

КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ВЗАЄМОДІЇ РІЗНИХ ТИПІВ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК З АМІНОКИСЛОТАМИ

А.М. Дацюк

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна*

Напівемпіричним методом РМЗ досліджено взаємодію вуглецевих нанотрубок (ВНТ) типу $(n,0)$ та (n,n) з амінокислотами. Знайдено рівноважні структури комплексів ВНТ типу $(8,0)$ та $(6,6)$ з молекулами цистеїну, гомоцистеїну, метіоніну, цистину та валіну. Встановлено, що поверхня нанотрубок є відносно інертною до взаємодії як із звичайними амінокислотами (на прикладі валіну) так і сірковмісними. Натомість, взаємодія розглянутих біомолекул сильно виражена з портами вуглецевої нанотрубки типу $(8,0)$ та значно слабше з ВНТ типу $(6,6)$.

Останні роки засвідчили значний інтерес у застосуванні новітніх твердотільних матеріалів в біології та медицині. Унікальні фізичні властивості молекулярних чи кристалічних твердих тіл в поєднанні з можливостями біологічного розпізнання можуть бути основою для мінітюаризації біоелектроніки та оптичного обладнання, включаючи зонди та сенсори [1].

Одностінні вуглецеві нанотрубки (ВНТ) є новітніми матеріалами, які виявляють корисні властивості для різних потенційних застосувань. Наприклад ВНТ можуть бути використані для детекції біомолекул в розчині. Також електричні властивості одностінних ВНТ є чутливими до перенесення заряду по їх поверхні та змін в оточуючому електростатичному полі, спричиняючи значні зміни при адсорбції малих молекул чи полімерів.

ВНТ є перспективними об'єктами для хімічних сенсорів при визначенні молекул в газовій фазі та для біосенсорів при зондуванні біологічних молекул в розчинах. Крім цього, потрібні значні зусилля для розуміння взаємодій між нанотрубками та біомолекулами, забезпечення специфічності та селективності біоелектронному обладнанню на основі ВНТ [2].

Дослідження модельних комплексів ВНТ з амінокислотами актуальне з кількох точок зору. По-перше, можна визначити селективність. По-друге, з огляду на перспективність використання ВНТ в медицині як наносенсорів та наноприладів, актуальним є дослідження взаємодії ВНТ з молекулами, які є структурними одиницями людського організму, а саме з амінокислотами [1]. Звичайно, що для конкретного застосування наноприладів на основі ВНТ як наночіпів, нанодетекторів та аналізаторів в медицині, необхідно конкретно вирішувати проблему взаємодії ВНТ з певним типом молекул організму. Однак дослідження взаємодії вуглецевих нанотрубок з структурними елементами білка, а саме з амінокислотами, може бути першим етапом у вирішенні більш складних комплексних проблем щодо біосумісності ВНТ з клітинами живого організму. Також дослідження взаємодії згаданих об'єктів з ВНТ актуальне з тої точки зору, що поверхня цих нанотрубок характеризується гідрофобними властивостями. Тому, зважаючи загалом на унікальність властивостей ВНТ, дане дослідження заслуговує уваги.

При виборі моделей відповідних об'єктів слід враховувати багато чинників, які можуть впливати на правильність відтворення результатів при квантово-хімічних

розрахунках. Перш за все необхідно, щоб модель була якомога реалістичною. Цю вимогу в деякій мірі можна задовільнити шляхом вибору правильних геометричних розмірів об'єкта, що моделюється. Найбільш повне врахування природи та специфіки об'єкта веде за собою мінімум наближень, що загалом підвищує рівень досліджень.

Взагалі, вуглецеві нанотрубки є ідеальними об'єктами для моделювання. Оскільки при розрахунках використовуються об'єкти з геометричними параметрами порядку до 100 нм, то, представляючи ВНТ реальних розмірів, не приходится застосовувати спрощені моделі і тому вдається на атомному рівні відтворити реально існуючі вуглецеві наноструктури. Але зазвичай обмежуються вибором моделей довжиною до 10 нм та діаметром до 2 нм [3–5]. Незважаючи на те, що теоретично передбачена нижня межа діаметру ВНТ є на рівні $\approx 0,4$ нм [3], проте синтезовані ВНТ до недавнього часу мали діаметр порядку 0,7 нм [4–5]. Однак, згідно з літературними даними [6–8], вже вдається отримувати каталітичними методами вуглецеві нанотрубки з діаметром до 0,4 нм і довжиною порядку кількох десятків нанометрів. Ці результати свідчать про існування одностінних вуглецевих нанотрубок з надзвичайно малими геометричними розмірами. Більше того, було знайдено, що оптимізація геометричних параметрів кластерних моделей ВНТ типу (3,0) з діаметром $\approx 0,235$ нм приводить до висновку про неможливість існування ВНТ з таким діаметром [9]. Таким чином, з теоретичної точки зору найменший діаметр ВНТ становить 0,34 нм, що дорівнює відстані між площинами атомів вуглецю в структурі графіту.

