

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ОНУК МАРТА МИКОЛАЇВНА

УДК 539.193; 539.194

ДИСЕРТАЦІЯ
ВПЛИВ ОТОЧЕННЯ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ВОДНЕВО-
ЗВ'ЯЗАНИХ КЛАСТЕРІВ
104 ФІЗИКА ТА АСТРОНОМІЯ
10 – ПРИРОДНИЧІ НАУКИ

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Науковий керівник: Дорошенко Ірина Юріївна, доктор фізико-математичних наук,
старший дослідник

Київ – 2024

АНОТАЦІЯ

Онук М.М. Вплив оточення на структуру та властивості воднево-зв'язаних кластерів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» (10 – Природничі науки). – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2024.

Шляхом поєднання методів коливальної спектроскопії, низькотемпературної матричної ізоляції та квантово-хімічних розрахунків, а також вимірювання густини проаналізовано вплив молекулярного оточення на структуру воднево-зв'язаних кластерів метанолу, пропанолу, диметилсульфоксиду; досліджено вплив домішок холестерину та мелатоніну на структуру та властивості модельної ліпідної мембрани, визначено температурну залежність парціальних молярних об'ємів водних розчинів солей при нескінченному розведенні та вивчено їхні енергетичні, термодинамічні та спектральні характеристики.

Метою роботи є визначення впливу молекулярного оточення на структуру та властивості систем з міжмолекулярним водневим зв'язком та його проявів у коливальних спектрах.

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми дослідження, сформульовано мету і задачі дисертаційної роботи, показано наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, визначено об'єкт і предмет досліджень, вказано методи досліджень. Наведено інформацію щодо апробації результатів досліджень, структури та обсягу дисертації, особистого внеску здобувача та зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.

В першому розділі наведено огляд сучасних літературних джерел по темі досліджень впливу оточення на структурні особливості воднево-зв'язаних кластерів в конденсованому стані та в низькотемпературних інертних матрицях.

Описано загальні властивості рідин з міжмолекулярним водневим зв'язком. Проведено аналіз різних досліджень термодинамічних властивостей водних розчинів солей, впливу йонів солей на мережу водневих зв'язків у воді та описано важливість іонно-водних взаємодій. Наведено загальну інформацію про структуру та сучасний стан досліджень одноатомних спиртів, таких як метанол та пропанол; відомості про особливості модельних ліпідних мембран та експериментальні та теоретичні дослідження впливу різноманітних домішок на їх структуру, які можуть бути корисними для встановлення реальних механізмів життєдіяльності як окремих мембран, так і клітини в цілому. Один із параграфів присвячений вивченню воднево-зв'язаних кластерів в рідкому диметилсульфоксиді та його водних розчинах. Незважаючи на високі досягнення у розробці обладнання для експериментальних досліджень, а також потужних обчислювальних методів, глибину розуміння впливу оточення на структуру та динаміку воднево-зв'язаних кластерів досі не можна вважати достатньою. Водневі зв'язки відіграють важливу роль у багатьох біологічних системах та є характерними ознаками багатьох кластерів, біологічних агрегатів і конденсованих фаз. Дослідження структурних, енергетичних, термодинамічних та спектроскопічних характеристик цих речовин може надати ключ до розуміння впливу оточення на структури та властивості воднево-зв'язаних рідин.

У другому розділі детально описано методіку експериментальних досліджень. Щодо методів комп'ютерного моделювання, викладено загальні положення методу Хартрі-Фока та теорії функціоналу густин, наведено особливості різних базисних наборів. Описано методи коливальної спектроскопії: представлені принципові схеми та особливості Фур'є-спектроскопії інфрачервоного поглинання та комбінаційного розсіяння світла. Висвітлено основну ідею методу матричної ізоляції, який дозволяє реєструвати коливальні спектри окремих молекул або невеликих кластерів досліджуваних речовин. Описано принципову схему установки густиноміра та метод оцінки об'ємних властивостей аналізованих систем

шляхом вимірювання густини. Крім того, описані способи приготування об'єктів досліджень.

У третьому розділі за допомогою методу квантово-хімічного моделювання досліджено вплив оточення на структуру та коливальні спектри кластерів метилового та пропілового спиртів. Проаналізовано конформаційний склад пропанолу в газовій фазі та в аргонівій матриці. Отримано інформацію про вплив аргонного середовища на геометричні параметри та коливальні спектри конформерів пропанолу та кластерів метанолу. У цьому розділі наведено результати квантово-хімічних розрахунків оптимальної структури та коливальних спектрів молекули метанолу та його найменших кластерів – димера і тримера методом DFT у наближенні B3LYP/cc-pVTZ для трьох різних середовищ: вакууму, метанолу і аргону. Показано, що вплив оточення на структуру молекули метанолу полягає у збільшенні довжини зв'язків C-O та O-H, що проявляється у спектрах ІЧ поглинання у вигляді синього зміщення відповідних спектральних смуг та зменшені довжини зв'язків C-H – червоне зміщення. Встановлено, що при збільшенні розмірів кластера величина зміщення спектральних смуг, викликана впливом оточення, зменшується, що пояснюється вищою симетрією тримера в порівнянні з мономером та димером. Показано, що аргонове оточення має слабший вплив на структуру та коливальні спектри кластерів метанолу, ніж оточення метанолом.

Виконано квантово-хімічне моделювання оптимальної геометрії п'яти конформерів пропілового спирту у вакуумі та аргонному середовищі та розраховано їхні дипольні моменти та енергії. Проведено повне сканування поверхні потенціальної енергії (ППЕ) для визначення повного набору всіх можливих конформацій молекули пропанолу та оцінено висоту енергетичних бар'єрів між конформерами. Показано, що більш ймовірними є переходи між конформаціями, які утворені обертанням навколо зв'язку C-O. Встановлено, що найімовірнішою конфігурацією є конформер Gg. Проаналізовано експериментально зареєстровані спектри ІЧ поглинання пропанолу в

газоподібному стані та в матричній ізоляції, для різних спектральних діапазонів. Показано, що конформаційний склад зразків у цих двох випадках різний. У газоподібному пропанолі найбільше конформерів Gt, які є найбільш стійкими з п'яти можливих конформерів пропанолу згідно з результатами квантово-хімічного моделювання. На молекули пропанолу, ізольованого в низькотемпературній аргоновій матриці, впливає оточення, тому найбільш енергетично вигідною виявляється інша форма – конформер Tg, який і переважає у відсотковому співвідношенні.

У четвертому розділі проаналізовано особливості міжмолекулярної взаємодії в диметилсульфоксиді (ДМСО) та її проявів у коливальних спектрах. Проведено квантово-хімічні розрахунки оптимальної структури та коливальних спектрів молекули ДМСО та його найменших кластерів – димера і тримера, а також комплексів ДМСО з молекулами води методом DFT. Показано, що міжмолекулярна взаємодія між молекулами ДМСО проявляється у спектрах КРС як червоний зсув смуги валентних коливань S=O і синій зсув смуги валентних коливань C–H, які також спостерігаються у спектрах водних розчинів ДМСО. Встановлено, що червоний зсув спектра пояснюється збільшенням довжини зв'язку внаслідок утворення звичайного водневого зв'язку, а синій – зменшенням довжини зв'язку внаслідок неklasичного водневого зв'язку.

Проаналізовано експериментально зареєстровані спектри ІЧ поглинання модельних ліпідних мембран з додаванням холестерину, виявлено вплив холестерину на структуру мембрани. Показано, що збільшення концентрації мелатоніну в мембрані запобігає взаємодії коронавірусного S-білка з ліпідною мембраною. У випадку присутності молекул холестерину додавання рецептор-зв'язувального домену SARS-CoV-2 демонструє зміну товщини мембрани і розміру одношарових ліпідних везикул, що свідчить про наявність взаємодії мембрани з S-протеїном SARS-CoV-2.

На основі апроксимації першого порядку залежності густина-молярність розраховано залежність парціальних молярних об'ємів водних розчинів солей та їх іонів при нескінченному розведенні в інтервалі температур 20 – 40°C. Встановлено, що зміни залежностей парціальних молярних об'ємів водних розчинів солей коректно відображають залежну від температури (ре)організацію сольватаційної оболонки. Вперше виявлено розбіжність між парціальними молярними об'ємами аніонів і катіонів в залежності від температури, яка відображає відмінності в ентропійно-ентальпійному балансі сольватації іонів, на який додатково впливає теплоємність сольватаційної сфери.

Ключові слова: водневий зв'язок, кластери, водний розчин, йони солей, густина, спектроскопія комбінаційного розсіювання, квантово-хімічні розрахунки, конформер, ІЧ-Фур'є спектроскопія, міжмолекулярна взаємодія, аргон, ліпідна мембрана, холестерин, матриця.

ABSTRACT

Onuk M. M. Environment influence on the structure and properties of hydrogen-bonded clusters. – Qualification scientific work on the rights of the manuscript.

The manuscript submitted to acquire the PhD (Doctor of Philosophy) degree in the specialty 104 – “Physics and Astronomy” (10 – Natural Sciences). – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2024.

Through a combination of infrared (IR) absorption and Raman methods, the method of low-temperature matrix isolation and quantum-chemical calculations, as well as the method of density measurements, the influence of the environment on the structure of methanol clusters, the conformational composition of propanol in the gaseous state and in the low-temperature argon matrix was analyzed; intermolecular interaction in dimethyl sulfoxide (DMSO) and its manifestation in vibrational spectra; temperature dependence of partial molar volumes of aqueous solutions of salts and their ions at infinite dilution and their energetic, thermodynamic and spectral characteristics were studied. The influence of low-temperature argon matrix on the structure and dynamics of clusters of one-atom alcohols embedded in it has been investigated using computer modeling methods.

The introduction substantiates the relevance of the chosen topic of research, formulates the aim and objectives of the dissertation work, shows the scientific novelty and practical significance of the results obtained, defines the object and subject of research, specifies the methods of research. The information about the approbation of the research results, structure and scope of the dissertation, personal contribution of the applicant and connection of the work with scientific programs, plans, topics, grants is given.

In the first section, a review of modern literature on the topic of studies of the influence of the environment on the structural features of hydrogen-bonded clusters in the condensed state and in low-temperature inert matrices is given. The general properties of

liquids with intermolecular hydrogen bonding are described. Various studies on the thermodynamic properties of aqueous salt solutions and their influence on the intermolecular hydrogen bonding of water are analyzed and the relative importance of ion-water interactions is described. General concepts of structure and the current state of research on single-atom alcohols such as methanol and propanol are presented. General information of model lipid membranes and experimental and theoretical studies of the effects of various impurities on their structure are depicted and described, which may be useful for establishing the actual mechanisms of life activity of both individual membranes and the cell as a whole. One of the paragraphs is devoted to the study of hydrogen-bonded clusters in liquid dimethyl sulfoxide and its aqueous solutions. Despite high achievements in the development of equipment for experimental studies as well as powerful computational methods, the depth of understanding of the influence of the environment on the structure and dynamics of hydrogen-bonded clusters still cannot be considered sufficient. Hydrogen bonds play an important role in many biological systems and are characteristic features of many clusters, biological aggregates and condensed phases. The study of the structural, energetic, thermodynamic and spectroscopic characteristics of these substances may provide clues to understanding the influence of the environment on the structures and properties of hydrogen-bonded liquids.

The second section describes in detail the methodology of experimental studies. In particular, the method of computer modeling: the general provisions of the Hartree-Fock method and density functional theory are presented, and the features of different basis sets are given. Oscillatory spectroscopy: the principle schemes and features of Fourier spectroscopy of infrared absorption and Raman spectroscopy are presented. The basic idea of the matrix isolation method is highlighted, which allows much simpler spectra to be obtained for interpretation. Density measurement method: the principle scheme of density meter installation and the method of estimation of volumetric properties of analyzed systems are described. And the methods of preparation of research objects are also given.

In the third section, the influence of the environment on the structure and vibrational spectra of methyl and propyl alcohol clusters is investigated using the quantum chemical modeling method. The conformational composition of propanol in the gas phase and in the argon matrix was analyzed. Information on the effect of argon environment on the geometrical parameters and vibrational spectra of propanol conformers and methanol clusters was obtained. In this chapter we present the results of quantum-chemical calculations of the optimal structure and vibrational spectra of the methanol molecule and its smallest clusters – dimer and trimer by DFT method in the B3LYP/cc-pVTZ approximation for three different environments: vacuum, methanol and argon. It is shown that the influence of the environment on the structure of the methanol molecule is to increase the length of C-O and O-H bonds, which is manifested in the IR absorption spectra in the form of a blue shift of the corresponding spectral bands and a decrease in the length of C-H bonds – red shift. It was found that the magnitude of the shift of spectral bands caused by the influence of the environment decreases with increasing cluster size, which is explained by the higher symmetry of the trimer compared to the monomer and dimer. It is shown that argon environment has a weaker effect on the structure and vibrational spectra of methanol clusters than methanol environment.

Quantum-chemical modeling of the optimal geometry of five conformers of propyl alcohol in vacuum and argon medium has been performed and their dipole moments and energies have been calculated. A full potential energy surface (PES) scan has been performed to determine the complete set of all possible conformations of the propanol molecule and the height of energy barriers between conformers has been estimated. It is shown that transitions between conformations formed by rotation around the C-O bond are more probable. It was found that the most probable configuration (with the lowest energy) is conformer Gg.

Experimentally recorded IR absorption spectra of propanol in the gaseous state and in matrix isolation have been analyzed for different spectral ranges. It is shown that the conformational composition of the samples in these two cases is different. In particular, it

is investigated that gaseous propanol has the most Gt conformers, which are the most stable of the five possible conformers of propanol according to the results of quantum-chemical modeling. Propanol molecules isolated in a low-temperature argon matrix are influenced by the environment, so the most energetically favorable is another form - conformer Tg, which prevails in the percentage ratio.

The fourth section presents the results of the study of the formation of hydrogen-bonded clusters in aqueous solutions of dimethyl sulfoxide (DMSO) by vibrational spectroscopy and quantum-chemical calculations, analyzes the influence of impurities (in particular, cholesterol and melatonin) on the structure and functionality of model lipid membranes, and investigates the structure and properties of aqueous solutions of salts.

In this chapter, the intermolecular interaction in dimethylsulfoxide (DMSO) and its manifestations in vibrational spectra are analyzed using Raman spectroscopy techniques. Quantum-chemical calculations of the optimal structure and vibrational spectra of DMSO molecule and its smallest clusters - dimer and trimer, as well as complexes of DMSO with water molecules by DFT method have been carried out. It is shown that the intermolecular interaction between DMSO molecules is manifested in the DFT spectra as a red shift of the S=O valence vibration band and a blue shift of the C-H valence vibration band, which are also observed in the spectra of aqueous DMSO solutions. It was found that the red shift of the spectrum is explained by an increase in the bond length due to the formation of conventional hydrogen bonding, and the blue shift is explained by a decrease in the bond length due to non-classical hydrogen bonding.

Experimentally recorded IR absorption spectra of model lipid membranes with added cholesterol and melatonin have been analyzed. It is shown that increasing the concentration of melatonin in the membrane prevents the interaction of coronavirus S-protein with the lipid membrane. In the case of cholesterol molecules, which are mainly distributed in the center of the membrane and have no effect in the main group region, the addition of the SARS-CoV-2 receptor-binding domain demonstrates a change in

membrane thickness and size of single-layer lipid vesicles and thus does not prevent membrane-protein interaction.

On the basis of the first-order approximation of the density-molality dependence, the dependence of partial molar volumes of aqueous solutions of salts and their ions at infinite dilution in the temperature range 20 – 40°C was calculated. It was found that changes in the dependence of partial molar volumes of aqueous solutions of salts correctly reflect the temperature-dependent (re)organization of the solvation shell. For the first time a discrepancy between the partial molar volumes of anions and cations as a function of temperature has been found, which reflects differences in the entropy-enthalpy balance of ion solvation, which is additionally affected by the heat capacity of the solvation sphere.

Keywords: hydrogen bond, clusters, aqueous solution, salt ions, density, Raman spectroscopy, quantum-chemical calculations, conformer, FTIR spectroscopy, intermolecular interaction, argon, lipid membrane, cholesterol, matrix.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ

Статті у наукових фахових виданнях:

1. Bulavin, L. A., D. V. Soloviov, O. I. Ivankov, I. Y. Doroshenko, M. M. Onuk, T. Y. Nikolaenko. "Cholesterol and Melatonin Exert Opposite Effects on the Interaction of Model DMPC Membranes with the SARS-CoV-2 S-Protein: A SANS Study". *Macromolecular Symposia*. Vol. 408 (2023): 2200029. (Особистий внесок: аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).

2. Jumabaev, A., H. Hushvaktov, B. Khudaykulov, A. Absanov, M. Onuk, I. Doroshenko, L. Bulavin. "Formation of Hydrogen Bonds and Vibrational Processes in Dimethyl Sulfoxide and Its Aqueous Solutions: Raman Spectroscopy and Ab Initio Calculations". *Ukrainian Journal of Physics*. Т. 68, №6 (2023): 375-375. (Особистий внесок: аналіз експериментальних даних, квантово-хімічні розрахунки, участь у написанні статті).

3. Doroshenko, Iryna, M. Onuk, L. Meyliev, B. Kuyliev. "Conformational composition of propanol in gaseous state and in matrix isolation". *Molecular Crystals and Liquid Crystals*". V. 747(1) (2022): 81-90. (Особистий внесок: аналіз експериментальних даних, квантово-хімічні розрахунки, участь у написанні статті).

4. Соловійов Д.В., Іваньков О.І., Булавін Л.А., Дорошенко І.Ю., Онук М.М. "Дослідження структурних особливостей взаємодії S-протеїну SARS-CoV-2 з ліпідними мембранами методом малокутового розсіювання нейтронів". *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія фізико-математичні науки*, №2 (2021): 127-130. (Особистий внесок: аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).

Тези наукових доповідей:

5. Onuk M., J. Poznański. "The Structural Behavior and Partial Molar Volumes of Ions in Aqueous Solution. "Book of abstracts of 25th International Conference on "Horizons in Hydrogen Bond Research". – Bologna, Italy – 2023, P. 83.

6. Onuk M., I. Doroshenko, D. Kostsiukevych, A. Nekboev, B. Kuyliev. "Influence of Environment on Vibrational Spectra of Hydrogen-Bonded Clusters". Book of abstract of 24th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science – SPO 2023 "STAND WITH UKRAINE", Taras Shevchenko National University of Kyiv and Shizuoka University. – 2023, P. 2.

7. Doroshenko I., M. Onuk, O. Doroshenko, L. Meyliev, B. Kuyliev. "Conformational Composition of Propanol in Gaseous State and in Matrix Isolation". Book of abstracts of Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals". – Kyiv, Ukraine. – 2021, P. 40.

8. Onuk M., I. Doroshenko, D. Vashchuk, Ye. Hrabovskyi. "Quantum-Chemical Study of Conformational Properties of Propanol". Book of abstracts of Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals". – Kyiv, Ukraine. – 2021, P. 46.

9. Onuk M., D. Solovyov, I. Doroshenko, T. Nikolaenko, O. Ivankov, L. Bulavin. "Probing the interaction of SARS-CoV-2 receptor binding domain with model lipid membranes with spectroscopic methods". 13th International IUPAC Conference on Polymer-Solvent Complexes& Intercalates POLYSOLVAT-13. – Osaka, Japan. – 2021, P. 75.

10. Doroshenko I., L. Bulavin, D. Solovyov, T. Nikolaenko, O. Ivankov, M. Onuk. "Spectroscopic study of interaction of SARS-CoV-2 receptor binding domain with model lipid membranes". Materials of republican conference "Fundamental and innovative investigations in physics development and their perspectives". – Tashkent, Uzbekistan. – 2021, P. 16 – 17.

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ..... | 16 |
| ВСТУП..... | 17 |
| РОЗДІЛ 1. ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОДНЕВО- ЗВ'ЯЗАНИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ) | 26 |
| 1.1 Властивості рідин з міжмолекулярним водневим зв'язком..... | 26 |
| 1.2 Вплив солей на мережу водневих зв'язків | 29 |
| 1.3 Кластерна структура простих одноатомних спиртів..... | 32 |
| 1.3.1 Кластерна структура метилового спирту..... | 33 |
| 1.3.2 Конформаційний склад пропілового спирту..... | 34 |
| 1.4 Дослідження модельних ліпідних мембран..... | 36 |
| 1.5 Воднево-зв'язані кластери в рідкому диметилсульфоксиді та його водних розчинах..... | 39 |
| РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ | 41 |
| 2.1 Комп'ютерне моделювання..... | 41 |
| 2.1.1 Метод Хартрі-Фока та теорії функціонала густини..... | 41 |
| 2.1.2 Базисні набори..... | 45 |
| 2.2 Коливальна спектроскопія..... | 47 |
| 2.2.1 Фур'є-спектроскопія інфрачервоного поглинання..... | 48 |
| 2.2.2 Спектроскопія комбінаційного розсіяння світла..... | 50 |
| 2.3 Матрична ізоляція..... | 51 |
| 2.4 Вимірювання густини | 52 |
| 2.5 Об'єкти досліджень..... | 59 |
| РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ОТОЧЕННЯ НА КЛАСТЕРИ ОДНОАТОМНИХ СПИРТІВ...63 | |

| | |
|---|------------|
| 3.1 Квантово-хімічне моделювання впливу оточення на структуру та коливальні спектри кластерів метилового спирту | 63 |
| 3.2 Вплив аргонного середовища на геометричні параметри та коливальні спектри конформерів пропанолу..... | 73 |
| 3.3 Аналіз конформаційного складу пропанолу в газовій фазі та в аргонній матриці..... | 88 |
| РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ ВОДНЕВО-ЗВ'ЯЗАНИХ КЛАСТЕРІВ ДЕЯКИХ РЕЧОВИН У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ | 100 |
| 4.1 Водневі зв'язки у диметилсульфоксиді та його водних розчинах | 100 |
| 4.2 Вплив домішок на структуру модельної ліпідної мембрани | 110 |
| 4.2.1 ІЧ спектри ліпідних мембран з додаванням холестерину | 110 |
| 4.2.2 Вплив холестерину і мелатоніну на взаємодію модельних мембран із S-протеїном SARS-CoV-2..... | 113 |
| 4.3 Структурна поведінка та парціальні молярні об'єми водних розчинів солей | 117 |
| ВИСНОВКИ | 127 |
| СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 130 |
| ДОДАТОК А | 153 |
| ДОДАТОК Б..... | 155 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ІЧ – інфрачервоне (поглинання), інфрачервоні (спектри)

БІЧ – ближня інфрачервона (область)

КРС – комбінаційне розсіяння світла

КР – комбінаційне розсіяння

Н-зв'язок – водневий зв'язок

АО – атомні орбіталі

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФХ – диміристоїлфосфатидилхолін

ДНК – дезоксирибозуклеїнова кислота

МЕП – поверхня молекулярного електропотенціалу

FTIR – Фур'є-спектроскопія інфрачервоного поглинання

DFT – теорія функціоналу густини

HF – теорія Хартрі-Фока

B3LYP – гібридний функціонал густини

ULV – одношарова ліпідна везикула

PEE – розподіл потенціальної енергії

D – димер

RBD – рецептор-зв'язувальний домен

GTO – базисні функції гаусового типу

STO – базисні функції слетерового типу

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Найважливішим видом специфічних міжмолекулярних взаємодій вважається водневий зв'язок, який задіяний у багатьох процесах біологічного розпізнавання. Унікальні властивості та структура низки сполук залежать від механізму формування водневого зв'язку, утворення якого визначає також хімічні та біохімічні процеси.

Водневий зв'язок є характерною ознакою багатьох кластерів, біологічних агрегатів і конденсованих фаз. Важливість водневого зв'язку зумовлена головним чином тим фактом, що для певних типів молекул утворення таких зв'язків визначає структуру димерів або більших молекулярних кластерів. Незважаючи на їх чітко визначені структурні особливості (відстані, валентні кути), відомо, що на властивості Н-зв'язків сильно впливає середовище, тому глибоке вивчення впливу оточення на структуру та властивості воднево-зв'язаних кластерів на сьогодні є дуже актуальним.

Диметилсульфоксид (ДМСО) застосовується як фармакологічний засіб для лікування людей з 1960-х років. Сьогодні ДМСО використовується здебільшого для кріоконсервації стовбурових клітин, лікування різних захворювань, у тому числі й онкологічних та як допоміжна речовина, що сприяє проникненню розчинників, а також активних фармацевтичних агентів, у першу чергу протизапальних. Оскільки ця речовина легко всмоктується в шкіру, ДМСО може бути корисною альтернативою іншим знеболювальним препаратам та ефективно використовуватись для зменшення кількості витоків під час введення хіміотерапії. Крім того, були проведені деякі дослідження [1] переваг ДМСО, коли мова йде про пригнічення ракових клітин. Однак, дослідження з цієї тематики тільки розпочинаються, а оскільки було виявлено багато побічних реакцій у зв'язку з використанням ДМСО, то надійність цього засобу досі не підтверджена, отже необхідно проводити подальші дослідження у цьому напрямі, перш ніж можна буде

зробити остаточні висновки. Тому дослідження водневих зв'язків та коливальних процесів у диметилсульфоксиді та його водних розчинах залишається актуальним і надалі.

У ХХІ столітті світ зіткнувся зі зростаючою кризою нестачі чистої води. 28 липня 2010 року Генеральна Асамблея ООН ухвалила історичну резолюцію, в якій визнається «право на безпечну та чисту питну воду та санітарію як право людини, що має істотно важливе значення для повноцінного життя та повного здійснення всіх прав людини» (A/RES/64/292). У 2015 році Генеральна Асамблея та Рада з прав людини визнали право на безпечну та чисту питну воду та право на санітарію тісно пов'язаними, але різними правами людини [2]. Одним із ефективних способів забезпечення прісною водою є опріснення морської води. Проте процес зворотного осмосу, який використовується для опріснення, створює концентровану пару або розсіл, який здебільшого скидається в океан, спричиняючи погіршення навколишнього середовища. Термодинамічні властивості водно-сольових розчинів є важливими факторами, які необхідно добре розуміти, щоб подолати цю проблему. До того ж, вивчення водних розчинів солей поглиблює наше розуміння не тільки океанів нашої планети, а й інших крижаних планет у далеких куточках нашої Сонячної системи, а саме: чи можуть крижані супутники підтримувати життя?

Понад 50% усіх молекул ліків, що використовуються в медицині, існують у вигляді солей (натрію, сульфату тощо). Лікувальні засоби часто формуються у вигляді слабкої кислоти або основи, але така форма не завжди є оптимальною для розчинення (водорозчинення) або всмоктування в організмі, а без цього ліки не можуть мати терапевтичного ефекту. Задля уникнення таких недоліків, препарати часто хімічно перетворюють на сольові форми, щоб покращити їхнє розчинення, прискорити всмоктування в кров і підвищити їхню ефективність. Тому дослідження парціальних молярних об'ємів солей з водою є невід'ємною частиною як сучасної космічної науки, так і фармацевтики.

Зважаючи на надзвичайно важливу роль водневого зв'язку в складних органічних і неорганічних сполуках, корисно було б розібратися у процесах його формування на простих, але в той же час реалістичних модельних системах. Кластери одноатомних спиртів можуть слугувати базовим фундаментом для дослідження впливу оточення на структуру воднево-зв'язаних речовин. Метанол є важливою сировиною і використовується для виробництва олефінів, диметилового ефіру та інших хімікатів. Крім того, виробництво розчинника для синтезу використовує 85% виробленого метанолу, і недавнє дослідження визначає його застосування як палива в автомобільних двигунах через його ефективні властивості згоряння [3]. Очікується, що попит на метанол як паливо зросте, оскільки світ відходить від споживання викопного палива. Пропанол має багато переваг, зокрема, він може діяти як розчинник, антисептик, засіб для очищення, в'яжучий засіб і для лікування м'язового болю. Головною причиною використання спиртів, у тому числі пропанолу, у численних застосуваннях є змішуваність з іншими полярними розчинниками. Крім того, пропанол, отриманий з відновлюваної сировини, вважається більш вигідним через його низьку токсичність у фармацевтичній промисловості. Таким чином, дослідження одноатомних спиртів методами коливальної спектроскопії є дуже важливими для розуміння впливу оточення на структуру та властивості воднево-зв'язаних кластерів та корисними для реалізації різних методів виробництва спиртів.

Поточна глобальна криза в галузі охорони здоров'я, спричинена швидким поширенням інфекції SARS-CoV-2, що призвела до COVID-19, створила величезний виклик для системи охорони здоров'я та мобілізує світове медичне та дослідницьке співтовариство для надання швидко застосовних рішень. Багатообіцяючі та різноманітні методи лікування були вивчені та використані проти COVID-19. Однак через численні та складні аспекти симптомів COVID-19, а також різні можливі механізми дії SARS-CoV-2, для розширення спектру доступних методів лікування необхідне визначення ефективних лікарських засобів або

комбінацій препаратів чи допоміжних речовин, наприклад, мелатоніну або холестерину, які безпосередньо присутні у нашому організмі. Холестерин міститься в клітинних мембранах всіх тварин, у тому числі людини. Підвищений рівень холестерину в крові призводить до атеросклерозу, що може збільшити ризик серцевого нападу, інсульту та захворювання периферичних артерій. Мелатонін є біоактивною молекулою з цілим рядом корисних для здоров'я властивостей, який успішно використовується для лікування розладів сну, марення, атеросклерозу, респіраторних захворювань і вірусних інфекцій [4]. Тому дослідження впливу домішок, зокрема холестерину та мелатоніну, на структурні параметри модельних ліпідних мембран та їх взаємодію з S-протеїном SARS-CoV-2 є надзвичайно актуальними і важливими для подолання цієї проблеми глобального масштабу.

