

На правах рукописи



Измайлова Екатерина Анатольевна

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

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж - 2020

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

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Бутырская Елена Васильевна**

Официальные оппоненты: **Долгоносов Анатолий Михайлович**, доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, лаборатория сорбционных методов, ведущий научный сотрудник  
**Новикова Людмила Анатольевна**, кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», лесопромышленный факультет, кафедра химии, доцент

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»**

Защита состоится «10» декабря 2020 г. в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д.212.038.08 при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, д. 1, ауд. 439.

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

Автореферат разослан «14» октября 2020 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Сладкопевцев Борис  
Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность и степень разработанности темы.**

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 указанной цели поставлены 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.

#### **Методы исследования:**

- фотометрия, метод переменных концентраций; ультразвуковое диспергирование водных суспензий УНТ, квантово – химическое моделирование.

#### **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.

#### **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 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 мо-

номера, димера и кластеров D-аланина на трубке, а так же, большее сродство 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 VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» – ФАГРАН (Воронеж, 2015); V Всероссийском симпозиуме с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов» (Москва, 2016); 15-ой Международной научно-практической конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2017, Воронеж); VIII Всероссийской конференции 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.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность работы, дана ее общая характеристика, изложена научная новизна и практическое значение основных полученных результатов, сформулированы цель и задачи исследования.

**В первой главе** дан обзор литературы, в котором проанализированы и обобщены сведения о структуре и сорбционном сродстве углеродных нанотрубок к органическими и неорганическими соединениям и механизме их взаимодействия. Кратко охарактеризованы основные методы разделения оптических изомеров, дано определение понятий "кооперативная адсорбция" и "кооперативность". Термин "кооперативная адсорбция" обозначает сорбционный процесс, при котором начальное связывание вещества сорбентом об-

легчает дальнейшую адсорбцию<sup>1</sup>. Свойство кооперативности (или неаддитивности) заключается в изменении величины межмолекулярного взаимодействия между молекулами в сложных кластерах по сравнению с димерами. Так, изменение энергии Н-связи в сложном кластере из 10 молекул, по сравнению с димером, составляет, по данным литературы, от 30 до 200%<sup>2</sup>.

**Во второй главе** охарактеризованы объекты и методы исследования, а также дан вывод уравнения изотермы кооперативной адсорбции, описывающего процесс адсорбции мономерных молекул сорбата из раствора с формированием на поверхности сорбента кластеров сорбата различных размерностей.

В качестве сорбента использованы углеродные нанотрубки марки MKN-SWCNT-S1 (Канада), в качестве сорбата L- и D-формы аланина (Sigma-Aldrich). Оптимизация структур «УНТ – аминокислота» и расчет энергий адсорбции выполнен методом B3LYP/6-31GD3(d,p), принимающим во внимание дисперсионные поправки. Учет растворителя в процессе оптимизации осуществлялся в рамках модели поляризованного континуума. В расчете использовалась модельная правовращающая УНТ хиральности (7,5) и длиной 12 Å.

**В третьей главе** диссертации представлены изотермы адсорбции энантиомеров аланина на углеродных нанотрубках, установлено, что в области исследуемых концентраций данные оптические изомеры в водных растворах имеют мономерную форму, определены параметры изотермы кооперативной адсорбции для исследуемых систем, выявлена структура сорбатов на поверхности сорбента на атомно-молекулярном уровне.

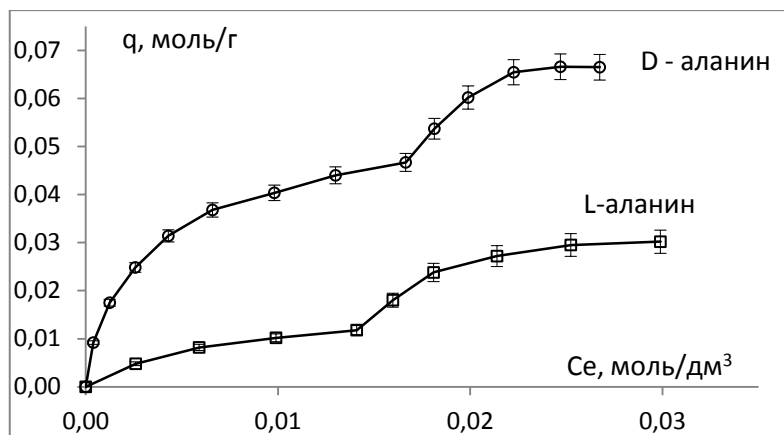
Для построения изотерм готовили растворы L- и D-аланина и УНТ различной концентрации (0,005-0,06 моль/дм<sup>3</sup>), подвергали их воздействию ультразвука, непрерывно перемешивали 8 часов при T=20°C и оставляли на 14 часов при статическом режиме (данное время установления равновесия установлено кинетическими исследованиями). После установлении равновесия суспензии отфильтровывали через складчатый фильтр, отбирали аликвоту, добавляли раствор сульфата меди (II) и по каплям прибавляли раствор гидроксида натрия до появления опалесценции. Оптическую плотность полученных растворов измеряли на фотоэлектрокалориметре в кюветах с толщиной слоя 3 см.

Экспериментальные изотермы адсорбции L- и D-аланина на УНТ марки MKN-SWCNT-S1 из водного раствора представлены на рис.1. Величина адсорбции D-аланина значительно превышает адсорбцию L-аланина. Изотермы имеют перегиб и два плато. Взаимодействие хиральных сорбатов с

<sup>1</sup>R. A. Douglas, B. K. Keitz, J.Oktawiec // Nature. – 2017. - V. № 550. - P. 1- 6.

<sup>2</sup> A. Subha Mahadevi, G. Narahari Sastry // Chem. Rev.- 2016. V. 116. – P. 2775–2825.