Виходячи з вище сказаного, було вибрано оптимальні моделі для представлення вуглецевих нанотрубок діаметра порядку 0,5–0,8 нм. Були змодельовані канонічні ВНТ типу (8,0) та (6,6), аналіз деяких властивостей яких був представлений в [10]. При побудові цих моделей бралось до уваги те, що довжина зв'язку С-С дорівнювала 0,142 нм. Оскільки приходилось проводити серії розрахунків, то для системного підходу при побудові структур ВНТ було використано оригінальну методику побудови просторової структури вуглецевих нанотрубок. Суть методики полягає в тому, що структура ядерного остову канонічних ВНТ типу «зигзаг» описуються просторовою групою симетрії D_{nh} при непарній кількості поясів (рис. 1 а) та просторовою групою S_{2n} при парній кількості поясів (див. рис. 1 б), а для типу «крісло» – групою симетрії C_{nh} (рис. 1 в) незалежно від кількості поясів.

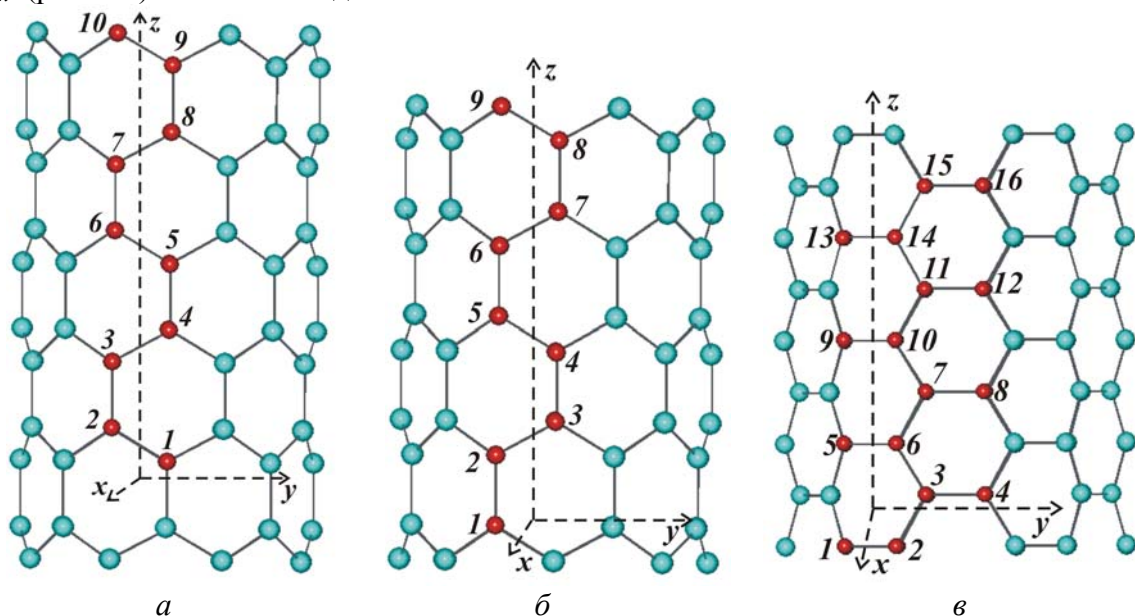


Рис. 1. Задання унікальних атомів для побудови структур ВНТ використовуючи операції симетрії відповідних точкових груп: а – ВНТ типу (n,0) з непарною

кількістю поясів (точкова група D_{nh}), δ – ВНТ типу $(n,0)$ з парною кількістю поясів (точкова група S_{2n}), ϵ – ВНТ типу (n,n) .

Для визначення координат атомів усієї ВНТ заданої довжини спочатку задаються декартові координати „унікальних” атомів (на рис. 1 зображені кульками чорного кольору), виходячи з яких в рамках операцій перелічених вище точкових груп симетрії та з урахуванням індексів хіральності знаходяться координати усіх атомів. На основі запропонованого алгоритму був розроблений програмний файл в редакторі „EXEL”, який дав змогу швидко задавати координати атомів для вуглецевих нанотрубок. Зазначимо, що методика розроблена для канонічних структур вуглецевих нанотрубок.

