

PACS numbers: 61.48.De, 68.43.Mn, 81.16.Fg, 82.39.Pj, 87.15.N-, 87.85.Qr, 87.85.Rs

## **Загальні закономірності та особливості утворення біонаноккомпозитів ароматичних амінокислот з багат шаровими вуглецевими нанорурками**

М. В. Маніло, І. А. Ар'єв, Г. С. Литвинов\*

*Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 42,  
03142 Київ, Україна*  
*\*Національний технічний університет України «КПІ»,  
просп. Перемоги, 37,  
03056 Київ, Україна*

Експериментально досліджено та проаналізовано впливи експозиції, концентрацій, рН і структури ароматичних амінокислот на їх адсорбцію багат шаровими вуглецевими нанорурками. Одержано основні кількісні характеристики взаємодії амінокислот з вуглецевими нанорурками (константи швидкості, величини адсорбції, Гіббсові вільні енергії, посадкові майданчики молекул), побудовано кінетичні криві та ізотерми іммобілізації. Виявлено, що для всіх досліджених ароматичних амінокислот спостерігається унікальний дзвоноподібний максимум адсорбції в околі рН 6,0, а детальні параметри кінетики процесу іммобілізації, ізотерми, кількість та посадкові майданчики молекул адсорбату на поверхні вуглецевих нанорурок виявилися індивідуальними для різних амінокислот.

Экспериментально исследованы и проанализированы влияния экспозиций, концентраций, рН и структуры ароматических аминокислот на их адсорбцию многослойными углеродными нанотрубками. Получены основные количественные характеристики взаимодействия аминокислот с углеродными нанотрубками (константы скорости, величины адсорбции, свободные энергии Гиббса, посадочные площадки молекул), построены кинетические кривые и изотермы иммобилизации. Установлено, что для всех исследованных ароматических аминокислот одиночный колоколообразный максимум адсорбции наблюдается в окрестности рН 6,0. Детальные параметры кинетики процесса иммобилизации, изотермы, количество и посадочные площадки молекул адсорбата на поверхности углеродных нанотрубок оказались индивидуальными для разных аминокислот.

Influences of exposure, concentration, рН, and structure of aromatic amino acids on adsorption of them by multiwalled carbon nanotubes are investigat-

ed and analysed. Fundamental quantity characteristics of the amino acid interaction with the carbon nanotubes (such as rate constant, adsorption degree, Gibbs free energies, attachment-pad areas per molecule) are obtained. Based on the experimental data, kinetic curves and isotherms of immobilization are plotted. As found for the studied amino acids, there is a unique bell-like maximum of adsorption near 6.0 pH, but the detailed parameters of the immobilization kinetics, isotherms, molecules' quantity, and an area per adsorbed molecule are individual for each amino acid.

**Ключові слова:** біонаноккомпозити, ароматичні амінокислоти, вуглецеві нанорурки, адсорбція, рН-залежність.

*(Отримано 30 серпня 2013 р.)*

## 1. ВСТУП

Актуальним напрямом розвитку нанобіотехнологій є дослідження закономірностей утворення комплексів біомолекул з наноструктурами, які використовуються для створення біонаноккомпозитів, важливих для профілактики і лікування захворювань, викликаних локальним дефіцитом необхідних для організму клітинних компонентів. Фундаментом зв'язування елементів комплексів є універсальне явище фізико-хімічної сорбції, а виявлення оптимальних умов утворення біонаноккомпозитів виступає основою таких біотехнологій, у тому числі при використанні цілеспрямованого транспорту біологічно активних речовин до клітин-цілей. Серед біологічно активних речовин чільне місце займають, зокрема, ароматичні амінокислоти, які є незамінними складовими в побудові та функціонуванні клітин людського організму.

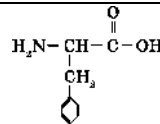
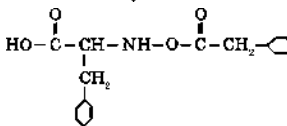
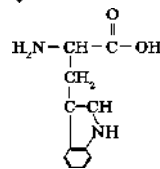
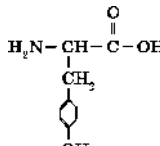
Раніше [1, 2] нами було вивчено умови утворення біонаноккомпозитів на основі процесу фізичної адсорбції алифатичних амінокислот поверхнею багатошарових вуглецевих нанорурок, перспективи використання яких широко обговорюються в літературі [3–7]. У пропонуваній статті представлено результати вивчення параметрів взаємодії ароматичних амінокислот, а саме, Phe, Trp, Tyr і карбобензоксифенілаланіну (Карбофен), з вуглецевими нанорурками (ВНР).

