



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2960>

Поступила в редакцию 18.08.2020

Принята к публикации 15.09.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 543.183.123.7

Компьютерное моделирование сорбционных взаимодействий L-аргинина и L-лизина с углеродными нанотрубками

© 2020 Е. В. Бутырская^{✉а}, С. А. Запрягаев^а, Е. А. Измайлова^б, С. В. Артыщенко^с

^аВоронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

^бАО «Концерн «Созвездие»,
ул. Плехановская, 14, Воронеж 394018, Российская Федерация

^сВоронежский государственный технический университет,
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

Аннотация

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой новый класс наноматериалов, имеющих огромный потенциал для разнообразных технологических приложений. Перспективность их применения в биомедицине связана с возможностью УНТ пересекать мембрану клетки без ее нарушения, что обуславливает значимость исследования взаимодействий УНТ с биологически активными веществами, в частности аминокислотами. В настоящей работе методом функционала плотности ВЗЛР/6-31G(d,p) с дисперсионной поправкой GD3 выполнено компьютерное моделирование структуры и свойств систем аргинин (лизин) – одностенная углеродная нанотрубка (УНТ). Рассчитаны энергии адсорбции, дипольные моменты, суммарный заряд на атомах аминокислоты и нанотрубки, наименьшие расстояния от атомов аминокислоты до УНТ. Учет дисперсионной поправки при моделировании, практически не представленный в литературе, позволяет получить энергии адсорбции аминокислот на УНТ более точно по сравнению с существующими расчетами вследствие высокой поляризуемости УНТ. Рассмотрены случаи расположения аминокислоты на открытом конце, внешней и внутренних боковых поверхностях УНТ. Вычисленный ряд энергий адсорбции удовлетворяет условиям $E_{\text{кон}} > E_{\text{внутри}} > E_{\text{бок}}$. Это обусловлено тем, что при расположении аминокислоты на внешней боковой поверхности сорбат взаимодействует с частью боковой поверхности трубки, при ее расположении внутри УНТ – со всей поверхностью посредством сил Ван-дер-Ваальса, при расположении сорбата на конечном участке сорбата между ними имеет место ковалентная связь. Образование ковалентной связи на открытом конце УНТ обусловлено более высокой электронной плотностью вблизи конечных участков нанотрубки по сравнению с таковой вблизи внешней и внутренней боковых поверхностями трубки. Дано объяснение механизма адсорбции и усиления антибактериальной активности УНТ, функционализированных аргинином и лизином, по сравнению с нефункционализированными УНТ.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, аминокислоты, компьютерное моделирование, адсорбция.

Источник финансирования: Исследования выполнены в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022 годы, проект № FZGU-2020-0044.

Для цитирования: Бутырская Е. В., Запрягаев С. А., Измайлова Е. А., Артыщенко С. В. Компьютерное моделирование сорбционных взаимодействий аргинина и лизина с углеродными нанотрубками. *Конденсированные среды и межфазные границы* = *Condensed Matter and Intephases*. 2020;22(3): 303–309. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2960>

✉ Бутырская Елена Васильевна, e-mail: bev5105@yandex.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) – один из наиболее широко изучаемых наноматериалов вследствие их уникальных физико-химических свойств и возможного широкого технологического приложения в биомедицине, нанoeлектронике и материаловедении [1–7]. Уникальные сорбционные, электронные и оптические свойства УНТ, их размер и механическая прочность делают нанотрубки решающим материалом биотехнологий для разработки платформ адресной доставки лекарств, тканевой инженерии, биосенсоров нового поколения. [8–11] Для реализации уникальных свойств УНТ в биотехнологиях необходимо понимание природы иммобилизации биомолекул на УНТ. [12–18] Одним из способов иммобилизации биологических молекул на УНТ является адсорбция, а элементарной единицей многих биомолекул являются аминокислоты (АК). Таким образом, взаимодействие между УНТ и АК являются важными для понимания механизма взаимодействия нанотрубок с биомолекулами. Целью данной работы является выявление особенностей сорбционного взаимодействия L-аргинина и L-лизина с одностенными углеродными нанотрубками в водных растворах.

