

УДК 543.183.123.7

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ
НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ****Л.С. Нечаева, Е.В. Бутырская, С.А. Запрягаев***Воронежский государственный университет, Россия*

E-mail: lsnechaeva06@yandex.ru

Статья поступила 18 февраля 2016 г.

Выполнено компьютерное моделирование комплексов открытых углеродных нанотрубок (6,6) с нейтральными молекулами, цвиттер-ионами и анионами аминокислот глицина, аланина и фенилаланина. Аминокислоты в стартовых структурах располагались тремя способами: на внешней боковой стороне, открытом конце и внутри УНТ. Оптимизация структур проведена в рамках теории функционала плотности с учетом дисперсионной поправки GD3 с учетом и без учета эффектов сольватации. Установлено, что наибольшее взаимодействие УНТ—аминокислота имеет место в водной нейтральной среде при диссоциативной хемосорбции цвиттер-иона (энергия адсорбции 80—90 ккал/моль) и в щелочной среде при хемосорбции аниона (энергия ~48—50 ккал/моль) на открытом конце УНТ.

DOI: 10.15372/JSC20170201

Ключевые слова: углеродная нанотрубка, глицин, аланин, фенилаланин, компьютерное моделирование, энергия адсорбции.

Изучение иммобилизации биологических молекул на углеродных наночастицах (УНЧ) является важным компонентом при разработке биосенсоров, создании "умных" устройств клинического тестирования, решении проблемы адресной доставки лекарств и др. Удобным модельным объектом таких исследований являются аминокислоты благодаря их относительно простой молекулярной структуре, биологической важности, хиральности, амфифильности, низкого молекулярного веса. Аминокислоты являются типичными представителями природных биологически активных веществ, структурными единицами ДНК и белков, поэтому анализ систем аминокислота—УНЧ является начальным шагом при исследовании взаимодействий более крупных биомолекул с УНЧ.

Углеродные нанотрубки (УНТ) могут сорбировать вещества как на внешней, так и на внутренней поверхностях. Вещество проникает внутрь нанотрубки под действием внешнего давления либо в результате капиллярного эффекта и удерживается внутри сорбционными силами [1]. При этом графитовая оболочка является защитой от физического и химического воздействия. В работе [2] показано, что с помощью диэлектрических измерений можно обнаружить положение аминокислоты внутри или снаружи нанотрубки, и это, в свою очередь, может быть использовано в качестве системы доставки лекарственного средства, инкапсулированного в УНТ. Следовательно, такие измерения позволяют контролировать структуру исследуемого комплекса.

Моделирование адсорбционных свойств нанотрубок методами квантовой химии позволяет количественно оценить энергию адсорбции и изучить структурные изменения сорбента и сор-

бата. Авторы работы [2] провели квантово-химический расчет комплексов ОУНТ (одностенные УНТ)—аминокислота, в которых аминокислота располагалась внутри УНТ или на наружной боковой поверхности нанотрубки. В качестве сорбатов рассмотрены аланин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты в форме биполярных молекул. Длину трубки выбирали постоянной (равной 26 Å), а ее радиус изменяли от 0,4 до 5 нм. Оптимизацию структур выполняли с использованием программы Gaussian 03 методом Hartree—Fock/6-31G(d). Проведенное моделирование показало, что положение аминокислоты внутри нанотрубки является более предпочтительным [2].

В работе [3] исследованы комплексы, образованные одной из 20 аминокислот с одностенной углеродной нанотрубкой (5,5) с закрытыми концами. В оптимизированных структурах данных комплексов аминокислоты в молекулярной форме располагаются сбоку УНТ, и взаимодействие с поверхностью нанотрубки осуществляется через атомы водорода CH/CH₂/CH₃ групп аминокислот. На основе теоретических расчетов методом DFT/BLYP/DND [3] авторы пришли к выводу, что аргинин, цистеин и аланин проявляют сильные взаимодействия с УНТ (5,5). Рассчитанные энергии связи с УНТ аргинина 10,83, цистеина 6,767 и аланина 5,398 ккал/моль. Однако в данной работе при оптимизации не учитывали вклад дисперсионных поправок в энергии рассчитываемых систем.