## 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

У дослідженнях використовували багатошарові ВНР (ТОВ «СПЕЦ-МАШ», м. Київ) з питомою поверхнею 254 м<sup>2</sup>/г, зовнішнім діаметром 10–20 нм, довжиною 1–10 мкм і вмістом мінеральних домішок не більше 1%, а також ароматичні амінокислоти марки «х.ч.» виробництва фірми «Reanal» (Угорщина).

Узагальнені та розраховані нами за літературними джерелами

**ТАБЛИЦЯ 1.** Фізико-хімічні властивості ароматичних амінокислот: структурна формула, Ван-дер-Ваальсові площі перерізів  $s_{\text{розр}}$ , розчинність за 25°C  $g$ , дипольний момент  $D$  [8, 9], поляризованість  $\alpha$  [9], індекс гідрофобності  $\lg P$ .

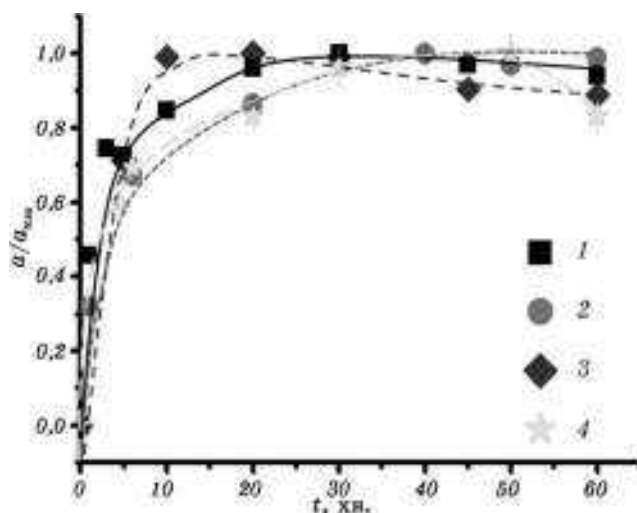
Амінокислота	Структурна формула	$s_{\text{розр}}$ , нм <sup>2</sup>	$g$ , г/дм <sup>3</sup>	$D$	$\alpha$ , Å <sup>3</sup>	$\lg P$
Phe		0,36	29,6	2,5	79,3	-1,4
Карбофен		0,76	-	-	327,9	-
Trp		0,40	0,45	2,08	176,4	-1,3
Tyr		0,36	11,4	3,35	85,5	-2,4

фізико-хімічні властивості, важливі для інтерпретації адсорбційних досліджень ароматичних амінокислот, наведено в табл. 1.

Утворення біонаноккомпозитів вивчали при температурі  $293 \pm 1$  К, на основі визначення адсорбції біомолекул поверхнею ВНР після перемішування в шейкері при значеннях рН, які регулювалися додаванням HCl, NaOH і буферних розчинів (ацетатного, фосфатного або боратного буферів з концентраціями 1 мМ). Концентрацію амінокислот визначали за поглинанням в ультрафіолеті на спектрофотометрі Specord UV Vis.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Результати кінетичних досліджень (рис. 1, табл. 1), свідчать, що загалом форми залежностей адсорбції від часу взаємодії є подібними для Trp, Tyr, Phe і Карбофен та близькими до кінетики аліфатичних амінокислот [1]. Зокрема, спостерігаються чотири стадії процесу іммобілізації: 1) швидка (перші 3–5 хв.) зв'язування до 70% адсорбату; 2) уповільнена (протягом наступних 2–15 хв.) іммобілізація залишку адсорбату; 3) насичення адсорбції з виходом на плато і 4) десорб-

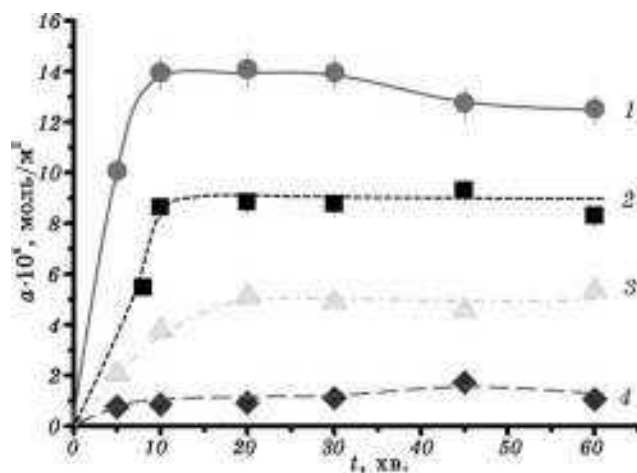


**Рис. 1.** Кінетика адсорбції ароматичних амінокислот (початкова концентрація амінокислот  $c = 1 \cdot 10^{-4}$  М; рН 6,0): 1 — Phe, 2 — Карбофен, 3 — Trp, 4 — Tyr.