В цілому, дана робота сфокусована на дослідженні впливу оточення на структурні особливості сітки водневих зв'язків у зазначених вище молекулярних системах.

Мета і завдання дослідження. Метою дослідження є визначення впливу молекулярного оточення на структуру та властивості систем з міжмолекулярним водневим зв'язком та його проявів у коливальних спектрах.

Поставлена мета визначає *задачі дослідження*:

1. Провести квантово-хімічне моделювання структури та коливальних спектрів воднево-зв'язаних кластерів метанолу та пропанолу в різному оточенні (вакуум, аргон, метанол) та визначити ознаки впливу оточення на отримані параметри.

2. Провести аналіз впливу аргонного оточення на конформаційний склад пропанолу за експериментально зареєстрованими спектрами ІЧ поглинання пропанолу в газоподібному стані та в низькотемпературній аргонній матриці.

3. За допомогою методів спектроскопії комбінаційного розсіяння та *ab initio* розрахунків проаналізувати міжмолекулярні взаємодії в диметилсульфоксиді (ДМСО) та її прояви у коливальних спектрах, розрахувавши оптимальну будову та

коливальні спектри мономера, димера та тримера ДМСО, а також комплексів ДМСО з молекулами води.

4. Методами коливальної спектроскопії дослідити вплив домішок (холестерин, мелатонін) на структуру модельної ліпідної мембрани та особливості її взаємодії з S-протеїном SARS-CoV-2.

5. На основі апроксимації першого порядку залежності густини-молярності розрахувати парціальні молярні об'єми MgSO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgCl_2 , NaCl , KCl , MgBr_2 , NaBr і KBr у воді. Встановити залежності парціальних молярних об'ємів солей та їх іонів при нескінченному розведенні в інтервалі температур 20 – 40°C.

Об'єкт дослідження – механізми впливу молекулярного оточення на процеси агрегації молекул у рідинах з міжмолекулярним водневим зв'язком.

Предмет дослідження – структура кластерів метанолу, диметилсульфоксиду, гетероасоціатів ДМСО з молекулами води, різних конформерів молекули пропанолу; температурна залежність парціальних молярних об'ємів MgSO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgCl_2 , NaCl , KCl , MgBr_2 , NaBr і KBr у воді та їх іонів при нескінченному розведенні.

Методи дослідження. Методами коливальної спектроскопії досліджено ІЧ поглинання пропанолу в газоподібному стані та в низькотемпературній аргонівій матриці, зареєстровано спектри комбінаційного розсіяння ДМСО та його водних розчинів, спектри ІЧ поглинання модельних ліпідних мембран з різним складом домішок. Методами квантово-хімічного моделювання виконано розрахунки оптимальної будови та коливальних спектрів кластерів метанолу в різному оточенні, конформерів молекули пропанолу, кластерів та гетероасоціатів ДМСО у водних розчинах. Методом вимірювання густини оцінено парціальні молярні об'єми аналізованих систем (MgSO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgCl_2 , NaCl , KCl , MgBr_2 , NaBr , KBr і HCl в H_2O) на основі апроксимації першого порядку залежності густини від молярності з поправкою на теоретичний нахил Дебая-Гюккеля.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційній роботі отримано такі оригінальні результати:

1. Вплив аргонного оточення на кластери метанолу полягає у збільшенні довжини зв'язків С-О та О-Н, що проявляється у спектрах ІЧ поглинання у вигляді синього зміщення відповідних спектральних смуг та зменшені довжини зв'язків С-Н – червоне зміщення. Вплив аргонного середовища на структуру кластерів виявився слабшим за вплив оточення метанолом.

2. Показано, що в газоподібному пропанолі переважають конформери Gt, тоді як в низькотемпературній матриці вплив аргонного оточення на структуру молекул призводить до того, що найбільш енергетично вигідною формою стає конформер Tg.

3. У спектрах комбінаційного розсіювання ДМСО та його водних розчинів виявлено червоний зсув смуги валентних коливань S=O, зумовлений формуванням класичного водневого зв'язку, і синій зсув смуги валентних коливань С-Н, зумовлений утворенням некласичного водневого зв'язку.

4. Показано, що додавання холестерину до модельної ліпідної мембрани призводить до змін у її структурі, які проявляються у спектрах ІЧ поглинання: у зниженні інтенсивності поглинання груп PO₂⁻ і ОН та зміщенні максимуму смуги PO₂⁻ в бік вищих частот.

5. Виявлено, що підвищення концентрації мелатоніну в ліпідній мембрані перешкоджає взаємодії коронавірусного S-білка з клітинною мембраною а у присутності холестерину в системі взаємодія ліпідної мембрани з активною частиною S-білка відбувається в залежності від фазового стану ліпиду: у випадку гелевої фази не відбувається змін структурних параметрів, але за вищих температур у випадку рідкокристалічної фази додавання RBD SARS-CoV-2 до системи призводить до зменшення товщини мембрани.

6. Вперше виявлено якісну різницю в температурній залежності парціального молярного об'єму між аніонами і катіонами, що може безпосередньо

відображати їхній різний електростатичний внесок у взаємодію розчинника з розчиненою речовиною. Раніше такого ефекту не спостерігалось.

Особистий внесок здобувача полягає в опрацюванні та аналізі сучасного літературного матеріалу за темою досліджень, проведенні всіх представлених у роботі квантово-хімічних розрахунків та отриманні експериментальних даних методами коливальної спектроскопії та вимірювання густини. Здійснено обробку та аналіз отриманих експериментальних даних, зокрема інтерпретацію спектральних смуг, опрацьовано результати моделювання енергетичних та структурних характеристик досліджуваних об'єктів. Безпосередньо брала участь у написанні та підготовці статей [5-8] та тез доповідей на міжнародних наукових конференціях [9-14], які висвітлюють основні результати дисертаційної роботи. Постановка задачі та обговорення одержаних результатів проводились разом з науковим керівником. Дослідження парціальних молярних об'ємів водних розчинів солей методом вимірювання густини, а також їх аналіз було проведено у Лабораторії молекулярних основ біологічної активності Інституту біохімії та біофізики Польської академії наук у співробітництві із професором Ярославом Познанським.

Апробація матеріалів дисертації. Представлені в дисертації результати дослідження були висвітлені у 10 наукових публікаціях, серед яких 4 статті у періодичних фахових виданнях [5-8], та 6 тез доповідей на міжнародних конференціях, наукових школах та семінарах [9-14].

Структура та обсяг дисертації. Текст дисертації викладено на 161 сторінці. Робота складається із анотації державною та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку цитованої літератури, що містить посилання на 205 джерел, та додатків. Дисертація містить 27 таблиць та 45 рисунків.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Робота виконувалась на кафедрі експериментальної фізики Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках бюджетних тем №18БФ051-02М «Воднево-зв'язані молекулярні кластери всередині

наноструктурованих матеріалів», №19БФ051-07 «Закономірності спінзалежних процесів у кристалах і наноструктурах, розроблення методів проєктивних представлень груп симетрії для їхньої інтерпретації», №22БФ051-07 «Електронно-коливальні процеси в 1D та 2D-вимірних наносистемах, перспективних для новітніх застосувань в сонячній енергетиці, наноелектроніці». Робота була частково підтримана Польською національною агенцією академічних обмінів в рамках програми "Солідарність з Україною" (BPS/UKR/2022/1/00009/U/00001).

Практичне значення отриманих результатів. Отримані результати аналізу впливу оточення на структурні та термодинамічні особливості воднево-зв'язаних кластерів матимуть практичне застосування для подальшого використання у наукових та технічних розробках у різних галузях інженерії, медицини, фізіології, геології та ін.

Зокрема, інформація про взаємодію іонів з водою має вирішальне значення в біофізиці, біохімії та фармацевтичній промисловості. Електроліти – це речовини, які передають електричні імпульси по нашому тілу та підтримують водний баланс і регуляцію багатьох функцій організму, включаючи скорочення м'язів, проведення нервових імпульсів, гідратацію та регулювання рівня рН. Також властивості розчинів електролітів можуть бути корисними для визначення природи взаємодій, що існують у їх розчинах.

Кластери спиртів можуть послуговувати достеменною та простою моделлю для дослідження структури воднево-зв'язаних агрегатів та їхньої динаміки як у спиртах, так і в інших фізіологічно важливих рідинах у конденсованому стані. Отримані дані про формування воднево-зв'язаних кластерів у спиртах мають вагоме практичне значення для промисловості, біологічних та медичних наук. Їх можна використати при виробництві різноманітних полімерів, а також дослідженнях динаміки молекулярних агрегатів води та утворення її структури. Дослідження парціальних молярних об'ємів солей з водою можна застосувати у вирішенні однієї з глобальних проблем людства – розробці процесів очистки води.

Отримана нова інформація може бути вжита для уточнення та корегування біохімічних процесів у фізіології та медицині. Результати досліджень структури воднево-зв'язаних кластерів ДМСО важливі для детального вивчення мікроскопічних аспектів формування розчинів, мають практичне застосування в медицині, як лікарський засіб, в біології, наприклад, для інгібування спарювання вихідних молекул ДНК в полімеразних ланцюгових реакціях, для вивчення структури молекул, міжмолекулярних і внутрішньомолекулярних Н-зв'язків, взаємодій між розчинником і розчинюваною речовиною і навіть як компонент хімічної зброї.

Отримана нова інформація про вплив домішок на структурні параметри модельних ліпідних мембран та функціональність рецептор-зв'язувального домену S-протеїну SARS-CoV-2 є дуже важливою у біології, медицині та фармацевтиці для розробки нових лікарських засобів.

Крім цього, результати, отримані в даній роботі, можуть бути використані для подальших експериментальних і теоретичних досліджень впливу оточення на структуру та властивості воднево-зв'язаних рідин і виявитись корисними в навчальному процесі, зокрема в спецкурсах з міжмолекулярної взаємодії.

РОЗДІЛ 1.

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОДНЕВО-ЗВ'ЯЗАНИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1 Властивості рідин з міжмолекулярним водневим зв'язком

Особливості природи формування водневого зв'язку активно почали вивчати з початку ХХ століття. Перші згадки про водневі зв'язки були представлені в роботах Тома Моора та Томаса Вінмілла [15] при дослідженні поведінки амінів у водних розчинах у 1912 році. Кілька років по тому, у 1920 році Венвелл Латімер та Ворт Родебуш у своїй роботі [16] описали водневий зв'язок у його більш відомому прояві – у воді, при дослідженні її полярності та іонізації. У 1960 році Джордж Піментел та Обрі МакКлеллан [17] провели аналіз наявних на той час наукових праць та наголосили, що водневий зв'язок є достатньо сильним, щоб головним чином визначати структуру речовини, але водночас є достатньо слабким, дозволяючи молекулам речовини розривати зв'язки з одними молекулами та утворювати нові зв'язки з іншими молекулами [18].

Все більше і більше вчені цікавилися дослідженням поведінки різних речовин у воді, з'являлась велика кількість нових даних для розуміння процесів формування водневого зв'язку. Так, у 2011 році, спираючись на експериментальні та теоретичні дослідження всіх років, особливо в останні десятиліття, група авторів з різних куточків світу представила у своїй роботі уточнене визначення водневого зв'язку, а також підкреслила критерії, які можуть слугувати доказом його формування у речовині [19]. Таким чином, водневий зв'язок – це взаємодія, що виникає між атомом Гідрогену однієї молекули або молекулярного фрагмента Х-Н, в якому ковалентно зв'язаний Х більш електронегативний, ніж Н, і атомом або групою атомів цієї ж або іншої молекули, в якій є ознаки утворення зв'язку. Типовий водневий зв'язок може бути зображений як Х-Н \cdots Y-Z (рис. 1.1), де три точки позначають зв'язок. Х-Н є донором водневого зв'язку. Акцептором є багата

електронами область, наприклад, атом або аніон Y, або π -зв'язана пара Y-Z, де Y утворює ковалентний зв'язок з Z [20].

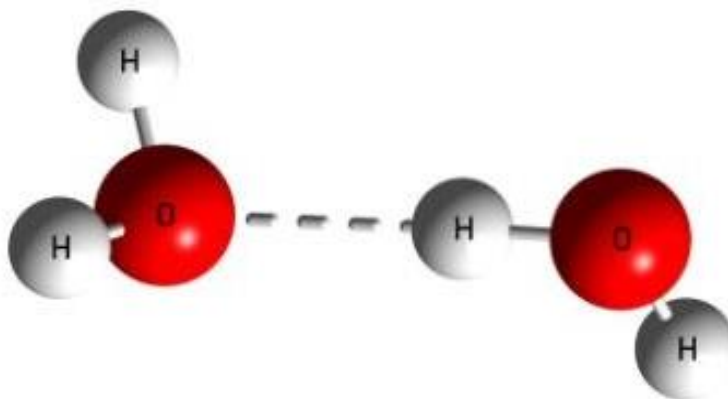


Рисунок 1.1 – Схематичне представлення водневого зв'язку.

Водневі зв'язки виникають, між молекулами, які містять Гідроген (наприклад, у групах OH, NH, FH) та сильно електронегативним атомом Y (наприклад, N, O, Cl, F) [21]. У таких комплексах роль містка відіграє Гідроген, який зв'язує атоми X та Y. Специфічною рисою комплексів з водневим зв'язком є лінійна геометрія водневого містка. Довжина водневого зв'язку складає $2,7 - 3 \text{ \AA}$, тобто відстань між атомами X та Y, що значно менше за рівноважну відстань у ван-дер-ваальсових димерах.

При утворенні H-зв'язку головну роль відіграє перерозподіл електронної густини молекул, що вступили у взаємодію. Електронегативні атоми (O, N, F, Cl) притягують електрон атома Гідрогену і тим самим перетворюють його у позитивно заряджену частинку, яка не має електронів і тому не відштовхується електронними оболонками інших атомів, а тільки притягується до них. При цьому на протоні завжди відбувається зменшення електронної густини, а на атомах X та Y – збільшення.

Визначено наступні властивості водневого зв'язку [20, 18]:

- Сили, що беруть участь у формуванні водневого зв'язку, включають: сили електростатичного походження; сили, що виникають при перенесенні заряду між донором і акцептором, що призводять до утворення часткового ковалентного зв'язку між атомами Н і Y; сили, що виникають у результаті дисперсії [20].

- Атоми Х і Н ковалентно пов'язані один з одним, і зв'язок Х-Н поляризований, причому міцність зв'язку $H \cdots Y$ збільшується зі збільшенням електронегативності атома Х [20].

- Кут Х-Н \cdots Y зазвичай лінійний (180°), і чим ближче кут до 180° , тим міцніший водневий зв'язок і тим коротша відстань Н \cdots Y [20].

- Формування водневого зв'язку веде до розширення смуги та низькочастотного зсуву валентного коливання групи Х-Н в спектрах інфрачервоного поглинання світла [18].

- У спектрах ядерно-магнітного резонансу (ЯМР) водневий зв'язок Х-Н \cdots Y-Z проявляється в характерному розширенні смуг [18].

- Теплова енергія системи повинна бути меншою за енергію Гіббса утворення водневого зв'язку [20].

Водневий зв'язок, який зазвичай за своєю енергією становить від 4 до 80 кДж/моль), значно сильніший за звичайні вандерваальсові взаємодії, але слабший за ковалентний або іонний зв'язок. За міцністю розрізняють слабкі, енергія яких коливається в межах від 4 кДж/моль до 15 кДж/моль, або дуже слабкі (1 – 4 кДж/моль) та сильні, з енергією утворення більше, ніж 15 кДж/моль, або надзвичайно сильні (понад 155 кДж/моль) [22]. Саме водневий зв'язок забезпечує асоціацію окремих молекул рідин у групи – воднево-зв'язані асоціати, які називають кластерами [18]. Рідинам, з міжмолекулярним водневим зв'язком, притаманні певні особливі властивості, такі як вищі значення температури плавлення та кипіння, підвищена асоціативність, коефіцієнту поверхневого натягу тощо [18, 23, 24].

1.2 Вплив солей на мережу водневих зв'язків

Водневі зв'язки відіграють важливу роль у житті на планеті Земля. Електроліти мають величезне медичне застосування завдяки своїй високій розчинності у воді, оскільки більшість біологічних процесів відбувається у водному середовищі [25-27]. Н-зв'язки також мають вирішальне значення в нанонауці, включаючи функціоналізацію та патернізацію поверхонь з упорядкованими молекулярними шарами [28-30].

При розчиненні у воді електроліти дисоціюють на катіони та аніони. Ці заряджені частинки у розчинах мають тенденцію до регулярного та рівномірного розподілу. Вода є високоструктурованою рідиною завдяки розгалуженій мережі водневих зв'язків. Однак розчинені електроліти або дисперсні іони впливають на її структуру, порушуючи ступінь водневого зв'язку молекул води з іонами [31-33]. За низьких концентрацій електроліти, розчинені у воді, дисоціюють на іони, кожен з яких гідратований. Сильне електричне поле, що оточує менші іони, змушує дипольні молекули води перегрупуватися в гідратаційні оболонки навколо цих іонів, утворюючи структури, відмінні від тих, що існують в об'ємній воді [27].

Особливості взаємодії солей з водневими зв'язками активно почали вивчати наприкінці XIX – початку XX століття. Так, протягом 1880 – 1890-х років Гофмейстер описав вплив звичайних солей на різні фізіологічні зразки, в тому числі на сечу [34]. Механізм ефектів Гофмейстера ретельно досліджувався і широко обговорювався вченими. У 1956 році в роботі Зена були дослідженні термодинамічні властивості деяких солей у водних розчинах та встановлено, що при низьких концентраціях парціальні молярні об'єми іонів приблизно адитивні, причому відношення адитивності найкраще спостерігалось в одновалентних солях і ставало менш задовільним у міру збільшення іонних зарядів [35]. Кілька років по тому Франк Міллеро у 1971 році детально досліджував молярний об'єм електролітів для розуміння структурних взаємодій у розчинах та провів короткий аналіз наявних на той час наукових праць [36]. Згодом Луціано Лепорі та Францеско

Малатеста у 1990 році описали ізотропний ефект розчинника $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ в об'ємній поведінці деяких високо заряджених електролітів великих розмірів [37]. Протягом останніх 20 років з'явилися десятки моделей для розрахунку густини (об'єму) водних розчинів хлоридів і сульфатів [38-45]. У 2008 році Шиде Мао і Чженхао Дуань вивчали PVTx властивості бінарних водних розчинів хлоридів [46]. У 2009 році Пармар та ін. описали порівняльне дослідження парціальних молярних об'ємів деяких гідратованих і безводних солей сульфатів перехідних металів і сульфату магнію у воді за різних температур [47]. У 2017 році, Шиде Мао та ін. дослідили PVTx властивості бінарних систем сульфат-вода з використанням методу найменших квадратів [48]. Новітні дослідження Бушра Нассім та ін. (2021 р.) описують космоетропну та хаотропну поведінку гідратованих іонів у водних розчинах щодо параметрів розтяжності та стисливості [27]. Дані дослідження призвели до виникнення детальних теорій водних розчинів електролітів, які можуть пояснити багато фізико-хімічних властивостей цих розчинів, але досі не можуть повністю з'ясувати механізм впливу солей на макромолекулу [49-56].

Особлива увага приділялась поясненню ефектів солей у розчині – як іони впливають на характер водневих зв'язків у воді [57]. Дію солей у воді найчастіше описують термінами хаотропності та космоетропності розчинених речовин. Було підтверджено, що іони у воді більше не можна вважати точковими зарядами, оскільки іонні радіуси, форма і тип (катіон чи аніон) можуть сильно впливати на динаміку та енергетику молекул води в їхній гідратаційній оболонці [58]. Одним із найкращих описів хаотропності/космоетропності є визначення, запропоноване Коллінзом [59]: зв'язок хаотропів з молекулами води слабший, ніж зв'язок молекул води одна з одною; зв'язок космоетропів з водою сильніший, ніж зв'язок молекул води одна з одною. Хаотропність корелює з низькою густиною заряду; таким чином, великі одновалентні іони мають тенденцію бути хаотропними або суперхаотропними [60]. Їх низька густина заряду слабше впливає на локальну мережу водневих зв'язків. Космоетропність корелює з високою густиною заряду;

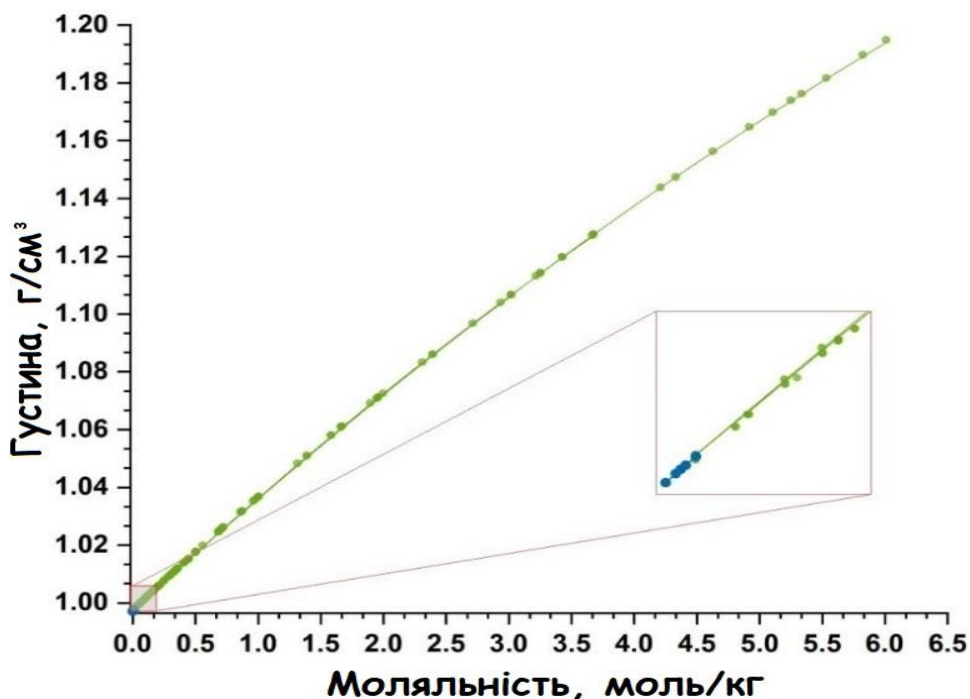
таким чином, малі або багатозарядні іони мають тенденцію бути космотропними. Їх висока густина заряду сильно перешкоджає формуванню локальних водневих зв'язків між молекулами води [49, 61].

Об'ємні дослідження біомолекул у водних електролітних розчинниках, які пояснюють взаємодію біомолекул з електролітом, набули сьогодні важливого значення [27, 36, 62-64]. На взаємодії, що відбуваються у живих організмах, також впливає склад біологічного середовища, в якому вони перебувають. Усі біологічні рідини містять електроліти у вигляді іонів. Знання термодинамічних властивостей водних електролітичних розчинів є фундаментальними в різних галузях хімічної та фармацевтичної промисловості [65, 66]. Крім того, ці властивості електролітичних розчинів можуть допомогти визначити природу взаємодій, які існують у їхніх розчинах. Концентраційна залежність видимого і парціального молярних об'ємів розчинів електролітів допомагає з'ясувати структурні взаємодії (наприклад, іон-іон, іон-розчинник і розчинник-розчинник), що відбуваються в розчині. Парціальні молярні об'єми електролітів при низьких концентраціях використовуються для вивчення взаємодії іон-розчинник і розчинник-розчинник, тоді як при вищих концентраціях вони відображають скоріше іон-іонну взаємодію. Їх варіювання залежно від умов експерименту (наприклад, тиску, температури) може також допомогти в оптимізації процесів, що мають інженерне значення [36].

Незважаючи на те, що вивчення термодинамічних властивостей солей у водних розчинах та їхній вплив на мережу водневих зв'язків води привернуло увагу дослідників ще 150 років тому, механізм цього процесу все ще потребує досліджень для повного розуміння. Існує дуже мало інформації про детальну структурну поведінку іонів у воді при низьких концентраціях (рис. 1.2).

Тому відносно важливість іонно-водних взаємодій, які розвиваються при розчиненні електролітів у воді, важко оцінити. Залежність густини або об'єму від тиску, температури і складу (PVTx-властивості) є однією з найважливіших термодинамічних властивостей. Оскільки парціальний молярний об'єм електроліту

відображає кумулятивні ефекти взаємодії іон-іон та іон-розчинник, цікаво дослідити поведінку як позитивного, так і негативного парціального молярного об'єму при низьких концентраціях в діапазоні температур 20-40°C деяких солей (сульфат магнію, сульфат натрію та ін.) у воді. Тому дослідження властивостей водних розчинів електролітів залишається важливим і актуальним завданням для науковців.



Рисунк 1.2 – Залежність густини від молярності NaCl в H₂O при 25°C. Літературні дані [67, 68] позначені зеленим кольором, наші дослідження – синім.

1.3 Кластерна структура простих одноатомних спиртів

Для кращого розуміння впливу оточення на структуру та властивості воднево-зв'язаних молекулярних систем необхідно досліджувати гомологічні ряди хімічних сполук. Лінійні спирти $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, де n – ціле число, яке позначає довжину алкільного ланцюжка, є одними із прикладів такого ряду. Такі сполуки мають важливе значення в матеріалознавстві, фізиці, хімії та біології та вивчаються з метою встановлення зв'язку особливостей впливу оточення зі структурними та фізико-хімічними властивостями систем.

1.3.1 Кластерна структура метилового спирту

Метанол (метиловий спирт) є одним із найпростіших представників одноатомних спиртів з хімічною формулою CH_3OH (метильна група з гідроксильною). Структура мономера, димера та тримера молекул метанолу наведена на рис. 1.3.

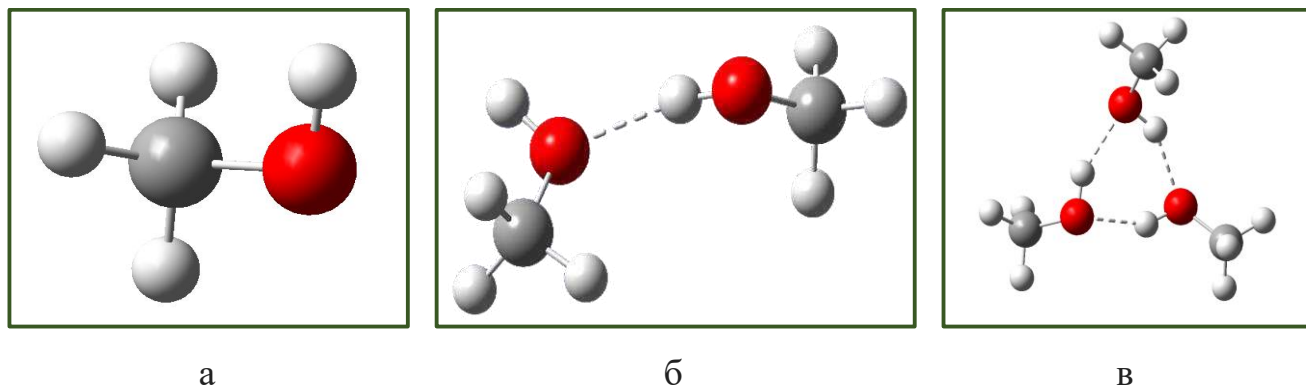


Рисунок 1.3 – Оптимізовані структури молекули метанолу (а), його димера (б) та тримера (в), розраховані за допомогою програмного пакету Gaussian методом DFT в наближенні B3LYP/ccPVTZ.

Дослідження структури метанолу як експериментальними, так і теоретичними методами привертало увагу вчених протягом багатьох століть [69-78]. Перші дослідження, які свідчать про виникнення надмолекулярної структури в рідкому метиловому спирті, з'явилися у 1930-х роках [79]. Згодом було проведено багато спектроскопічних досліджень кластерів метанолу, зокрема в газовій фазі [80-93], а також в інертних матрицях при низькій температурі [94-98]. Експериментальна робота, підкріплена теоретичними прогнозами [99-105], показує, що найменший кластер – димер, існує як відкрита структура з одинарним водневим зв'язком, що утримує дві молекули разом: одна молекула метанолу діє як донор протонів, а інша – як акцептор. У випадку тримерів і більших кластерів формування циклічних структур максимізує кількість водневих зв'язків і є енергетично більш вигідним над ланцюгоподібними структурами. ІЧ-спектри та спектри

комбінаційного розсіювання цих кластерів у експериментах по надзвуковому розширенні охолодженого газу та молекулярних пучках виявили чіткі ознаки утворення циклічних тримера та тетрамера в області валентних коливань ОН, тоді як спектральні смуги пентамера та більших кластерів, видається, зливаються в одну широку смугу [81, 82, 84-93]. Не було знайдено жодних доказів існування нециклічних кластерів метанолу, більших за димер, у газовій фазі. Утворення переважно циклічних ізомерів для тримерів і більших кластерів також було відзначено в експериментах з використанням твердих азотних і аргонових матриць [94, 98].

1.3.2 Конформаційний склад пропілового спирту

Пропанол (пропіловий спирт) широко використовуються у різних сферах, тому він також активно вивчається як експериментальними, так і теоретичними методами. Відомо, що молекули одноатомних спиртів можуть формувати різноманітні кластерні структури завдяки водневим зв'язкам [106-108]. Більше того, кожна молекула спирту з більш ніж одним атомом Карбону може знаходитись у різних конформаціях, які утворюються в результаті обертання груп атомів навколо хімічних зв'язків [109-111]. У випадку пропанолу (структурна формула $\text{CH}_2\text{-CH}_3\text{-CH}_3\text{-OH}$ (рис.1.4)), молекула якого має два структурних двогранних кута, існує дев'ять стабільних конфігурацій: одна плоска структура і чотири пари енантіомерів (або дзеркальних конформерів). Оскільки енантіомери є дзеркальним відображенням один одного і тому мають одні й ті ж самі енергетичні та оптичні властивості, то відмінностями між ними зазвичай нехтують. Як правило, конформери пропанолу позначаються символічною назвою за загальноприйнятою схемою двогранних кутів $\text{CCCO}+\text{CCOH}$ через велику + маленьку букви для транс- (T, t), гош- (G, g) і гош- (G', g') конформерів [111, 112].

