

PACS numbers: 68.37.Lp, 68.43.Mn, 81.05.U-, 81.16.Fg, 82.45.Yz, 82.70.Uv, 87.85.Rs

Адсорбция глутамина и глутаминовой кислоты и её влияние на электрокинетический потенциал многослойных углеродных нанотрубок

М. В. Манило^{*}, Г. С. Литвинов^{**}, Ш. Барань^{***}

^{}Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренко НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 42,
03142 Київ, Україна*

*^{**}НТУУ «Київський політехнічний інститут»,
проспект Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна*

*^{***}Закарпатський венгерський інститут імені Ференца Ракоці ІІ,
пл. Кошута, 6,
90202 Берегове, Україна*

Исследована адсорбция глутамина и глутаминовой кислоты углеродными нанотрубками (НТ) в широком диапазоне рН (2,0–12,0). Обнаружено, что достижение адсорбционного равновесия наблюдается через 20 мин после начала контакта адсорбата с адсорбентом. Изотермы адсорбции имеют многоступенчатый характер. Предполагается, что в области мономолекулярного заполнения глутамин и глутаминовая кислота взаимодействуют с поверхностью углеродных нанотрубок посредством общего алифатического фрагмента молекул за счёт гидрофобных сил. Показано, что адсорбция глутаминовой кислоты снижает ζ -потенциал нанотрубок за счёт экранирования или нейтрализации части поверхностных зарядов НТ аминогруппой и/или смещения плоскости скольжения вглубь раствора. Добавление глутамин в концентрации, необходимой для формирования монослоя вещества на поверхности нанотрубок, наоборот, приводит к небольшому увеличению абсолютной величины ζ -потенциала с выходом на плато и с последующим снижением ζ -потенциала.

Адсорбція глутаміну та глутамінової кислоти багаточисельними вуглецевими нанотрубками (НТ) досліджувалася при різних значеннях рН (2,0–12,0). Досягнення адсорбційної рівноваги відбувається протягом 20 хв. взаємодії розчину амінокислот з адсорбентом. Ізотерми адсорбції мають полімолекулярний характер. В області монослоєвої адсорбції амінокислоти зв'язуються з поверхнею НТ однаковим для обох молекул аліфа-

тичним фрагментом; важливе значення при взаємодії мають гідрофобні сили. Показано, що адсорбція глутамінової кислоти зменшує ζ -потенціал вуглецевих нанотрурок за рахунок екранування чи нейтралізації частини поверхневих зарядів НР аміногрупою та/чи зміщенням всередину розчину площини ковзання. Додавання глутаміну у концентрації, необхідній для формування моношару речовини на поверхні НР, навпаки, приводить до незначного зростання абсолютної величини електрокінетичного потенціалу та його подальшого виходу на плато.

Kinetics and equilibrium adsorption of glutamine and glutamic acid from their aqueous solutions by carbon nanotubes (NTs) in a wide range of pH (2.0–12.0) are studied. The adsorption equilibrium is reached after 20 min contact of aminoacids with NTs. Two steps on the adsorption isotherms of aminoacids onto NTs surface are observed. It is supposed that the adsorbate molecules in the first monolayer are oriented flat relative to the surface by their similar hydrocarbon parts. Adsorption of aminoacids results in a significant decrease in the absolute value of the electrokinetic potential of nanotubes.

Ключевые слова: аминокислоты, адсорбция, углеродные нанотрубки, электрокинетический потенциал.

Ключові слова: амінокислоти, адсорбція, вуглецеві нанотрубки, електрокінетичний потенціал.

Key words: aminoacids, adsorption, carbon nanotubes, electrokinetic potential.

(Получено 10 ноября 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (НТ) обладают уникальными физико-химическими свойствами, которые могут быть использованы при приготовлении различных композиционных материалов (например, композитов НТ с аминокислотами (АК) [1, 2] или другими наночастицами [3]), гибридных фильтров [4] и т.д. для биомедицинских и технологических задач. Особого внимания заслуживают статьи [5–7], в которых описываются результаты компьютерного моделирования взаимодействия АК с НТ разных геометрических конфигураций. Показано, что стабилизация однослойных НТ аминокислотами осуществляется с помощью дальнедействующих сил притяжения, которые действуют между отдельными молекулами даже при отсутствии заряда и постоянного электрического момента. Для глутаминовой кислоты и глутамина характерно образование водородных связей с поверхностью НТ, причём расстояние между α -углеродом глутаминовой кислоты и

НТ колеблется от 2,82 Å до 3,5 Å для разных геометрических конфигураций НТ [6, 7].

Аминокислоты и их производные используют для ковалентной [8] и нековалентной [9] функционализации поверхности НТ, а также способствуют нековалентной функционализации НТ путём адсорбции, например, сахаросодержащего ПАВ [10]. Интересно, что АК регулируют количество и конформацию сахаросодержащего ПАВ на поверхности НТ [10].

