

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри нанофізики конденсованих середовищ
проф. Валерій Антонович Скришевський
Протокол №____ засідання кафедри
від “____” _____ 2023 р.

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ
МОЛЕКУЛ ЦЕЛЮЛОЗИ З ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОСТРУКТУРОВАНИМИ
МАТЕРІАЛАМИ

Випускна кваліфікаційна робота магістра
студента спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали
ОП Високі технології (Прикладна фізика та наноматеріали)

Ісокова Тимура Джамшедовича

Науковий керівник
доктор ф.-м. наук кафедри оптики
Хижний Юрій Анатолійович

Робота виконана у НДЛ
«Спектроскопія конденсованого стану речовини»
КНУ імені Тараса Шевченка
під керівництвом с.н.с. **С.Г. Неділька**

Оцінка захисту роботи

АНОТАЦІЯ

Випускна кваліфікаційна робота магістра: с. 49, рис. 31, діаграм 1, 1 додаток, 25 джерел.

Ісоков Т. Д. Теоретичні та експериментальні дослідження взаємодії молекул целюлози з вуглецевими наноструктурованими матеріалами. Кваліфікаційна робота магіста за напрямом підготовки ОП Високі технології, спеціалізація «Прикладна фізика та наноматеріали» – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, науково-навчальний інститут високих технологій – Київ – 2023.

Науковий керівник: д. ф.-м. н., с.н.с., Хижний Ю.А., старший н.с. НДЛ «Спектроскопія конденсованого стану речовини».

Роботу присвячено вивченню експериментальними та теоретичними методами взаємодії молекул, кластерів і ланцюгів молекул целюлози із вуглецевими наноструктурованими матеріалами (окисдований графен) та поверхнево-активними речовинами (ПАР).

Із застосуванням спектроскопії інфрачервоного поглинання та комбінаційного розсіяння досліджено спектральний склад тонких плівок наноцелюлози, оксидом графену, а також композиту на їх основі в комбінації з ПАР та виявлено прояви їх взаємовпливу.

З використанням програмних пакетів Gaussian розраховано електронну структуру молекул, ланок та ланцюгів целюлози. Виявлено їх взаємодію із оксидними групами та ПАР в різних комбінаціях складових системи. Визначено енергії зв'язку між ними, а проаналізовано розподіл електронної густини

Ключові слова: наноцелюлоза, оксид графену, SDS, композит, комбінаційне розсіяння, інфрачервоне поглинання, енергія зв'язку.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
Розділ 1. Теоретичні відомості.	8
1.1 Целюлоза	8
1.2 Молекула SDS	10
1.3 Оксид графену.....	12
Розділ 2. Методи розрахунку	14
2.1 Топологія електронної густини.....	14
2.2 Енергія зв'язку	17
Розділ 3. Моделювання та розрахунки.	18
3.1 Моделювання целюлози та оксиду графену.....	18
3.2 Адсорбція МЦ на поверхнях графену модифікованого поверхневими групами.....	19
3.3 Пошук оптимальної геометрії молекули SDS.	23
3.4 Адсорбція SDS на графені.	24
3.5 Адсорбція SDS на оксидованому графені.....	26
3.6 Адсорбція SDS на МЦ (3).....	28
3.7 Адсорбція в системі GR-SDS-МС.....	29
3.8 Аналіз енергії зв'язку E_b для адсорбції SDS у випадку різних зарядів системи.....	32
3.9 Аналіз електронної густини	33
Розділ 4. Експериментальна частина	37
4.1 Вимірювання інфречервоних спектрів.....	37
4.2 Вимірювання спектрів комбінаційного розсіяння.	40
Висновок	44

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	45
ДОДАТОК А.....	48

ВСТУП

Останні десятиліття характеризуються широким застосуванням полімерних композитів, які замінюють традиційні матеріали в різних сферах. Властивості композитних матеріалів безпосередньо залежать від їх складу, вмісту компонентів та взаємодії між ними [1]. У сучасній світовій економіці все більше акцентується на пошуку доступних, екологічних та необмежених джерел полімерних композитів. В цьому контексті природні волокна рослин, такі як джут, льон, та інші, здобули особливу увагу як потенційні компоненти для створення композитів. Їх привабливість полягає в їхній низькій вартості, малій масі та біологічному розкладі. Крім того, ці рослинні волокна можна вирощувати в значних кількостях [2, 3].

Однак, для досягнення оптимальних властивостей композитів необхідно управляти взаємодією між складовими матеріалами. В цьому контексті поверхнево-активні речовини (ПАР) відіграють важливу роль. ПАР - це речовини, які мають властивості знижувати поверхневий натяг рідини або стабілізувати дисперсну систему. Вони можуть бути використані для поліпшення диспергування наночастинок у матриці композиту, забезпечення міцної адгезії між волокнами та матрицею, а також покращення деформаційних характеристик матеріалу [4]. ПАР можуть бути поверхнево-активними речовинами різного походження, такими як поверхнево-активні речовини на основі силікону, полімерні емульгатори, та інші.

Застосування поверхнево-активних речовин в композитних матеріалах має безліч переваг. Вони сприяють покращенню диспергування наночастинок у матриці, забезпечують однорідну розподілення складових матеріалів та формування міцного зв'язку між ними. Крім того, вони можуть підвищити механічну міцність, гнучкість та електропровідність композиту [5]. Використання ПАР також сприяє зниженню витрат енергії на виробництво композитів та покращує технологічні характеристики процесу формування.

Таким чином, поєднання природних волокон з ПАР та наночастинками вуглецю може привести до створення нового покоління нанокомпозитів з унікальними властивостями, такими як гнучкість, міцність, електропровідність та прозорість у видимому світловому спектрі. Використання поверхнево-активних речовин в цих композитах може відігравати важливу роль у покращенні взаємодії між компонентами та оптимізації їхніх властивостей. Дослідження та розробки в цій галузі мають великий потенціал для впровадження нових матеріалів у різноманітні сфери, включаючи електроніку, автомобілебудування та будівництво.

Метою цієї роботи було виявлення ознак взаємодії молекул nanoцелюлози та атомів окисованого графену в висушених плівках, з використанням поверхнево-активних речовин (ПАР). Серед застосованих методів експериментальних досліджень: Інфрачервона спектроскопія та спектроскопія комбінаційного розсіяння. Крім цього, використовуючи напівемпіричні методи розрахунку визначити характер та силу можливої взаємодії, які утворюються при контакті молекул целюлози з оксидними групами окисованого графену та молекулами SDS.

Актуальність теми

Останні кілька десятиліть полімерні композити замінюють багато звичних матеріалів і в різних сферах застосування. Очевидно, що властивості композиту безпосередньо пов'язані з його складовими та їх вмістом, а також з взаємодією між ними.

Сьогодні, світова економіка, насамперед, є зорієнтованою на пошук доступних, екологічних та невичерпних джерел полімерних композитів. У цьому контексті природні для виготовлення композитів привернули особливу увагу.

Поєднавши шари та волокна з матеріалів різного типу, а саме, з nanoцелюлози та з нановуглецевих структур, можна створити новітні

матеріали, в яких будуть поєднані корисні властивості різних мікро/нано матеріалів. Зокрема, такими якостями можуть бути гнучкість, міцність, електропровідність та прозорість в діапазоні видимого світла.

Розділ 1. Теоретичні відомості.

1.1 Целюлоза

Целюлоза, являючись біологічним полімером, складається з мономерів β -глюкози (рис. 1.1 б), у відмінну від крохмалю, який містить α -глюкозу як мономер (рис. 1.1 а). Вона майже нерозчинна у воді, відрізняючись властивостями від мономерів полісахаридів, і залежить не лише від складу, але й від структури молекули. Цих полісахаридів можна узагальнити за допомогою формули $(C_6H_{10}O_5)_n$, де n відповідає кількості повторюваних ланок у макромолекулі целюлози (рис. 1.2), яка може досягати мільйонів.

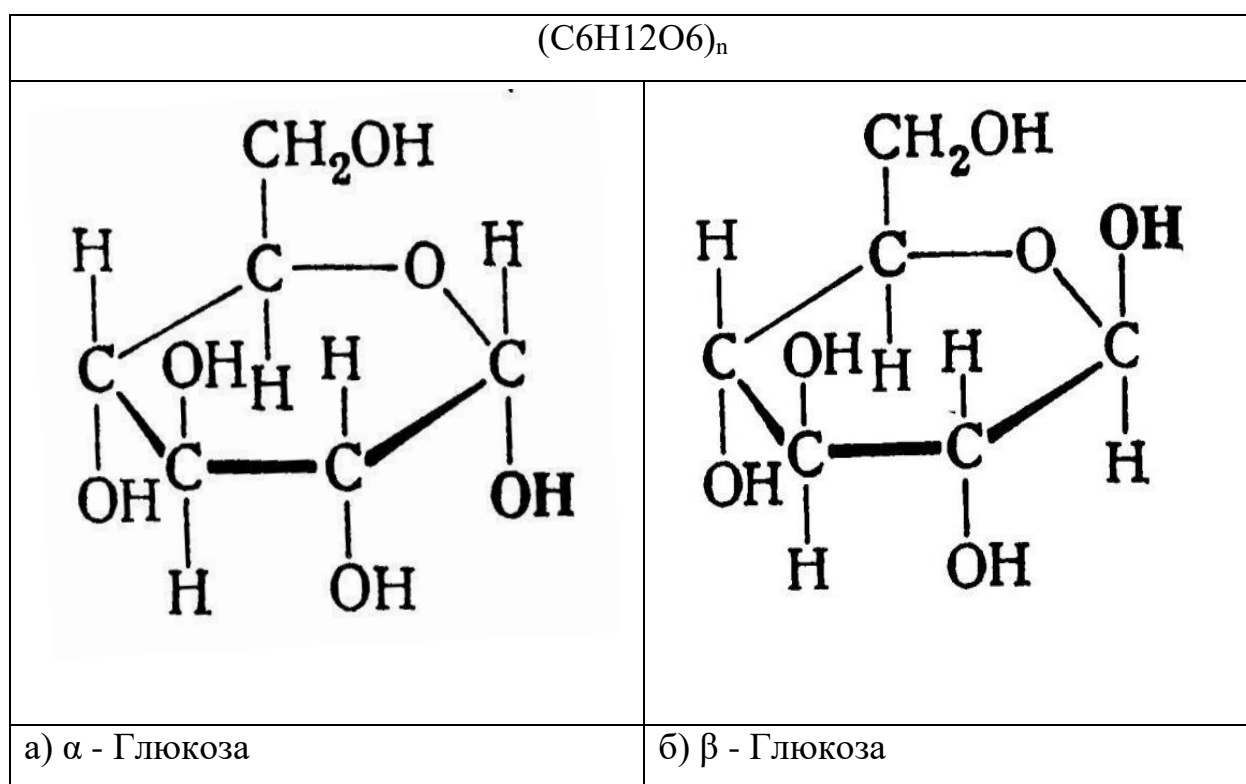


Рис 1.1 – Мономер крохмалю (а) та целюлози (б)

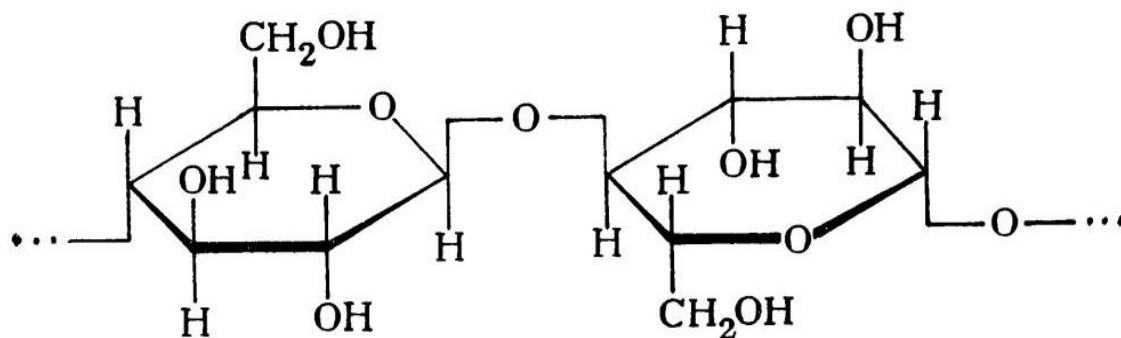


Рис 1.2 – Фрагмент макромолекули целюлози $(C_6H_{10}O_5)_n$ ланки якого з'єднані β -зв'язками.

Целюлоза відіграє важливу роль у рослинному світі як "будівельний матеріал", який формує структуру волокон і клітин рослин. Целюлозні волокна, такі як лігноцелюлозні волокна, проходять хімічну або механічну обробку, щоб усунути лігнін, геміцелюлозу та інші компоненти, залишивши тільки целюлозу[6]. Природні целюлозні волокна мають низький ступінь орієнтації, пористу структуру і зазвичай містять домішки, такі як лігнін та геміцелюлоза[4]. Штучні целюлозні волокна, які включають ліоцел, віскозу та віскозу, виробляють шляхом синтезу з природних джерел і можуть бути розглянуті як посередники між природними і штучними волокнами[5–7]. Ці штучні целюлози представляють собою однорідні нитки високої чистоти з чітко визначеним розміром. Морфологія волокон і їх тонка структура є ключовими факторами для будь-якого типу целюлозного матеріалу. Поняття "бахромчастих фібрил" використовується для опису організації целюлозних ланцюгів, які утворюють дрібну структуру волокна. В цій структурі кристаліти або впорядковані області пов'язані з менш впорядкованими або аморфними областями (рис. 1.3), утворюючи характерний зовнішній вигляд целюлозного волокна.

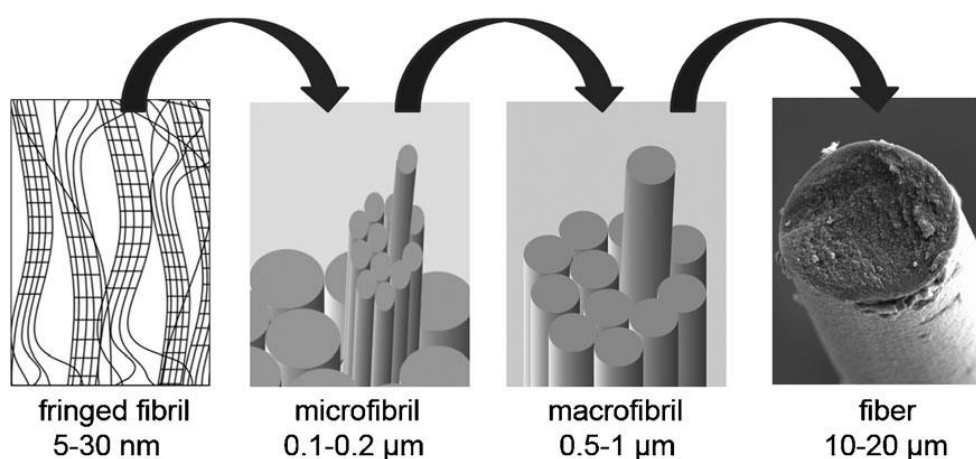


Рис. 1.3 – Структура целюлози (від фібрили до клітковини).

Структура природного волокна включає мікрофібрильовану целюлозу (MFC). Утворення MFC відбувається, коли окремі молекули целюлози (приблизно 36 одиниць) групуються разом у фібрили або мікрофібрили, які

подальше упаковуються в більші одиниці. Ці мікрофібрили мають довжину кілька мікрометрів і містять кристали целюлози, що зв'язані вздовж осі мікрофібрили з аморфними доменами (рис. 1.4)[8, 9].

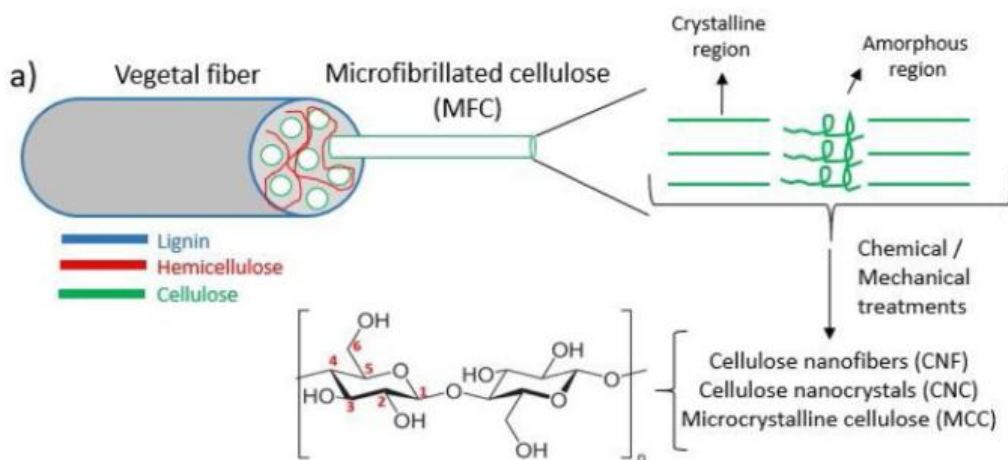


Рис. 1.4 – Від стебла до хімічної структури наноцелюлози.