2. Экспериментальная часть

2.1 Компьютерный эксперимент

В качестве модели углеродной нанотрубки при компьютерном моделировании адсорбции аминокислот на УНТ использована нанотрубка хиральности (6,6) с открытыми концами длиной 13.53 Å. Исследована адсорбция дан-

ными нанотрубками основных аминокислот L-лизина [HOOCCH(NH₂)(CH₂)₄NH₂] и L-аргинина [NH–C(NH₂)NH(CH₂)₃CH(NH₂)–COOH] из водного раствора при pH ~ 7. При данном значении pH обе аминокислоты находятся, в основном, в форме катиона (рис. 1), что учтено при построении стартовой структурной модели сорбата.

В стартовых структурах катионы аминокислот располагались тремя способами: на открытом конце УНТ, на боковой поверхности УНТ, внутри УНТ.

Учет водного окружения проведен с использованием модели сольватации поляризационного континуума (PCM) [19].

Оптимизация структур проводилась с использованием программы Gaussian 09 [20, 21] методом B3LYP/6-31G(d,p) с учетом дисперсионной поправки GD3 [22]. Поскольку УНТ обладают высокой поляризуемостью, учет дисперсионной поправки позволяет получить энергии сорбции аминокислот на УНТ более точно. Энергии адсорбции рассчитывались по формуле

$$E_{\text{адс}} = E_{\text{сорбат}} + E^{\text{УНТ}} - E_{\text{сорбат} + \text{УНТ}}, \quad (1)$$

где $E_{\text{адс}}$ – энергия адсорбции, $E_{\text{сорбат}}$ – энергия частицы, сорбция которой изучается, $E^{\text{УНТ}}$ – энергия углеродной нанотрубки.

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

$$E_{\text{ТФП-Д}} = E_{\text{ТФП}} + E_{\text{дисп}}, \quad (2)$$

где $E_{\text{ТФП}}$ – энергия системы, рассчитанная с использованием расчетной модели теории функционала плотности (ТФП) B3LYP/ 6-31G(d,p), $E_{\text{дисп}}$ – эмпирическая дисперсионная поправка.

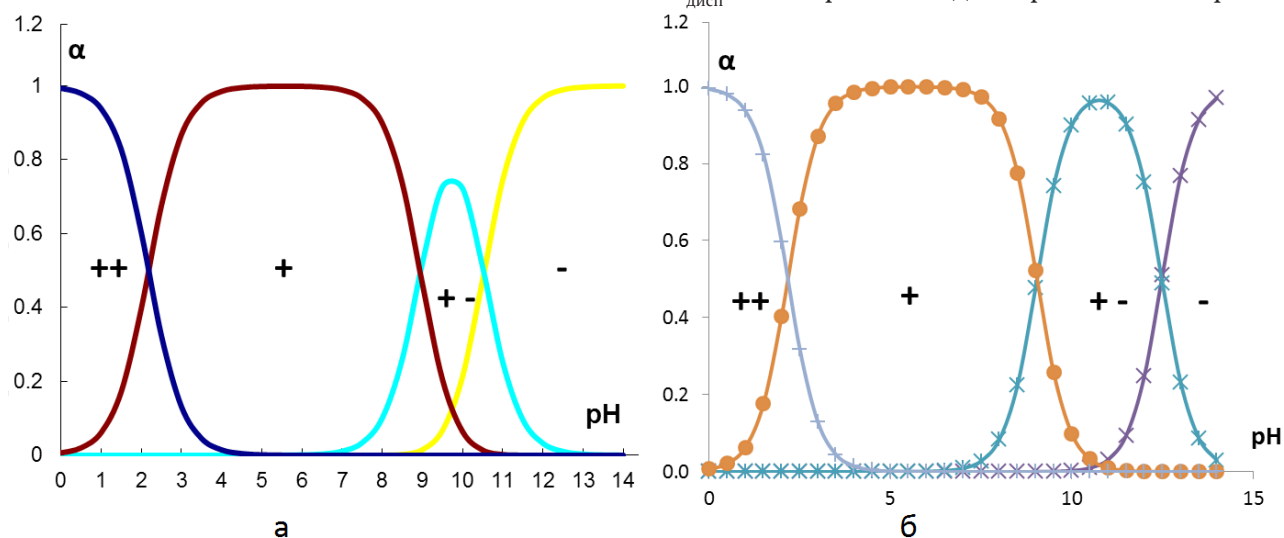


Рис. 1. Изменение содержания ионных форм лизина (а) и аргинина (б) в зависимости от pH раствора при температуре 293 К

Метод GD3 [22] учитывает в квантово-химическом расчете масштабирующий и демпфирующий подгоночные члены известного ряда дисперсионной энергии

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} - \dots, \quad (3)$$

в виде

$$E_{\text{дисп}} = -\sum_{n=6,8} s_n \sum_{i,j>i}^{N_{\text{ат}}^n} \frac{C_n^{ij}}{(R_{ij})^n} f_{\text{damp}}, \quad (4)$$

$$f_{\text{damp}}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + 6(R_{ij} / (s_{r,n} R_0^{\alpha_n}))^{-\alpha_n}}, \quad (5)$$

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_{damp} . Подгоночные параметры для функционала B3LYP равны $s_6 = 1.0000$, $s_8 = 1.7030$, $s_{r,6} = 1.2610$.