Авторы работы [4] исследовали адсорбцию глицина, гистидина, цистеина и фенилаланина на боковой поверхности углеродных нанотрубок (3,3) с открытыми концами и графитовых листах с помощью расчетов в рамках теории функционала плотности. Для глицина исследована сорбция цвиттер-ионной и молекулярной форм, адсорбирующихся на поверхности нанотрубки двумя способами (посредством карбоксильной и аминогруппы). Было установлено, что глицин в форме цвиттер-ионов адсорбируются сильнее (энергия адсорбции ~12 ккал/моль), чем в молекулярной форме (энергия адсорбции ~3 ккал/моль). Авторы объясняют это биполярностью цвиттер-иона глицина, что увеличивает полярные взаимодействия аминокислоты и УНТ. Адсорбционное взаимодействие цвиттер-иона с УНТ зависит от пространственной конфигурации иона — более сильное взаимодействие осуществляется через карбоксильную группу иона, в то время как для нейтральной молекулы аминокислоты рассчитанные значения энергии адсорбции имеют близкие значения при взаимодействии с УНТ через карбоксильную или аминогруппу.

Для гистидина, фенилаланина и цистеина в цвиттер-ионной форме в [4] группа NH₂CHCOOH была заменена атомом водорода и исследована адсорбция на ОУНТ при закреплении аминокислоты посредством атома азота гетероцикла (гистидин), серосодержащего фрагмента (цистеин) и ароматического кольца (фенилаланин). Рассчитанная энергия взаимодействия аминокислот с поверхностью УНТ не превышает 3 ккал/моль. Наибольшее значение энергии связи получено для фенилаланина, что объясняется наличием ароматического кольца и, как следствие, включением в связь π—π-взаимодействий. Однако авторы данной работы не учитывали группу NH₂CHCOOH, поэтому результаты расчета нельзя считать полностью корректными. Кроме того, при оптимизации в [4] не учитывался вклад дисперсионных поправок в энергии рассчитываемых систем.

Моделирование сорбционных свойств УНТ (10,0) к глицину, гистидину, цистеину и фенилаланину, выполненное с использованием метода теории функционала плотности, представлено в работе [5]. Результаты расчета показывают, что глицин в форме цвиттер-иона сильнее связан с боковой поверхностью нанотрубки по сравнению с нейтральной формой, при этом взаимодействие осуществляется через аминогруппу кислоты и энергия адсорбции равна 34 ккал/моль. Для глицина в молекулярной форме наиболее энергетически выгодным комплексом с УНТ является тот, в котором адсорбционное взаимодействие с боковой поверхностью нанотрубки осуществляется через атомы азота и кислорода функциональных групп аминокислоты. При этом энергия адсорбции и равновесное расстояние O...C_{УНТ} составляют 22 ккал/моль и 3,0 Å соответственно. Рассчитанная энергия адсорбции фенилаланина в молекулярной форме -18 ккал/моль, для аминокислоты в форме цвиттер-иона энергия адсорбции не приводится.

В [5] при оптимизации не учитывался вклад дисперсионных поправок в энергии рассчитываемых систем.

Целью настоящей работы являлось исследование адсорбционных свойств УНТ (6,6) с открытыми концами к аминокислотам (глицин, аланин, фенилаланин) в форме нейтральных молекул, цвиттер-ионов и анионов и их пространственного расположения по отношению к наночастице в расчетной модели, учитывающей вклад дисперсионных поправок к энергиям исследуемых систем.

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Выполнен квантово-химический расчет энергии адсорбции l-аминокислот—глицина (gly), аланина (ala) и фенилаланина (phe) на углеродных нанотрубках хиральности (6,6) с открытыми концами длиной 8,61 Å в формах цвиттер-иона, аниона и молекулы (нейтральная форма). Поскольку цвиттер-ионная форма характерна для нейтральных водных растворов, соответствующие расчеты были проведены с использованием модели сольватации РСМ [6]. Нейтральная форма аминокислот характерна для газовой фазы [7], поэтому при исследовании адсорбции нейтральных форм аминокислот модель сольватации не применялась. Анионная форма характерна для щелочных водных растворов, в этом случае при моделировании адсорбции также использовалась модель сольватации РСМ.

В стартовых структурах аминокислоты располагались тремя способами: на внешней боковой стороне, открытом конце и внутри УНТ. Оптимизацию структур проводили с использованием программы Gaussian 09 [8, 9] методом B3LYP/6-31G(d,p) с учетом дисперсионной поправки GD3 [10] в Сибирском суперкомпьютерном центре Института вычислительной математики и математической геофизики СО РАН [11]. Поскольку УНЧ обладают высокой поляризуемостью, учет дисперсионной поправки позволяет получить энергии сорбционных свойств УНЧ с повышением точности совпадения характеристик моделируемого сорбента со свойствами реального сорбента.

