



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.12

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/11930

Кластерная адсорбция энантиомеров гистидина на углеродных нанотрубках из водных растворов

Елена Васильевна Бутырская¹✉,

Динь Туан Ле², Александр Анатольевич Волков¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, bev5105@yandex.ru✉

²Ханойский педагогический университет 2, Ханой, Вьетнам

Аннотация. Работа посвящена анализу изотерм адсорбции энантиомеров гистидина на углеродных нанотрубках mkNANO MKN-SWCNT S1 из водных растворов в интервале температур 25-80°C. В качестве аминокислот использованы энантиомеры гистидина производителя Sigma Aldrich, в качестве адсорбента – углеродные нанотрубки марки mkNANO MKN-SWCNT S1 (Канада). Экспериментальные данные, полученные при построении изотерм, использованы для расчета коэффициентов разделения энантиомеров на УНТ, значение которых является более высоким, чем для других сорбентов. Интерпретация изотерм выполнена на основе модели кластерной адсорбции, обеспечивающей очень хорошее согласование теории и эксперимента ($R^2=0.994-0.999$) и показавшей, что L- и D-гистидин сорбируются на поверхности нанотрубки в форме мономеров и кластеров. На изотермах адсорбции выделены три характерные области: - область концентраций, в которой на поверхности нанотрубки закрепляются только мономеры сорбата; - область концентраций, в которой молекулы сорбата закрепляются на нанотрубке только в форме кластеров; - область концентраций, в которой на поверхности сорбента присутствуют мономеры и кластеры. Проанализирована зависимость данных областей изотермы от температуры.

Ключевые слова: адсорбция, энантиомеры гистидина, углеродные нанотрубки, температурная зависимость.

Для цитирования: Бутырская Е.В., Ле Д.Т., Волков А.А. Кластерная адсорбция энантиомеров гистидина на углеродных нанотрубках из водных растворов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 1. С. 23-33. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/11930>

Original article

Cluster adsorption of histidine enantiomers on carbon nanotubes from aqueous solutions

Elena V. Butyrskaya¹✉, Dinh Tuan Le², Alexander A. Volkov¹

¹Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, bev5105@yandex.ru ✉

²Hanoi Pedagogical University 2, Hanoi, Vietnam

Abstract. The study is devoted to the analysis of adsorption isotherms of histidine enantiomers on carbon nanotubes mkNANO MKN-SWCNT S1 from aqueous solutions in the temperature range 25-80°C. Histidine enantiomers from Sigma Aldrich were used as amino acids, and mkNANO MKN-SWCNT S1 carbon nanotubes (Canada) were used as an adsorbent. Experimental data obtained by the construction of isotherms, were used to calculate the separation coefficients of enantiomers on CNTs, the values of separation coefficients were higher than for other sorbents. The interpretation of the isotherms was based on the cluster adsorption model, providing very good agreement between theory and experiment ($R^2=0.994-0.999$), which showed that L- and

D-histidine were sorbed on the surface of a nanotube in the form of monomers and clusters. Three characteristic regions were identified on the adsorption isotherms: concentration range in which only sorbate monomers were fixed on the surface of the nanotube; concentration range in which sorbate molecules were fixed on the nanotube only in the form of clusters; concentration range in which monomers and clusters were present on the surface of the sorbent. The dependence of these isotherm regions on temperature was analysed.

Keywords: adsorption, histidine enantiomers, carbon nanotubes, temperature dependence.

For citation: Butyrskaya E.V., Le D.T., Volkov A.A. Cluster adsorption of histidine enantiomers on carbon nanotubes from aqueous solutions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(1): 23-33. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/11930>

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) широко изучаются с момента их открытия вследствие своих уникальных свойств и разнообразных практических приложений в различных областях, в частности в биомедицине [1-7], хроматографии [8-11] и т.д. Хиральность УНТ и их высокие сорбционные свойства обеспечивают различие в сорбции УНТ к L- и D-изомерам. Вследствие наличия в живых организмах значительного числа хиральных молекул, оптические изомеры различным образом взаимодействуют с биохимическими системами, даже если они неотличимы в большинстве неживых сред [12,13]. Этот факт определяет актуальность проблемы получения гомохиральных препаратов, тесно связанной с задачей разделения L- и D-изомеров аминокислот. Скорость, селективность и эффективность хирального хроматографического разделения часто увеличиваются при использовании УНТ в качестве неподвижной фазы [14-17]. Единственной теорией хирального распознавания является модель трехточечного взаимодействия. Согласно этой модели, селектор с повышенной комплементарностью к энантиомеру имеет с ним три точечных взаимодействия, тогда как менее комплементарный энантиомер взаимодействует с селектором посредством двухточечного взаимодействия [18-20]. Тем не менее, описание механизма хирального разделения представлено в литературе недостаточно. Информацию о хиральных взаимодействиях можно получить из анализа изотерм адсорбции и методами квантовой химии; однако такие

исследования представлены в литературе недостаточно.