ція до 20% адсорбованих молекул в розчин протягом 30 хв.

Відзначимо, що для ароматичних амінокислот (окрім Карбофен) насичення адсорбції спостерігалось набагато швидше, аніж для більшості аліфатичних амінокислот [1, 2].

рН-метричні дослідження, як і у випадку аліфатичних амінокислот [1, 2], виявили суттєву залежність адсорбції ароматичних амінокислот (рис. 2, 3) від цього важливого для структури та функцій



**Рис. 2.** Вплив рН на величину та кінетику адсорбції Trp ( $c = 1,5 \cdot 10^{-6}$  М): 1 — рН 6,0; 2 — рН 2,0; 3 — рН 9,2; 4 — рН 12,0.

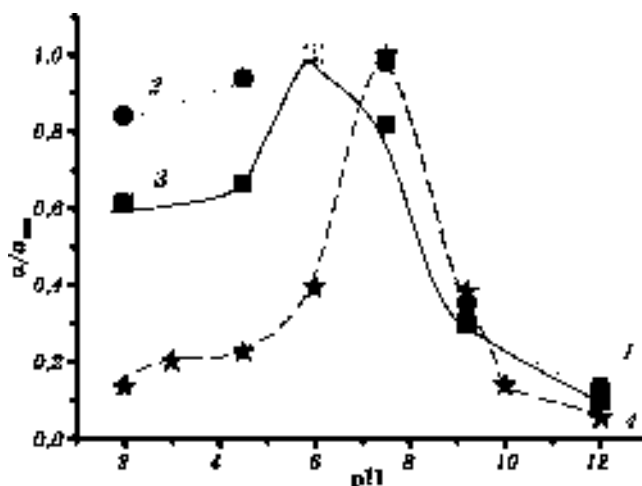


Рис. 3. рН-залежності адсорбції ( $a/a_{\max}$ ) ароматичних амінокислот ( $c = 1,5 \cdot 10^{-4}$  М): 1 — Phe, 2 — Trp, 3 — Карбофен, 4 — Тур.

біологічних сполук параметра водно-буферного середовища. Зокрема, значну залежність від рН виявлено при вивченні кінетики адсорбції. Це добре видно з наведених для прикладу на рис. 2 кінетичних кривих для Trp за різних рН.

Порівняння з результатами, наведеними в роботах [1, 2], показує суттєву відмінність у ході кривих рН-залежностей адсорбції аліфатичних та ароматичних амінокислот. Так, у Trp, Phe та Карбофен в околі ізоелектричної точки ( $\text{pH} \approx 6,0$ ) спостерігається максимум зв'язування (для Тур за рН 7,5), в той час, як для Gly,  $\alpha$ - та  $\beta$ -Ala, навпаки, тут мав місце мінімум адсорбції. Для ароматичних амінокислот у кислотній та лужній областях рН адсорбція прямує до мінімумів, а для Gly та  $\alpha$ -Ala — зменшується при зростанні кількості протонуваних на  $\text{COOH}$ -кінці молекул (на відміну від  $\beta$ -Ala [1, 2]), але зростає за лужних значень.

Разом з тим експериментальні дані свідчать, що при загальній подібності рН-залежностей спостерігались кількісні відмінності параметрів адсорбції різних ароматичних амінокислот: зокрема, за умов виконання експериментів вірогідно різняться максимальні кількості іммобілізованих молекул, дорівнюючи  $7,8 \cdot 10^{-8}$ ,  $9 \cdot 10^{-8}$ ,  $1,9 \cdot 10^{-6}$  і  $2,0 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup> для Trp, Карбофен, Phe і Тур, відповідно. Також індивідуальними виявились значення питомої адсорбції в лужному і кислотному середовищі для цих амінокислот, складаючи, відповідно, 0,6, 0,85, 0,34 і 0,15 при рН 2,0 та 0,1, 0,15, 0,23 і 0,07 при рН 12,0. Така поведінка свідчить про специфічність адсорбції поверхнею ВНР однакових за знаком заряду, але різними за атомно-груповим складом радикалами ароматичних амінокислот, що вка-

зує на принципову необхідність врахування індивідуальних особливостей амінокислот у межах однієї класифікаційної групи при проектуванні та конструюванні біонанокомпозитів на їхній основі. Зауважимо, що оскільки при віддаленні від ізоелектричної точки в обидва боки мають місце мінімуми адсорбції, зарядженість будь-якого з кінців ароматичних амінокислот, вірогідно, викликаючи перерозподіл електричного поля в межах молекули, зменшує зв'язування з ВНР.

