию адсорбции, результатом которой является совокупность монослойных кластеров различных размерностей, вытянутых вдоль поверхности сорбента ( $i = m_i$ , раздел 2.6);
- в каждом сорбированном кластере взаимодействие между молекулами сорбата может быть произвольным, таким образом, в уравнениях изотермы кооперативной адсорбции учтено свойство кооперативности - зависимость энергии взаимодействия сорбат - сорбат от числа молекул в сорбированном кластере (в теории БЭТ взаимодействия сорбат - сорбат между слоями является одинаковым);
- поверхность сорбента при кооперативной адсорбции предполагается кусочно-однородной, одинаковые кластеры сорбата формируются на одинаковых участках сорбента, на различных участках поверхности кластеры сорбата могут быть различны, в теории БЭТ все кластеры одинаковы и поверхность сорбента однородна;
- в методе БЭТ предполагается послойное заполнение поверхности сорбента с обязательным последовательным формированием каждого слоя, в предлагаемой модели послойное заполнение каждого слоя могут не обязательно, возможна адсорбция в форме кластера произвольной формы с

одновременным формированием нескольких слоев без последовательной послойной адсорбции.

- в силу перечисленных отличий от теории БЭТ предлагаемая концепция позволяет более точно по сравнению с БЭТ определить удельную площадь поверхности сорбента, и значение емкости монослоя.

Кроме того, кластерная модель адсорбции позволяет определить структуру сорбата на поверхности сорбента на основе экспериментальной изотермы адсорбции.

### **Выводы к главе 3**

Построены экспериментальные изотермы адсорбции энантиомеров аланина на углеродных нанотрубках MKN-SWCNT-S1. Данные кривые имеют перегиб и два плато. Изотермы показывают, что величина адсорбции D-аланина в два-три раза выше, чем для L-аланина в интервале исходных 0,005-0,045 моль/дм<sup>3</sup>

Рассчитаны теоретические коэффициенты разделения энантиомеров аланина на углеродных нанотрубках MKN-SWCNT-S1. Их значения лежат в интервале от 12,56 при минимальных исходных концентрациях до 2,93 при максимальной концентрации, что позволяет предположить эффективное энантиоразделение при использовании данных нанотрубок в качестве сорбента.

Сделан вывод о существовании энантиомеров аланина в области исследуемых концентраций в форме мономеров.

Определены параметры изотермы кооперативной адсорбции. На основе их значений сделан вывод, что L-аланин сорбируется на поверхности УНТ преимущественно в виде мономеров и семимерных кластеров, а D-аланин - в виде мономеров и девятимерных кластеров, что обуславливает два плато на кривой изотермы. Первоначальное связывание вещества в виде мономеров стимулирует при увеличении концентрации присоединение новых порций сорбата на уже адсорбированные цвиттер-ионы аминокислоты.



## ГЛАВА 4. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ АЛАНИНА

В данной главе выполнено компьютерное моделирование элементарного акта адсорбции энантиомеров аланина на модельной правовращающей трубке, а также структур кластеров L- и D-аланина в водном растворе. На основе результатов квантово-химических расчетов установлены причины повышенного сродства нанотрубок к D-аланину.

### 4.1 Компьютерное моделирование элементарного акта адсорбции мономеров L- и D - аланина на модельной УНТ

В качестве модельной УНТ выбрана правовращающая трубка хиральности (7,5) длины 12 Å (рис.4.1). Хиральный угол данной нанотрубки равен  $24,5^\circ$ . Оптимизированная структура модельной УНТ в водном растворе представлена на рис. 4.1.

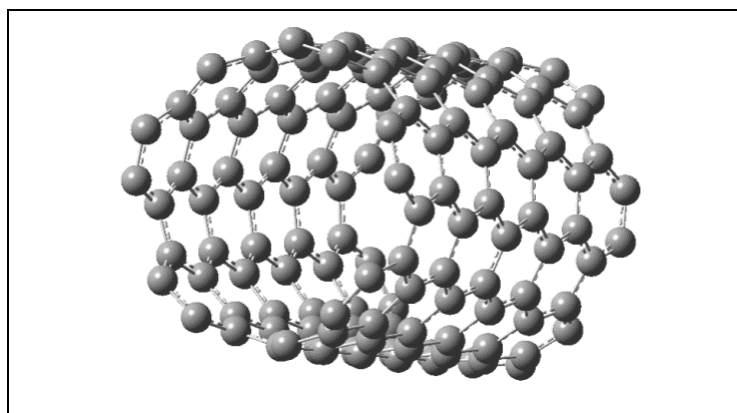


Рисунок 4.1. Углеродная правовращающая трубка хиральности (7,5), использованная в моделировании элементарного акта адсорбции L- и D-аланина наУНТ

Относительно выбора модельной УНТ заметим следующее. Однослойные УНТ MKN-SWCNT-S1, использованные для получения изотерм адсорбции являются нанотрубками с закрытыми концами. Аспектное отношение для данной УНТ (отношение длины к диаметру) достаточно велико  $\sim 833$ , следовательно, на концах УНТ будет сорбироваться значительно меньшее число сорбата, чем на боковой поверхности и их вклад в изотерму адсорбции

будет значительно меньше, чем вклад в изотерму адсорбции аминокислоты боковой поверхностью. Следовательно, адсорбция аминокислоты концом УНТ не будет существенно отражаться на виде изотермы, независимо от значений энергии адсорбции аминокислоты конечным участком. Возможное влияние на вид изотермы может оказать проникновение внутрь УНТ через различные дефекты. Однако, концентрация различных дефектов УНТ очень мала (таблица 4.1) [145]. Проникновение сорбата внутрь УНТ вследствие закрытых концов и практического отсутствия дефектов маловероятно. Поэтому большая часть УНТ будет адсорбироваться на боковой поверхности нанотрубки. Следовательно, достаточно исследовать элементарный акт адсорбции аминокислоты боковой поверхностью.

Таблица 4.1 . Концентрация дефектов углеродных нанотрубок [145]

Тип дефекта	Концентрация дефектов (T=1200 K*), (CVD)
Моно дефекты	$10^{-33}$
Ди-вакансии	$10^{-38}$
Дефекты Стоуна-Уэльса	$10^{-15}$
Одиночные 5-7 дефекты	$10^{-15}$

\*T-температура синтеза УНТ

В моделировании элементарного акта адсорбции в квантово-химических расчетах использована нанотрубка с открытыми концами. Это обусловлено сложностью построения структуры нанотрубки с закрытыми концами для компьютерного моделирования и несущественным влиянием концов УНТ на адсорбцию сорбатов боковой поверхности.

На рис.4.2 представлены оптимизированные структуры L- и D-аланина в водном растворе.

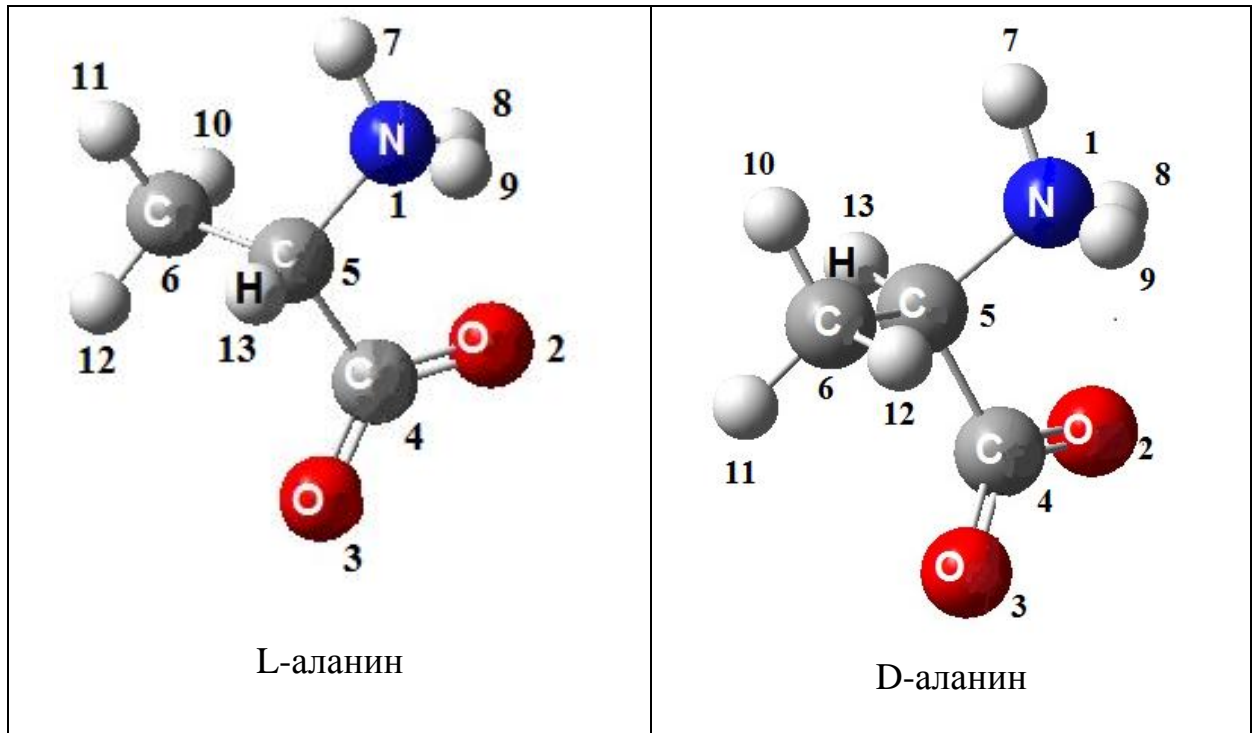


Рисунок 4.2. Оптимизированные структуры цвиттерионов L- и D-аланина в водном растворе

Адсорбция энантиомеров на УНТ при низких концентрациях осуществляется в форме мономеров. На рис.4.3.-4.4 представлены оптимизированные структуры систем мономер L- (D-) аланина - УНТ, а также расстояния от атомов азота аминогрупп и атомов кислорода карбонильной группы аминокислоты до ближайшего атома углерода нанотрубки, расстояния между центрами масс сорбент - сорбат и соответствующие энергии адсорбции.

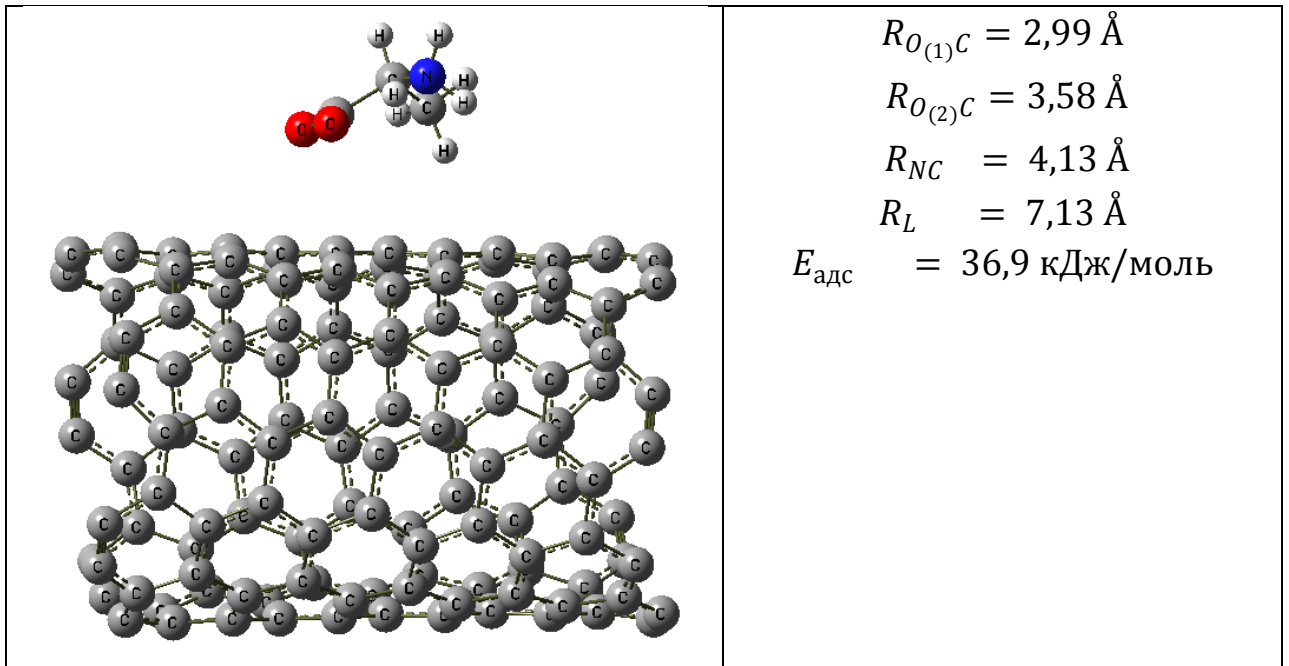


Рисунок 4.3. Оптимизированная структура системы мономер L-аланина – УНТ,  $R_{OC}$  ( $R_{NC}$ ) - расстояния от атомов кислорода и азота аминокислоты до ближайшего атома углерода нанотрубки,  $R_L$  - расстояние между центрами масс аминокислоты и УНТ,  $E_{\text{адс}}$  - энергия адсорбции L-аланина на углеродной нанотрубке.

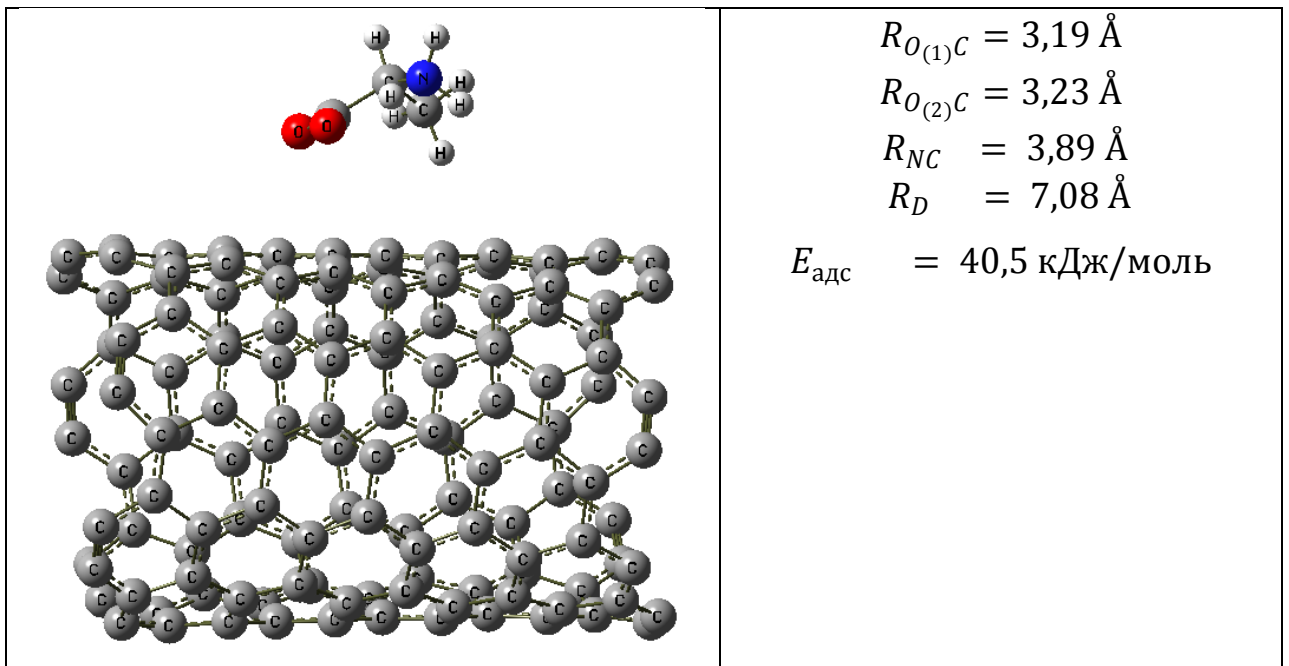


Рисунок 4.4. Оптимизированная структура системы мономер D-аланина – УНТ,  $R_{OC}$  ( $R_{NC}$ ) - расстояния от атомов азота аминогрупп и атомов кислорода карбонильной группы аминокислоты до ближайшего атома

углерода нанотрубки,  $R_D$  – расстояние между центрами масс аминокислоты и УНТ,  $E_{\text{адс}}$  - энергия адсорбции мономера D-аланина на нанотрубке

Расчет показал, что энергия адсорбции D-аланина выше энергии адсорбции L-изомера, а расстояние между центрами масс аминокислоты и нанотрубки для D-изомера меньше, чем для L-изомера, т.е. D-изомер расположен ближе к поверхности правовращающей нанотрубки, чем L-изомер. Данный вывод и большее сродство нанотрубок к D-аланина позволяет сделать вывод, что в используемых в эксперименте по адсорбции нанотрубках больше правовращающих трубок.