Энергию адсорбции рассчитывали по формуле

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

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

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

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

где $E_{\text{ТФП}}$ — самосогласованная энергия, рассчитанная с использованием расчетной модели теории функционала плотности (ТФП) B3LYP/6-31G(d,p); $E_{\text{дисп}}$ — эмпирическая дисперсионная поправка (3). Метод GD3 [10] добавляет к энергии, рассчитанной в рамках теории функционала плотности, масштабирующий и демпфирующий подгоночные члены известного ряда дисперсионной энергии

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

где C_i — дисперсионные коэффициенты; R — расстояние между атомами и молекулами. Согласно [10],

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

где дисперсионные коэффициенты C_n^{ij} для каждой пары атомов i и j получены как среднее геометрическое табличных элементарных значений, просуммированных по всем межъядерным расстояниям [10]. Масштабирующие множители s_6 и s_8 оптимизированы в работе [7]; $N_{\text{ат}}$ — число атомов системы. Для функционала B3LYP $s_6 = 1,0000$, $s_8 = 1,7030$ [7, 12].

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

— демпфирующая функция; R_0^{ij} — радиус обрезания для пары атомов i и j ; $s_{r,n}$ — глобальный масштабирующий множитель для данного радиуса, впервые введенный в работе [13]; α_n — параметр, определяющий крутизну функции для малых R^{ij} [10].

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены оптимизированные структуры комплексов открытых УНТ (6,6) с аминокислотами в нейтральной форме (газовая фаза) и с аминокислотами в форме цвиттер-