сорбентом максимально, если сорбент обладает определенным типом хиральности (правовращающим или левовращающим), следовательно в использованных нанотрубках преобладают трубки определенной хиральности.



**Рисунок 1** - Изотермы адсорбции L- и D-аланина на углеродных нанотрубках MKN-SWCNT-S1 из водного раствора

Изотермы проинтерпретированы на основе уравнения изотермы кооперативной адсорбции [1], описывающего процесс адсорбции мономерных молекул сорбата A с формированием на поверхности сорбента S кластеров сорбата различных размерностей в соответствии с уравнением:

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

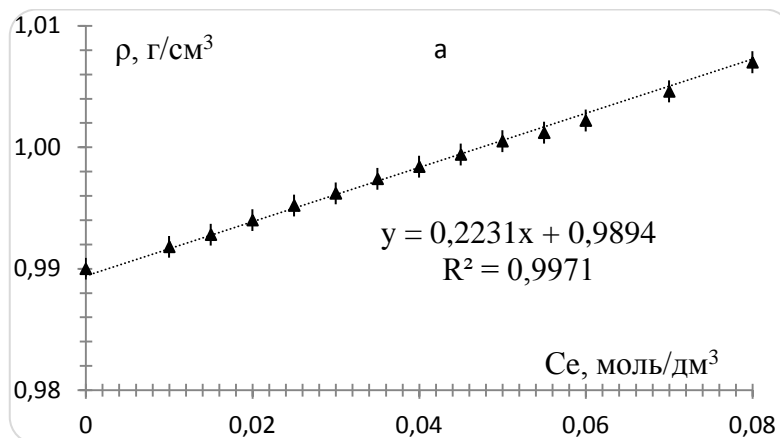
В этом случае уравнение изотермы имеет вид:

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

где  $q$  - адсорбция,  $C_e$  - равновесная концентрация,  $K_i$  - коэффициенты равновесия процессов, описываемых уравнением (1),  $i = 1, 2, \dots, n$  - размерности сорбированных кластеров;  $m_i$  - число мономеров сорбата, находящихся на поверхности сорбента в первом слое кластера размерности  $i$ , а  $q_m$  - максимально возможное количество молей мономеров, которые могут быть адсорбированы при однослойном покрытии. Кластеры размерности  $i$  далее называются  $i$  - кластерами.

Для установления существования L- и D-аланина в области исследуемых концентраций в форме мономеров пикнометрически измерена концентрационная зависимость плотности водных растворов L- и D-аланина. Эксперимент показывает, что данная зависимость является линейной, что в сово-

купности с исследованием ИК спектров данных систем <sup>3</sup>, подтверждает, что аланин в водном растворе в области исследуемых концентраций, существует в форме мономеров.



**Рисунок 2** – Зависимость плотности водного раствора L- (D)-аланина от концентрации аминокислоты

Соответственно, процесс адсорбции протекает по схеме (1), а уравнение (2) правомочно. Параметры данного уравнения, применительно к адсорбции L- и D-аланина на УНТ, определены из условия наилучшего согласования теоретической изотермы (2) и опытных изотерм адсорбции (рис.1).

*L- аланин.* Коэффициенты в уравнении (3), описывающем экспериментальную изотерму адсорбции L-аланина на УНТ (рис.1, кривая 2), получены методом наименьших квадратов:

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + \frac{7}{2} K_7 C_e^7}{1 + K_1 C_e + K_7 C_e^7}, \quad (3)$$

при этом  $q_m = 9,27 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г}$ ;  $K_1 = 1,41 \cdot 10^3 \text{ дм}^3/\text{моль}$ ;  
 $K_7 = 5,13^{13} (\text{дм}^3/\text{моль})^7$ , а  $R^2 = 0,990$ .

Анализ уравнения изотермы (3), в соответствии со смыслом параметров уравнения (2), позволяет сделать вывод о том, что L - аланин преимущественно сорбируется на поверхности нанотрубки в виде мономеров и семи-мерных кластеров. Действительно, степень, в которую возводится концентрация  $C_e$  в уравнении (2), интерпретируется как размерность сорбированного кластера. Цифра 2 в знаменателе коэффициента  $7/2$  указывает, что в первом слое кластера из семи молекул L-аланина присутствуют два цвиттер-иона аминокислоты. Остальные пять молекул данного кластера расположены в вышележащих слоях.

<sup>3</sup> A. Mahadevi, Y. Neela, G. Sastry // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – V. 13. P. 15211–15220.



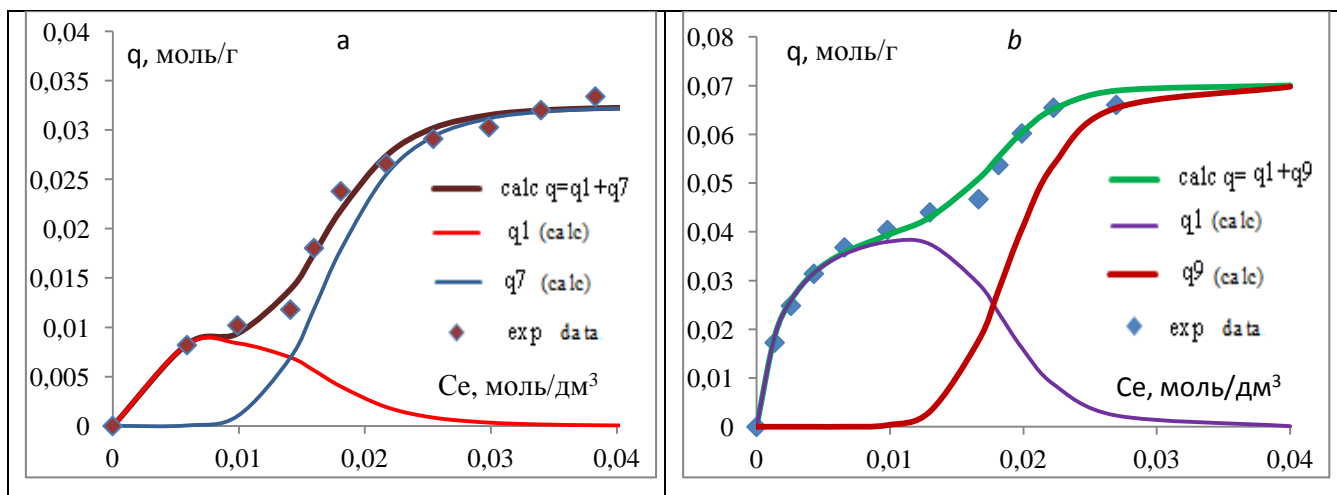
*D* - аланин. Уравнение изотермы (2), описывающее экспериментальную изотерму адсорбции *D* - аланина на УНТ (рис.1, кривая 1) приводится к виду (4). Коэффициенты в уравнении (4) также получены методом наименьших квадратов:

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + \frac{9}{6} K_9 C_e^9}{1 + K_1 C_e + K_9 C_e^9}, \quad (4)$$

при этом  $q_m = 4,67 \cdot 10^{-2} \text{ моль/г}$ ;  $K_1 = 484,5 \frac{\text{дм}^3}{\text{моль}}$ ;  $K_9 = 3,30 \cdot 10^{16} (\text{дм}^3/\text{моль})^9$ , а  $R^2 = 0,994$ .

Из вида уравнения изотермы (4) следует, что *D*-аланин сорбируется на поверхности УНТ преимущественно в форме мономеров и девятимерных кластеров. При этом данный кластер содержит в первом слое на поверхности шесть мономеров, на что указывает цифра 6 в знаменателе дроби 9/6. Емкость монослоя  $q_m$  для *D* - аланина больше, чем для *L*-изомера, таким образом, УНТ сильнее диспергируются в водном растворе *D* - аланина.

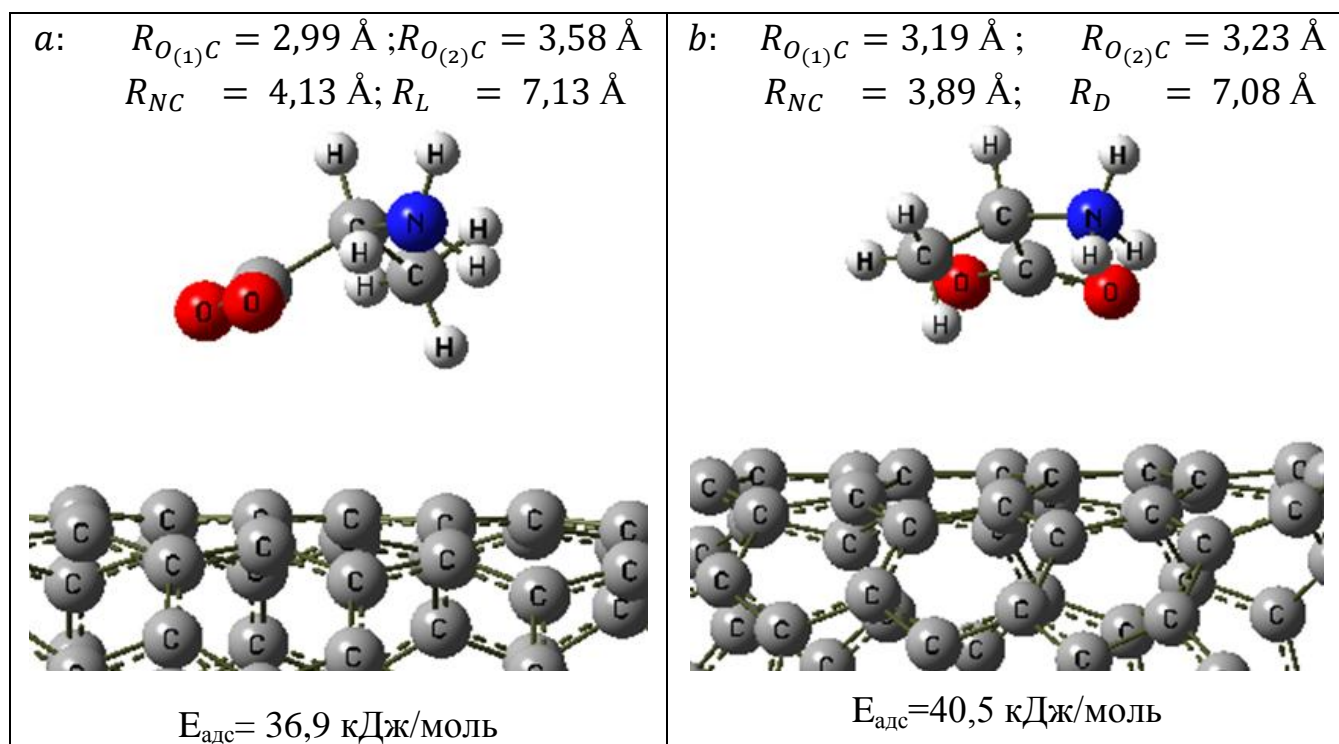
Все цвиттер-ионы сорбата в 7- (9-) кластерах сорбатов на УНТ связаны Н-связями. Уравнение изотермы (2) может быть представлено в виде суммы  $n$  слагаемых в соответствии с числом слагаемых в числителе уравнения (2), т.е.  $q = q_1 + q_2 \dots + q_n$ . Слагаемые  $q_1, q_2, \dots, q_n$  представляют собой вклады в адсорбцию мономеров, димеров, ..., и кластеров размерности  $n$ . На рис.3 представлены экспериментальные и теоретические изотермы адсорбции и парциальные вклады в адсорбцию мономеров и семичастичных кластеров для *L*-аланина, мономеров и девятичастичных кластеров для *D*-аланина.