Обращает на себя внимание также, что в структуре L-аланин-нанотрубка один из атомов кислорода карбонильной группы сорбата расположен ближе к поверхности нанотрубки ( $R_{O_{(1)C}} = 2,99 \text{ \AA}$ ), а второй атом кислорода данной группы и атом азота аминокислотной группы расположены несколько дальше ( $R_{O_{(2)C}} = 3,58 \text{ \AA}$ ,  $R_{NC} = 4,13 \text{ \AA}$ ). При адсорбции D-аланина оба атома кислорода карбонильной группы приближены к поверхности ( $R_{O_{(1)C}} = 3,19 \text{ \AA}$ ,  $R_{O_{(2)C}} = 3,23 \text{ \AA}$ ), атом азота аминокислотной группы расположен несколько дальше ( $R_{NC} = 3,89 \text{ \AA}$ ), но ближе к поверхности, чем для L-аланина.

Таким образом, в структуре D-аланин нанотрубка имеет место большее число близких контактов функциональных групп аминокислоты и нанотрубки. Это коррелирует с теорией трехточечного взаимодействия, предложенной в 1952 г. Далглишем [146].

Наименьшие расстояния от атомов аминокислоты до атома углерода УНТ больше суммы соответствующих ковалентных радиусов. Это позволяет сделать вывод, что ковалентная связь между аминокислотой и нанотрубкой не образуется. Нумерация атомов представлена на рис.4.2.

В таблице 4.2 представлены заряды на атомах аминокислоты в системе мономер энантиомеров аланина - нанотрубка, рассчитанные методами квантовой химии.

Таблица 4.2. Заряды на атомах аминокислоты в системе мономер АК-нанотрубка, рассчитанные методами квантовой химии

мономер L-аланина на УНТ		мономер D-аланина на УНТ	
атом	заряд на атомах (q)	атом	заряд на атомах (q)
N <sub>(1)</sub>	-0,549986	N <sub>(1)</sub>	-0,549812
O <sub>(2)</sub>	-0,615642	O <sub>(2)</sub>	-0,614988
O <sub>(3)</sub>	-0,644120	O <sub>(3)</sub>	-0,645229
C <sub>(4)</sub>	-0,080021	C <sub>(4)</sub>	-0,078616
C <sub>(5)</sub>	-0,329028	C <sub>(5)</sub>	-0,329259
C <sub>(6)</sub>	0,615995	C <sub>(6)</sub>	0,616810
H <sub>(7)</sub>	0,128029	H <sub>(7)</sub>	0,127867
H <sub>(8)</sub>	0,143215	H <sub>(8)</sub>	0,143432
H <sub>(9)</sub>	0,129839	H <sub>(9)</sub>	0,129846
H <sub>(10)</sub>	0,349854	H <sub>(10)</sub>	0,349545
H <sub>(11)</sub>	0,339876	H <sub>(11)</sub>	0,349546
H <sub>(12)</sub>	0,356196	H <sub>(12)</sub>	0,357341
H <sub>(13)</sub>	0,154162	H <sub>(13)</sub>	0,154831

В ходе расчета также установлено, что присутствует незначительный перенос электронной плотности с УНТ на АК, отсюда можно сделать вывод, что комплекс с переносом заряда в системе АК-УНТ не образуется, что показано в таблице 4.2.

Таким образом, вследствие отсутствия ковалентной связи между аминокислотой и УНТ, а также практическим отсутствием переноса заряда в системе АК-УНТ можно сделать вывод, что закрепление аминокислот на нанотрубках осуществляется преимущественно посредством взаимодействий ВДВ.

Поскольку три составляющие энергии Ван-дер-Ваальса зависят от расстояния R между взаимодействующими молекулами как  $1/R^6$ , более близкое расположение сорбент-сорбат для D-аланина (рис.4.3, 4.4) по сравнению с L изомером приведет большей величине энергии

взаимодействия ВДВ между аминокислотой и трубкой при адсорбции D-аланина.

#### 4.2 Компьютерное моделирование элементарного акта адсорбции димеров L- и D-аланина на модельной УНТ

Большее сродство УНТ к D-аланину и структурную организацию кластеров энантиомеров на поверхности УНТ можно проинтерпретировать из анализа оптимизированных структур систем димер цвиттериона аланина - УНТ, рассчитанных методами квантовой химии.

Методы квантовой химии показывают, что димер каждого оптического изомера аланина на поверхности УНТ может существовать в форме двух структурных изомеров. Структурные изомеры димеров L-аланина представлены на рис.4.5.

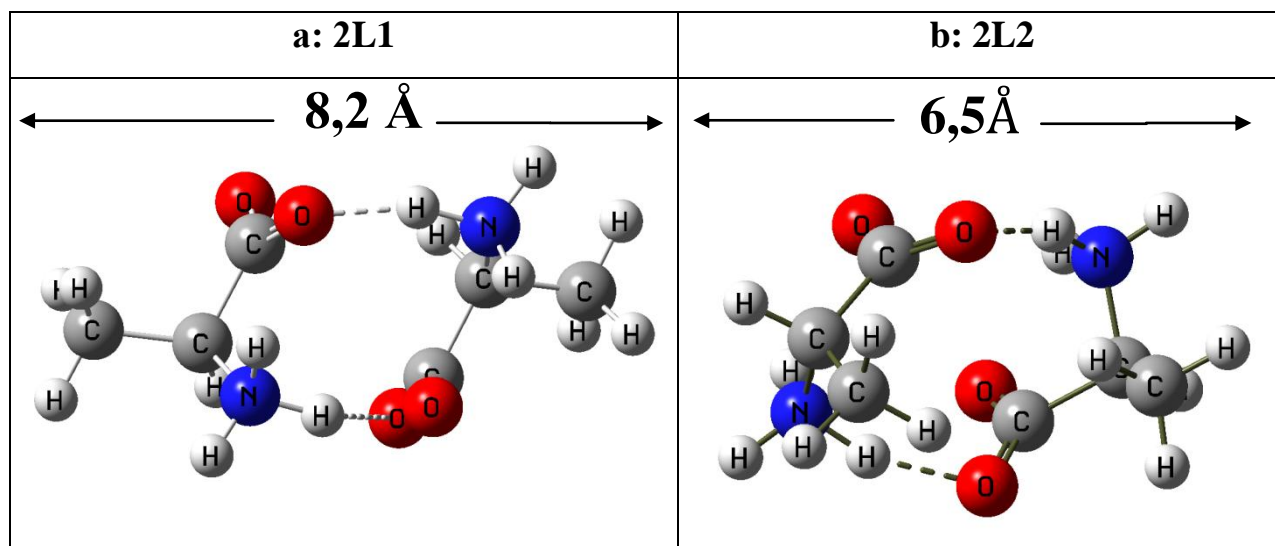


Рисунок 4.5. Структурные изомеры димеров L-аланина

Представленные на рис.4.5 структурные изомеры димеров L-аланина требуют при адсорбции на нанотрубке различных величин посадочных площадок. Данный вывод следует из анализа значений расстояний между крайними атомами аминокислоты в оптимизированных структурах. Расстояние между "крайними" атомами димера L-изомера, представленного на рис. 4.5a составляет 8.2 Å, а для димера, представленного на рис. 4.5b данное расстояние равно 6.5 Å при практически одинаковых расстояниях

между крайними атомами в направлении, перпендикулярном плоскости рисунка. Димер, требующий большей величины посадочной площадки при адсорбции, обозначен как 2L1, а димер, требующий меньшей величины посадочной площадки - как 2L2.

Структурные изомеры димеров D-аланина представлены на рис.4.6. Димеры D-аланина являются зеркальными отображениями димеров L-аланина, поэтому сказанное выше относительно величин посадочных площадок димеров 2L1 и 2L2 при адсорбции на УНТ справедливо и для D димеров.

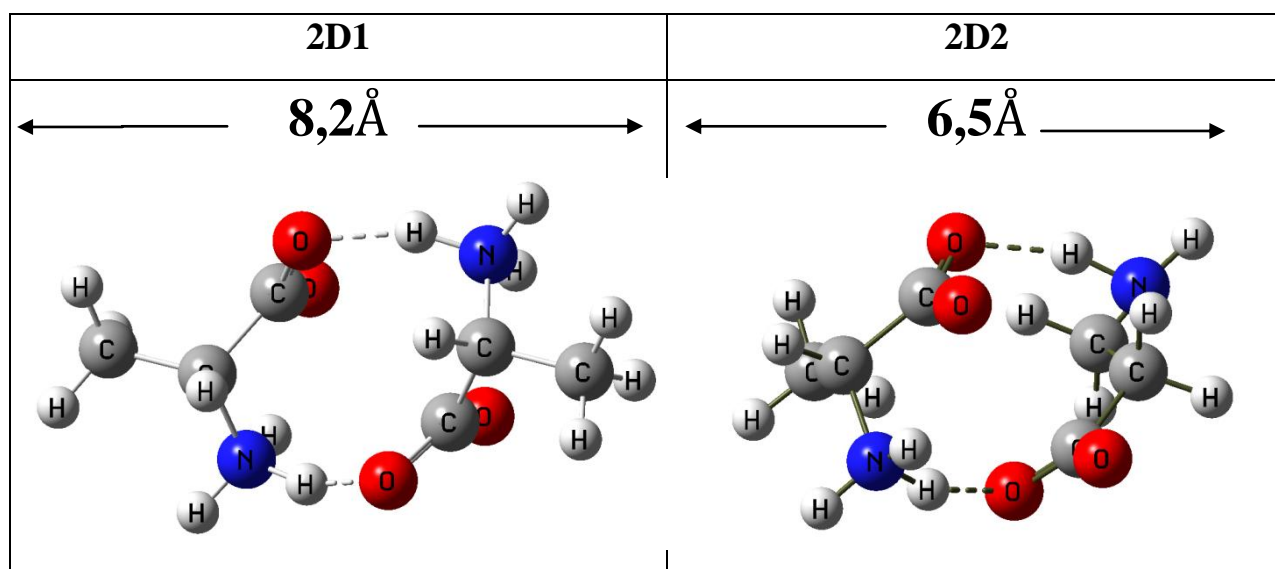


Рисунок 4.6. Структурные изомеры димеров D-аланина

Димер D-аланина, требующий большей величины посадочной площадки при адсорбции обозначен как 2D1, а димер, требующий меньшей величины посадочной площадки - как 2D2.

Было выполнено компьютерное моделирование элементарного акта адсорбции димеров оптических изомеров 2L1, 2L2, 2D1, 2D2 на поверхности модельной правовращающей трубки хиральности (7,5).

*Системы 2L1 и 2L2.* На рис. 4.7 представлена оптимизированная структура системы 2L1- углеродная трубка и расстояния от атомов азота аминокислоты до атомов кислорода карбонильной группы аминокислоты до



ближайшего атома углерода нанотрубки, а также представлена энергия адсорбции димера 2L1 на модельной нанотрубке. На рис. 4.8 представлена оптимизированная структура системы 2L2 - углеродная нанотрубка, а также расстояния, характеризующие взаимное расположение сорбент - сорбат и вычисленная энергия адсорбции.

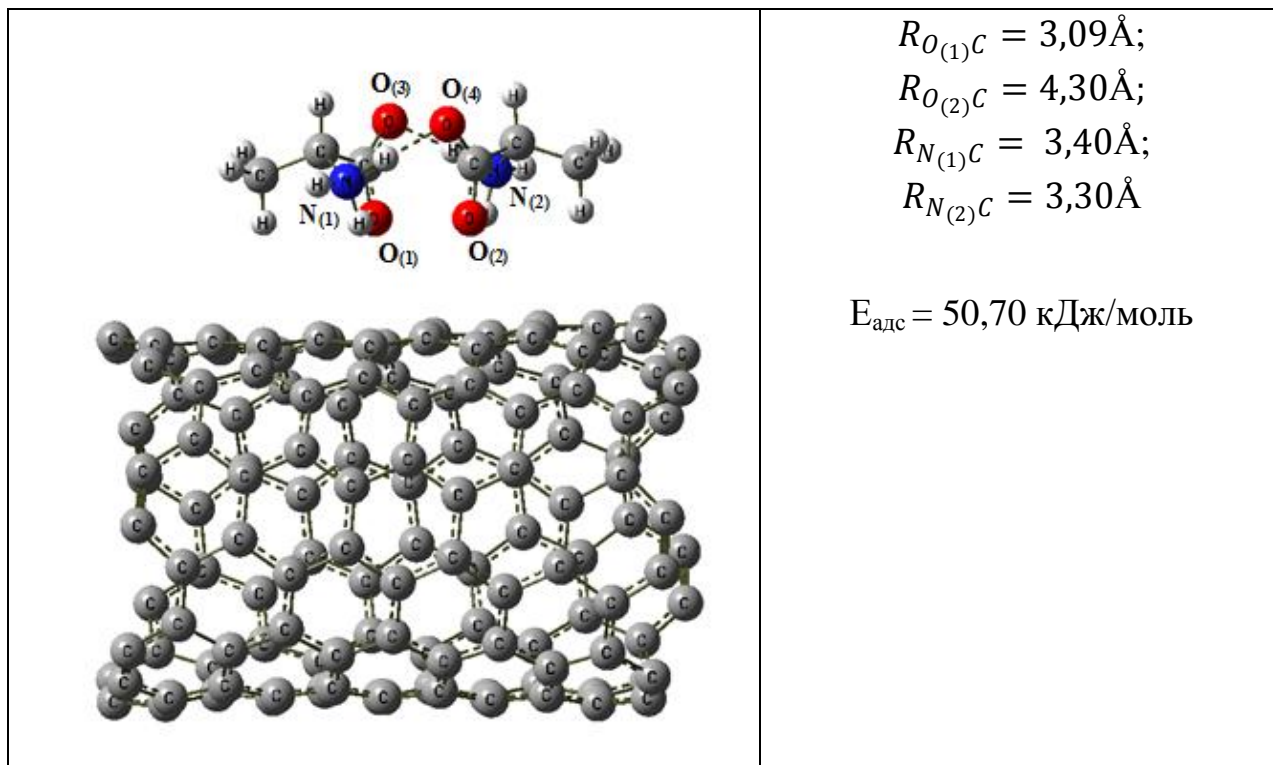


Рисунок 4.7. Оптимизированная структура системы 2L1 - углеродная трубка хиральности (7,5) длиной  $\sim 12 \text{ \AA}$ .  $R_{N(1)C}, R_{N(2)C}, R_{O(1)C}, R_{O(2)C}$  - расстояния от атомов азота аминогрупп и атомов кислорода карбонильной группы аминокислоты до ближайшего атома углерода нанотрубки,  $E_{\text{адс}}$  - энергия адсорбции димера 2L1 на нанотрубке