Хід кривих рН-залежностей адсорбції ароматичних амінокислот досить добре корелює з концентрацією їхньої цвітер-йонної форми у всьому інтервалі рН [10], максимум якої розташовується в інтервалі рН 4,0–8,0, де нами і спостерігались максимальні значення адсорбції ароматичних амінокислот. При цьому відмічається деяка асиметричність дзвоноподібних кривих адсорбції відносно максимуму в околі значення рН 6,0 — більш швидке зменшення адсорбції при переході до лужних рН, ніж до кислих рН. Зокрема, при зменшенні концентрації іонів водню на чотири порядки від значення  $10^{-6}$  (до рН 10,0) адсорбція Trp та Карбофен зменшилась майже однаково, в 5 разів та тільки в 2 рази для Phe, а при відповідному зростанні концентрації водню від ізоелектричної точки на чотири порядки (до рН 2,0) адсорбція знижувалась набагато повільніше для Trp і Карбофен — у 1,25 і 1,6 рази, відповідно, і швидше (в 3 рази) для Phe. Тобто при зростанні концентрації позитивно заряджених, протонуваних форм адсорбція амінокислот знижувалась у 3 рази повільніше, ніж при відповідному зростанні концентрації негативно заряджених, аніонних форм. Індивідуальні відмінності для форм рН-залежностей у групі ароматичних амінокислот виявились у порівняно повільнішому зменшенні адсорбції молекул Phe при переході до лужних рН, де спостерігається чітка опуклість на лівому крилі кривої поблизу рН 9,4, що відповідає рК<sub>2</sub> цієї амінокислоти, та відміченому більш швидкому зменшенні адсорбції при переході до кислих рН.

У цілому виявлені залежності адсорбції амінокислот від рН природно пов'язувати з тим, що потенціал-визначальним йоном для амфолітів, в тому числі біологічного походження, є саме йон водню аналогічно випадкам адсорбції зарядженими поверхнями [11]. У той же час слід зауважити, що виявлені особливості при взаємодії амінокислот з незарядженою вуглецевою поверхнею є нетривіальними і потребують подальших експериментально-теоретичних досліджень. Зокрема, принциповий підхід для послідовної інтерпретації рН-залежностей адсорбції ароматичних амінокислот вуглецевими нанорурками доцільно застосовувати на основі відомої в біохімії рН-залежності константи Міхаеліса–Ментен для багатокомпонентних реакцій, розглянутої у [12].

На рисунку 4 зображено ізотерми адсорбції різних ароматичних амінокислот. Відмітимо, що при відносно невеликих концентраціях амінокислот їхня адсорбція поверхнею ВНР відповідає полімолеку-

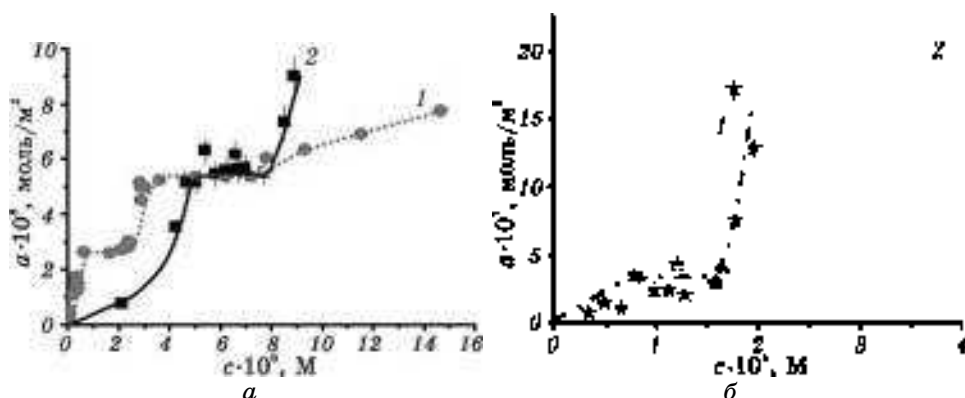


Рис. 4. Ізотерми адсорбції ароматичних амінокислот за рН 6,0: 1 — Трп, 2 — Карбофен (а); 1 — Трп, 2 — Phe (б). а — величина адсорбції, с — рівноважна концентрація амінокислоти в розчині.