3. Результаты и обсуждения

Получено несколько оптимизированных структур для каждой из систем УНТ+АК при расположении аминокислоты на открытом конце УНТ, на боковой поверхности УНТ, внутри УНТ. Структуры оптимизированных систем с наибольшей энергией адсорбции, их дипольные моменты (d , Дебай), суммарные заряды на атомах аминокислоты и УНТ, энергии адсорбции (E_{ads} , ккал/моль), а также наименьшие расстояния от атомов кислорода и азота катиона аминокислоты до атома углерода нанотрубки (R_{CO_1} , R_{CO_2} , R_{CN_1} , R_{CN_2} , Å) представлены в табл. 1 (лизин) и 2 (аргинин).

Ряд энергий адсорбции на УНТ для обеих аминокислот удовлетворяет условию $E_{\text{кон}} > E_{\text{внутри}} > E_{\text{бок}}$. Значение дипольного момента системы аминокислота – УНТ находится в интервале от 13.38 до 42.74 D (аргинин) и в интервале от 9.01 до 13.83 D (лизин). Значения зарядов на атомах аминокислоты и УНТ ($q_{\text{АК}}$ и $q_{\text{УНТ}}$) (табл. 1, 2) позволяют сделать вывод о незначительном переносе заряда с аминокислоты на нанотрубку. Таким образом, комплекс с переносом заряда в процессе адсорбции не образуется, и донорно-акцепторное взаимодействие сорбент-сорбат отсутствует.

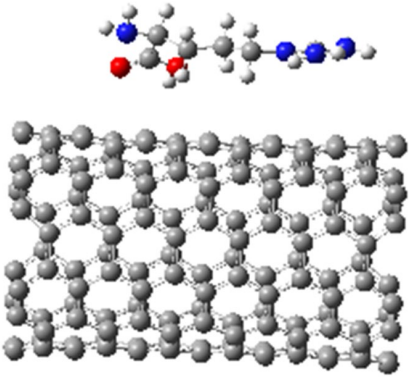
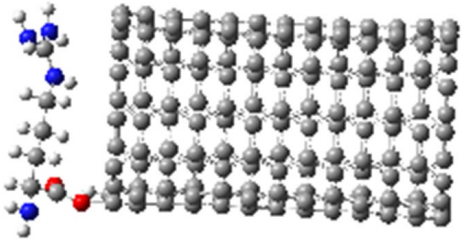
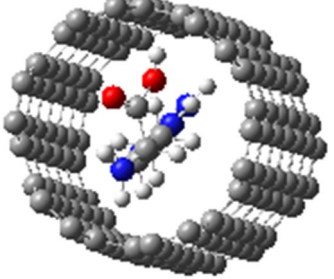
Величины расстояний от атома O (N) аминокислоты до атома C нанотрубки позволяют сделать вывод о способе закрепления аминокислоты на УНТ. Их значения $R_{\text{CO}_2} = 1.38$ Å (ар-

гинин на конце УНТ, табл. 1) и $R_{\text{CN}_1} = 1.50$ Å (лизин на конце УНТ) свидетельствуют о том, что между атомами кислорода (азота) аминокислоты и атомом углерода нанотрубки образуется ковалентная связь, поскольку сумма ковалентных радиусов приблизительно равна длине ковалентной связи между соответствующими атомами. Это обуславливает самую высокую энергию адсорбции аминокислоты концом УНТ ($E_{\text{кон}}$). Образование ковалентной связи на открытом конце УНТ обусловлено более высокой электронной плотностью вблизи конечных участков нанотрубки по сравнению с таковой вблизи внешней и внутренней боковой поверхностями трубки. Это связано с тем, что на конце открытой УНТ каждый атом углерода имеет 2 соседних атома и образует тройную и одинарную связи $-\text{C}\equiv\text{C}-$ [23, 24], внутренние атомы углерода образуют полуторную связь с тремя соседними атомами C. Тройная связь на конечном участке нанотрубки разрывается при присоединении катиона аминокислоты, что обеспечивает образование ковалентной связи сорбент-сорбат в данном случае.