Целью данной работы является формирование представлений о хиральных взаимодействиях энантиомеров гистидина с углеродными нанотрубками и установление основных закономерностей взаимодействия оптических изомеров аминокислоты с нанотрубкой в водных растворах.

Экспериментальная часть

Получение изотерм адсорбции. В работе исследована адсорбция L- и D-гистидина производства Sigma-Aldrich на одностенных углеродных нанотрубках MKN-SWCNT S1 производства mkNANO (Канада) с характеристиками: чистота 90%, диаметр 1-2 нм, длина: 0.5-2 нм.

Углеродные нанотрубки массой 0.01 г помещали в стеклянные пробирки объемом 50 см³. В каждую пробирку добавляли по 20 см³ растворов аминокислот разных концентраций. Суспензию диспергировали ультразвуком в течение 3 мин, затем перемешивали в шейкере в интервале температур 25-80°C. Время перемешивания выявлено в ходе кинетических исследований. Далее суспензию вынимали из шейкер-инкубатора и отфильтровывали через складчатый фильтр. Полученные фильтраты центрифугировали, концентрацию (C_e) аминокислот в супернатанте определяли спектрофотометрически.

В ходе эксперимента pH раствора находилось в интервале 7.5-8.5. Содержание различных ионных форм гистидина при температуре 298 К, рассчитанное по уравнению Гендерсона-Хассельбаха

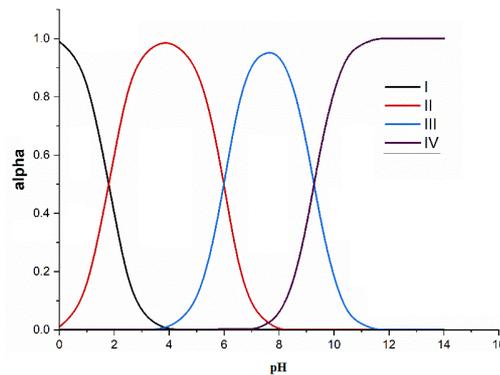


Рис. 1. Диаграмма распределения ионных форм гистидина (I – двухзарядный катион, II – однозарядный катион, III – цвиттер-ион, IV – анион) [21,22]

Fig. 1. Distribution diagram of ionic forms of histidine (I – doubly charged cation, II – singly charged cation, III – zwitterion, IV – anion) [21,22]

($pK_{COOH}=2.00$, $pK_{NH_2}=10.60$, $pK_{R1}=5.92$, $pK_{R2}=10.90$ [22]), представлено на рисунке 1. Согласно рис. 1 в интервале pH от 7.5 до 8.5 гистидин находится, в основном, в форме биполярного иона.

Модель кластерной адсорбции. Экспериментальные изотермы интерпретированы на основе уравнения изотермы кластерной адсорбции, описывающей фиксацию на сорбенте различных кластеров (ассоциатов) сорбата, образующихся из мономерных молекул сорбтива. Соответствующее уравнение изотермы получено аналитически в [23] и имеет вид:

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

где q – адсорбция, C_e – равновесная концентрация, K_i – коэффициенты равновесия реакций адсорбции $S + iA = SA_i$, i – число сорбируемых молекул, $i = 1, 2, \dots, n$; m_i – число биполярных ионов гистидина в первом слое ассоциата из i молекул, q_m – емкость монослоя, n – максимальный размер кластеров сорбата.

Обсуждение результатов

Изотермы адсорбции. Изотермы адсорбции L-гистидина при температурах $T=25-80^\circ\text{C}$ и D-гистидина при $T=25^\circ\text{C}$ на УНТ из водного раствора получены в наших работах [24-26]. В настоящей работе получены изотермы адсорбции D-

гистидина при $T=35-80^\circ\text{C}$ и проведена детальная интерпретация всех изотерм. Полученные изотермы изображены на рис. 2. Относительное стандартное отклонение в экспериментах составило 6%.