лярній моделі [13]. Слід визнати, що подібні закономірності були виявлені нами раніше також і для ізоTERM адсорбції інших класів функціонально важливих низькомолекулярних біомолекул (аденозинмісних сполук [14] та аліфатичних амінокислот) багатопшаровими вуглецевими нанорурками.

Ізотерми адсорбції для різних ароматичних амінокислот виявляються подібними за загальним виглядом, але виявляють у деталях індивідуальні особливості. Відмітимо, що для Трп та Карбофен увігнута форма ізоTERM на першому і наступних шарах відповідає ізоTERMам третього і п'ятого (за Брунауером) типу, тоді як для Phe, Трп і аліфатичних амінокислот [1, 2] — опуклій формі ізоTERM першого (Ленгмюрового), другого і четвертого (за Брунауером) типу. При цьому Ленгмюрові форми вважаються типовими для моношарового заповнення, а четвертого і п'ятого типів — характерними для полімолекулярного заповнення шарів у пористих адсорбентах [15]. Окрім того, помітно відрізняються критичні концентрації адсорбатів, за яких починається і завершується утворення шарів. Моношарова адсорбція для молекул Phe завершується за їхньої концентрації у  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, Трп — за  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, Карбофен — за  $7,7 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, а Трп — за  $2,4 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Посадкові майданчики молекул  $s$ , розраховані за адсорбційними даними, та Ван-дер-Ваальсові площі проєкцій молекул  $s_{\text{розр}}$  [16, 17], а також енергетичні параметри адсорбції наведено в табл. 2.

Згідно з таблицею 2, одержані за адсорбційними даними значення посадкових майданчиків для молекул Трп, Трп та Карбофен у максимумі адсорбції на два порядки перевищують індивідуальні Ван-дер-Ваальсові площі проєкцій молекул, а також посадкові майданчики раніше досліджених нами аліфатичних амінокислот. Найменший посад-

**ТАБЛИЦЯ 2.** Енергетичні та топологічні параметри адсорбції ароматичних амінокислот поверхнею багат шарових вуглецевих нанорурок.

Амінокислота	$s, \text{нм}^2$	$s_{\text{розр}}, \text{нм}^2$	$-\Delta G, \text{кДж/моль}$
Trp	$62,9 \pm 0,1$	0,40	$33,6 \pm 0,2$
Карбофен	$32,1 \pm 0,1$	0,76*	$26,7 \pm 0,1$
Phe	$8,35 \pm 0,1$	0,36	$19,5 \pm 0,4$
Tyr	$13,3 \pm 0,1$	0,36	$18,4 \pm 0,2$
$\alpha$ -Ala**	$0,374 \pm 0,05$	0,38	$18,0 \pm 0,3$

\* За відсутності рентгеноструктурних даних розраховано нами за структурною формулою сполуки, виходячи із середніх довжин атом-атомових зв'язків та Ван-дер-Ваальсових радіусів зовнішніх атомів.

\*\* Для рН 6,0 за даними [1].

ковий майданчик ( $8,35 \text{ нм}^2$ ) займає молекула Phe, але і для неї ця величина більш ніж на порядок перевищує розраховану площу проекції.

Звертає на себе увагу, що посадковий майданчик Trp майже в 7 разів більший за такий для Phe, хоча площі Ван-дер-Ваальсових проекцій молекул, розраховані за лінійними розмірами, відрізняються тільки в 1,1 рази. Причому площа Ван-дер-Ваальсової проекції Trp є майже в два рази меншою за площу Карбофен, а посадковий адсорбційний майданчик, навпаки, — для Trp виявився в два рази більшим, ніж для Карбофен. Це може спричинятися специфічною модифікацією структури поверхні адсорбційного шару ароматичними амінокислотами з різним бічним радикалом.