MFC є цікавим матеріалом для армування композитів через його виняткові механічні властивості, а також простоту обробки та низьку вартість виробництва[9]. За своїми характеристиками CNF, який має розмір щонайменше 100 нм, привертає значну увагу у дослідженнях. Він відрізняється високою жорсткістю, низьким коефіцієнтом теплопередачі та великою площею поверхні [10].

1.2 Молекула SDS

Молекула SDS (додецил сульфат натрію) відноситься до класу аніонних поверхнево-активних речовин (ПАР), які також називаються аніонними детергентами. SDS є одним з найбільш поширених і добре вивчених поверхнево-активних речовин[12].

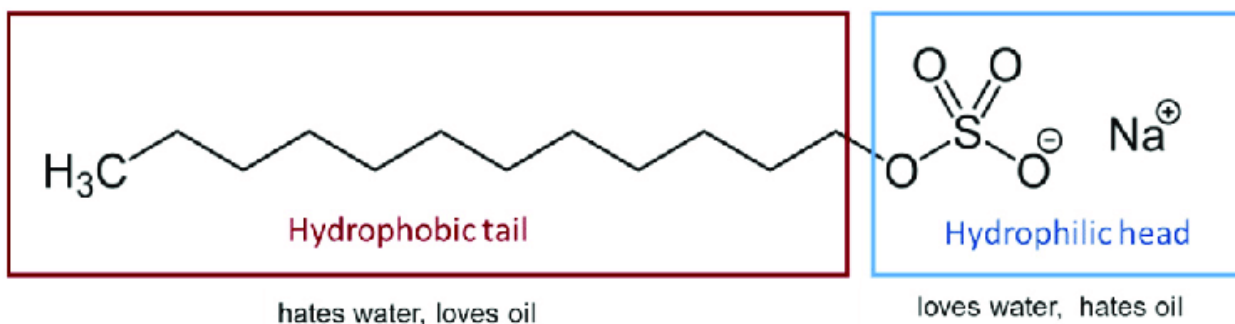


Рисунок 1.5 – Структура молекули SDS[11].

Молекула SDS складається з додецильного (лаурилового) хвостового фрагмента, що походить від лаурилової кислоти, який є гідрофобним (водонепроникним) і містить 12 вуглецевих атомів, і сульфатного головного фрагмента, який є гідрофільним (водорозчинним), де натрій виступає як контріон для збалансування заряду сульфатного аніона (рис. 1.5). Ця комбінація гідрофобного та гідрофільного характеру робить SDS ефективним поверхнево-активним агентом [11].

Одним з характерних властивостей SDS є його здатність утворювати міцеллу у водних розчинах. При достатній концентрації SDS молекули організуються у вигляді міцелл, де гідрофобні хвостики спрямовані всередину міцелли, а гідрофільні головки знаходяться на зовнішній поверхні. Це дозволяє SDS ефективно розчинити гідрофобні речовини та диспергувати їх у воді [12].

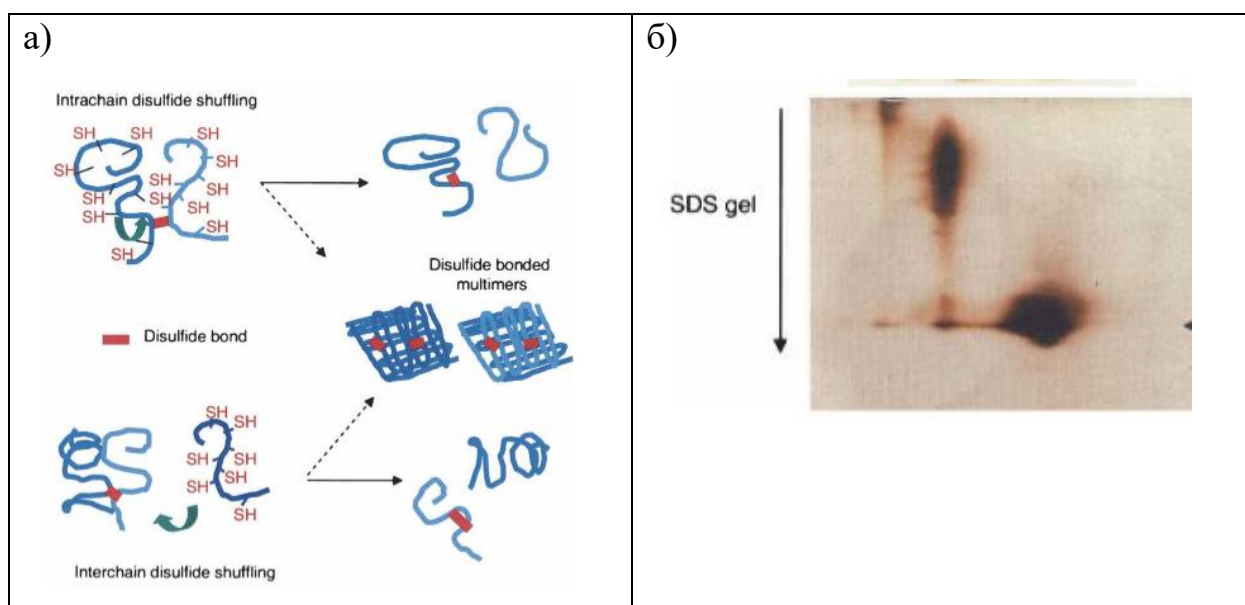


Рисунок 1.6 – Застосування SDS для електрофорезу. а) схема за якою відбувається денатурація білку в розчині ПАР б) фото гелевої матриці на яку на яку був нанесений розчин денатурованих білків[13].

SDS широко використовується у багатьох додатках. Одна з його найпоширеніших застосувань — це в розчиннику для електрофорезу білків, де він допомагає розчинити та дисоціювати білки (рис. 1.6а), щоб їх можна було

розділити за розміром на гелювій матриці (рис 1.66) [13]. SDS також використовується як миючий засіб, зокрема у виробництві миючих засобів для тіла та шампунів.

1.3 Оксид графену

Оксид графену (GO) як похідні графену, є об'єктом зацікавлення для досліджень та потенційних застосувань. Вони привабливі для фотоніки та електроніки, як уламки графену, а також як прекурсори для синтезу графену. Властивості оксидованого графену та відновленого оксидованого графену (rGO) значно залежать від їх структури, процедури виробництва та початкової сировини. Хімічний склад сировини, розмір частинок, площа поверхні, морфологія поверхні та теплова поведінка є деякими важливими параметрами, які визначають кінцеві властивості GO та rGO/графену [27].

Наявність значної кількості функціональних оксидних груп у складі цих матеріалів робить їх привабливими для використання як наповнювачів (філерів) у композиційних матеріалах. Ці функціональні групи забезпечують зв'язок між оксидованими сполуками графену та матрицею композитів. У порівнянні з графеном, GO з його кисневмісними функціональними групами має більше застосувань у галузі хімії поверхні. Фактично, rGO є проміжною структурою між сильно окисленим GO та ідеальним графеном, і має деякі властивості як GO, так і графен [28].

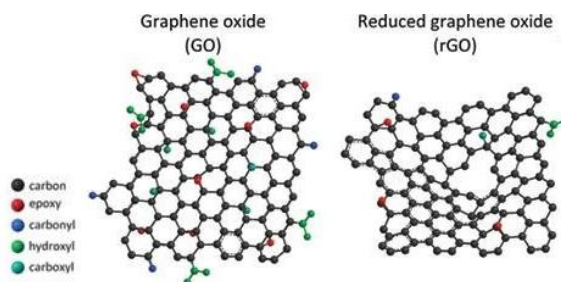


Рисунок 1.7 – Структура GO та rGO

Визначення та кількісна оцінка різних функціональних груп (рис. 1.7) у GO є складним завданням, і існує багато суперечок щодо його дійсної структури. Багато факторів, таких як вихідний графіт, методи окислення, хімічне відлущування та методи відновлення, впливають на характеристики

rGO. Для досягнення бажаних властивостей для композитів, тонких плівок або клеїв, необхідно враховувати різні фактори, такі як попередня обробка вихідного графіту, умови окислення, значення рН та контрольоване центрифугування [29].

Розділ 2. Методи розрахунку

2.1 Топологія електронної густини

Теорія «Атомів в молекулах» (AIM) що базується на кількісного опису розподілу електронної густини була запропонована Р. Бейдером.

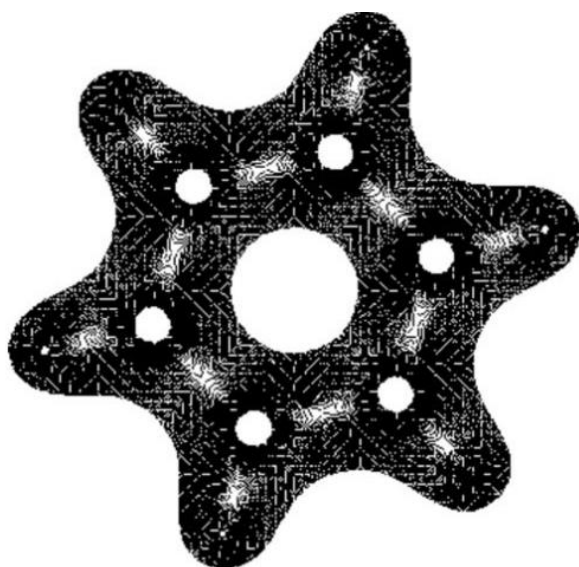
Основним мотивом AIM є використання щільності заряду або електронної густини молекул $\rho(\mathbf{r}; \mathbf{X})$ як транспортний засіб для вивчення природи зв'язку в молекулярних системах. Електронна густина в загальному вигляді може бути визначена як:

$$\rho(\mathbf{r}; \mathbf{X}) = N \int d\tau' \psi^*(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \psi(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \quad (2.1)$$

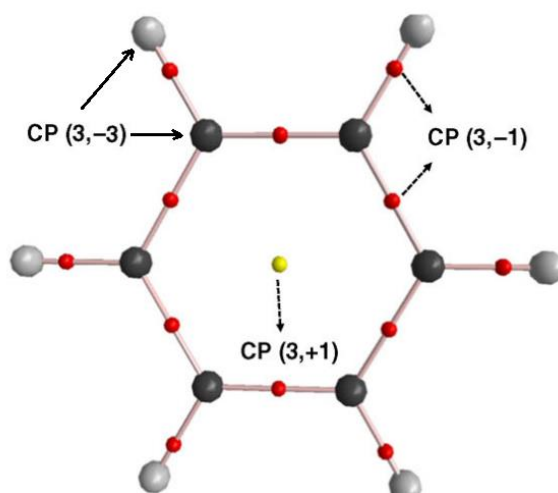
де N - номер електронів, \mathbf{x} – електронні координати, \mathbf{X} – ядерні координати, а $d\tau'$ – елемент об'єму системи, що розглядається [14].

Критичні точки відображаються у місцях, де електронна густина або її лапласіан $\Delta\rho$ зазнають зміни і можуть вказувати на особливості в розподілі електронної густини. Ці точки описуються виразом виду (A, B) , де: A – розмірність простору в якому побудована електронна щільність (як правило 3); B – сума знаків градієнтів електронної густини по координатних осях простору.

а)



б)



в)

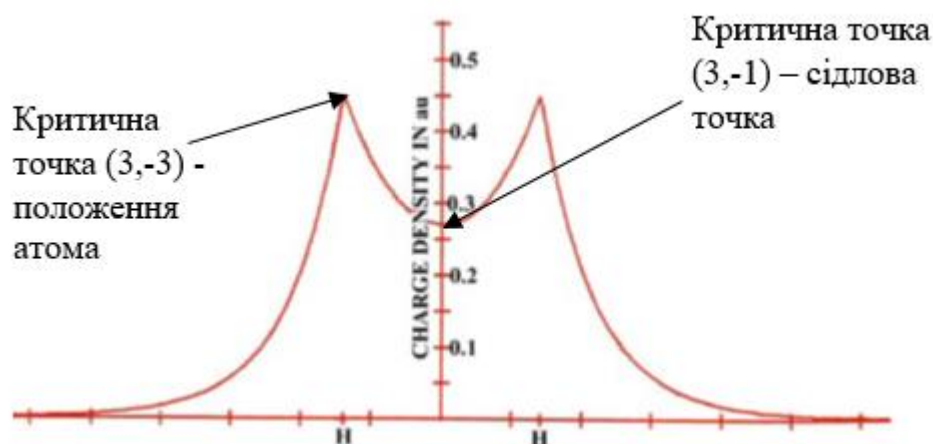


Рисунок 2.1 – а) Карта контурів електронної густини; б) Молекула бензолу та відповідні критичні точки [14]; в) Проекція електронної густини молекули H_2 .

Критичні точки (СР) електронної густини ρ включають точки:

- (3, -3) — мінімуму, що відповідають атомам в молекулі,
- (3, +1) — максимуму, що відповідає центру циклічної молекули,
- (3, -1) — сідловій точки електронної густини.

Критичні точки розподілу електронної щільності це екстремуми на поверхні електронної густини. Ці точки відображають розподіл електронної густини в молекулі (рис. 1а). Знання цих точок дозволяє аналізувати електронну структуру молекули, властивості зв'язків, характеристики реакцій та інші хімічні параметри.

З топологічного розподілу електронної густини бензолу видно (рис. 1а), що точка критичної щільності (3, -3) спостерігається в позиціях ядер. В термінології АІМ ядра виступають як атрактори градієнту розподілу електронної густини молекул.

На рисунку 2.1(б) видно, що точка критичної щільності (3, -1) знаходиться між кожною парою ядер, які зв'язані хімічним зв'язком у молекулі бензолу. Під час детального аналізу топологічних особливостей електронної густини було виявлено, що пари шляхів градієнту виходять з кожної точки критичної щільності (3, -1) і закінчуються в сусідніх атракторах [14].

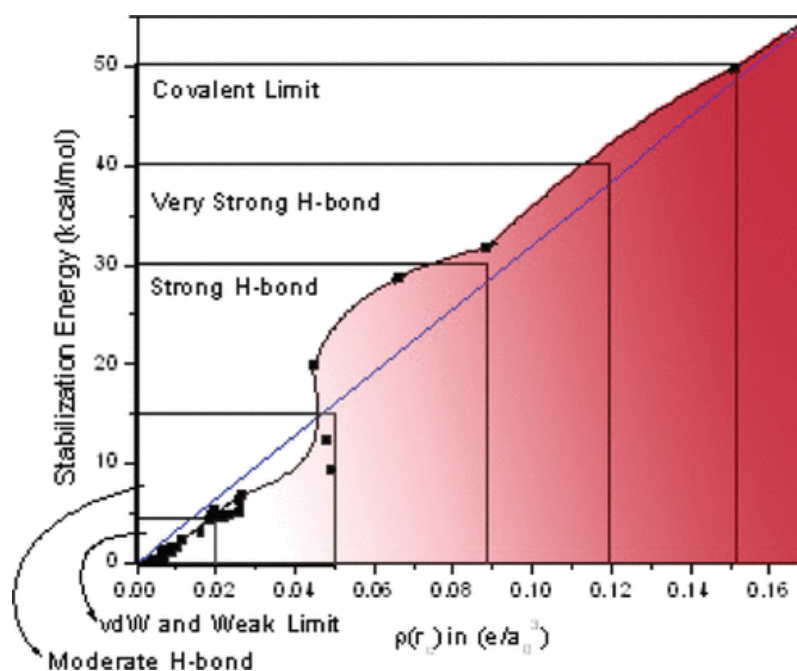


Рисунок 2.2 – Зв'язок електронної густини та енергії зв'язку молекули.