**Рисунок 3** – Парциальные и суммарные изотермы адсорбции *L* - (a) и *D* - (b) аланина на УНТ MKN-SWCNT-S1 из водного раствора

При малых концентрациях внешнего раствора основной вклад в изотерму (2) для L- и D-аланина дает сорбция мономеров ( $q_1$ ). После уменьшения значения  $q_1$  увеличивается закрепление сорбата на нанотрубке в форме кластеров. При пересечения кривых  $q_1(\text{Ce})$  и  $q_7(\text{Ce})$  (для L), а так же,  $q_1(\text{Ce})$  и  $q_9(\text{Ce})$  (для D), вклад мономеров и кластеров в величину адсорбции изомеров аланина на УНТ одинаков. При достаточно больших концентрации адсорбция аланина в виде мономеров практически отсутствует, имеет место фиксация сорбата на нанотрубке в форме кластеров. Таким образом, определение параметров уравнения (2) из экспериментальной изотермы адсорбции позволяет установить структурную организацию кластеров сорбата на поверхности сорбента при различных концентрациях внешнего раствора.

В четвертой главе выполнено квантово-химическое моделирование элементарного акта адсорбции L- (D -) аланина на УНТ и выяснена как природа их повышенного сродства к D изомеру, так и причина кластерного характера адсорбции. В качестве модельной выбрана правовращающая УНТ хиральности (7,5) и длиной  $\sim 12$  Å. Поскольку адсорбция энантиомеров на УНТ при низких концентрациях осуществляется в форме мономеров, на рис.4 представлены оптимизированные структуры систем "мономер L- (D -) аланина - УНТ".

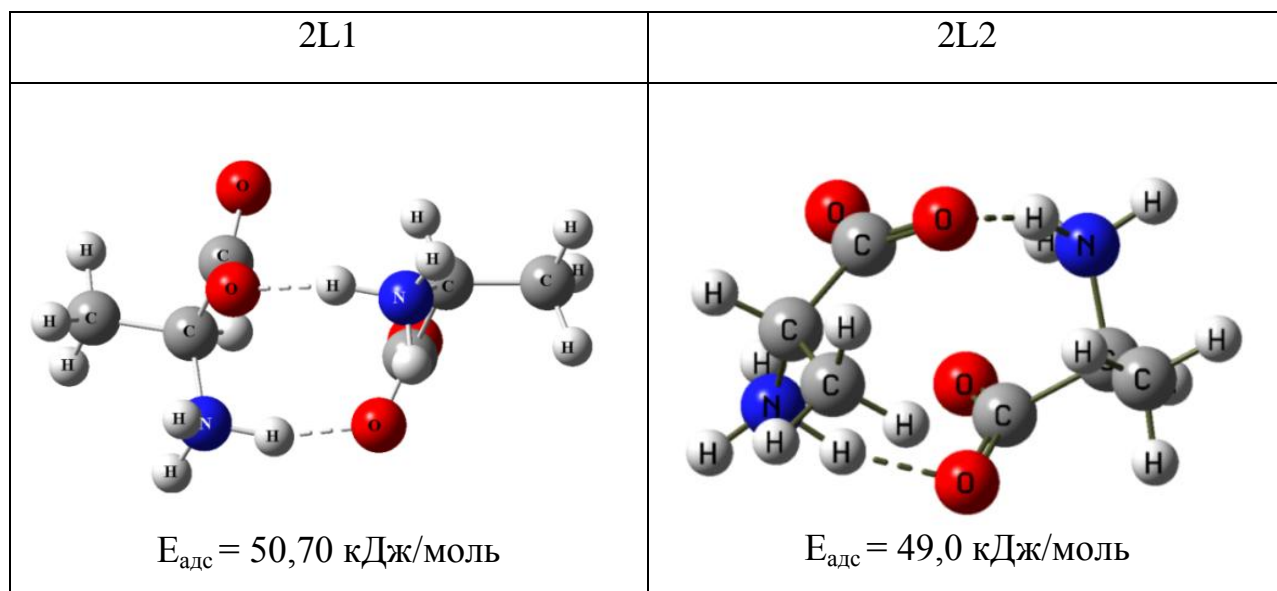


**Рисунок 4** - Оптимизированные структуры систем «мономер L-аланина – УНТ» (a) и «мономер D-аланина – УНТ» (b);  $R_{OC}$  ( $R_{NC}$ ) - расстояния от атомов O и N аминокислоты до ближайшего атома C нанотрубки и  $R_{L(D)}$  - расстояния между центрами масс аланина и нанотрубки

В этих структурах (рис.4) расстояния от атомов О и N сорбата до атомов С нанотрубки больше сумм соответствующих ковалентных радиусов, поэтому ковалентные связи между аланином и нанотрубкой не образуются. Расчет показывает, что D-аланин находится ближе к поверхности трубки, чем L-аланин ( $R_D < R_L$ ). Анализ зарядов на атомах в оптимизированных структурах позволяет сделать вывод о практически полном отсутствии переноса электронной плотности между сорбатом и сорбентом при адсорбции, поэтому комплекс с переносом заряда в системе "аминокислота - УНТ" не образуется.

