



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.12

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/11929

### Квантово-химическое моделирование сорбционных взаимодействий энантиомеров гистидина с углеродной нанотрубкой

Елена Васильевна Бутырская<sup>1</sup>✉,

Динь Туан Ле<sup>2</sup>, Александр Анатольевич Волков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, bev5105@yandex.ru ✉

<sup>2</sup>Ханойский педагогический университет 2, Ханой, Вьетнам

**Аннотация.** В настоящей работе исследован элементарный акт адсорбции мономеров и димеров энантиомеров гистидина на правовращающей модельной УНТ хиральности (7,6) из водного раствора методами квантовой химии для интерпретации изотермы адсорбции L- и D- гистидина на углеродных нанотрубках mkNANO MKN-SWCNT S1 и выявления механизма сорбционных взаимодействий сорбент-сорбат. Квантово-химическое моделирование структур проведено с привлечением программы GAUSSIAN 09 методом B3LYP/6-31G(d,p) GD3; для учета влияния среды использована модель поляризованного континуума Томаси (PCM). Результаты квантово-химического моделирования установили большее число точечных взаимодействий атомов азота и кислорода D- изомера с правовращающей УНТ, что обуславливает большую величину энергии адсорбции мономера и димера D- гистидина на УНТ по сравнению L- изомером. Показано, что энантиомеры закрепляются на нанотрубках, в основном, силами Ван-дер-Ваальса и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиями между имидазольным кольцом гистидина и углеродной нанотрубкой. Проведена оценка вклада в величину адсорбции  $\pi$ - $\pi$ - стэкинговых взаимодействий методами квантовой химии. На поверхности УНТ возможно формирование 4-х различных димеров L-аминокислоты: 2L1, 2L2, 2L3, 2L4 а также для D изомера: 2D1; 2D2; 2D3; 2D4. Результаты квантово-химического моделирования показали что наибольшую энергию адсорбции на УНТ имеют димеры 2L4 и 2D4. Методы квантовой химии также применены для расчета средней энергии межмолекулярных H связей в семи-, восьми-, тринадцатичастичном кластерах L-гистидина, а также в семи-и девятичастичном кластерах D-энантиомера. Расчет показал, что эта величина увеличивается с увеличением размера кластера. Это приводит к существенному вкладу водородной связи в понижение энергии сорбционной системы при адсорбции кластеров.

**Ключевые слова:** правовращающая углеродная нанотрубка, гистидин, квантовая химия, энергия адсорбции.

**Для цитирования:** Бутырская Е.В., Ле Д.Т., Волков А.А. Квантово-химическое моделирование сорбционных взаимодействий энантиомеров гистидина с углеродной нанотрубкой // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 1. С. 11-22. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/11929>

Original article

### Quantum-chemical modeling of sorption interactions of histidine enantiomers with carbon nanotubes

Elena V. Butyrskaya<sup>1</sup>✉, Dinh Tuan Le<sup>2</sup>, Alexander A. Volkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, bev5105@yandex.ru ✉

<sup>2</sup>Hanoi Pedagogical University 2, Hanoi, Vietnam

**Abstract.** In this study, the elementary act of adsorption of monomers and dimers of histidine enantiomers on a dextrorotatory model CNT-(7,6) chirality from an aqueous solution was studied using quantum chemistry methods to interpret the adsorption isotherm of L- and D-histidine on carbon nanotubes mkNANO MKN-

SWCNT S1 and identify the mechanism of sorption sorbent-sorbate interactions. Quantum chemical modelling of the structures was carried out using the GAUSSIAN 09 program by the B3LYP/6-31G(d,p) GD3 method; the influence of the environment was considered using the Tomasi polarization continuum model (PCM). The results of quantum chemical modelling have established a greater number of point interactions of nitrogen and oxygen atoms of the D-isomer with the dextrorotatory CNT, which determines the higher adsorption energy of the D-histidine monomer and dimer on the CNT compared to the L-isomer. It was shown that enantiomers are attached to nanotubes mainly by Van der Waals forces and  $\pi$ - $\pi$  interactions between the imidazole ring of histidine and the carbon nanotube. The contribution of  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions to the adsorption value was assessed using quantum chemistry methods. The formation of 4 different L-amino acid dimers is possible on the surface of CNT: 2L1, 2L2, 2L3, 2L4 and also for the D isomer: 2D1; 2D2; 2D3; 2D4. The results of quantum chemical modelling showed that dimers 2L4 and 2D4 have the highest adsorption energy on CNT. Quantum chemistry methods were also used to calculate the average energy of intermolecular H bonds in seven, eight, and thirteen particle clusters of L-histidine, as well as in seven- and nine-particle clusters of the D-enantiomer. The calculation showed that this value increases with increasing cluster size. This led to a significant contribution of hydrogen bonding to the decrease in the energy of the sorption system during cluster adsorption.