Критичні точки лапласіану електронної густини $\Delta\rho$ також включають точки мінімуму, максимуму та сідлові точки лапласіану електронної густини. Ці точки вказують на зміни в розподілі електронної густини та можуть бути пов'язані з характеристиками хімічних зв'язків (рис. 2.2)[15].

Значення $\Delta\rho(r) < 0$ свідчить про концентрацію заряду у напрямку лінії взаємодії. Концентрація заряду призводить до стиснення $\rho(r)$ перпендикулярно до лінії взаємодії і знижує потенційну енергію. Величина зниження потенційної енергії є більшою за кінетичну енергію в цьому ж регіоні, що створює притягуючу силу і зв'язану взаємодію. Значення $\Delta\rho(r) > 0$ означає, що взаємодію переважає стиснення $\rho(r)$ до кожного ядра. Паралельний градієнт і кривизна $\rho(r)$ є великими. У цьому випадку на ядра діють сили відштовхування [14].

2.2 Енергія зв'язку

Енергії зв'язку між адсорбентом, яким є може бути наприклад МЦ адсорбованою на поверхні GO, що зветься адсорбатом, було обчислено за формулою:

$$E_b = E_{AB} - E_A - E_B, \quad (2.1)$$

де E_{AB} – повна енергія геометрично-оптимізованої системи «адсорбент + адсорбат», E_A та E_B – повні енергії адсорбенту та адсорбату, обчислені окремо в тих же наближеннях.

$$E_{AB+C} = E_{ABC} - E_{AB} - E_C \quad (2.2)$$

$$E_{A+BC} = E_{ABC} - E_A - E_{BC} \quad (2.3)$$

де ABC – мінімум енергії потрійної системи, AB – мінімум енергії системи яка складається з перших двох фрагментів потрійної системи, BC – мінімум енергії системи яка складається з двох останніх фрагментів потрійної системи.

Приклад:

$$E_{AB+C} = E\{\text{GR}(4,4)\text{-SDS}[2]\text{-CM}(2)\} - E\{\text{GR}(4,4)\text{-SDS}[2]\} - E\{\text{MC}(2)\} = -0.079611$$

$$E_{A+BC} = E\{\text{GR}(4,4)\text{-SDS}[2]\text{-CM}(2)\} - E\{\text{GR}(4,4)\} - E\{\text{MC}(2)\text{-SDS}[1]\} = -0.000304$$

Слід зауважити що формулі GR(4,4)-SDS[2]-CM(2) адсорбентом буде виступати та молекула яка стоїть на початку – (GR(4,4)), а усе що записане далі у формулі буде адсорбатом. Позначка “[2]” після SDS означає що SDS повернута «хвостом» до адсорбенту, а позначка “[1]” – SDS повернута «головкою» до адсорбенту.

У формулі MC(2)-SDS[1] буде діяти таке саме правило: MC(2) – адсорбент, SDS повернута «головкою» до MC(2).

Розділ 3. Моделювання та розрахунки.

3.1 Моделювання целюлози та оксиду графену.

Для моделювання наноцелюлози було використано дволанкову та трьоланкову структуру молекули целюлози (рис. 3.1).

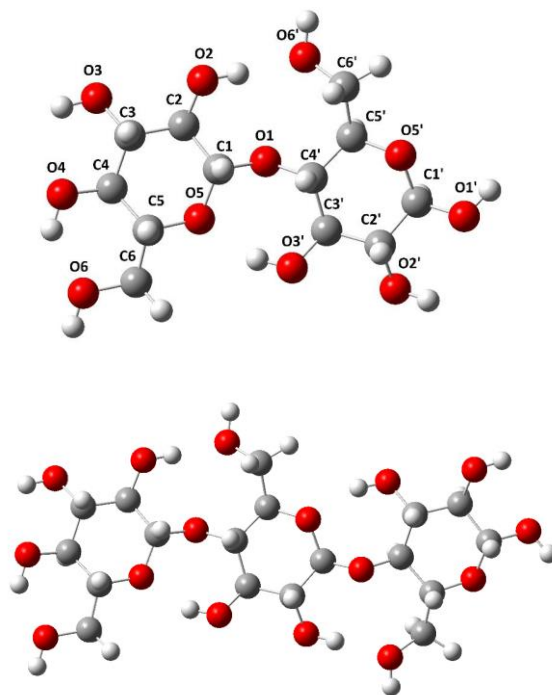
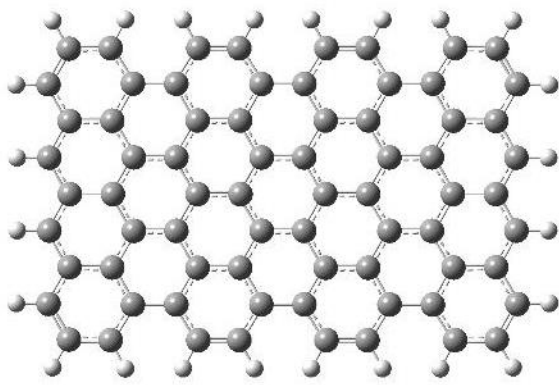


Рисунок 3.1 – Змодельовані структури целюлози

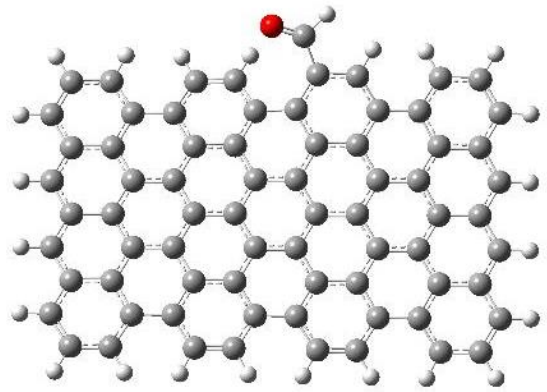
Змодельовані структури графену та GO зображені на рисунку 3.2. Моделювання виконувались в програмі Gaussian [16]. Оптимальна геометрія молекули визначалась шляхом пошуку мінімуму енергії в процесі оптимізації молекули. В якості методу розрахунку було використано метод DFT з використанням базису 6-31G. Файли з даними завантажувались на суперкомп'ютер в режимі віддаленого доступу. Приклад вхідних даних зображено у додатку А.

а)

б)



в)



г)

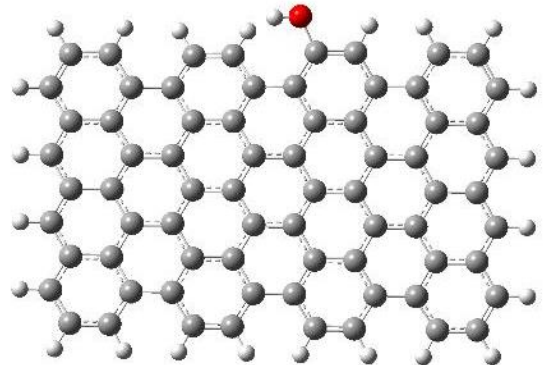
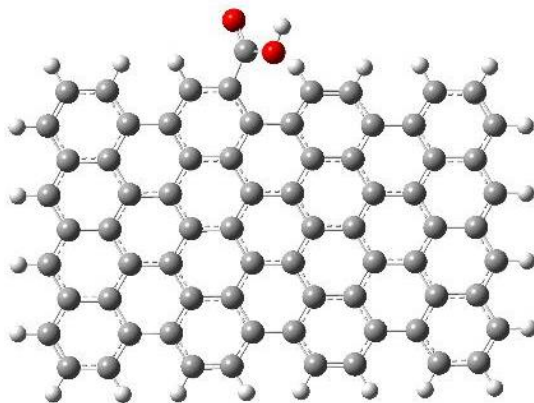


Рисунок 3.2 – Змодельовані структури молекул: а) графену, б) графен-СОН, в) графен-СООН, г) графен-ОН

3.2 Адсорбція МЦ на поверхнях графену модифікованого поверхневими групами.

Було досліджено адсорбцію МЦ на графіновій точці легованій оксидними домішками. В якості домішок було використано гідроксид (ОН-група), альдегідну та карбоксильну групи (СОН і СООН відповідно)).

На рисунку 3.3 та в таблиці 3.1 наведені тільки ті конфігурації, які утворили стійкий зв'язок з оксидною групою.

GR(4,4)-СОН- МС(2)(1)	GR(4,4)-СООН- МС(2)(1)	GR(4,4)-ОН-МС(2)(2)
--------------------------	---------------------------	---------------------

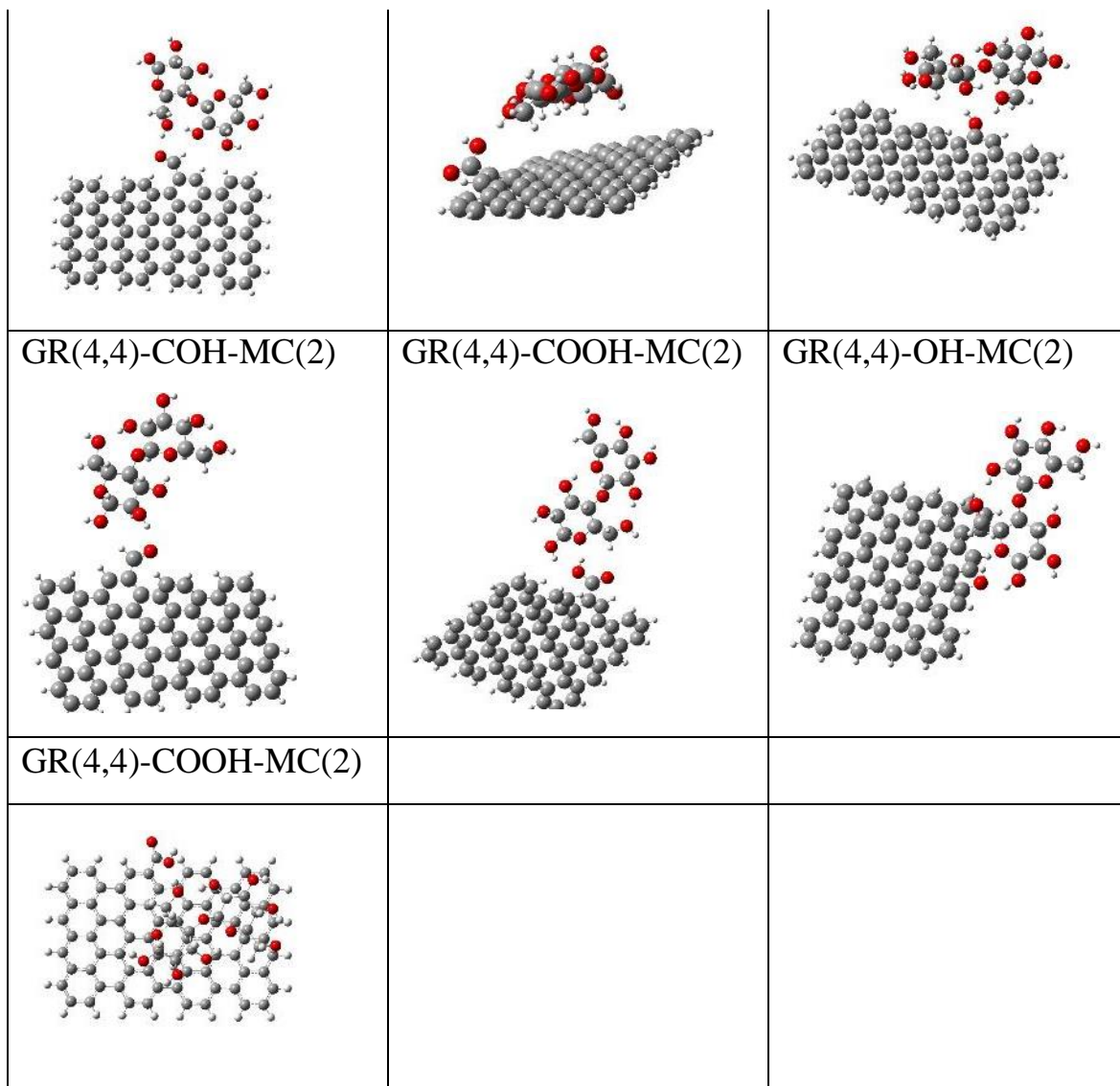


Рисунок 3.3 – Оптимізовані нанокластери МЦ та GO

Таблиця 3.1 – Результати розрахунку.

Конфігурація	E_b , hartree	R^{\min} , Å (тип зв'язку)
GR(4,4)-COH-MC(2)(1)	-0,02958	[O6-O3'] 1.73598 (O-H) 2.11299 (H-O) 2.49322 (H-O)
GR(4,4)-COOH-MC(2)(1)	-0,016124	[O6] 1.83978 (O-H)

GR(4,4)-OH-MC(2)(2)	-0,027473	1.79850 (H-O) 1.72490 (H-O)
GR(4,4)-COH-MC(2)	-0,015546	[O2'-C1'] 1.79828 (H-C) 2.43939 (O-H)
GR(4,4)-COOH-MC(2)	-0,024571	[O5'-O6'] 2.37886 (H-C) 1.66063 (O-H) 2.10768 (H-O)
GR(4,4)-OH-MC(2)	-0,020808	[O1'-O5'] 1.85451 (O-H) 1.83746 (H-O)
GR(4,4)-COOH-MC(2)	-0,016124	[C6-O5] 2.37886 (O-H) 1.66063 (H-O) 2.10768 (O-H)

З розрахунків наведених в таблиці 3.1 видно, що в залежності від обраної стартової геометрії молекул адсорбція буде різною. В певних конфігураціях системи енергія зв'язку для поверхонь модифікованих оксидними групами та поверхні без них може на порядок відрізнятись.

За найменшими відстанями між атомами R_{\min} визначено, що целюлоза не утворює хімічних (валентних) зав'язків з оксидними групами. Проте, відстані в 1.6 – 1.8Å між атомами О та Н свідчать про стійкий водневий зв'язок.

На рис. 3.4 видно, що для конфігурацій які утворюють декілька ОН-зав'язків, енергія зв'язку E буде більшою ніж для тих які утворюють лише один водневим зв'язком.

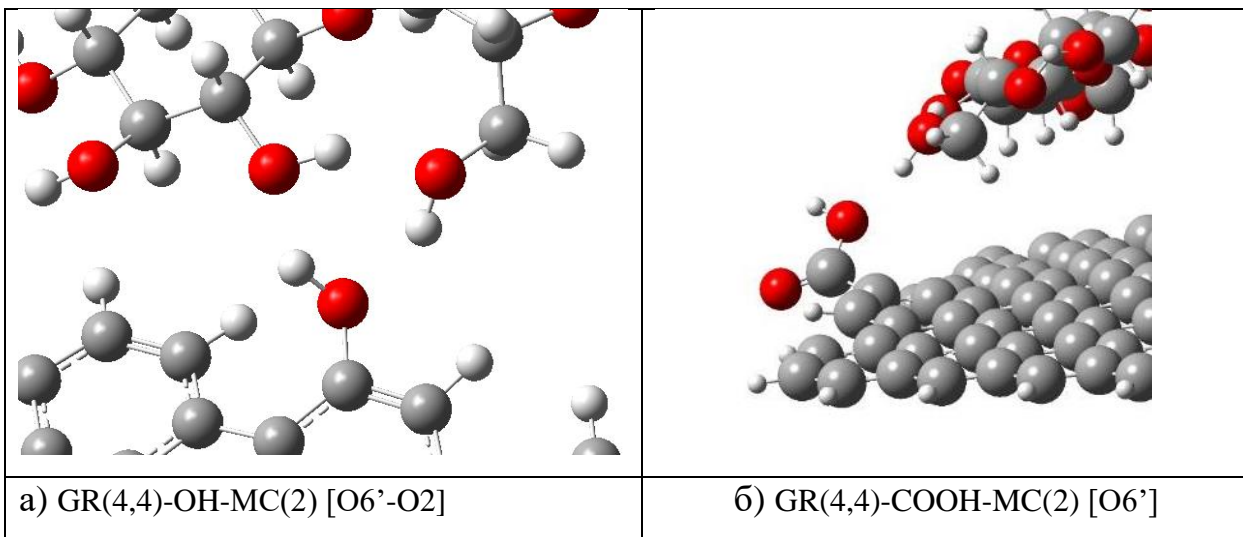


Рисунок 3.4 – Приклад конфігурацій в яких R_{\min} в межах 1.6 – 1.8Å

На перший погляд може здаватися що енергія зв'язку буде зростати в залежності від кількості утворених водневих зав'язків, проте, як видно з рисунку рис. 3.5а, слабкий водневий зв'язок не буде суттєво впливати на адсорбцію.