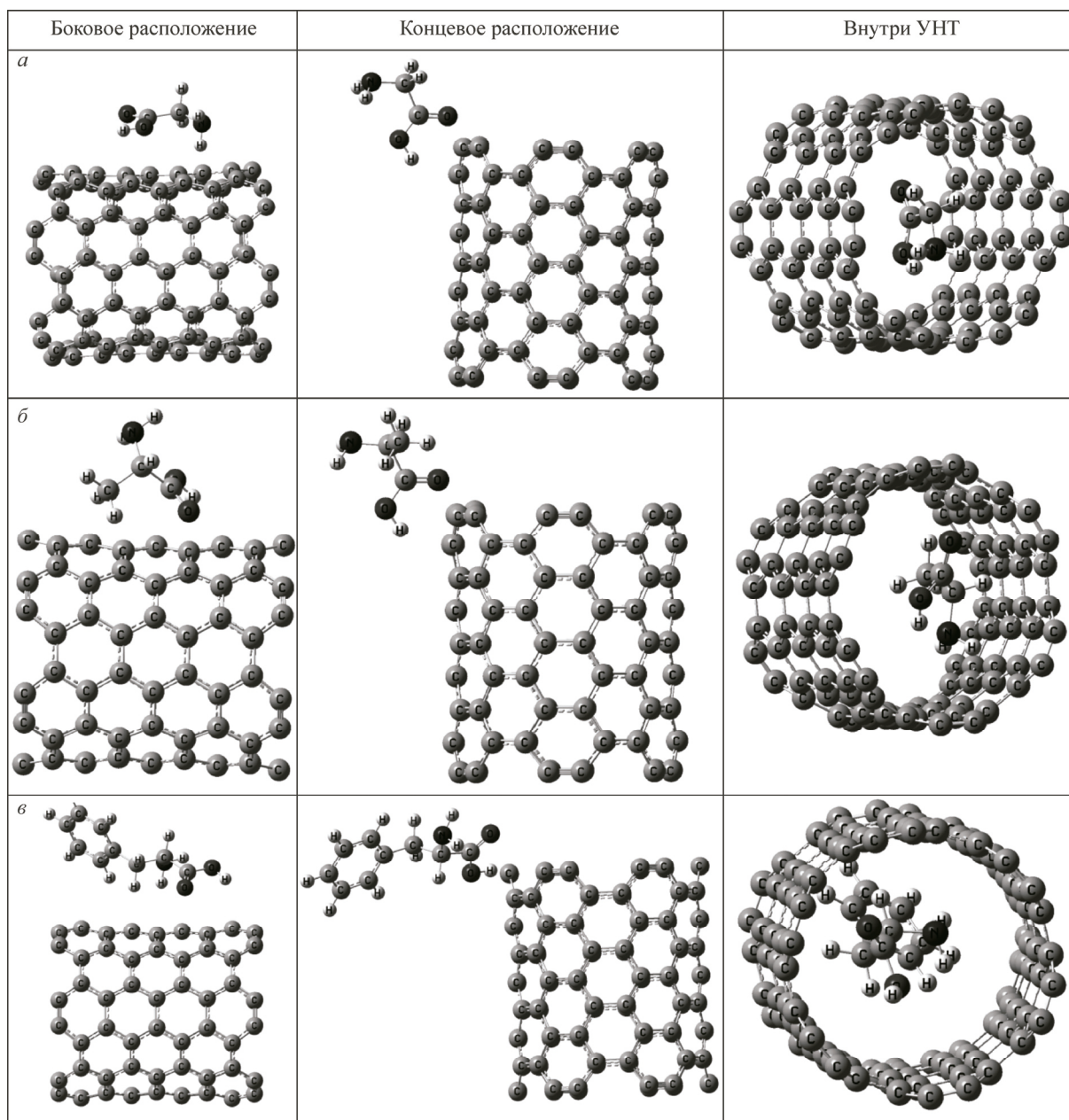


Рис. 1. Оптимизированные структуры комплексов УНТ (6,6) с глицином (*а*), аланином (*б*) и фенилаланином (*в*) (газовая фаза, нейтральная форма аминокислот)

иона (водная нейтральная среда) соответственно. Оптимизированные структуры комплексов УНТ (6,6)—анионная форма аминокислоты в водной щелочной среде аналогичны структурам, показанным на рис. 2, где аминогруппа NH_3 заменена на NH_2 . Диаметр данной УНТ достаточен для капиллярного втягивания исследованных аминокислот внутрь нанотрубки. В табл. 1 приведены параметры аминокислот в оптимизированных структурах.