Таким чином при дослідженні взаємодії ВНТ з біомолекулами як об’єкти були обрані канонічні вуглецеві нанотрубки типу $(8,0)$ та $(6,0)$, структура яких подана на рис. 2.

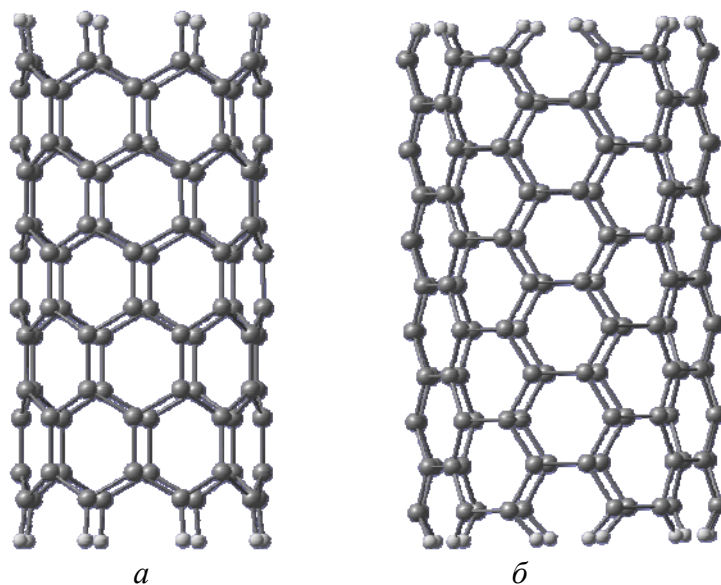


Рис. 2. Модельні структури ВНТ: *a* – тип зигзаг $(8,0)$, *б* – тип крісло $(6,0)$.

Стосовно моделей амінокислот, то для дослідження було обрано молекули сірковмісних амінокислот (цистеїн, гомоцистеїн, метіонін, цистин), які раніше використовувалися при вивченні взаємодії з нанодисперсним кремнеземом [11], а також амінокислота валін.

Напівемпіричним методом PM3 [12], використовуючи програмний модуль GAMESS версії 6.4 [13], було розраховано структуру рівноважних конфігурацій вуглецевих нанотрубок типу $(8,0)$ та $(6,6)$ в комплексі з молекулами САК та валіну.

На рис. 3–4 наведено рівноважні конфігурації комплексів молекул цистеїну, гомоцистеїну, метіоніну, цистину на поверхні ВНТ типу $(8,0)$ та $(6,6)$ відповідно.

Зважаючи на невеликий, по відношенню до геометричних розмірів амінокислот, діаметр нанотрубок, було розглянуто можливість взаємодії згаданих амінокислот з поверхнею ВНТ та з їх портами. На рис. 5 приведено структури ВНТ типу $(8,0)$ та $(6,6)$ з молекулою валіну.

Як видно з рис. 3–5, має місце структурна тотожність розміщення амінокислот на поверхні вуглецевих нанотрубок різних типів, за винятком молекули цистину, котра в рівноважному стані спрямована карбоксильною та аміногрупою в напрямку портових атомів ВНТ типу $(6,6)$. Зазначимо, що порти ВНТ характеризуються високою реакційною здатністю [10]. Саме цим можна пояснити, таку поведінку цистину на поверхні ВНТ типу $(6,6)$. В табл. 1 подано значення теплових ефектів утворення рівноважних комплексів амінокислот на поверхні ВНТ обох типів.