**Keywords:** dextrorotatory carbon nanotube, histidine, quantum chemistry, adsorption energy.

**For citation:** Butyrskaya E.V., Le D.T., Volkov A.A. Quantum-chemical modeling of sorption interactions of histidine enantiomers with carbon nanotubes. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(1): 11-22. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/11929>

## Введение

Уникальные механические, электронные, оптические и сорбционные свойства углеродных нанотрубок (УНТ) обуславливают перспективность их применения во многих областях, включая нанотехнологию, биомедицину и хроматографическое разделение веществ [1-9]. В частности, одной из проблем биомедицины является поиск эффективных сорбентов для разделения энантиомеров биологически активных веществ, что является крайне значимым для развития методов получения гомохиральных лекарственных препаратов [10]. Необходимость их производства обусловлена различным характером взаимодействия L- и D-изомеров с живыми организмами, однако существующие хиральные сорбенты далеко не для всех энантиомеров обеспечивают достаточную величину коэффициентов разделения [11].

Высокие сорбционные свойства и свойство хиральности УНТ делают их перспективными сорбентами для энантиоразделения. Хиральность УНТ определяется их индексами хиральности ( $m$ ,  $n$ ), численные значения которых определяются способом «сворачивания» графеновой плоскости в нанотрубку [12]. Если

$m=n$ , или один из индексов равен 0, то углеродные трубки ахиральны, это трубки типа «кресло» ( $m=n$ , рис.1а) и трубки типа «зигзаг» (один из индексов равен 0, рис. 1б). В этом случае структура УНТ совпадает со структурой ее зеркального отображения. Во всех остальных случаях ( $m \neq n$ ,  $m \neq 0$ ,  $n \neq 0$ ) углеродная нанотрубка является хиральной (ее структура не совпадает со своим зеркальным отображением), рис. 1в, г. [13-15]. Если  $m > n$ , то нанотрубка является правовращающей, если  $m < n$  – левовращающей. При сорбционном взаимодействии с хиральной молекулой вся нанотрубка является хиральным селектором.

В ахиральной среде два энантиомера имеют одинаковые химические и физические свойства, кроме способности вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света на одинаковую величину угла, но в противоположных направлениях [16]. Вследствие этого они различным образом взаимодействуют только с хиральными сорбентами, поэтому одним из наиболее часто применяемых методов разделения энантиомеров является хиральная хроматография [17,18].

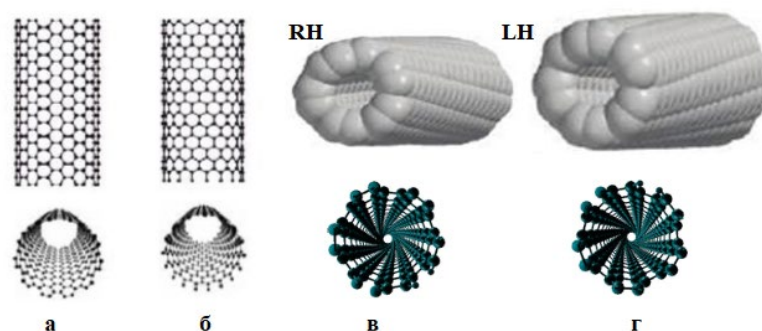


Рис. 1. Типы углеродных нанотрубок – ахиральные (кресельные (а), зигзагообразные (б)) и хиральные (правовращающие (RH) (в), левовращающие (LH) (г)).

Fig. 1. Types of carbon nanotubes – achiral (chair (a), zigzag (b)) and chiral (right-handed (RH) (c), left-handed (LH) (d)).

Первой и практически единственной теорией хирального распознавания является модель трехточечного взаимодействия [19,20]. Согласно этой модели, наиболее комплементарный селектору энантиомер имеет три одновременно осуществляющихся контакта между энантиомером и селектором, в то время как менее комплементарному энантиомеру соответствует только два сайта связывания [19, 20].

Хиральные углеродные нанотрубки различным образом взаимодействуют с L- и D-изомерами, вследствие чего используются для эффективного энантиоразделения [21,22]. Однако в литературе нет четкого понимания природы различного сродства данного наносорбента к оптическим изомерам, а также отсутствует понимание сущности элементарного акта и механизма взаимодействия нанотрубок с энантиомерами на микроуровне; теория энантиоразделения на УНТ разработана недостаточно. Исследования взаимодействий АК с УНТ выполняются в основном методами квантовой химии, молекулярной динамики, а также физико-химическими методами [23-32]. Несмотря на большое число исследований взаимодействий АК и УНТ в литературе практически не представлены результаты квантово-химических расчетов взаимодействий с УНТ энантиомеров за исключением наших работ [31, 32].

В наших работах [30-32] получены изотермы адсорбции L- и D-гистидина на углеродных нанотрубках mkNANO MKN-SWCNT S1, анализ которых показал более высокую комплементарность УНТ к D гистидину [30-32]. В работе [33] аналогичный вывод сделан при анализе взаимодействий L- и D-аланина с УНТ. В настоящей работе представлены результаты квантово-химического моделирования элементарного акта адсорбции мономеров и димеров энантиомеров гистидина на правовращающей модельной УНТ из водного раствора методами квантовой химии и на основе анализа результатов выявлен механизм сорбционных взаимодействий сорбент-сорбат.