Для каждого оптического изомера величина адсорбции снижается с возрастанием температуры (T). Это может быть объяснено увеличением десорбции вследствие разрыва слабых взаимодействий между УНТ и аминокислотой [24] при увеличении T . Из сравнения изотерм адсорбции энантиомеров на УНТ следует, что адсорбция D-изомера является более высокой, чем L-изомера, что может служить основой их разделения. Более высокая адсорбция D-изомера на УНТ обусловлена различным взаимодействием энантиомеров с хиральными углеродными нанотрубками. Для оценки возможности разделения L- и D-гистидина на нанотрубках рассчитаны коэффициенты распределения изомеров гистидина между УНТ и раствором (K_L и K_D) для индивидуальных растворов, а также коэффициенты разделения энантиомеров α по формуле:

$$\alpha = \frac{K_D}{K_L}, \quad (2)$$

где K_D – коэффициент распределения D-гистидина на углеродных нанотрубках в водных растворах, K_L – коэффициент распределения L-гистидина на углеродных нанотрубках в водных растворах. Коэффициенты распределения K_D и K_L

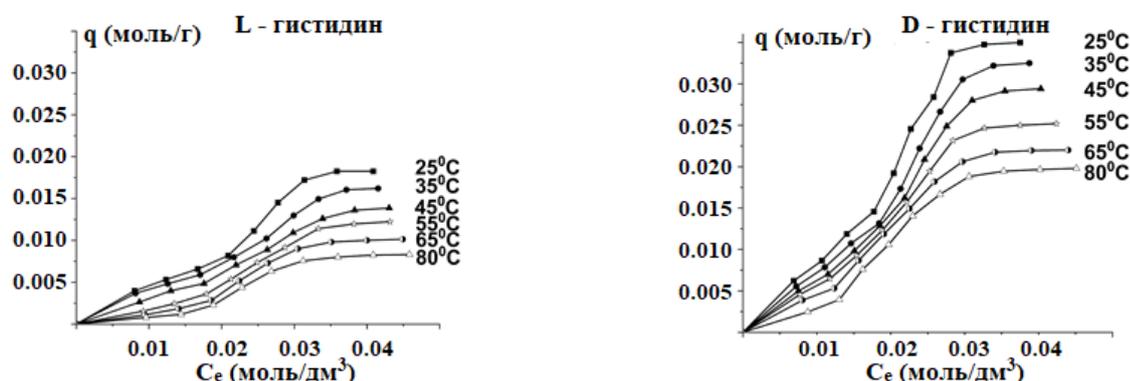


Рис. 2. Изотермы адсорбции L- гистидина [24] и D- гистидина на УНТ SWCNT-S1 при T=25, 35, 45, 55, 65 и 80°C

Fig. 2. Adsorption isotherms of L-histidine [24] and D-histidine on SWCNT-S1 CNT at T=25, 35, 45, 55, 65 and 80°C

Таблица 1. Коэффициенты разделения энантиомеров гистидина на УНТ SWCNT S1
 Table 1. Separation coefficients of histidine enantiomers on SWCNT S1 CNT

T, °C	Начальная концентрация $C_0, 10^{-2}$ моль/дм ³								
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
25	1.8	1.9	2.2	2.1	2.1	2.1	2.0	2.4	2.4
35	1.7	1.9	1.9	1.9	2.1	2.2	2.2	2.4	2.4
45	2.0	2.00	2.2	2.2	2.3	2.4	2.4	2.5	2.6
55	3.5	3.0	3.0	2.6	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
65	4.1	3.6	3.3	2.7	2.4	2.4	2.5	2.6	2.5
80	4.0	4.8	3.9	2.8	2.6	2.6	2.8	2.7	2.7

равны отношению равновесных концентраций D, L-изомеров в сорбенте и растворе:

$$K_{D(L)} = \frac{C_{сорб}}{C_e} \quad (3)$$

Полученные результаты представлены в таблице 1. Значения α (табл. 1) являются более высокими, чем представленные в литературе данные для других сорбентов [27-31]. Данные табл. 1 позволяют сделать вывод, что нанотрубки являются перспективным сорбентом для энантиоразделения гистидина.

Параметры уравнения изотермы кластерной адсорбции (1) определены из условия наименьшего отклонения экспериментальных изотерм от модели (1). Расчет показал, что наилучшее согласие эксперимента и теории имеет место, если уравнения изотерм адсорбции имеют вид

$$q = q_m \cdot \frac{K_1 C_e + \frac{n}{m_n} K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^n} \quad (4)$$

Данное уравнение описывает адсорбцию мономеров и кластеров из максимально возможного числа молекул. Образование максимально больших кластеров является энергетически выгодным, поскольку кластер большего размера включает большее число сорбат-сорбатных связей, дающих дополнительный вклад в понижение энергии системы при адсорбции. Численные значения параметров модели (4) для D- и L-гистидина на УНТ при T=25-80°C, представлены в табл. 2.