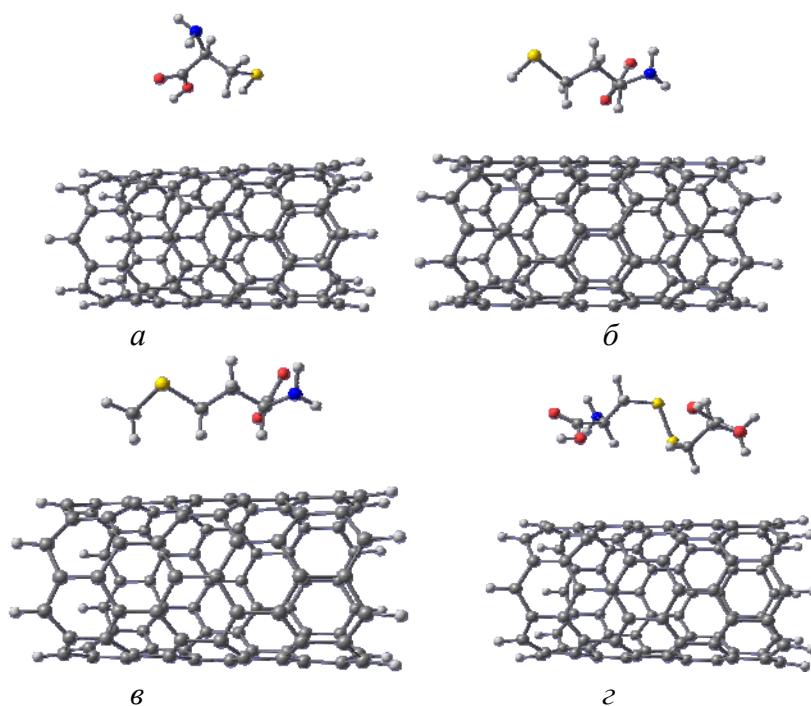


Рис. 3. Структури комплексів ВНТ типу (8,0) з молекулами: *a* – цистеїну, *б* – гомоцистеїну, *в* – метіоніну та *г* – цистину.

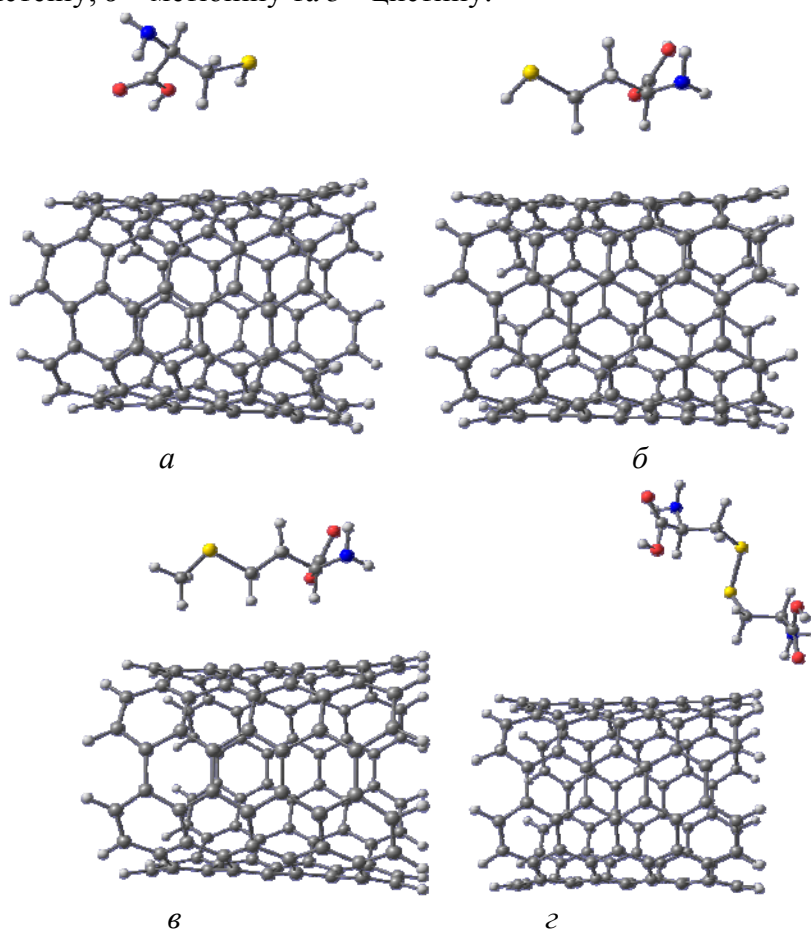


Рис. 4. Структури комплексів ВНТ типу (6,6) з молекулами: *a* – цистеїну, *б* – гомоцистеїну, *в* – метіоніну та *г* – цистину.