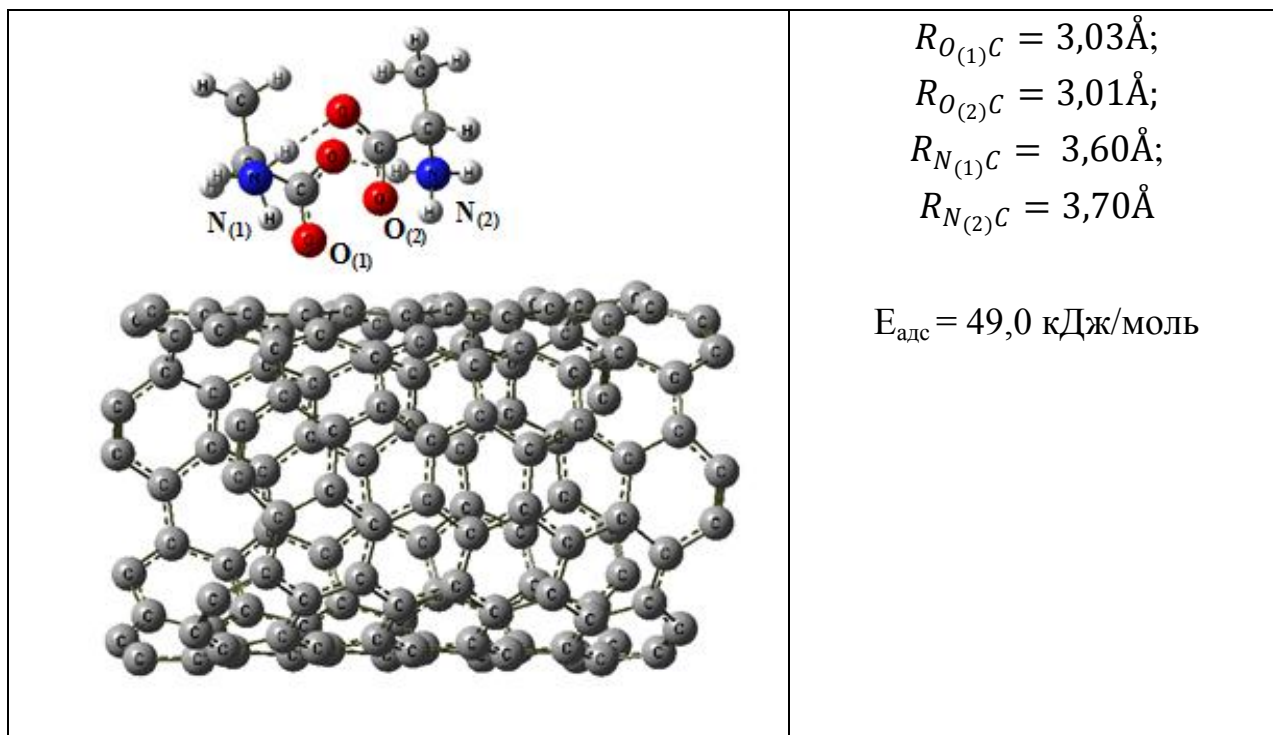


Рисунок 4.8. Оптимизированная структура системы 2L2- углеродная трубка хиральности (7,5) длиной  $\sim 12 \text{ \AA}$ .  $R_{N(1)C}$ ,  $R_{N(2)C}$ ,  $R_{O(1)C}$ ,  $R_{O(2)C}$  - расстояния от атомов азота аминогрупп и атомов кислорода карбонильной группы аминокислоты до ближайшего атома углерода нанотрубки,  $E_{\text{адс}}$  - энергия адсорбции димера 2L1 на нанотрубке

Расчет показал, что энергия взаимодействия нанотрубки с димером 2L1 ( $E_{\text{адс}} = 50,70 \text{ кДж/моль}$ ), требующим большей величины посадочной площадки, незначительно больше энергии адсорбции димера 2L2 ( $E_{\text{адс}} = 49,0 \text{ кДж/моль}$ ). Поэтому при адсорбции на поверхности нанотрубки будет сформировано большее число димеров 2L1 и кластеры L-изомера на поверхности нанотрубки будут преимущественно формироваться путем присоединения цвиттер - ионов L изомера к димеру 2L1. Анализ расстояний от атомов функциональных групп димеров 2L1 и 2L2 до ближайшего атома углерода нанотрубки показывает, что данные расстояния меньше сумм соответствующих ковалентных радиусов. Поэтому ковалентная связь между димерами 2L1 (2L2) и нанотрубкой не образуется. При этом в структуре 2L2-УНТ (рис.4) два атома кислорода карбонильной группы находятся существенно ближе к нанотрубке ( $R_{O(1)C} = 3,03\text{\AA}$ ;  $R_{O(2)C} = 3,01\text{\AA}$ ), а два

атома азота аминогруппы - дальше ( $R_{N_{(1)C}} = 3,60\text{\AA}$ ,  $R_{N_{(2)C}} = 3,70\text{\AA}$ ). В структуре 2L1 три функциональные группы аминокислоты ( $R_{O_{(1)C}} = 3,09\text{\AA}$ ;  $R_{N_{(1)C}} = 3,40\text{\AA}$ ;  $R_{N_{(2)C}} = 3,30\text{\AA}$ ) расположены ближе к поверхности УНТ (рис.3), а 1 функциональная группа существенно дальше ( $R_{N_{(1)C}} = 3,40\text{\AA}$ ,  $R_{N_{(2)C}} = 3,30\text{\AA}$ ). Таким образом в структуре 2L1-аланин-нанотрубка, характеризующейся большей энергией адсорбции, имеет место большее число близких контактов функциональных групп аминокислоты и нанотрубки по сравнению с системой 2L2-УНТ. Следовательно, и в гомохиральных системах 2L1 и 2L2 структура с большей энергией адсорбции имеет с поверхностью нанотрубки большее число контактов.

Покажем, что в системе димер 2L1- нанотрубка с большим значением  $E_{\text{адс}}$ , комплекс с переносом заряда не образуется. В таблице 4.3 представлены заряды на атомах аминокислоты в системе димер 2L1-нанотрубка, рассчитанные методами квантовой химии. Нумерация атомов представлена на рис. 4.2. Суммарный заряд на атомах сорбата 2L1 равен -0,0299, следовательно, заряд на нанотрубке в системе 2L1-УНТ равен 0,0299 вследствие нейтральности комплекса. Данные расчета позволяют сделать вывод, что имеет место незначительный перенос электронной плотности с УНТ на сорбат 2L1. Практическое отсутствие переноса заряда в системе сорбент-сорбат при адсорбции позволяет сделать вывод, что комплекс с переносом заряда в системе 2L1-УНТ не образуется.

Таблица 4.3. Заряды на атомах аминокислоты в системе димер 2L1-нанотрубка, рассчитанные методами квантовой химии

Система 2L1-УНТ			
Один из цвиттерионов L-аланина в димере 2L1 на УНТ		Второй цвиттерион L-аланина в димере 2L1 на УНТ	
атом	заряд на атомах (q)	атом	заряд на атомах (q)
N <sub>(1)</sub>	-0,560569	N <sub>(1)</sub>	-0,556901
O <sub>(2)</sub>	-0,654515	O <sub>(2)</sub>	-0,654849
O <sub>(3)</sub>	-0,602321	O <sub>(3)</sub>	-0,603212
C <sub>(4)</sub>	-0,058363	C <sub>(4)</sub>	-0,065024
C <sub>(5)</sub>	-0,328844	C <sub>(5)</sub>	-0,331588
C <sub>(6)</sub>	0,594676	C <sub>(6)</sub>	0,598440
H <sub>(7)</sub>	0,129190	H <sub>(7)</sub>	0,129059
H <sub>(8)</sub>	0,140756	H <sub>(8)</sub>	0,139348
H <sub>(9)</sub>	0,130830	H <sub>(9)</sub>	0,121258
H <sub>(10)</sub>	0,325962	H <sub>(10)</sub>	0,335487
H <sub>(11)</sub>	0,334540	H <sub>(11)</sub>	0,338022
H <sub>(12)</sub>	0,383083	H <sub>(12)</sub>	0,373864
H <sub>(13)</sub>	0,154702	H <sub>(13)</sub>	0,157008
Сумма	-0,01087	Сумма	-0,01909

Из данных таблицы 4.3 можно сделать вывод, что в системе димер аминокислоты - нанотрубка заряды на соответствующих атомах каждого из цвиттерионов, входящих в состав сорбата 2L1, незначительно отличаются, что обусловлено закрученностью нанотрубки (в оптимизированных структурах димер аминокислоты без трубки данные заряды на соответствующих атомах одинаковы).

Отсутствие ковалентной связи между димером 2L1 и УНТ, а также практическое отсутствие переноса заряда в системе 2L1-УНТ позволяет сделать вывод, что взаимодействие сорбент-сорбат в данном комплексе осуществляется посредством сил Ван-дер-Ваальса.

*Системы 2D1 и 2D2.* На рис. 4.9 и 4.10 представлены оптимизированные структуры систем углеродная трубка - димеры D изомера, требующие различных величин посадочной площадки при

адсорбции, энергия адсорбции димеров 2D1 (2D2) на нанотрубке, а также расстояния от атомов азота аминогрупп и атомов кислорода карбонильных групп аминокислоты до ближайшего атома углерода нанотрубки.

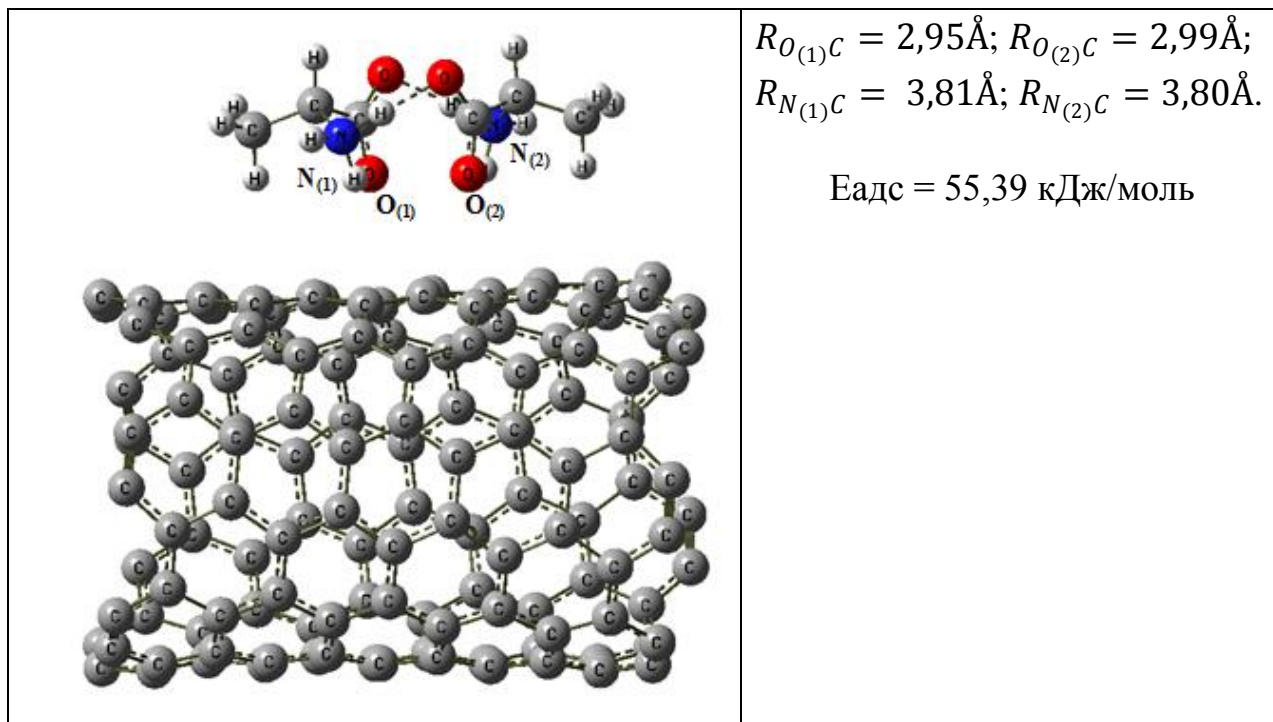


Рис. 4.9. Оптимизированная структура системы 2D1- углеродная трубка хиральности (7,5) длиной  $\sim 12 \text{ \AA}$ .  $R_{N(1)C}$ ,  $R_{N(2)C}$ ,  $R_{O(1)C}$ ,  $R_{O(2)C}$  - расстояния от атомов азота аминогрупп и атомов кислорода карбонильной группы аминокислоты до ближайшего атома углерода нанотрубки,  $E_{\text{адс}}$  - энергия адсорбции димера 2D1 на нанотрубке

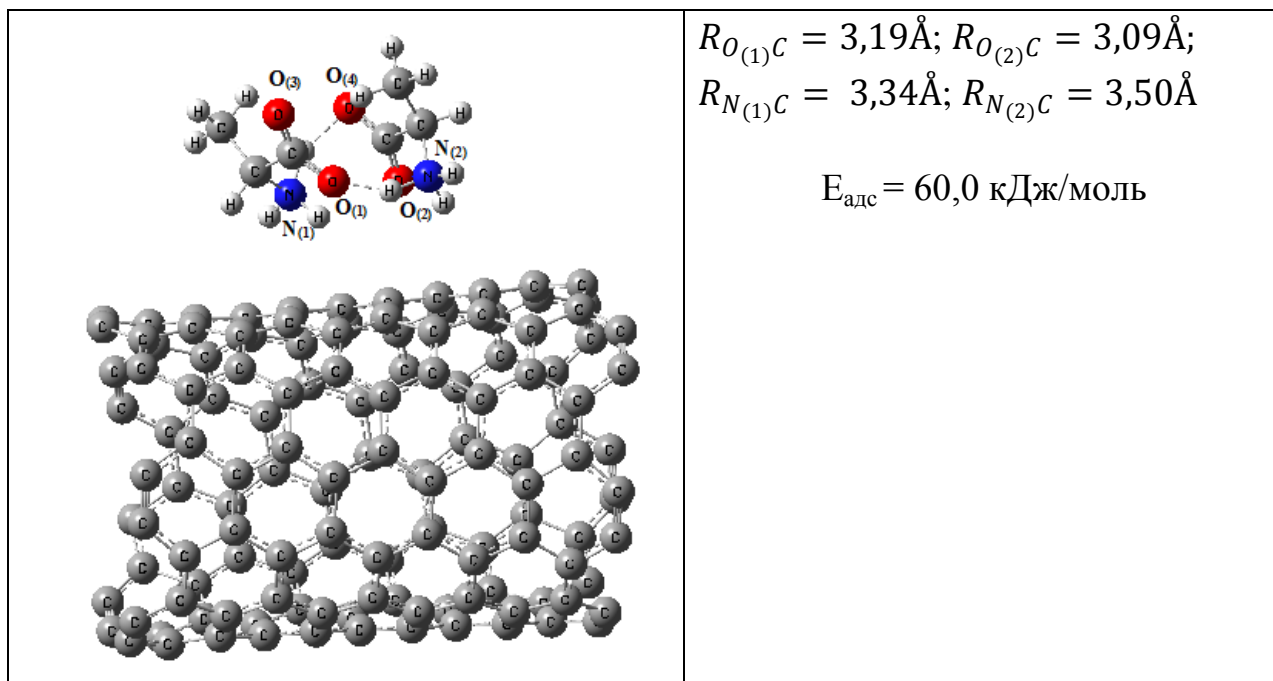


Рис. 4.10. Оптимизированная структура системы 2D2- углеродная трубка хиральности (7,5) длиной  $\sim 12 \text{ \AA}$ .  $R_{N(1)C}$ ,  $R_{N(2)C}$ ,  $R_{O(1)C}$ ,  $R_{O(2)C}$  - расстояния от атомов азота аминокрупп и атомов кислорода карбонильной группы аминокислоты до ближайшего атома углерода нанотрубки,  $E_{\text{адс}}$  - энергия адсорбции димера 2D2 на нанотрубке

В случае димеров D-аланина большее значение энергии адсорбции ( $E_{\text{адс}} = 60,0 \text{ кДж/моль}$ ) имеет место при адсорбции димера 2D2, требующего меньшей величины посадочной площадки. Таким образом, на поверхности нанотрубки будет адсорбироваться большее число димеров 2D2. Кластеры D-аланина на поверхности нанотрубки будут преимущественно формироваться путем присоединения цвиттер-ионов D- изомера к димеру 2D2.