Отметим, что, несмотря на наличие работ по моделированию [6, 7] и экспериментальному изучению гибридных композитов НТ + АК [11, 12], механизмы их взаимодействия до сих пор не совсем понятны.

Целью данной работы было исследование кинетики и равновесной адсорбции широко распространённых представителей аминокислот, — глутамина и глутаминовой кислоты, — поверхностью многослойных НТ, а также их влияния на электрокинетический потенциал НТ.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Многослойные углеродные нанотрубки (ООО «Спецмаш», Украина) были получены методом осаждения паров этилена при использовании Fe–Mo–Al катализатора, как описано в [13]. Диаметр НТ составлял 10–20 нм, длина — 5–10 мкм, а среднее число слоёв — ≈ 7 (рис. 1). Удельная поверхность, определённая по адсорбции азота — 254 м²/г. Плотность НТ предполагается равной плотности графита и составляет 2045 кг/м³. Поверхность НТ содержит небольшое количество гидроксильных и карбоксильных групп, а значение дзета-потенциала НТ, определённое в ди-

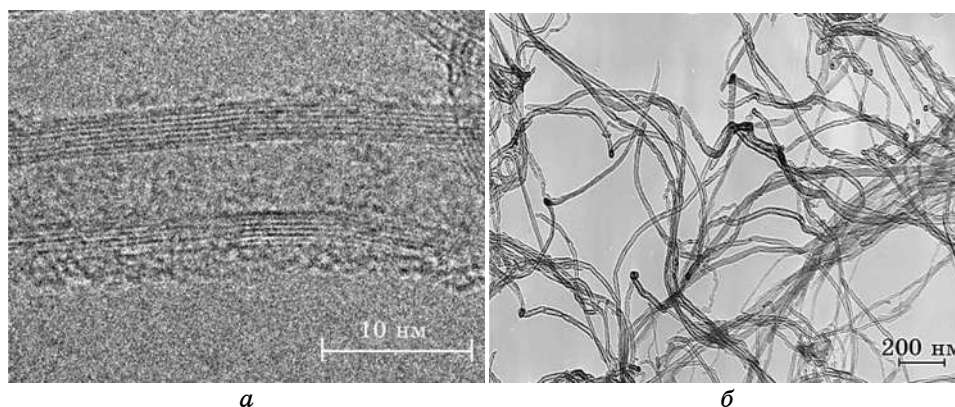


Рис. 1. ПЭМ-изображения углеродных нанотрубок.¹

ТАБЛИЦА 1. Структурные формулы и рК аминокислот.²

Аминокислота	Строение молекулы	рК _a [15]
Глутамин	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H}_2\text{N} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	2,17 9,13
	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H}_2\text{N} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	2,06 4,26 9,85

стиллированной воде (рН 6,0), составляло $\zeta \approx -32$ мВ [14].

Использовали глутамин и глутаминовую кислоту марки «х.ч.» производства Reanal (Венгрия). В таблице 1 представлены основные физико-химические характеристики исследованных аминокислот.

Адсорбцию аминокислоты углеродными нанотрубками (концентрация адсорбента 0,01% масс.) проводили при температуре 293 К и постоянном перемешивании в течении 20 мин на болталке в темноте в интервале рН 2,0–12,0. Кинетические опыты показали, что в течение этого времени в данной системе достигается адсорбционное равновесие. Определение концентрации аминокислот в растворе до и после сорбции проводилось хемолуминесцентным методом. Данный метод основан на измерения интенсивности свечения, которое возникает при окислении люминола (3-аминофталевого гидразида) до 3-аминофталата в щелочной среде [16]. Аминокислоты являются ингибиторами хемилюминесцентной реакции люминола с H_2O_2 . Мы усовершенствовали метод определения аминокислот при взаимодействии с катализатором (солью меди [17]) хемилюминесценции, что позволило повысить пороговую чувствительность определения концентрации адсорбатов до 10^{-7} М.

Использовали раствор люминола ($4 \cdot 10^{-5}$ М), очищенного по методике [18], перекиси водорода ($2 \cdot 10^{-3}$ М, «х.ч.»), CuSO_4 ($1 \cdot 10^{-5}$ М, «х.ч.»), подкисленный HCl до рН 4) и карбонатного буфера с рН 10,3 (смесь 0,05 М NaHCO_3 и Na_2CO_3 , «х.ч.»). В стеклянную кювету с 3,25 мл пробы добавляли 0,25 мл раствора люминола, по 0,5 мл растворов CuSO_4 , буфера, перекиси водорода и через 2 мин измеряли интенсивность свечения (I) хемилюминесцентным фотометром [19]. В тех же условиях измеряли интенсивность свечения холостой пробы при замене раствора аминокислоты водой (I_0). Концентрацию аминокислоты в пробе рассчитывали по уравнению

$$c = (1 - I/I_0)(k/\alpha + c_{\text{Cu}}),$$

где c_{Cu} — концентрация соли меди, k — коэффициент, пропорцио-

нальный константе диссоциации комплекса Cu(II) с аминокислотой в карбонатном буфере (для глутаминовой кислоты константа диссоциации составляет $1,2 \cdot 10^{-6}$, а для глутамин — $2,5 \cdot 10^{-6}$ М).