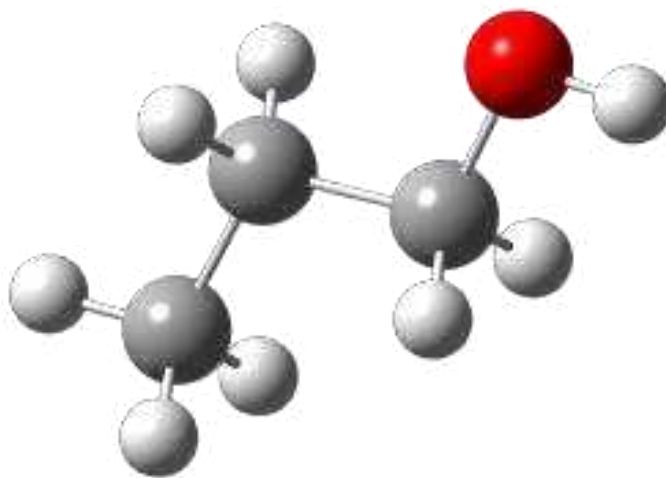


Рисунок 1.4 – Молекула *n*-пропанолу, розрахована за допомогою програмного пакету Gaussian.

Конформаційні властивості молекул пропанолу вивчалися різними експериментальними методами: у надзвукових струменях [111, 113] та криоматрицях [111, 114], в газовій та рідкій фазах [112], в розчинах з тетрахлорметаном при малих концентраціях пропанолу [115]. Зокрема, потужним методом для вивчення молекулярних кластерів, що утворюються за рахунок водневого зв'язку в різних фазових станах, є ІЧ-Фур'є спектроскопія. Так, у 2007 році Тобіас Вассерман та ін. досліджували процеси димеризації *n*-алканолів у надзвукових струменях та показали, що зміщення смуги валентних ОН коливань в ІЧ спектрах, викликаний нанопокриттям *n*-алканолів атомами Ag, корелює з довжиною карбонового ланцюга [113]. Згодом у 2012 році ці ж автори у роботі [111] дослідили ізомеризацію навколо зв'язків С-С та С-О в 1-пропанолі за допомогою колізійної релаксації в надзвукових струменях та селективної ІЧ-фотоізомеризації в криогенних матрицях. У 2014 році в роботі [116] було досліджено ІЧ-спектри 1-пропанолу в аргоновій матриці в інтервалі температур від 11 до 30 К та зроблено висновок, що на початковій стадії кластеризації основними «будівельними блоками» є мономери та димери, з яких згодом формуються більші Н-зв'язані кластери. У 2016 році Ю. Юаньцінь та ін. [114] досліджували сайт-специфічні

валентні С-Н коливання як конформаційний зонд для модельної сполуки, 1,1,3,3,3-дейтерованого *n*-пропанолу ($\text{CD}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{OH}$), використовуючи стимульовану фотоакустичну спектроскопію комбінаційного розсіювання в газовій фазі та звичайну спонтанну спектроскопію комбінаційного розсіювання в рідкому стані. Того ж року Кшиштоф Бех та ін. вперше розрахували в рамках теорії коливальних збурень другого порядку спектри у ближній інфрачервоній області розведених (5×10^{-3} М) розчинів у CCl_4 основних аліфатичних спиртів: метанолу, етанолу та 1-пропанолу, та співставили результати з відповідними експериментальними даними [115].

1.4 Дослідження модельних ліпідних мембран

Завдяки новітнім методам дослідження у біофізиці та молекулярній фізиці, в останній період активно розвинулася фізика багатокомпонентних ліпідних систем [117] і, зокрема, ліпідних мембран. Ліпідна мембрана складається лише з двох шарів молекул фосфоліпідів, утворюючи так званий ліпідний бішар. Завдяки такій відносно простій структурі ліпідні мембрани використовують як модель біологічної мембрани, яка, в свою чергу, є важливою структурною одиницею живих клітин, виконуючи функції зовнішньої границі окремих органел в клітині та самої клітини, захищає клітину та її складові від впливу зовнішніх чинників, забезпечує її взаємодію з оточенням.

Основою модельних ліпідних мембран є молекули фосфоліпідів. Типова будова молекули фосфоліпиду зображена на рис. 1.5. Вона складається з гідрофільної голови (1) з позитивним електричним зарядом та одного або двох гідрофобних вуглеводневих ланцюгів (2), які називаються ліпідними хвостами і приєднані до голови за допомогою проміжної групи з негативним електричним зарядом. Молекули фосфоліпідів у водному середовищі здатні до спонтанної самоорганізації. Вони організуються таким чином, що гідрофільні голови контактують з водою та направлені назовні, а гідрофобні хвости направлені

всередину, уникаючи таким чином контакту з водою, і контактують лише з хвостами сусідніх фосфоліпідів.

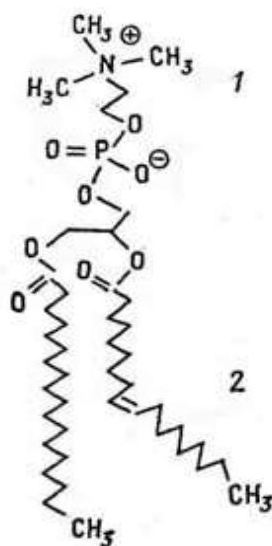


Рисунок 1.5 – Схематичне зображення молекули фосфоліпиду.

Самоорганізація фосфоліпідів призводить до формування фосфоліпідного бішару, з якого можуть утворюватись ліпосоми – сферичні утворення з концентрично розташованих двох або більше шарів молекул фосфоліпідів, розвернутих хвостами одна до одної. Схематичне зображення структури одношарової ліпосоми представлено на рис. 1.6.

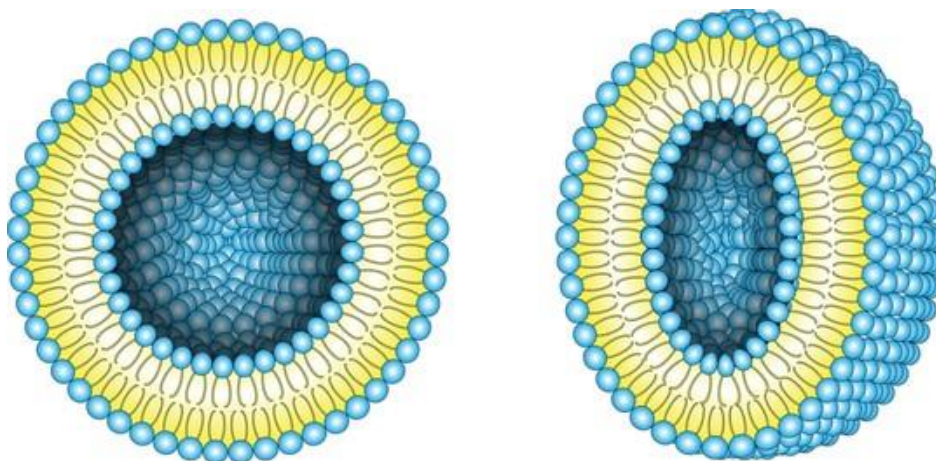


Рисунок 1.6 – Схематичне зображення структури ліпосоми.

Загалом за своєю структурою ліпосоми подібні до клітинних мембран. Всередині ліпосоми зазвичай є порожнина, здебільшого заповнена водою, і завдяки такій структурі ліпосоми можна використовувати для адресної доставки певних речовин, зокрема ліків, у клітини живих організмів. Варто зазначити, що деякі молекули, насамперед молекули води, можуть вільно проходити крізь ліпідний бішар, незважаючи на його внутрішню гідрофобну природу.

Біологічні мембрани мають значну композиційну та фазову неоднорідність завдяки сотням різних компонентів, що входять до їх складу. Компонентний склад мембрани визначає її властивості та впливає на такі процеси життєдіяльності як мембранний транспорт, передача сигналів та інші. Так у 2010 році Елліот Елсон та його група досліджували фазовий поділ біологічних мембран та узагальнили зв'язок між теоретичними та експериментальними дослідженнями фазового розділення в модельних мембранах з ліпідним бішаром [118]. Даніел Лінгвуд та Кай Саймонс у своїй роботі [119] вивчали ліпідні рафти як мембраноорганізуючий принцип та розглянули докази того, як цей принцип поєднує потенціал самозбірки сфінголіпідів і холестерину з білковою специфічністю для вибіркового фокусування мембранної біоактивності. Саме тому протягом останніх років було докладено великих зусиль для дослідження структури та динаміки ліпідного бішару в контексті розуміння функціональних механізмів тих процесів, що відбуваються на поверхні мембрани.

Зміна компонентного складу ліпідної мембрани, зокрема додавання пептидів, холестерину або інших домішок до ліпідної матриці, суттєво впливає на властивості мембрани, її структуру та стан. Наприклад, відомо, що при додаванні холестерину збільшується поверхнева в'язкість мембрани [120]. Іншими словами, холестерин відіграє роль своєрідного модифікатора ліпідної фази. Збільшення його кількості в мембрані призводить до більш щільної упаковки молекул у ліпідному бішарі, а також до формування ліпідних рафтів (доменів) у мембрані. Є багато робіт, присвячених дослідженню зміни властивостей ліпідних мембран при додаванні в

них у вигляді домішок мелатоніну [121]. Відомо, що холестерин і мелатонін мають протилежний вплив на мембранну взаємодію з SARSCoV-2. У той час як мелатонін пропонується як засіб для терапевтичного лікування SARSCoV-2 [122, 123], холестерин демонструє здатність зв'язувати коронавірус з мембраною [124]. Кіум Чой та ін. [125] також наводять дані, що відзначають певну роль ліпідних рафтів у процесах зв'язування коронавірусів з клітиною.

Таким чином, експериментальні та теоретичні дослідження впливу різноманітних домішок на структуру ліпідної мембрани можуть бути корисними для встановлення реальних механізмів життєдіяльності як окремих мембран, так і клітини в цілому.

1.5 Воднево-зв'язані кластери в рідкому диметилсульфоксиді та його водних розчинах

Методи коливальної спектроскопії широко використовується для вивчення структури молекул, міжмолекулярних і внутрішньомолекулярних Н-зв'язків, взаємодій між розчинником і розчиненою речовиною тощо [126-131]. Розуміння структури та міжмолекулярних взаємодій у рідкій фазі важливе для детального вивчення мікроскопічних аспектів формування розчинів [132]. Диметилсульфоксид (ДМСО) є відомим неорганічним розчинником, який широко використовується у фармацевтиці завдяки своєму швидкому проникненню через шкіру людини [133]. Попри те, що внутрішня структура ДМСО та міжмолекулярні взаємодії в ньому вивчені різними способами, взаємодії між молекулами ДМСО у рідкому стані досі не отримали повного пояснення [134]. Оскільки властивості ДМСО подібні до властивостей води, його часто використовують як розчинник в експериментах і процесах за участю води [135]. У біології та медицині ДМСО широко застосовують завдяки високій температурі кристалізації у водному середовищі та іншим властивостям, пов'язаним із його здатністю утворювати водневі зв'язки [136, 137].

Згідно з розрахунками *ab initio*, у водному середовищі відбувається гідратація ДМСО, що призводить до червоного зсуву смуги валентних коливань S=O і синього зсуву смуги валентних коливань C-H [138]. Є. В. Іванов та ін. [135] зазначають, що в рідкому ДМСО утворюються слабкі водневі зв'язки C-H...O=S, а в комплексах ДМСО-вода утворюються міцніші водневі зв'язки, порівняно з асоціатами вода-вода. Б. Янг та ін. [139] також досліджували водні розчини ДМСО з різними концентраціями. Вони спостерігали зміщення смуги валентних коливань O-H води в низькочастотний бік при збільшенні концентрації. За частки ДМСО 0,6 моль спостерігається червоне зміщення валентних коливань S=O і синє зміщення валентних коливань C-H [139]. У роботі [140] досліджували спектри КР чистого ДМСО та його бінарних сумішей з водою і метанолом в областях $\nu(\text{S}=\text{O})$ і $\nu(\text{C}-\text{H})$. У випадку обох розчинників також було отримано значне синє зміщення частоти валентних коливань C-H, зумовлений водневим зв'язком C-H...O [140]. Хакімжан Хушкватов та ін. у своїй роботі [129] досліджували агрегацію молекул ДМСО експериментально і з використанням напівемпіричного (квазіемпіричного) методу розрахунків MINDO/3. Показано високу ймовірність диполь-дипольних взаємодій між молекулами ДМСО у водних та інших бінарних розчинах та було встановлено, що неklasичний водневий зв'язок може утворюватися не тільки через зв'язок C-H, а й через π -електрони в ароматичних кільцях [129]. При дослідженні міжмолекулярних взаємодій важливу роль відіграє визначення внеску кожної коливальної частоти, а утворення неklasичних водневих зв'язків пов'язане зі зміною довжин зв'язків і розподілом заряду.

РОЗДІЛ 2.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Комп'ютерне моделювання

Метод комп'ютерного моделювання є результативним підходом, який використовується на комп'ютері для прогнозування поведінки або результатів реальних або фізичних систем. Він може бути ефективно використаний для дослідження та отримання нових знань про передові технології, а також для оцінки продуктивності систем, які є надто складними для аналітичних рішень, занадто витратними, небезпечними або взагалі неможливими для фізичного вивчення. Для проведення квантово-хімічних обчислень було розроблено широкий спектр програмних пакетів, які ґрунтуються на загальних теоретичних методах та підходах, таких як метод Хартрі-Фока, метод функціонала густини та інші. [116].

2.1.1 Метод Хартрі-Фока та теорії функціонала густини

Метод Хортрі-Фока дуже корисний для знаходження початкових прогнозів першого рівня для багатьох систем. Він також підходить для знаходження структур та частоти коливання стабільних молекул і деяких перехідних станів, так як хороша теорія базисних наборів. Проте нехтування електронної кореляції робить його неприродним для деяких цілей, наприклад, цього не достатньо для точного моделювання енергетичних реакцій та дисоціації зв'язків.

Метод Хартрі-Фока є одним із наближень, яке спрямоване для розв'язання рівняння Шредінгера для електронних систем із багатьма тілами [116]

$$H^{elec}\psi_{elect}(r,R)=E^{effc}(R)\psi_{elect}(r,R).$$

У випадку, коли частинки є ферміонами, відповідну хвильову функцію системи можна апроксимувати одним детермінантом Слейтера, який задовільняє вимогам антисиметрії та, отже, принципу Паулі, змінюючи знак при обміні двома електронами (або іншими ферміонами) та умову нормування: інтеграл від квадрата

модуля хвильової функції дорівнює числу електронів у системі. Розв'язок рівняння дає енергію системи та хвильову функцію Ψ , яку шукають у вигляді добутку одноелектронних функцій φ_i [116], тобто:

$$\Psi(r_1, r_2, r_3 \dots r_N) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_3(r_3) \dots \varphi_N(r_N),$$

де N – повне число електронів в системі.

Теорія функціонала густини є універсальним та найпоширенішим методом для розрахунків електронної структури атомів, молекул та твердих тіл. Метод DFT обраховує електронну кореляцію через загальні функціонали електронної густини. Функціонали DFT ділять електронну енергію на декілька компонентів, які обраховуються окремо: кінетична енергія, електронно-ядерна взаємодія, кулонівське відштовхування та обмінно-кореляційний член, враховуючи залишену частину електрон-електронної взаємодії [141].

Метод теорії функціоналу густини, який заснований на наближенні Хартрі-Фока, є обчислювально здійсненним навіть для великих систем, оскільки оперується з багатеелектронною функцією системи $\psi(r_1, r_2, r_3 \dots r_N)$, яка залежить від N спінових змінних та $3N$ просторових координат електронів [116, 142]. В теорії функціонала густини замість хвильової функції будь-якого тіла як фундаментальна змінна використовується електронна густина $\rho(r)$. Основою теорії функції густини є теореми Хоенберга-Кона та Кона-Шема. Величина $\rho(r)$ пов'язана з хвильовою функцією, яка описується виразом [116]:

$$\rho(r) = N \int dr_2 \int dr_3 \dots \int dr_N \Psi^*(r_1 r_2 r_3 \dots r_N) \Psi(r_1 r_2 r_3 \dots r_N).$$

Теорема Хоенберга-Кона [143], яка є центральним твердженням методу теорії функціоналу густин, для не вироджених основних станів може бути узагальнена як: електронна густина основного стану $\rho(r)$ системи взаємодіючих електронів визначає зовнішній потенціал $V(r)$, в якому рухаються електрони. Енергія основного стану $E_0[\rho]$ є функціоналом від густини:

$$E_0[\rho] = \int \rho(r) V_{Ne}(r) dr + F[\rho],$$

де $F[\rho]$ – функціонал, який описує зв'язок між електронною густиною, кінетичною енергією та міжелектронною взаємодією та є універсальним для всіх систем; потенціал $V_{Ne}(r) = \sum_i \frac{Z_i}{|R_i - r|}$, а вираз $\int \rho(r) V_{Ne}(r) dr$ визначає енергію взаємодії електронів з ядрами. На жаль, точність відомих наближень до $F[\rho]$ є досить обмеженою в практичних розрахунках, тому в основі сучасної теорії функціоналу густин лежать рівняння Кона-Шема [144], які мають вигляд одночастинкового рівняння Шредінгера:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_S(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r),$$

де $V_S(r)$ – одночастинковий потенціал. Хвильова функція такої системи визначається детермінантом Слетера [144]:

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(r_1) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{bmatrix}.$$

А густина обчислюється з N одночастинкових орбіталей, зайнятих в основному стані детермінанта Слетера [142]:

$$\rho(r) = \sum_i^{occ} |\varphi_i(r)|^2.$$

Основна ідея теореми Кона-Шема полягає в тому, щоб побудувати одночастинковий потенціал $V_S(r)$ таким чином, щоб густина допоміжної невзаємодіючої системи дорівнювала густині взаємодіючої системи. Для цього функціонал Хоенберга-Кона розкладають на множники [142]:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho],$$

де $T[\rho]$ – функціонал кінетичної енергії, $U[\rho]$ – класична електростатична енергія розподілу заряду $\rho(r)$, яка визначається виразом [142]:

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|},$$

а $E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_X(\rho(r))dr + \int \rho(r)\varepsilon_C(\rho(r))dr$ – обмінно-кореляційна енергія.

Звідси, ефективний потенціал, що входить у одночастинкове рівняння Гамільтоніана, має вигляд [142]:

$$V_S[\rho](r) = V(r) + \int d^3r' \frac{n(r')}{|r - r'|} + V_{XC}[\rho](r),$$

де V_{XC} – обмінно-кореляційний потенціал, який визначається виразом:

$$V_{XC}[\rho](r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)}.$$

Оскільки $V_{XC}[\rho](r)$ залежить від густини, рівняння, які наведені вище, мають бути розв'язані самоузгоджено. Це відомо як схема Кона-Шема в теорії функціонала густини.

Формальне визначення обмінно-кореляційного функціонала $E_{XC}[\rho]$ не є зручним для практичних розрахунків, тому потрібно використовувати відповідну апроксимацію для цієї величини.

Одним із таких наближень є наближення локальної густини (LDA), в якому обмінно-кореляційні функціонали визначаються як [116]:

$$\varepsilon_X = \varepsilon_X(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)), \quad \varepsilon_C = \varepsilon_C(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)),$$

де ρ_α, ρ_β – густину електронів з різними спінами, а індекси α і β позначають спінові стани електрона [116]. Тобто функціонали залежать лише від електронної густини.

У пошуках покращених функціональних можливостей важливий прорив був досягнутий з появою градієнтного наближення (GGA) [116]:

$$\varepsilon_X = \varepsilon_X(\rho_\alpha, \nabla \rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\beta), \quad \varepsilon_C = \varepsilon_C(\rho_\alpha, \nabla \rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\beta).$$

В якому функціонали залежать від електронної густини $\rho(r)$ та її градієнта - $\text{grad}(\rho(r))$.

Ще одним класом наближень до обмінно-кореляційної енергії є гібридні функціонали, які представляють лінійну комбінацію обмінного функціонала Хартрі-Фока та обмінно-кореляційного функціонала теорії DFT [145]:

$$E_{XC}^{hybrid} = c_{HF} E_X^{HF} + c_{DFT} E_{XC}^{DFT},$$

де c_{HF} , c_{DFT} позначають підгоночні сталі. Найпоширеніші функціонали, такі як BLYP та B3LYP будуються за таким же принципом [116, 146].

2.1.2 Базисні набори

Базовий набір представляє собою математичний опис орбіталей системи, який використовується для приблизних теоретичних розрахунків або моделювання. Це набір базисних функцій, елементи яких можна додавати, можливо, після множення кожного з них на власну константу, щоб отримати потрібні нам функції [147]:

$$\psi = a_1\varphi_1 + a_2\varphi_2 + \dots + a_k\varphi_k$$

де $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_k$ – базисні функції, a_1, a_2, \dots, a_k – константи нормалізації, k – розмір базисної множини. Джон Слейтер, один із перших, хто застосував орбітальні обчислення за допомогою базисних наборів, відомих як орбіталі типу Слейтера (STO). При розв'язанні рівняння Шредінгера для атома водню та інших одноелектронних іонів отримані атомні орбіталі (АО) формуються множенням радіальної функції, залежної від відстані електрона від ядра та сферичної гармоніки. Орбіталі типу Слейтера відображають електронну густину у валентній області та за її межами, але їхня ефективність зменшується ближче до ядра. Строго кажучи, АО слугують автентичними розв'язками рівнянь Хартрі-Фока (HF) для атома, представляючи хвильові функції для одного електрона в атомі. Будь-яке відхилення від цього визначення не є справді атомною орбітальною функцією. Тому ці функції називають "базисними функціями" або "скороченнями", які краще описують їхню природу [147]. Орбіталі типу Слейтера підганяють лінійний метод найменших квадратів до даних, які легко обчислюються. Загальний вираз для базисної функції [116]:

$$\eta^{STO} = N r^{(n-1)} \exp(-\beta r) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

де N позначає нормувальний множник, β – чисельний підгоночний параметр, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ – звичайна сферична гармоніка, l – орбітальне квантове число, а m – проєкція орбітального моменту на виділену вісь.

Базові функції типу Слейтера набагато ефективніше апроксимують одноелектронні функції, однак обчислення двоелектронних інтегралів перекриття для таких функцій, які зосереджені на різних атомах, представляє собою складні завдання. У зв'язку з цим, для комп'ютерних розрахунків цей тип базису не застосовується [147]. З іншого боку, використання орбіталей гаусового типу (GTO) для базисних функцій спрощує обчислення інтегралів, проте вони гірше апроксимують одноелектронні орбіталі [116]:

$$\eta^{GTO} = Nx^l y^n z^m \exp(-\alpha r),$$

де $L = l + n + m$ задає орбітальний момент (наприклад, $L = 0$ для s-функцій, $L=1$ для p-функцій), α – чисельний підгоночний параметр.

У мінімальному базисному наборі відбирається по одній базисній функції для кожної атомної орбіталі, яка необхідна для опису вільного атома. Вибір усіх орбіталей, необхідних для електронного заповнення, утворює так званий однозетовий (single z, SZ) базисний набір [147]. Наприклад, для водню мінімальний базисний набір включає лише одну "1s" орбіталь. Для Карбону мінімальний базисний набір складається з "1s" орбіталі, "2s" орбіталі та повного набору з трьох "2p" орбіталей. Наприклад, мінімальний базисний набір для молекули метану включає чотири "1s" орбіталі – по одній на атом водню – і набір "1s", "2s" і "2p", як описано вище для Карбону [147]. Загальний базисний набір складається з дев'яти базисних функцій [148].

Базові набори можна умовно поділити на такі типи [147]:

1. Мінімальні базисні набори: STO-3G, STO-4G, STO-6G, STO-3G* – поляризована версія STO-3G [147].

2. Базові набори Попла: 3-21g, 3-21g* – поляризовані, 3-21+g – дифузні, 3-21+g* – з поляризаційною та дифузною функціями, 6-31g, 6-31g*, 6-31+g*, 6-31g (3df, 3pd), 6-311g, 6-311g*, 6-311+g* [147].

3. Кореляційно узгоджені базисні набори: використовуються в пост-HF розрахунках, що включають оболонки поляризаційних (кореляційних) функцій, таких як d , f , g тощо. Такі функції можуть давати збіжність електронної енергії до заданої межі повного базису. Прикладами цих наборів є ss -pVDZ (кореляційно узгоджена валентна подвійна дзета), ss -pVTZ (кореляційно узгоджена валентна потрійна дзета), ss -pVQZ (кореляційно узгоджена валентна четверна дзета), ss -pV5Z (кореляційно узгоджена валентна п'ятірна дзета) та розширені версії, такі як aug - ss -pVDZ тощо [147].

4. Інші розщеплені валентні базисні набори: визначеними загальними назвами, такі як SV(P), SVP, DZV, TZV, TZVPP, а також валентна потрійна дзета плюс поляризація, QZVPP тощо [147].

5. Подвійні, потрійні та четверні дзета-базисні набори: кожній атомній орбіталі призначено декілька базисних функцій, включно як з валентними, та і внутрішніми орбіталями, які відомі як дзета-базисні набори. Базисний набір D95 Даннінга є широко використовуваним прикладом такої системи [147].

6. Базисні набори плоских хвиль: як правило, використовується скінченна кількість функцій плоских хвиль, обмежена певною енергією відсікання, обраною для конкретного розрахунку. Ці базисні набори широко застосовуються в різних розрахунках [147].

2.2 Коливальна спектроскопія

Дослідження, що базуються на вивченні коливальних станів молекул чи інших складних частинок та їх переходах, відомі як методи коливальної спектроскопії. Коливальні спектри виявляють особливу чутливість до утворення міжмолекулярних водневих зв'язків. Однією з переваг методів коливальної

спектроскопії є їх здатність досліджувати практично будь-які неорганічні чи органічні речовини у будь-якому агрегатному стані (газ, рідина, розчин, тверде тіло). Класичними методами коливальної спектроскопії є інфрачервоне поглинання та спектроскопія комбінаційного розсіювання (КРС).

2.2.1 Фур'є-спектроскопія інфрачервоного поглинання

Фур'є-спектроскопія інфрачервоного поглинання (*FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) відрізняється від класичного методу ІЧ спектроскопії відсутністю диспергуючого елемента. Фур'є-спектрометр базується на двопробеновому інтерферометрі, який був спроектований Майкельсоном у 1891 році. Принцип його роботи полягає в розділенні променя на два шляхи за допомогою променевого розгалужувача. Один промінь відбивається від нерухомого дзеркала, а інший – від рухомого дзеркала. Ці два промені рекомбінуються у розгалужувачі після введення різниці в довжині шляхів, що створює інтерференцію між ними. Зміна відстані проходження другого променя, зумовлена рухомим дзеркалом, призводить до отримання ІЧ-світла з різним частотним розподілом. Сигнал, записаний на детекторі, представляє собою інтерферограму в часовій області, яку потім перетворюють за допомогою перетворення Фур'є в частотну область для отримання ІЧ-спектра [149].

Фур'є-спектрометр складається з двох основних блоків: оптичного і системи обробки даних. На рис. 2.1 наведено схематичне зображення Фур'є-спектрометра.

Оптичний блок включає модуль інтерферометра, об'єктивну камеру, кюветне відділення і камеру детектора. До системи обробки даних входять персональний комп'ютер. Модуль інтерферометра включає освітлювач із випромінювачем, двопробеновий інтерферометр Майкельсона, блок управління спектрометром і блок живлення.

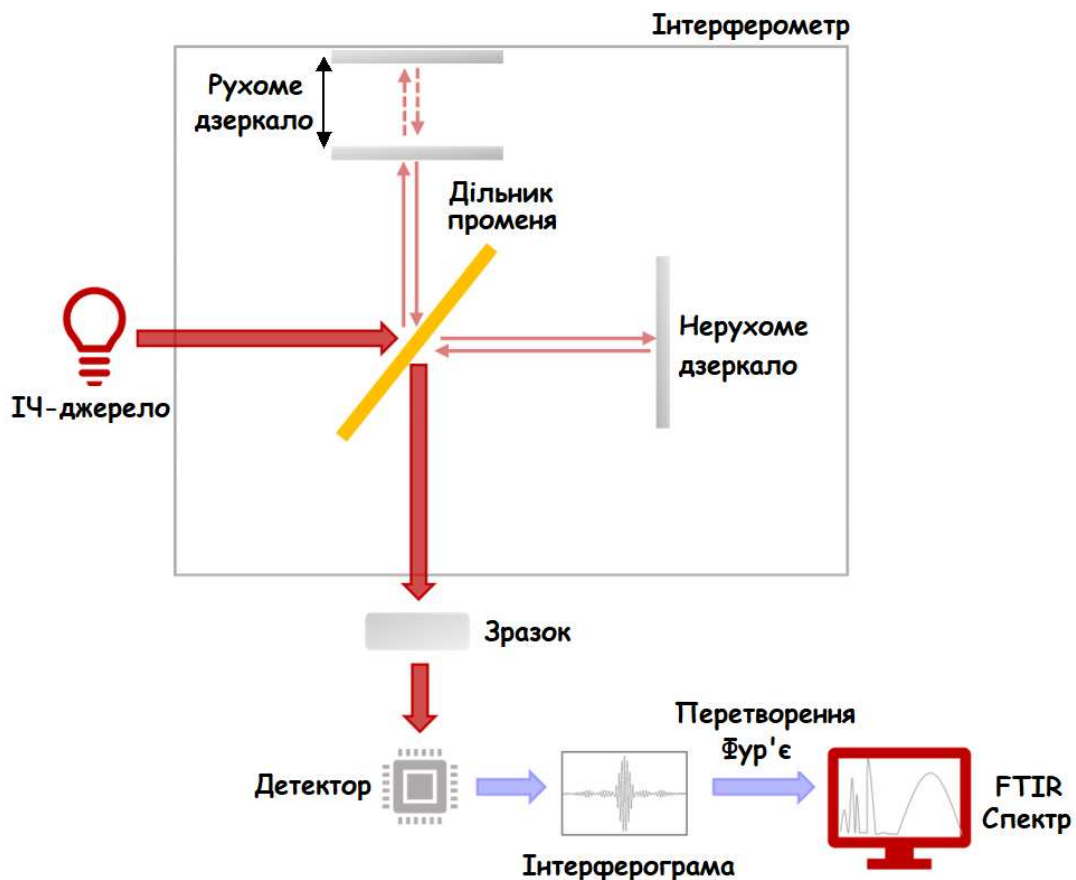


Рисунок 2.1 – Схема Фур'є-спектрометра [149].