Анализ расстояний от атомов функциональных групп димеров 2D1 и 2D2 до ближайшего атома углерода нанотрубки показывает (рис.4.9-4.10), что данные расстояния меньше сумм соответствующих ковалентных радиусов. Таким образом, ковалентная связь между димерами 2D1 (2D2) и нанотрубкой не образуется.

В структуре 2D1-УНТ два атома кислорода карбонильной группы находятся ближе к нанотрубке ( $R_{O(1)C} = 2,95 \text{ \AA}$ ;  $R_{O(2)C} = 2,99 \text{ \AA}$ ), а два атома азота аминокруппы – дальше ( $R_{N(1)C} = 3,81 \text{ \AA}$ ;  $R_{N(2)C} = 3,80 \text{ \AA}$ ). В структуре

с 2D2, атомы кислорода карбонильных групп удалены от поверхности на незначительно большее расстояние, чем для структуры с 2D1 ( $R_{O_{(1)C}} = 3,19\text{Å}$ ;  $R_{O_{(2)C}} = 3,09\text{Å}$ ), однако аминогруппы расположены ближе к поверхности по сравнению с 2D1 ( $R_{N_{(1)C}} = 3,34\text{Å}$ ;  $R_{N_{(2)C}} = 3,50\text{Å}$ ). Таким образом в структуре 2D2 большее число функциональных групп аминокислоты расположены ближе к поверхности нанотрубки.

Покажем, что в системе димер 2D2 - нанотрубка с большим значением  $E_{\text{адс}}$ , комплекс с переносом заряда не образуется. В таблице 4.4 представлены заряды на атомах аминокислоты в системе димер 2D2-нанотрубка, рассчитанные методами квантовой химии. Нумерация атомов представлена на рис. 4.2.

Таблица 4. 4. Заряды на атомах аминокислоты в системе димер 2D2-нанотрубка, рассчитанные методами квантовой химии.

Система 2D2-УНТ			
Один из цвиттерионов D-аланина в димере 2D2 на УНТ		Второй цвиттерион D-аланина в димере 2D2 на УНТ	
атом	заряд на атомах (q)	атом	заряд на атомах (q)
N <sub>(1)</sub>	-0,554871	N <sub>(1)</sub>	-0,563662
O <sub>(2)</sub>	-0,613508	O <sub>(2)</sub>	-0,595017
O <sub>(3)</sub>	-0,636406	O <sub>(3)</sub>	-0,648753
C <sub>(4)</sub>	-0,070944	C <sub>(4)</sub>	-0,076601
C <sub>(5)</sub>	-0,325741	C <sub>(5)</sub>	-0,315642
C <sub>(6)</sub>	0,600483	C <sub>(6)</sub>	0,620664
H <sub>(7)</sub>	0,130720	H <sub>(7)</sub>	0,128233
H <sub>(8)</sub>	0,137029	H <sub>(8)</sub>	0,135086
H <sub>(9)</sub>	0,111994	H <sub>(9)</sub>	0,116891
H <sub>(10)</sub>	0,334603	H <sub>(10)</sub>	0,339820
H <sub>(11)</sub>	0,341759	H <sub>(11)</sub>	0,350646
H <sub>(12)</sub>	0,371723	H <sub>(12)</sub>	0,360583
H <sub>(13)</sub>	0,159831	H <sub>(13)</sub>	0,152329
Сумма	-0,0133	Сумма	0,0045

Из данных таблицы 4.4 можно сделать вывод, что, во-первых, в системе димер аминокислоты - нанотрубка заряды на соответствующих атомах каждого из цвиттерионов, входящих в состав сорбата 2D2, незначительно отличаются (в оптимизированных структурах димер аминокислоты без трубки данные заряды на соответствующих атомах одинаковы). Это обусловлено закрученностью хиральной нанотрубки, что также приводит к незначительной поляризации димера на поверхности трубки (заряд на одном из цвиттер-ионов димера отрицателен:  $-0,0133$ , а на другом - положителен:  $0,0045$ ). Суммарный заряд на атомах сорбата 2D2 равен  $-0,0088$ , следовательно, заряд на нанотрубке в системе 2D2-УНТ равен  $0,0088$  вследствие нейтральности комплекса. Данные расчета позволяют сделать вывод, что имеет место очень незначительный перенос электронной плотности с УНТ на сорбат 2D2. Практическое отсутствие переноса заряда в системе сорбент-сорбат при адсорбции позволяет сделать вывод, что комплекс с переносом заряда в системе 2D2-УНТ не образуется.

Отсутствие ковалентной связи между димером 2D2 и УНТ, а также практическое отсутствие переноса заряда в системе 2D2-УНТ позволяет сделать вывод, что взаимодействие сорбент - сорбат, в данном комплексе, осуществляется посредством сил Ван-дер-Ваальса.

*Структуры систем 2L1-УНТ и 2D2-УНТ с наибольшей энергией адсорбции димеров аминокислот на нанотрубке представлены на рис.4.11.*



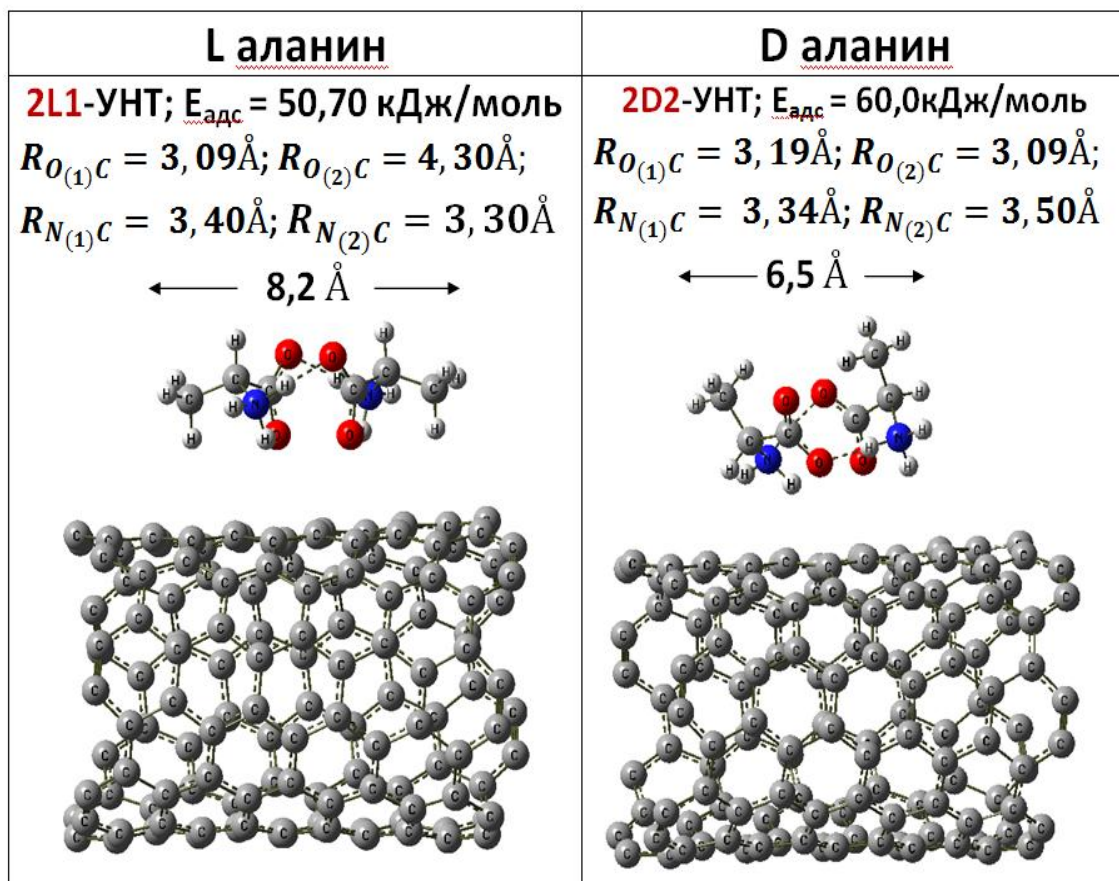


Рис.4.11. Оптимизированные структуры систем димер L- (D-) аланина - УНТ хиральности (7,5) с наибольшей энергией адсорбции

Система 2D2-УНТ имеет большее число близких контактов функциональных групп с поверхностью трубки, чем система 2L1-УНТ. Два атома кислорода карбонильной группы (2D2-УНТ) приближены к поверхности ( $R_{O(1)C} = 3,19 \text{ \AA}$ ,  $R_{O(2)C} = 3,09 \text{ \AA}$ ), атом азота аминогруппы расположен несколько дальше ( $R_{NC} = 3,34 \text{ \AA}$ ), но ближе к поверхности, чем для структуры 2L1-УНТ ( $R_{NC} = 3,40 \text{ \AA}$ ). В структуре 2L1-УНТ только один из атомов кислорода карбонильной группы сорбата расположен ближе к поверхности нанотрубки ( $R_{O(1)C} = 3,09 \text{ \AA}$ ), а второй атом кислорода данной группы расположен немного дальше. Это коррелирует с теорией трехточечного взаимодействия Т. Далглиша [146].

Поскольку в структурах 2L1-УНТ и 2D2-УНТ отсутствуют ковалентные связи сорбент-сорбат и комплекс с переносом заряда (рис. 4.11, табл. 4.3, 4.4) можно предположить, что димеры с наибольшей энергией

адсорбции фиксируются на поверхности УНТ посредством сил Ван-дер-Ваальса.

### **4.3 Компьютерное моделирование структур кластеров L- и D-аланина в водном растворе и предполагаемые структуры систем кластер оптического изомера - углеродная нанотрубка**

#### **4.3.1 Оптимизация структуры кластера L-аланина в водном растворе**

Поскольку L-аланин сорбируется на поверхность нанотрубки в виде мономеров и семимерных кластеров, в основании которых (на поверхности сорбента) находится димер цвиттер-иона, выполнена оптимизация структуры семимерного кластера аминокислоты в водном растворе с димером в нижнем слое. При выборе стартовой для оптимизации структуры данного кластера учтено, что формирование семимерного кластера на поверхности трубки осуществляется путем присоединения цвиттер-ионов L-аминокислоты к димеру 2L1 (подраздел 4.2). Оптимизированная структура семимерного кластера L-аланина, в основании которого находится димер 2L1, приведена на рис.4.12. Известно, что для кластеров с водородными связями во многих случаях увеличение размера кластера ведет к увеличению энергии водородной связи [147] (свойство кооперативности). Например, для кластеров молекул воды при увеличении числа молекул в кластере от димера к гексамеру энергия Н-связи возрастает в 1.5 раза.

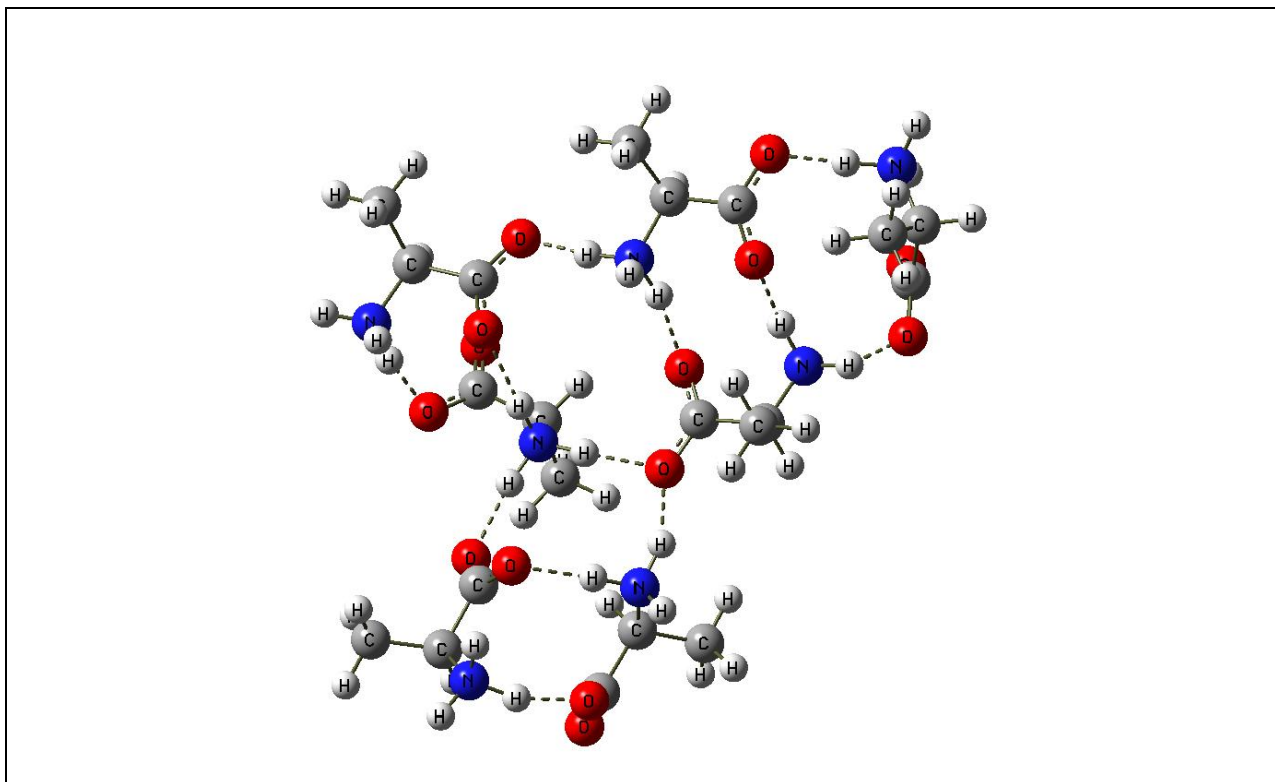


Рис.4.12. Оптимизированная структура семимерного кластера L-аланина в водном растворе (пунктир - водородные связи)

Средние значения энергий водородных связей ( $E_H$ ) и длин водородных мостиков в димере 2L1 и 7-кластере представлены в таблице 4.5. Значение  $E_H$  рассчитывалось как частное от деления разности между суммой энергий мономеров и энергией комплекса на число водородных связей в комплексе. Значения энергии водородной связи выше экспериментальных значений энергии водородной связи  $O - H \dots O$  в жидкой воде. Известно, что расчет энергий связей методами квантовой химии, может дать некорректные значения для абсолютных величин, но тенденция изменения относительных величин является правильной.