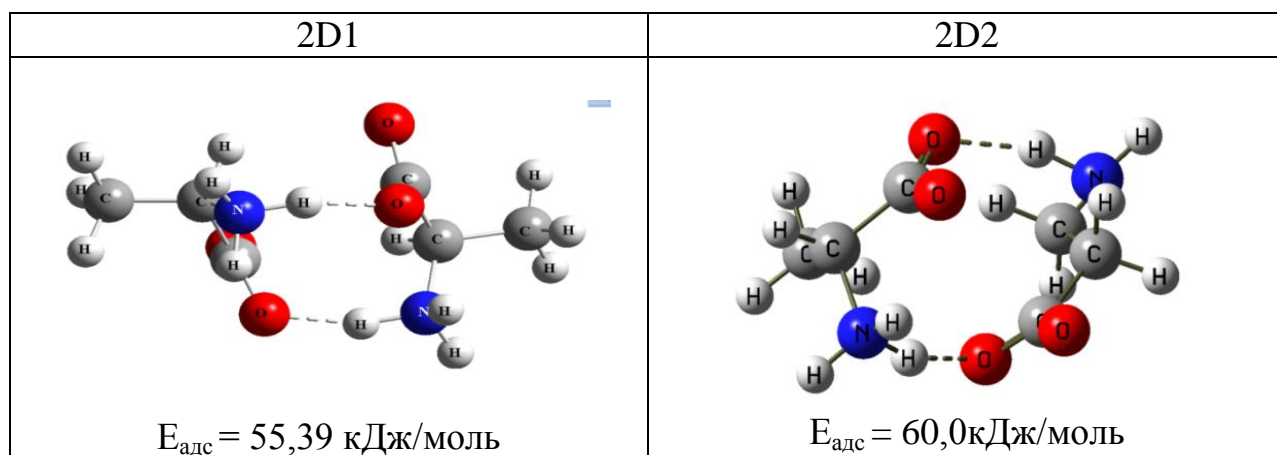
Квантово-химический расчет показал, что значение энергии адсорбции D-аланина на модельной УНТ (40,5 кДж/моль) больше, чем для L-аланина (36,9 кДж/моль). Анализ оптимизированных структур «L- (D-) аланин - УНТ» (рис.4) также показал, что для D - системы имеет место большее число близких контактов функциональных групп аминокислоты и нанотрубки, что коррелирует с теорией трехточечного взаимодействия Далглиша<sup>4</sup>.

Различие в сродстве УНТ к энантиомерам аланина, а также разную структурную организацию кластеров сорбата на поверхности трубки можно объяснить, исходя из анализа оптимизированных структур систем димер аланина - УНТ, рассчитанных методами квантовой химии. Расчет показывает, что димер каждого оптического изомера как в водном растворе, так и на поверхности УНТ может существовать в форме двух структурных изомеров: 2L1 и 2L2 - для L изомера (рис.5), а также 2D1 и 2D2 для D-изомера (рис.6).



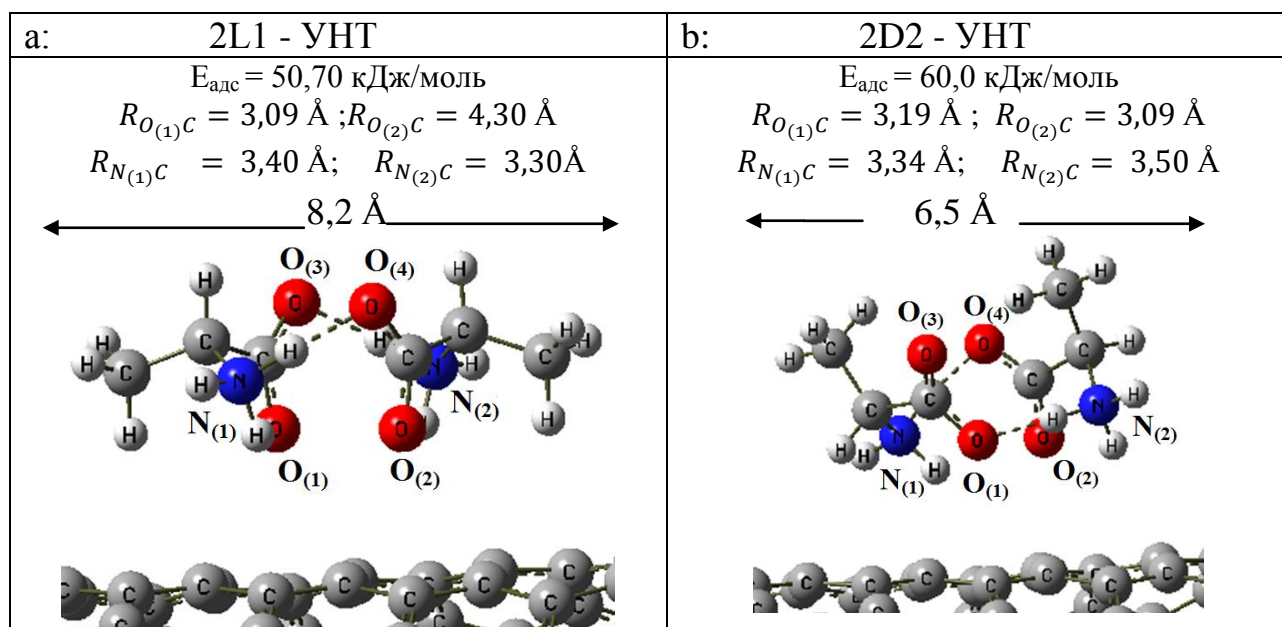
**Рисунок 5** - Структурные изомеры димера L-аланина (пунктир - Н-связь) и их энергии адсорбции на правовращающей УНТ

<sup>4</sup> C. J. Dalgliesh // Chem. Soc.- 1952.-P. 137.