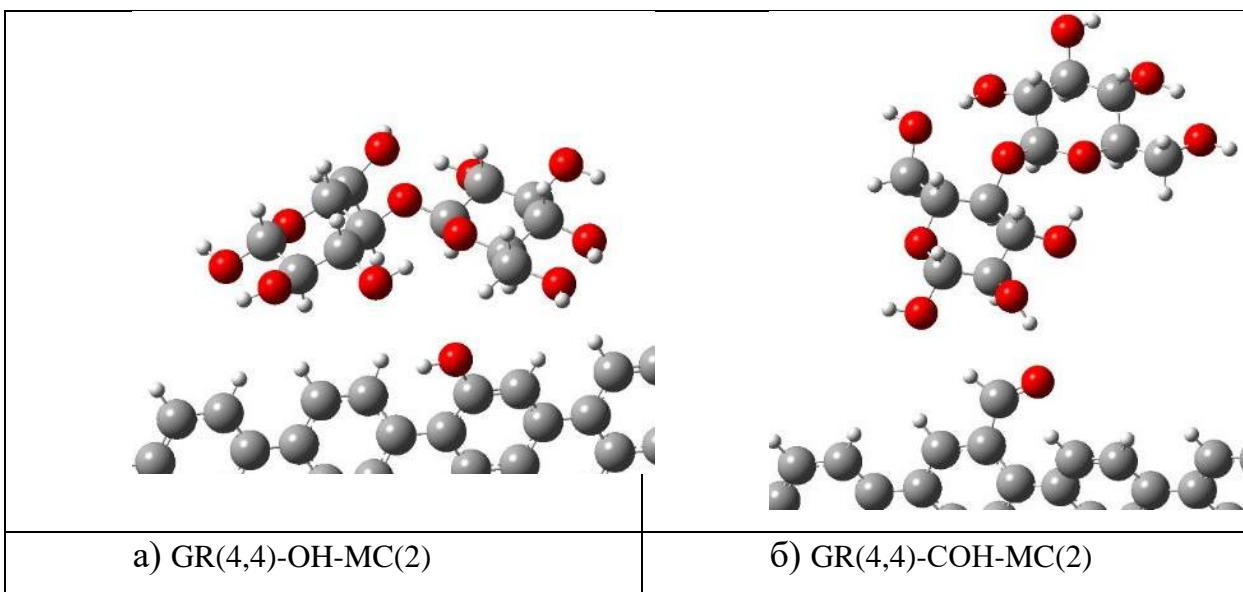


Рисунок 3.5 – Конфігурації з незначною енергією зв'язку.

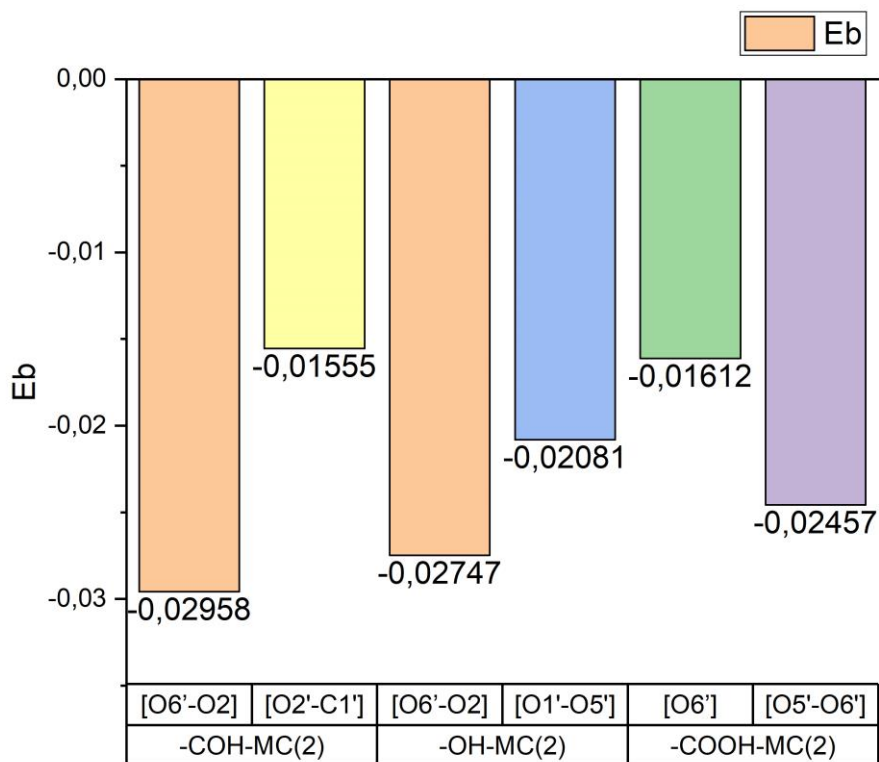


Рисунок 3.6 – Графік енергії зв'язку від типу зв'язку

За розрахованими значеннями енергії зв'язку E визначено, що для целюлози на поверхні графену, модифікованого оксидними групами, хемосорбція є відсутньою. З рисунку 3.6 видно, що енергія зв'язку буде значною лише для певного типу конфігурацій, а саме, тих які (по одній конфігурації для трьох функціональних груп).

3.3 Пошук оптимальної геометрії молекули SDS.

Було знайдено нові геометрію молекули SDS2, енергія якої є меншою порівняно з оптимізованими структурою SDS1.

SDS1	SDS2
------	------

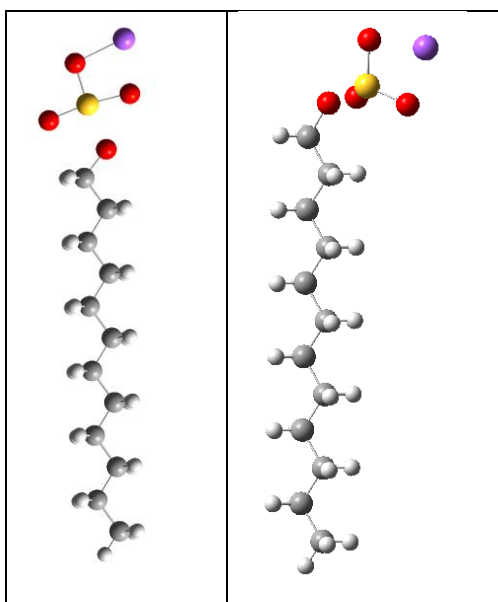


Рисунок 3.7 Моделювання структури SDS.

Таблиця 3.2 – результати розрахунку молекул SDS

Конфігурація	Енергія системи E, Hartree	Дипольний момент D, Debye	Заряд атому (атом)
SDS1	-1333,259234	6,7596	0,722 (Na) 1,318 (S)
SDS2	-1333,358818	6,7151	0,73 (Na) 1,387 (S)

3.4 Адсорбція SDS на графені.

Таблиця 3.3 – Оптимізація геометрії при взаємодії молекули SDS та графену для різних положень.

До оптимізації	Після оптимізації
GR(4,4)-SDS[1]	GR(4,4)-SDS[1]

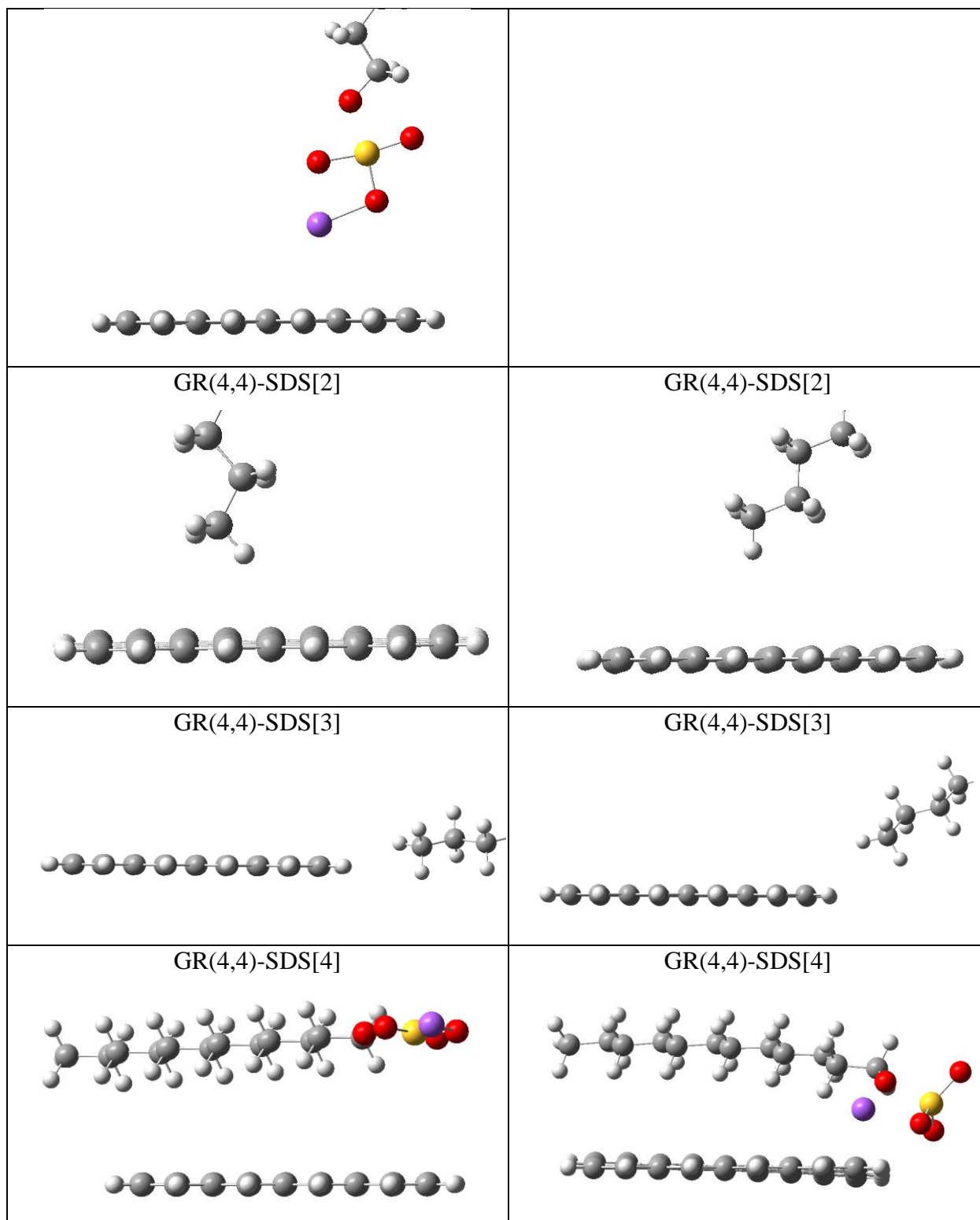


Рисунок 3.8 – Оптимізовані геометрії при взаємодії молекули SDS та графену для різних положень.

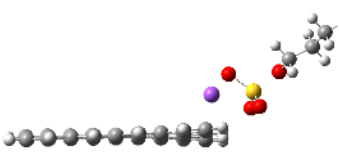
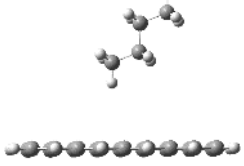
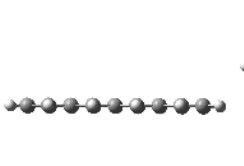
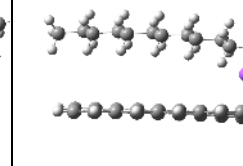
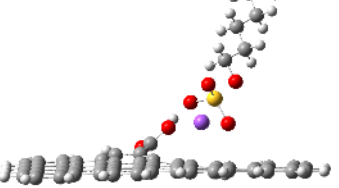
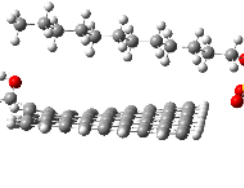
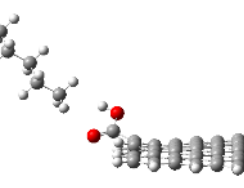
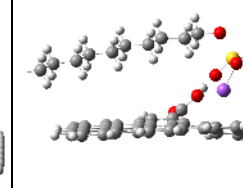
В усіх 4 випадках SO_3 після оптимізації буде мати пірамідальну структуру, що може свідчити про наявність неподілених електронних пар для S атому.

Цікавим є те, що до оптимізації структура SDS мала планарну структуру, але після взаємодії з поверхнею графену, гідрофільна частина молекули перегрупується в процесі оптимізації. Одною з причин може бути перерозподіл заряду у молекулі SDS й виникнення в неї дипольного моменту.

Таблиця 3.4 – Результати розрахунку молекул GR-SDS

Конфігурація	Енергія зв'язку E_b , hartree	R min, Å (тип зв'язку)
GR(4,4)-SDS[1]	-0.12028	2.28 (O-Na) 2.31 (O-Na) 2.80 (Na-C) 2.72 (Na-H)
GR(4,4)-SDS[2]	-0.099192	3.57 (C-H)
GR(4,4)-SDS[3]	-0.099449	2.80 (H-H)
GR(4,4)-SDS[4]	-0.122601	2.21 (O-Na) 2.22 (O-Na) 2.81 (Na-C) 2.74 (Na-H)

3.5 Адсорбція SDS на оксидованому графені.

GR(4,4)-SDS[1]	GR(4,4)-SDS[2]	GR(4,4)-SDS[3]	GR(4,4)-SDS[4]
			
GR(4,4)-COOH-SDS[1]	GR(4,4)-COOH-SDS[2]	GR(4,4)-COOH-SDS[3]	GR(4,4)-COOH-SDS[4]
			

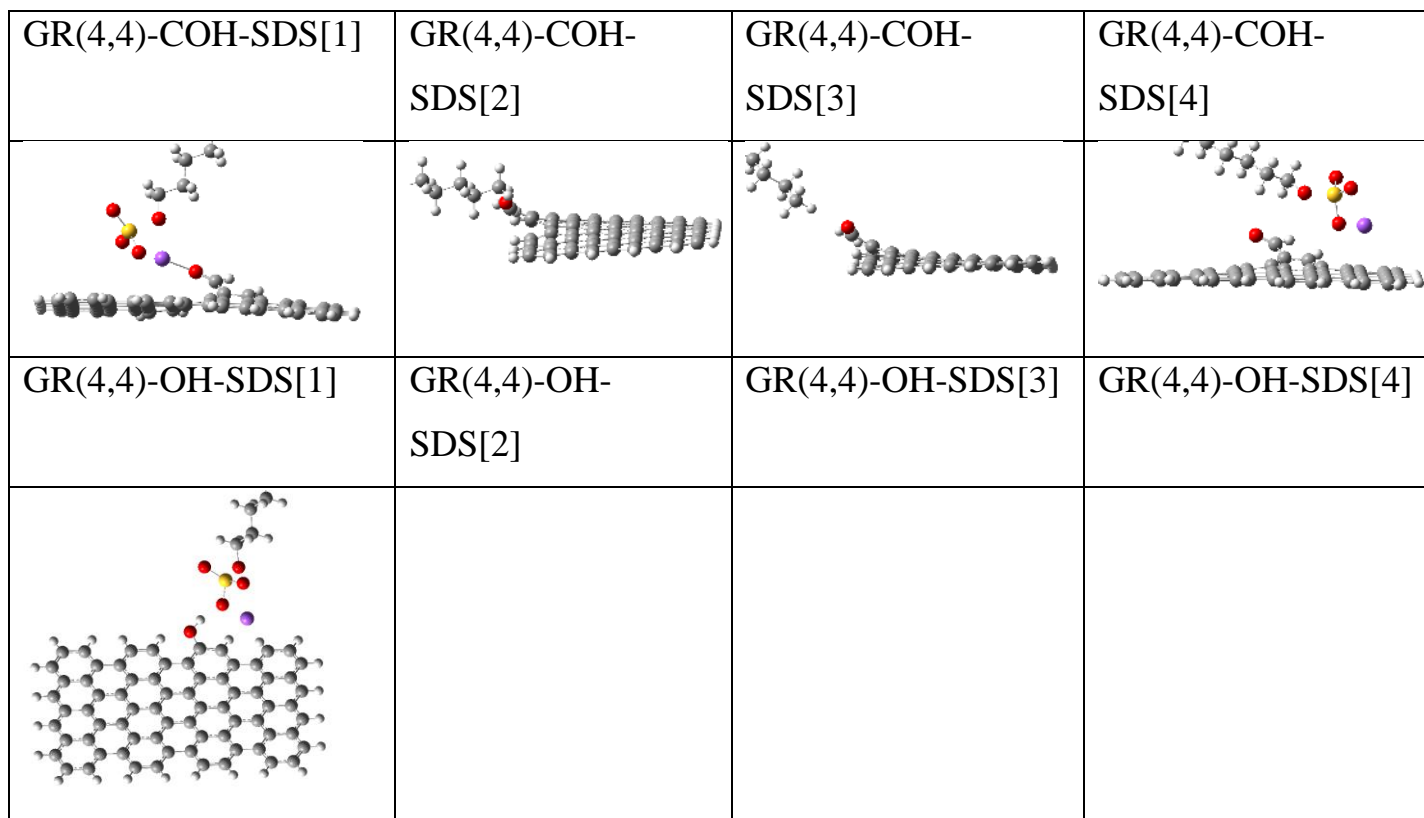


Рисунок 3.9 Моделювання взаємодії SDS та графену модифікованого карбоксильними та альдигідними групам.