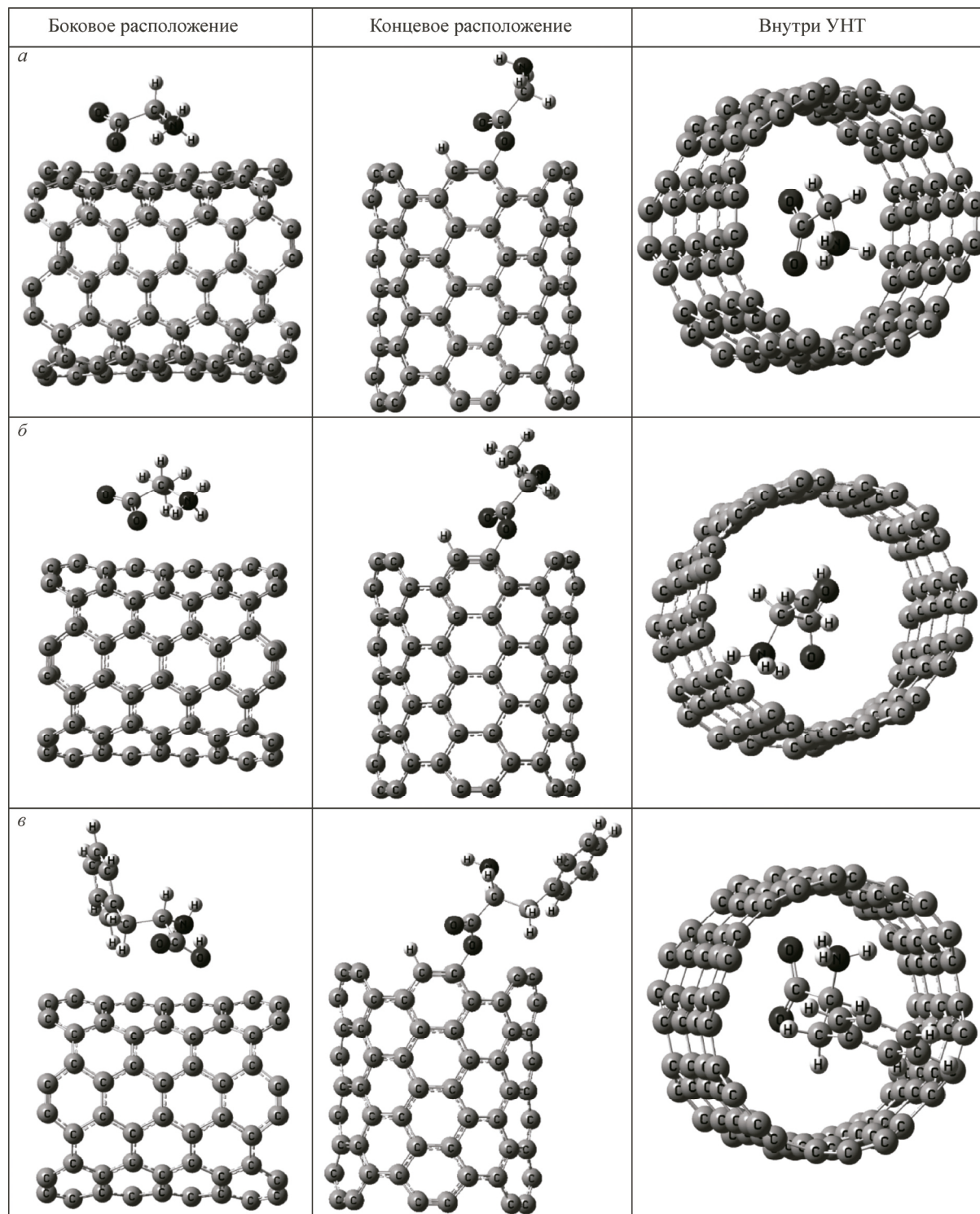


Рис. 2. Оптимизированные структуры комплексов УНТ (6,6)—аминокислота: глицин (*а*), аланин (*б*), фенилаланин (*в*) (водная нейтральная среда, аминокислота в форме цвиттер-иона, модель РСМ)

Длины связей аминокислот в оптимизированных системах, Å

Аминокислота, форма, среда	Связь	Свободная аминокислота	Боковое расположение	Концевое расположение	Внутри УНТ
Глицин, нейтральная NH ₂ CH ₂ COOH, газ	C=O	1,21	1,21	1,26	1,21
	C—O(H)	1,36	1,36	1,30	1,34
	O—H	0,97	0,97	0,99	0,99
	N—H	1,02	1,02	1,02	1,01
Аланин, нейтральная NH ₂ CH(CH ₃)COOH, газ	C=O	1,21	1,21	1,27	1,21
	C—O(H)	1,35	1,36	1,30	1,34
	O—H	0,97	0,97	0,99	0,99
	N—H	1,02	1,02	1,02	1,01
Фенилаланин, нейтральная NH ₂ CH(C ₆ H ₅)COOH, газ	C=O	1,21	1,21	1,21	1,21
	C—O(H)	1,36	1,36	1,35	1,35
	O—H	0,97	0,97	0,97	0,97
	N—H	1,02	1,02	1,02	1,05
Глицин, цвиттер-ион NH ₃ ⁺ CH ₂ COO ⁻ , вода, pH ~ 7	C—O ₍₁₎	1,27	1,27	1,38	1,28
	C—O ₍₂₎	1,24	1,24	1,21	1,24
	N—H ₍₁₎	1,08	1,08	—*	1,11
	N—H _(2,3)	1,02	1,02	1,02	1,02
Аланин, цвиттер-ион NH ₃ ⁺ CH(CH ₃)COO ⁻ , вода, pH ~ 7	C—O ₍₁₎	1,27	1,27	1,38	1,27
	C—O ₍₂₎	1,24	1,24	1,21	1,24
	N—H ₍₁₎	1,08	1,08	—*	1,09
	N—H _(2,3)	1,02	1,02	1,02	1,02
Фенилаланин, цвиттер-ион NH ₃ ⁺ CH(C ₆ H ₅)COO ⁻ , вода, pH ~ 7	C—O ₍₁₎	1,27	1,27	1,37	1,28
	C—O ₍₂₎	1,24	1,24	1,21	1,24
	N—H ₍₁₎	1,08	1,08	—*	1,09
	N—H _(2,3)	1,02	1,02	1,02	1,02
Глицин, анион NH ₂ CH ₂ COO ⁻ , водная щелочная	C—O ₍₁₎	1,26	1,26	1,35	1,26
	C—O ₍₂₎	1,26	1,26	1,21	1,26
	N—H	1,02	1,02	1,02	1,02
Аланин, анион NH ₂ CH(CH ₃)COO ⁻ , водная щелочная	C—O ₍₁₎	1,26	1,26	1,36	1,26
	C—O ₍₂₎	1,26	1,26	1,21	1,26
	N—H	1,02	1,02	1,02	1,02
Фенилаланин, анион NH ₂ CH(C ₆ H ₅)COO ⁻ , водная щелочная	C—O ₍₁₎	1,26	1,26	1,35	1,26
	C—O ₍₂₎	1,26	1,26	1,21	1,25
	N—H	1,02	1,02	1,02	1,02