Взагалі, внаслідок гідрофобності і взаємодій  $\pi$ - $\pi$ -стекингового типу [18], коли ароматичні кільця молекул адсорбату намагаються орієнтуватися паралельно кільцям адсорбенту [19], посадкові майданчики ароматичних амінокислот мають бути не меншими за площу ароматичного кільця. Розрахунки площ Ван-дер-Ваальсових проекцій дають значення у 0,36, 0,36, 0,40 та  $0,76 \text{ нм}^2$  для Phe, Tyr, Trp і Карбофен відповідно, що на порядки менше, ніж наведені в табл. 2 за адсорбційними даними.

Факт значного перевищення розмірів адсорбційних посадкових майданчиків відносно розрахованих за їх геометрією або густиною в кристалічному стані може свідчити про наявність селективних сайтів зв'язування ароматичних амінокислот, на відміну від однорідної адсорбції молекул аліфатичних амінокислот вуглецевими нанорурками [1] або на поверхні оксидів перехідних металів [20], для якої посадкові майданчики близькі до гранично малих і свідчать про квазикристалічне надщільне пакування. Зауважимо, що в роботі [21] з адсорбції Gly зарядженою поверхнею оксиду алюмінію розміри посадкового майданчика для цієї молекули помітно перевищують розраховані за геометричними розмірами або густиною в кристалі, що також вказує на активно-центрове зв'язування адсорбату.



Слід відмітити, що згідно з нашими даними для аліфатичних амінокислот [1, 2], а також для аденозину та його фосфатів [14] (сполук, які містять  $\pi$ -електронні кільця) величини адсорбційних посадкових майданчиків майже не відрізняються від площ їхніх Ван-дер-Ваальсових проекцій. Це означає, що при адсорбції ВНР механізми компактизації і топологія розташування молекул ароматичних амінокислот принципово відрізняються від випадків аденозинвмісних молекул та аліфатичних амінокислот. Поява в структурі амінокислоти бокового радикалу, що містить  $\pi$ -електронне кільце, призводить до значного зростання майданчиків цих молекул за їхньої адсорбції вуглецевою поверхнею у водному середовищі, очевидно, за рахунок гідрофобно-ентропійних ефектів.

Зауважимо, що розчинність аденозинвмісних сполук, зокрема АТФ ( $\cong 1000$  мг/мл [14]), є одного порядку з аліфатичними амінокислотами (для прикладу, розчинність Gly  $\cong 250$  мг/мл [13]), розчинність Phe і Trp майже на порядок нижча (відповідно 30 і 11 мг/мл [13]), ніж для аліфатичних амінокислот.

Для бішарової адсорбції посадкові майданчики амінокислот складають відповідно  $2,85 \text{ нм}^2$  та  $61,7 \text{ нм}^2$  для Phe і Trp.

Розраховані на основі наших даних енергії адсорбції молекул ароматичних амінокислот ВНР дають максимальні значення в інтервалі 20–35 кДж/моль, що в два–три рази перевищує теоретично розраховані в наближенні переважання водневих зв'язків енергії дисоціації ароматичних амінокислот з напівпровідниковими вуглецевими нанорурками типу «зигзаг» [22]. Якісне узгодження відмічається з розрахунками енергій дисоціації ароматичних амінокислот з поверхні ВНР конформації «крісло» [23].

Поряд з цим одержані з адсорбційних експериментів величини Гіббсових енергій для ароматичних амінокислот виявились у 1,5–2 рази більшими за значення для аліфатичних амінокислот, що, можливо, пояснюється суттєвим внеском гідрофобних ефектів і, особливо, стекінгових взаємодій  $\pi$ -електронних кілець ароматичних амінокислот з  $\pi$ -електронними циклами атомів вуглецю, об'єднаних у безперервну кільцеву мережу нанорурки. Проте слід визнати деяку суперечливість щодо меншого значення Гіббсової енергії в Карбофен у порівнянні зі значенням для Trp при тому, що перший містить два розділених фенільних кільця, загальна площа і гідрофобність яких перевищує, площу катаконденсованих  $\pi$ -електронного шести- і п'ятичленних кілець Trp. Для тирозину, хімічна структура якого відрізняється від фенілаланіну появою гідроксильної групи на місці гідрогену в ароматичному радикалі, спостерігалось зниження Гіббсової енергії приблизно на один кДж/моль (табл. 2). Показово в цьому сенсі, що також набагато меншими в порівнянні з ароматичними амінокислотами є енергії адсорбції аденозинвмісних сполук вуглецевими нанорурками, вірогідно, це є наслідком наявності в їхній структурі ліофільної ОН-групи [14].