**Рисунок 6** - Структурные изомеры димера D-аланина (пунктир - Н-связь) и их энергии адсорбции на правовращающей УНТ

Моделирование элементарного акта адсорбции димеров 2L1, 2D1, 2L2 и 2D2 на модельной трубке дает значения энергий адсорбции, представленные на рис. 5 и 6. При этом  $E_{\text{адс}}(2D2) > E_{\text{адс}}(2D1)$ , а  $E_{\text{адс}}(2L1) > E_{\text{адс}}(2L2)$ . Отсюда следует, что, при адсорбции цвиттер-ионов L- и D-аланина на поверхности правовращающей УНТ преимущественно формируются димеры 2D2 и 2L1, на основе которых на поверхности сорбента далее будут формироваться 7L - и 9D-кластеры исследуемых сорбатов. Оптимизированные структуры систем 2D2 - УНТ(7,5) и 2L1 - УНТ(7,5) с наибольшей энергией адсорбции представлены на рис.7.



**Рисунок 7** - Оптимизированные структуры систем «димер L-аланина - УНТ» (a) и «димер D-аланина - УНТ» (b) с наибольшей энергией адсорбции и расстояния от атомов кислорода ( $R_{O(1)C}; R_{O(2)C}$ ) и азота ( $R_{N(1)C}; R_{N(2)C}$ ) аминокислоты до ближайшего атома С трубки; атомы кислорода  $O_{(3)}, O_{(4)}$  направлены в сторону раствора

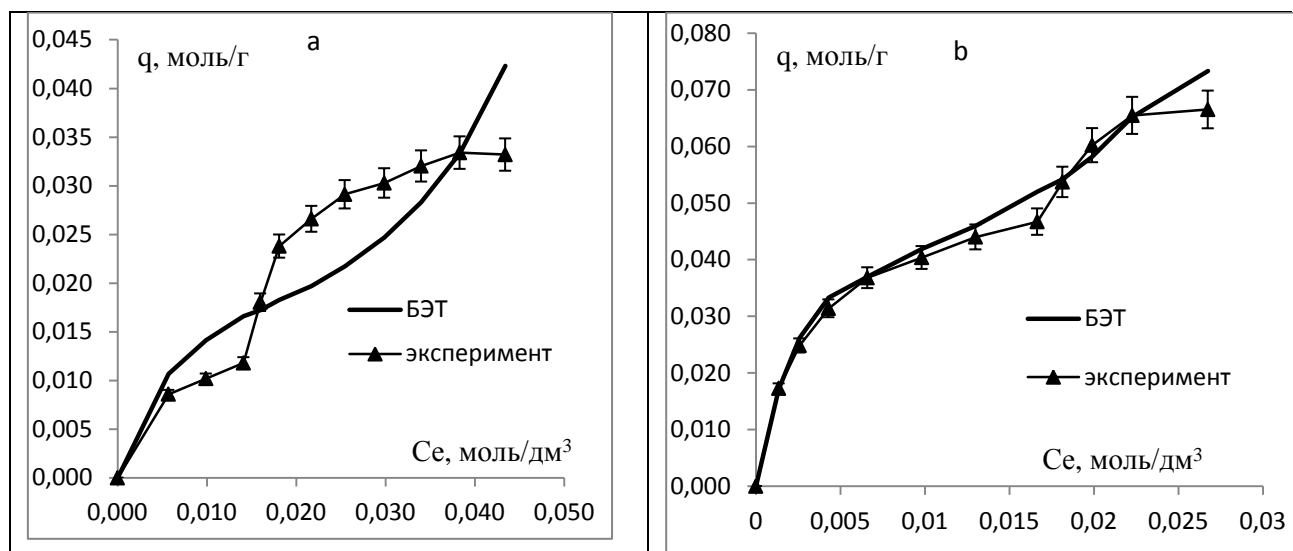
Выше ((см. уравнения (3), (4), а также, рис. 3) показано, что в основании семимерного кластера L аланина находится димер, а в основании девятимерного кластера D - аланина шесть цвиттер-ионов, связанных водородными связями. Анализ оптимизированных структур "димер аланина - УНТ" (рис.7) позволяет понять причины формирования структуры первого слоя кластера сорбата на УНТ. Очевидно, что при наличии свободного места на УНТ, наиболее энергетически выгодным является формирование кластеров вдоль поверхности УНТ, поскольку здесь достаточно сильным является адсорбционный потенциал нанотрубки. Дополнительный выигрыш в энергии получается вследствие наличия сорбат-сорбатных взаимодействий между молекулами кластера. Однако для L-аланина вдоль поверхности УНТ направлены метильные группы (рис.6а), к которым аминокислота посредством водородных связей присоединиться не может, причем эти группы затрудняют доступ молекул сорбата к поверхности.

Образование водородных связей между карбонильной и аминогруппами L-аланина, расположенными у поверхности нанотрубки, с новыми молекулами данной аминокислоты, также затруднено, поскольку здесь стерическим препятствием является сама нанотрубка (рис.7а). Поэтому для L-аланина новые молекулы аминокислоты будут формировать Н-связи атомами кислорода  $O_{(3)}$ , и  $O_{(4)}$  (рис. 7а), направленными в сторону раствора, что приводит к образованию вышележащих слоев.

При сорбции димера 2D2 (рис.6) на УНТ метильные группы направлены в сторону раствора, а доступ к функциональным группам сорбата поверхности не затруднен. Поэтому, в случае D-изомера, образование водородных связей с присоединяемыми к димеру новыми молекулами аминокислоты приводит к формированию кластера уже вдоль поверхности, что объясняет большее число молекул сорбата в первом слое 9D-кластера.