Таблиця 3.3 – Результати розрахунку.

Конфігурація	Енергія зв'язку E_b , hartree	R min, Å (тип зв'язку)
GR(4,4)-COOH-SDS[1]	-0,13981	1.71806 (H-O) 2.34378 (O-Na)
GR(4,4)-COOH-SDS[2]	-0,10961	-
GR(4,4)-COOH-SDS[3]	-0,10184	3.09943 (H-H)
GR(4,4)-COOH-SDS[4]	-0,13947	1.51981 (H-O) 2.23509 (O-Na)
GR(4,4)-COH-SDS[1]	-0,150991	2.20919 (H-O) 2.13896 (O-Na)
GR(4,4)-COH-SDS[2]	-0,1018	2.71727 (O-H)
GR(4,4)-COH-SDS[3]	-0,10115	-
GR(4,4)-COH-SDS[4]	-0,12275	2.57143 (O-H)

GR(4,4)-OH-SDS[1]	-0.035182	1.72529 (H-O) 2.53596 (H-Na)
-------------------	-----------	---------------------------------

3.6 Адсорбція SDS на МЦ (3).

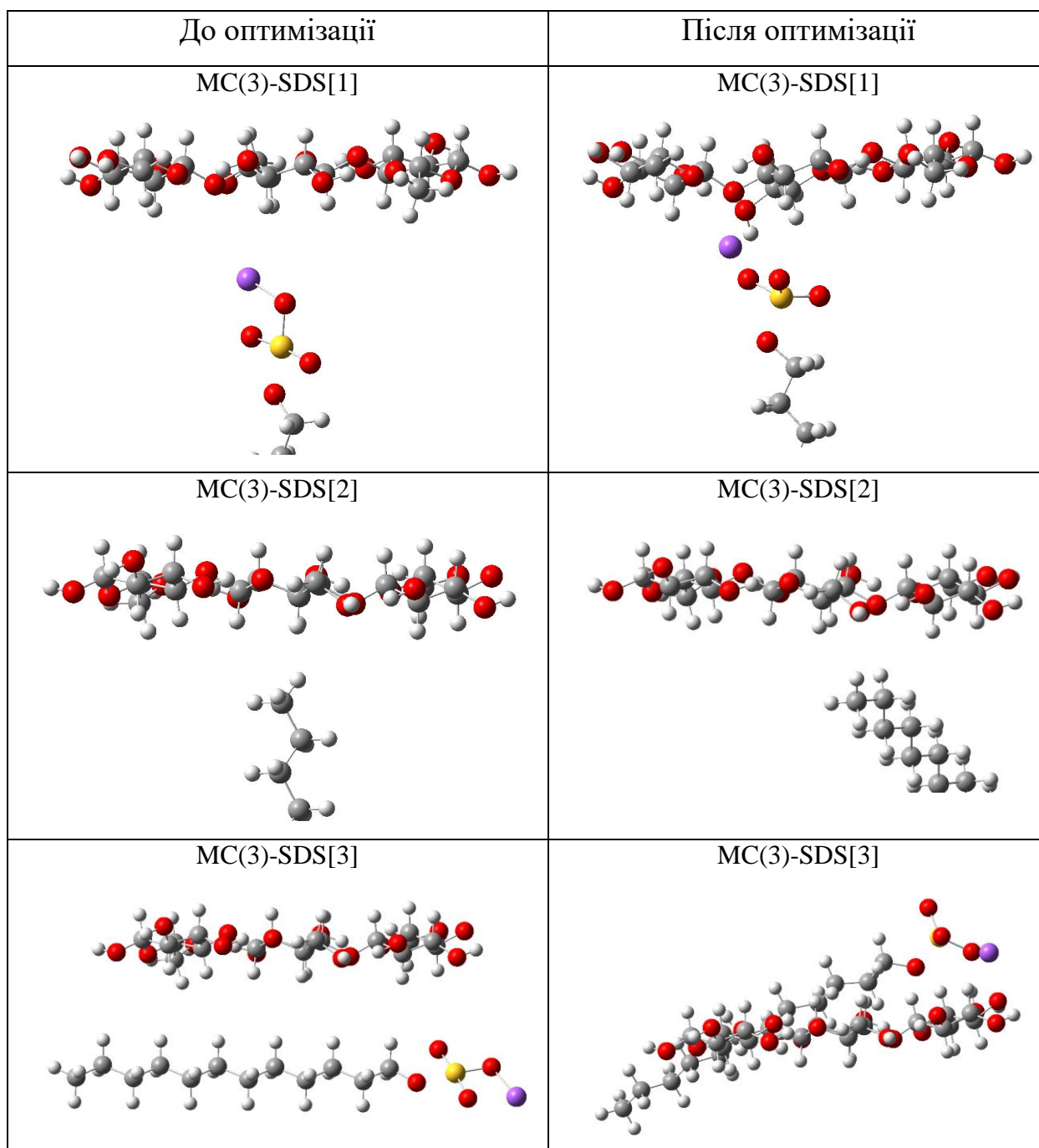
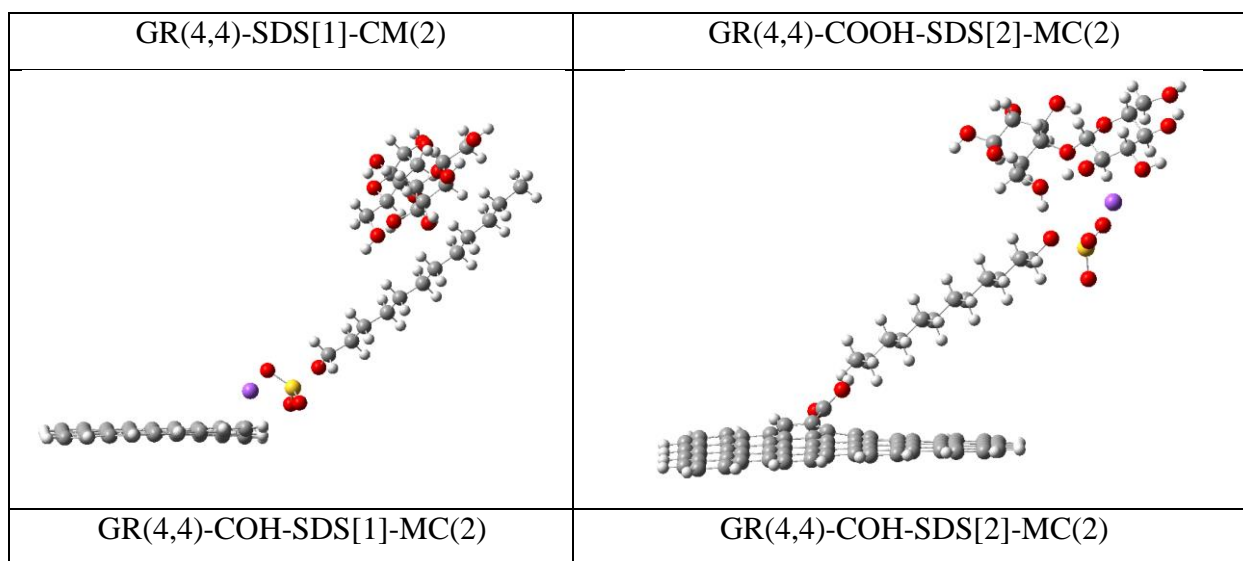


Рисунок 3.10 Моделювання взаємодії SDS та целюлози.

Таблиця 3.4 – Результати розрахунку MC(3)-SDS

Конфігурація	Енергія зв'язку E_b , hartree	R min, Å (тип зв'язку)
MC(3)-SDS[1]	-0,050606	1.78 (H-O) 2.50 (H-O) 2.28 (O-Na)
MC(3)-SDS[2]	-0,002167	2.81 (O-H) 2.77 (O-H)
MC(3)-SDS[3]	-0,056911	1.83 (H-O) 2.54 (H-O) 2.26 (O-Na) 2.58 (O-H) 2.60 (O-H)

3.7 Адсорбція в системі GR-SDS-MC.



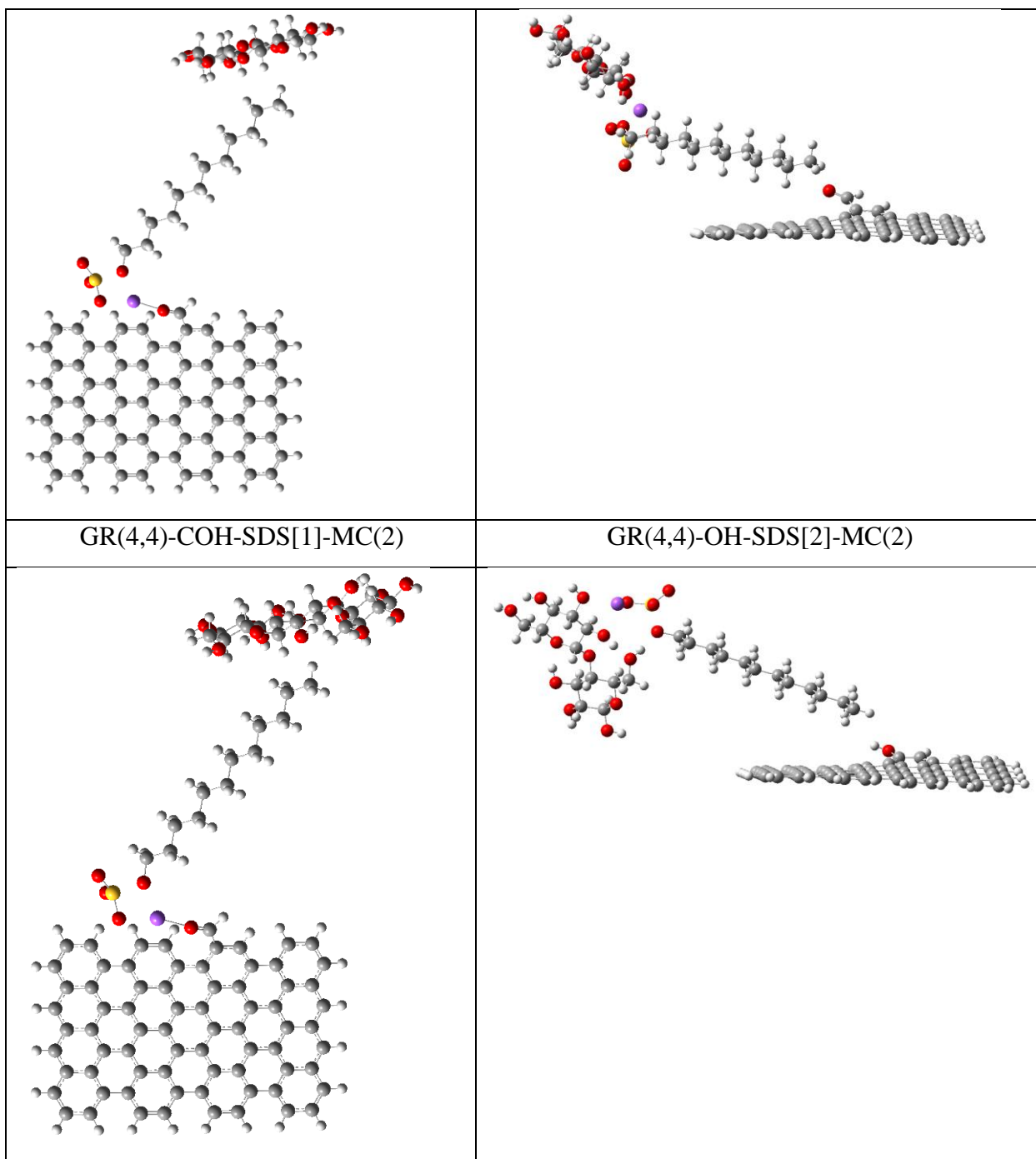


Рисунок 3.11 Оптимізовані геометрії при взаємодії молекули в потрійній системі: SDS, GO та MC, для різних положень

Оптимізовано геометрії молекул

GR(4,4)-COH-SDS[1]-MC(2)
$E_b = -0,002544$

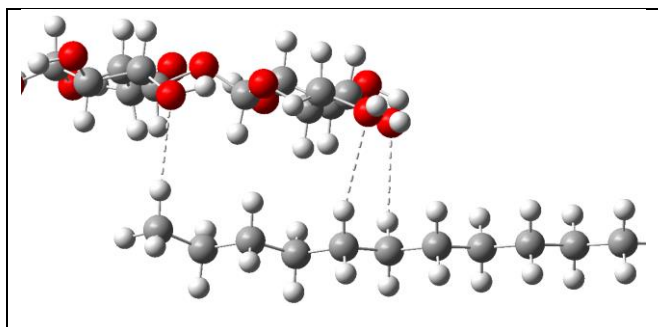


Рисунок 3.12 – Взаємодія МС та SDS

Таблиця 3.5 – Результати розрахунку.

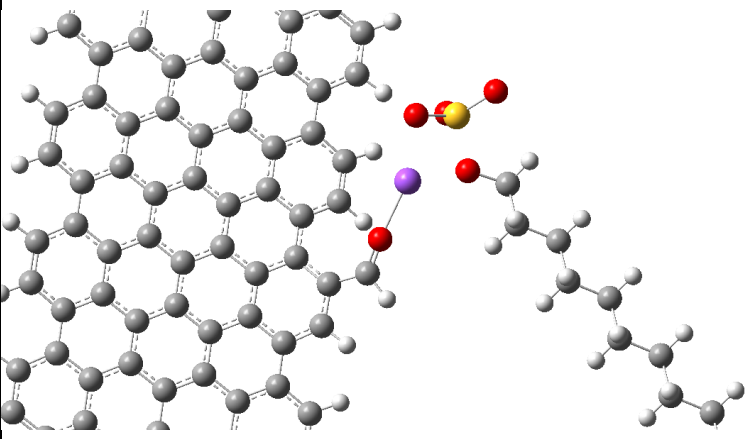
Конфігурація	Енергія зв'язку E_b , hartree		R min, Å
	AB + C	A + BC	(тип зв'язку)
GR(4,4)-SDS[1]-MC(2)		-0,00436	3.02186 (H-O) 2.68658 (H-O) 2.73547 (H-O)
GR(4,4)-SDS[2]-MC(2)	-0.079611	-0.000304	2.81097 (H-H) 1.68876 (O-H) 2.26964 (Na-O)
GR(4,4)-COH- SDS[1]-MC(2)		-0,002544	2.88454 (H-O) 2.84409 (H-O)
GR(4,4)-COH- SDS[1]-MC(3)		-0,002607	2.83995 (H-O) 2.84396 (H-O)
GR(4,4)-COOH- SDS[2]-MC(2)	-0.083545	-0.002916	2.70199 (O-H) 2.25836 (H-H) 1.68661 (O-H) 2.51965 (O-H) 2.27037 (Na-O)
GR(4,4)-OH-SDS[2]- MC(2)	-0.078908	-0.001545	2.78821 (O-H) 2.46668 (H-H) 1.68619 (O-H)

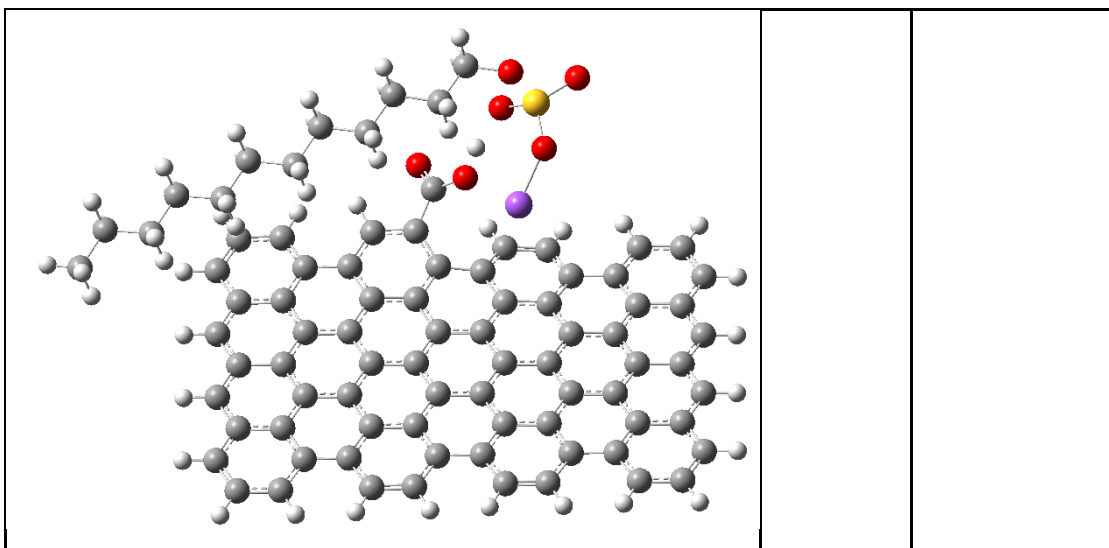
			2.51633 (O-H)
			2.27030 (Na-O)

МС не адсорбується на GR(4,4)-COH-SDS Енергія зв'язку переважно буде залежати від кількості полярних (диполь-дипольних) О-Н взаємодій, а також від кількості стеричних (Ван-дер-вальсових) Н-Н взаємодій (рис 3.12), що створюють перешкоди О-Н взаємодіям.