Наименьшие значения расстояний от атомов кислорода (азота) аминокислоты до атома углерода при закреплении сорбата на боковой внешней и внутренней поверхностях сорбента лежат в интервале 3.2–3.4 Å. Данное значение существенно больше суммы соответствующих ковалентных радиусов, что позволяет сделать вывод об отсутствии ковалентной связи сорбент-сорбат при сорбции аминокислоты боковой поверхностью УНТ. Отсутствие ковалентной связи и донорно-акцепторного взаимодействия в данном случае позволяет сделать вывод о том, что адсорбция обусловлена силами Ван-дер-Ваальса. Соотношение $E_{\text{внутри}} > E_{\text{бок}}$ обусловлено тем, что при расположении аминокислоты на внешней боковой поверхности сорбат связан с половиной боковой поверхности трубки, а при ее расположении внутри УНТ – со всей поверхностью трубки, что приводит к большему значению энергии адсорбции.

Из литературы известно, что многослойные УНТ, функционализированные аргинином и лизином, обладают повышенной антибактериальной активностью против различных бактерий [25]. В соответствии с рассчитанными суммарными зарядами на атомах аминокислоты и УНТ, полученными в настоящей работе (4 столбец табл. 1, 2) усиление антибактериальной активности УНТ, функционализированных аргинином и лизином (при их нахождении в раство-

Таблица 1. Структура, дипольный момент (d , Дебай), заряды на атомах АК и УНТ по Малликену, энергия адсорбции (E_{ads} , ккал/моль), наименьшее расстояние от атомов кислорода и азота катиона аргинина до атома углерода нанотрубки (R_{CO1} , R_{CO2} , R_{CN1} , R_{CN2})

№	Визуализация оптимизированной структуры	d , D	q_{AK} $q_{УНТ}$	E_{ads} , ккал/моль	R_{CO1} , R_{CO2} , Å	R_{CN1} R_{CN2} R_{CN3} R_{CN4} , Å
Катион аргинина на боковой поверхности УНТ						
1		36.25	0.97 0.03	19.02	3.24 3.25	4.17 3.38 3.46 3.41
Катион аргинина на открытом конце УНТ						
2		42.74	0.99 0.01	91.15	1.38 2.83	4.33 4.56 3.20 3.24
Катион аргинина внутри УНТ						
3		13.38	0.93 0.07	35.21	3.03 2.72	3.19 4.15 3.47 3.47

ре в форме катиона), по сравнению с нефункционализированными УНТ, обусловлено наличием на аминокислоте и на нанотрубке положительного заряда, который делает адсорбцию бактерий, имеющих отрицательный заряд поверхности, более эффективной.

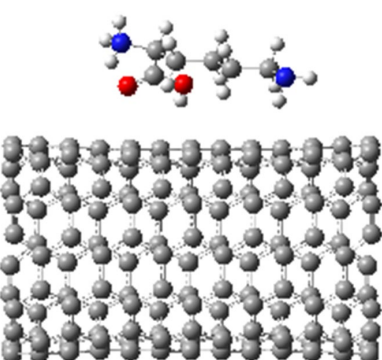
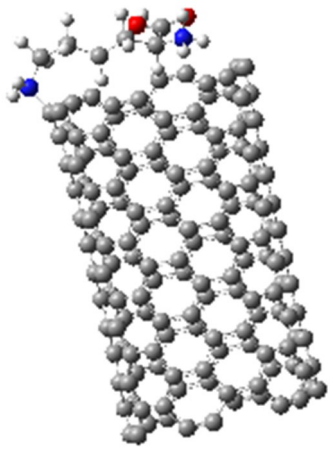
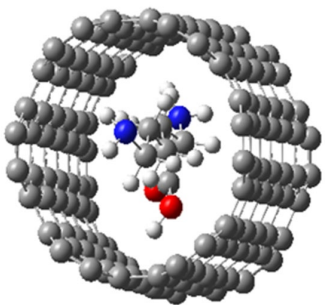
4. Выводы

1. Выполнен квантово-химический расчет структурных и электрических свойств системы катион L-лизина (L-аргинина) – одностенная

углеродная нанотрубка хиральности (6,6) с открытыми концами в водном растворе при pH = 7 для трех положений сорбата: на внешней боковой поверхности, на конце и внутри УНТ.