### Экспериментальная часть

Квантово-химическое моделирование структур проведено с привлечением программы GAUSSIAN 09 методом B3LYP/6-31G(d,p) GD3; для учета влияния среды использована модель поляризованного континуума Томаси (PCM). Все расчеты проведены на модельной правовращающей УНТ хиральности (7.6) длиной 16 Å.

Структура модельной правовращающей трубки, использованной в расчетах, представлена на рис. 2. Сорбционными областями трубки для фиксации аминокислоты являются внешняя боковая поверхность трубки, ее концы и внутренняя

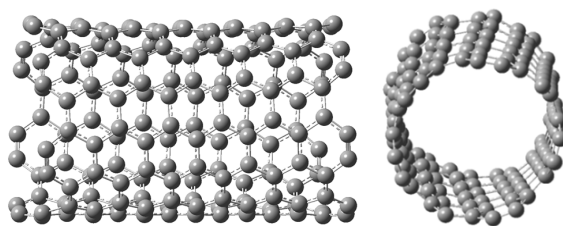


Рис. 2. Оптимизированная структура модельной правовращающей УНТ, использованная для исследования сорбционных взаимодействий L- и D- гистидина и нанотрубки в водном растворе

Fig. 2. Optimised structure of a model dextrorotatory CNT used to study the sorption interactions of L- and D-histidine and nanotubes in an aqueous solution

поверхность нанотрубки (при проникновении аминокислоты внутрь УНТ).

Исследование сорбционных взаимодействий аминокислоты и нанотрубки проведено только для расположения аминокислоты на ее внешней боковой поверхности в силу следующих причин. При построении экспериментальных изотерм в наших работах [30-33] использовались одностенные УНТ с закрытыми концами, поэтому проникновение внутрь УНТ через ее концы не имеет места. Реальные УНТ имеют различные дефекты, однако их концентрация, по данным литературы, очень мала [34]. Кроме того, анализ показал, что размер цвиттер-иона гистидина больше размеров отверстий на поверхности УНТ, образующихся вследствие образования дефектов. Поэтому проникновение аминокислоты внутрь трубки через данные дефекты затруднено по стерическим соображениям. Следовательно адсорбция гистидина на внутренней боковой поверхности не имеет место в условиях эксперимента.

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

аминокислоты на внешней боковой поверхности УНТ.

Трубки, использованные в эксперименте, имели закрытые концы, однако модельная трубка для изучения адсорбции цвиттер-иона аминокислоты имеет открытые концы (рис. 2). Это обусловлено сложностью закрытия концов УНТ при проведении моделирования, и незначительным вкладом адсорбции аминокислоты на концах трубок в изотерму вследствие вышесказанного.

### Обсуждение результатов

Оптимизированные структуры биполярных ионов гистидина на УНТ представлены на рисунке 3. В таблице 1 приведены характеристики систем УНТ – биполярный ион L- (D-) гистидина, рассчитанные методами квантовой химии. Установлено, что энергия адсорбции индивидуального цвиттер-иона D-гистидина на УНТ лишь незначительно выше энергии адсорбции L-изомера. Поэтому при условии формирования на боковой поверхности УНТ только мономеров гистидина энантиоразделение не будет достаточно эффективным процессом. Тем не менее,  $E_{\text{ads}}(\text{L}) < E_{\text{ads}}(\text{D})$ , что обусловлено большим числом близких контактов углеродной нанотрубки с атомами O и N аминокислоты и соответствует теории трехточечного взаимодействия. Действительно, расстояния от атомов N и O аминокислоты до ближайшего атома C трубки (4 столбец, табл. 1) для D изомера меньше, чем для L изомера, что обуславливает

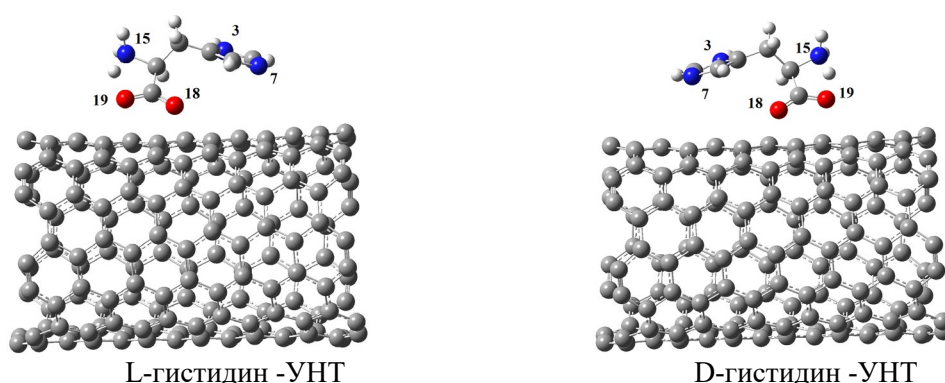


Рис. 3. Оптимизированные структуры индивидуальных биполярных ионов гистидина на боковой поверхности правовращающей углеродной нанотрубки (7,6) в водной среде  
 Fig. 3. Optimised structures of individual bipolar histidine ions on the lateral surface of a dextrorotatory carbon nanotube (7,6) in an aqueous environment