3.8 Аналіз енергії зв'язку E_b для адсорбції SDS у випадку різних зарядів системи

Таблиця 3.6 – конфігурації які утворили хімічний зв'язок в системі GO-SDS

Конфігурація	Енергія зв'язку E_b , hartree	R min, Å (тип зв'язку)
GR(4,4)-COH-SDS[1] 	-0,13947	2.14(Na-O) 2.24(O-Na) 2.26(O-Na)
GR(4,4)-COH-SDS[4]	-0,13947	1.52e (H-O) 2.23 (O-Na)



SDS утворює хімічний зв'язок з графеном, модифікованого СОН групою (таблиця 3.6). Оскільки кисень в молекулі СОН вже має 2 ковалентних зв'язки, хімічний зв'язок з натрієм може утворюватися лише за рахунок неподілених електронних пар атома О. Тобто, цілком можливо, що зв'язок з натрієм утворився за рахунок донорно-акцепторного механізму.

3.9 Аналіз електронної густини

Для того щоб однозначно визначити тип хімічного зв'язку був застосований метод аналізу електронної густини. Аналіз проводився у програмі Multiwfn 3.8 — програма для електронного аналізу хвильових функцій функцій [17].

a)

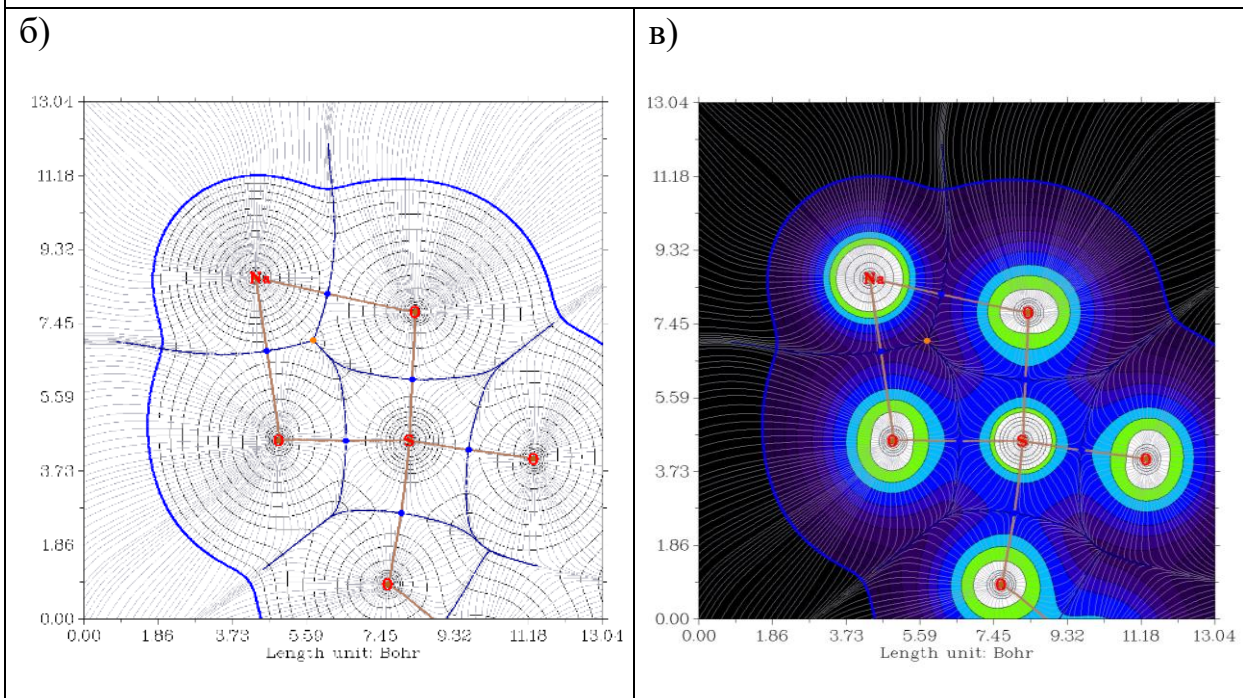
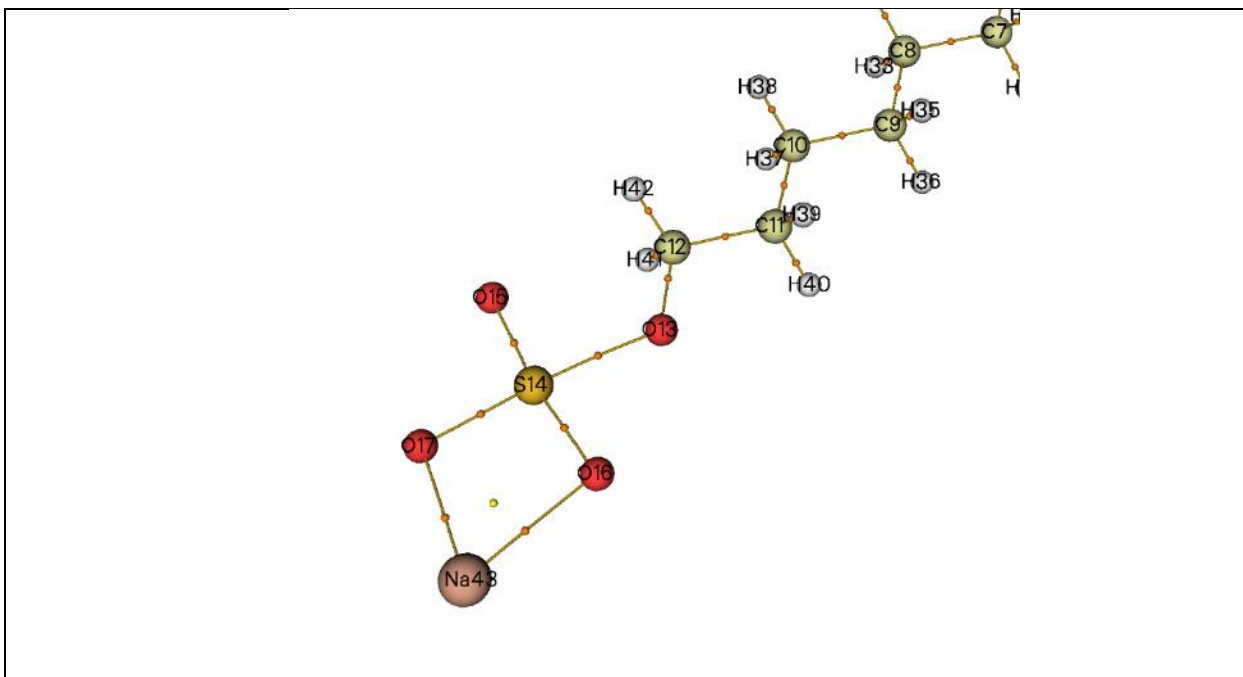


Рисунок 3.13 – Молекула SDS1. а) Структура молекули SDS1, б) розподіл електронної густини в гідрофільній частині молекули в) її кольорове відображення відносно градієнту концентрації електронної густини.

Кола які формуються навколо атома можна вважати еквіпотенційними. Вони показують те на скільки щільно електрони розподілені у просторі. Найбільша густина електронів буде навколо атома (на рис. показано білим кольором), а по мірі збільшення відстані від нього електронна хмара буде менш помітною (рис. фіолетовий колір). Контур синього кольору (рис.3.13б) показує де саме знаходиться межа електронної хмари.

Лінії поля що пронизують атоми та розходяться на межі контакту двох різних еквіпотенційних кіл позначено синіми лініями (рис.3.13б). Ці сині лінії, що перетинають хімічний зв'язок між атомами, можна вважати асимптотами ліній поля. Точки перетину хімічних зв'язків та асимптот є сідловими точками (рис.) та позначаються точка (3, -1), а точки де лінії поля сходяться прийнято вважати точками (3, -3). Точка (3, +1) оранжевого кольору на рис.13в утворюється лише при наявності замкнутого циклу хімічними зв'язками атомів.

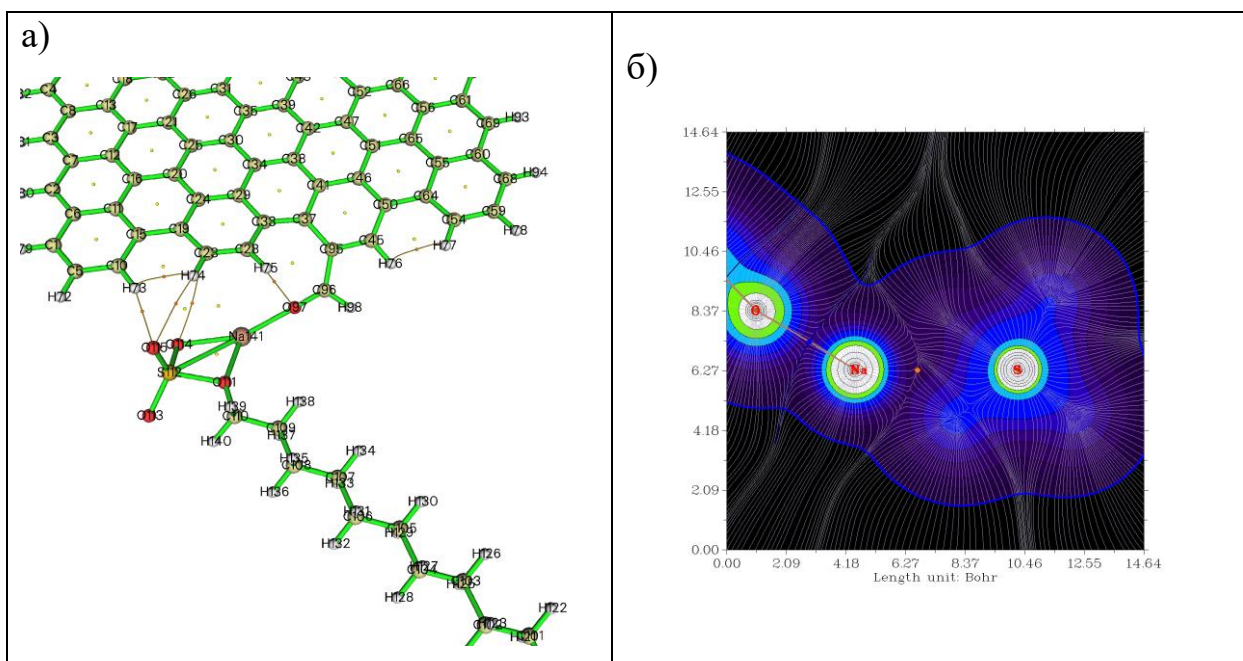


Рисунок 3.14 – а) конфігурація GR(4,4)-COH-SDS[1]; б) розподіл електронної густини в площині O97,Na141,S112

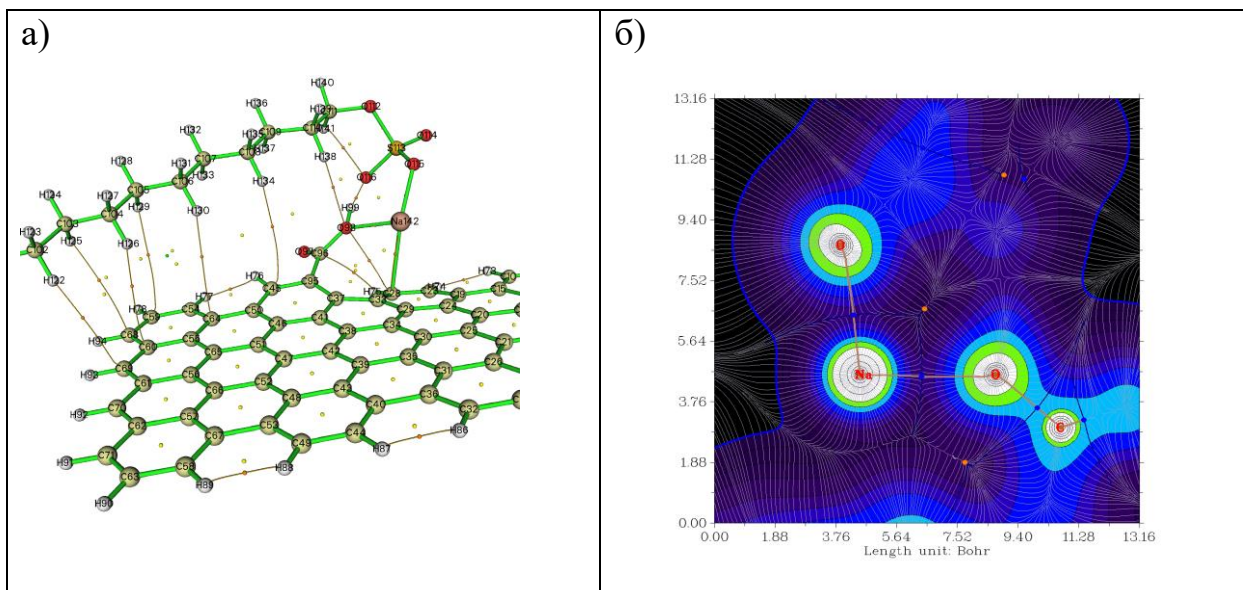


Рисунок 3.15 – а) конфігурація GR(4,4)-COH-SDS[4]; б) розподіл електронної густини в площині O98,Na142,O115

На рисунках 3.14 та 3.15 видно що атом натрію в молекулі SDS де був утворений хімічний зв'язок (табл. 3.6) з COH групою насправді не є ковалентний. Додатне значення $\Delta\rho$ в таблиці 3.6 як раз свідчить про це.

Конфігурація	$\rho(r)$	$\Delta\rho(r)$	Атоми що перевірялись
GR(4,4)-COH-SDS[1]	0,03	0,22	O97-Na141
GR(4,4)-COH-SDS[4]	0,02	0,17	O98-Na142

Розділ 4. Експериментальна частина

4.1 Вимірювання інфречервоних спектрів

Для експериментального аналізу проявів взаємодії між целюлозою та графен-оксидом вимірювались інфречервоні (ІЧ) спектри.