Измерение электрокинетического потенциала НТ проводили на приборе ZetaSizer NS (Malvern, Великобритания) при комнатной температуре; диапазон градиента внешнего электрического поля составлял 6–15 В/см. Перед измерениями суспензия НТ (0,01% масс.) подвергалась обработке в ультразвуковой ванне (Tesla, Чехия) с частотой 35 кГц в течение 30 мин. Для измерений пипеткой отбирали хорошо суспендированную среднюю фракцию суспензии. Изучали влияние различных добавок аминокислоты на электрокинетический потенциал НТ. Приведённые значения ζ -потенциала представляют собой средние значения из 3–5 измерений, ошибка измерений составляла около 5%.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1. Адсорбция глутамин и глутаминовой кислоты нанотрубками

Кинетика адсорбции аминокислот НТ при разных начальных значениях pH представлена на рис. 2. Видно, что достижение адсорбционного равновесия наблюдается в течение 10–20 мин контакта НТ с раствором аминокислоты. На кинетической зависимости для глутаминовой кислоты можно отметить 3 стадии: первая стадия характеризуется быстрой адсорбцией аминокислоты по-

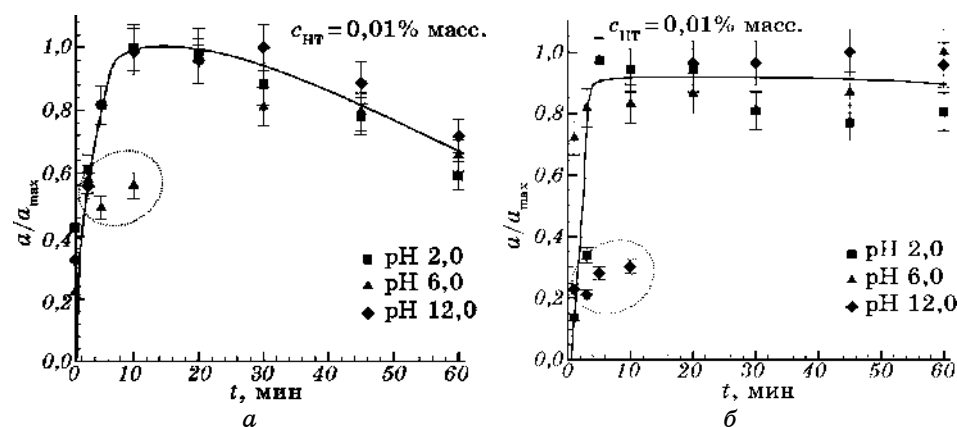


Рис. 2. Кинетика адсорбции глутаминовой кислоты (а) и глутамин (б) углеродными нанотрубками. Здесь для глутаминовой кислоты $a_{\max} = 3,0 \cdot 10^{-6}$ моль/м² (pH 2,0), $a_{\max} = 3,5 \cdot 10^{-6}$ моль/м² (pH 6,0), $a_{\max} = 2,3 \cdot 10^{-6}$ моль/м² (pH 12,0) и глутамин $a_{\max} = 3,1 \cdot 10^{-6}$ моль/м² (pH 2,0), $a_{\max} = 4,7 \cdot 10^{-6}$ моль/м² (pH 6,0), $a_{\max} = 4,4 \cdot 10^{-6}$ моль/м² (pH 12,0).³

верхностью НТ, вторая стадия — насыщением адсорбции и третья стадия — уменьшением величины адсорбции, очевидно, за счёт агрегации комплексов НТ + глутаминовая кислота между собой. Отметим, что при некоторых значениях рН на кинетической зависимости адсорбции аминокислот наблюдаются ступени. Появление таких ступеней может отражать переориентацию молекул адсорбата на поверхности НТ.