Таблица 1. Энергетические и структурные характеристики оптимизированной системы биполярный ион аминокислоты (АК) – модельная УНТ  
 Table 1. Energy and structural characteristics of the optimized bipolar amino acid (AA) ion system – model CNT

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

большую энергию взаимодействия сорбент – сорбат, поэтому нанотрубка более комплементарна к D-изомеру и энантиоразделение возможно. При этом L-изомер находится дальше от поверхности УНТ, что следует из сравнения расстояний  $R$  между центрами масс сорбента и сорбата,  $R=7.91 \text{ Å}$  (L) и  $R=7.69 \text{ Å}$  (D). Хиральность правовращающей УНТ, обусловленная ее «закрученностью», рис. 1в, рис. 2, соответствует хиральности D-изомера, что позволяет D-аминокислоте иметь большее число точечных контактов с УНТ.

Анализ расстояний от атомов О и N оптических изомеров до атомов углерода УНТ также позволяет сделать вывод об

отсутствии ковалентных связей сорбент – сорбат. Действительно, по данным расчета, данные расстояния превышают  $3.2 \text{ Å}$  (табл. 1), что существенно больше длин ковалентных связей С-О ( $1.43 \text{ Å}$ ) и С-N ( $1.47 \text{ Å}$ ), имеющих место в химических соединениях. Сумма зарядов на атомах по Малликену на УНТ и аминокислоте в оптимизированных структурах сорбционных комплексов близка к нулю. Это позволяет сделать вывод, что при адсорбции перенос заряда с сорбата на сорбент практически отсутствует, а электростатические взаимодействия, обусловленных переносом заряда не имеют места. Таким образом, наиболее вероятным механизмом закрепления аминокислоты на УНТ

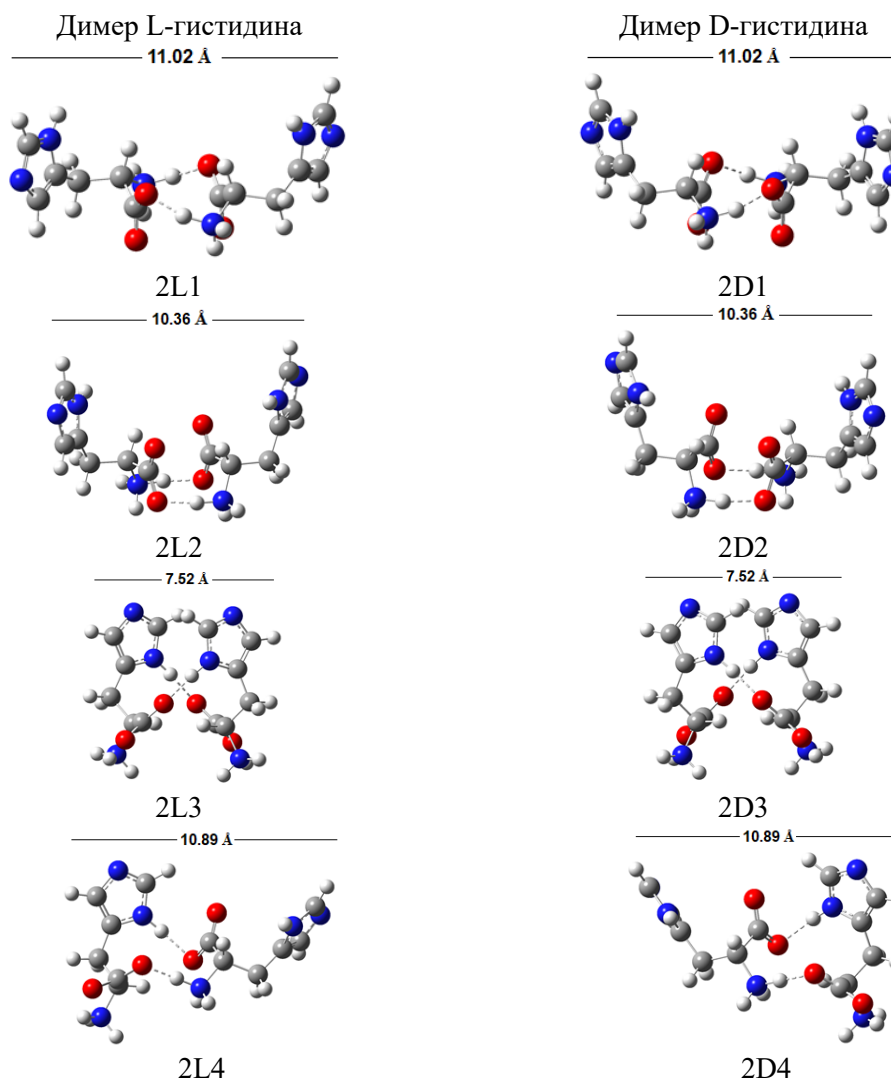


Рис. 4. Структурные изомеры димеров L и D-гистидина  
 Fig. 4. Structural isomers of L and D-histidine dimers

являются силы Ван-дер-Ваальса и стэкинг ( $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между имидазольным кольцом гистидина и углеродной нанотрубкой).