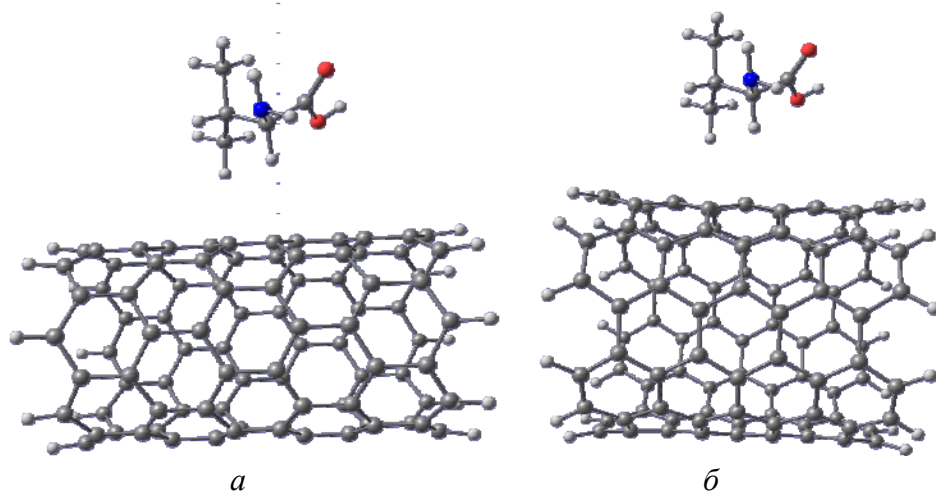


Рис. 5. Структури комплексів ВНТ типу: *a* – (8,0) та *б* – (6,6) з молекулою валіну.

Таблиця 1. Ентальпія утворення комплексів амінокислот на поверхні ВНТ (PM3)

Амінокислота	Ентальпія утворення, кДж/моль	
	(8,0)	(6,6)
Цистеїн	-1,4	-1,6
Гомоцистеїн	-3,5	-2,6
Метіонін	-3,9	-3,6
Цистин	-4,1	-7,7
Валін	-2,0	-2,0

Дані табл. 1 вказують на монотонне зростання теплових ефектів взаємодії амінокислот з поверхнею ВНТ типу (8,0) та (6,6) в ряду цистеїн-валін-гомоцистеїн-метіонін-цистин. У випадку молекули цистину спостерігається стрімкий ріст теплового ефекту при взаємодії з ВНТ типу (6,6), що і відображається на структурі рівноважного комплексу, зображеного на рис. 4 г. Проте, числові значення ентальпії утворення таких комплексів вказують на незначну взаємодію амінокислот з поверхнею нанотрубок. Така слабка взаємодія може бути зумовлена малим градієнтом напруженості електростатичного поля на поверхні нанотрубок [10] та значним радіусом їх кривизни.

Виходячи з передбачувальної високої реакційної здатності портів ВНТ [10], актуальним буде дослідження комплексів амінокислот з вуглецевими нанотрубками, в яких біомолекули розміщені біля портів нанотрубок. Для вирішення даного завдання було побудовано моделі таких комплексів та знайдено їх рівноважні структури, які подані на рис. 6.

Як видно з рис. 6, структура комплексів амінокислот з портами ВНТ типу (8,0) є відмінною не лише для різних амінокислот, але й для САК, які розміщені по різні сторони ВНТ. Така поведінка амінокислот вочевидь зумовлена електростатичним полем, яке існує в околі портів нанотрубки [10, 14]. Зважаючи на те, що діаметр ВНТ типу (8,0) становить 0,63 нм [15–16], а довжина між периферійними атомами амінокислот змінюється від 0,51 нм у молекули цистеїну до 0,95 нм у цистину, то стеричні перешкоджають проникненню згаданих амінокислот в порожнину ВНТ, хоча якщо порівнювати рис. 3–5 з рис. 6, то така можливість не виключається. Слід пам'ятати ще й про енергетичні бар'єри, які можуть бути як при вході в ВНТ, так і при виході.