На рисунке 3 представлены рН-зависимости адсорбции глутамина и глутаминовой кислоты углеродными нанотрубками. Эти зависимости оказались более простыми, чем для описанных ранее алифатических аминокислот [11, 12]. Отметим, что положение максимумов на кривых является характеристичным. Так, для глутамина максимум адсорбции наблюдается при рН 9,2, что свидетельствует о преобладающей адсорбции отрицательно заряженной формы аминокислоты с вероятным образованием донорно-акцепторной связи между азотом аминокислотной группы и водородом карбоксильной группы поверхности, в то время как для глутаминовой кислоты максимум наблюдается при рН 3,0 (pI_1), т.е. при котором в растворе преобладают положительно заряженная аминокислотная группа и частично дегидрированная карбоксильная группа. Таким образом, на взаимодействие аминокислот с НТ существенное влияние оказывает не только химическая структура радикала, но и ионная форма молекулы аминокислоты.

На рисунке 4 представлены изотермы адсорбции глутамина и

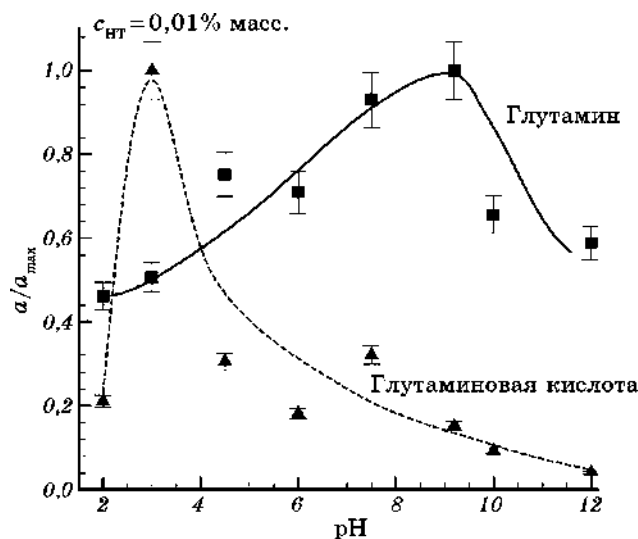


Рис. 3. рН-зависимость удельной адсорбции a/a_{\max} аминокислот для случая мономолекулярной сорбции. Здесь $a_{\max} = 5,3 \cdot 10^{-7}$ моль/м² (для глутамина) и $a_{\max} = 9,2 \cdot 10^{-7}$ моль/м² (для глутаминовой кислоты).⁴

глутаминовой кислоты при рН 9,2 и 3,0 соответственно. Как и в случае ранее исследованных нами алифатических аминокислот [11, 12], изотермы адсорбции глутамин и глутаминовой кислоты имеют ступенчатый характер с выходом на плато при равновесной концентрации глутамин и глутаминовой кислоты $c \geq 5,0 \cdot 10^{-5}$ М. Для глутаминовой кислоты наблюдается также второе плато при $c \geq 2,0 \cdot 10^{-4}$ М, в то время как для глутамин это плато соответствует концентрации $c \geq 6,0 \cdot 10^{-4}$ М. Наличие на кривых адсорбции двух плато и восходящей ветви изотермы свидетельствует об образовании нескольких (по крайней мере, двух) слоёв адсорбата на поверхности НТ и затем формированию полимолекулярной островной адсорбции.

По-видимому, первое плато соответствует завершению формирования мономолекулярного слоя аминокислот, а дальнейшее увеличение адсорбции можно отнести к образованию агрегатов более высоких порядков. Интересно, что формирование и завершение монослоя глутамин и глутаминовой кислоты на поверхности НТ происходит при одинаковых условиях и равных величинах адсорбции, что свидетельствует о преимущественной адсорбции общим алифатическим фрагментом молекул.

Экспериментальные значения посадочных площадок молекул, необходимые для мономолекулярного заполнения поверхности

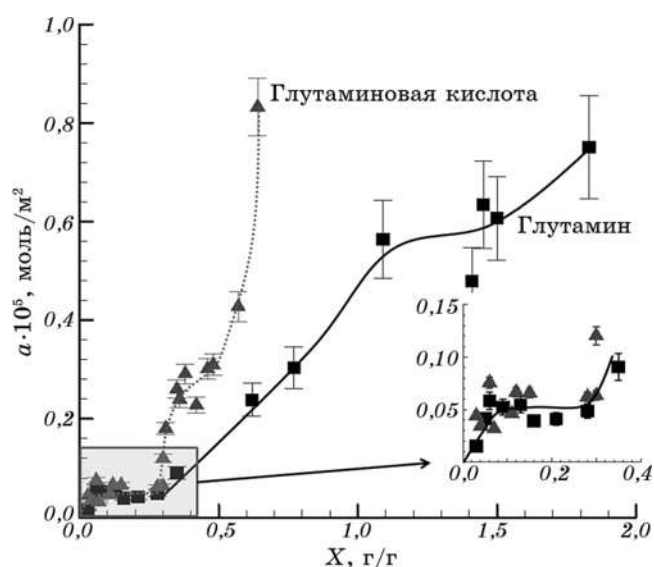


Рис. 4. Зависимость величины адсорбции аминокислот от X ; здесь X — соотношение начальной концентрации аминокислоты и массы навески, $X = c_{\text{ак}}/m_{\text{НТ}}$, г/г; рН 9,2 (глутамин) и рН 3,0 (глутаминовая кислота). На врезке показаны начальные участки изотерм.⁵