Сопоставление данных, представленных на рис.3, полученных с использованием уравнения (2) и на рис.8, полученных с применением теории БЭТ, приводит к выводу о существенно лучшем согласии экспериментальных изотерм с уравнением (2), по сравнению с уравнением БЭТ. Причиной того, что процесс адсорбции исследуемых аминокислот неудовлетворительно описывается теорией БЭТ, а осуществляется в форме кластеров, является свойство кооперативности водородной связи вследствие которого энергия Н-связи между молекулам кластера зависит от числа молекул в кластере. Для его интерпретации проведена оптимизация структур димера и семичастичного кластера L-аланина в водном растворе (без УНТ) и рассчитана средняя энергия водородных связей в данных комплексах. Энергия Н-связи в димере L-аланина составляет - 33,8 кДж/моль, а в семичастичном кластере - 38,3

кДж/моль. Большая величина энергии Н-связи в семичастичном кластере обуславливает большее понижение энергии адсорбции при формировании на поверхности сорбента семичастичного кластера по сравнению с формированием из тех же молекул двухслойной адсорбции.

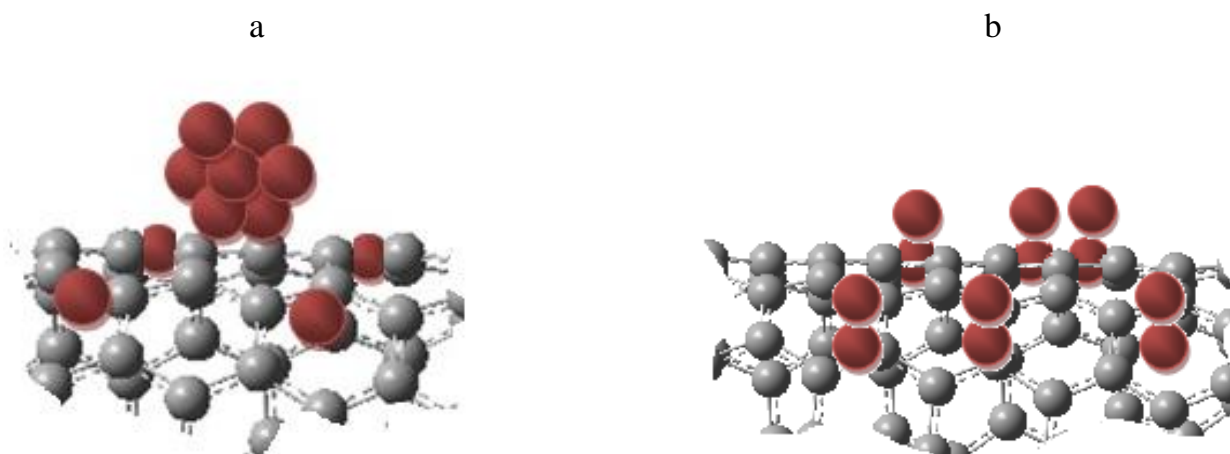


**Рисунок 8** - Экспериментальные изотермы адсорбции L (a) - и D (b) - аланина на углеродных нанотрубках MKN-SWCNT-S1 и изотермы адсорбции, рассчитанной по теории БЭТ

Выполнена оценка величины понижения энергии сорбционной системы при кластерной (рис.8a) и двухслойной адсорбции L-аланина (рис.8b) на УНТ. В обоих случаях у поверхности находится одинаковое число молекул сорбата, принятое равным шести. Установлено, что при добавлении новых шести молекул аминокислоты с образованием второго слоя (рис.8b) понижение энергии системы за счет образования водородных связей составит 406,5 кДж/моль, тогда как при образовании семичастичного кластера 459,6 кДж/моль (рис.8a).

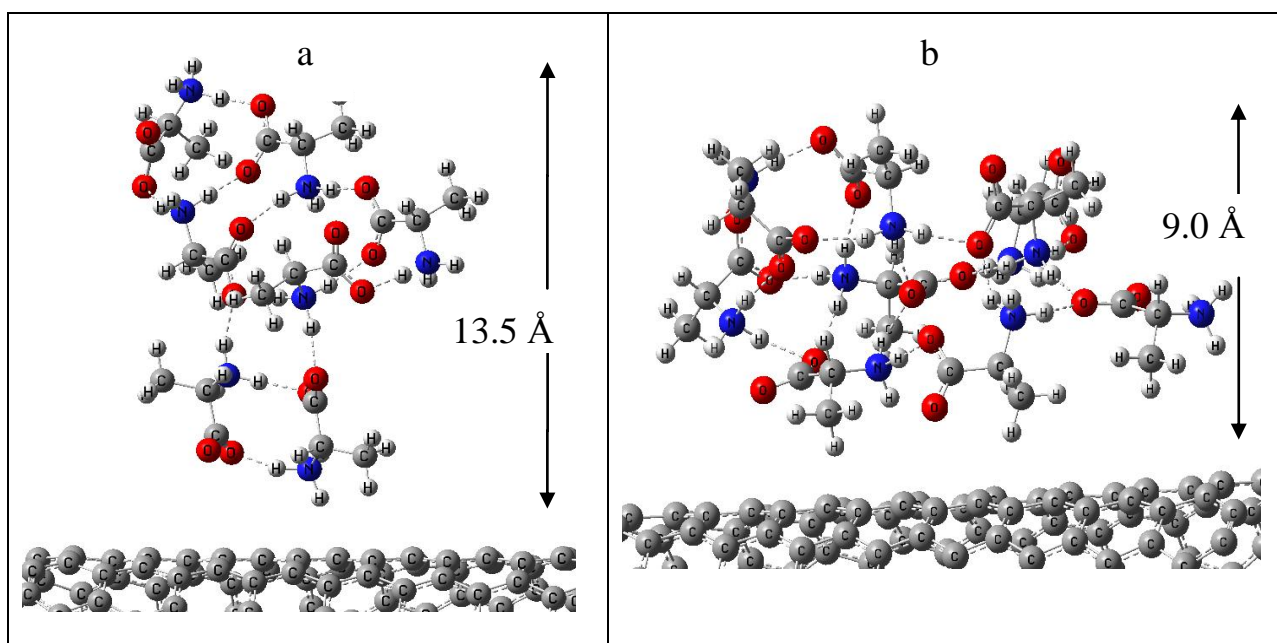
Данное различие обусловлено свойством кооперативности водородной связи, т.е. увеличением средней энергии водородной связи при увеличении размера кластера. Вследствие этого, адсорбция аминокислоты в виде семичастичного кластера (рис.8a) энергетически более выгодна, чем образование из тех же молекул двухслойной структуры (рис.8b). Следовательно, адсорбция мономеров L- (D -) аланина на начальном этапе стимулирует при увеличении концентрации кооперативную сорбцию цвиттер-ионов кислоты, состоящую в том, что молекулы сорбата не формируют второй слой, а образуют водородные связи друг с другом и адсорбированным мономером с образованием результирующего кластера.