Таблица 4.5. Средняя энергия водородной связи  $N - H \dots O$  в димере и кластере из 7 цвиттер-ионов L-аланина.

Система	Число Н-связей	Средняя энергия Н-связи ( $E_H$ ), (кДж/моль)
Димер	2	33,8
7-кластер	12	38,3

Таким образом, увеличение размера кластера от 2 до 7 привело к росту средней водородной связи между цвиттерионами аланина. Это является следствием кооперативности водородных связей и обуславливает энергетическую выгодность кластерной адсорбции по сравнению с адсорбцией мономеров, не приводящей к образованию кластеров.

Используя данные таблицы 4.5, оценим понижение энергии сорбционной системы при различных способах фиксации кластеров L-аланина на поверхности нанотрубки. При низких концентрациях, молекулы сорбата на поверхности сорбента достаточно далеки, сорбция осуществляется в форме мономеров, которые между собой не взаимодействуют. Кластерная адсорбция начинается, когда поверхность сорбента частично заполнена молекулами сорбата в один слой и молекулы сорбата достаточно близки, однако между ними имеется свободное пространство, на котором может быть сорбированы одна или несколько молекул. В этом случае на отдельных мономерах, сорбированных на начальных стадиях, начинают формироваться кластеры сорбата (их размерность для L-аланина равна 7).

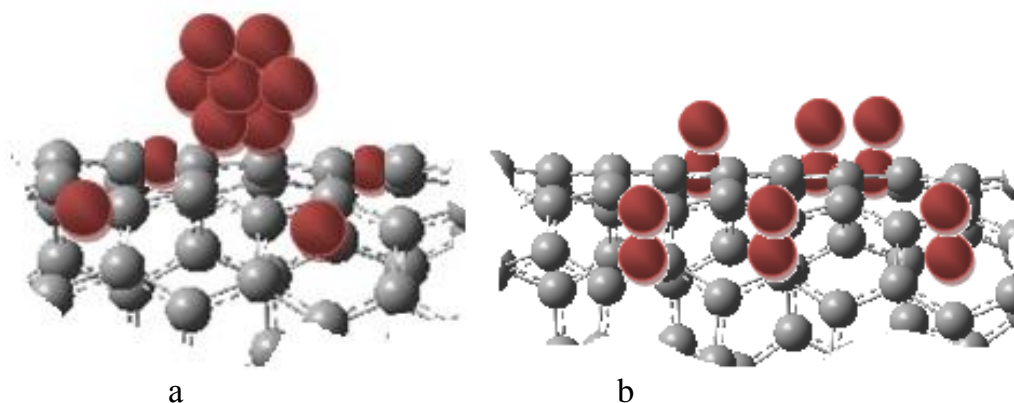


Рисунок 4.13. Представление адсорбции аминокислоты на УНТ в форме 7-кластера (а) и формирование, из тех же молекул, двухслойной адсорбции (б)

Сравним понижение энергии системы при образовании на поверхности кластера размерности 7 и образования из тех же молекул невзаимодействующих димеров при двухслойной адсорбции (рис.4.13б).

Из данных табл. 4.5 следует, что при адсорбции 6 молекул аминокислоты на 6 мономеров первого слоя с образованием второго слоя понижение энергии системы за счет образования водородных связей составит  $\Delta E = 2 \cdot 6 \cdot 33,8 = 406,5$  кДж/моль. Если же 6 новых молекул сорбата адсорбируются на 1 из 6 мономеров, уже сорбированных на поверхности с образованием на поверхности одного кластера размерности 7, то понижение энергии системы составит  $\Delta E = 12 \cdot 38,3 = 459,6$  кДж/моль. Таким образом, адсорбция аминокислоты в виде семимерного кластера более энергитически выгодна, чем образование из тех же молекул второго слоя сорбата.

Следовательно, начальная адсорбция мономеров аланина на УНТ при малых концентрациях внешнего раствора вследствие свойства кооперативности водородных связей стимулирует при увеличении концентрации присоединение новых порций сорбата в форме кластеров на уже адсорбированные цвиттер-ионы аминокислоты. Адсорбция, при которой первоначальное связывание вещества облегчает дальнейшую адсорбцию, называется кооперативной.

Предполагаемая структура системы УНТ-7-кластер L-аланина представлена на рис. 4.14.

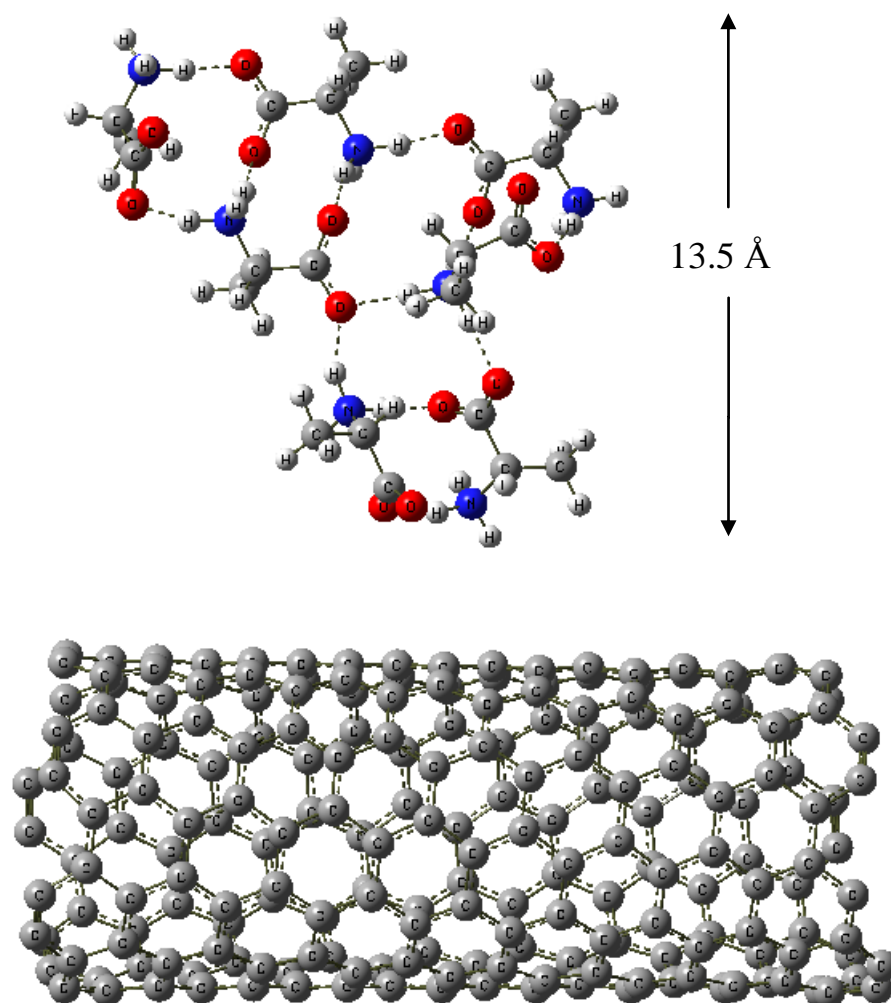


Рисунок 4.14. Предполагаемая структура 7-мерного кластера L-аланина на поверхности правовращающей УНТ (структура кластера сорбата оптимизирована без учета влияния нанотрубки)

#### 4.3.2 Оптимизация структуры кластера D-аланина в водном растворе

D-аланин сорбируется на поверхность нанотрубки в виде мономеров и кластеров размерности 9, в основании которых (на поверхности сорбента) находятся шесть цвиттер-ионов аминокислоты. Выполнена оптимизация структуры кластера D-аланина в водном растворе, включающего 9 цвиттер-ионов. При выборе стартовой для оптимизации структуры данного кластера учтено, что формирование девятимерного кластера на поверхности трубки

осуществляется путем присоединения цвиттер-ионов D-аминокислоты к димеру 2D2 (подраздел 4.2), а в основании 9 мерного кластера находятся 6 цвиттерионов аминокислоты.

Оптимизированная структура девятимерного кластера D-аланина представлена на рис. 4.15.

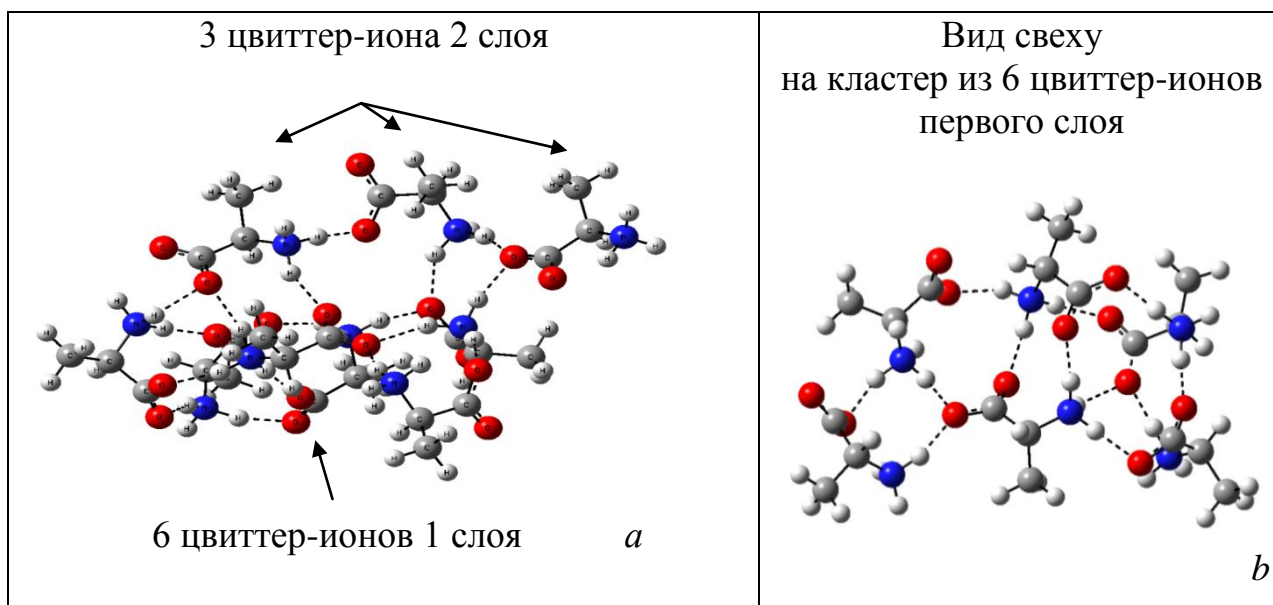


Рисунок 4.15. Оптимизированная структура кластера из 9 цвиттер-ионов D-аланина (*a*) в водном растворе. Цвиттер-ионы аминокислоты связаны в единый кластер *b* посредством водородных связей, показанных пунктиром.  
b: Вид сверху на 6 цвиттер-ионов 1 слоя

Во втором слое 9-кластера находятся 3 цвиттер-иона D-аланина, кластер является двухслойным.

В таблице 4.6 представлены некоторые характеристики димера и девятимерного кластера D изомера (число водородных связей и средняя энергия водородной связи). Из данной таблицы следует, что средняя энергия H-связи в девятимерном кластере больше, чем в димере.

Таблица 4.6. Средняя энергия водородной связи  $N - H \dots O$  в димере и кластере из 9 цвиттер-ионов D-аланина

Система	Число Н-связей	Средняя энергия Н-связи ( $E_H$ )*, (кДж/моль)
димер	2	33,8
9-кластер	18	35,4

\* Значение  $E_H$  рассчитывалось как частное от деления разности между суммой энергий мономеров и энергией комплекса на число водородных связей в комплексе.

При двухслойной адсорбции наличие на поверхности 9-кластеров, в которых имеют место межмолекулярные взаимодействия между всеми отдельными сорбатами, очевидно является более энергетически выгодным по сравнению с двухслойной адсорбцией, представляющей собой совокупность невзаимодействующих между собой димеров (1 мономер первого слоя связан Н-связями с 1 мономером 2-го слоя, димеры между собой не взаимодействуют).

Предполагаемая структура системы УНТ - кластер из 9 цвиттер-ионов D-аланина, в которой в первом слое находятся 6 цвиттер-ионов, а остальные 3 молекулы находятся в вышележащих слоях, представлена на рис.4.16.



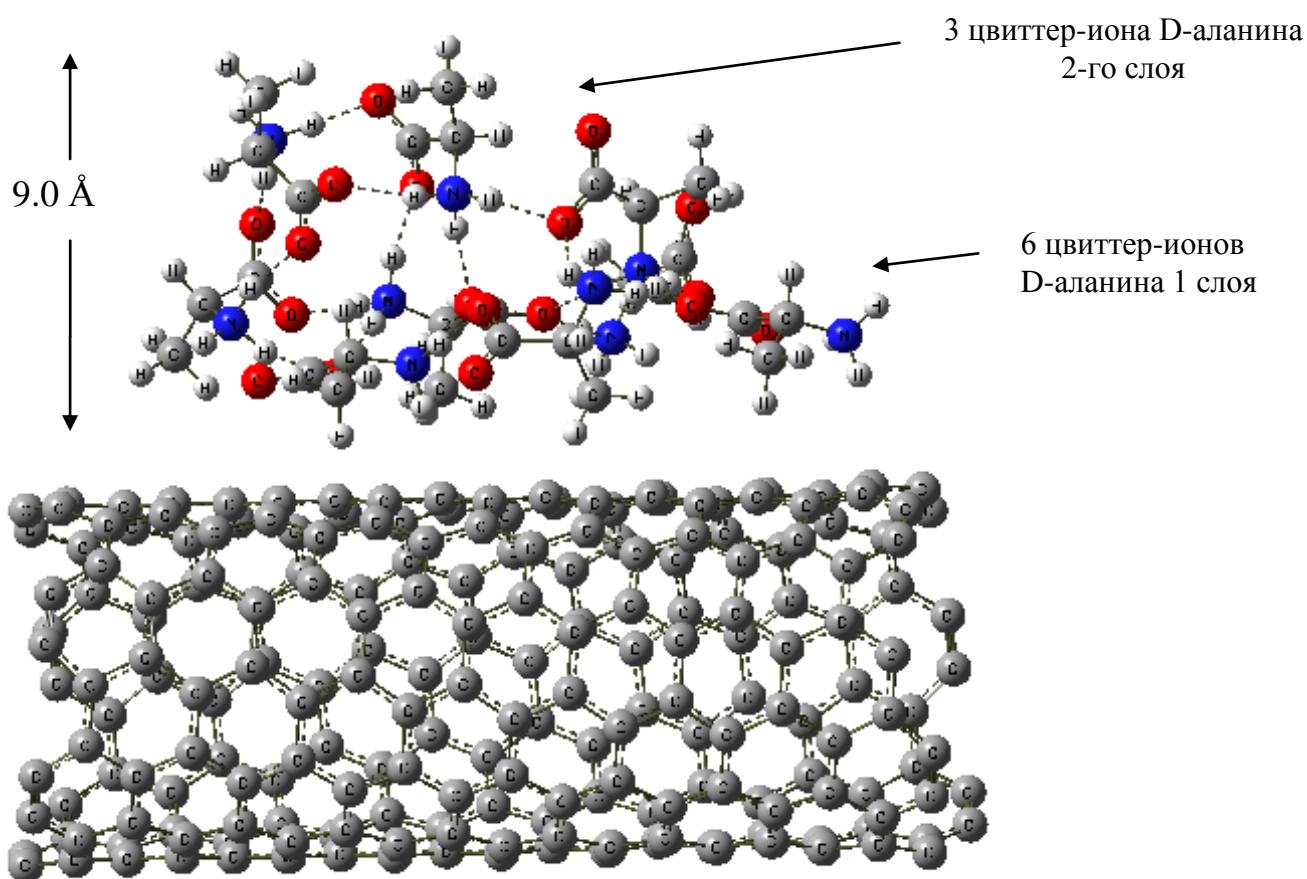


Рисунок 4.16. Предполагаемая структура системы правовращающая трубка - кластер из 9 цвиттер-ионов D-аланина, связанных Н-связями УНТ (структура кластера сорбата оптимизирована без учета влияния нанотрубки)

Выше было отмечено, что наиболее вероятным является закрепление цвиттер-ионов на поверхности нанотрубки посредством сил Ван-дер-Ваальса. Величины энергий Ван-дер-Ваальса (раздел 2.7) обратно пропорциональны шестой степени расстояния между взаимодействующими частицами, прямо пропорциональны величинам дипольных моментов и поляризуемостей взаимодействующих частиц. Значения поляризуемостей нанотрубок одинаковы для L- и D-аланина. Расстояние от центра масс 9D-кластера до поверхности трубки меньше, чем для 7L кластера. Это следует из того, что семимерный кластер L - аланина формируется в сторону раствора и его центр масс расположен дальше от поверхности нанотрубки ("высота" кластера указана на рис.4.14). Девятимерный кластер D-аланина является двухслойным, его "высота" указана на рис. 4.16.