Примечание. C—O₍₁₎, C—O₍₂₎ — длины связей аниона COO⁻, N—H — средняя длина связи в аминогруппе NH₂.

* Один атом водорода NH₃-группы присоединяется к нанотрубке (диссоциативная хемосорбция).

Как следует из табл. 1, при расположении аминокислоты в комплексах *снаружи на боковой поверхности УНТ* длины связей в молекуле не изменяются по сравнению со свободной молекулой аминокислоты.

В случае расположения аминокислоты *внутри нанотрубки* изменения длин связей следующие:

1. В газовой фазе длина связи C—O(H) уменьшается на 0,01—0,02 Å, связи O—H увеличивается на 0,02 Å и связи N—H уменьшается на 0,01 Å, за исключением фенилаланина.

Т а б л и ц а 2

Расстояние (Å) от атомов кислорода карбоксильной группы и водорода аминокруппы до ближайшего к ним атома С углеродной нанотрубки в оптимизированных структурах

Аминокислота, форма, среда	Расположение аминокислоты	C=O...C _{УНТ} * C—O ₍₁₎ ...C _{УНТ} **	—O(H)...C _{УНТ} * C—O ₍₂₎ ...C _{УНТ} **	N—H...C _{УНТ}
Глицин, нейтральная NH ₂ CH ₂ COOH, газ	внутри УНТ	3,07	3,20	2,90
	концевое	1,55	2,84	> 4
	боковое	3,16	3,21	2,62
Аланин, нейтральная NH ₂ CH(CH ₃)COOH, газ	внутри УНТ	2,97	3,14	2,60
	концевое	1,54	2,84	> 4
	боковое	3,18	3,27	> 4
Фенилаланин, нейтральная NH ₂ CH(C ₆ H ₅)COOH, газ	внутри УНТ	2,91	2,91	2,74
	концевое	2,99	3,25	2,65
	боковое	3,20	3,31	2,69
Глицин, цвиттер-ион NH ₃ ⁺ CH ₂ COO ⁻ , вода, pH ~ 7	внутри УНТ	3,09	3,15	2,90
	концевое	1,39	3,62	> 4
	боковое	3,26	3,35	2,56
Аланин, цвиттер-ион NH ₃ ⁺ CH(CH ₃)COO ⁻ , вода, pH ~ 7	внутри УНТ	3,18	3,01	2,59
	концевое	1,39	3,41	2,92
	боковое	3,26	3,32	2,71
Фенилаланин, цвиттер-ион NH ₃ ⁺ CH(C ₆ H ₅)COO ⁻ , вода, pH ~ 7	внутри УНТ	3,29	2,95	2,35
	концевое	1,39	3,03	> 4
	боковое	3,10	4,16	2,97
Глицин, анион NH ₂ CH ₂ COO ⁻ , водная щелочная	внутри УНТ	3,09	3,09	2,66
	концевое	1,43	3,12	2,71
	боковое	3,27	3,28	2,58
Аланин, анион NH ₂ CH(CH ₃)COO ⁻ , водная щелочная	внутри УНТ	2,84	2,96	2,38
	концевое	1,43	3,05	2,72
	боковое	3,15	3,46	2,83
Фенилаланин, анион NH ₂ CH(C ₆ H ₅)COO ⁻ , водная щелочная	внутри УНТ	2,81	2,91	2,54
	концевое	1,43	3,12	2,80
	боковое	3,01	3,79	2,80

* Для нейтральной аминокислоты.

** Для цвиттер-иона и аниона.

2. В нейтральной водной среде длина связи C—O₍₁₎ увеличивается на 0,01 Å (за исключением аланина), длина наименее прочной в аминокруппе связи N—H₍₁₎ увеличивается.

3. В щелочной водной среде длины связей адсорбированных анионов такие же, как и в свободных частицах.