Для передачі випромінювання в стінках герметичних модулів є вікна, які прозорі в відповідній області спектру. У камері модуля інтерферометра можуть бути вентиля для під'єднання системи продувки сухим інертним газом. Це дозволяє значно зменшити вплив вуглекислого газу і парів води, що містяться в повітрі, на результати вимірювання спектрів. Кюветне відділення дозволяє встановлювати досліджувані зразки, включаючи кювети з газом і рідиною. Для реєстрації сигналу використовується неселективний піроелектричний детектор, розміщений у модулі детектора, що знаходиться у відповідній камері. Отриманий сигнал підсилюється і подається на вхід аналого-цифрового перетворювача (АЦП). В порівнянні з традиційними щілинними спектральними приладами, Фур'є-спектрометр має переваги в характеристиці сигнал/шум, досягаючи значення в сотні і тисячі разів [149].

Відповідно до математичного апарату Фур'є-оптики [150] залежність інтенсивності випромінювання від частоти виражається як:

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} (I(\Delta z) - I(\infty)) \cos(2\pi\nu \cdot \Delta z) d(\Delta z)$$

Таким чином, щоб отримати розподіл інтенсивності від частоти $I(\nu)$ – спектр випромінювання, потрібно зафіксувати у будь-якому двопроменевому інтерферометрі на будь-який носій розподіл інтенсивності залежно від різниці ходу $I(\Delta z)$ потрібно змінювати різницю ходу Δz та виконати косинусне перетворення Фур'є.

2.2.2 Спектроскопія комбінаційного розсіяння світла

Експериментальне дослідження проводилося з використанням спектрометра InViaRaman (рис. 2.2) з константою дифракційної ґратки 1200 ліній/мм. Час інтегрування становить 10 с, а роздільна здатність – 0.5 см^{-1} . Лазерний модуль зі стабілізацією спектру з довжиною хвилі 785 нм і потужністю 100 мВт використовувався як джерело збудження. Спектри реєструвалися за допомогою детектора ПЗЗ камери з 20-кратним фокусом.

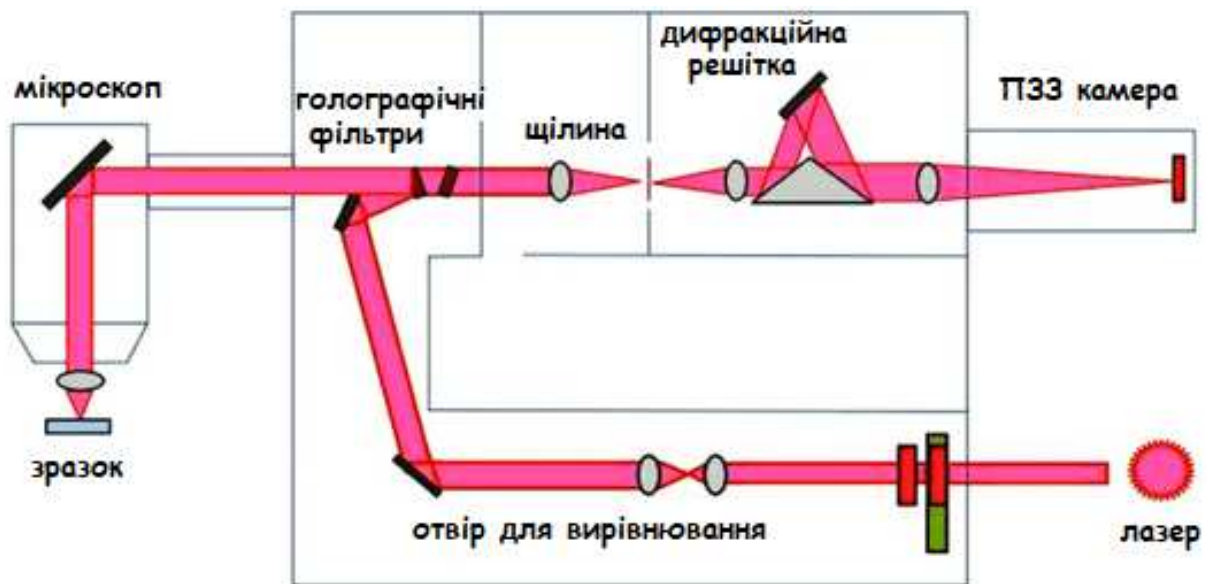


Рисунок 2.2 – Схема спектрометра In Via Raman [151].

Принцип роботи спектрометрів базується на тому, що при освітленні зразка монохроматичним випромінюванням у спектрі розсіяного випромінювання виникають частоти, відхилені від лінії збудження. Цей додатковий спектр відповідає коливально-обертальним переходам у молекулах досліджуваної речовини і відомий як спектр комбінаційного розсіювання або Раманівський спектр.

Структурно спектрометр складається з джерела збудження спектрів, системи реєстрації Раманівських спектрів, мікроскопа та електронних блоків. У спектрометрах в якості джерела збудження спектрів використовують один або кілька лазерів видимого спектру з характерними довжинами хвиль, такими як 488, 514, 532, 633, 785 нм. Для реєстрації спектрів комбінаційного розсіювання застосовується монохроматор зі змінними дифракційними решітками.

2.3 Матрична ізоляція

Основна ідея методу полягає в відокремленні хімічних частинок (молекул, радикалів, кластерів, різних перехідних станів або інтермедіатів) одна від одної за допомогою інертного розріджувача, який перешкоджає їхній взаємодії як між собою, так і з навколишнім середовищем. Важливою особливістю матричної ізоляції є здатність стабілізувати реактивні види, утримуючи їх у жорстких умовах та пригнічуючи міжмолекулярну взаємодію. Найбільш очевидні розріджувачі цього типу – це інертні (або благородні) гази, такі як He, Ne, Ar, Kr, Xe, а також молекулярні гази N₂, CO. Після цього речовини розпилюються на дзеркало або вікно, яке прозоре в досліджуваній області спектра та охолоджене до температури нижче точки плавлення матричного газу. Подальше дослідження проводиться за допомогою різних спектроскопічних методів [152]. Наприклад, методом інфрачервоної спектроскопії [153-157], який дозволяє вивчати структуру та властивості різних речовин, зокрема білків та інших біомолекул [158, 159].

Метод матричної ізоляції може служити засобом моделювання спектра газової фази без обертальної та трансляційної інтерференції. Це обумовлено тим,

що в межах матриці частинки зазвичай досить ефективно гальмують обертання і трансляцію. При низьких температурах ускладнення зумовлені енергією активації більше кількох кДж/моль у більшості випадків відсутні, що сприяє отриманню спрощених спектрів. Це пояснюється тим, що на низьких температурах заселяються лише нижчі електронні та коливальні квантові стани. Оскільки оберально-коливальні квантові стани приглушуються в ІЧ-спектрі матричної ізоляції, всі коливальні квантові стани стають ідентифікованими [160]. Таким чином, спектри, отримані за допомогою методу матричної ізоляції, виявляються набагато простими для інтерпретації та аналізу.

2.4 Вимірювання густини

При проведенні експериментальних досліджень залежності густини водних розчинів солей від концентрації та інших параметрів для кожного з досліджуваних препаратів $MgSO_4$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $MgCl_2$, $NaCl$, KCl , $MgBr_2$, $NaBr$ і KBr визначали густину для серії розведень вихідного розчину за допомогою високоточного густиноміра *Anton Paar DMA 5000 M*. Точність вимірювання густини з використанням даного обладнання становила $7 \cdot 10^{-6}$ г/см³). Густиномір показаний на рис. 2.3. Вимірювання проводились у діапазоні температур 20 – 40° С з кроком 2,5° С. Молярна концентрація розчиненої речовини варіювалася в межах 10^{-3} – 10^{-2} моль/кг⁻¹.

Густина d зразка визначається як маса, поділена на об'єм [161]:

$$d = \frac{m}{V}.$$

Питома вага SG обчислюється шляхом ділення густини зразка $d_{\text{зразок}}$ на густину чистої води $d_{\text{вода}}$ при 20 °С [161]:

$$SG = \frac{d_{\text{зразок}}}{d_{\text{вода}}}.$$

Значення густини і питомої ваги сильно залежать від температури [161].



Рисунок 2.3 – Зображення високоточного густиноміра *Anton Paar DMA 5000 M*.

Принцип дії густиноміра ґрунтується на вимірюванні частоти коливань U-подібної вимірювальної трубки з боросилікатного скла, викликаних електромагнітним генератором (рис. 2.4). Під впливом збудливого поля порожня вимірювальна трубка коливається з власною частотою, а під час заповнення трубки досліджуваною речовиною частота коливань змінюється залежно від маси (густини) досліджуваної речовини. Подібно до маятника, що більша густина зразка, а отже, і його маса, укладена в трубці, то нижча частота коливань. Для перерахунку частоти коливань у цифрове значення густини використовуються дані попереднього калібрування. Характерна частота змінюється в залежності від щільності зразка. Завдяки точному визначенню характеристичної частоти і математичному перетворенню можна виміряти густину зразка [161].

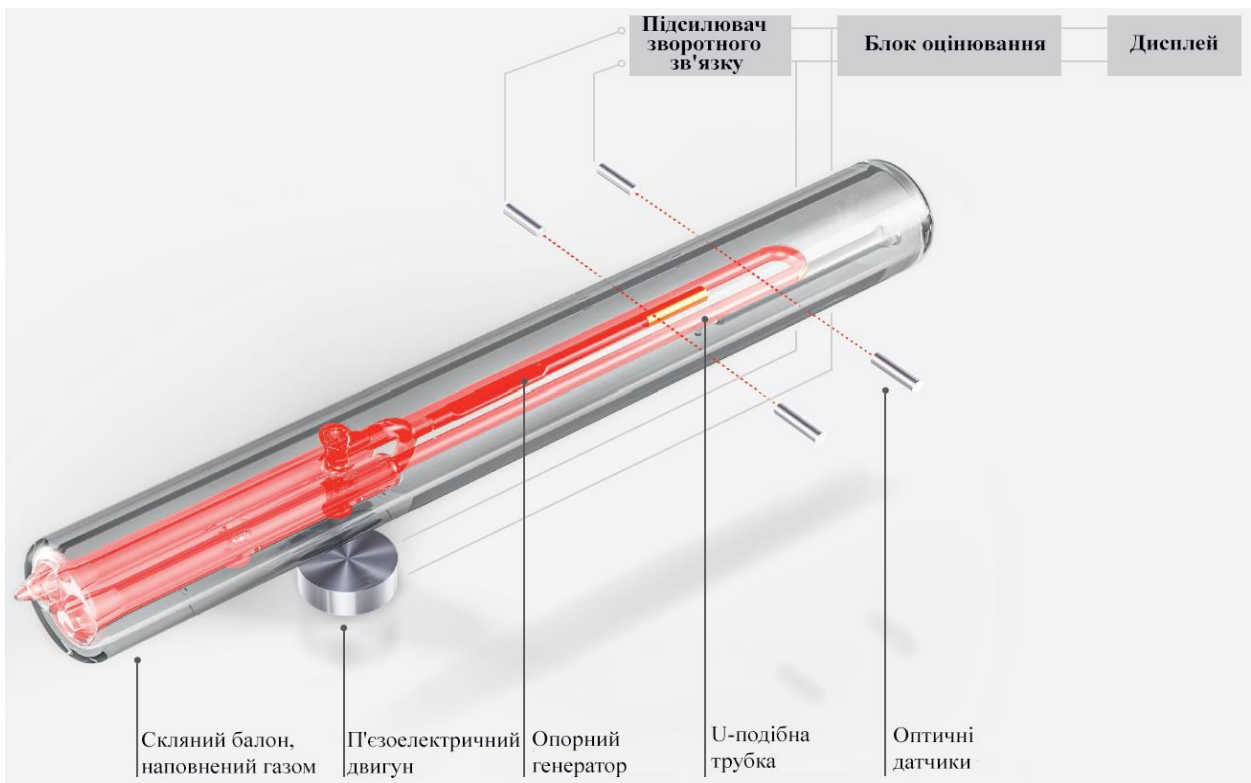


Рисунок 2.4 – Коливальна U-подібна трубка густиноміра *Anton Paar DMA 5000 M* [162].

Густина d розраховується як добуток періоду коливань пробірки і еталонного генератора [161]:

$$d = KA \times Q^2 \times f_1 - KB \times f_2,$$

де KA та KB – апаратні константи, Q – частка від ділення періоду коливань U-подібної трубки на період коливань опорного генератора, f_1 та f_2 – поправочні коефіцієнти для температури, в'язкості та нелінійності.

Загалом, об'єми компонентів у розчині не мають адитивності. Наприклад, у деяких водних розчинах солей, процес розчинення призводить до зменшення об'єму. Це явище можна пояснити двома факторами. По-перше, у розчині на молекули діють інші міжмолекулярні сили, ніж у чистих речовинах. По-друге, через відмінності в розмірі та формі молекул води та солі їх розташування в суміші відрізняється від чистого стану. Тому, для точного аналізу такої поведінки,

вводиться поняття парціального молярного об'єму речовини, який залежить від складу розчину, але залишається незалежним від кількості розчину. Відповідно до співвідношень класичної термодинаміки, ця величина для i -ої компоненти, визначається виразом [163]:

$$V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}},$$

де T – температура, p – тиск, n_i – кількість моль i -ої компоненти. Об'єм однофазної гомогенної системи залежить від цих величин, тобто $V = V(T, p, n_i)$ – це однорідна лінійна функція кількості компонентів. Тому загальний об'єм (V) системи при сталих температурі і тиску можна записати через парціальні молярні об'єми компонентів [163]:

$$V = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i.$$

Густина d розчинів електролітів, залежну від їхніх концентрацій при постійних температурах і тисках, можна виміряти з високою точністю. У розчині, що складається з n_0 молей води і n_E молей електроліту, загальний об'єм розчину дорівнює $V = M_{\text{розчину}} / \rho$, де $M_{\text{розчину}} = n_0 M_0 + n_E M$. Уявний молярний об'єм електроліту (V_E^ϕ) – це та частина V , що залишається для електроліту на один моль його після віднімання об'єму, що припадає на воду [164]:

$$V_E^\phi = \frac{V - n_0 V_0^*}{n},$$

де V_0^* – молярний об'єм чистої води, без врахування впливу іонів. У розчині електроліту з молярною масою M і густиною d , уявний молярний об'єм дорівнює [164]:

$$V_E^\phi = \frac{M}{d} + \frac{1000(d - d_0)}{d d_0 m},$$

де M – молярна маса розчиненої речовини, а d_0 – густина чистої води. Однак, дійсний молярний об'єм розчиненої речовини (V_E) відрізняється від уявного молярного об'єму V_E^ϕ , тому що іони електроліту впливають на об'єм води. Вода біля іонів стискається, електростискається, під дією електричних полів іонів. Парціальний молярний об'єм електроліту – це об'єм, який фактично займають іони в розчині. Для розчину з молярністю m він отримується з [164]:

$$V_E = V_E^\phi + m^{1/2} \left(\frac{\partial V_E^\phi}{\partial m^{1/2}} \right)_T.$$

Парціальний молярний об'єм може бути від'ємним, особливо для малих високозаряджених іонів, оскільки електрострикція (зменшення об'єму), яку такі іони спричиняють у воді, що оточує іон, може бути чисельно більшою, ніж власний об'єм іона [165].

За кінцевих концентрацій міжіонні взаємодії призводять до порушення адитивності окремих іонних молярних об'ємів V_{ion} . Уявні молярні об'єми електролітів можуть бути виражені за Редліхом [166] як:

$$V_E^\phi = V_E^\infty + S_V c^{1/2} + bc,$$

де V_E^∞ – парціальний молярний об'єм електроліту при нескінченному розведенні, S_V – теоретичний нахил квадратного кореня за теорією Дебая-Гюккеля, а b – емпіричний параметр, специфічний для кожного електроліту.

Теорія Дебая-Хюккеля була запропонована Пітером Дебаєм і Еріхом Гюккелем та представляє теоретичне пояснення відхилень від ідеальності в розчинах електролітів, тобто іони як ідеалізовані точкові заряди, які мають електричну взаємодію, що описується законом Кулона, як записано в рівнянні Пуассона. Іони розподіляються відповідно до розподілу Максвелла-Больцмана. Відповідно до граничного закону Дебая-Хюккеля [167]:

$$RT \ln \gamma_i = - \frac{z_i^2 e F k}{8 \pi \epsilon},$$

або згідно з розширеними рівняннями Дебая-Хюккеля [167]:

$$RT \ln \gamma_i = - \frac{z_i^2 e F}{8 \pi \epsilon} \frac{k}{1 + ka},$$

де e – елементарний заряд, ϵ – діелектрична проникність, a – відстань найближчого зближення іонів, а k – величина, зворотна класичній довжині Дебая [167]:

$$k^2 = \frac{2F^2}{\epsilon RT} dI,$$

де I – іонна сила в молярних одиницях, а d – густина рідини. Ці модельні значення для коефіцієнтів активності є точними в нижньому діапазоні концентрацій, де домінують заряд-зарядові взаємодії на великій відстані, наприклад, кулонівські взаємодії.

Парціальні молярні об'єми (V_2^0) аналізованих систем (MgSO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgCl_2 , NaCl , KCl , MgBr_2 , NaBr , KBr і HCl в H_2O) оцінені щонайменше з двох незалежних серій розведень на основі апроксимації першого порядку залежності густини від молярності [168, 169] з поправкою на теоретичний нахил Дебая-Хюккеля для об'ємів згідно з рівнянням типу Пітцера [170]:

$$V_2^0 + A_v \cdot \omega^{3/2} \cdot \frac{\ln(1+b \cdot \sqrt{m})}{b} = \frac{M}{d_0} - \frac{10^3}{d d_0} \cdot \frac{d-d_0}{m}, \quad (1)$$

де M – молярна маса розчиненої речовини (г/моль), розрахована за останніми рекомендаціями IUPAC [171], m – молярна концентрація розчиненої речовини (моль/кг), а d і d_0 – експериментальна густина розчину і чистого розчинника (г/см³), відповідно. A_v – температурно-залежний нахил Дебая-Гюккеля для об'ємів (значення взято з [172]); проте ми перевірили, що дані з [173] незначно впливають на отримані оцінки V_2^0 , ω – валентний коефіцієнт ($\omega = 0.5 \cdot \sum n_i \cdot z_i^2$), а b було встановлено рівним $2.8 - 10^{-3}$ (г/моль)^{1/2} [170].

Чисельну модель на основі рівняння (1) було реалізовано в середовищі Origin 10.0 (www.originlab.com). Параметри моделі були підібрані глобально для всіх серій розведень для кожної солі при кожній температурі. Однак, після аналізу гідрофобних сполук [174], виявилось, що згідно з інформаційним критерієм Акайке

та F-тестом, модель, яка передбачає незалежну від температури теплову розширюваність розчинника, $\alpha_2^0 = (\partial V_2^0 / \partial T)$, має кращі результати, якщо її застосувати до всіх температур одночасно. Отже, кожна сіль характеризується парціальним молярним об'ємом (V_2^0) при температурі 25° С і незалежною від температури тепловою розширюваністю розчинника (α_2^0). Таке наближення виявилось правильним, принаймні в діапазоні температур 20 – 40° С, і для всіх індивідуальних солей α_3^0 було обмежено до 0.

$$V_2^0(T) = V_2^0(T_{ref}) + \alpha_2^0(T - T_{ref}) + \alpha_3^0(T - T_{ref})^2 \quad (2)$$

У роботі використовували настільки розбавлені розчини, в яких взаємодія розчинник-розчин залишалася незначною, що експериментально підтверджено лінійною залежністю молярності від густини. Застосовуючи наближення першого порядку, ми припустили адитивні внески всіх іонів, на які дисоціює сіль, а також, що парціальний молярний об'єм окремого іона не залежить від складу солі. За таких припущень, парціальний молярний об'єм будь-якої дисоційованої речовини ($X_n Y_m$) визначається парціальними молярними об'ємами її іонних компонентів (X, Y) наступним чином:

$$V_2^0(X_n Y_m) = n V_2^0(X) + m V_2^0(Y) \quad (3)$$

де V_2^0 визначається комбінацією рівнянь (1) і (2).

Об'ємні дані були визначені для дев'яти солей, що складаються з трьох різних катіонів (Na^+ , K^+ і Mg^{2+}) і трьох аніонів (Cl^- , Br^- і SO_4^{2-}). Такий підхід дав систему з дев'яти лінійних рівнянь з шістьма невідомими змінними, яка формально мала б забезпечити достовірну оцінку парціальних молярних об'ємів для всіх іонів, що нас цікавлять. Оскільки визначник цієї системи дорівнював нулю, тому були застосовані додаткового обмеження, якими стали дані про густину HCl, доповнені об'ємними даними для гідратованого протона, взяті з роботи Борсарелла та Браславського [175]. Також використали наближення другого порядку для $V_2^0(T)$, тобто припустили, що $\alpha_3^0 \neq 0$.

2.5 Об'єкти досліджень

1,2-Dimiristoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (ДМФХ), мелатонін ($C_{13}H_{16}N_2O_2$) і холестерин ($C_{27}H_{46}O$), диолеїлфосфатидинхолін (ДОФХ) були придбані у компанії Sigma-Aldrich (Сент-Луїс, МО) у вигляді порошку. SARS-CoV-2 S-білок RBD був придбаний у компанії NuTest. Усі компоненти використовували без додаткового очищення. Для приготування зразків змішували в пробірках відповідні кількості порошоків ДМФХ, ДОФХ, холестерину та мелатоніну і солубілізували кожен зразок в органічному розчиннику (хлороформ, трифторетанол). Відтак органічний розчинник обережно випарювали за допомогою потоку інертного газу (N_2), після чого повністю видаляли під вакуумом. Ліпідні плівки, що утворилися на стінках пробірок, регідратували за допомогою PBS-буфера на основі D_2O . Невелику кількість отриманих вихідних розчинів ДМФХ, ДМФХ +30 % холестерину і ДМФХ +30 % мелатоніну змішували з розчином RBD/PBS SARS-CoV-2. У результаті були отримані зразки мультиламелярних везикул (МЛВ). Для отримання уніламелярних везикул (ULV) використовувався ліпосомний екструдер (Avanti Extruder, Avanti Polar Lipids, Alabaster, Alabama) шляхом екструзії розчину МЛВ через полікарбонатні фільтри з розміром пор 50 нм. При цьому отримують переважно монодисперсні ULV діаметром ≈ 60 нм. У результаті було отримано ULV мембран чистого ДМФХ та ДОФХ, ДМФХ +15 % холестерину, ДМФХ +30 % холестерину, ДОФХ +30 % холестерину, ДМФХ +30 % холестерину + 0,7 % RBD, ДМФХ +15 % мелатоніну, ДМФХ +30 % мелатоніну, ДМФХ +30 % мелатоніну + 0,7 % RBD, які було досліджено в цій роботі.

Пропанол. Основа n-пропанолу ($CH_3CH_2CH_2OH$) складається з трьох атомів Карбону разом з гідроксильною групою, як показано на рис. 2.5. Він має два крутильні ступені свободи, $СССО$ і $ССОН$, що призводить до утворення п'яти різних конформерів. У наведених тут позначеннях великі літери (G і T) позначають орієнтацію осі обертання $СССО$, а малі літери (t і g) – орієнтацію осі обертання $ССОН$; G і g – гош (60°), а T і t – транс (180°); просте число (') вказує на від'ємне

значення для відповідних двограних кутів CCCO і CCOH. Серед п'яти конформерів Gg, Gg', Tg і Gt знаходяться в енантімерних парах і спектрально та енергетично не відрізняються від своїх дзеркальних зображень G'g, G'g', Tg' і G't відповідно.

Для експериментальних досліджень використовували рідкий пропанол з чистотою > 99,9 від Fluka. Атмосферний кисень і азот видаляли зі спирту упродовж п'ятих циклів заморожування-відкачування-відтавання. Зразки газової фази були отримані методом природного випаровування у вакуумі з поверхні рідини.

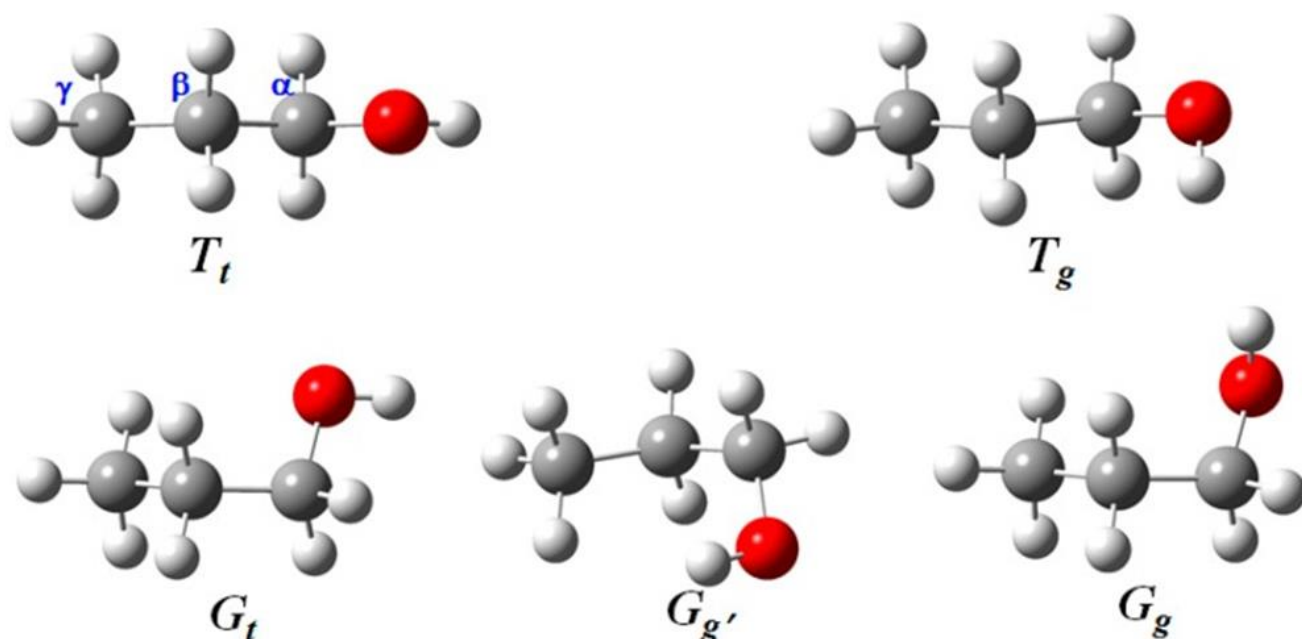


Рисунок 2.5 – Молекули n-пропанолу відповідних п'яти конформерів Tt, Tg, Gt, Gg' і Gg розраховані за допомогою програмного пакету Gaussian методом DFT в наближенні B3LYP/ccPVTZ.

ІЧ-Фур'є спектри пропанолу в газоподібному стані були зареєстровані в інтервалі частот від 650 до 4000 см⁻¹ з роздільною здатністю 1 см⁻¹ при кімнатній температурі і тиску 1 мм рт.ст.

Dimethyl sulfoxide ((CH₃)₂SO). Зразки були отримані шляхом розчинення ДМСО у воді. Реєстрація спектрів інфрачервоного поглинання досліджуваних

речовин проводилась на Фур'є-спектрометрах Vertex 70 виробництва фірми Bruker з роздільною здатністю $0,5 - 1 \text{ cm}^{-1}$ в спектральній області $400 - 5000 \text{ cm}^{-1}$. Реєстрація спектра у всій частотній області займала 4 хвилини. З метою збільшення співвідношення сигнал-шум кожний спектр реєструвався як усереднення 128 сканів. Спектрометр був обладнаний ртутно-кадмієво-телуридним детектором (MTC), що охолоджується рідким азотом.

Оскільки d-орбіталі в атомі Сульфуру беруть участь у подвійному зв'язку S=O, необхідно вибрати відповідний базисний набір, щоб адекватно описати електронну структуру молекули на цих орбіталях. Для розрахунку структури молекули ДМСО та частот її коливань використали базисний набір 6-311+G(2d,p) (у програмі Gaussian, метод DFT) на основі f-функцій на атомі сірки та дифузних s- і p-функцій на атомах Сульфуру та Оксигену [176]. *Potential energy distribution (PED)* аналіз проводили за допомогою програмного забезпечення VEDA 4.0.