сорбента, составляют соответственно $3,4 \text{ нм}^2$ и $1,8 \text{ нм}^2$ для глутамина и глутаминовой кислоты. Отметим, что величины посадочных площадок молекул, рассчитанные по кристаллографическим данным [20], даже для наибольшего значения при адсорбции плоской гранью/скелетом (соответственно $0,32 \text{ нм}^2$ и $0,35 \text{ нм}^2$) меньше экспериментально полученных размеров посадочных площадок. Это свидетельствует о том, что молекула аминокислоты в мономолекулярном слое находится в гидратированном состоянии. Высокая гидратация глутамина, а также склонность глутаминовой кислоты образовывать агрегаты препятствует адсорбции [21]. Это и обуславливает несколько повышенное значение посадочной площадки по сравнению с необходимой для заполнения монослоя при плоской ориентации/скелетом молекулы.

Сравнение результатов этой работы с полученными нами результатами по адсорбции других аминокислот [11, 12], позволяет заключить, что максимальная величина адсорбции снижается с

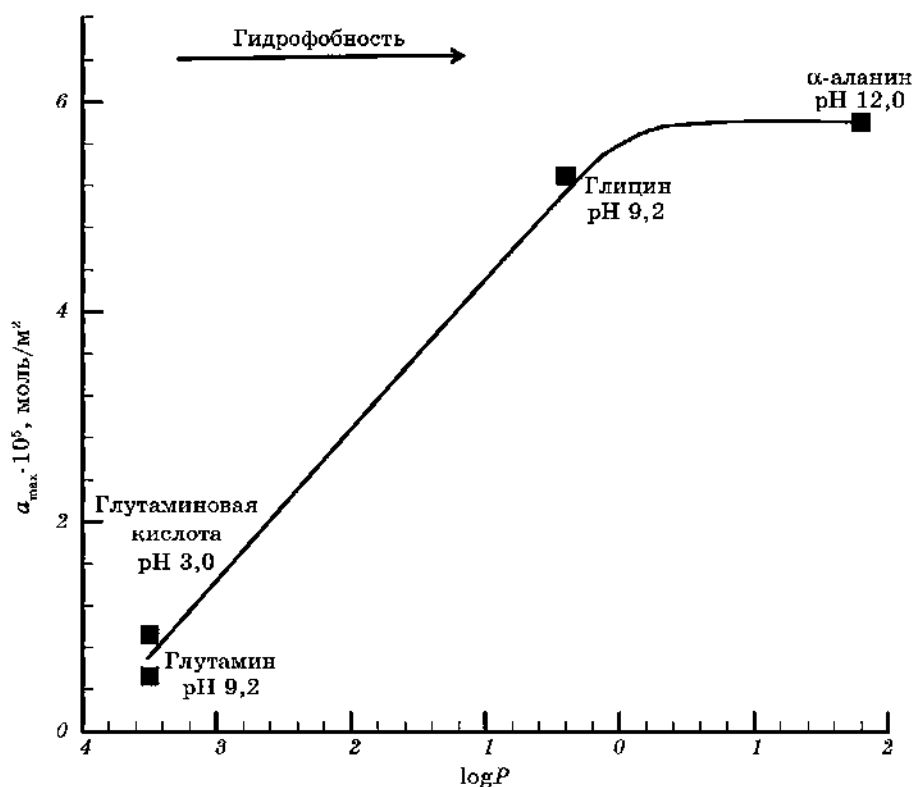


Рис. 5. Зависимость максимальной адсорбции a_{\max} от индекса гидрофобности аминокислот $\log P$, рассчитанные по [22]. Здесь стрелкой указано рост гидрофобности.⁶

уменьшением гидрофобности молекул. Это свидетельствует о важной роли гидрофобных взаимодействий аминокислот с поверхностью НТ (см. рис. 5). По предложению авторов [22] гидрофобность аминокислот можно охарактеризовать так называемым индексом гидрофобности, представляющий собой отношение оптических плотностей в гидрофильном (вода) и гидрофобном (октан) растворителях.

3.2. Влияние глутамина и глутаминовой кислоты на электрокинетический потенциал НТ

На рисунке 6 представлена зависимость ζ -потенциала НТ от концентрации аминокислот при рН 6,0, а в табл. 2 — рассчитанные нами (в соответствии с [15]) содержания ионных форм аминокислот для исследованного значения рН.