2. Ряд энергий адсорбции аминокислот на УНТ удовлетворяет условию $E_{кон} > E_{внутри} > E_{бок}$. На открытом конце трубки между сорбентом и сорбатом образуется ковалентная связь, закрепление аминокислоты на боковой поверхности осуществляется посредством взаимодействий Ван-дер-Ваальса.

Таблица 2. Структура, дипольный момент (d , Дебай), заряды на атомах АК и УНТ по Малликену, энергия адсорбции (E_{ads} ккал/моль), наименьшее расстояние от атомов кислорода и азота катиона лизина до атома углерода нанотрубки (R_{CO1} , R_{CO2} , R_{CN1} , R_{CN2})

№	Визуализация оптимизированной структуры	d, D	$q_{\text{АК}}$ $q_{\text{УНТ}}$	E_{ads} , ккал/моль	R_{CO1} , R_{CO2} , Å	R_{CN1} , R_{CN2} , Å
Катион лизина на боковой поверхности УНТ						
4.		34.93	0.95 0.05	15.71	4.35 4.03	3.61 3.33
Катион лизина на конце УНТ						
5.		48.70	0.97 0.03	49.89	3.19 3.21	1.50 3.20
Катион лизина внутри УНТ						
6.		12.51	0.92 0.08	32.31	3.31 3.27	3.39 3.35

4. Значение дипольного момента системы аминокислота – УНТ находится в интервале от 13.38 до 42.74 D (аргинин) и в интервале от 9.01 до 13.83 D (лизин). Перенос заряда с аминокислоты на нанотрубку в процессе адсорбции незначителен (0.01–0.08e), что приводит к выводу об

отсутствии донорно-акцепторного взаимодействия между сорбентом и сорбатом.

3. Усиление антибактериальной активности УНТ, функционализированных аргинином и лизином, по сравнению с нефункционализированными УНТ, выявленное в литературе, об-

условлено наличием на аминокислоте и на нанотрубке положительного заряда. Вследствие этого величина адсорбции на функционализированных УНТ бактерий, имеющих отрицательный заряд, повышена.

Благодарности

Квантово-химический расчет проводился в суперкомпьютерном центре Воронежского государственного университета (Воронеж, Россия) и Российской академии наук (Сибирское отделение, Россия). <http://www2.sssc.ru>. 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.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Раков Э. Г. Углеродные нанотрубки в новых материалах. *Успехи химии*. 2013;82(1): 27–47. DOI: <https://doi.org/10.1070/rc2013v082n01abeh004227>
2. Раков Э. Г. Материалы из углеродных нанотрубок. «Лес». *Успехи химии*. 2013;82(6): 538–566. DOI: <https://doi.org/10.1070/rc2013v082n06abeh004340>
3. Dai H., Hafner J., Rinzler A., Colbert D., Smalley R. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy. *Nature*. 1996;384(6605): 147–150. DOI: <https://doi.org/10.1038/384147a0>
4. Zhai P., Isaacs J., Eckelman M. Net energy benefits of carbon nanotube applications. *Appl. Energy*. 2016;173: 624–634. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.001>
5. Тучин А. В., Тяпкина В. А., Битюцкая Л. А., Бормонтов Е. Н. Функционализация закрытых ультракоротких углеродных нанотрубок (5, 5). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(4): 568–577. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/167>
6. Атлуханова Л. Б., Долбин И. В., Козлов Г. В. Характеристики нанонаполнителя и межфазных областей в нанокompозитах полимер/углеродные нанотрубки с эластомерной и стеклообразной матрицей. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(4): 471–477, DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2358>
7. Атлуханова Л. Б., Долбин И. В., Козлов Г. В. Физические основы межфазной адгезии полимерная матрица – углеродные нанотрубки (нановолокна) нанокompозитов. *Конденсированные среды и*

межфазные границы. 2020;22(2): 190–196. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2822>

8. Nowack B., David R., Fissan H., Morris H., Shatkin J., Stintz M., Zepp R., Brouwer D. Potential release scenarios for carbon nanotubes used in composites. *Environ. Int.* 2013;59: 1–11. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.04.003>

9. Kumar S., Rani R., Dilbaghi N., Tankeshwarab K. Carbon nanotubes: a novel material for multifaceted applications in human healthcare. *The Royal Society of Chemistry*. 2017;46(1): 158–196. DOI: <https://doi.org/10.1039/c6cs00517a>