Водні розчини солей. Безводний сульфат магнію (MgSO_4 ; $M = 120,36 \text{ г/моль}$; CAS-No: 7487-88-9), сульфат натрію (Na_2SO_4 ; $M = 142,37 \text{ г/моль}$; CAS-No: 7757-82-6), сульфат калію (K_2SO_4 ; $M = 174.259 \text{ г/моль}$; CAS-No: 7778-80-5), хлорид магнію (MgCl_2 ; $M = 95,211 \text{ г/моль}$; CAS-No: 7786-30-3), хлорид натрію (NaCl ; $M = 58,44 \text{ г/моль}$; CAS-No: 7647-14-5), хлорид калію (KCl ; $M = 74.555 \text{ г/моль}$; CAS-No: 7447-40-7), бромід магнію (MgBr_2 ; $M = 184.113 \text{ г/моль}$; CAS-No: 7789-48-2), бромід натрію (NaBr ; $M = 102.894 \text{ г/моль}$; №: 509-56) і бромід калію (KBr ; $M = 119.002 \text{ г/моль}$; BN-65/6191-40) були придбані у Sigma-Aldrich (www.sigmaaldrich.com) або РОСН (www.poch.com.pl) з найвищою доступною чистотою (performance adsorbents (p. a.)). Перед приготуванням кожен зразок солі витримували протягом 1 години при 300°C для видалення залишкової води. Потім готували масові розчини, використовуючи демінералізовану та відфільтровану воду за допомогою системи ELIX (Millipore). У випадку соляної кислоти (HCl ; $M = 36,45 \text{ г/моль}$; CAS-No: 7647-01-0) використовували еталонний 100 mM водний розчин, щоб уникнути роботи з

концентрованими розчинами кислот; однак ми тестували цей розчин у тій же концентрації, що й солі. Зразки завжди дегазували перед вимірюваннями.

РОЗДІЛ 3.

ВПЛИВ ОТОЧЕННЯ НА КЛАСТЕРИ ОДНОАТОМНИХ СПИРТІВ

3.1 Квантово-хімічне моделювання впливу оточення на структуру та коливальні спектри кластерів метилового спирту

Для того, щоб дослідити, як саме впливає оточення на структуру (а, отже і на коливальні спектри та інші фізичні параметри) воднево-зв'язаних кластерів метилового спирту як найпростішого представника гомологічного ряду одноатомних спиртів, були проведені квантово-хімічні розрахунки оптимальної структури та коливальних спектрів молекули метанолу та його найменших кластерів – димера і тримера. Моделювання проводилось за допомогою програми Gaussian методом DFT у наближенні B3LYP/cc-pVTZ для трьох різних середовищ: вакууму, метанолу і аргону. Оптимізація структури та розрахунки відповідних параметрів молекули у вакуумі у програмі Gaussian відбувається за замовчуванням. Щоб врахувати наявність певного середовища, яке оточує молекулу, в даній програмі передбачена функція *solution*, яка дозволяє задавати присутність інших молекул у вигляді розчинника. З використанням цієї функції були проведені розрахунки для кластерів метанолу в метанолі (для моделювання реальної рідини) та в аргоні (для визначення впливу низькотемпературної аргонової матриці). Розраховані геометричні параметри, такі як довжини хімічних зв'язків та значення кутів між хімічними зв'язками мономера, димера та тримера метанолу для трьох різних середовищ представлені в Табл. 3.1 [10].

Як продемонстровано з табл. 3.1, довжини зв'язків C-O та O-H в присутності і метанолу, і аргону зростають на кілька тисячних ангстрема, а довжина зв'язку C-H зменшується зі зміною оточення. Також дещо змінюються і значення кутів між зв'язками. Таким чином, що в середовищі геометрична структура молекули метанолу зазнає певних змін порівняно з вакуумом.

Таблиця 3.1 – Розраховані довжини хімічних зв'язків (Å) та значення кутів між хімічними зв'язками (°) кластерів метанолу у вакуумі, метанолі та аргоні.

| CH ₃ OH | Мономер | | | Димер | | | Тример | | |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--|--|--|---|--|--|
| | Вакуум | Метанол | Аргон | Вакуум | Метанол | Аргон | Вакуум | Метанол | Аргон |
| C-O | 1.421 | 1.426 | 1.422 | 1,414 1,429 | 1.42 1.432 | 1.415 1.43 | 1.422 1.421 1.421 | 1.427 1.427 1.427 | 1.424 1.422 1.422 |
| O-H | 0.961 | 0.962 | 0.961 | 0.968 0.961 | 0.973 0.962 | 0.970 0.961 | 0.976 0.975 0.976 | 0.976 0.976 0.976 | 0.976 0.975 0.976 |
| C-H | 1.095 1.095 1.089 | 1.094 1.094 1.089 | 1.095 1.095 1.089 | 1.097 1.096 1.09 1.093 1.092 1.087 | 1.095 1.095 1.09 1.091 1.092 1.087 | 1.096 1.096 1.09 1.092 1.092 1.087 | 1.089 1.094 1.094 1.089 1.094 1.094 1.089 1.094 1.094 | 1.088 1.093 1.093 1.088 1.093 1.093 1.088 1.093 1.093 | 1.089 1.093 1.093 1.089 1.094 1.093 1.089 1.094 1.094 |
| O ... H | - | - | - | 1.898 | 1.834 | 1.883 | 1.87 1.871 1.889 | 1.886 1.884 1.894 | 1.873 1.873 1.892 |
| C-O-H | 108.5 | 108.1 | 108.4 | 108.5 109.3 | 108.0 108.7 | 108.3 109.1 | 109.2 109.6 109.2 | 109.0 109.2 109.0 | 109.1 109.5 109.2 |
| O-C-H | 112.3 112.3 106.8 | 112.0 112.0 107.1 | 112.3 112.3 106.9 | 112.5 112.5 107.6 111.4 111.9 106.5 | 112.3 112.3 107.8 111.1 111.6 106.9 | 112.5 112.5 107.6 111.3 111.8 106.7 | 107.5 112.1 111.4 107.6 112.2 111.5 107.6 111.5 112.2 | 107.5 111.8 111.32 107.5 111.9 111.3 107.5 111.3 111.9 | 107.5 112.0 111.4 107.5 112.1 111.4 107.6 111.5 111.5 112.1 |
| H-C-H | 108.7 108.2 108.2 | 108.8 108.4 108.4 | 108.7 108.2 108.2 | 108.1 107.9 108.0 109.4 109.0 108.5 | 108.2 108.0 108.0 109.3 108.9 108.9 | 108.1 107.9 108.0 109.4 108.9 108.6 | 108.6 108.3 108.7 108.5 108.3 108.7 | 108.6 108.5 108.8 108.6 108.5 108.8 | 108.6 108.4 108.8 108.5 108.3 108.8 |

| | | | | | | | | | |
|-------|---|---|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | | | | | 108.2 | 108.5 | 108.3 |
| | | | | | | | 108.6 | 108.6 | 108.6 |
| | | | | | | | 108.6 | 108.8 | 108.6 |
| H-O-C | - | - | - | 108.5 | 115.4 | 111.6 | 128.2 | 122.3 | 126.6 |
| | | | | | | | 125.6 | 121.1 | 125.0 |
| | | | | | | | 124.2 | 121.4 | 123.4 |
| H-O-H | - | - | - | 123.5 | 114.3 | 116.8 | 88.3 | 87.1 | 88.0 |
| | | | | | | | 87.3 | 86.8 | 87.1 |
| | | | | | | | 87.8 | 86.9 | 87.6 |
| O-H-O | - | - | - | - | - | - | 152.1 | 153.1 | 152.4 |
| | | | | | | | 151.3 | 152.5 | 151.5 |
| | | | | | | | 152.8 | 153.2 | 152.9 |

Така сама ситуація спостерігається і для димера метанола. Що стосується тимера, то згідно з даними табл. 3.1, зміни в геометричних параметрах при додаванні розчинника незначні.

Відомо, що від геометричних параметрів молекул, зокрема довжин хімічних зв'язків, залежать значення частот спектральних смуг в коливальних спектрах відповідних об'єктів. Отже, для всіх розглянутих структур на тому самому рівні теорії були розраховані спектри ІЧ поглинання. На рис. 3.1 наведені розраховані спектри ІЧ поглинання молекули метанола в різних середовищах: у вакуумі, в метанолі та в аргоні. Як і слід було очікувати, виходячи з розрахованих геометричних параметрів, всі три спектри є дуже подібними між собою: можна виділити смугу валентних ОН коливань (біля 3800 см^{-1}), групу смуг симетричних та антисиметричних валентних СН коливань (біля 3000 см^{-1}) та валентних С-О коливань біля 1000 см^{-1} . Для більш детального аналізу розглянемо представлені в табл. 3.2 розраховані значення частот коливань мономера метанола у вакуумі, метанолі та аргоні, а також інтенсивності відповідних смуг поглинання у відносних одиницях. Величини зміщення кожної спектральної смуги (в обернених сантиметрах) для спектрів молекули метанола в метанолі та аргоні відносно спектру цієї ж молекули у вакуумі наведені у двох останніх стовпчиках таблиці.

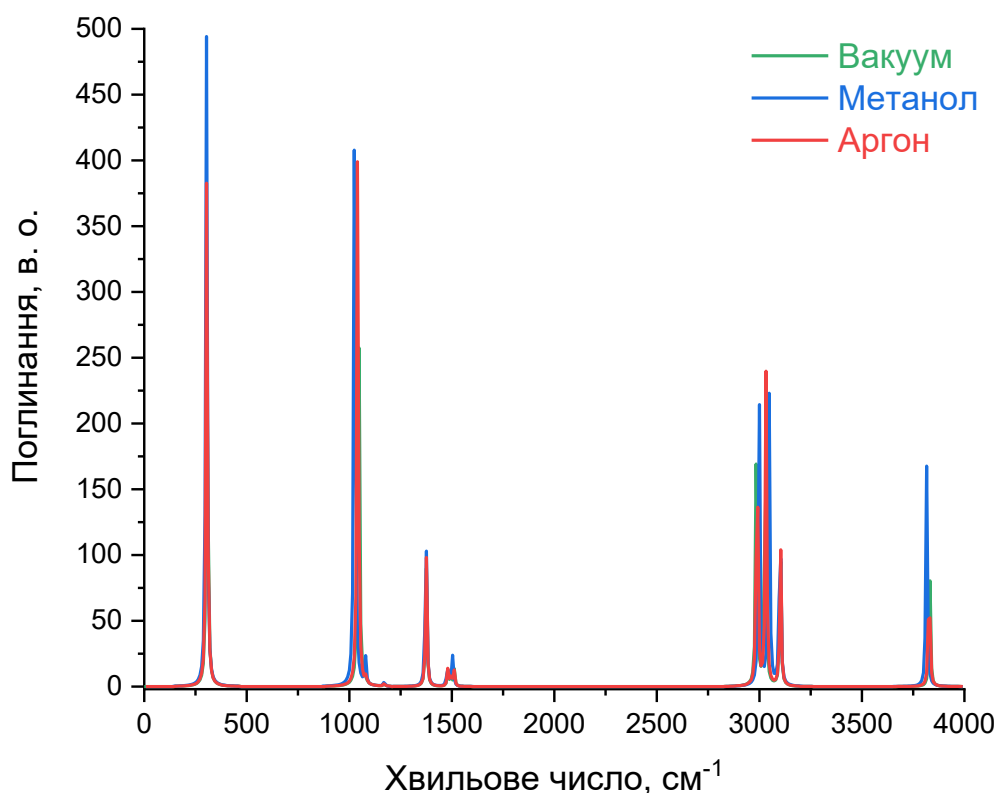


Рисунок 3.1 – Розраховані спектри ІЧ поглинання мономера метанолу в вакуумі (зелений), метанолі (синій) та аргоні (червоний).

Таблиця 3.2 – Розраховані методом методом DFT у наближенні B3LYP/сс-рVTZ значення коливальних частот та інтенсивності смуг ІЧ поглинання молекули метанолу в різному оточенні.

| Вакуум | | Метанол | | Аргон | | $\nu_{\text{мет}} - \nu_{\text{вак}}$, см ⁻¹ | $\nu_{\text{ар}} - \nu_{\text{вак}}$, см ⁻¹ |
|--------------------------|---------|--------------------------|---------|--------------------------|---------|---|--|
| ν , см ⁻¹ | I, в.о. | ν , см ⁻¹ | I, в.о. | ν , см ⁻¹ | I, в.о. | | |
| 306.2 | 1442.0 | 303.0 | 2006.4 | 305.1 | 1551.6 | -3.2 | -1.1 |
| 1044.9 | 454.2 | 1026.3 | 611.2 | 1041.3 | 488.9 | -18.6 | -3.6 |
| 1082.2 | 3.5 | 1079.7 | 22.2 | 1082.0 | 6.6 | -2.5 | -0.2 |
| 1170.5 | 2.0 | 1171.0 | 4.1 | 1170.8 | 2.5 | 0.4 | 0.2 |
| 1375.4 | 77.3 | 1373.9 | 110.5 | 1375.4 | 84.4 | -1.5 | 0.0 |

| | | | | | | | |
|--------|------|--------|-------|--------|------|-------|------|
| 1481.2 | 10.4 | 1477.0 | 8.7 | 1480.5 | 10.3 | -4.3 | -0.7 |
| 1495.8 | 5.3 | 1485.1 | 10.0 | 1493.7 | 6.0 | -10.7 | -2.1 |
| 1511.2 | 10.3 | 1504.5 | 17.9 | 1510.0 | 11.5 | -6.7 | -1.2 |
| 2986.2 | 84.4 | 2998.3 | 95.6 | 2988.7 | 87.5 | 12.1 | 2.5 |
| 3029.2 | 89.0 | 3046.0 | 105.1 | 3032.6 | 92.3 | 16.8 | 3.4 |
| 3102.7 | 38.8 | 3100.8 | 58.6 | 3102.7 | 42.2 | -1.9 | 0.0 |
| 3830.8 | 26.3 | 3815.6 | 51.2 | 3828.1 | 31.1 | -15.2 | -2.8 |

Як можна побачити з представлених в таблиці даних, спектральні смуги в метанолі і аргоні зазнають дуже схожих зміщень відносно відповідних смуг у вакуумі, причому частоти деяких смуг збільшуються, тобто зазнають червоного зміщення, а деяких – зменшуються (синій зсув), на що вказує знак «мінус» перед відповідними значеннями в таблиці. Найбільшого зміщення зазнає смуга валентних С-О коливань, розташована біля 1044 см^{-1} . В метанолі її частота зменшується на $18,6\text{ см}^{-1}$, а в аргоні на $3,6\text{ см}^{-1}$. В той же час частоти валентних С-Н коливань (біля 3000 см^{-1}) збільшуються на $16,8\text{ см}^{-1}$ в метанолі та $3,4\text{ см}^{-1}$ в аргоні. На декілька обернених сантиметрів зменшуються частоти смуг неплоских крутильних коливань (біля 306 см^{-1}), а також ряду деформаційних коливань в інтервалі $1300 - 1500\text{ см}^{-1}$. А частоти валентних О-Н коливань зменшуються на $15,2\text{ см}^{-1}$ в метанолі та $2,8\text{ см}^{-1}$ в аргоні. Такі величини зміщень корелюють з фактом, що довжини хімічних зв'язків під впливом середовища зазнають більшої деформації, ніж кути між зв'язками.

Варто зазначити, що згідно з результатами проведених розрахунків, величини зміщення спектральних смуг для різних середовищ відрізняються. Зокрема, аргонове оточення слабше впливає на структуру молекули метанолу, ніж оточення молекулами метанолу. Це проявляється в тому, що смуги ІЧ поглинання метанолу в метанолі зміщуються відносно відповідних смуг у вакуумі сильніше, ніж в спектрах метанолу в аргоні [10].

На рис. 3.2 та 3.3 наведені розраховані спектри ІЧ поглинання димера та тримера метанолу в вакуумі, в метанолі та в аргоні відповідно. Однією з основних відмінностей спектра димера від спектра мономера є те, що смуга валентних коливань ОН зміщується в бік нижчих частот на 400 см^{-1} відносно відповідної смуги вільного гідроксила, причому суттєво зростає інтенсивність цієї смуги. Цей ефект є характерним для формування водневого зв'язку між молекулами. Подібна картина спостерігається і в спектрах тримера метанолу в тих самих трьох середовищах. Розраховані значення коливальних частот та інтенсивностей смуг ІЧ поглинання для димера та тримера метанолу в різних середовищах, а також величини зміщення смуг у середовищі відносно положень тих самих смуг у вакуумі, представлені в табл. 3.3 та 3.4, відповідно.

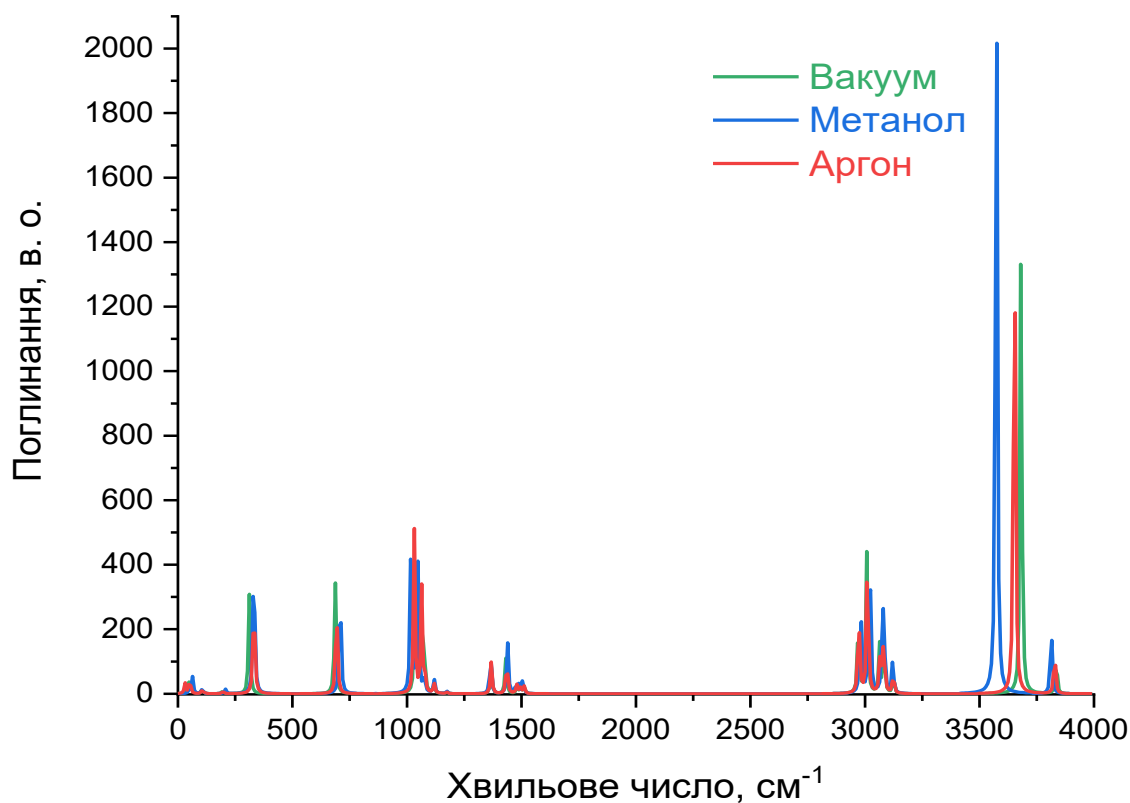


Рисунок 3.2 – Розраховані спектри ІЧ поглинання димера метанолу в вакуумі (зелений), метанолі (синій) та аргоні (червоний).

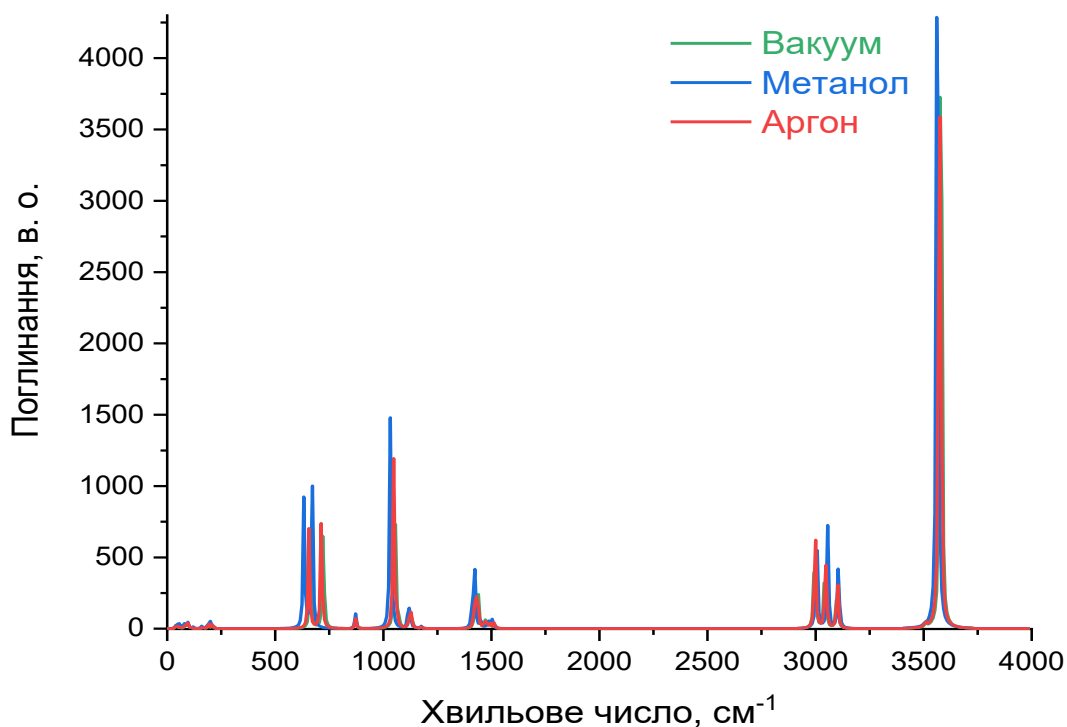


Рисунок 3.3 – Розраховані спектри ІЧ поглинання тримера метанолу в вакуумі (зелений), метанолі (синій) та аргоні (червоний).

Таблиця 3.3 – Розраховані частоти, інтенсивності та відносні зміщення смуг ІЧ поглинання димера метанолу в різному оточенні.

| Вакуум | | Метанол | | Аргон | | $\nu_{\text{мет}} - \nu_{\text{вак}}$, см^{-1} | $\nu_{\text{ар}} - \nu_{\text{вак}}$, см^{-1} |
|--------------------------|---------|--------------------------|---------|--------------------------|---------|---|--|
| ν , см^{-1} | I, в.о. | ν , см^{-1} | I, в.о. | ν , см^{-1} | I, в.о. | | |
| 42.9 | 595.8 | - | - | 31.4 | 1212.1 | - | -11.5 |
| 46.3 | 721.0 | 48.7 | 232.1 | 49.1 | 214.2 | 2.4 | 2.8 |
| 59.3 | 647.1 | 63.6 | 971.4 | 52.4 | 899.9 | 4.3 | -6.9 |
| 101.7 | 111.6 | 103.9 | 88.2 | 105.8 | 111.0 | 2.2 | 4.0 |
| 112.8 | 46.1 | 108.5 | 97.3 | 116.0 | 34.0 | -4.3 | 3.2 |
| 195.0 | 55.6 | 208.0 | 77.7 | 196.2 | 50.0 | 13.0 | 1.3 |
| 311.4 | 1166.7 | 331.6 | 1919.5 | 332.0 | 1307.2 | 20.2 | 20.6 |
| 686.5 | 662.2 | 708.1 | 701.4 | 692.7 | 567.8 | 21.6 | 6.3 |
| 1036.1 | 497.3 | 1019.1 | 739.0 | 1032.2 | 568.2 | -17.0 | -3.9 |

| | | | | | | | |
|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| 1067.5 | 349.4 | 1048.9 | 458.8 | 1064.3 | 359.6 | -18.6 | -3.1 |
| 1079.6 | 56.6 | 1075.5 | 65.2 | 1078.7 | 50.1 | -4.1 | -0.9 |
| 1117.6 | 30.3 | 1118.7 | 47.6 | 1119.0 | 32.4 | 1.1 | 1.4 |
| 1174.1 | 1.6 | 1173.9 | 5.3 | 1173.8 | 1.7 | -0.1 | -0.3 |
| 1174.6 | 2.3 | 1174.1 | 2.9 | 1174.6 | 3.1 | -0.4 | 0.1 |
| 1368.1 | 71.7 | 1365.3 | 112.6 | 1368.3 | 83.2 | -2.8 | 0.2 |
| 1431.5 | 89.7 | 1439.6 | 127.0 | 1436.2 | 93.9 | 8.1 | 4.6 |
| 1480.8 | 9.6 | 1475.4 | 18.4 | 1479.3 | 17.1 | -5.5 | -1.6 |
| 1482.1 | 12.1 | 1478.8 | 2.6 | 1482.3 | 6.5 | -3.4 | 0.1 |
| 1494.9 | 3.1 | 1485.4 | 6.8 | 1493.4 | 3.3 | -9.5 | -1.6 |
| 1499.0 | 9.7 | 1487.1 | 16.5 | 1495.7 | 10.9 | -11.9 | -3.3 |
| 1510.2 | 7.8 | 1504.0 | 15.1 | 1509.2 | 9.5 | -6.2 | -1.0 |
| 1513.6 | 9.5 | 1506.9 | 21.2 | 1512.6 | 11.1 | -6.7 | -1.1 |
| 2971.7 | 109.2 | 2981.1 | 128.3 | 2972.9 | 112.6 | 9.4 | 1.2 |
| 3007.8 | 100.9 | 3018.9 | 85.6 | 3009.6 | 107.1 | 11.0 | 1.7 |
| 3009.5 | 76.5 | 3021.2 | 131.5 | 3012.1 | 78.7 | 11.7 | 2.6 |
| 3063.5 | 58.2 | 3076.0 | 74.4 | 3066.9 | 59.8 | 12.5 | 3.4 |
| 3083.2 | 63.7 | 3082.8 | 90.2 | 3082.6 | 70.0 | -0.4 | -0.5 |
| 3124.8 | 19.9 | 3121.7 | 40.6 | 3123.8 | 25.5 | -3.1 | -1.0 |
| 3681.6 | 487.7 | 3573.5 | 902.7 | 3652.9 | 600.0 | -108.1 | -28.8 |
| 3835.5 | 38.7 | 3813.3 | 72.7 | 3828.6 | 46.5 | -22.2 | -7.0 |

Як поредставлено в табл. 3.3, спектральні смуги димера в метанолі та аргоні зміщуються на дуже схожих зміщень відносно відповідних смуг у вакуумі. Однак, якщо в аргоновому оточенні положення переважно більшості спектральних смуг змінюється всього на десяті долі оберненого сантиметра, то в метанолі ці зміщення досягають десятків обернених сантиметрів. Отже, як і у випадку з мономером, аргонове оточення слабше впливає на структуру димера, ніж метанольне.

Варто відмітити, що найбільшого зміщення зазнає смуга валентних О-Н коливань в метанолі її частота зменшується на 108,1 см^{-1} , а в аргоні на 28,8 см^{-1} , що узгоджується зі змінами в геометричних параметрах (див. табл. 3.1), які вказують на формування водневого зв'язку між молекулами.