**Рисунок 9** - Представление адсорбции аминокислоты на УНТ в форме 7-кластера (а) и формирования, из тех же молекул, двухслойной адсорбции (б)

Предполагаемые структуры кластеров L- и D-аланина на поверхности УНТ представлены на рис.10. В данных структурах оптимизированы только кластеры сорбата в водном растворе, которые добавлены на поверхность УНТ.



**Рисунок 9** - Предполагаемые структуры системы «УНТ - 7-кластер L-аланина» (а) и «УНТ - 9-кластер D-аланина» (б)

Анализ оптимизированных структур семимерного L-кластера и девятимерного D-кластера показывает, что "высота" семимерного L-кластера (13.5 Å) больше, чем девятимерного (9.0 Å). Это обусловлено тем, что семимерный кластер L-аланина формируется в сторону внешнего раствора, а девятимерный кластер - вдоль поверхности УНТ, поэтому центр масс 9D - кластера расположен ближе к поверхности трубки, чем центр масс 7L-кластера

( $R_{7L} > R_{9D}$ ). Число контактов функциональных групп 9-кластера D-аланина с поверхностью сорбента вследствие большего числа его цвиттер-ионов у поверхности трубки, существенно больше, чем для L-аланина.

## 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 сорбатом 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.



**Основное содержание диссертации изложено в работах:**

1. Cooperative model of the histidine and alanine adsorption on single-walled carbon nanotubes / E.V.Butyrskaya, S.A. Zapryagaev, **E.A.Izmailova** // Carbon. - 2019. - V. №143. - P. 276-287.
2. Sorption Interactions between l/d-Alanine and Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions / E.V.Butyrskaya, S.A. Zapryagaev, **E.A.Izmailova**, L.S. Nechaeva // Journal of Physical Chemistry C. - 2017. - V. 121, № 37. - P. 20524-2053.
3. Механизм сорбционного взаимодействия L-аланина с углеродными нанотрубками / Е. В. Бутырская, С. А. Запрягаев, **Е. А. Измайлова**, В. Ф. Селеменев // Журнал физической химии. - 2019. - Т. 93, № 4. - С. 565-572.
4. Влияние метода и базиса расчета на структуру и электрические свойства углеродных нанотрубок (4,4) различной длины с открытыми концами / Е.В. Бутырская, С.А. Запрягаев, Л.С. Нечаева, А.А. Карпушин, **Е.А. Измайлова** // Журнал структурной химии. - 2016. - Т. 57, № 4. - С. 688-696.
5. Адсорбция аминокислот на углеродных наночастицах различных производителей / **Е.А. Измайлова**, Е. В. Бутырская, Л. С. Нечаева, И. В. Козлова, С. А. Запрягаев // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2017. - Т. 17, № 2, - С. 302-306.
6. Компьютерное моделирование размерных эффектов в углеродных нанотрубках хиральности (4,4) / Е.В. Бутырская, С.А. Запрягаев, Л.С. Нечаева, **Е.А. Измайлова**, А.А. Карпушин // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: ФАГРАН-2015: материалы VII Всероссийской конференции, г. Воронеж, 10-13 ноябрь 2015 г. - Воронеж, 2015. - С. 438-439.
7. Адсорбция органических и неорганических соединений из водных растворов углеродными наночастицами / Е.В. Бутырская, **Е.А. Измайлова**, Е.А. Волкова, Л.С. Нечаева, С.А. Запрягаев, Н.В. Белякова // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: ФАГРАН-2015: материалы VII Всероссийской конференции, г. Воронеж, 10-13 ноябрь 2015 г. - Воронеж, 2015. - С. 439-440.
8. Адсорбция аминокислот на углеродных наночастицах различных производителей / **Е.А. Измайлова**, Е.В. Бутырская, Л.С. Нечаева, И.В. Козлова, С.А. Запрягаев // Кинетика и динамика обменных процессов: V Всероссийский симпозиум с международным участием: тезисы докладов. - г Москва, 2016. - С. 252-253.

9. Исследование адсорбции L- и D- аланина на углеродных нанотрубках / **Е. А. Измайлова**, Е. В. Бутырская, Л. С. Нечаева // Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов "ИОНИТЫ-2017": материалы 15-й Международной научно-практической конференции, посвященной 115-летию открытия хроматографии и 100-летию Воронежского государственного университета. - г. Воронеж, 2017. - С. 91-93.
10. Взаимодействие углеродных нанотрубок с основными аминокислотами и энантиомерами аланина / **Е. А. Измайлова**, Е. В. Бутырская, С. А. Запрягаев // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: ФАГРАН-2018: материалы 8-й Всероссийской конференции, с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета. - г. Воронеж, 2018. - (Посвящается 100-летию Воронежского государственного университета). - С. 519-520.
11. Механизм взаимодействия энантиомеров аланина с углеродными нанотрубками / Е. В. Бутырская, С. А. Запрягаев, **Е. А. Измайлова** // Фундаментальные проблемы Separation Science: 8-й Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов»: программа, тезисы докладов. - г. Москва, 2019. - С. 95-97.