Проведена оценка вклада в величину адсорбции  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг-взаимодействий методами квантовой химии. Для этого алифатическая часть аминокислоты в оптимизированных структурах, представленных на рис. 3, заменена атомом Н (расположение кольца относительно УНТ оставлено таким же как в оптимизированной структуре, рис. 3). Для полученной модельной системы методами квантовой химии рассчитана энергия взаимодействия УНТ с имидазолом ( $E_{\text{УНТ-}}$

имидазол). В результате расчета получено:  $E_{\text{УНТ-имидазол}}=27.01$  кДж/моль (44.9% от энергии адсорбции) для L-гистидина и  $E_{\text{УНТ-имидазол}}=26.70$  кДж/моль (44.3% от энергии адсорбции) для D-гистидина. Различие в данных энергиях обусловлено различиями во взаимном расположении ахирального имидазола относительно УНТ в оптимизированных системах УНТ – L-гистидин и УНТ – D-гистидин (рис. 4-5).

Вклад в энергию адсорбции стэкинг-эффекта D-структуры меньше, чем для L-структуры, и, таким образом,  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия снижают селективные свойства УНТ хиральности (7,6) к энантиомерам гистидина.

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

Table 2. Adsorption energy of dimers 2L1, 2L2, 2L3, 2L4, 2D1, 2D2, 2D3, and 2D4 ( $E_{\text{ads}}$ ) and the distance between their centres of mass and the CNT (R)

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

#### L-гистидин

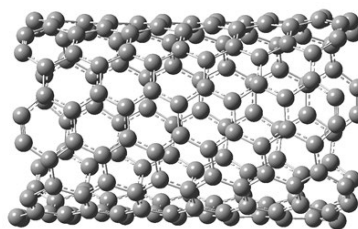
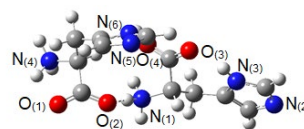
$$R_{O(1)C} = 3.11 \text{ \AA}; R_{O(2)C} = 3.14 \text{ \AA};$$

$$R_{O(3)C} = 5.15 \text{ \AA}; R_{O(4)C} = 5.56 \text{ \AA};$$

$$R_{N(1)C} = 3.37 \text{ \AA}; R_{N(2)C} = 3.24 \text{ \AA};$$

$$R_{N(3)C} = 3.94 \text{ \AA}; R_{N(4)C} = 4.68 \text{ \AA};$$

$$R_{N(5)C} = 6.20 \text{ \AA}; R_{N(6)C} = 6.19 \text{ \AA};$$



#### D-гистидин

$$R_{O(1)C} = 2.98 \text{ \AA}; R_{O(2)C} = 3.20 \text{ \AA};$$

$$R_{O(3)C} = 3.61 \text{ \AA}; R_{O(4)C} = 5.02 \text{ \AA};$$

$$R_{N(1)C} = 4.04 \text{ \AA}; R_{N(2)C} = 3.54 \text{ \AA};$$

$$R_{N(3)C} = 3.35 \text{ \AA}; R_{N(4)C} = 5.55 \text{ \AA};$$

$$R_{N(5)C} = 4.13 \text{ \AA}; R_{N(6)C} = 3.11 \text{ \AA};$$

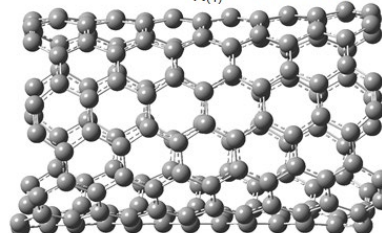
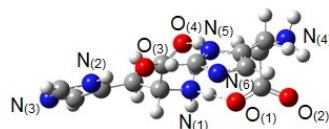


Рис. 5. Оптимизированные структуры систем 2L4 - и 2D4 - УНТ хиральности (7,6) с наибольшей энергией адсорбции и наименьшие расстояния от атомов азота и кислорода аминокислоты до атома С трубки

Fig. 5. Optimised structures of 2L4 - and 2D4 - CNT (7,6) chirality with the highest adsorption energy and the shortest distances from the nitrogen and oxygen atoms of the amino acid to the C atom of the tube

В работе [31] установлено, что L-гистидин сорбируется на УНТ в виде биполярных ионов и кластеров из 13 (25°C), 8 (35°C) и 7 (45, 55, 65, 80°C) молекул, а D-гистидин – в виде биполярных ионов и кластеров из 9 (25°C) и 7 (35, 45, 55, 65, 80°C) молекул. Первым этапом образования кластеров сорбата на поверхности УНТ является адсорбция димеров аминокислоты, поэтому было выполнено моделирование систем димер гистидина – нанотрубка. Расчет показал, что карбоксильная группа одного биполярного

иона L-гистидина может образовать водородные связи с различными NH группами второго биполярного иона L-гистидина, вследствие чего на поверхности УНТ возможно формирование 4-х различных димеров L-аминокислоты, обозначим их как 2L1, 2L2, 2L3, 2L4. Аналогично, на УНТ могут быть сформированы четыре различных димера D-аминокислоты, обозначим их как 2D1; 2D2; 2D3; 2D4. Их структуры представлены на рисунке 4.