Таблиця 3.4 – Розраховані частоти, інтенсивності та відносні зміщення смуг ІЧ поглинання тримера метанолу в різному оточенні.

| Вакуум | | Метанол | | Аргон | | $\nu_{\text{мет}} - \nu_{\text{вак}}$, см ⁻¹ | $\nu_{\text{ар}} - \nu_{\text{вак}}$, см ⁻¹ |
|--------------------------|---------|--------------------------|---------|--------------------------|---------|---|--|
| ν , см ⁻¹ | I, в.о. | ν , см ⁻¹ | I, в.о. | ν , см ⁻¹ | I, в.о. | | |
| 40.2 | 478.9 | 42.9 | 725.4 | 43.5 | 565.9 | 2.7 | 3.4 |
| 43.7 | 325.3 | 51.0 | 497.2 | 44.9 | 314.5 | 7.3 | 1.3 |
| 58.6 | 156.1 | 54.9 | 546.6 | 59.5 | 179.4 | -3.7 | 0.8 |
| 85.3 | 446.0 | 77.3 | 692.4 | 83.9 | 514.2 | -8.0 | -1.4 |
| 96.2 | 387.0 | 94.2 | 632.6 | 96.7 | 445.2 | -2.0 | 0.6 |
| 103.5 | 5.3 | 113.0 | 19.6 | 106.9 | 5.4 | 9.5 | 3.4 |
| 108.3 | 34.0 | 120.5 | 96.0 | 111.5 | 36.3 | 12.2 | 3.2 |
| 110.7 | 26.4 | 121.5 | 15.2 | 112.8 | 15.7 | 10.8 | 2.2 |
| 165.9 | 76.0 | 160.1 | 119.1 | 164.5 | 77.4 | -5.8 | -1.3 |
| 192.9 | 176.8 | 188.9 | 265.4 | 191.6 | 195.5 | -4.0 | -1.3 |
| 209.7 | 64.1 | 200.9 | 265.0 | 208.9 | 93.4 | -8.8 | -0.8 |
| 212.8 | 105.1 | 204.8 | 50.2 | 210.8 | 99.3 | -7.9 | -2.0 |
| 662.2 | 1109.1 | 632.8 | 1735.7 | 655.9 | 1231.1 | -29.4 | -6.3 |
| 722.0 | 1290.4 | 670.1 | 2073.9 | 713.7 | 1399.8 | -51.9 | -8.3 |
| 871.1 | 99.5 | 871.5 | 140.9 | 873.0 | 100.1 | 0.4 | 1.9 |
| 1052.0 | 485.2 | 1031.3 | 473.1 | 1047.4 | 479.1 | -20.7 | -4.6 |
| 1053.5 | 776.2 | 1032.9 | 1243.9 | 1048.7 | 871.0 | -20.6 | -4.7 |
| 1070.1 | 62.0 | 1048.6 | 49.4 | 1065.4 | 62.6 | -21.5 | -4.7 |
| 1119.7 | 68.9 | 1112.8 | 76.7 | 1118.3 | 70.2 | -6.9 | -1.5 |
| 1130.8 | 111.1 | 1122.3 | 168.5 | 1129.5 | 119.5 | -8.5 | -1.3 |
| 1156.9 | 4.5 | 1146.5 | 8.4 | 1154.9 | 5.0 | -10.4 | -1.9 |
| 1176.2 | 3.1 | 1175.2 | 2.3 | 1176.1 | 3.5 | -0.9 | -0.1 |
| 1176.9 | 0.7 | 1175.4 | 5.1 | 1176.6 | 0.0 | -1.4 | -0.3 |
| 1177.2 | 5.2 | 1176.0 | 8.1 | 1176.9 | 6.7 | -1.3 | -0.3 |
| 1423.8 | 159.2 | 1412.3 | 175.5 | 1421.4 | 162.4 | -11.5 | -2.4 |
| 1437.6 | 250.2 | 1422.4 | 369.6 | 1435.2 | 267.2 | -15.2 | -2.3 |
| 1472.5 | 39.1 | 1451.3 | 63.5 | 1468.9 | 47.5 | -21.2 | -3.6 |
| 1479.8 | 17.8 | 1475.8 | 8.8 | 1479.0 | 15.8 | -4.1 | -0.8 |
| 1480.5 | 3.3 | 1476.2 | 3.1 | 1479.5 | 3.6 | -4.4 | -1.0 |

| | | | | | | | |
|--------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|------|
| 1485.9 | 12.0 | 1480.1 | 2.8 | 1484.5 | 8.6 | -5.8 | -1.4 |
| 1497.2 | 10.5 | 1489.0 | 17.2 | 1495.6 | 11.7 | -8.3 | -1.6 |
| 1498.2 | 8.3 | 1489.1 | 12.4 | 1496.3 | 8.4 | -9.1 | -1.8 |
| 1498.5 | 2.7 | 1489.4 | 8.9 | 1496.8 | 4.2 | -9.1 | -1.6 |
| 1513.8 | 13.1 | 1504.7 | 19.1 | 1512.0 | 15.3 | -9.1 | -1.8 |
| 1515.3 | 11.8 | 1505.6 | 11.3 | 1513.7 | 13.8 | -9.7 | -1.5 |
| 1517.6 | 4.3 | 1505.7 | 22.1 | 1515.1 | 3.6 | -11.9 | -2.5 |
| 2994.1 | 71.9 | 3004.4 | 133.8 | 2996.2 | 71.0 | 10.3 | 2.1 |
| 2996.4 | 184.1 | 3004.7 | 192.7 | 2998.3 | 203.1 | 8.3 | 1.9 |
| 2999.5 | 38.0 | 3007.1 | 21.8 | 3001.2 | 31.1 | 7.6 | 1.6 |
| 3041.9 | 71.6 | 3056.1 | 93.3 | 3044.9 | 76.8 | 14.1 | 3.0 |
| 3043.0 | 69.8 | 3056.4 | 90.5 | 3045.9 | 70.8 | 13.3 | 2.8 |
| 3047.4 | 70.4 | 3056.7 | 90.3 | 3049.7 | 74.3 | 9.4 | 2.4 |
| 3098.3 | 46.2 | 3105.7 | 74.0 | 3099.9 | 49.0 | 7.5 | 1.6 |
| 3100.9 | 41.7 | 3106.0 | 61.7 | 3102.4 | 28.0 | 5.1 | 1.5 |
| 3101.2 | 55.7 | 3106.5 | 57.6 | 3102.5 | 74.4 | 5.3 | 1.3 |
| 3510.1 | 13.5 | 3505.8 | 3.6 | 3508.9 | 13.7 | -4.3 | -1.2 |
| 3575.8 | 945.5 | 3562.0 | 1215.2 | 3571.8 | 1016.2 | -13.7 | -4.0 |
| 3582.4 | 922.0 | 3565.1 | 1123.3 | 3578.5 | 954.4 | -17.2 | -3.8 |

Як і у випадку димера, смуги ІЧ поглинання в спектрах тримера метанола в метанолі та аргоні зазнають схожих але слабших зміщень в порівнянні зі спектрами у вакуумі, причому знову величини зміщень для аргонного середовища не перевищують десятки оберненого сантиметра, а для метанольного середовища досягають до 52 см⁻¹. При цьому напрямки зміщення смуг для обох середовищ завжди збігається. Такі слабші зміщення спектральних смуг, пояснюються вищою симетрією тримера в порівнянні з мономером та димером.

Отримані дані розрахункових спектрів ІЧ поглинання мономера, димера та тримера метанолу в різних середовищах мають практичне застосування для інтерпретації результатів експериментальних досліджень молекулярних кластерів метанолу та інших речовин з міжмолекулярним водневим зв'язком, ізольованих в низькотемпературних аргонних матрицях.

3.2 Вплив аргонного середовища на геометричні параметри та коливальні спектри конформерів пропанолу

Як зазначалось вище, молекула пропанолу має дев'ять стабільних конфігурацій. З врахуванням властивостей енантіомерів структурно та енергетично різними вважаються лише п'ять: Tt (двогранний кут CCCC = 180°, CCOH = 180°), Tg (CCCC = 180°, CCOH = 60°), Gt (CCCC = 60°, CCOH = 180°), Gg (CCCC = 60°, CCOH = 60°), Gg' (CCCC = 60°, CCOH = -60°). Квантово-хімічне моделювання оптимальної геометрії вищезазначених конформерів пропанолу виконувалось за допомогою програми Gaussian методом DFT з використанням функціонала B3LYP і базисного набору cc-pVTZ. Для визначення повного набору всіх можливих конформацій молекули було проведено повне сканування поверхні потенціальної енергії (ППЕ). При скануванні ППЕ енергія молекули розраховувалася як функція координат, зміна значень яких призводить до утворення нових конформацій молекули. Для молекули пропанолу це двогранні кути C-C-C-O та C-C-O-H. При скануванні енергетичної поверхні цим двом двогранним кутам надавали значення в діапазоні від -180° до 180°. Результати розрахунків ППЕ представлені на рис. 3.4.

Як показано на рис. 3.4, ППЕ молекули пропанолу має 9 локальних мінімумів, які відповідають дев'яти її стійким конформаціям. На рис. 3.5 наведено 2D проєкцію отриманої ППЕ з позначеними на ній локальними мінімумами та конформерами, яким вони відповідають. За результатами сканування ППЕ можна оцінити висоту енергетичних бар'єрів між конформерами. Аналіз форми ППЕ показав, що більш ймовірними є переходи між конформаціями, які утворені обертанням навколо зв'язку C-O, ніж навколо зв'язку C-C. Найнижчий бар'єр спостерігається між конформерами Gt і Gg' (3,2 кДж/моль). Висота енергетичного бар'єра між конформерами Tt, Tg і Tg' – близько 7 кДж/моль, між Gg' і Gg – 10,5 кДж/моль, між Gg і Tg – 17,6 кДж/моль. Найбільш високим є бар'єр між конформерами Gg і G'g, а також Gt і G't, він становить 21 кДж/моль.

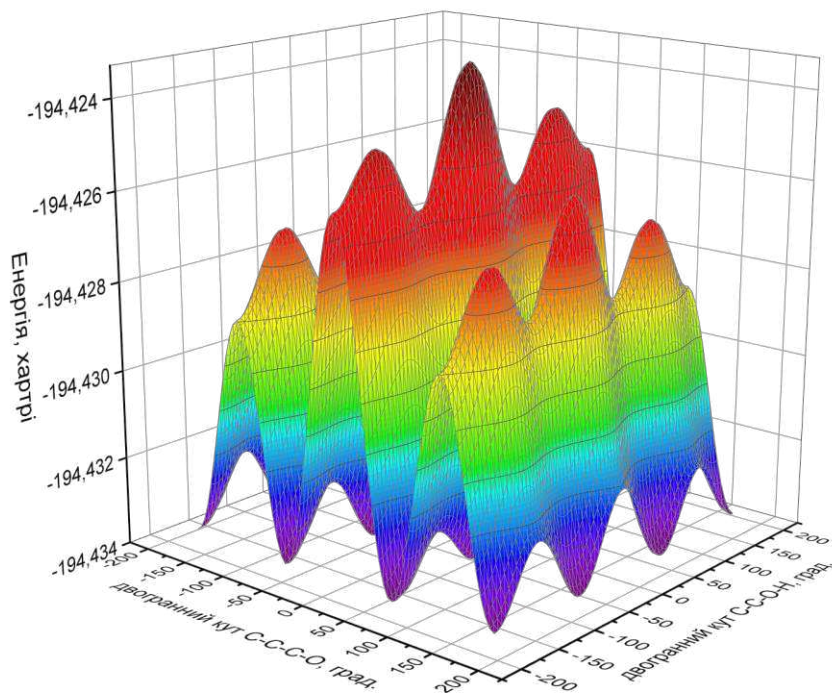


Рисунок 3.4 – Поверхня потенціальної енергії молекули пропанола.

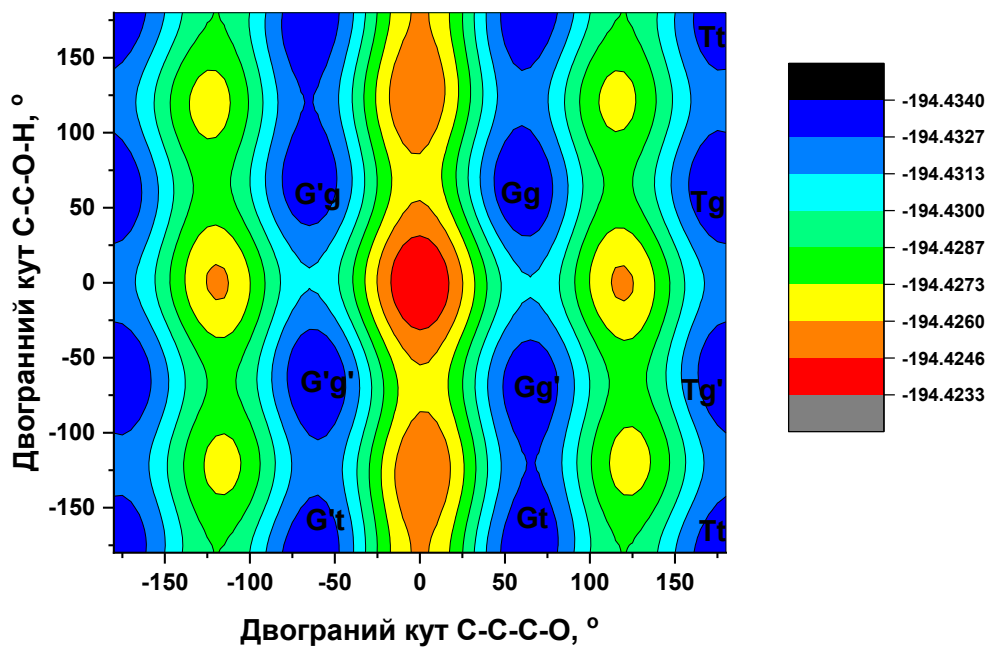


Рисунок 3.5 – Двовимірна проєкція поверхні потенціальної енергії молекули пропанола.

Для кожного конформера були розраховані оптимальні геометричні параметр, дипольний момент та енергія. Результати розрахунків представлені в табл. 3.5. Індексми α , β та γ позначені, відповідно, найближчий до функціональної групи ОН атом Карбону, другий та третій від неї.

Таблиця 3.5 – Розраховані геометричні параметри, дипольні моменти та енергії конформерів пропанола.

| Конформер | Tt | Tg | Gt | Gg' | Gg |
|----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $C_{\alpha}-C_{\beta}$, Å | 1,517 | 1,524 | 1,519 | 1,525 | 1,525 |
| $C_{\beta}-C_{\gamma}$, Å | 1,527 | 1,528 | 1,528 | 1,528 | 1,527 |
| C-O, Å | 1,426 | 1,424 | 1,427 | 1,426 | 1,426 |
| O-H, Å | 0,961 | 0,962 | 0,961 | 0,961 | 0,962 |
| C-C-C, ° | 112,62 | 112,67 | 113,47 | 113,70 | 113,45 |
| $C_{\alpha}-O-H$, ° | 108,73 | 108,41 | 108,84 | 108,69 | 108,34 |
| Дипольний момент, Д | 1,43 | 1,64 | 1,47 | 1,61 | 1,59 |
| Енергія E, хартрі | -194,433730 | -194,433876 | -194,433837 | -194,433690 | -194,433959 |
| Енергія E, кДж/моль | -510582,975 | -510583,358 | -510583,256 | -510582,870 | -510583,576 |
| ΔE , кДж/моль | 0,601 | 0,218 | 0,32 | 0,706 | 0 |

Як представлено в табл. 3.5, найменшу енергію має конформер Gg, тобто він є найбільш стіким. В останньому рядку наведені різниці між енергіями різних конформерів та енергією найбільш стійкого конформера. Видно, що найменш стійкою конфігурацією є конформер Gg'.

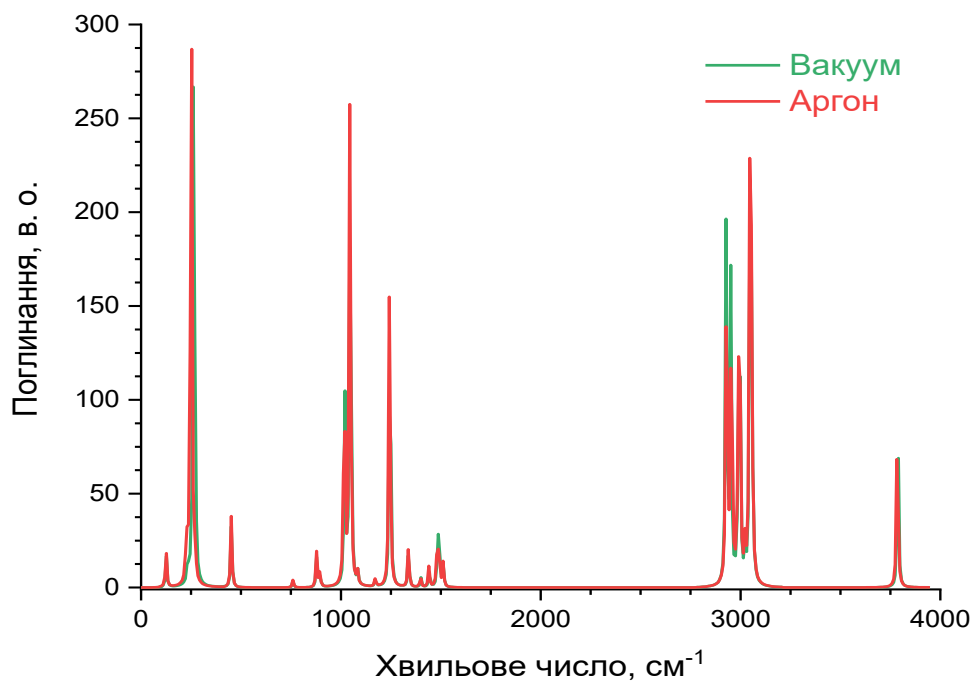


Рисунок 3.6 – Розрахований спектр ІЧ поглинання Tt конформера пропанолу.

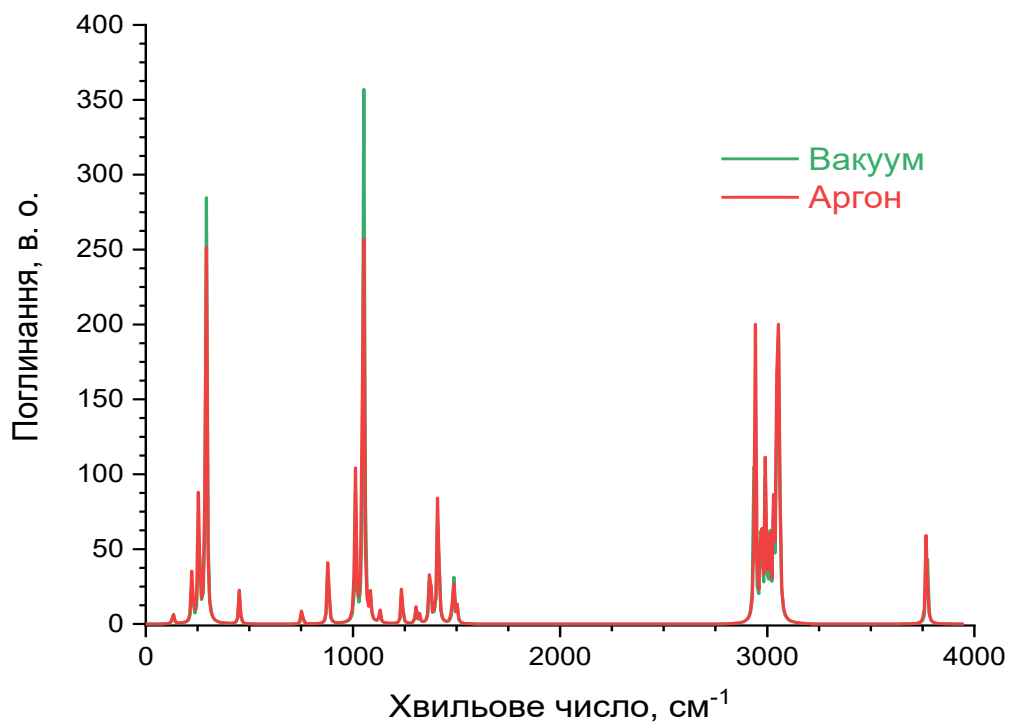


Рисунок 3.7 – Розрахований спектр ІЧ поглинання Tg конформера пропанолу.

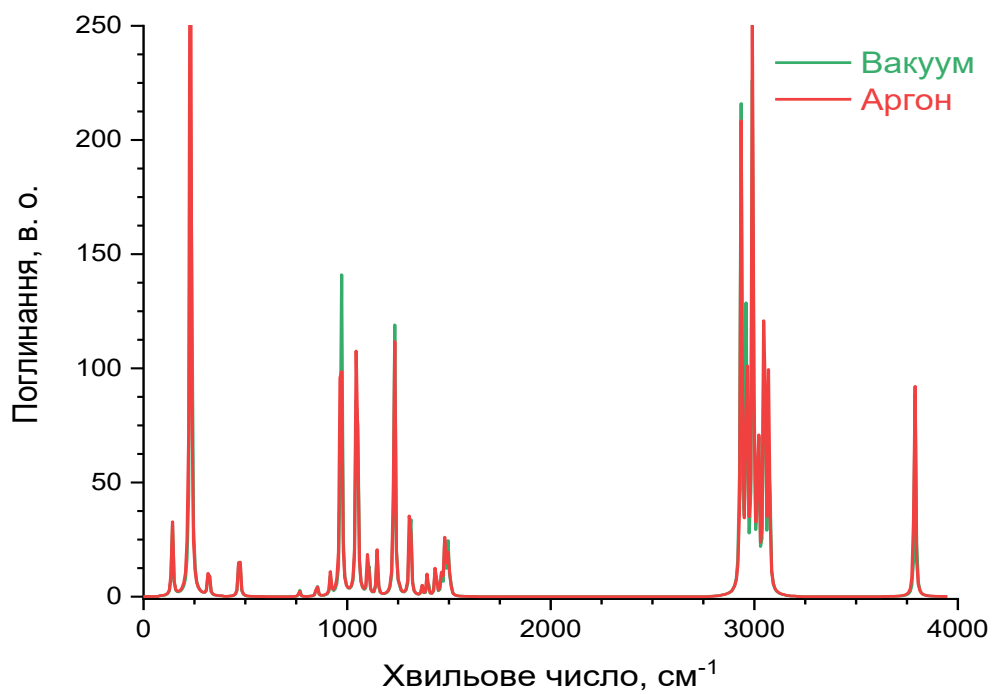


Рисунок 3.8 – Розрахований спектр ІЧ поглинання Gt конформера пропанолу.

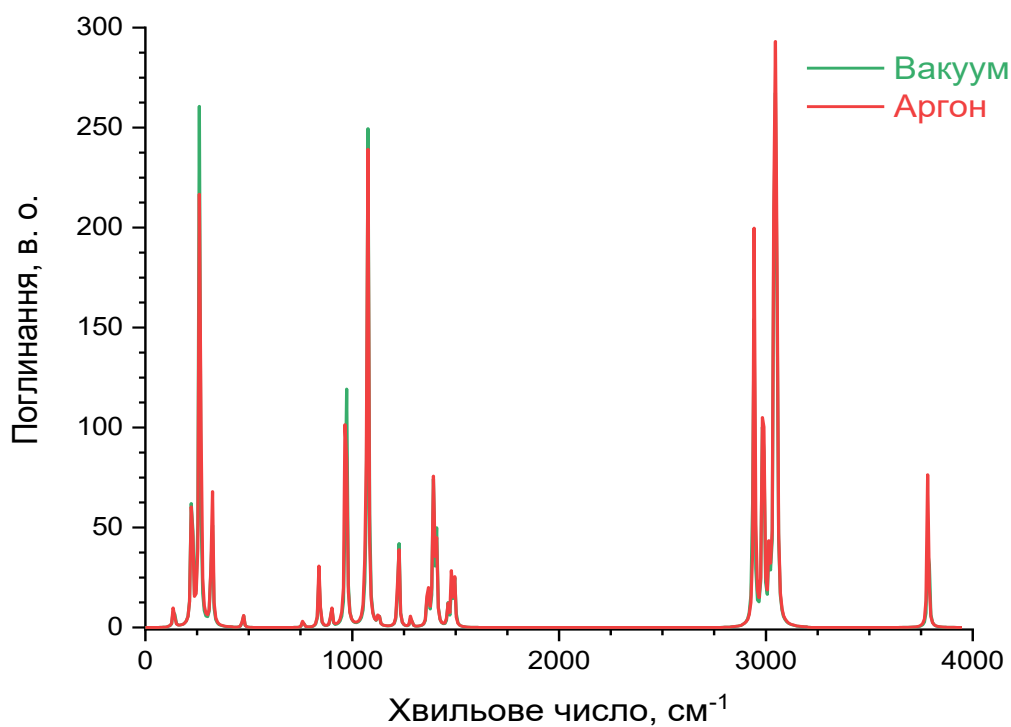


Рисунок 3.9 – Розрахований спектр ІЧ поглинання Gg' конформера пропанолу.

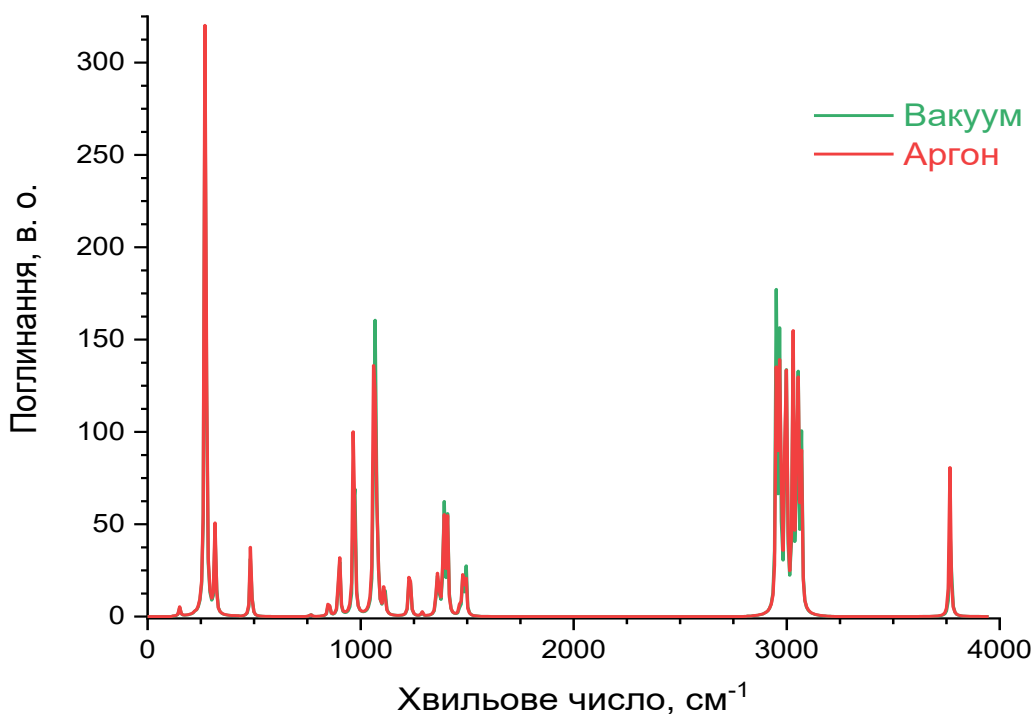


Рисунок 3.10 – Розрахований спектр ІЧ поглинання Gg конформера пропанолу.

Після оптимізації геометрії були розраховані спектри ІЧ поглинання для кожного з п'яти зазначених вище конформерів. Розраховані спектри показані на рис. 3.6 – 3.10, а в табл. 3.6 наведені частоти та інтенсивності отриманих коливальних мод. З наведених результатів моделювання видно, що візуально спектри різних конформерів мало відрізняються один від одного. Всі вони містять смугу коливань гідроксильної групи ОН біля 3800 см^{-1} , набір смуг симетричних та антисиметричних валентних С-Н коливань, згрупованих біля 3000 см^{-1} , смуги валентних С-С та С-О коливань в околі 1000 см^{-1} , деформаційні коливання проявляються в діапазоні $1200 - 1500\text{ см}^{-1}$, а в низькочастотній частині спектрів (до 500 см^{-1}) помітні смуги крутильних (торсіонних коливань). Різниця в частотах смуг відповідних коливань різних конформерів не перевищує десятків обернених

сантиметрів. Наведені розрахунки проводились в гармонічному наближенні, тому розраховані значення частот дещо відрізняються від експериментальних, оскільки молекулі пропанолу властивий ангармонізм коливань.

Таблиця 3.6 – Розраховані частоти (ν) та інтенсивності (I) смуг ІЧ поглинання конформерів пропанолу.

| Tt | | Tg | | Gt | | Gg' | | Gg | |
|--------------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|
| ν , cm^{-1} | I, в. о. | ν , cm^{-1} | I, в. о. | ν , cm^{-1} | I, в. о. | ν , cm^{-1} | I, в. о. | ν , cm^{-1} | I, в. о. |
| 128 | 148 | 133 | 69 | 143 | 252 | 140 | 111 | 152 | 34 |
| 235 | 64 | 226 | 164 | 221 | 29 | 227 | 519 | 224 | 3 |
| 266 | 1588 | 260 | 377 | 235 | 1724 | 264 | 1138 | 274 | 1568 |
| 276 | 54 | 296 | 1112 | 324 | 61 | 325 | 258 | 321 | 170 |
| 457 | 88 | 457 | 55 | 476 | 66 | 478 | 17 | 490 | 85 |
| 769 | 5 | 763 | 15 | 775 | 4 | 771 | 6 | 774 | 2 |
| 889 | 23 | 889 | 44 | 861 | 8 | 850 | 43 | 860 | 14 |
| 906 | 8 | 894 | 14 | 929 | 11 | 910 | 14 | 910 | 50 |
| 1031 | 118 | 1024 | 95 | 982 | 200 | 982 | 188 | 980 | 148 |
| 1059 | 291 | 1064 | 390 | 1060 | 173 | 1077 | 24 | 1077 | 244 |
| 1097 | 7 | 1097 | 16 | 1116 | 23 | 1088 | 265 | 1090 | 48 |
| 1187 | 4 | 1143 | 8 | 1160 | 18 | 1141 | 7 | 1124 | 22 |
| 1260 | 155 | 1250 | 24 | 1247 | 122 | 1238 | 49 | 1244 | 34 |
| 1270 | 0 | 1319 | 10 | 1271 | 1 | 1299 | 6 | 1302 | 2 |
| 1324 | 0 | 1336 | 5 | 1325 | 51 | 1377 | 9 | 1374 | 22 |
| 1354 | 17 | 1388 | 42 | 1384 | 4 | 1385 | 11 | 1386 | 7 |
| 1417 | 4 | 1413 | 5 | 1412 | 8 | 1408 | 57 | 1406 | 56 |
| 1459 | 8 | 1427 | 83 | 1451 | 13 | 1422 | 43 | 1424 | 42 |
| 1496 | 3 | 1492 | 2 | 1480 | 7 | 1480 | 8 | 1484 | 4 |

| | | | | | | | | | |
|------|----|------|----|------|----|-------|----|------|----|
| 1503 | 18 | 1503 | 18 | 1497 | 18 | 1499 | 19 | 1497 | 15 |
| 1510 | 11 | 1505 | 8 | 1511 | 18 | 1507 | 1 | 1510 | 19 |
| 1529 | 9 | 1520 | 8 | 1523 | 7 | 1513 | 18 | 1512 | 4 |
| 2961 | 81 | 2972 | 78 | 2967 | 84 | 2974 | 75 | 2985 | 66 |
| 2984 | 63 | 3003 | 34 | 2994 | 59 | 3017 | 16 | 3001 | 59 |
| 3022 | 27 | 3025 | 37 | 3025 | 63 | 3020 | 50 | 3028 | 42 |
| 3030 | 50 | 3046 | 23 | 3026 | 37 | 3050 | 13 | 3033 | 31 |
| 3056 | 5 | 3065 | 24 | 3054 | 32 | 3 073 | 56 | 3063 | 50 |
| 3083 | 92 | 3084 | 94 | 3084 | 66 | 3080 | 79 | 3086 | 62 |
| 3091 | 45 | 3092 | 44 | 3107 | 34 | 3089 | 42 | 3103 | 35 |
| 3830 | 26 | 3813 | 21 | 3833 | 29 | 3828 | 21 | 3811 | 21 |

Для визначення впливу аргонового оточення на структуру та коливальні спектри розглянутих конформерів пропанолу були проведені аналогічні розрахунки для тих самих конформерів з врахуванням аргонового середовища. Розраховані значення оптимальних геометричних параметрів наведені в Табл. Д1 у додатку Б, які показали, що геометричні параметри кожного конформера злегка змінюються в порівнянні з тим самим конформером у вакуумі. Зокрема, довжини зв'язків С-О та О-Н збільшуються на тисячні долі ангстрема в усіх конформерах, а також спостерігається зменшення довжин С-Н зв'язків на величини такого ж порядку. Крім того, у конформерів у аргоновому оточенні змінюються (на величину до 0,1 градуса) деякі валентні та двогранні кути. Незважаючи на те, що зміни геометричних параметрів досить малі, вони призводять до зміщення коливальних смуг в спектрах ІЧ поглинання (рис. 3.6 – 3.10). В таблицях 3.7 – 3.11 наведено результати порівняння спектрів ІЧ поглинання для кожного конформеру у вакуумі і в аргоні, а саме: значення розрахованих частот та інтенсивностей спектральних смуг у вакуумі та в аргоновому середовищі, а також різниці між цими значеннями

для кожної спектральної смуги, які показують величину та напрям зміщення смуги під дією аргонового оточення.