В уравнение изотермы (4) входят параметры, характеризующие структуру ассоциатов аминокислоты на УНТ. А именно, степень n, в которую возводится концентрация в уравнении изотермы (4), равна числу биполярных ионов в сорбированных ассоциатах, а число биполярных ионов в первом слое ассоциата из n молекул сорбата равно m_n , что следует из аналитического вывода уравнения [23, 24, 32, 33]. Это позволяет определить структуру кластеров из экспериментальных

Таблица 2. Параметры уравнения изотермы адсорбции (4) L- и D-гистидина на УНТ
 Table 2. Parameters of the adsorption isotherm equation (4) of L- and D-histidine on CNT

T, °C	Изомер	q_m , моль/Г	K_1 , (моль/дм ³) ⁻¹	K_n^*	n m_n	R ²
25	L	$1.70 \cdot 10^{-2}$	34.29	$5.03 \cdot 10^{20}$	13 12	0.999
	D	$3.50 \cdot 10^{-2}$	35.83	$6.76 \cdot 10^{14}$	9 9	0.996
35	L	$1.62 \cdot 10^{-2}$	27.68	$5.40 \cdot 10^{12}$	8 8	0.996
	D	$3.32 \cdot 10^{-2}$	28.76	$3.16 \cdot 10^{11}$	7 7	0.997
45	L	$1.45 \cdot 10^{-2}$	23.20	$1.23 \cdot 10^{11}$	7 7	0.996
	D	$2.99 \cdot 10^{-2}$	26.82	$3.38 \cdot 10^{11}$	7 7	0.998
55	L	$1.25 \cdot 10^{-2}$	17.16	$1.66 \cdot 10^{11}$	7 7	0.998
	D	$2.56 \cdot 10^{-2}$	25.97	$4.44 \cdot 10^{11}$	7 7	0.997
65	L	$1.03 \cdot 10^{-2}$	13.23	$2.36 \cdot 10^{11}$	7 7	0.999
	D	$2.24 \cdot 10^{-2}$	25.21	$5.55 \cdot 10^{11}$	7 7	0.996
80	L	$0.84 \cdot 10^{-2}$	9.38	$2.67 \cdot 10^{11}$	7 7	0.999
	D	$2.00 \cdot 10^{-2}$	24.20	$5.52 \cdot 10^{11}$	7 7	0.994

*Размерность коэффициентов K_n в табл.2 соответствует условию, что величина $K_n C_e^n$ является безразмерной.

изотерм, определив методом наименьших квадратов параметры n и m_n . Значения структурных параметров кластеров сорбата n и m_n на поверхности УНТ представлены в табл. 2.

Из значения величины n (табл. 2) следует, что L-гистидин сорбируется на УНТ в виде индивидуальных цвиттер-ионов и кластеров, состоящих из 13 (25°C), 8 (35°C) и 7 молекул (45, 55, 65, 80°C), а D-гистидин – в виде индивидуальных цвиттер-ионов и кластеров из 9 (25°C) и 7 молекул (35, 45, 55, 65, 80°C). При T=25°C кластер из 13 молекул L-гистидина содержит 12 молекул в первом слое и одну молекулу во втором слое. В остальных случаях все кластеры L- и D-гистидина находятся на поверхности УНТ, что следует из условия равенства числа молекул

в первом слое m_n числу молекул в кластере n ($m_n=n$), табл. 2. Физико-химические причины кластеризации сорбата объяснены в нашей работе [33]. Отметим, что однослойная кластерная адсорбция (5) является наиболее выгодным сорбционным процессом, если площадь поверхности достаточна для однослойного покрытия, поскольку при этом вклад в понижение энергии при адсорбции дают не только взаимодействия между сорбентом и сорбатом, но и сорбат-сорбатные связи [33]. Уравнение изотермы однослойной кластерной адсорбции

$$q = q_m \frac{K_1 C_e + K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^n} \quad (5)$$

является обобщением теории Ленгмюра на случай учета сорбат-сорбатных взаимодействий между молекулами 1 слоя [33].