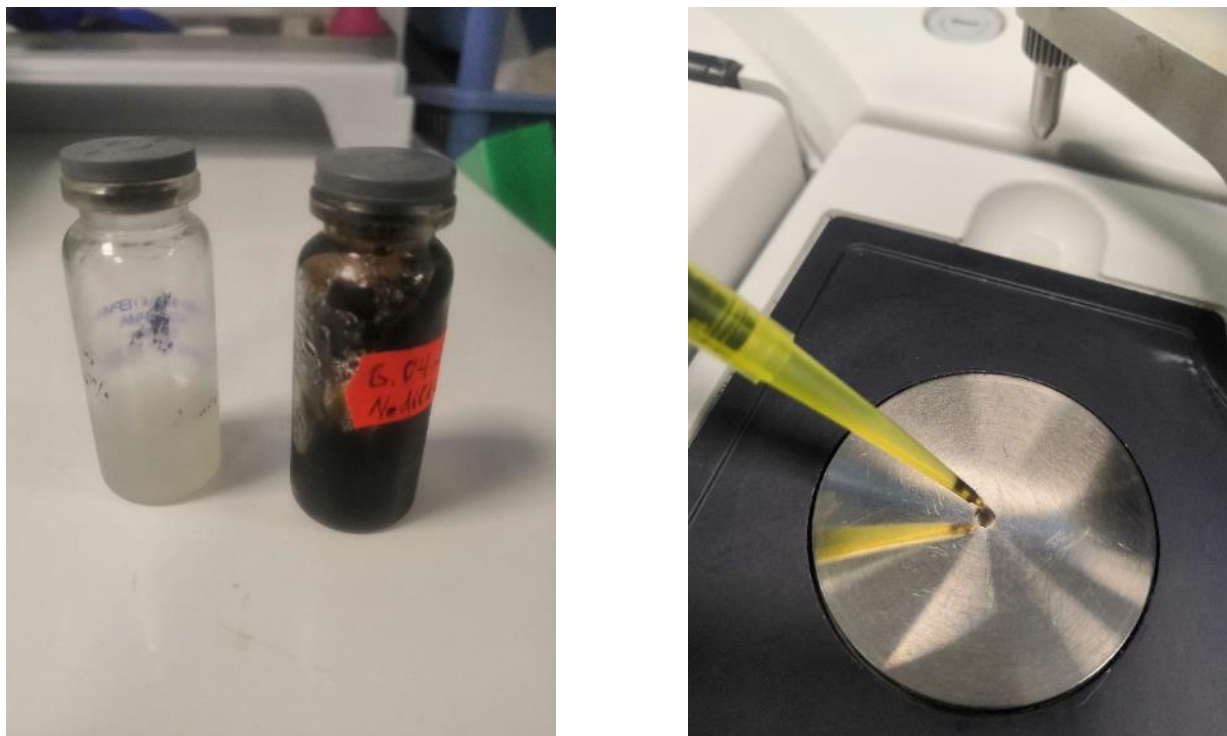


Рисунок 4.1. – Досліджані зраки зліва, предметний стіл ІЧ-Фур'є спектрометра справа

В якості зразків було викоистано суспензію наноцелюлози (Nanocellulose (NC)) з концетрацією 0.6% та водний розчин графен оксиду (Graphene oxide (GO)) 1% (рис. 4.1). Усі вимірювання проводились середньохвильовій ІЧ області на ІЧ-Фур'є спектрометрі Nicolet iS50 методом спектроскопії порушеного повного внутрішнього відбиття (Attenuated total reflectance (ATR)).

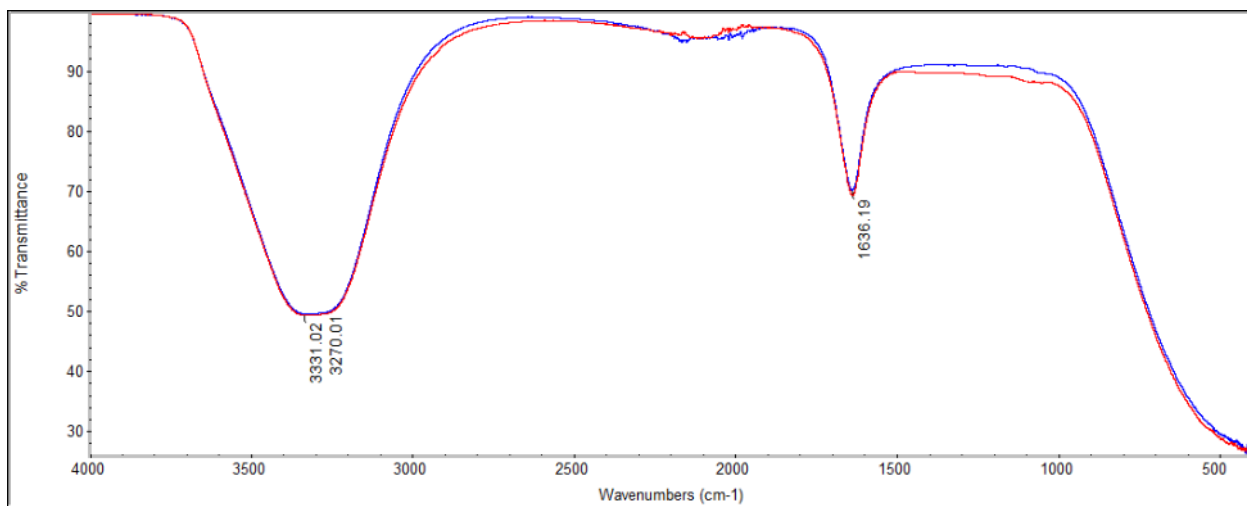


Рисунок 4.2. ІЧ-Фур'є спектри суспензії NC 0.6% (червоним) та GO 1% (синім)

Перш за все було виміряно спектри самих суспензій. На графіку (рис.4.2) зображено спектри які практично зливаються. Чітко видно дві піки на 1636 см⁻¹ який відповідає деформаційним коливанням Н-О-Н. Другий більш пологий в інтервалі 3200-3400см⁻¹, що відповідає валентним О-Н коливанням. Це є ні чим іншим як спектр Н₂О [18]. Такий ефект спричинений тим, що наночастинки знаходяться в оточенні розчинника й практично не взаємодіють один з одним.

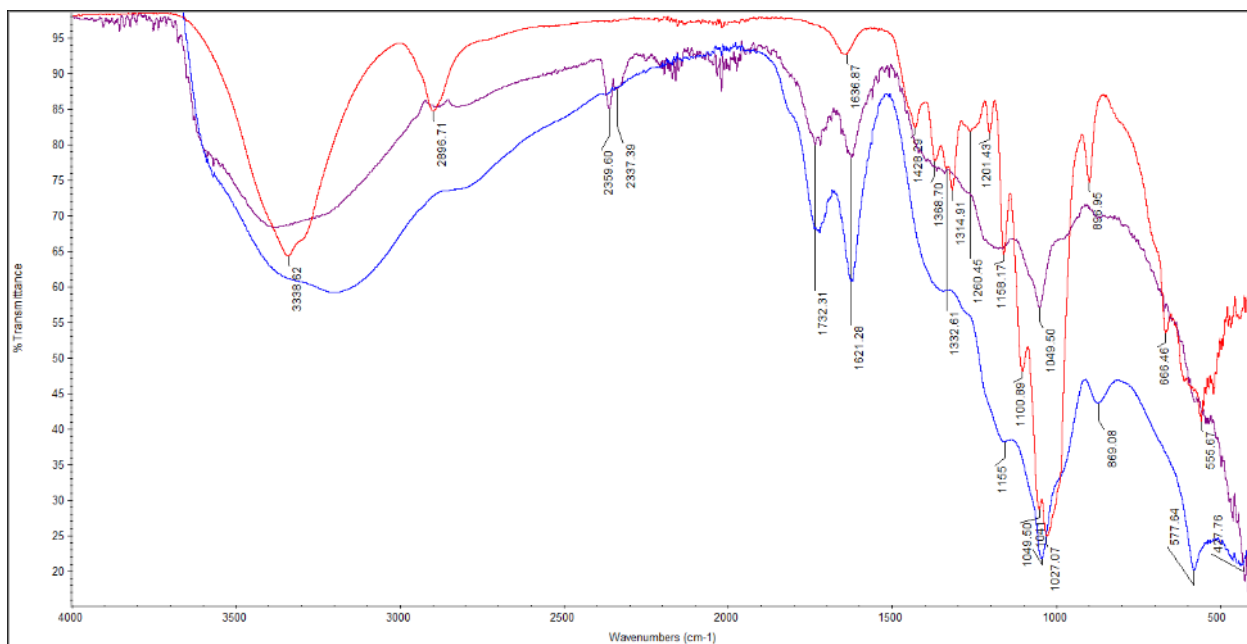


Рисунок 4.3 – ІЧ-Фур'є спектри плівки NC (червоним), GO (синім) та NC-GO (фіолетовим)

Далі досліджувались спектри висушених плівок. Суспензії по черзі наносились на кристал ATR по 8мкл кожний та залишались сохнути на 2 години при кімнатній температурі. Було виміряно як спектри плівок кожного розчину, так і спектр суміші в пропорції 1:1.

Таблиця 4.1 – аналіз спектру NC-GO та вклад NC та GO в нього.

Частота (см ⁻¹)	Інтенсивність (висока/низька)	Вклад NC та GO	Тип коливання	Ліература
3390	в, зсув	NC	Валентне -ОН	[19]
2887	н	NC	Валентне С-Н	[19]
2820	н			
2359	н			
2337	н			
2167	н			
2022	н			
1732	н	GO	Валентне С=О в -COOH групі	[20]
1625	н	GO	Валентне С=C в sp ²	[20]
1172	в, зсув	NC та GO	Деформаційне антисиметричне С-О-С	[21]
1051	в	NC	Валентне С-О та валентне антисиметричне в С-О-С	[21] [22]
987	в			

З таблиці 4.1 видно, що в наслідок взаємодії NC з GO з'являються нові піки в інтервалі 2820 – 2022 см⁻¹, що свідчить про утворення хімічних в'язків.

Також є зсув з 3338cm^{-1} на 3390cm^{-1} та з 1155cm^{-1} на 1172cm^{-1} які відповідають коливанням -ОН та С-О-С відповідно.

4.2 Вимірювання спектрів комбінаційного розсіяння.

Оскільки деякі типи коливань для ІЧ спектрів є заборонними, такі як валентні антисиметричні та деформаційні симетричні коливання, було вирішено провести додатковий наліз разків використовуючи спектри комбінаційного розсіяння.

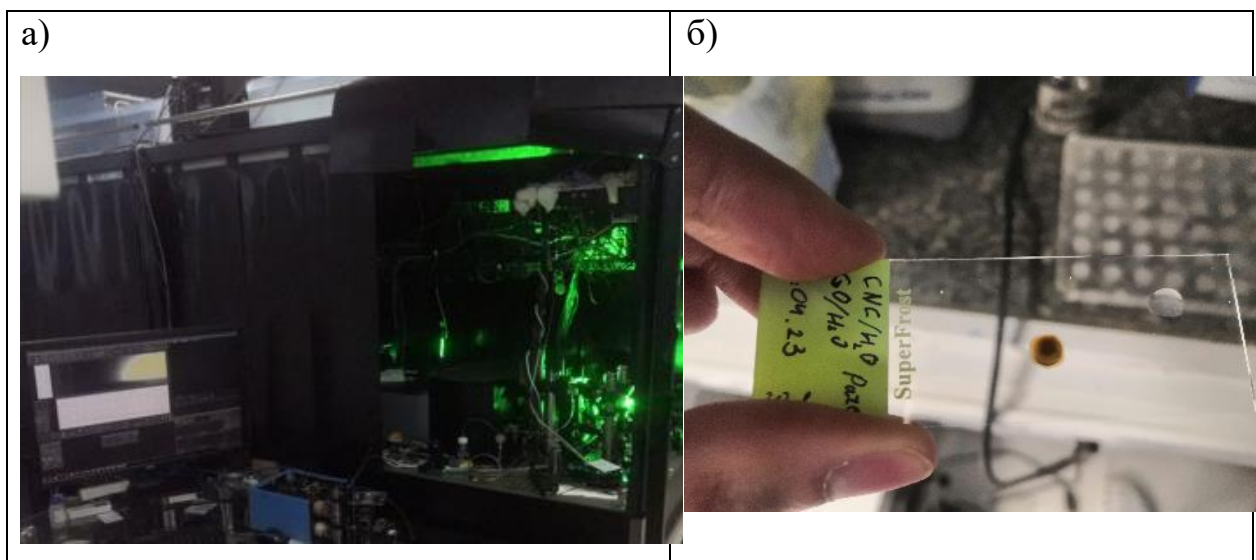


Рисунок 4.3 – а) Установка на якій проводились вимірювання; б) досліджувані зразки.

Експериментальні дослідження проведено на Raman-спектрометрі який зображений на рисунку 4.3а. Вимірювались спектри плівок GO та NC які висушувались 6 годин при температурі 50°C на предметному склі (рис.4.3б).

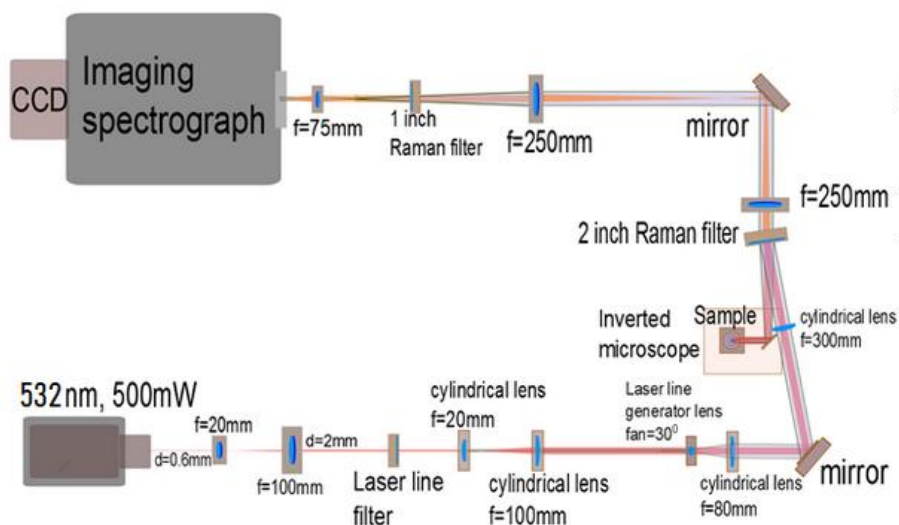


Рисунок 4.4 – Принципова оптична схема спектрометра

Характеристики установки:

- збудження зразка проводиться на довжині хвилі 532 нм.
- роздільна здатність монохроматора 0,1 нм ($\sim 2 \text{ см}^{-1}$).
- Ширина щілини монохроматора 50мкм.
- спектральний діапазон $200 - 2700 \text{ см}^{-1}$.
- роздільна здатність оптомеханічного пристрою для сканування

по зразку становить 0.625 мкм.

Для кожного з вимірних спектрів було виконано корекцію флуоресценції в програмі MultiRaman viewer. Калібровка проводилась по спектру полісперену на частоті 1001.4 см^{-1} .

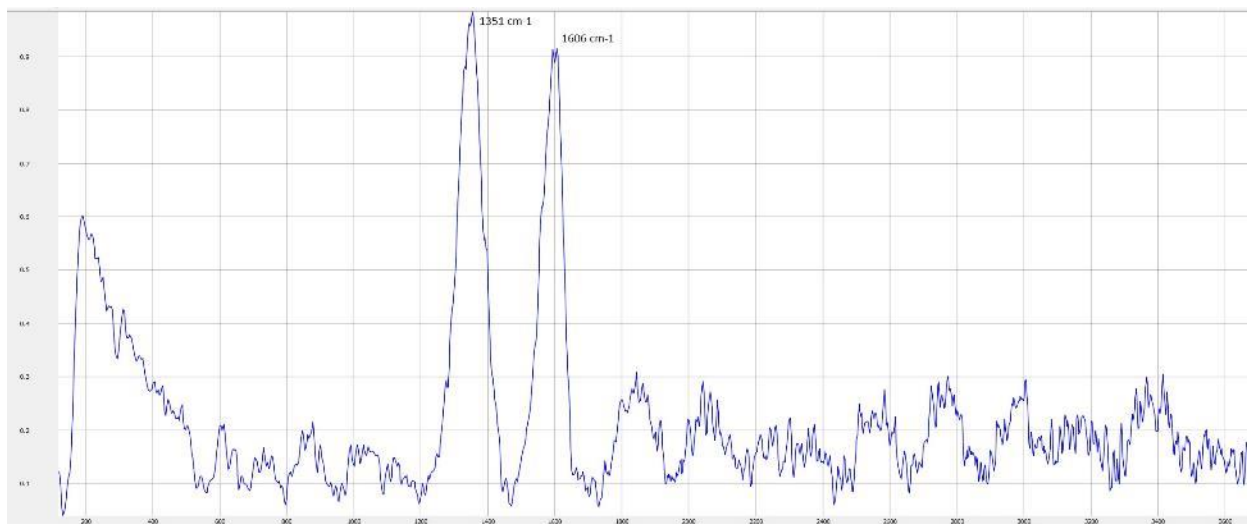


Рисунок 4.5 – спектр комбінаційного розсіяння GO

Зразки на рисунку 4.3б досліджувались з використанням об'єктива Olympus LUCPlanFL 20x, 0.45NA. Для GO знімалися 22 спектри, а потім усереднювались з часом експозиції в 30 секунд та інтенсивністю лазера 1.51 mW . Спектр GO зобраено на рис. 4.5.