Вследствие того, что  $R_{9D} < R_{7L}$ , а  $d_{9D} > d_{7L}$  значения энергии взаимодействия Ван-дер-Ваальса девятимерного кластера с нанотрубкой будут выше, чем их значения для  $7L$  кластера. Заметим, что формулы Ван-дер-Ваальса справедливы для точечных диполей, каковыми ни нанотрубка, ни кластеры энантиомеров не являются. Поэтому данные формулы, вообще говоря, не применимы для строгой количественной оценки энергий взаимодействия Ван-дер-Ваальса кластеров аминокислоты и УНТ, для корректного расчета необходим учет вклада в энергию взаимодействия высших мультиполей.

#### 4.4 Природа кооперативности водородной связи

В предыдущем подразделе методами квантовой химии было показано, что средняя энергия водородной связи в димерах и кластерах энантимеров аланина различаются. Это свойство характерно для всех систем с водородными связями и называется свойством кооперативности Н-связи. Проанализируем природу этого свойства. Водородная связь ( $X - H \cdots Y$ ) — химическая связь, образующаяся между электроотрицательным атомом ( $Y$ ) и атомом водорода  $H$ , ковалентно связанным с другим электроотрицательным атомом ( $X$ ). Комплексы аланина при нейтральных рН образуются вследствие образования межмолекулярных водородных связей между их цвиттер-ионами. Для аминокислот  $X=N$ ,  $Y=O$ . В водородно-связанных комплексах аминокислот атом водорода одного цвиттер-иона одновременно связан с атомами азота и кислорода ковалентной и водородной связями ( $N - H \cdots O$ ), соответственно. Кооперативность водородной связи в комплексах аминокислот означает зависимость ее энергии от числа цвиттер-ионов, входящих в состав комплекса.

Природу кооперативности водородной связи в комплексах L-аланина можно объяснить перераспределением электронной плотности, происходящей в системе при образовании водородной связи. А именно, например, перераспределение электронной плотности при образовании димера из двух мономеров приводит к отличию электронной плотности

вблизи атомов димера от таковой вблизи соответствующих атомов в мономере. Вследствие этого, значение энергии водородной связи между димером и третьим мономером при образовании тримера будет отличаться от значения энергии водородной связи в димере. Это обусловлено природой водородной связи, значение энергии которой существенным образом определяется величиной электронной плотности на атоме Н и электроотрицательных атомах водородного мостика. Аналогичные рассуждения приводят к наличию зависимости энергии водородной связи от числа мономеров в водородно-связанном комплексе.

В таблице 4.7 представлены заряды на атомах по Малликену цвиттериона и димера L-аланина в водном растворе (без нанотрубки), рассчитанные методами квантовой химии. На рис.4.17 представлена соответствующая данным табл. 4.7 нумерация атомов мономера аминокислоты в форме цвиттер-иона.

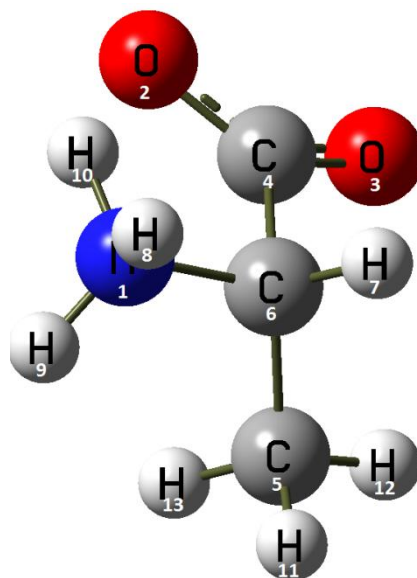


Рисунок 4.17. Нумерация атомов цвиттер-иона L-аланина

Таблица 4.7. Заряды на соответствующих атомах по Малликену L-аланина в мономере и димере L-аланина - в водном растворе, рассчитанные методами квантовой химии.

Номер атома	Символ атома	Мономер L-аланина	Димер L- аланина 2L1*
1	2	3	4
1	N	-0,543998	-0.541416
<b>2</b>	<b>O</b>	<b>-0,639844</b>	<b>-0.655356</b>
<b>3</b>	<b>O</b>	<b>-0,610681</b>	<b>-0.600404</b>
4	C	0,582030	0.591823
5	C	-0,329036	-0.329221
6	C	-0,074065	-0.066089
7	H	0,163078	0.155260
<b>8</b>	<b>H</b>	<b>0,352846</b>	<b>0.371747</b>
<b>9</b>	<b>H</b>	<b>0,347780</b>	<b>0.339901</b>
<b>10</b>	<b>H</b>	<b>0,353574</b>	<b>0.331502</b>
11	H	0,126986	0.129741
12	H	0,142233	0.141379
13	H	0,129095	0.129741

\* заряды на атомах одного из цвиттер-ионов аминокислоты, входящих в состав димера (заряды на соответствующих атомах обеих цвиттерионов L-аланина в димере аминокислоты одинаковы), определение димера 2L1 дано в разделе 4.2.

В 4 столбце таблицы 4.7 представлены значения зарядов на атомах только одного из цвиттер-ионов, входящих в состав димера. Это обусловлено тем, что в димере L-аланина без УНТ распределение электронной плотности вблизи идентичных атомов одного и другого цвиттер-иона аминокислоты, как показывает расчет, одинаково.

Из таблицы 4.7 следует, что при образовании димера L-аланина имеет место изменение электронной плотности вблизи всех атомов каждого из цвиттер-ионов, образующих димер по сравнению с мономером. Достаточно сильно изменяются заряды на атомах кислорода  $O_{(2)}$  и  $O_{(3)}$  и на атомах водорода аминогруппы  $H_{(8)}$ ,  $H_{(9)}$ ,  $H_{(10)}$  (рис. 4.17, выделены жирным в таблице 4.7), участвующих в водородной связи при димеризации. Именно эти атомы будут участвовать в образовании новых водородных связей при

присоединении нового мономера с образованием из димера тримера. Это обуславливает отличие значений энергии водородных связей в тримере L-аланина от таковых в димере.

На рис. 4. 18 представлены поверхности равной электронной плотности для НОМО-орбитали в димере L-аланина для изозначений  $\rho = 0,001$  и  $\rho = 0,02$ :

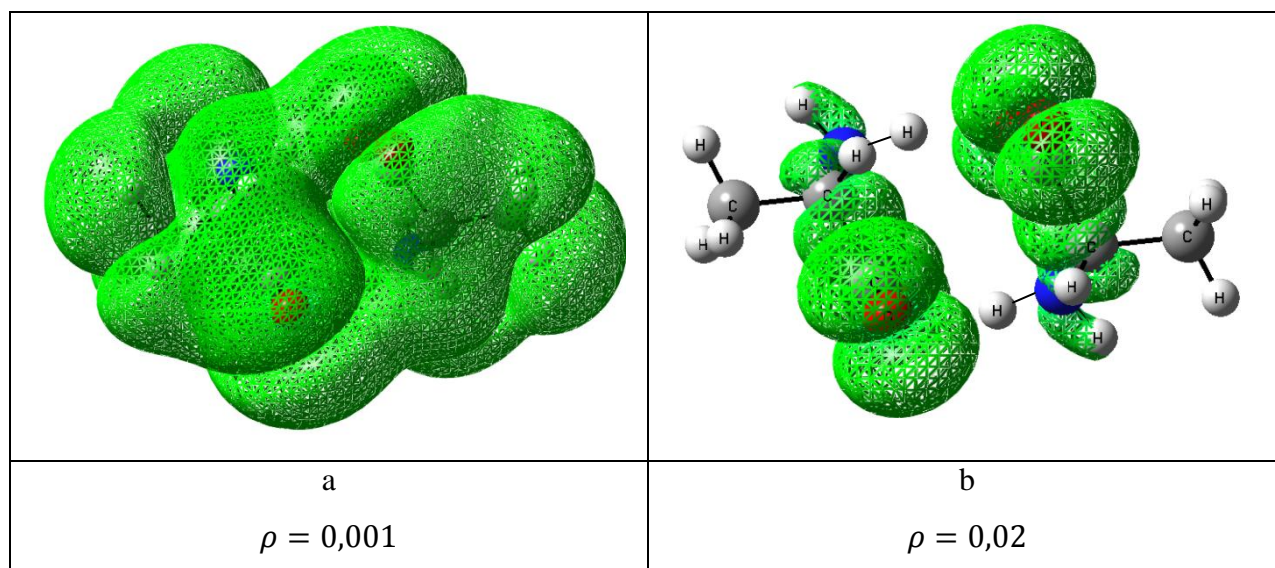


Рисунок 4.18. Поверхности одинаковой электронной плотности для НОМО-орбитали в димере L-аланина для изозначений  $\rho = 0,001$  и  $\rho = 0,02$

Из рис.4.18 следует, что поверхность, на которой значение электронной плотности достаточно мало ( $\rho = 0,001$ ) расположена вблизи всех атомов аминокислоты (рис.4.18a). При увеличении изозначения до величины  $\rho = 0,02$  поверхность равной электронной плотности сдвигается, естественно, к электроотрицательным атомам азота и кислорода (рис.4.17b). Вблизи метильных групп каждой молекулы, входящей в состав димера, электронная плотность мала (рис.4.18b). Рис. 4.18, а также, рассчитанные значения на атомах по Малликену в димере, позволяет сделать вывод, что в димере L-аланина распределение электронной плотности вблизи идентичных атомов одного и другого цвиттер-иона аминокислоты одинаково. Суммарный заряд на атомах каждого из цвиттер-ионов в димере равен 0.

Проанализируем распределение электронной плотности при присоединении к димеру L-аланина еще одного цвиттер-иона аминокислоты

с образованием тримера. На рис. 4.19 представлены поверхности равной электронной плотности для НОМО-орбитали тримера L-аланина для изозначений  $\rho = 0,001$  и  $\rho = 0,02$ :

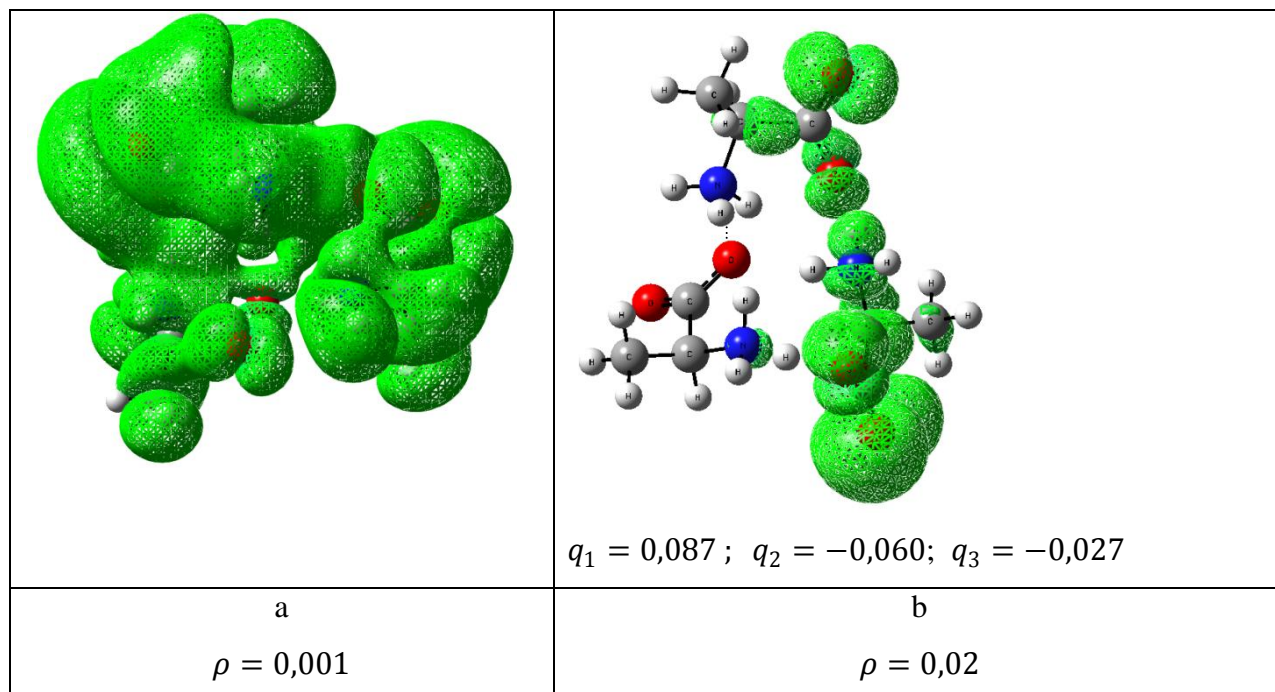


Рисунок 4.19. Поверхности равной электронной плотности в тримере L-аланина для изозначений  $\rho = 0,001$  (a) и  $\rho = 0,02$  (b)  
 $q_1, q_2, q_3$  - суммарные заряды на атомах отдельных аминокислот, входящих в состав тримера

Из значений  $q_1, q_2, q_3$  (рис.4.19b) следует, что на двух мономеров аминокислоты в тримере электронная плотность повышена по сравнению с мономером, а на одной молекуле - понижена. Наличие дополнительного отрицательного заряда на цвиттер-ионе аминокислоты будет способствовать притяжению к ней протона присоединяемой аминокислоты. Наличие дополнительного положительного заряда на цвиттер-ионе аминокислоты будет способствовать притяжению к ней электроотрицательных атомов присоединяемой аминокислоты.

Таким образом, зависимость энергии водородной связи от числа молекул в сложном кластере, образующимся за счет водородных связей, обусловлена изменением электронной плотности системы при

присоединении к ней новых молекул и обусловленностью величины энергии водородной связи данной электронной плотностью.

#### **Выводы к главе 4**

В главе представлены результаты компьютерного моделирования элементарного акта адсорбции L- и D- аланина на модельной нанотрубке и анализа оптимизированных структур систем мономер L- (D) -УНТ, димер L- (D) –УНТ, семимерный кластер L-аланина и девятимерный кластер D-аланина в водном растворе.

Расчет показал, что вследствие закрученности правовращающей трубки D-изомер находится ближе к поверхности УНТ, чем L-аланин. Это обуславливает большую величину энергии адсорбции мономера, димера и кластеров D-аланина на правовращающей трубке, большее число контактов функциональных групп сорбата с сорбентом и большее сродство нанотрубки к D-изомеру.