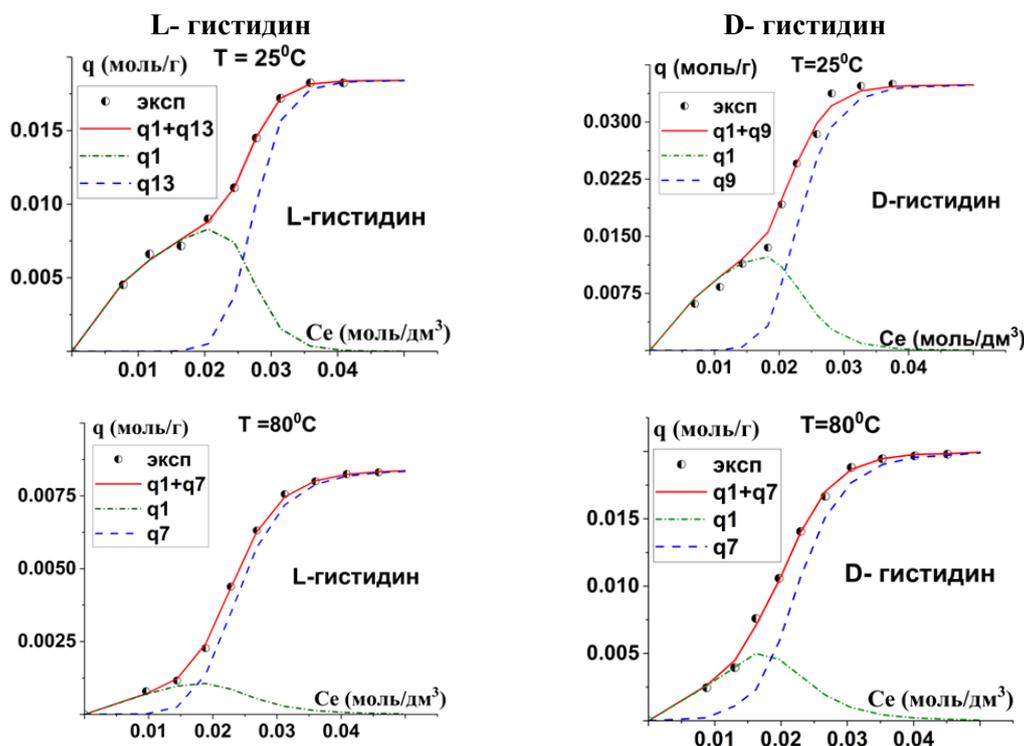


Рис. 3. Изотермы адсорбции L- и D-аминокислоты на углеродных нанотрубках при 25°C и 80°C. Символом ● представлены экспериментальные данные, сплошной линией - график изотермы кластерной адсорбции (6), штрих-пунктиром и пунктиром, показаны вклады в адсорбцию индивидуальных цвиттер-ионов (q_1) и кластеров (q_n)

Fig. 3. Adsorption isotherms of L- and D-amino acids on carbon nanotubes at 25°C and 80°C. Symbol ● represents experimental data, the solid line is the graph of the cluster adsorption isotherm (6), the dashed and dotted lines show the contributions to the adsorption of individual zwitterions (q_1) and clusters (q_n)

Уравнение изотермы (4) может быть представлено в виде суммы двух слагаемых

$$q = q_m \cdot \frac{K_1 C_e + \frac{n}{m_n} K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^n} = q_1 + q_n \quad (6)$$

где $q_1 = q_m \cdot \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^n}$;

$$q_n = q_m \cdot \frac{\frac{n}{m_n} K_n C_e^n}{1 + K_1 C_e + K_n C_e^n} \quad (7)$$

– вклады в адсорбцию индивидуальных биполярных ионов и ассоциатов из n молекул.

Установление аналитического вида функций (7), характеризующих вклад в адсорбцию мономерных биполярных ионов (q_1) и их ассоциатов (q_n), позволяет разложить изотерму на данные вклады путем построения графиков $q(C_e)$, $q_1(C_e)$

и $q_n(C_e)$, что представлено на рис. 3 для $T=25$ и 80°C .

Из графика функции $q_1(C)$ следует, что адсорбция в виде индивидуальных цвиттер-ионов вносит основной вклад в изотерму при низких концентрациях. Однако при высоких концентрациях, когда над поверхностью много молекул, адсорбция мономеров практически отсутствует. Только кластеры сорбата в основном находятся в равновесии на поверхности, что энергетически выгодно из-за вклада сорбат-сорбатных взаимодействий в энергию адсорбции. Вклад кластеров определяется кривой, которая имеет форму сигмоиды и вогнута при малых концентрациях. Адсорбция кластеров вносит основной вклад при высоких концентрациях. Данные разложения сделаны