Возрастающие добавки глутаминовой кислоты приводят к снижению абсолютных (отрицательных) величин электрокинетического потенциала НТ. Как видно из данных табл. 2 при изученном рН 6,0 эта аминокислота находится в анионной форме, т.е. можно было бы ожидать рост отрицательных значений ζ -потенциала, как это обнаружено в случае адсорбции многих ани-

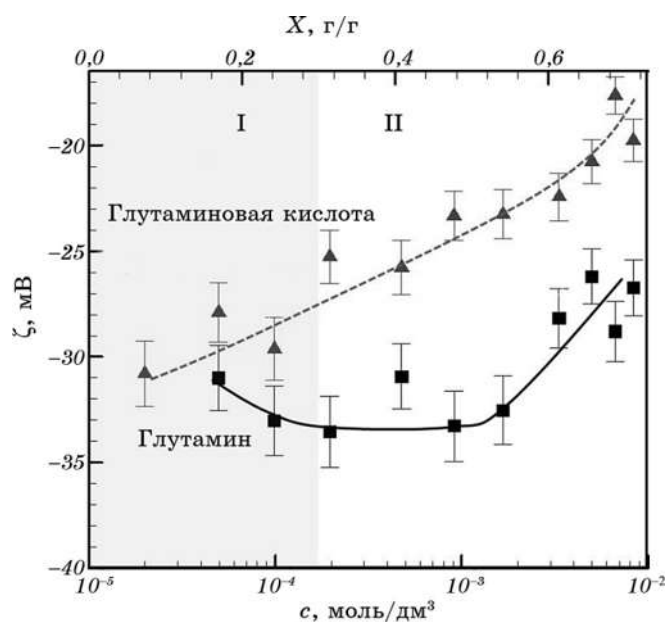


Рис. 6. Зависимость дзета-потенциала углеродных нанотрубок от концентрации глутамина и глутаминовой кислоты (рН 6,0). Выделены области мономолекулярной адсорбции (I) и формирования бислоя (II).⁷

ТАБЛИЦА 2. Содержания ионных форм аминокислот (%), рассчитанные по константам ионизации аминокислот [15] для рН 6,0.⁸

	Катионная форма	Цвиттер-ион	Анионная форма
Глутамин	$1,5 \cdot 10^{-2}$	99,91	$7,4 \cdot 10^{-2}$
Глутаминовая кислота	$2,09 \cdot 10^{-6}$	0,02	99,96 0,01*

* содержание ионной формы с депротонированным дополнительным COOH-радикалом.

онных поверхностно активных веществ на различных отрицательно заряженных поверхностях [23], в том числе НТ [24]. Снижение ζ -потенциала в данном случае может быть связано либо с экранированием/нейтрализацией части поверхностных зарядов НТ аминокислотной группой и/или смещением плоскости скольжения вглубь раствора. Линейный размер молекулы составляет не более 1 нм, а обратная дебаевская толщина двойного электрического слоя при увеличении концентрации адсорбата от 10^{-4} М до 10^{-2} М изменяется от 30 нм до 3 нм, т.е. она превышает размеры вытянутой молекулы глутаминовой кислоты. Это значит, что смещение плоскости скольжения в снижении ζ -потенциала играет, по видимому, второстепенную роль. Добавление глутамина в концентрации, необходимой для формирования монослоя вещества на поверхности нанотрубок, наоборот, приводит к небольшому увеличению абсолютной величины ζ -потенциала с дальнейшим выходом на плато. Можно предположить, что обе аминокислотные группы образуют с поверхностными отрицательными группами НТ водородные связи, при этом взаимодействие с карбоксильными группами глутамина в цвиттер-ионе затруднено по стерическим причинам. Наблюдаемое (после плато, $c \geq 10^{-3}$ М) снижение ζ -потенциала (до -26 мВ) вызвано сжатием двойного электрического слоя как следствие роста ионной силы раствора при увеличении концентрации адсорбата в системе.

4. ВЫВОДЫ

Адсорбция глутамина и глутаминовой кислоты углеродными нанотрубками исследована в широком диапазоне рН (2,0–12,0). Достижение адсорбционного равновесия наблюдается через 20 мин контакта аминокислот с адсорбентом. Изотермы адсорбции имеют многоступенчатый характер. В области мономолекулярного заполнения глутамин и глутаминовая кислота взаимодействуют с поверхностью углеродных нанотрубок общим алифатическим фрагментом молекул. Адсорбция глутаминовой кислоты

снижает ζ -потенциал за счёт экранирования/нейтрализации части поверхностных зарядов НТ аминогруппой и/или смещения плоскости скольжения вглубь раствора. Добавление глутамина в концентрации, необходимой для формирования монослоя вещества на поверхности нанотрубок, наоборот, приводит к небольшому увеличению абсолютной величины ζ -потенциала с выходом на плато и дальнейшим снижением ζ -потенциала.