Энергии адсорбции данных димеров на УНТ хиральности (7,6), а также соответствующие расстояния между центрами масс сорбента и сорбата R представлены в таблице 2. Расчет показывает, что различие в энергиях адсорбции соответствующих димеров L- и D-гистидина увеличилось по сравнению результатами для мономера (табл.1), что обусловлено увеличением числа близких точечных контактов атомов O и N аминокислоты с ближайшим к ним атомом углерода УНТ при димеризации.

Анализ оптимизированных структур 2L4 (2D4) – УНТ (рис. 5) показывает, что атомы O и N димера 2D4 имеют большее число точечных контактов с УНТ по сравнению с димером 2L4, что обуславливает большую комплементарность УНТ к D-изомеру и согласуется с теорией «трехточечного взаимодействия». При этом число точечных контактов димеров с УНТ больше, чем для мономеров с УНТ, что приводит к большему различию энергий взаимодействия в системах 2D4 - УНТ и 2L4 - УНТ (табл. 2) по сравнению с системами D - УНТ и L - УНТ (табл. 1). Таким образом, энантиоразделение при адсорбции кластеров будет более эффективным по сравнению с адсорбцией мономеров. Анализ оптимизированных структур аналогично анализу адсорбции мономеров гистидина на УНТ, приводит к выводу, что димеры L- и D-гистидина сорбируются на УНТ посредством сил Ван-дер-Ваальса и стэкинговых взаимодействий ( $\pi$ - $\pi$ ) между имидазольным кольцом гистидина и УНТ.

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

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

Адсорбция димеров на УНТ и дальнейшее формирование на их основе кластеров сорбата на сорбенте является более энергетически выгодным по сравнению с адсорбцией индивидуальных молекул, что обусловлено дополнительным вкладом сорбат-сорбатных взаимодействий в понижение энергии системы при адсорбции кластеров [31,32,35,36]. Для оценки этого вклада выполнено компьютерное моделирование кластеров L- и D-гистидина в водном растворе, показавшее, что биполярные ионы в кластерах сорбата связаны водородными связями. Методы квантовой химии также применены для расчета средней энергии межмолекулярных H связей в данных системах. Известно, что методы квантовой химии не позволяют выполнить расчет абсолютных значений энергии с хорошей точностью, и корректными являются относительные значения энергий. Поэтому рассчитанные величины энергий H связей были умножены на поправочный коэффициент  $k = E_{\text{H димер}}^{\text{exp}} / E_{\text{H димер}}^{\text{calc}}$ , где  $E_{\text{H димер}}^{\text{exp}}$  и  $E_{\text{H димер}}^{\text{calc}}$  – экспериментальное и рассчитанное значение энергии водородной связи в димере гидразина. В табл. 3 представлены средние значения энергий водородных связей и числа водородных мостиков в димере 2L4 и кластерах из 7, 8, 13 молекул – для L-гистидина, а также в димере 2D4 и кластерах из 7, 9 молекул – для D-изомера, формирующихся на поверхности УНТ [31].

Согласно данным табл. 3 средняя энергия водородной связи увеличивается



Таблица 3. Средняя энергия водородной связи в димере и кластерах энантиомеров гистидина  
Table 3. Average hydrogen bond energy in the dimer and clusters of histidine enantiomers

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

с увеличением размера кластера, что объясняется кооперативным эффектом. Вследствие этого образование больших кластеров на поверхности УНТ энергетически более выгодно, чем адсорбция мономеров или формирование нескольких димеров адсорбата из этих же молекул. Расчет показывает, что сорбат-сорбатные взаимодействия (в данном случае Н-связь) вносят существенный вклад в понижение энергии сорбционной системы при адсорбции кластеров. Кроме того, при адсорбции кластеров увеличивается число близких точечных контактов атомов О и N аминокислоты с УНТ.

### Заключение

В работе представлены результаты квантово-химического моделирования сорбционных взаимодействий оптических изомеров гистидина на поверхности правовращающей УНТ хиральности (7,6) и проанализированы оптимизированные структуры систем мономер L-(D)-гистидина – УНТ, димер L- (D-) гистидина – УНТ. Установлено большее число точечных взаимодействий атомов азота и

### Список литературы/References

1. Qiu H., Yang J., Structure and properties of carbon nanotubes, *Industrial applications of carbon nanotubes*, 2017; 47-69. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-41481-4.00002-2>
2. Herrera-Herrera A.V., Gonzalez-Curbelo M.B., Hernandez-Borges J., Rodriguez-Delgado M.B., Carbon nanotubes applications in separation science: A review,

кислорода D-изомера с правовращающей УНТ, что обуславливает большую величину энергии адсорбции мономера, а также димера D- гистидина на УНТ по сравнению L-изомером и соответствует теории трехточечного взаимодействия. Показано, что энантиомеры закрепляются на нанотрубках, в основном, силами Ван-дер-Ваальса и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиями между имидазольным кольцом гистидина и углеродной нанотрубкой.