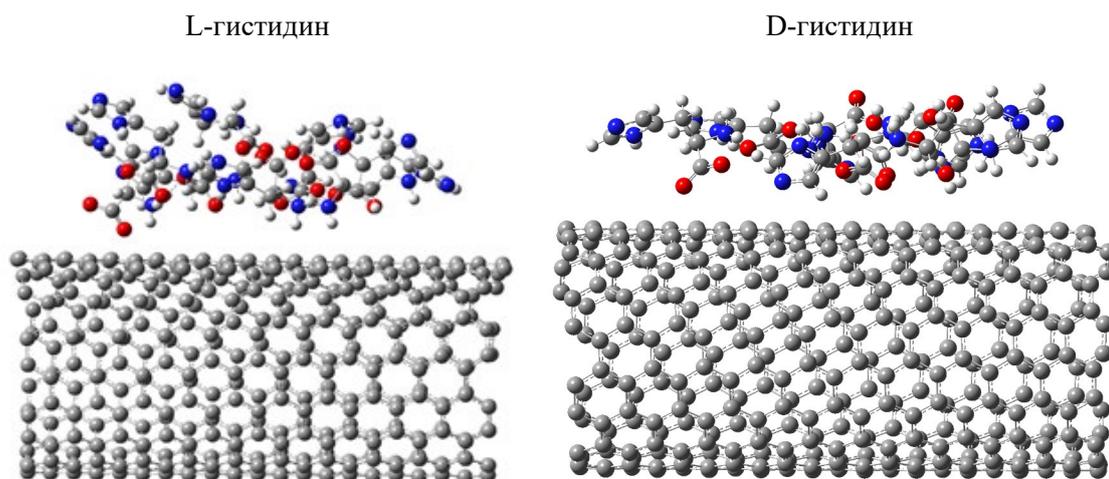


Рис. 4. Предполагаемое расположение кластера из 8 цвиттер - ионов L-гистидина (а) и кластера из 7 цвиттер-ионов D-гистидина (б) на УНТ

Fig. 4. Proposed location of a cluster of 8 zwitter ions of L-histidine (a) and a cluster of 7 zwitter ions of D-histidine (b) on CNTs

Таблица 3. Значения концентраций (моль/дм³), характеризующих три области изотерм адсорбции L- и D-гистидина на УНТ

Table 3. Concentrations (mol/dm³), characterizing three regions of adsorption isotherms of L- and D-histidine on CNT

T, °C	Изомер	На УНТ только мономеры	Начало кластеризации	Вклад мономеров максимален	Вклады мономеров и кластеров равны	На УНТ только кластеры
25	L	< 0.0165	0.0165	0.0205	0.0258	> 0.0400
	D	< 0.0125	0.0125	0.0183	0.0213	> 0.0380
35	L	< 0.0140	0.0140	0.0217	0.0250	> 0.0500
	D	< 0.0120	0.0115	0.0184	0.0210	> 0.0450
45	L	< 0.0130	0.0130	0.0220	0.0240	> 0.0500
	D	< 0.0115	0.0115	0.0186	0.0207	> 0.0450
55	L	< 0.0125	0.0125	0.0215	0.0217	> 0.0450
	D	< 0.0110	0.0110	0.0171	0.0197	> 0.0400
65	L	< 0.0115	0.0115	0.0190	0.0196	> 0.0450
	D	< 0.0080	0.0080	0.0157	0.0189	> 0.0400
80	L	< 0.0090	0.0090	0.0185	0.0181	> 0.0400
	D	< 0.0070	0.0070	0.0162	0.0187	> 0.0400

для всех исследованных температур и имеют вид, аналогичный представленному на рис. 3.

В качестве примера кластерной адсорбции на рис. 4 представлено предполагаемое расположение кластера из 8 цвиттер-ионов L-гистидина (а) и кластера из 7 цвиттер-ионов D-гистидина (б) на УНТ. Кластеры аминокислоты оптимизированы в водном растворе методами квантовой химии в модели, описанной в

[25], и добавлены на поверхность УНТ без оптимизации полной структуры. Расчет показал, что причиной образования аминокислотных ассоциатов является формирование водородных связей между молекулами аминокислоты.