У цілому одержані нами результати щодо вільних енергій ароматичних амінокислот якісно корелюють з даними роботи з адсорбції Phe, Tyr і Trp на іншому вуглецевому сорбенті — графітованій сажі Гіперкарб [24], автори якої схильні пояснювати відмінності в абсолютних величинах енергій зв'язування різних ароматичних амінокислот впливом значного внеску поляризаційно-індукційних ефектів, які в свою чергу (як і гідрофобність) залежать від розмірів молекул амінокислот. При цьому слід зауважити на відсутності прямої кореляції енергій адсорбції з розмірами та залежними від них поляризованістю і дипольними моментами молекул ароматичних амінокислот (табл. 1), що зрозуміло, оскільки, окрім поляризаційно-індукційних ефектів, свій внесок в параметри адсорбції мають давати сили водневого, дисперсійного та інших видів взаємодій, властивих для фізичної адсорбції амінокислот, а експериментально спостережувані ефекти є проявом складної комбінації всіх взаємодій молекул адсорбату з поверхнею адсорбенту.

Розраховані Гіббсові вільні енергії для бішарової адсорбції ароматичних амінокислот виявляються значно меншими ніж на першому шарі і становлять  $-8,7$  кДж і  $-11,8$  кДж відповідно для Trp і Phe. Подібний ефект спостерігався і для аліфатичних амінокислот, наприклад, для Glu за рН 6,0 значення Гіббсової вільної енергії було значно меншим для бішарової адсорбції і складало  $-5,5$  кДж. Таке зменшення природно пояснювати зменшенням дисперсійних і поляризаційних взаємодій з поверхнею при віддаленні молекул та екрануванні першим шаром молекул притягання другого шару до поверхні. Зрозуміло, що молекули амінокислот другого шару зв'язуються з молекулами першого шару при переважанні інших компонентів, (наприклад, прямих електростатичних чи диполь-дипольних між молекулами амінокислот сусідніх шарів) у порівнянні з механізмами взаємодії молекул першого шару з поверхнею.

Аналогічно випадку аліфатичних амінокислот енергія адсорбції ароматичних амінокислот у композиті з ВНР виявляється рН-залежною. Але на відміну від аліфатичних амінокислот, для яких спектр рН-залежності енергії адсорбції має вигляд кількох нерегулярно розташованих максимумів і мінімумів, спектр енергій адсорбції ароматичних амінокислот в інтервалі рН 1,84–12,05, являє собою один широкий максимум в околі ізоелектричної точки.

#### 4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що у водних розчинах адсорбція ароматичних амінокислот багат шаровими ВНР описується кінетикою, топологією та величинами вільних енергій адсорбції, характерними для низькоенергетичної, фізичної сорбції з нещільним заповненням поверхні сорбенту моношаром адсорбату. Виявлено залежності адсорбції від рН

розчину, які мають загальні закономірності поряд із певними індивідуальними особливостями для ароматичних амінокислот відмінної фізико-хімічної будови.

Для всіх досліджених ароматичних амінокислот кінетика адсорбції має виражений багатостадійний характер: на першій стадії, тривалістю до трьох хвилин, зв'язується до 70% молекул адсорбатів, далі адсорбція уповільнюється і виходить на насичення, після чого спостерігаються певні коливання сорбції–десорбції.

Залежності величин адсорбції ароматичних амінокислот від концентрації водневих іонів мають виражений максимум, положення якого корелює з концентраціями цвіттер-йонних форм амінокислот. рН-положення максимумів і, особливо, форми кривих рН-залежностей адсорбції виявляються індивідуальними для різних ароматичних амінокислот.

Ізотерми адсорбції ароматичних, як і алифатичних амінокислот, мають східчасті, типові для моделі полімолекулярної адсорбції форми, параметри яких варіюють зі змінами рН неоднаково для різних амінокислот.

Посадкові майданчики для молекул ароматичних амінокислот на поверхні ВНР залежать від рН розчину, що вказує на фізичний характер взаємодії, який допускає зміни щільності та орієнтації розташування молекул у поверхневому шарі зі змінами параметрів середовища. На відміну від щільного пакування алифатичних амінокислот, ароматичні амінокислоти розташовуються на поверхні нанорурок на відстанях у декілька нанометрів, а їхні посадкові майданчики на порядки перевищують розміри Ван-дер-Ваальсових проекцій.

Для різних ароматичних амінокислот за фіксованих значень рН суттєво відрізняються концентрації адсорбату, за яких відбувається формування першого і наступних шарів адсорбції. Виявлено, що критичні значення концентрацій адсорбатів, необхідні для формування першого і наступних шарів адсорбованих нанорурками молекул, змінюються у широкому інтервалі зі змінами рН воднобуферних розчинів.