Для NC не вдалося виміряти спектри через те що наноцелюлоза більшість коливань NC в спектрі є забороненими, а також через паразитний спектр предметного скла.

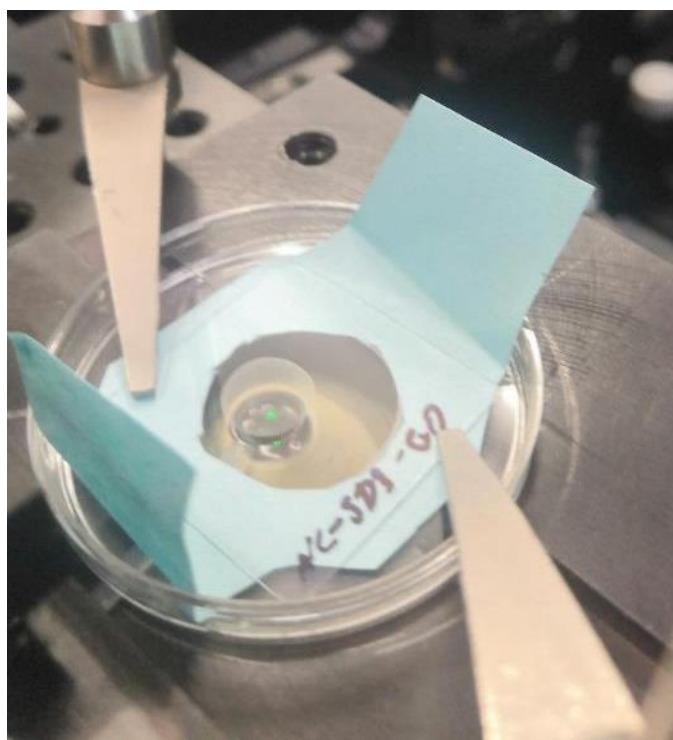


Рисунок 4.6 Плівка GO-SDS-NC на предметному склі

Також було досліджено спектр плівок суміші GO-SDS-NC для приготування якої було використано 0.1% розчин GO, 10% розчин SDS, та 0.6% розчин NC. Усе змішувалось в пропорціях 1:1 та висушувалось на покривному склі товщиною 0.17 мм.

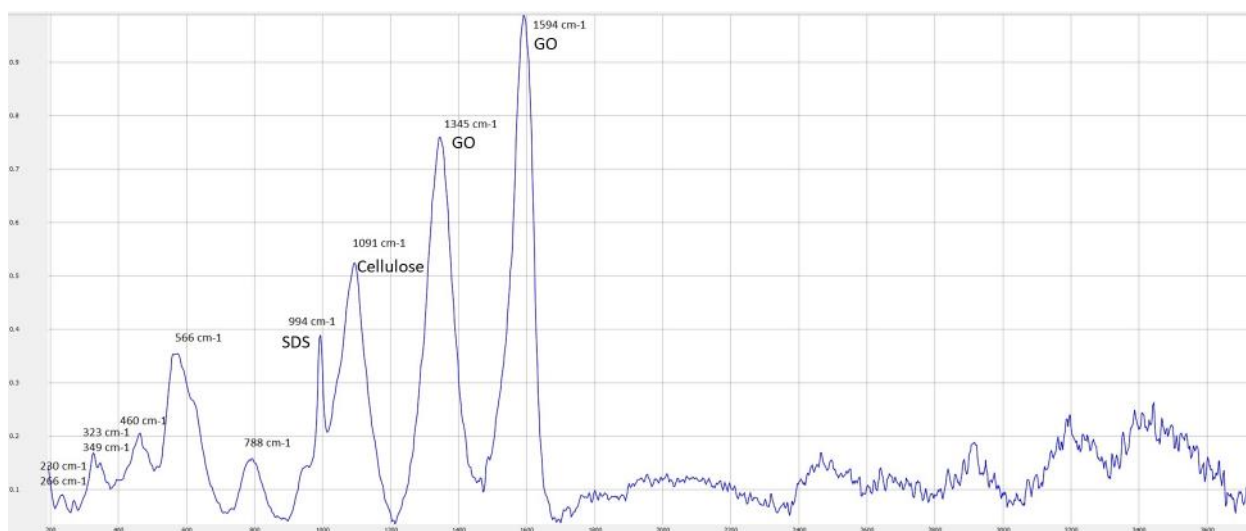


Рисунок 4.7 – спектр комбінаційного розсіяння GO-SDS-NC

Зразки на рисунку 4.6 досліджувались з використанням об'єктива Zeiss C-Plan-Apochromat 40x, 1.0NA з використанням імерсійної рідини. Для

GO-SDS-NC знімалися 5 спектри, а потім усереднювались з часом експозиції в 90 секунд та інтенсивністю лазера 2.6W. Спектр GO зображено на рис. 4.7.

Таблиця 4.2 – аналіз спектру NC-GO та вклад NC та GO в нього.

Частота (см ⁻¹)	Інтенсивність (висока/низька)	Вклад NC, SDS та GO	Тип коливання	Література
1594	в, зсув	GO	-C- sp ²	[23]
1345	в, зсув	GO	-C- sp ³	[23]
1091	в	NC		[24]
994	в	SDS		[25]
788	н			
566	в			
460	н			
349	н			
323	н			
266	н			
230	н			

Порівнюючи рис. 4.6 та 4.7 помітно зсув піків з 1351 см⁻¹ на 1345 см⁻¹ та 1606 см⁻¹ на 1594 см⁻¹. Ця зміна піків свідчить про взаємодію між GO та SDS [23]. Також поява нових піків (з 788 см⁻¹ по 230 см⁻¹), тих які не відповідають спектрам речовин NC, GO та SDS, свідчить про утворення нових хімічних зав'язків.

Висновок

- Для проведення теоретико-розрахункових досліджень нами модельовано набір кластерів молекул целюлози, SDS, та оксиду графену в різних конфігурацій і виконано геометричну оптимізацію їх структури у «вільному» стані, а також дозволяють описати процеси взаємодії між ними.
- Розрахунок енергії зв'язку E_b показав що адсорбція молекула целюлози на поверхні графену модифікованого оксидними групами є в 3 рази сильнішим з використанням SDS ніж без неї.
- Помічено що для деяких конфігурацій SDS поблизу оксидних груп може утворювались хімічний зв'язок з атомом Na.
- Аналіз розподілу електронної густини показав що зв'язок між Na та СОН-групою є не ковалентним, про що свідчить додатне значення лапласіану електронної густини $\Delta\rho$.
- Результати експериментальних досліджень показали, що прояви взаємодії наноцелюлозної з оксидом графену, а також в комбінації з SDS, можна виявити в зміні їх спектру.
- Вимірювання спектрів комбінаційного розсіяння з використанням імерсійного об'єктиву дозволив побачити спектр навіть при дуже малій кількості досліджуваного матеріалу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Bakis C.E. Fiber-Reinforced Polymer Composites for Construction - State-of-the-Art Review / Bakis C.E., Bank L.C., Brown V.L., Cosenza E., Davalos J.F., Lesko J.J., Machida A., Rizkalla S.H., Triantafillou T.C. // *Perspectives in Civil Engineering: Commemorating the 150th Anniversary of the American Society of Civil Engineers* – 2003. – Т. 6 – № May – С.369–383.
2. Jawaid M. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review / Jawaid M., Abdul Khalil H.P.S. // *Carbohydrate Polymers* – 2011. – Т. 86 – № 1 – С.1–18.
3. Parbin S. Mechanical properties of natural fiber reinforced epoxy composites: A review / Parbin S., Waghmare N.K., Singh S.K., Khan S. // *Procedia Computer Science* – 2019. – Т. 152 – С.375–379.
4. Frank E. Carbon fibers: Precursor systems, processing, structure, and properties / Frank E., Steudle L.M., Ingildeev D., Spörl J.M., Buchmeiser M.R. // *Angewandte Chemie - International Edition* – 2014. – Т. 53 – № 21 – С.5262–5298.
5. Idström A. ¹³C NMR assignments of regenerated cellulose from solid-state 2D NMR spectroscopy / Idström A., Schantz S., Sundberg J., Chmelka B.F., Gatenholm P., Nordstierna L. // *Carbohydrate Polymers* – 2016. – Т. 151 – С.480–487.
6. Neves R.M. Recent studies on modified cellulose/nanocellulose epoxy composites: A systematic review / Neves R.M., Ornaghi H.L., Zattera A.J., Amico S.C. // *Carbohydrate Polymers* – 2021. – Т. 255 – С.117366.
7. Ramamoorthy S.K. A review of natural fibers used in biocomposites: Plant, animal and regenerated cellulose fibers / Ramamoorthy S.K., Skrifvars M., Persson A. // *Polymer Reviews* – 2015. – Т. 55 – № 1 – С.107–162.
8. Habibi Y. Microfibrillated cellulose from the peel of prickly pear fruits / Habibi Y., Mahrouz M., Vignon M.R. // *Food Chemistry* – 2009. – Т. 115 – № 2 – С.423–429.
9. Lavoine N. Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review / Lavoine N., Desloges I., Dufresne A., Bras J. // *Carbohydrate Polymers* – 2012. – Т. 90 – № 2 – С.735–764.

10. Moon R.J. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites / R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood – , 2011. – 3941–3994c.
11. Wołowicz A. Study of surface properties of aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate in the presence of hydrochloric acid and heavy metal ions / Wołowicz A., Staszak K. // Journal of Molecular Liquids – 2020. – T. 299 – C.112170.
12. Li D. Rheology and structure of surface crosslinked surfactant-activated microgels / Li D., Hsu R., Figura B., Jacobs R., Li S., Horvath S., Clifford T., Chari K. // Soft Matter – 2016. – T. 12 – № 34 – C.7150–7158.
13. Kim J. Dissociation of intermolecular disulfide bonds in P22 tailspike protein intermediates in the presence of SDS / Kim J., Robinson A.S. // Protein Science – 2006. – T. 15 – № 7 – C.1791–1793.
14. Kumar P.S.V. Bader's Theory of Atoms in Molecules (AIM) and its Applications to Chemical Bonding / Kumar P.S.V., Raghavendra V., Subramanian V. // Journal of Chemical Sciences – 2016. – T. 128 – № 10 – C.1527–1536.
15. Parthasarathi R. Hydrogen bonding without borders: An atoms-in-molecules perspective / Parthasarathi R., Subramanian V., Sathyamurthy N. // Journal of Physical Chemistry A – 2006. – T. 110 – № 10 – C.3349–3351.
16. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A.V.; Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H.P. D.J. Gaussian 16, Revision B.01, / Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A.V.; Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H.P. D.J. // Gaussian, Inc., Wallingford CT – 2016.
17. Lu T. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer / Lu T., Chen F. // Journal of Computational Chemistry – 2012. – T. 33 – № 5 – C.580–592.
18. Mojet B.L. Light at the interface: The potential of attenuated total reflection infrared spectroscopy for understanding heterogeneous catalysis in water / Mojet

- B.L., Ebbesen S.D., Lefferts L. // *Chemical Society Reviews* – 2010. – T. 39 – № 12 – C.4643–4655.
19. Brakat A. *Nanocellulose-Graphene Hybrids: Advanced Functional Materials as Multifunctional Sensing Platform* / A. Brakat, H. Zhu – Springer Singapore, 2021. – 1–37c.
20. Tao J. Cellulose nanocrystals/graphene oxide composite for the adsorption and removal of levofloxacin hydrochloride antibiotic from aqueous solution: Nanocomposites adsorb antibiotics / Tao J., Yang J., Ma C., Li J., Du K., Wei Z., Chen C., Wang Z., Zhao C., Deng X. // *Royal Society Open Science* – 2020. – T. 7 – № 10.
21. Chávez-Guerrero L. One-pot isolation of nanocellulose using pelagic *Sargassum* spp. from the Caribbean coastline / Chávez-Guerrero L., Toxqui-Terán A., Pérez-Camacho O. // *Journal of Applied Phycology* – 2022. – T. 34 – № 1 – C.637–645.
22. Xie P. Mechanically Enhanced Nanocrystalline Cellulose/Reduced Graphene Oxide/Polyethylene Glycol Electrically Conductive Composite Film / Xie P., Ge Y., Wang Y., Zhou J., Miao Y., Liu Z. // *Nanomaterials* – 2022. – T. 12 – № 24.
23. Guo H. Fiber Humidity Sensor Based on SF-LiBr Composite Film / Guo H., Zhang Y., Ning Y., Zhang M., Li S., Liu Z., Zhang Y., Zhang J., Yuan L. // *IEEE Sensors Journal* – 2022. – T. 22 – № 17 – C.16886–16891.
24. Agarwal U.P. Detection and quantitation of cellulose II by Raman spectroscopy / Agarwal U.P., Ralph S.A., Baez C., Reiner R.S. // *Cellulose* – 2021. – T. 28 – № 14 – C.9069–9079.
25. Hao B. Label-Free Detecting of the Compaction and Decompaction of ctDNA Molecules Induced by Surfactants with SERS Based on a nanoPAA-ZnCl₂-AuLs Solid Substrate / Hao B., Wang K., Zhou Y., Sui C., Wang L., Bai R., Yang Z. // *ACS Omega* – 2020. – T. 5 – № 2 – C.1109–1119.

ДОДАТОК А

%chk=MC(2).chk

opt b3lyp/6-31g geom=connectivity

Title Card Required

0 1

C	-2.61330900	1.26545300	0.17798000
H	-2.66779200	1.38693100	1.26910100
C	-2.40181600	2.63253000	-0.46800600
H	-2.13036300	2.51743900	-1.52470500
H	-3.35308200	3.17220100	-0.40762200
O	-1.36010900	3.36200200	0.25429200
H	-1.42428800	4.31904700	0.06908400
C	-1.95691800	-1.22023900	0.29310000
H	-1.90766900	-1.24836100	1.39156100
O	-1.05142300	-2.17671400	-0.29117300
H	-0.13183400	-1.97922600	0.01118900
O	-3.77652800	-2.77334400	0.56969200
H	-4.64917400	-3.05514500	0.22664000
C	-3.37310400	-1.57783500	-0.13787000
H	-3.39455700	-1.72674200	-1.22479300
C	-4.34117500	-0.45098100	0.20884300
H	-4.41532000	-0.34102500	1.30302200
C	-1.57034000	0.19720200	-0.16919200
H	-1.41180500	0.17578300	-1.25598000
O	-0.33251200	0.58621000	0.50348000
C	0.90599800	0.41580700	-0.15641000
C	1.82930100	1.53416000	0.33571400
O	1.40809000	-0.92344400	0.18424900

H	0.78908800	0.47900500	-1.24852600
C	3.25170500	1.29426000	-0.14760900
O	1.33608300	2.76655200	-0.21555200
H	1.81222100	1.53837000	1.43360900
C	2.75217500	-1.19597300	-0.34039100
H	3.28022100	1.42469500	-1.23979900
O	4.13830200	2.23731600	0.49506500
C	3.72017800	-0.12653800	0.18247000
H	0.40971900	2.92725800	0.10124000
H	2.74160000	-1.16996300	-1.43921200
C	3.07298100	-2.60328300	0.15305500
H	5.05071600	2.01160800	0.21432000
H	3.79146800	-0.22123300	1.27678000
H	2.94393900	-2.63646300	1.24194200
H	2.39497000	-3.32925500	-0.31014900
O	4.46204600	-2.87765500	-0.21488500
H	4.72606100	-3.78258300	0.03392700
O	5.02870100	-0.25236700	-0.42944900
H	5.29984000	-1.19828000	-0.37987600
O	-5.59075000	-0.78607300	-0.37121100
H	-6.26378900	-0.10668800	-0.16797700
O	-3.90492800	0.81942500	-0.35499400