Наибольшие изменения длин связей в молекулах аминокислот наблюдаются при их адсорбции на конце УНТ:

1. В газовой фазе для глицина и аланина длина связи C=O увеличивается на 0,05—0,06 Å, длина связи C—O(H) уменьшается на 0,05 Å, длина связи O—H увеличивается на 0,02 Å, длины связей молекулы фенилаланина практически не изменяются.

2. В нейтральной водной среде длина связи C—O₍₁₎ увеличивается на 0,1 Å, связь C—O₍₂₎ уменьшается на 0,03 Å, одна из трех связей N—H (наименее прочная N—H₍₁₎) разрывается и атом водорода присоединяется к наночастице. Таким образом, при нейтральных pH имеет место диссоциативная хемосорбция цвиттер-ионов всех исследованных аминокислот, при которой аминокислота диссоциирует на анион и атом водорода, которые образуют химические связи с атомами углерода УНТ.

3. В щелочной водной среде длина связи C—O₍₁₎ увеличивается на 0,1 Å, связь C—O₍₂₎ уменьшается на 0,05 Å.

В табл. 2 приведены расстояния между атомами функциональных групп аминокислот и ближайших к ним атомам углерода УНТ оптимизированных структур. Как видно из табл. 2, в большинстве оптимизированных комплексов адсорбционное взаимодействие осуществляется через карбоксильную и аминогруппы кислот одновременно. Исключения составляют комплексы с нейтральными молекулами глицина (концевое расположение) и аланина (концевое и боковое расположение); цвиттер-ионами глицина и фенилаланина (концевое расположение), где взаимодействие аминокислоты с УНТ осуществляется только через карбоксильную группу.

Рассчитанные энергии связи системы УНТ (6,6)—аминокислота при различном расположении аминокислот относительно адсорбата представлены в табл. 3.

В газовой фазе (нейтральная форма аминокислот), как следует из табл. 3, для всех сорбатов имеет место следующий ряд энергии взаимодействия сорбент—сорбат: $E_{\text{внутр}} > E_{\text{бок}} > E_{\text{конц}}$ (по месту закрепления) и $E_{\text{phe}} > E_{\text{gly}} > E_{\text{ala}}$ (по названию аминокислоты). Таким образом, в газо-

Т а б л и ц а 3

Энергия связи системы УНТ (6,6)—аминокислота

Аминокислота, форма, среда	Расположение аминокислоты	Энергия связи, ккал/моль
Глицин, нейтральная NH ₂ CH ₂ COOH, газ	внутри УНТ	35,36
	концевое	4,31
	боковое	11,88
Аланин, нейтральная NH ₂ CH(CH ₃)COOH, газ	внутри УНТ	22,60
	концевое	4,25
	боковое	7,85
Фенилаланин, нейтральная NH ₂ CH(C ₆ H ₅)COOH, газ	внутри УНТ	37,73
	концевое	12,00
	боковое	15,88
Глицин, цвиттер-ион NH ₃ ⁺ CH ₂ COO ⁻ , вода, pH ~ 7	внутри УНТ	25,89
	концевое	85,81 (ДХ*)
	боковое	9,16
Аланин, цвиттер-ион NH ₃ ⁺ CH(CH ₃)COO ⁻ , вода, pH ~ 7	внутри УНТ	18,94
	концевое	80,69 (ДХ*)
	боковое	10,00
Фенилаланин, цвиттер-ион NH ₃ ⁺ CH(C ₆ H ₅)COO ⁻ , вода, pH ~ 7	внутри УНТ	31,96
	концевое	87,35 (ДХ*)
	боковое	13,95
Глицин, анион NH ₂ CH ₂ COO ⁻ , водная щелочная	внутри УНТ	24,25
	концевое	48,72
	боковое	8,22
Аланин, анион NH ₂ CH(CH ₃)COO ⁻ , водная щелочная	внутри УНТ	20,03
	концевое	49,22
	боковое	9,86
Фенилаланин, анион NH ₂ CH(C ₆ H ₅)COO ⁻ , водная щелочная	внутри УНТ	29,05
	концевое	49,61
	боковое	13,23

* ДХ — диссоциативная хемосорбция.