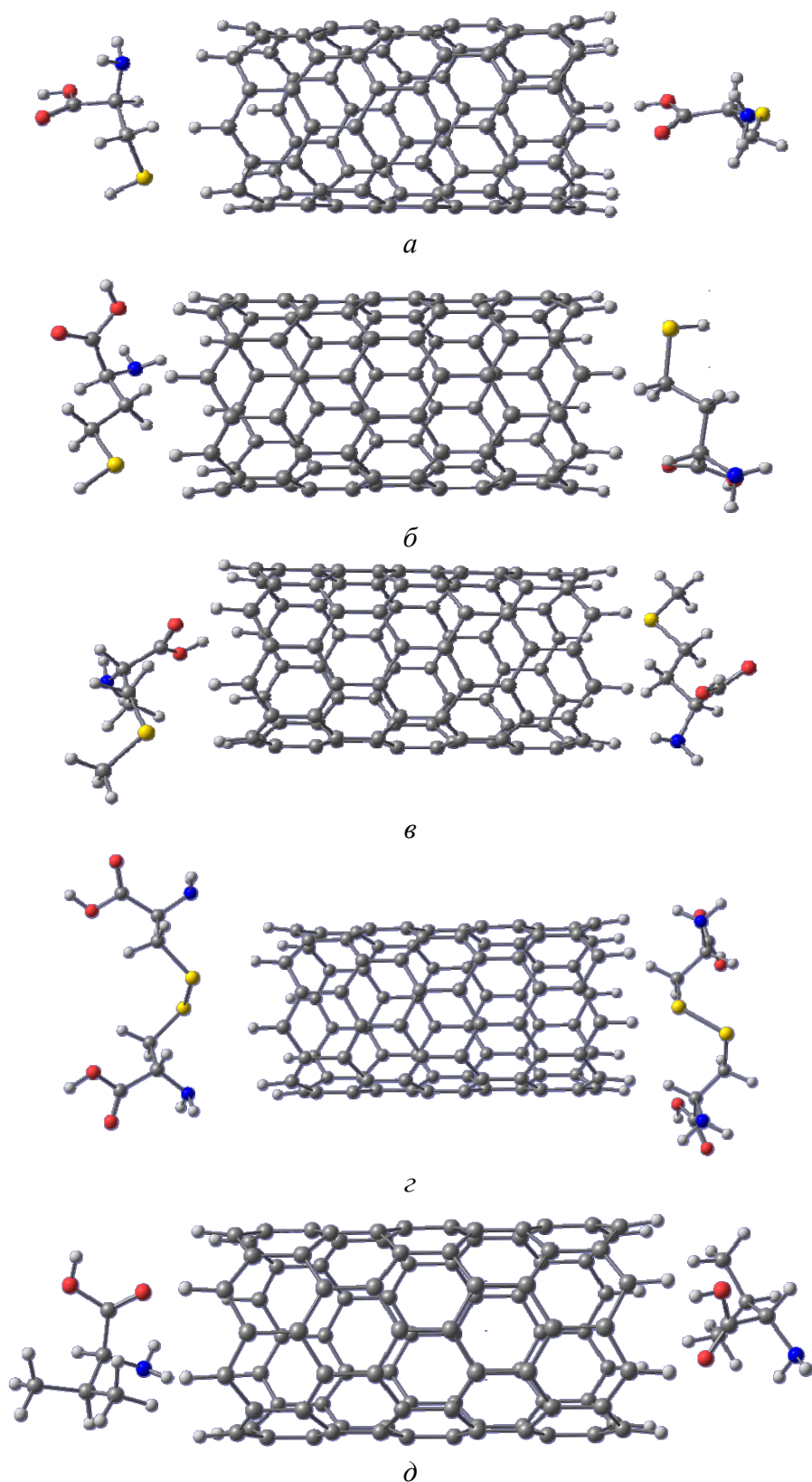


Рис. 6. Структури комплексів ВНТ типу (8,0) з амінокислотами: *a* – цистеїну, *б* – гомоцистеїну, *в* – метіоніну, *г* – цистину та *д* – валіном.

На рис. 7 подано рівноважну структуру комплексів амінокислот, розміщених в околі портів ВНТ типу (6,6).