Для всех температур на изотермах можно выделить три характерные концентрационные области:

1. Область концентраций, в которой на поверхности нанотрубки закрепляются

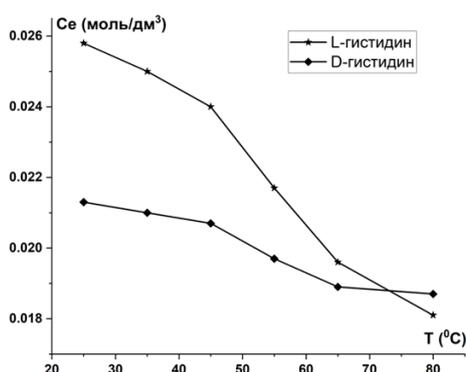


Рис. 5. Зависимость величины концентрации, для которой вклад мономеров и кластеров одинаков от температуры

Fig. 5. Dependence of the concentration value for which the contribution of monomers and clusters was equal on temperature

только мономеры сорбата (низкие концентрации).

2. Область концентраций, в которой молекулы сорбата закрепляются на нанотрубке только в форме кластеров (высокие концентрации).

3. Область концентраций, в которой на поверхности сорбента присутствуют мономеры и кластеры. В этой области существует концентрация, при которой вклад в адсорбцию мономеров и кластеров одинаков.

Значения концентраций, характеризующих данные области изотерм адсорбции L- и D- гистидина на УНТ, представлены в таблице 3.

Для D-гистидина кластерообразование начинается при меньших концентрациях, чем для L-гистидина, табл. 3. С ростом температуры величина концентрации, для которой вклад мономеров и кластеров одинаков (точка пересечения пунктирных кривых q_1 и q_n , рис. 3), уменьшается, что показано на рис. 5.

Для L-гистидина скорость снижения данной концентрации с увеличением температуры является более высокой, чем для D- гистидина. Можно предположить, что такое температурное поведение характерных областей, табл. 3, связано с различным изменением скорости диспергирования УНТ с ростом температуры.

Заключение

Проведен анализ температурной зависимости изотерм адсорбции оптических изомеров гистидина на углеродных нанотрубках MKN-SWCNT S1 из водных растворов. Величина адсорбции для каждого оптического изомера снижается с увеличением температуры. Адсорбция D изомера является более высокой, чем L-изомера, что может служить основой их разделения. Рассчитанные коэффициенты разделения энантиомеров на УНТ лежат в интервале 1.7-4.1 (в зависимости от температуры и концентрации) и являются более высокими, чем для других сорбентов.

Установлено, что L-гистидин сорбируется на УНТ в виде биполярных ионов и кластеров из 13 (25°C), 8 (35°C) и 7 (45, 55, 65, 80°C) молекул, а D-гистидин – в виде биполярных ионов и кластеров из 9 (25°C) и 7 (35, 45, 55, 65, 80°C) молекул. Для D-гистидина кластерообразование сорбата начинается при меньших концентрациях, чем для L-гистидина. С ростом температуры величина концентрации, для которой вклад мономеров и кластеров в адсорбцию одинаков, уменьшается.

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. Iijima S., Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, 1991; 354: 56-58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
2. De Volder M. F., Tawfick S. H., Baughman R. H., Hart A.J., Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications, *Science*, 2013; 339: 535-539. <https://doi.org/10.1126/science.1222453>.
3. Rao R., Pint C.L., Islam A.E., et al., Carbon Nanotubes and Related Nanomaterials: Critical Advances and Challenges for Synthesis toward Mainstream Commercial Applications, *ACS Nano*, 2018; 12(12): 11756-11784. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b06511>
4. Yang F., Wang M., Zhang D., et al., Chirality Pure Carbon Nanotubes: Growth, Sorting, and Characterization, *Chem. Rev.*, 2020; 120(5): 2693-2758. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00835>
5. Yu L., Shearer C., Shapter J., Recent Development of Carbon Nanotube Transparent Conductive Films, *Chem. Rev.*, 2016; 116: 13413-13453. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00179>
6. Dai H., Hafner J.H., Rinzler A.G. Nanotubes as nanoprobes in scanning probe microscopy, *Nature*, 1996; 384: 147-150. <https://doi.org/10.1038/384147a0>
7. Rakov E.G., Carbon nanotubes in new materials, *Russ. Chem. Rev.*, 2013;82(1): 27-47. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n01ABEH004227>
8. Postnov V.N., Rodinkov O.V., Moskvina L.N. From carbon nanostructures to high-performance sorbents for chromatographic separation and preconcentration, *Russ. Chem. Rev.*, 2016; 85(2): 115-138. <https://doi.org/10.1070/RCR4551>
9. Zhang Z., Wang Z., Liao Y., Liu H., Applications of nanomaterials in liquid chromatography: Opportunities for separation with high efficiency and selectivity, *J. Sep. Sci.*, 2006; 29: 1872-1878. <https://doi.org/10.1002/jssc.200600154>
10. Guillaume Y.C., Andre C., Fast enantioseparation by HPLC on a modified carbon nanotube monolithic stationary phase with a pyrenyl aminoglycoside derivative, *Talanta*, 2013; 115: 418-421. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.05.073>
11. Zhao L., Ai P., Duan A.-H., Yuan L.-M., Single-walled carbon nanotubes for improved enantioseparations on a chiral ionic liquid stationary phase in GC, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011; 399: 143-147. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4079-8>
12. Pasteur L.C.R., *Acad. Sci.*, 1858; 46: 615-618.
13. Kartsova L.A., Ob'edkova E.V., Protasova I.D., Separation of the enantiomers of NSAIDs and β -blockers by high performance thin layer chromatography, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013; 13(3): 257-265. (In Russ.)
14. Ankur, G. Nirmal M., Surajit K. Enantiomeric Recognition and Separation by Chiral Nanoparticles, *Molecules*, 2019; 24(6): 1-31. <https://doi.org/10.3390/molecules24061007>
15. Hemasa A.L., Naumovski N., Maher W.A., Ghanem A., 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>
16. 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>
17. Ahmed M., Yajadda M.M.A., Han Z.J., et al., Single-walled carbon nanotube-based polymer monoliths for the enantioselective nano-liquid chromatographic separation of racemic pharmaceuticals, *J. Chromatogr. A.*, 2014; 1360: 100-109.
18. Berthod A., Chiral Recognition Mechanisms, *Anal. Chem.*, 2006; 78(7): 2093-2099. <https://doi.org/10.1021/ac0693823>