Вследствие особенностей структуры димеров исследуемых энантиомеров семичастичный кластер L-аланина начинает формироваться в сторону раствора, а девятичастичный кластер D-аланина - вдоль поверхности нанотрубки.

На основе анализа оптимизированных структур энантиомер-нанотрубка и зарядов на атомах данных систем сделан вывод об отсутствии ковалентной связи между аминокислотой и трубкой, а также практическом отсутствии переноса заряда сорбент-сорбат в результате адсорбции. Высказано предположение, что аминокислота закрепляется на нанотрубке преимущественно посредством взаимодействий Ван-дер-Ваальса.

## ВЫВОДЫ

1. Построены изотермы адсорбции L- и D-аланина из их водных растворов на углеродных нанотрубках марки MKN-SWCNT-S1, сопоставление которых позволяет сделать вывод, что величина адсорбции D - аминокислоты на данных трубках в два - три раза выше, чем для L-изомера в интервале концентраций 0,005-0,06 моль/дм<sup>3</sup>.
2. Наличие двух плато на экспериментальных изотермах адсорбции обусловлено тем, что L - аланин сорбируется на поверхности сорбента преимущественно в форме мономеров и кластеров из семи молекул, а D - аланин - в форме мономеров и кластеров из девяти молекул, что обосновано интерпретацией экспериментальных изотерм в рамках модели кооперативной адсорбции. Особенности структуры 7- и 9-кластеров сорбатов определяются характером адсорбции димеров энантиомеров на поверхности трубки.
3. Методами квантовой химии показано, что димер каждого оптического изомера может быть сорбирован на поверхности нанотрубки в форме двух структурных изомеров с различными энергиями адсорбции. Структуры димеров L- и D - аланина с наибольшей энергией адсорбции на УНТ обуславливают формирование семимерного кластера L - аланина - в сторону внешнего раствора, и девятимерного кластера D - аланина - вдоль поверхности трубки.
4. Методами квантовой химии показано, что мономеры, димеры и девятимерные кластеры D - аланина имеют более высокую энергию адсорбции на правовращающих трубках и большее число контактов функциональных групп аминокислоты с поверхностью трубки, что обуславливает большее сродство 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 -	левоповорачивающие углеродные нанотрубки
ОУНТ -	одностенные углеродные нанотрубки
ВДВ -	Ван-дер-Ваальс
МУНТ -	многостенные углеродные нанотрубки
ЛОХ -	лигандообменная хроматография
X, Y -	электроотрицательные атомы
КФК-2 -	фотоэлектроколориметр

## Обозначения

$n, m$ -	индексы хиральности
$C$ -	вектор свертки
$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ -	единичные векторы гексагональной сетки
$\alpha$ -	хиральный угол
$D$ -	диаметр нанотрубки
$S$ -	площадь сорбента
$i$ -	размерность кластера
$\theta_i$ -	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
$r$ -	расстояние между центрами масс молекул
$W_{\text{ориент}}$ —	ориентационное взаимодействие
$W_{\text{инд}}$ —	индукционное взаимодействие
$W_{\text{дисп}}$ —	дисперсионное взаимодействие
$\bar{\alpha}_{AA}$ —	средняя поляризуемость аминокислоты
$\bar{\alpha}_{CNT}$ —	средняя поляризуемость углеродной нанотрубки
$R$ -	расстояние между центрами собственных и индуцированных дипольных моментов
PCM -	модель сольватации
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
$E_{\text{ТФП}}$ -	самосогласованная энергия
$E_{\text{дисп}}$ —	эмпирическая дисперсионная поправка
$N_{\text{ат}}$ -	число атомов системы
$D_D, D_L$ -	коэффициенты распределения энантиомеров аланина
$q$ -	адсорбция
$C_e$ —	равновесная концентрация
$SSA$ —	удельная площадь поверхности
$CSA$ —	площадь поперечного сечения одного цвиттер-иона аланина
$K_S$ -	константа сорбционного равновесия адсорбент - адсорбат
$K_L$ -	константа сорбционного равновесия для полимолекулярного слоя

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kroto, H.W. C<sub>60</sub>: 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.
2. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. – 1991. – V. 354, № 6348. – P. 56 - 58.
3. Митрофанова И.В. Возможности биомедицинского применения углеродных нанотрубок / И.В. Митрофанова, В.И. Мильто, И.В. Суходоло, Г.Ю. Васюков // *Бюллетень сибирской медицины*. -2014. - Т. 13. - № 1. – С. 135-144.
4. Сухно, И.В. Углеродные нанотрубки / И.В. Сухно, В.Ю. Бузько // Краснодар: изд-во КубГУ. - 2008. - 55 с.
5. Постнов, В.Н. От углеродных наноструктур к высокоэффективным сорбентам для хроматографического разделения и концентрирования / В. Н. Постнов, О.В. Родинков, Л.Н. Москвин, А.Г. Новиков // *Успехи химии*. – 2016. – Т. 85. – № 2. – С. 115–138.
6. Иржак, В.И. Эпоксидные композиционные материалы с углеродными нанотрубками / В.И. Иржак // *Успехи химии*. - 2011. - Т. 80, №8. - С. 819 - 840.
7. Khlobystov, A.N. Observation of ordered phases of fullerene in carbon nanotubes / A.N. Khlobystov, D.A. Britz, A. Ardavan // *Physical Review Letters*. – 2004. – V. 92. – № 24. – P. 2455071-2455073.
8. Раков, Э.Г. По рецепту древнего Египта / Э. Г. Раков // *Химия*. – 2003. - № 22.
9. O'Connell, M.J. Reversible water solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping / O'Connell M.J., Boul P., Ericson L.M., Huffman C., Wang Y., Haroz E. // *Chemical Physics Letters*. – 2001. - V. 342. - P. 265 – 267.

10. Takahashi, T. Isolation of Single-wall Carbon Nanotube Bundles Through Gelatin Wrapping and Unwrapping Processes / Takahashi, T., Tsunoda, K. // *Chemistry Letters*. – 2002. – V. 31. - №7. – P.690–691.
11. Bahr, J. L. Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents? / J. L. Bahr, E. T. Mickelson, M. J. Bronikowski // *Chemical Communications*. – 2001. – V. 93. – P.193-194.
12. Davis, V. A. True solutions of single-walled carbon nanotubes for assembly into macroscopic materials / V. A. Davis, A. N. Parra-Vasquez, M. J. Green // *Nature Nanotechnology*. – 2009. – V. 4. № 12. – P, 830-834.
13. Hausmann, K. D. Debundling of Single-Walled Nanotubes by Dilution: Observation of Large Populations of Individual Nanotubes in Amide Solvent Dispersions / K. D. Hausmann, R. Pier, O. Laurie and R. S. Ruoff // *J. Phys. Chem.* – 2000. - V. 104. – P. 8911.
14. Hilding, E. A. Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids / E. A. Hilding, Z. G. Grulke // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2003. - V. 24. - № 1. - P. 1-41.
15. Sinar, A. A. Treatment Method for Dispersion of Carbon Nanotubes: A Review / A. A. Sinar, M. A. Nur Azni, F. Zainuddin, M. A. Hazizan // *Materials Science Forum*. – 2014. – V. 803. – P. 299–304.
16. Yudianti, R. Analysis of Functional Group Sited on Multi Wall Carbon Nanotube Surface / R. Yudianti, H. Onggo, Sudirman, Y. Saito, T. Iwata and J. I. Azuma // *The Open Materials Science Journal*. – 2011. – V. 5. – P. 242 - 247.
17. Елецкий, А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А. В. Елецкий // *УФН*. - 2004. - Т. 174, №11. - С. 1191 – 1231.
18. Раков, Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков // *Успехи химии*. - 2001. - Т. 70, № 10. - С. 934 - 973.
19. Бадамшина Э.Р. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием / Э.Р. Бадамшина, М.П.

- Гафурова, Я. И. Эстрин // Успехи химии. - 2010. - Т. 79, №11. - С. 1027 - 1064.
20. Toth, A. Morphology and adsorption properties of chemically modified MWCNT probed by nitrogen, n-propane and water vapor / A. Toth, K. V. Voitko, O. Bakalinska, G. P. Prykhodko, Bertoti, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, V.M. Gunko // Carbon. - 2012. - № 50. - P. 577 - 585.
21. Dillon, A.C. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes / A.C. Dillon [et al.] // Nature. - 1997. - Vol. 386, № 6623. - P. 377 - 379.
22. Ohba, T. Internal Surface Area Evaluation of Carbon Nanotube with GCMC Simulation-Assisted N<sub>2</sub> Adsorption / T. Ohba, K. J. Kaneko // Phys. Chem. B. - 2002. - V. 106, №29 - P. 7171 - 7176.
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. - Vol. 39, № 15. - P. 2291 - 2301.
24. Chen, P. High H<sub>2</sub> uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures / P. Chen [et al.] // Science. - 1999. - Vol. 285, № 5424. - P. 91 - 93.
25. Fujiwara, A. Gas adsorption in the inside and outside of single-walled carbon nanotubes / A. Fujiwara [et al.] // Chem. Phys. Let. - 2001. - V. 336. - P. 205.
26. Shen, K. The role of carbon nanotube structure in purification and hydrogen adsorption / Shen Kai [et al.] // Carbon. - 2004. - Vol. 42, № 11. - P. 2315 - 2322.
27. Anson, A. Hydrogen adsorption studies on single wall carbon nanotubes / A. Anson [et al.] // Carbon. - 2004. - V. 42. - P. 1243 - 1248.
28. Булярский, С.В. Хемосорбция водорода углеродными нанотрубками / С.В. Булярский, А.С. Басаев // Журнал технической физики. - 2009. - Т. 79, Вып. 11. - С. 50 - 55.

29. Obolensky, M.A. Hydrogen storage in irradiated low-dimensional structures / M.A. Obolensky, A.V. Basteev, L.A. Bazyma // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. - 2011. - Vol. 19, № 1. - P. 133 - 136.
30. McDaniel, F.D. Low-energy ion irradiation effects on hydrogen adsorption in carbon nanotubes / F.D. McDaniel [et al.] // Surface and Coatings Technology. - 2007. - Vol. 201, № 19 - 20. - P. 8564 - 8567.
31. Deepu, J. Gas adsorption studies of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in spatially aligned double-walled carbon nanotube arrays / J. Deepu [et al.] // Carbon. - 2013. - V. 61. - P. 616 - 623.
32. Lee, P. Synthesis of a hybrid material consisting of magnetic ironoxide nanoparticles and carbon nanotubes as a gas adsorbent / Pei-Ling Lee [et al.] // Carbon. - 2010. - V. 48. - P. 1397 - 1404.
33. Onyestya'k, Gy. Equilibrium and dynamics of acetylene sorption in multiwalled carbon nanotubes / Gy. Onyestya'k [et al.] // Carbon. - 2003. - V. 41. - P. 1241 - 1248.
34. Wang, B. Comparison of adsorption isotherms of single-ringed compounds between carbon nanomaterials and porous carbonaceous materials over six-order-of-magnitude concentration range / Wang Bingyu [et al.] // Carbon. - 2014. - V. 79. - P. 203 - 212.
35. Wang, X. Relative importance of multiple mechanisms in sorption of organic compounds by multiwalled carbon nanotubes / Wang Xilong [et al.] // Carbon. - 2010. - Vol. 48, № 13. - P. 3721 - 3728.
36. Wang, L. Adsorption of single-ringed N- and S-heterocyclic aromatics on carbon nanotubes / Wang Lilin [et al.] // Carbon. - 2010. - V. 48. - P. 3906 - 3915.
37. Ji, L. Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: a comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents / L. L. Ji [et al.] // Environ Sci Technol. - 2009. - Vol. 43, № 7. - P. 2322 - 2327.

38. Chen, W. Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes / W. Chen, L. Duan, D. Q. Zhu // *Environ Sci Technol.* - 2007. - Vol. 41, № 24. - P. 8295 - 8300.
39. Chen, W. Adsorption of hydroxyland amino-substituted aromatics to carbon nanotubes / W. Chen [et al.] // *Environ Sci Technol.* - 2008. - Vol. 42, № 18. - P. 6862 - 6868.
40. Chen, J. Adsorption of nonionic aromatic compounds to single-walled carbon nanotubes: effects of aqueous solution chemistry / J. Chen, W. Chen, D. Zhu // *Environ Sci Technol.* - 2008. - Vol. 42, № 19. - P. 7225 - 7230.
41. Rajarajeswari, M. Interaction Between Alanine and Single-Walled Carbon Nanotube: A Density Functional Theory Study / K. Iyakutti, Y. Kawazoe // *AIP Conference Proceedings.* – 2011. – V. 293. – P. 1349.
42. Mavrandonakis, A. Glycine Interaction with Carbon Nanotubes: An ab Initio Study / Andreas Mavrandonakis, Stavros C. Farantos, George E. Froudakis // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. - № 12. – P. 6048–6050.
43. 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.
44. Roman, T. Amino acid adsorption on single-walled carbon nanotubes / T. Roman [et al.] // *Eur. Phys. J.* – 2006. - V. 38. - P. 117 - 120.
45. Leon, A. SWNT–amino acid interactions: A theoretical study / A. Leon, A. F. Jalbout, V. A. Basiuk // *Chemical Physics Letters.* - 2008. - V. 457. - P. 185 - 190.
46. Kumar, A. Interaction of amino acid with single walled CNT: a quantum mechanical study / D. Singh, A. Kumar, D. Kumar // *International Journal of chemical and pharmaceutical analysis.* – 2011. - V. 3.
47. Woods, L. M. Adsorption of simple benzene derivatives on carbon nanotubes / L. M. Woods, Ş. C. Bădescu, T. L. Reinecke // *Physical Review B.* – 2007. – V. 75. - № 15. – P. 1554151 – 1554159.