Гіббсові вільні енергії, досягаючи 20–35 кДж/моль, є достатніми для утворення стабільних за фізіологічних температур біонаноконструктивів і характерні для фізичного, залежного від умов середовища, оберненого зв'язування, що важливо для управління вивільненням діючих біоактивних речовин після їхньої доставки до мішеней нанороботами-транспортерами.

Величини абсолютної та питомої адсорбції ароматичних амінокислот вуглецевими нанорурками, якісно корелюючи з розчинністю різних амінокислот, виявляються на порядок меншими порівняно з алифатичними амінокислотами.

Результати виконаних досліджень є технологічними орієнтирами для оптимізації створення біонаноконструктивів із потрібною пове-

рхневою концентрацією ароматичних амінокислот-функціоналів ВНР шляхом варіацій часу, рН і концентрацій адсорбатів.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. М. В. Маніло, І. А. Ар'єв, Г. С. Литвинов, *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*, № 3: 61 (2012).
2. М. В. Маніло, І. А. Ар'єв, Г. С. Литвинов, *Доповіді НАН України*, № 9: 113 (2012).
3. М. В. Маніло, І. А. Ар'єв, Г. С. Литвинов, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 9, № 3: 719 (2011).
4. Д. М. Ротко, С. В. Прилуцкая, Е. И. Богущкая, Ю. И. Прилуцкий, *Биотехнологія*, 4, № 5: 9 (2011).
5. M. Prato, K. Kostarelos, and A. Bianco, *Account Chem. Res.*, 41, No. 1: 60 (2008).
6. A. Bianco and M. Prato, *Adv. Mater.*, 15: 1765 (2003).
7. A. Bianco, M. Prato, and K. Kostarelos, *Current Opinion in Chemical Biology*, 9: 674 (2005).
8. S. A. Siddiqui, A. K. Pandey, A. Dwivedi, S. Jain, and N. Misra, *J. Chem. Pharm. Res.*, 2, No. 4: 835 (2010).
9. Е. С. Кузнецова, *Хроматография, масс-спектрометрия и молекулярно-статистические расчеты адсорбции аминокислот и их производных на углеродных сорбентах* (Автореферат дис. ... канд. хим. наук) (Москва: Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН: 2009).
10. М. В. Маніло, І. А. Ар'єв, Г. С. Литвинов, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 10, № 2: 405 (2012).
11. D. W. Fuerstenau, *Chemistry of Bio-Surfaces*, 1, No. 1: 143 (1971).
12. Д. Мецлер, *Биохимия* (Москва: Мир: 1980), т. 2, с. 57.
13. *Химическая энциклопедия* (Ред. И. Л. Кнунянц) (Москва: Советская энциклопедия: 1988), т. 1, с. 56.
14. М. В. Манило, Т. А. Алексеева, И. А. Арьев, Н. И. Лебовка, *Коллоид. журнал*, 73, № 2: 235 (2011).
15. А. Адамсон, *Физическая химия поверхностей* (Москва: Мир: 1979), с. 329.
16. А. И. Китайгородский, Ф. М. Зоркий, *Строение органического вещества* (Москва: Наука: 1982), т. 2.
17. O. Vakke and A. Mostad, *Acta Chemica Scandinavica*, No. 34B: 559 (1980).
18. В. Зенгер, *Принципы структурной организации нуклеиновых кислот* (Москва: Мир: 1987), с. 143.
19. М. В. Волькенштейн, *Биофизика* (Москва: Наука: 1988), с. 231.
20. И. Б. Дмитриева, *Адсорбция азот- и кислородсодержащих органических биологически активных веществ из водных растворов на поверхностях оксидов переходных металлов* (Автореферат дис. ... д-ра хим. наук) (Санкт-Петербург: СПбГУ: 2009).
21. S. Moitra, G. L. Mundhara, and J. S. Tiwari, *Journal of Colloid and Interface Science*, 125, No. 2: 420 (1988).
22. A. de Leon, A. F. Jalbout, and V. A. Basiuk, *Computational Materials Science: Theoretical Insights*, 44: 310 (2008).
23. A. de Leon, A. F. Jalbout, and V. A. Basiuk, *International Journ. Quantum Chemistry*, 110: 953 (2010).
24. Е. С. Кузнецова, А. К. Буряк, *Сорбционные и хроматографич. процессы*, 9, вып. 5: 616 (2009).