Таблиця 3.7 – Розраховані значення частот та інтенсивностей смуг ІЧ поглинання Тt конформеру в аргоні та вакуумі.

| Вакуум | | Аргон | | Порівняння | |
|--------------------------|----------|--------------------------|----------|---|---|
| ν , cm^{-1} | I, в. о. | ν , cm^{-1} | I, в. о. | $\nu_{\text{ар}} - \nu_{\text{вак}}$, cm^{-1} | $I_{\text{ар}} - I_{\text{вак}}$, в.о. |
| 127,9 | 148,3 | 126,7 | 179,2 | -1,2 | 30,8 |
| 235,5 | 63,8 | 229,3 | 145,4 | -6,2 | 81,6 |
| 266,5 | 1588,1 | 253,7 | 1726,6 | -12,8 | 138,5 |
| 275,6 | 53,8 | 273,9 | 57,2 | -1,7 | 3,4 |
| 457,1 | 88,0 | 456,5 | 97,5 | -0,6 | 9,5 |
| 768,8 | 5,2 | 769,0 | 6,3 | 0,2 | 1,1 |
| 889,4 | 23,1 | 888,1 | 24,6 | -1,2 | 1,6 |
| 906,3 | 8,5 | 905,1 | 9,6 | -1,2 | 1,1 |
| 1031,0 | 118,4 | 1028,6 | 148,0 | -2,4 | 29,6 |
| 1058,8 | 291,3 | 1057,2 | 304,4 | -1,6 | 13,1 |
| 1096,7 | 7,3 | 1094,9 | 7,8 | -1,7 | 0,5 |
| 1186,6 | 3,9 | 1185,7 | 4,5 | -0,9 | 0,5 |
| 1259,6 | 154,6 | 1257,6 | 163,7 | -2,0 | 9,1 |
| 1269,9 | 0,1 | 1268,3 | 0,1 | -1,6 | 0,0 |
| 1323,7 | 0,3 | 1322,2 | 0,2 | -1,4 | -0,1 |
| 1353,8 | 16,9 | 1353,2 | 18,5 | -0,6 | 1,6 |
| 1417,1 | 4,4 | 1413,8 | 4,6 | -3,3 | 0,2 |
| 1458,9 | 7,8 | 1456,2 | 8,8 | -2,7 | 1,1 |
| 1495,7 | 3,0 | 1493,7 | 3,6 | -1,9 | 0,6 |
| 1503,2 | 18,2 | 1500,1 | 19,3 | -3,1 | 1,1 |

| | | | | | |
|--------|------|--------|-------|------|------|
| 1510,0 | 11,5 | 1508,5 | 11,8 | -1,5 | 0,4 |
| 1529,0 | 9,5 | 1528,5 | 9,9 | -0,5 | 0,4 |
| 2961,2 | 80,7 | 2963,2 | 85,8 | 2,0 | 5,1 |
| 2984,3 | 63,4 | 2987,1 | 66,6 | 2,9 | 3,1 |
| 3022,0 | 26,7 | 3021,7 | 29,2 | -0,2 | 2,5 |
| 3029,7 | 50,4 | 3028,9 | 57,1 | -0,8 | 6,7 |
| 3055,9 | 5,2 | 3055,5 | 7,1 | -0,4 | 1,9 |
| 3082,8 | 91,6 | 3082,2 | 101,5 | -0,6 | 10,0 |
| 3090,6 | 45,0 | 3090,1 | 49,3 | -0,5 | 4,3 |
| 3830,0 | 25,9 | 3826,8 | 30,8 | -3,2 | 4,9 |

Таблиця 3.8 – Розраховані значення частот та інтенсивностей смуг ІЧ поглинання Tg конформеру в аргоні та вакуумі.

| Вакуум | | Аргон | | Порівняння | |
|--------------------------|----------|--------------------------|----------|---|---|
| ν , cm^{-1} | I, в. о. | ν , cm^{-1} | I, в. о. | $\nu_{\text{ар}} - \nu_{\text{вак}}$, cm^{-1} | $I_{\text{ар}} - I_{\text{вак}}$, в.о. |
| 133,3 | 69,5 | 133,3 | 76,4 | 0,1 | 6,9 |
| 226,1 | 164,1 | 225,8 | 202,7 | -0,3 | 38,5 |
| 259,7 | 377,2 | 258,1 | 475,5 | -1,7 | 98,3 |
| 295,7 | 1112,2 | 294,4 | 1134,9 | -1,3 | 22,7 |
| 457,3 | 54,7 | 457,2 | 62,1 | -0,1 | 7,4 |
| 762,5 | 15,5 | 762,4 | 18,0 | -0,1 | 2,5 |
| 888,7 | 44,2 | 888,6 | 49,7 | -0,1 | 5,5 |
| 894,2 | 13,9 | 894,2 | 15,2 | 0,0 | 1,4 |
| 1024,1 | 94,9 | 1022,7 | 125,0 | -1,4 | 30,1 |
| 1064,4 | 389,5 | 1061,3 | 402,5 | -3,1 | 13,0 |
| 1096,7 | 16,1 | 1096,7 | 18,6 | 0,0 | 2,5 |

| | | | | | |
|--------|------|--------|-------|------|------|
| 1142,7 | 8,3 | 1142,4 | 9,8 | -0,3 | 1,5 |
| 1250,2 | 24,2 | 1249,9 | 26,4 | -0,3 | 2,2 |
| 1318,7 | 9,6 | 1318,5 | 10,7 | -0,1 | 1,1 |
| 1336,4 | 5,0 | 1336,2 | 5,2 | -0,2 | 0,2 |
| 1387,7 | 42,1 | 1387,4 | 45,2 | -0,3 | 3,1 |
| 1413,5 | 4,8 | 1412,2 | 4,1 | -1,2 | -0,7 |
| 1426,9 | 83,2 | 1426,3 | 88,7 | -0,7 | 5,5 |
| 1492,1 | 2,0 | 1489,8 | 2,3 | -2,3 | 0,2 |
| 1502,7 | 17,7 | 1500,7 | 18,7 | -2,0 | 1,0 |
| 1505,3 | 7,8 | 1503,8 | 8,5 | -1,5 | 0,7 |
| 1520,5 | 8,4 | 1519,3 | 9,0 | -1,2 | 0,6 |
| 2971,9 | 77,9 | 2974,8 | 83,2 | 2,9 | 5,3 |
| 3003,2 | 34,2 | 3004,3 | 37,4 | 1,1 | 3,2 |
| 3025,0 | 36,8 | 3024,8 | 40,3 | -0,2 | 3,6 |
| 3046,3 | 22,9 | 3045,6 | 25,0 | -0,7 | 2,2 |
| 3065,0 | 24,3 | 3065,1 | 27,7 | 0,1 | 3,4 |
| 3084,2 | 93,6 | 3083,7 | 103,4 | -0,5 | 9,7 |
| 3092,0 | 43,7 | 3091,8 | 47,7 | -0,3 | 4,0 |
| 3813,0 | 20,7 | 3810,4 | 24,6 | -2,5 | 3,9 |

Таблиця 3.9 – Розраховані значення частот та інтенсивностей смуг ІЧ поглинання Gt конформеру в аргоні та вакуумі.

| Вакуум | | Аргон | | Порівняння | |
|--------------------------|----------|--------------------------|----------|---|---|
| ν , cm^{-1} | I, в. о. | ν , cm^{-1} | I, в. о. | $\nu_{\text{ар}} - \nu_{\text{вак}}$, cm^{-1} | $I_{\text{ар}} - I_{\text{вак}}$, в.о. |
| 143,5 | 251,9 | 142,9 | 278,8 | -0,6 | 26,9 |
| 221,5 | 28,7 | 219,9 | 36,3 | -1,6 | 7,6 |

| | | | | | |
|--------|--------|--------|--------|------|-------|
| 235,1 | 1723,8 | 232,6 | 1883,5 | -2,4 | 159,8 |
| 323,9 | 60,8 | 323,7 | 62,4 | -0,2 | 1,6 |
| 475,8 | 66,2 | 476,0 | 72,8 | 0,2 | 6,6 |
| 775,1 | 4,3 | 773,9 | 4,5 | -1,2 | 0,2 |
| 861,2 | 8,5 | 860,8 | 8,7 | -0,4 | 0,3 |
| 929,0 | 10,5 | 928,2 | 12,1 | -0,8 | 1,5 |
| 982,2 | 200,0 | 980,1 | 227,8 | -2,1 | 27,8 |
| 1059,7 | 173,4 | 1059,1 | 184,7 | -0,7 | 11,3 |
| 1116,3 | 23,2 | 1114,8 | 26,3 | -1,5 | 3,0 |
| 1160,5 | 18,1 | 1159,8 | 19,8 | -0,7 | 1,7 |
| 1246,7 | 122,5 | 1245,9 | 131,7 | -0,8 | 9,2 |
| 1270,6 | 1,3 | 1270,3 | 2,0 | -0,3 | 0,6 |
| 1324,6 | 50,6 | 1323,5 | 54,0 | -1,0 | 3,4 |
| 1383,7 | 3,5 | 1383,2 | 3,7 | -0,5 | 0,2 |
| 1411,8 | 8,4 | 1409,7 | 9,1 | -2,1 | 0,7 |
| 1451,1 | 12,7 | 1450,8 | 13,9 | -0,3 | 1,2 |
| 1480,2 | 6,5 | 1478,8 | 6,9 | -1,4 | 0,3 |
| 1497,0 | 18,3 | 1494,8 | 19,4 | -2,2 | 1,1 |
| 1510,9 | 17,9 | 1509,0 | 19,7 | -1,9 | 1,8 |
| 1523,2 | 6,5 | 1521,9 | 7,1 | -1,3 | 0,6 |
| 2967,3 | 84,5 | 2969,5 | 90,6 | 2,2 | 6,1 |
| 2994,2 | 59,1 | 2996,5 | 60,4 | 2,4 | 1,3 |
| 3025,4 | 62,6 | 3025,6 | 80,1 | 0,2 | 17,5 |
| 3026,2 | 37,1 | 3025,8 | 30,6 | -0,4 | -6,5 |
| 3053,5 | 31,5 | 3053,2 | 34,1 | -0,4 | 2,6 |
| 3083,8 | 65,7 | 3083,3 | 71,9 | -0,5 | 6,3 |
| 3107,4 | 34,0 | 3105,6 | 39,5 | -1,8 | 5,5 |

| | | | | | |
|--------|------|--------|------|------|-----|
| 3833,1 | 28,5 | 3830,2 | 33,5 | -2,9 | 5,0 |
|--------|------|--------|------|------|-----|

Таблиця 3.10 – Розраховані значення частот та інтенсивностей смуг ІЧ поглинання Gg конформеру в аргоні та вакуумі.

| Вакуум | | Аргон | | Порівняння | |
|--------------------------|----------|--------------------------|----------|---|---|
| ν , cm^{-1} | I, в. о. | ν , cm^{-1} | I, в. о. | $\nu_{\text{ар}} - \nu_{\text{вак}}$, cm^{-1} | $I_{\text{ар}} - I_{\text{вак}}$, в.о. |
| 152,0 | 33,8 | 152,1 | 37,4 | 0,1 | 3,6 |
| 224,3 | 3,1 | 223,2 | 2,1 | -1,1 | -1,0 |
| 274,1 | 1568,0 | 274,1 | 1714,8 | 0,0 | 146,8 |
| 321,4 | 169,5 | 320,5 | 174,6 | -0,9 | 5,1 |
| 489,6 | 85,1 | 488,9 | 93,3 | -0,7 | 8,2 |
| 773,6 | 2,1 | 772,8 | 2,3 | -0,8 | 0,2 |
| 860,0 | 14,0 | 859,7 | 15,8 | -0,3 | 1,8 |
| 909,6 | 50,5 | 909,3 | 57,3 | -0,2 | 6,8 |
| 980,4 | 147,7 | 978,7 | 170,5 | -1,7 | 22,8 |
| 1077,2 | 244,5 | 1075,7 | 265,2 | -1,5 | 20,8 |
| 1090,1 | 48,5 | 1090,1 | 50,2 | 0,0 | 1,7 |
| 1124,4 | 22,0 | 1123,0 | 21,6 | -1,4 | -0,5 |
| 1243,9 | 34,2 | 1243,8 | 37,3 | -0,2 | 3,0 |
| 1302,5 | 2,0 | 1302,4 | 2,3 | -0,1 | 0,3 |
| 1373,6 | 22,2 | 1373,3 | 24,7 | -0,2 | 2,5 |
| 1385,7 | 6,5 | 1385,7 | 7,4 | 0,0 | 0,9 |
| 1406,4 | 55,7 | 1405,6 | 56,6 | -0,8 | 0,9 |
| 1424,0 | 42,2 | 1422,4 | 48,1 | -1,6 | 5,9 |
| 1483,6 | 3,7 | 1481,9 | 4,0 | -1,7 | 0,3 |
| 1496,8 | 14,8 | 1494,9 | 16,0 | -1,9 | 1,2 |

| | | | | | |
|--------|------|--------|------|------|-----|
| 1510,3 | 19,3 | 1508,5 | 20,3 | -1,8 | 0,9 |
| 1511,8 | 3,5 | 1510,3 | 4,1 | -1,5 | 0,6 |
| 2984,6 | 66,2 | 2986,7 | 70,2 | 2,0 | 4,0 |
| 3001,2 | 58,9 | 3002,5 | 64,3 | 1,4 | 5,3 |
| 3027,7 | 42,3 | 3027,4 | 43,9 | -0,4 | 1,6 |
| 3033,2 | 30,8 | 3033,7 | 34,2 | 0,5 | 3,3 |
| 3063,3 | 50,4 | 3063,4 | 55,3 | 0,1 | 5,0 |
| 3085,6 | 62,1 | 3084,9 | 68,6 | -0,7 | 6,5 |
| 3103,2 | 35,3 | 3101,6 | 40,5 | -1,6 | 5,2 |
| 3810,6 | 20,9 | 3808,4 | 24,7 | -2,2 | 3,8 |

Таблиця 3.11 – Розраховані значення частот та інтенсивностей смуг ІЧ поглинання Gg' конформеру в аргоні та вакуумі.

| Вакуум | | Аргон | | Порівняння | |
|--------------------------|----------|--------------------------|----------|---|---|
| ν , cm^{-1} | I, в. о. | ν , cm^{-1} | I, в. о. | $\nu_{\text{ар}} - \nu_{\text{вак}}$, cm^{-1} | $I_{\text{ар}} - I_{\text{вак}}$, в.о. |
| 139,6 | 111,3 | 138,5 | 109,1 | -1,1 | -2,3 |
| 227,4 | 518,8 | 227,3 | 493,8 | -0,1 | -25,1 |
| 264,3 | 1138,2 | 266,4 | 1263,6 | 2,1 | 125,4 |
| 325,3 | 258,0 | 325,8 | 304,7 | 0,5 | 46,7 |
| 478,1 | 17,4 | 477,8 | 19,0 | -0,3 | 1,6 |
| 771,3 | 6,1 | 770,6 | 6,6 | -0,7 | 0,5 |
| 849,9 | 42,9 | 849,6 | 48,0 | -0,3 | 5,2 |
| 909,8 | 14,4 | 909,6 | 15,5 | -0,2 | 1,1 |
| 981,6 | 187,9 | 979,6 | 216,7 | -2,0 | 28,8 |
| 1077,0 | 23,6 | 1076,3 | 38,9 | -0,8 | 15,4 |
| 1088,5 | 265,4 | 1086,9 | 268,9 | -1,6 | 3,6 |

| | | | | | |
|--------|------|--------|------|------|-----|
| 1140,5 | 7,3 | 1139,9 | 8,5 | -0,6 | 1,1 |
| 1237,9 | 49,3 | 1237,3 | 52,9 | -0,7 | 3,7 |
| 1299,1 | 5,8 | 1298,4 | 6,4 | -0,8 | 0,6 |
| 1377,2 | 9,3 | 1377,0 | 10,1 | -0,2 | 0,8 |
| 1385,4 | 10,7 | 1385,2 | 12,8 | -0,2 | 2,2 |
| 1408,3 | 57,4 | 1407,4 | 58,8 | -0,9 | 1,4 |
| 1422,3 | 43,5 | 1421,2 | 48,9 | -1,1 | 5,4 |
| 1480,1 | 8,3 | 1478,6 | 8,6 | -1,5 | 0,3 |
| 1498,8 | 18,6 | 1497,0 | 21,1 | -1,7 | 2,5 |
| 1506,8 | 1,3 | 1505,4 | 1,4 | -1,3 | 0,1 |
| 1513,0 | 17,7 | 1510,9 | 18,8 | -2,2 | 1,1 |
| 2973,9 | 74,9 | 2976,8 | 79,6 | 2,9 | 4,7 |
| 3017,4 | 16,0 | 3017,8 | 18,0 | 0,4 | 2,0 |
| 3020,4 | 49,7 | 3020,6 | 53,8 | 0,2 | 4,1 |
| 3050,3 | 12,6 | 3050,2 | 14,9 | -0,1 | 2,3 |
| 3073,2 | 56,0 | 3073,2 | 61,2 | 0,0 | 5,2 |
| 3079,7 | 78,8 | 3079,6 | 86,3 | -0,1 | 7,6 |
| 3088,9 | 42,2 | 3088,7 | 46,4 | -0,2 | 4,3 |
| 3827,6 | 20,8 | 3825,0 | 24,6 | -2,6 | 3,8 |

З наведених у таблицях даних покзано, що переважні більшість смуг зміщується в бік нижчих частот, проте ці зміщення не перевищують одного оберненого сантиметра, тобто є дуже незначними. Для деяких смуг (в основному, валентних С-Н коливань) кожного конформера спостерігається збільшення частоти на величину до одного оберненого сантиметра. Вмінності в інтенсивності поглинання для вакууму та аргону також не є дуже помітними, здебільшого різниця не перевищує декількох відсотків.

3.3 Аналіз конформаційного складу пропанолу в газовій фазі та в аргонівій матриці

У даному параграфі досліджується вплив оточення на конформаційний склад пропанолу. Для цього були зареєстровані спектри ІЧ поглинання газоподібного пропанолу при кімнатній температурі і тиску 1 мм рт.ст. Спектр було зареєстровано в інтервалі частот від 650 до 4000 cm^{-1} з роздільною здатністю 1 cm^{-1} . Він складається з досить великої кількості смуг ІЧ поглинання. У низькочастотній його частині найінтенсивніша смуга (1058 cm^{-1}) відповідає валентним коливанням С-О зв'язку. Смути 975 cm^{-1} і 889 cm^{-1} відносяться, відповідно, до валентних і деформаційних скелетних коливань С-С-С-О. Крім того, можна виділити ще три смуги середньої інтенсивності – деформаційних коливань CH_2 групи на 1218 cm^{-1} , деформаційних ОН коливань на 1385 cm^{-1} та коливань ν_3 метильної та метиленової груп біля 1465 cm^{-1} . Ряд інтенсивних смуг поглинання в області 2800 – 3000 cm^{-1} належить симетричним та антисиметричним валентним коливанням груп CH_2 та CH_3 . Смуга з максимумом близько 3680 cm^{-1} відноситься до валентних коливань гідроксильної групи. Саме за положенням цієї смуги можна зробити висновок про те, що в даному зразку молекули пропанолу знаходяться в мономерному стані, тобто між ними не утворюється водневий зв'язок, оскільки при формуванні водневого зв'язку смуга валентних коливань гідроксильної групи зміщується в бік нижчих частот.

На рис. 3.11 представлено спектр ІЧ поглинання газоподібного пропанолу в області валентних ОН коливань. Складність форми відповідної спектральної смуги зумовлена коливаннями різних конформерів молекули пропанолу, а також коливаннями незв'язаних гідроксильних груп димерів і більших кластерів. Вассерман та ін. у своїй роботі [177] провели таке віднесення смуг поглинання до різних конформерів пропанолу: 3682 cm^{-1} – конформер Gt, 3679 cm^{-1} – конформер Tt, 3669 cm^{-1} – Gg', 3660 cm^{-1} – Tg і 3657 cm^{-1} – Gg.

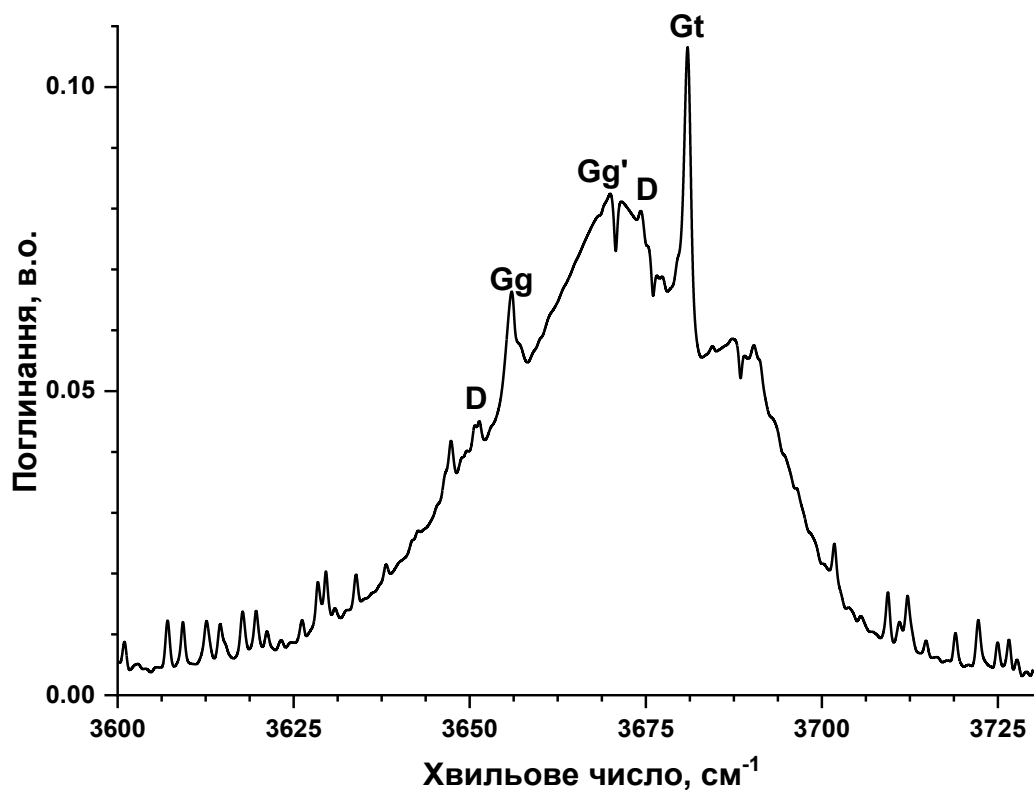


Рисунок 3.11 – Спектр ІЧ поглинання газоподібного пропанолу в області валентних коливань гідроксильної групи.

Як показано на рис. 3.11, можна виокремити інтенсивну смугу 3682 см^{-1} , яка може бути віднесена до коливань конформера Gt. Крім того, є смуги при 3657 і 3669 см^{-1} , які можуть бути віднесені до конформерів Gg і Gg'. Смуги ІЧ поглинання конформерів Tt і Tg у цій частині спектра не спостерігаються, або їхня інтенсивність занадто мала. Таким чином, можна зробити висновок про те, що в досліджуваному зразку газоподібного пропанолу переважають конформації з гош-орієнтацією зв'язку C-C-C: Gt, Gg і Gg' [7].

Крім того, в роботі [177] було виявлено спектральні смуги димерів пропанолу з частотами 3654 , 3671 і 3675 см^{-1} . Усі ці три смуги були виявлені й в нашому зразку. На рис. 3.11 D позначає димерні смуги. Крім цих смуг, існують й інші (наприклад,

3647 cm^{-1}), які можуть належати до коливань вільних ОН-груп у більших кластерах (тримерах, тетрамерах тощо) [7].

У спектральній області від 800 до 1300 cm^{-1} розташовані смуги валентних коливань вуглецевого скелета молекули пропанолу (тобто зв'язків С-С і С-О). На рис. 3.12 представлено спектр газоподібного пропанолу у відповідному діапазоні. Валентні С-С коливання конформерів із транс-конфігурацією щодо зв'язку С-С (їх позначають Тх) мають частоти 881 і 885 cm^{-1} [177], а відповідні коливання конформерів групи Gx розташовані в діапазоні 850 – 860 cm^{-1} . В експериментально зареєстрованому спектрі газоподібного пропанолу коливання на цих частотах присутні, але вони малоінтенсивні [7].

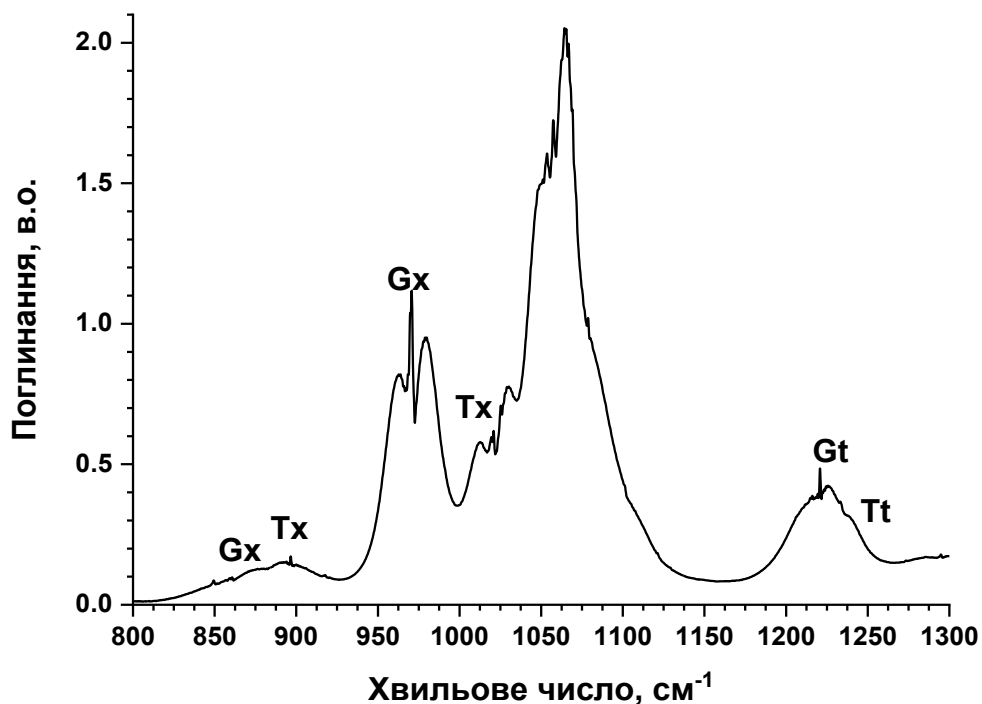


Рисунок 3.12 – Спектр ІЧ поглинання газоподібного пропанолу в спектральному діапазоні 800 – 1300 cm^{-1} .

У спектрі, представленому на рис. 3.12, найінтенсивніше поглинання спостерігається при 1065 cm^{-1} . Ця смуга відповідає високочастотній частині дублета

смуг валентних С-С і С-О коливань [177]. Однак ця смуга дає мало інформації про конформації, що домінують, оскільки розрахункові частоти для всіх п'яти конформерів лежать в інтервалі 1050 – 1100 см^{-1} . Друга, низькочастотна компонента дублета, є більш інформативною: коливання конформерів Тх спостерігаються на 1014 і 1025 см^{-1} , а коливання конформерів Gx розташовані в інтервалі між 965 і 972 см^{-1} [177]. Тому спостережуваний максимум поглинання на 1020 см^{-1} можна віднести до коливань Тх, а смугу на 972 см^{-1} – до коливань Gx. Порівняння інтенсивностей цих двох смуг дає підставу зробити висновок про переважання в досліджуваному зразку конформерів Gx, що узгоджується з висновками, зробленими на основі аналізу спектральної області валентних ОН-коливань.