48. Wang, C. Adsorption and properties of aromatic amino acids on single-walled carbon nanotubes / C. Wang, S. Li, R. Zhang // *J. Nanoscale.* – 2012. – V. 4. – P. 1146.
49. Nikova, M. Sorption of Amino Acids with Activated Carbon from Aqueous Solutions / M. Nikova // *НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА РУСЕНСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ.* – 2015. Т. 54. – С. 101.
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. 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.
52. Ayman, L. Application of carbon nanotubes in chiral and achiral separations of pharmaceuticals, biologics and chemicals/ A. Hemasa, N. Naumovski, W. Maher, A. Ghanem// *Biologics and Chemicals. Nanomaterials.* 2017. - V. 7. - P. 186.
53. Bethune, D.S. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomiclayer walls / D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers // *Nature.* – 1993. – V. 363. – P. 605-607.
54. Guo, T. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization / T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 243, No. 1-2. – P. 49-54.
55. Kim, K.S. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by induction thermal plasma / K.S. Kim, G. Cota-Sanchez, C.T. Kingston, M. Imris, B. Simard, G. Soucy // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – V. 40, No. 8. – P. 2375-2387.
56. Yudasaka, M. Single-wall carbon nanohorns and nanocones / M. Yudasaka, S. Iijima, V.H. Crespi // *Top. Appl. Phys.* – 2008. – V. 111. – P. 605-629.
57. Dai, H. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide / H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev,



- A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – V. 260, No. 3-4. – P. 471-47.
58. Nasibulin, A.G. A novel aerosol method for single walled carbon nanotube synthesis / A.G. Nasibulin, A. Moisala, D.P. Brown, H. Jiang, E.I. Kauppinen // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – V. 402, No. 1-3. – P. 227-232.
59. Zhou, Z. Controllable growth of double wall carbon nanotubes in a floating catalytic system / Z. Zhou, L. Ci, X. Chen, D. Tang, X. Yan, D. Liu, Y. Liang, H. Yuan, W. Zhou, G. Wang, S. Xie // *Carbon.* – 2003. – V. 41, No. 2. – P. 337-342.
60. Bladh, K. On the iron-catalysed growth of single-walled carbon nanotubes and encapsulated metal particles in the gas phase / K. Bladh, L.K.L. Falk, F. Rohmund // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* – 2000. – V. 70, No. 3. – P. 317-322.
61. Franklin, N.R. Patterned growth of single-walled carbon nanotubes on full 4-inch wafers / N.R. Franklin, Y. Li, R.J. Chen, A. Javey, H. Dai // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79, No. 27. – P. 4571-4573.
62. Ryu, K. CMOS-analogous wafer-scale nanotube-on-insulator approach for submicrometer devices and integrated circuits using aligned nanotubes / K. Ryu, A. Badmaev, C. Wang, A. Lin, N. Patil, L. Gomez, A. Kumar, S. Mitra, H.S.P. Wong, C. Zhou // *Nano Lett.* – 2008. – V. 9, No 1. – P. 189-197.
63. Радушкевич, Л.В. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте / Л.В. Радушкевич, В.М. Лукьянович // *Журн. физ. хим.* – 1952. – Т. 26, № 1. – С. 88-95.
64. Ryu, K. CMOS-analogous wafer-scale nanotube-on-insulator approach for submicrometer devices and integrated circuits using aligned nanotubes / K. Ryu, A. Badmaev, C. Wang, A. Lin, N. Patil, L. Gomez, A. Kumar, S. Mitra, H.S.P. Wong, C. Zhou // *Nano Lett.* – 2008. – V. 9, No 1. – P. 189-197.

65. Раков, Э.Г. Получение, активирование, функционализация, самосборка и перспективы применения углеродных нанотрубок и нановолокон / Э.Г. Раков, И.В. Аношкин, Ч.Х. Нгуен, А.В. Малых, М.Т. Нгуен // Нанотехника. – 2007. – Т. 4, № 12. – С. 8-15.
66. Раков, Э.Г. Морфология пиролитических углеродных нанотрубок с малым числом слоев / Э.Г. Раков, Д.А. Гришин, Ю.В. Гаврилов, Е.В. Ракова, А.Г. Насибулин, Х. Джиан, Е.И. Кауппинен // ЖФХ. – 2004. – Т. 78, № 12. – С. 2204–2209.
67. Liu, J. Industrially scalable process to separate catalyst substrate materials from MWNTs synthesised by fluidised-bed CVD on iron/alumina catalysts / J. Liu, A.T. Harris // Chem. Eng. Sci. – 2009. – V. 64, No. 7. – P. 1511-1521.
68. Hsieh, C.-T. Synthesis of carbon nanotubes over Ni- and Co-supported CaCO<sub>3</sub> catalysts using catalytic chemical vapor deposition / C.-T. Hsieh, Y.-T. Lin, J.-Y. Lin, J.-L. Wei // Mater. Chem. Phys. – 2009. – V. 114, No. 2-3. – P. 702-708.
69. Willems, I. Control of the outer diameter of thin carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons / I. Willems, Z. Kónya, J.F. Colomer, G. Van Tendeloo, N. Nagaraju, A. Fonseca, J.B. Nagy // Chem. Phys. Lett. – 2000. – V. 317, No. 1-2. – P. 71-76.
70. Kumar, M. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and mass production / M. Kumar, Y. Ando // J. Nanosci. Nanotech. – 2010. – V. 10, No. 6. – P. 3739–3758.
71. Cheng, H.M. Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons / H.M. Cheng, F. Li, G. Su, H. Pan, M. Dresselhaus // Appl. Phys. Lett. – 1998. – V. 72, No. 25. – P. 3282-3284.
72. Saito, T. Supramolecular catalysts for the gas-phase synthesis of single-walled carbon nanotubes / T. Saito, W.-C. Xu, S. Ohshima, H. Ago, M.

- Yumura, S. Iijima // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110, No. 12. – P. 5849-5853.
73. Motta, M. High performance fibres from 'dog bone' carbon nanotubes / M. Motta, A. Moisala, I.A. Kinloch, A.H. Windle // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19, No. 21. – P. 3721-3726.
74. Ci, L. Phosphorous –a new element for promoting growth of carbon filaments by the floating catalyst method / L. Ci, H. Zhu, B. Wei, J. Liang, C. Xu, D. Wu // *Carbon.* – 1999. – V. 37, No. 10. – P. 1652-1654.
75. Derycke, V. Catalyst-free growth of ordered single-walled carbon nanotube networks / V. Derycke, R. Martel, M. Radosavljevic, F.M. Ross, P. Avouris // *Nano Lett.* – 2002. – V. 2, No. 10. – P. 1043-1046.
76. Liu, B. Metal-catalyst-free growth of single-walled carbon nanotubes / B. Liu, W. Ren, L. Gao, S. Li, S. Pei, C. Liu, C. Jiang, H.-M. Cheng // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131, No. 6. – P. 2082-2083.
77. Takagi, D. Carbon nanotube growth from diamond / D. Takagi, Y. Kobayashi, Y. Homma // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131, No. 20. – P. 6922-6923.
78. Huang, S. Metal-catalyst-free growth of single-walled carbon nanotubes on substrates / S. Huang, Q. Cai, J. Chen, Y. Qian, L. Zhang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131, No. 6. – P. 2094-2095.
79. Takagi, D. Carbon nanotube growth from diamond / D. Takagi, Y. Kobayashi, Y. Homma // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131, No. 20. – P. 6922-6923.
80. 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.
81. Helfferich F. Ligand exchange. A novel separation technique / F. Helfferich// *Nature* . – 1961. – V. 189. – P. 1001.

82. Хентов В.Я. Процессы комплексообразования природного и техногенного происхождения / В. Я. Хентов, В. В. Семченко, Е. Ю. Шачнева // М-во образования и науки Рос. Федерации, Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т Новочеркас. политехн. ин-т им. М. И. Платова. - Москва: Русайнс, 2017. – 265.
83. Davankov, V. A. Ligand Exchange Chromatography / V. A. Davankov // Chiral separation. – 2000. – V. 3. – P. 2369-2380.
84. Киселев, А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А.В. Киселев // М. Высшая школа. – 1986. - С. 107.
85. Lustenberg N. / H. W. Lange, K. Hempel // Angew. Chem. – 1972. – V.11. – P. 227.
86. Smith G. G. / Williams K. M., Wonnacott D. M. // J. Org. Chem. – 1978. – V. 43. P. 1.
87. Алленмарк, С. Хроматографическое разделение энантиомеров / С. Алленмарк // М. Мир. – 1991. – С. 269.
88. Василенко, И. А. Оптические изомеры в фармацевтике / И. А. Василенко, М. В. Лебедева, В. А. Листров // Разработка и регистрация лекарственных препаратов. - 2015. - № 10. - С. 92-104.
89. Магеррамов, А.М. Нековалентные взаимодействия в синтезе новых соединений / Под ред. А.М. Магеррамова, К.Т. Махмудова, М.Н. Копыловича, Армандо Дж.Л. Помбейро // Москва: ТЕХНОСФЕРА. - 2016. – 624 с.
90. Mahadevi, A. Cooperativity in Noncovalent Interactions / A. Subha Mahadevi , G. Narahari Sastry // Chem. Rev.- 2016. V. 116. – P. 2775–2825.
91. Steiner, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. / T. Steiner // Angew. Chem., Int. Ed. – 2002. – V. 41. – P.48–76.
92. Grabowski, S. J. What Is the Covalency of Hydrogen Bonding? / S. J. Grabowski // Chem. Rev. – 2011. – V. 111. - P. 2597–2625.

93. Ball, P. Water as an Active Constituent in Cell Biology / P. Ball // Chem. Rev. – 2008. – V. 108. – P. 74–108.
94. Grabowski, S. J. Hydrogen Bonding - New Insights / S. J. Grabowski // New Insights; Springer: Heidelberg, 2006.
95. Hobza, P. Blue-Shifting Hydrogen Bonds / P. Hobza, Z. Havlas// Chem. Rev. – 2000. V. 100. – p. 4253–4264.
96. Mahadevi, A. S. Sastry, G. N. Computational Approaches Towards Modeling Finite Molecular Assemblies: Role of cation- $\pi$ ,  $\pi$ - $\pi$  and hydrogen bonding interactions. In Practical Aspects of Computational Chemistry I: An Overview of the Last Two Decades and Current Trends.
97. Leszczynski, J. Shukla, M. K., de Rode, H., Eds.; Springer: The Netherlands. – 2012. - p. 517.
98. Киселев, А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – 1986. - с. 10
99. Kollman, P. A. Noncovalent Interactions / P. A. Kollman // Acc. Chem. Res. – 1977. – V. 10. – P. 365–371.
100. Müller-Dethlefs, K. Noncovalent Interactions: A Challenge for Experiment and Theory / K. Müller-Dethlefs, P. Hobza // Chem. Rev. – 2000. – V. 100. – P. 143–167.
101. 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.
102. Москва, В.В. Водородная связь в органической химии / В.В. Москва // Соровский образовательный журнал. – 1999. №2. – с. 58-64.
103. González L., Mó O., Yañez M., Elguero J. Cooperative effects in water trimers. The performance of density functional approaches // J. Mol. Struct. – 1996. – V. 371, No 1–3. – P. 1–10.
104. Xia, Q. DFT Study on Cooperativity in the Interactions of Hydrazoic Acid Clusters / Q. Y. Xia, H. M. Xiao, X. H. Ju, X. D. Gong // Int. J. Quantum Chem. – 2003. - V. 94. – P. 279–286.

105. 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.
106. 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.
107. 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.
108. 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
109. 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.
110. 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.
111. 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.
112. Dannenberg, J. Cooperativity in hydrogen bonded aggregates. Models for crystals and peptides / J. Dannenberg // J. Mol. Struct. – 2002. – V. 615. - 219–226.
113. 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.
114. Mahadevi, A. A Theoretical Study on Structural, Spectroscopic and Energetic Properties of Acetamide Clusters [CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>] (n = 1–15) / A.

- Mahadevi, Y. Neela, G. Sastry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. P. 15211–15220.
115. Ракипов, И. Т. Термодинамика сольватации и образования водородных связей в растворах алифатических и ароматических аминов и амидов / И. Т. Ракипов // диссертация. Казань. – 2016
116. Dannenberg, J.J. Cooperativity in hydrogen bonded aggregates. Models for crystals and peptides / J.J. Dannenberg // *J.Mol.Struct.* - 2002. - V. 615, Iss. 6 - P. 219 – 226
117. 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.
118. Frauenheim, T. Atomistic simulations of complex materials: ground-state and excited-state properties / T. Frauenheim [et al.] // *J.Phys. Cond. Mat.* - 2002. - V. 14. - P. 3015
119. Dewar, M.J.S. The development and use of quantum mechanical molecular models. AMI: a new general purpose quantum mechanical molecular model / M.J.S. Dewar [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* - 1985. - V. 107. - P. 3902.
120. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method / J.J.P. Stewart // *J. Comp. Chem.* - 1989. - V. 10. - P. 209.
121. Becke A.D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories / A. D. Becke // *J. Chem. Phys.* - 1993. - Vol. 98. - P. 1372 - 1377.
122. Lee C. Development of the Colle – Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C.Lee, W.Yang, R. G Parr // *Phys. Rev.* - 1988. - B. 37. - P. 785 - 789.
123. Stephens, P. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields / P. J. Stephens [et al.] // *J. Phys. Chem.* - 1994. - V. 98. - P. 11623.

124. Chen, Z. Endohedral Chemical Shifts in Higher Fullerenes with 72 - 86 Carbon Atoms / Z. Chen [et al.] // *Theor. Chem. Acc.* - 2001. - V. 106. - P. 364.
125. Shakib, F.A. Isolation: A strategy for obtaining highly doped heterofullerenes / F.A. Shakib, M.R. Momeni // *Chemical Physics Letters.* - 2011. - V. 514. - P. 321 - 324.
126. Momeni, M.R. Stable C<sub>20-n</sub>S<sub>n</sub> heterofullerenes (n = 8): A DFT approach / M.R. Momeni, F.A. Shakib // *Chemical Physics Letters.* - 2010. - V. 492. - P. 137 - 141.
127. Massobri, C. Stability of Ge<sub>12</sub>C<sub>48</sub> and Ge<sub>20</sub>C<sub>40</sub> heterofullerenes: A first principles molecular dynamics study / C. Massobrio [et al.] // *Chemical Physics Letters.* - 2013. - V. 556. - P. 163 - 167.
128. Седельникова О.В. Влияние дефектов углеродной сетки на статическую поляризуемость фуллеренов / О.В. Седельникова, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб // *ФТТ.* - 2009. - Т. 51, Вып. 4. - С. 815 – 821.
129. Barrett, G. *Chemistry and Biochemistry of the Amino Acids* / G. Barrett // Academic Press, New York. – 1965.
130. Cooperative model of the histidine and alanine adsorption on single-walled carbon nanotubes / Е. В. Бутырская, С. А. Запрягаев, **Е. А. Измайлова**// *Carbon.* - London, 2019. - Vol. 143. - P. 276-287.
131. Prostov, V. N. *Fundamentals of chemical physics* / V. N. Prostov // Moscow Institute of physics and technology. – 2000. –P. 116.
132. Masel, R. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces* / R. Masel // Wiley Interscience. – 1996. – P. 244.
133. Каплан И.Г. *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий.* М.: Наука. - 1982. - 311 с.
134. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 03, Revision B.02*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
135. 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. – Vol. 485-486. – P.255-260.
136. Frisch M. J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 09.* – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
137. Бутырская, Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. – Москва: Солон – Пресс, 2011
138. 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. – Vol.132. – P. 154104.
139. Frisch, L. *Gaussian 09 User's Reference, Second Edition* / Michael J. Frisch, Fernando R. Clemente, Gary W. Trucks// *Gaussian 09 User's Reference, Second Edition*, Gaussian, Inc. – 2013. – P. 423.
140. 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. –Vol. 15(1). – P. 65–73.
141. Котова, Д. Л. Equilibrium of the Acid-Activated System Clinoptilolite Tuff - Ethanol Solution of  $\beta$ -Carotene / Д. Л. Котова, С. Ю. Васильева, Т. А. Крысанова [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2014. – Т. 14. – Вып. 2. – С. 190-196.
142. Juang, L. C. Adsorption of basic dyes onto MCM-41 // L. C. Juang, C. C. Wang, C. K. Lee // *Chemosphere.* – 2006. – Vol. 64. – P. 1920-1928.
143. Piao, L. Interaction of Amino Acids and Single-Wall Carbon Nanotubes/ L. Piao, Q. Liu, Y. Li // *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 1724–1731
144. Subha Mahadevi, A. Cooperativity in Noncovalent Interactions / A. Subha Mahadevi, G. Narahari Sastry // *Chem. Rev.*- 2016. V. 116. – P. 2775–2825
145. Collins, G. Defects and disorder in carbon nanotubes / Philip G. Collins// *University of California at Irvine, USA,* – 2009.
146. Dalgliesh, C. J. The optical resolution of aromatic amino acids on paper chromatograms/ C. J. Dalgliesh // *Chem. Soc.*- 1952.-P. 137

147. Карговский, А. В. Структуры и оптические спектры водных кластеров. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико–математических наук. Москва, МГУ. - 2006г. - 19с.