Выполнен расчет структуры и энергий водородных связей в кластерах L-гистидина и D-энантиомера в водном растворе, формирующихся на поверхности нанотрубки при адсорбции. Расчет показал, что водородная связь между молекулами сорбата вносит существенный вклад в понижение энергии сорбционной системы при адсорбции кластеров.

### 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.

*Anal. Chim. Acta.*, 2012; 734: 1-30. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.04.035>

3. Andre C., Gharbi T., Guillaume Y.C., A novel stationary phase based on amino derivatized nanotubes for HPLC separations: Theoretical and practical aspects, *J. Sep. Sci.*, 2009; 32(10): 1757-1764. <https://doi.org/10.1002/jssc.200800683>



4. Chang C., Wang X., Bai Y., Liu H., Applications of nanomaterials in enantioseparation and related techniques, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2012; 39: 195-206. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.07.002>
5. Socas-Rodriguez B., Herrera-Herrera A.V., Asensio-Ramos M., Hernandez-Borges J., Recent applications of carbon nanotube sorbents in analytical chemistry, *J. Chromatogr. A.*, 2014; 1357: 110-146. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.05.035>
6. De Volder M.F.L., Tawfick S.H., Baughman R.H., Hart A.J., Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications, *Science*, 2013; 339(6119): 535-539. <https://doi.org/10.1126/science.1222453>
7. Speltini A., Merli D., Profumo A., Analytical application of carbon nanotubes, fullerenes and nanodiamonds in nanomaterials-based chromatographic stationary phases: A review, *Anal. Chim. Acta.*, 2013; 783: 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.03.041>
8. Zhang M., Qiu H., Progress in stationary phases modified with carbonaceous nanomaterials for high-performance liquid chromatography, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2015; 65: 107-121. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.10.008>
9. Speltini A., Merli D., Dondi D., Paganini G., Profumo A. Improving selectivity in gas chromatography by using chemically modified multi-walled carbon nanotubes as stationary phase, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2012; 403(4): 1157-1165. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5606-y>
10. Nguyen L.A., He H., Pham H.C. Chiral drugs: An overview, *Int. J. Biomed. Sci.*, 2006; 2(2): 85-100.
11. Ankur G., Nirmal M., Surajit K., Harsh R., Nai-Tzu C., Guan-Yu Z., Enantiomeric Recognition and Separation by Chiral Nanoparticles, *Molecules*, 2019; 24(1007): 1-31. <https://doi.org/10.3390/molecules24061007>
12. D'yachkov P.N. Uglerodnye nanotrubki. Stroenie, svoistva, primeneniya, BINOM, Laboratoriya znanii, 2006, 293 p. (In Russ.)
13. Dukovic G., Balaz M., Doak P., Berova N.D., Zheng M., Mclean R.S., Brus L.E., Racemic single-walled carbon nanotubes exhibit circular dichroism when wrapped with DNA, *Journal of the American Chemical Society*, 2006; 128(28): 9004-9005. <https://doi.org/10.1021/ja062095w>
14. Akazaki K., Toshimitsu F., Ozawa H., Fujigaya T., Nakashima N., Recognition and one-pot extraction of right- and left-handed semiconducting single-walled carbon nanotube enantiomers using fluorene-binaphthol chiral copolymers, *Journal of the American Chemical Society*, 2012; 134(30): 12700-12707. <https://doi.org/10.1021/ja304244g>
15. Saito R., Jorio A., Hafner J.H., Lieber C.M., Hunter M., McClure T., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Chirality-dependent G-band Raman intensity of carbon nanotubes, *Physical Review B*, 2001; 64(8): 085312. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.085312>
16. Reutov O.A., Kurts A.L., Butin K.P. *Organicheskaya khimiya*. M., 1999, pt. 2, ch. 8, 624 p. (In Russ.)
17. Davankov V.A., Navratil Dzh., Uoltol Kh., *Ligandobmennaya khromatografiya*, Per. s angl. M., Mir, 1990, 294 p. (In Russ.)
18. Shpigun O.A., Anan'eva I.A., Budanova N.Yu., Shapovalova E.N., Ispol'zovanie tsiklodekstrinov dlya razdeleniya enantiomerov, *Uspekhi khimii*, 2003; 72(12): 1167-1189. <https://doi.org/10.1070/RC2003v072n12ABEH000817>
19. Dalgliesh C.E. The optical resolution of aromatic amino-acids on paper chromatograms, *J. Chem. Soc.*, 1952; 137: 3940-3952.
20. Alain B., Chiral Recognition Mechanisms, *Analytical chemistry*, 2006; 2093-2099.
21. Ayman L.H., Nenad N., William A.M., Ashraf G., Application of Carbon Nanotubes in Chiral and Achiral Separations of Pharmaceuticals, Biologics and Chemicals, *Nanomaterials*, 2017; 7(186): 1-32. <https://doi.org/10.3390/nano7070186>
22. Ahmed M., Yajadda M.M.A., Han Z.J., Su D., Wang G., Ostrikov K.K., Ghanem A., Single-walled carbon nanotube-