10. Liu Z., Chen K., Davis C., Sherlock S., Cao Q., Chen X., Dai H. Drug Delivery with Carbon Nanotubes for *In vivo* Cancer Treatment. *Drug delivery Cancer Res.* 2008;68: 6652–6660. DOI: <https://doi.org/10.1158/0008-5472.can-08-1468>

11. Постнов В. Н., Родинков О. В., Москвин Л. Н., Новиков А. Г., Бугайченко А. С., Крохина О. А. От углеродных наноструктур к высокоэффективным сорбентам для хроматографического разделения и концентрирования. *Успехи химии*. 2016;85(2): 115–138. DOI: <https://doi.org/10.1070/rcr4551>

12. Vardanega D., Picaud F. Detection of amino acids encapsulation and adsorption with dielectric carbon nanotube. *Journal of Biotechnology*. 2009;144(2): 96–101. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2009.08.016>

13. Ganji M. Density functional theory based treatment of amino acids adsorption on single-walled carbon nanotubes. *Diamond & Related Materials* 2009;18(4): 662–668. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.11.021>

14. Roman T., Dino W., Nakanishi H., Kasai H. Amino acid adsorption on single-walled carbon nanotubes. *Eur. Phys. Journal D*. 2006;38(1): 117–120. DOI: <https://doi.org/10.1140/epjd/e2006-00043-1>

15. He Z., Zhou J. Probing carbon nanotube–amino acid interactions in aqueous solution with molecular dynamics simulations. *Carbon*. 2014;78: pp. 500–509. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.031>

16. Garalleh H. A., Thamwattan, N., Cox B. J., Hill J. M. Encapsulation of L-histidine amino acid inside single-walled carbon nanotubes. *J. of Biomaterials and Tissue Engineering*. 2016;6(5): 362–369. DOI: <https://doi.org/10.1166/jbt.2016.1459>

17. Tu Y., Lv M., Xiu P., Huynh T., Zhang M., Castelli M., ... Zhou R. Destructive extraction of phospholipids from *Escherichia coli* membranes by graphene nanosheets. *Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes*. 2013;8(8): 594–601. DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.125>

18. Piao L., Liu Q., Li Y. Interaction of amino acids and single-wall Carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. C*. 2012;116(2): 1724–1731. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp2085318>

19. Foresman J., Keith T., Wiberg K., Snoonian J., Frisch M. Influence of cavity shape, truncation of electrostatics, and electron correlation on ab initio reaction field calculations. *J. Phys Chem.* 1996;100(40): 16098-16104. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp960488j>

20. Frisch. M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. *Gaussian 09. Gaussian*. Wallingford CT Inc; 2009.

21. Бутырская Е. В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. М.: Солон-пресс; 2011. 224 с.

22. Grimme S., Antony J., Ehrlich S. A consistent and accurate ab initio parameterization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *J. Chem. Phys.* 2010, vol. 132, p. 154104. DOI: 10.1063/1.3382344

23. Бутырская Е. В., Запрягаев С. А., Нечаева Л. С., Карпушин А. А., Измайлова Е. А. Влияние метода и базиса расчета на структуру и электрические свойства углеродных нанотрубок (4,4) различной длины с открытыми концами. *Журнал структурной химии*. 2016;57(4): 649-657. DOI: <https://doi.org/10.15372/JSC20160403>

24. Нечаева Л. С., Бутырская Е. В., Запрягаев С. А. Компьютерное моделирование размерных эффектов и адсорбционных свойств одностенных углеродных нанотрубок (6,6). *Журнал общей химии*. 2016;86(7): 1208-1215. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070363216070252>

25. Zardini H. Enhanced antibacterial activity of amino acids-functionalized multi walled carbon nanotubes by a simple method. *Biointerfaces*. 2012;92: 196-202. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.11.045>

Информация об авторах

Бутырская Елена Васильевна, д. х. н., профессор, кафедра аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: bev5105@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4096-6224>.

Запрягаев Сергей Александрович, д. ф.-м. н., профессор, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: zsa@cs.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8695-5382>.

Измайлова Екатерина Анатольевна, технолог, АО «Концерн Созвездие», Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ekaterina.izmajlova@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8163-3111>.

Артыщенко Степан Владимирович, к. ф.-м. н., доцент, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: art.stepan@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8567-9192>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.