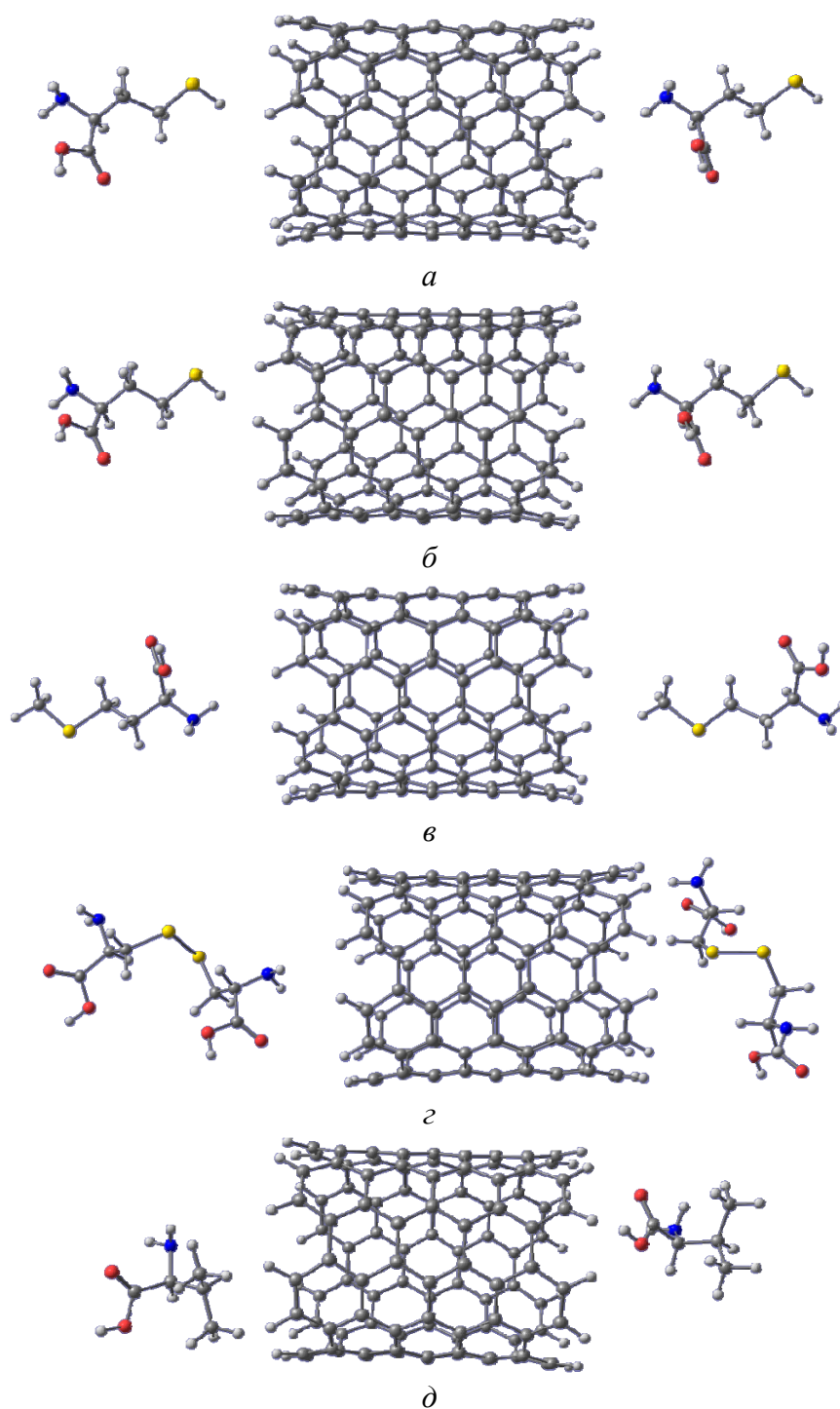


Рис. 7. Структури комплексів ВНТ типу (6,6) з амінокислотами: *а* – цистеїном, *б* – гомоцистеїном, *в* – метіоніном, *г* – цистином та *д* – валіном.

З рис. 7 *а* – 7 *в* видно, що у випадку цистеїну, гомоцистеїну та метіоніну не відбулося значних змін у структурі комплексу після досягнення положення рівноваги оптимізації геометричних параметрів, а у випадку цистину та валіну (рис. 7 *г* та 7 *д*) амінокислоти займають положення, які невідповідають початковим заданим моделям. Це свідчить про те, що існує взаємодія між портами ВНТ типу (6,6) та цими амінокислотами. Кількісні параметри взаємодії амінокислот з портами ВНТ типу (6,6) на прикладі теплових ефектів подані у табл. 2, з яких видно, що існує принципова відмінність у взаємодії одних і тих же амінокислот з різними типами ВНТ.

Таблиця 2. Ентальпії утворення рівноважних комплексів амінокислот з портами ВНТ типу (8,0) та (6,6) (PM3)

Амінокислота	Ентальпія утворення, кДж/моль	
	(8,0)	(6,6)
Цистеїн	-29,4	-0,3
Гомоцистеїн	-40,9	-0,8
Метіонін	-47,8	0,1
Цистин	-40,9	-10,3
Валін	-50,6	-30,9

Таким чином, в роботі було змодельовано взаємодію декількох амінокислот як з поверхнею вуглецевих нанотрубок типу (8,0) та (6,6), так і з їх портами. Встановлено, що поверхні нанотрубок є досить інертною до взаємодії як звичайних амінокислот (на прикладі валіну) так і сірковмісних. Натомість, взаємодія розглянутих біомолекул сильно виражена з портами вуглецевої нанотрубки типу (8,0) та значно слабше з ВНТ типу (6,6). Отже, при створенні сенсорів на сірковмісні амінокислоти чи при використанні їх як модифікаторів, доцільно використовувати вуглецеві нанотрубки типу (8,0), взаємодія розглянутих біомолекул з якими носить яскраво виражений характер.