Авторы выражают благодарность за помощь в интерпретации и полезное обсуждение результатов проф., д.ф.-м.н. Н. И. Лебовке, а также с.н.с., к.х.н. И. Е. Калининченко за помощь при разработке методики определения аминокислот.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Abdolmaleki, S. Mallakpour, and S. Borandeh, *Appl. Surf. Sci.*, **287**: 117 (2013).
2. H. Z. Zardini, A. Amiri, M. Shanbedi, M. Maghrebi, and M. Baniadam, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, **92**: 196 (2012).
3. G. L. Luque, N. F. Ferreyra, and G. A. Rivas, *Talanta*, **71**: 1282 (2007).
4. M. Loginov, N. Lebovka, and E. Vorobiev, *J. Colloid Interface Sci.*, **365**: 127 (2012).
5. J. Zheng, W. Song, L. Wang, J. Lu, G. Luo, J. Zhou, R. Qin, H. Li, Z. Gao, L. Lai, G. Li, and W. N. Mei, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**: 6376 (2009).
6. A. de Leon, A. F. Jalbout, and V. A. Basiuk, *Chem. Phys. Lett.*, **457**: 185 (2008).
7. A. de Leon, A. F. Jalbout, and V. A. Basiuk, *Comput. Mater. Sci.*, **44**: 310 (2008).
8. D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, and M. Prato, *Chem. Rev.*, **106**, No. 3: 1105 (2006).
9. S. Wang, D. F. Delduco, and S. R. Lustig, *Nat. Mater.*, **2**: 196 (2003).
10. J. Hu, L. Li, W. Feng, and P. Ji, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **407**: 16 (2012).
11. М. В. Манило, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **13**, № 1: 25 (2015).
12. М. В. Манило, I. А. Ар'ев, Г. С. Литвинов, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **10**, № 2: 413 (2012).
13. A. V. Melezhyk, Y. I. Sementsov, and V. V. Yanchenko, *Russ. J. Appl. Chem.*, **78**: 924 (2005).
14. M. Manilo, N. Lebovka, and S. Barany, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **462**: 211 (2014).
15. E. P. Serjeant and B. Dempsey, *Ionization Constants of Organic Acids in Aqueous Solution (IUPAC Chemical Data Series)* (New York: Pergamon: 1979).
16. I. E. Kalinichenko, *Biological Luminescence* (Eds. B. Jezowska-Trzebiatowska, B. Kochel, J. Slawinski, and W. Strek) (Singapore: World Scientific: 1990), p. 532.
17. Б. И. Набиванец, А. К. Рябов, Е. М. Шнайдерман, *Журн. аналит. химии*,

- 30, № 12: 2439 (1975).
18. И. Е. Калининченко, А. Т. Пилипенко, Т. М. Ткачук, *Журн. аналит. химии*, **37**, № 2: 213 (1987).
 19. И. Е. Калининченко, В. Е. Игольников, *Український хімічний журнал*, **39**, № 6: 614 (1973).
 20. А. И. Китайгородский, *Органическая кристаллохимия* (Москва: Издательство АН СССР: 1955).
 21. Z. He and J. Zhou, *Carbon N. Y.*, **78**: 500 (2014).
 22. J. Kyte and R. F. Doolittle, *J. Mol. Biol.*, **157**: 105 (1982).
 23. S. Barany and J. Skvarla, *Colloid J.*, **75**, No. 2: 147 (2013).
 24. S. Barany, N. Kartel, and R. Meszaros, *Colloid J.*, **76**, No. 5: 509 (2014).