вой фазе адсорбция аминокислот внутри УНТ является более предпочтительной ($E \sim 20\text{—}40$ ккал/моль) по сравнению с боковым и концевым расположением. При концевом расположении алифатических аминокислот энергия взаимодействия наименьшая ($\sim 4,3$ ккал/моль). В этом случае нейтральная форма аминокислоты не образует химической связи с УНТ, закрепление осуществляется вследствие физического взаимодействия, что является причиной незначительной энергии адсорбции.

В водной нейтральной среде (аминокислоты в форме цвиттер-иона) для всех аминокислот энергия взаимодействия сорбент—сорбат изменяется в соответствии с соотношением: $E_{\text{конц}} > E_{\text{внутр}} > E_{\text{бок}}$ (по месту закрепления). По названию аминокислоты ряд энергий адсорбции следующий $E_{\text{phe}} > E_{\text{gly}} > E_{\text{ala}}$ (внутреннее и концевое расположение) и $E_{\text{phe}} > E_{\text{ala}} > E_{\text{gly}}$ (боковое расположение), в последнем случае E_{ala} лишь незначительно больше E_{gly} (см. табл. 3).

В водной щелочной среде, где аминокислоты находятся в форме аниона, ряд взаимодействия УНТ—аминокислота по месту закрепления аминокислоты имеет вид $E_{\text{конц}} > E_{\text{внутр}} > E_{\text{бок}}$ и по названию аминокислоты $E_{\text{phe}} > E_{\text{ala}} > E_{\text{gly}}$ (при концевом и боковом закреплении) и $E_{\text{phe}} > E_{\text{gly}} > E_{\text{ala}}$ (при расположении внутри УНТ).

Во всех случаях максимальное сорбционное взаимодействие имеет место для фенилаланина, что обусловлено дополнительным $\pi\text{—}\pi$ -взаимодействием между кольцом фенилаланина и π -облаком УНТ, отсутствующим для глицина и аланина.

Особенностью нанотрубок с открытыми концами является наличие тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$ на конце УНТ (оборванные концы углерод-углеродных связей, получающиеся при раскрытии концов УНТ, приводят к образованию дополнительной связи по сравнению с внутренними участками УНТ). Значительные величины энергии связи комплексов открытые УНТ (6,6)—аминокислота имеют место в водной нейтральной и щелочной средах при расположении аминокислоты на конце нанотрубки. При этом наибольшее взаимодействие УНТ—аминокислота имеет место в водной нейтральной среде при диссоциативной хемосорбции цвиттер-иона на открытом конце УНТ (энергия адсорбции 80—90 ккал/моль, см. табл. 3). В этом случае тройная углерод-углеродная связь на конце УНТ разрывается, и к двум свободным валентностям присоединяются анион аминокислоты и атом водорода, на которые диссоциирует цвиттер-ион. Следующее по величине взаимодействие (энергия $\sim 48\text{—}50$ ккал/моль, см. табл. 3) имеет место при адсорбции аниона аминокислоты на конце УНТ в водной щелочной среде.

Наименьшее адсорбционное взаимодействие в водной нейтральной и щелочной средах наблюдается при размещении аминокислоты на боковой поверхности снаружи УНТ. Энергия адсорбции аминокислот, закрепляющихся на боковой поверхности УНТ, лежит в интервале 8—16 ккал/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Раков Э.Г. // Успехи химии. – 2001. – **70**, № 10. – С. 934.
2. Vardanega D., Picaud F. // J. Biotechnology. – 2009. – **144**. – P. 96.
3. de Leon A., Jalbout A.F., Basiuk V.A. // Chem. Phys. Lett. – 2008. – **457**. – P. 185.
4. Roman T., Dino W.A., Nakanishi H. et al. // Eur. Phys. J. D. – 2006. – **38**. – P. 117.
5. Ganji M.D. // Diamond & Related Materials. – 2009. – **18**. – P. 662.
6. Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B. et al. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 40. – P. 16098.
7. Iijima K., Nakano M. // J. Mol. Struct. – 1999. – **485-486**. – P. 255.
8. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
9. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. – М.: Солон-Пресс, 2011.
10. Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al. // J. Chem. Phys. – 2010. – **132**. – P. 154104.
11. <http://www2.sccc.ru>
12. Frisch A., Frisch M.J., Clemente F.R. et al. Gaussian 09 User's Reference. 2-nd Ed. – Gaussian, Inc., 2013.
13. Jurecka P., Cerny J., Hobza P. et al. // J. Comput. Chem. – 2007. – **28**, N 2. – P. 555.