Література

1. Shim M., Kam N.W.S., Chen R.J., Li Y., Dai H. Functionalization of carbon nanotubes for biocompatibility and biomolecular recognition // *Nano Lett.* – 2002. – V. 2, № 4. – P.285-288.
2. Yokoyama A., Sato Y., Nodasaka Y., Yamamoto S., Kawasaki T., Shindoh M., Kohgo T., Akasaka T., Uo M., Watari F., Tohji K. Biological behavior of hat-stacked carbon nanofibers in the subcutaneous tissue in rats // *Nano Lett.* – 2005. – V. 5, № 1. – P.157-161.
3. Sawada S., Hamada N. Energetics of carbon nano-tubes // *Solid State Commun.* – 1992. – V. 83, № 11. –917-919.
4. Iijima, S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // *Nature.* – 1993. – V. 363, № 6430. – P. 603-605.
5. Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls // *Nature.* – 1993. – V. 363, № 6430. – P. 605.
6. Wang N.; Tang, Z.K., Li G.D., Chen J.S. Single-walled 4 Å carbon nanotube arrays // *Nature.* – 2000. – V. 408, № 6808. – P. 50.
7. Tang, Z. K., Sun, H.D., Wang J., Chen J., Li G. Mono-sized single-wall carbon nanotubes formed in channels of AlPO4-5 single crystal // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 73, № 16. – P.2287-2289.
8. Li Z.M., Tang Z.K., Liu H.J., Wang N., Chan C.T., Saito R., Okada S., Li G.D., Chen J.S., Nagasawa N., Tsuda S. Polarized absorption spectra of single-walled 4 angstrom carbon nanotubes aligned in channels of an AlPO4-5 single crystal // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 87, №12. – P. 401.
9. Liang W.Z., Wang X.J., Yokojima S., Chen G.H. Electronic Structures and Optical Properties of Open and Capped Carbon Nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122, № 45. – P.11129-11137.
10. Дацюк А.М, Громовой Т.Ю., Лобанов В.В. Анализ свойств углеродных нанотрубок по картам распределения молекулярного электростатического потенциала // *Теорет. эксперим. химия.* – 2004. – Т. 40, № 5. – С.269-272.

11. Дацюк А.М., Лобанов В.В.. Квантово-хімічне дослідження взаємодії сірковмісних амінокислот з поверхнею SiO₂ // Науковий вісник Волинського державного університету ім. Л. Українки. – 2005. – № 2. – С.5-11.
12. Stewart J.J.P., Optimization of Parameters for Semiempirical Methods IV: Extension of MNDO, AM1, and PM3 to more Main Group Elements // J. Mol. Model. – 2004. – V. 10. – P. 155-164.
13. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic-structure system: Review // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, № 11. – P.1347-1363.
14. Дацюк А.М., Громовий Т.Ю., Сидоренко І.Г., Лобанов В.В. Несиметрична структура основних станів вуглецевих нанотрубок з вектором хіральності (8,0) // XVI Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених: Тези доповідей (20-24 вересня 2004 р.). – Ужгород. – Київ, “Київський університет”, 2004. – С. 144.
15. Iijima, S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // Nature. – 1993. – Vol. 363, № 6430. – P. 603-605.
16. Saito S., Sawada S., Hamada N. Electronic and geometric structures of C-76 and C-84 // Phys. Rev. B. Condensed Matter. – 1992. – V. 45, № 23. – P. 3845-3848.

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
РАЗНЫХ ТИПОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ**

А.М. Дацюк

*Институт химии поверхности им. О.О. Чуйка Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина*

Квантово-химическим методом PM3 исследовано взаимодействие углеродных нанотрубок (УНТ) типа (n,0) и (n,n) с аминокислотами. Получено равновесную структуру поверхности и портов УНТ (8,0) та (6,6) с молекулами цистеина, гомоцистеина, метионина, цистина и валина. Установлено, что поверхность нанотрубок достаточно инертна к взаимодействию как обычных аминокислот (на примере валина) так и серосодержащих. При этом, взаимодействие рассмотренных биомолекул сильно выражено с портами УНТ типа (8,0) и более слабее с ВНТ типа (6,6).

**QUANTUM CHEMICAL STUDIES INTERACTIONS DIFFERENT TYPE OF
CARBON NANOTUBES WITH AMINOACIDS**

A.M. Datsyuk

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

Interaction between carbon nanotubes (CNT) (n, 0) and (n, n) with amino acids has been investigation by semiempirical quantum-chemical method PM3. An equilibrium structures of the CNT (8.0) and (6.6) surface and ports with molecules of cysteine, homocysteine, methionine, cystine and valine were found. It were shown that the nanotube surface sufficiently inert to interaction as with common amino acids (for example, valine) and sulfuric aminoacids. The interaction of the considered biomolecules strongly turns with ports CNT of (8.0) and weaker with (6.6) CNT.