REFERENCES

1. A. Abdolmaleki, S. Mallakpour, and S. Borandeh, *Appl. Surf. Sci.*, **287**: 117 (2013).
2. H. Z. Zardini, A. Amiri, M. Shanbedi, M. Maghrebi, and M. Baniadam, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, **92**: 196 (2012).
3. G. L. Luque, N. F. Ferreyra, and G. A. Rivas, *Talanta*, **71**: 1282 (2007).
4. M. Loginov, N. Lebovka, and E. Vorobiev, *J. Colloid Interface Sci.*, **365**: 127 (2012).
5. J. Zheng, W. Song, L. Wang, J. Lu, G. Luo, J. Zhou, R. Qin, H. Li, Z. Gao, L. Lai, G. Li, and W. N. Mei, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**: 6376 (2009).
6. A. de Leon, A. F. Jalbout, and V. A. Basiuk, *Chem. Phys. Lett.*, **457**: 185 (2008).
7. A. de Leon, A. F. Jalbout, and V. A. Basiuk, *Comput. Mater. Sci.*, **44**: 310 (2008).
8. D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, and M. Prato, *Chem. Rev.*, **106**, No. 3: 1105 (2006).
9. S. Wang, D. F. Delduco, and S. R. Lustig, *Nat. Mater.*, **2**: 196 (2003).
10. J. Hu, L. Li, W. Feng, and P. Ji, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **407**: 16 (2012).
11. M. V. Manilo, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **13**, No. 1: 25 (2015) (in Russian).
12. M. V. Manilo, I. A. Ar'ev, and G. S. Lytvynov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **10**, No. 2: 413 (2012) (in Russian).
13. A. V. Melezhyk, Y. I. Sementsov, and V. V. Yanchenko, *Russ. J. Appl. Chem.*, **78**: 924 (2005).
14. M. Manilo, N. Lebovka, and S. Barany, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **462**: 211 (2014).
15. E. P. Serjeant and B. Dempsey, *Ionization Constants of Organic Acids in Aqueous Solution (IUPAC Chemical Data Series)* (New York: Pergamon: 1979).
16. I. E. Kalinichenko, *Biological Luminescence* (Eds. B. Jezowska-Trzebiatowska, B. Kochel, J. Slawinski, and W. Strek) (Singapore: World Scientific: 1990), p. 532.
17. B. I. Nabivanets, A. K. Ryabov, and E. M. Shnayderman, *J. Analytical Chemistry*, **30**, No. 12: 2439 (1975) (in Russian).
18. I. E. Kalinichenko, A. T. Pilipenko, and T. M. Tkachuk, *J. Analytical Chem-*

- istry, **37**, No. 2: 213 (1987) (in Russian).
19. I. E. Kalinichenko and V. E. Igol'nikov, *Ukrayins'kyi Khimichny Zhurnal*, **39**, No. 6: 614 (1973) (in Russian).
 20. A. I. Kitaygorodskiy, *Organicheskaya Kristallokhimiya* [Organic Crystal Chemistry] (Moscow: Izdatel'stvo AN SSSR: 1955) (in Russian).
 21. Z. He and J. Zhou, *Carbon N. Y.*, **78**: 500 (2014).
 22. J. Kyte and R. F. Doolittle, *J. Mol. Biol.*, **157**: 105 (1982).
 23. S. Barany and J. Skvarla, *Colloid J.*, **75**, No. 2: 147 (2013).
 24. S. Barany, N. Kartel, and R. Meszaros, *Colloid J.*, **76**, No. 5: 509 (2014).

*F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
42 Academician Vernadsky Blvd.,
03142 Kyiv, Ukraine

**NTUU 'Kyiv Polytechnic Institute',
37 Peremohy Ave.,
03056 Kyiv, Ukraine

***The Transcarpathian II Ferenc Rakoczi Hungarian Institute,
6 Kossuta Sq.,
90202 Berehovo, Ukraine

¹ Fig. 1. TEM images of carbon nanotubes.

² TABLE 1. Structural formula and pK value of aminoacids.

³ Fig. 2. Adsorption kinetics of glutamic acid (a) and glutamine (b) on carbon nanotubes. Here, for glutamic acid, $a_{\max} = 3.0 \cdot 10^{-6}$ mol/m² (pH 2.0), $a_{\max} = 3.5 \cdot 10^{-6}$ mol/m² (pH 6.0), $a_{\max} = 2.3 \cdot 10^{-6}$ mol/m² (pH 12.0), and for glutamine, $a_{\max} = 3.1 \cdot 10^{-6}$ mol/m² (pH 2.0), $a_{\max} = 4.7 \cdot 10^{-6}$ mol/m² (pH 6.0), $a_{\max} = 4.4 \cdot 10^{-6}$ mol/m² (pH 12.0).

⁴ Fig. 3. Specific adsorption a/a_{\max} of aminoacids vs. pH in a monolayer region. Here, $a_{\max} = 5.3 \cdot 10^{-7}$ mol/m² (for glutamine) and $a_{\max} = 9.2 \cdot 10^{-7}$ mol/m² (for glutamic acid).

⁵ Fig. 4. Adsorption of aminoacids vs. X ; here, X —ratio between initial aminoacid concentration and weight of NTs sample, $X = C_{ad}/m_{NT}$, g/g; pH 9.2 (for glutamine) and pH 3.0 (for glutamic acid). Insert shows the initial regions of isotherms.

⁶ Fig. 5. Maximal adsorption value a_{\max} vs. hydrophobicity of aminoacids $\log P$. The $\log P$ was calculated as described in [22], and the increase of $\log P$ value is shown by arrow.

⁷ Fig. 6. ζ -potential of carbon nanotubes vs. concentration of glutamine and glutamic acid (pH 6.0). The mono- (I) and bilayer regions are distinguished.

⁸ TABLE 2. The amounts of ionic forms of aminoacids (%) at pH 6.0 calculated from ionization constants [15].