- based polymer monoliths for the enantioselective nano-liquid chromatographic separation of racemic pharmaceuticals, *Journal of Chromatography A*, 2014; 1360: 100-109. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.07.052>
23. Leon A., Jalbout A.F., Basiuk V.A., SWNT-amino acid interactions: A theoretical study, *Chem. Phys. Lett.*, 2008; 457: 185-190. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.03.079>
24. Vardanega D., Picaud F., Detection of amino acids encapsulation and adsorption with dielectric carbon nanotube, *J. Biotechnology*, 2009; 144(2): 96-101. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2009.08.016>
25. Ganji M.D., Density Functional Theory Based Treatment of Amino Acids Adsorption on Single-Walled Carbon Nanotubes, *Diamond & Related Materials*, 2009; 18(4): 662-668. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.11.021>
26. Nechaeva L.S., Butyrskaya E.V., Zapryagaev S.A., Computer simulation of size effects and adsorption properties of one-wall carbon nanotubes (6,6), *Russian Journal of General Chemistry*, 2016; 86(7): 1208-1215. (In Russ.)
27. Butyrskaya E.V., Zapryagaev S.A., Nechaeva L.S., Karpushin A.A., Izmailova E.A. Vliyanie metoda i bazisa rascheta na strukturu i elektricheskie svoistva uglerodnykh nanotrubok (4,4) razlichnoi dliny s otkrytymi kontsami, *Zhurnal strukturnoi khimii*, 2016; 57(4): 688-696. <https://doi.org/10.15372/JSC20160403>
28. Butyrskaya E., Zapryagaev S., Izmailova E., Nechaeva L., Sorption Interactions between L/D-Alanine and Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. C*. 2017; 121(37): 20524-20531. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06849>
29. Nechaeva L.S., Butyrskaya E.V., Zapryagaev S.A., Komp'yuternoe modelirovanie sorbtsii aminokislot na uglerodnykh nanotrubkakh, *Zhurnal strukturnoi khimii*, 2017; 58(2): 233-241. <https://doi.org/10.15372/JSC20170201> (In Russ.)
30. Le D.T., Butyrskaya E.V., Eliseeva T.V., Sorption interaction between carbon nanotubes and histidine enantiomers in aqueous solutions, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2021; 95(11): 2280-2286. DOI: 10.31857/S004445372111011X
31. Le D.T., Butyrskaya E.V., Eliseeva T.V., Cluster Adsorption of L-Histidine on Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions at Different Temperatures, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2022; 96(8): 1719-1723. <https://doi.org/10.31857/S004445372208012X>
32. Le D.T., Butyrskaya E.V., Volkov A.A., Gneushev A.S., Study of adsorption of histidine enantiomers on carbon nanotubes in aqueous solution based on different adsorption models, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2022; 22(3): 235-242. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9330>. (In Russ.)
33. Butyrskaya E.V., Izmailova E.A., Le D.T., Understanding structure of alanine enantiomers on carbon nanotubes in aqueous solutions, *Journal of Molecular Structure*, 2022; 1259: 132616. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132616>
34. Collins P.G., Defects and disorder in carbon nanotubes, University of California at Irvine, Irvine, USA, 2010, 73 p.
35. Butyrskaya E.V., Zapryagaev S.A., Izmailova E.A., Cooperative model of the histidine and alanine adsorption on single-walled carbon nanotubes, *Carbon*, 2019; 143: 276-287. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.086>
36. Butyrskaya E.V., Single-layer cluster adsorption model and its application for the estimation of the CO<sub>2</sub> structure on metal-organic frameworks, *Materials Today Communications*, 2022; 33: 104327. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104327>



### **Информация об авторах / Information about the authors**

**Е.В. Бутырская** – проф. каф. аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**Ле Динь Туан** – кафедра неорганической химии, Химический Факультет, Ханойский педагогический университет 2, Ханой, Вьетнам

**А.А. Волков** – студент, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

**E.V. Butyrskaya** – Ph.D. (Chem.), Prof. department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, E-mail: [bev5105@yandex.ru](mailto:bev5105@yandex.ru)

**Le Dinh Tuan** – Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Hanoi Pedagogical University 2, Hanoi, Vietnam, E-mail: [ledinh tuan@hpu2.edu.vn](mailto:ledinh tuan@hpu2.edu.vn)

**A.A. Volkov** – Student, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

*Статья поступила в редакцию 26.07.2023; одобрена после рецензирования 16.11.2023; принята к публикации 29.11.2023.*

*The article was submitted 26.07.2023; approved after reviewing 16.11.2023; accepted for publication 29.11.2023.*