19. Easson L.H., Stedman E., Studies on the relationship between chemical constitution and physiological action. V. molecular dissymmetry and physiological activity, *Biochem J.*, 1933; 27(4): 1257-1266. <https://doi.org/10.1042/bj0271257>
20. Dalgliesh C.E., The optical resolution of aromatic amino-acids on paper chromatograms, *J. Chem. Soc.*, 1952; 3940-3942. <https://doi.org/10.1039/JR9520003940>
21. Tinoko I., Zaujer K., Vjeng Dzh., Paglisi Dzh. Fizicheskaja Himija. Principy i primeneniye v biologicheskikh naukah, Per. s angl. E.R. Razumovoj pod red. V.I. Gorshhkova, M. Tehnosfera, 2005, 743 p. (In Russ.)
22. Selemenev V.F., Rudakov O.B., Eliseeva T.V. Mezhmolekulyarnye vzaimodejstviya i obrazovanie peresyshchennyh rastvorov aminokislot v faze vysokoosnovnogo ani-onita. Soobshchenie 1. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Se-riya: Himiya. Biologiya. Farmaciya*, 2021; 1: 20-35. (In Russ.)
23. 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>
24. 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>
25. 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. <https://doi.org/10.1134/S003602442111011X>
26. 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.)
27. Scriba G.K.E., Chiral Recognition Mechanisms in Analytical Separation Sciences, *Chromatographia*, 2012; 75: 815-838. <https://doi.org/10.1007/s10337-012-2261-1> (In Russ.)
28. Anan'eva I.A., Shapovalova E.N., Shpigun O.A., Armstrong D.V., Razdeleniye opticheski aktivnykh aminokislot i izomerov ikh proizvodnykh na makrotsiklicheskom antibiotike «tikoplanin», *Vestn. Mosk. Un-Ta., Ser. 2., Khimiya*, 2001; 42(4): 278-280. (In Russ.)
29. Şarkaya, K. Süleyman A., Ilgım G., Separation of histidine enantiomers by capillary electrochromatography with molecularly imprinted monolithic columns, *Separation Science Plus.*, 2000; 1-11. <https://doi.org/10.1002/sscp.201900101>
30. Morvan M., Mikšík I., Recent Advances in Chiral Analysis of Proteins and Peptides, *Separations*, 2021; 8(112): 1-28.
31. Sarvin N., Puzankov R., Vasiyarov G., et al. Silica immobilised chloro- and amido- derivatives of eremomycine as chiral stationary phases for amino acids enantiomers separation by reversedphase liquid chromatography, *Molecules*, 2023; 28 (1): 85. <https://doi.org/10.3390/molecules28010085>
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., Single-layer cluster adsorption model and its application for the estimation of the CO₂ 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

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

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

Статья поступила в редакцию 14.08.2023; одобрена после рецензирования 16.11.2023; принята к публикации 29.11.2023.

The article was submitted 14.08.2023; approved after reviewing 16.11.2023; accepted for publication 29.11.2023.