Крім скелетних коливань, у цій ділянці проявляються також деформаційні ОН-коливання. Згідно з дослідженням Роег Лу та ін. [178], деформаційні коливання ОН у конформера Gt проявляються при 1222 см^{-1} , а відповідні коливання конформера Tt – при 1235 см^{-1} . В ІЧ-спектрі на рис. 3.12 можна помітити обидві ці смуги, причому інтенсивність смуги Gt вища за інтенсивність смуги Tt, що свідчить про переважання форми Gt над Tt [7].

На рис. 3.13 представлено спектр ІЧ поглинання газоподібного пропанолу в спектральній області валентних С-Н коливань. Згідно з [179], смуга поглинання поблизу 2890 см^{-1} відповідає симетричним валентним С-Н коливанням у групі CH_3 , а смуга при 2972 см^{-1} – антисиметричним валентним С-Н коливанням у групі CH_3 . Між ними розташовуються симетричні валентні С-Н коливання групи C_βH_2 . Згідно з віднесенням, зробленим в роботах [179-181], смуга 2942 см^{-1} належить конформеру Tg, а смуга 2952 см^{-1} – конформеру Gg. Це означає, що найбільш інтенсивні коливання у цій ділянці відповідають конформерам, у яких ОН-група перебуває в гош-положенні. Частоти поглинання конформерів із гідроксильною групою в транс-положенні нижчі на кілька десятків хвильових чисел. Однак у зареєстрованому спектрі поглинання на цих частотах майже відсутнє.

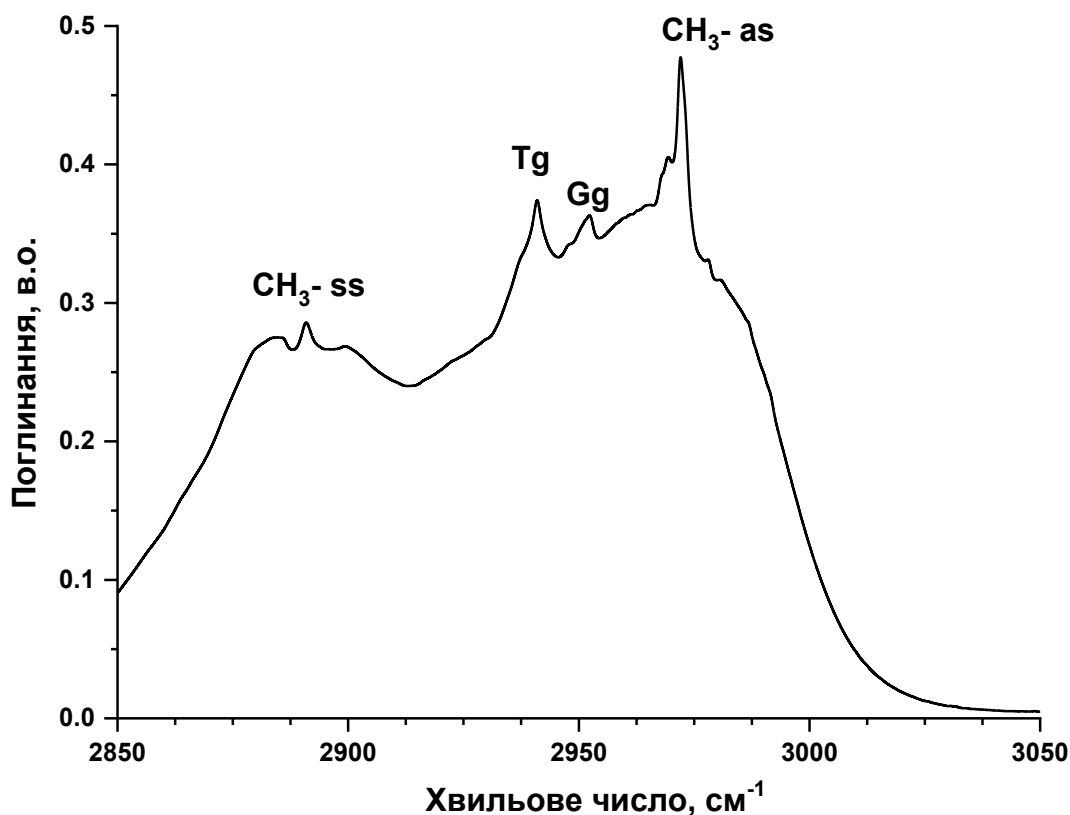


Рисунок 3.13 – Спектр ІЧ поглинання газоподібного пропанолу в спектральній області валентних С-Н коливань.

Щоб дослідити вплив аргонного оточення на конформаційний склад пропанолу, розглянемо експериментально зареєстровані спектри пропанолу, ізольованого в аргонівій матриці. На рис. 3.14 представлено ІЧ спектр пропанолу в аргонівій матриці при температурі 20 К у спектральній області 3640 – 3680 cm^{-1} . У цій частині спектра проявляються валентні коливання вільної гідроксильної групи. Ці вільні ОН-групи можуть належати як мономерам, так і акцепторам протонів у димерах і більших ланцюгових кластерах [7].

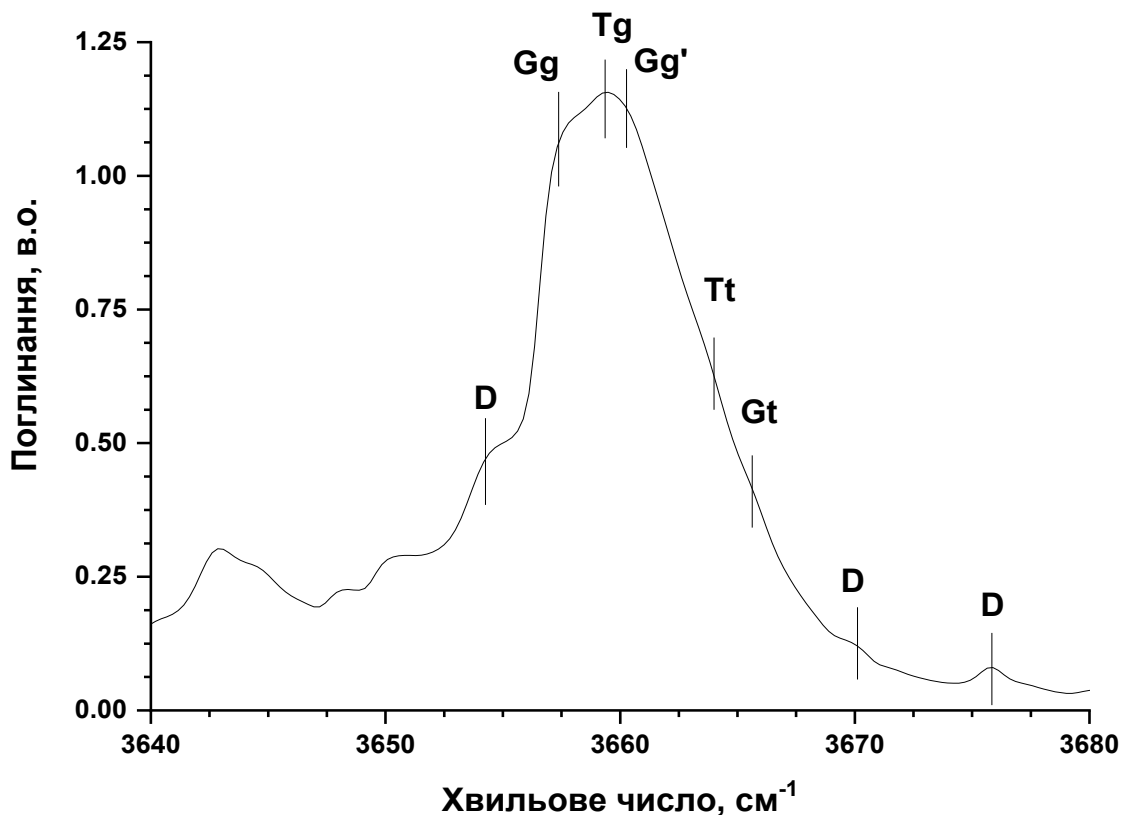


Рисунок 3.14 – Спектр ІЧ поглинання пропанолу, ізольованого в аргонівій матриці при температурі 20 К, в області валентних ОН коливань.

Як продемонстровано, спектральна смуга на рис. 3.14 має складний контур із низкою максимумів. Максимуми при 3657, 3659, 3660, 3663 і 3665 cm^{-1} віднесено, відповідно, до коливань конформерів Gg, Tg, Gg', Tt і Gt. Таке віднесення виконано згідно з результатами досліджень ІЧ поглинання конформерів пропанолу в аргонівій матриці в цій спектральній області [182].

Аналізуючи відносні інтенсивності спектральних смуг, що відповідають валентним ОН коливанням п'яти конформерів пропанолу, можна сказати, що у досліджуваному зразку переважають конформери з гош-конфігурацією ОН групи, тобто Gg, Tg та Gg'. Інтенсивності смуг, які відповідають коливанням конформерів Tt і Gt, суттєво нижчі, що свідчить про те, що таких конформерів (у яких група ОН

знаходиться у транс-положенні) у зразку значно менше. Цікаво відзначити, що в газовій фазі в цій ділянці спектра спостерігалось домінування конформера Gt. Ймовірно у процесі охолодження газової суміші та осадження матриці відбувся перехід від однієї форми до іншої, і конформаційний склад зразка змінився. Це підтверджується і результатами квантово-хімічних розрахунків, згідно з якими, як було показано вище, найнижчий енергетичний бар'єр (близько 3,2 кДж/моль) спостерігається між конформерами Gt та Gg', тобто перехід від конформації Gt до конформації Gg' є найбільш вірогідним [183].

Крім коливань мономерів пропанолу, у цьому частотному інтервалі спостерігаються спектральні смуги валентних коливань вільних (тобто тих, що не беруть участі в утворенні водневих зв'язків) гідроксильних груп малих кластерів пропілового спирту. Такі вільні гідроксильні групи притаманні молекулам, які виступають у ролі акцепторів протонів при утворенні димерів або більших відкритих кластерів. Згідно з [177], смуги поглинання димерів пропанолу з'являються на частотах 3654, 3671 і 3675 cm^{-1} . У спектрі на рис. 3.14 присутні всі три ці смуги (позначені літерою D), хоча їхня інтенсивність відносно невелика. Це свідчить про наявність у досліджуваному зразку невеликої (порівняно з мономерами) кількості димерів. Зазначимо, що димери були присутні й у газовій фазі пропанолу, про що свідчить аналіз спектрів газоподібного пропанолу в тому ж спектральному діапазоні (див. рис. 3.11) [7].

На рис. 3.15 продемонстровано ІЧ спектр пропанолу в аргоновій матриці при температурі 20 К в області валентних C-H коливань. У цій області найбільш інтенсивні симетричні та антисиметричні валентні коливання групи CH_3 при 2886 та 2973 cm^{-1} , аналогічно картині, що спостерігається для газової фази (див. рис. 3.13). Між цими двома коливаннями є симетричні валентні коливання групи C_βH_2 . На відміну від відповідних смуг поглинання у газовій фазі, для яких спостерігається сильне перекриття (рис. 3.5), метод матричної ізоляції дозволяє розділити смуги різних конформерів.

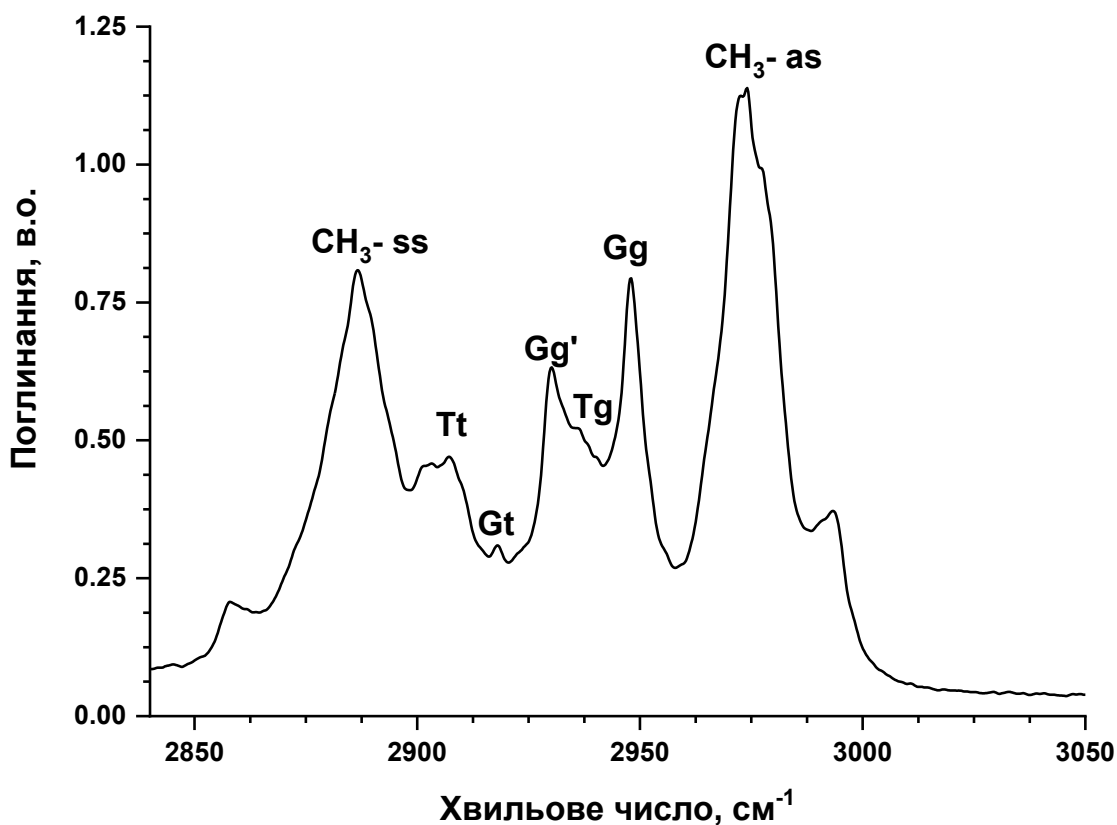


Рисунок 3.15 – ІЧ спектр пропанолу в аргоновій матриці при температурі 20 К в області валентних С-Н коливань.

На рис. 3.15 можна виділити п'ять смуг коливань $C\beta H_2$, що відповідають п'яти різним конформерам пропанолу [179, 181]: смуга конформера Tt 2907 cm^{-1} , конформера Gt 2918 cm^{-1} , Gg' конформера 2930 cm^{-1} , конформера Tg 2936 cm^{-1} і конформера Gg при 2948 cm^{-1} . З розподілу відносних інтенсивностей цих п'яти смуг можна зробити висновок, що в досліджуваному зразку переважають конформери з гош-орієнтацією гідроксильної групи, тобто конформери типу Xg/g'. Цей висновок повністю збігається з результатами аналізу спектральної області коливань ОН для цього зразка, що додатково підтверджує правильність зроблених вище висновків.

На рис. 3.16 наведено ІЧ спектр пропанолу, ізольованого в аргоновій матриці, в діапазоні хвильових чисел від 800 до 1150 см^{-1} , де присутні скелетні коливання алкільного ланцюга, тобто валентні коливання С-С і С-О зв'язків. У цій частині спектра спостерігаються досить вузькі смуги, що дозволяє з високою точністю віднести їх до різних конформерів пропанолу.

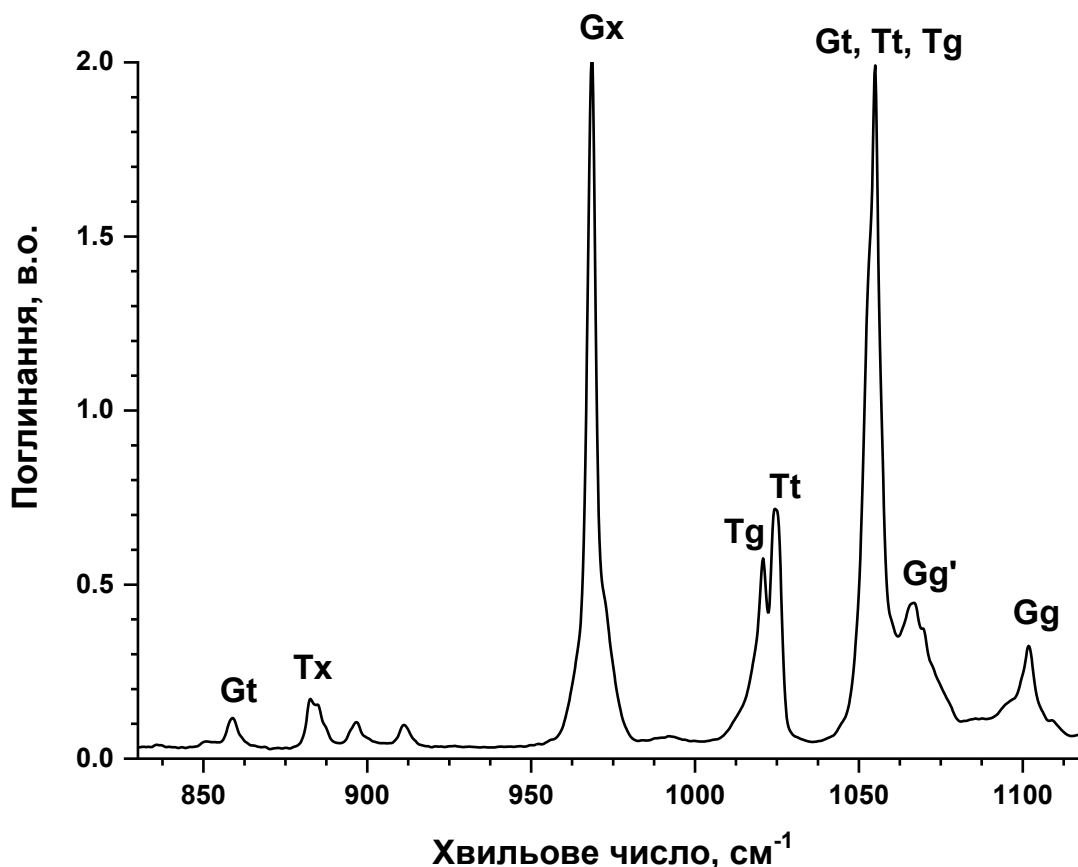


Рисунок 3.16 – Спектр ІЧ поглинання пропанолу, ізольованого в Ar матриці при 20 К, в спектральній області 830 – 1120 см^{-1} .

При 859 см^{-1} спостерігається смуга конформера Gt, а при 883 см^{-1} – суміші конформерів Tx, подібна до такої в газоподібному пропанолі (рис. 3.12) [7].

Одна з найбільш інтенсивних смуг поглинання у цій частині спектра на частоті 968 см^{-1} відповідає коливанням конформерів групи Gx. Це віднесення було

зроблено на основі порівняння результатів квантово-хімічного моделювання спектрів ІЧ поглинання різних конформерів пропанолу з експериментально зареєстрованим спектром пропанолу в аргоновій матриці [177]. Розрахунки показали наявність цієї смуги в спектрах конформерів Gt, Gg, Gg' і її відсутність у спектрах конформерів Tt і Tg. Ще одна смуга приблизно такої ж інтенсивності була зареєстрована на частоті 1055 cm^{-1} . Згідно з тими ж розрахунками, коливання на цій частоті присутні в спектрах конформерів Tt, Tg і Gt [7]. Використовуючи результати квантово-хімічних розрахунків та експериментальних досліджень [177], смуги на 1020 і 1024 cm^{-1} відносимо до коливань Tg і Tt конформерів, відповідно. На частоті 1066 cm^{-1} спостерігається смуга поглинання конформера Gg', а на частоті 1102 cm^{-1} – конформера Gg [7].

Проаналізувавши співвідношення інтенсивностей поглинання різних конформерів у цій частині спектра, можна зробити висновок, що конформери типу Gx переважають за кількістю над конформерами типу Tx. Крім того, конформерів Tt трохи більше, ніж конформерів Tg, а кількість структур Gg трохи менша, ніж Gg'.

Окремо розглянемо спектральну область 1100 – 1300 cm^{-1} , де проявляються деформаційні ОН коливання пропанолу. Відповідна частина зареєстрованого ІЧ спектру пропанолу в аргоновій матриці наведена на рис. 3.17. Як показано, в цій області реєструються коливання всіх п'яти конформерів пропанолу, віднесення яких було здійснено на основі наших квантово-хімічних розрахунків, а також результатів моделювання, наведених у роботі [177]. Квантово-хімічне моделювання ІЧ спектрів різних конформерів пропанолу показує, що деформаційні ОН коливання конформера Tt виникають на частоті 1232 cm^{-1} , а конформера Tg – на частоті 1228 cm^{-1} . Відповідна смуга поглинання конформера Gt розташована на частоті 1222 cm^{-1} , а коливання конформера Gg проявляються як плече цієї смуги на 2019 cm^{-1} . Для конформера Gg' розрахункові частоти згинальних коливань ОН дещо нижчі – близько 1130 cm^{-1} .

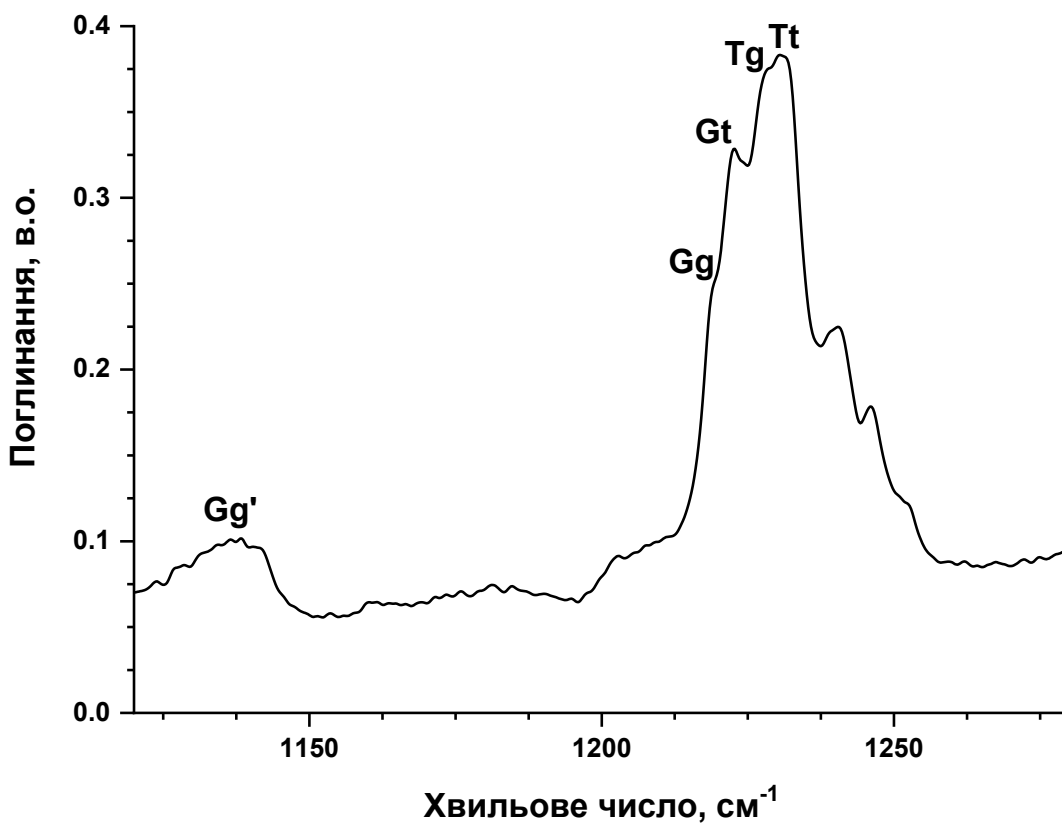


Рисунок 3.17 – Спектр ІЧ поглинання пропанолу, ізольованого в аргоновій матриці, в спектральній області деформаційних ОН коливань.

Отже, конформаційний аналіз експериментально зареєстрованих спектрів ІЧ поглинання пропанолу в газоподібному стані та в матричній ізоляції, проведений для різних спектральних діапазонів, показав, що конформаційний склад зразків у цих двох випадках різний.

Аналізуючи область валентних ОН коливань у газоподібному пропанолі, було помічено переважання структур Gt, а також присутність структур Gg та Gg'. Такий склад зразка в газовій фазі підтверджується і результатами аналізу спектральної області деформаційних ОН коливань, які вказують на переважання

форми Gt над Tt, та області скелетних коливань, згідно з яким конформери типу Gx переважають над конформерами Tx.

При ізоляції пропанолу в аргонівій матриці відбувається перерозподіл між співвідношенням конформерів у зразку. Аналіз області валентних ОН коливань показує переважання конформера Tg, проте кількість конформерів Gg і Gg не набагато менша. Про невелике переважання структур типу Tx над Gx свідчить також і розподіл інтенсивностей зареєстрованих смуг поглинання в спектральних інтервалах деформаційних ОН коливань та скелетних коливань алкільного ланцюжка. Спектральна область валентних СН коливань виявилася найменш інформативною як у випадку газоподібного зразка, так і в матричній ізоляції.

Таким чином, результати наших досліджень показують, що в газоподібному пропанолі найбільше конформерів Gt, які є найбільш стійкими з п'яти можливих конформерів пропанолу згідно з результатами квантово-хімічного моделювання. На молекули пропанолу, ізольованого в низькотемпературній аргонівій матриці, впливає оточення, тому найбільш енергетично вигідною виявляється інша форма – конформер Tg, який і переважає у відсотковому співвідношенні.

РОЗДІЛ 4.

ФОРМУВАННЯ ВОДНЕВО-ЗВ'ЯЗАНИХ КЛАСТЕРІВ ДЕЯКИХ РЕЧОВИН У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

4.1 Водневі зв'язки у диметилсульфоксиді та його водних розчинах

Розвиток обчислювальної техніки дає змогу порівнювати результати дослідів з результатами розрахунків, а також визначати фізичні величини, які неможливо отримати дослідним шляхом. На рис. 4.1 показано експериментально зареєстрований та розрахований у наближенні $V3LYP/6-311 + G(2d,p)$ спектри КРС ДМСО, які є досить складними і мають множинні коливальні максимуми. Крім того, для молекули ДМСО було проведено аналіз розподілу потенційної енергії (PED), а порівняння теоретично визначених частот з експериментальними значеннями наведені у табл. 4.1 [6].

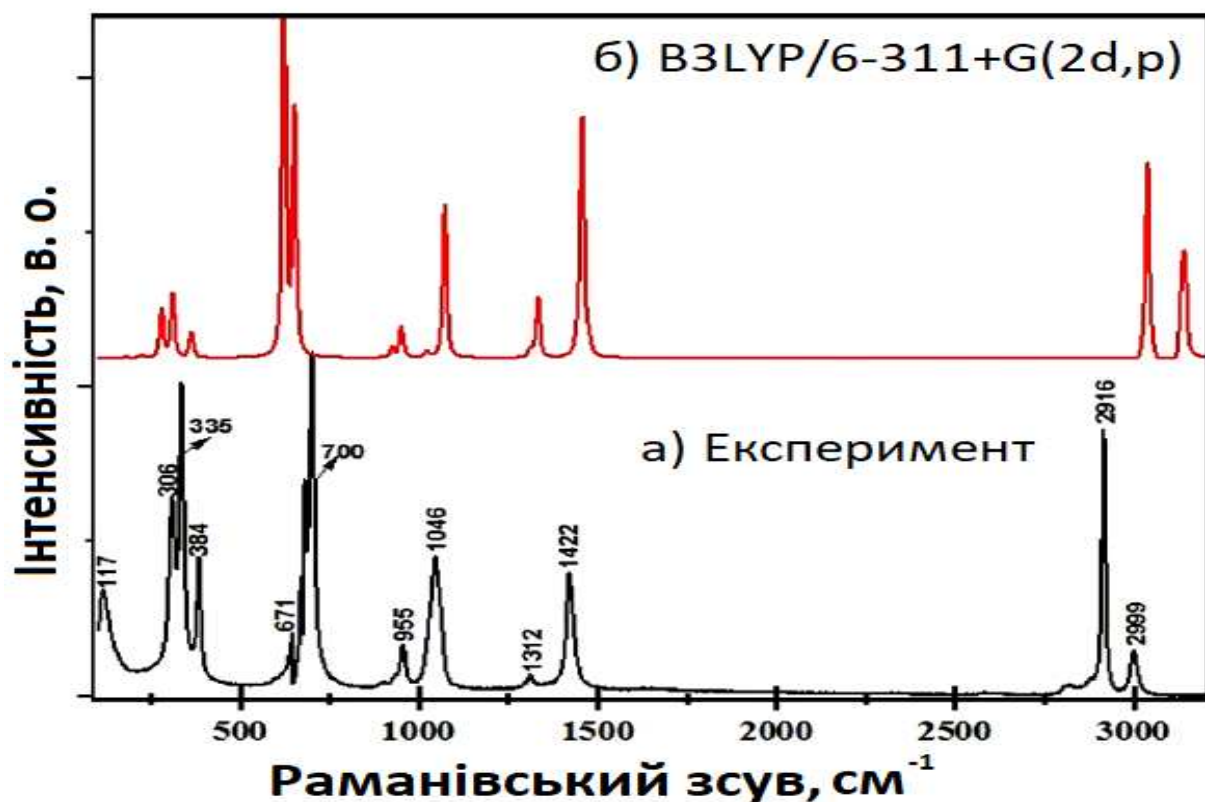


Рисунок 4.1 – Спектри КРС чистого ДМСО: експеримент (а), розрахунок (б).

Таблиця 4.1 – Раманівські частоти та віднесення нормальних мод ДМСО
(Позначення: вал. – валентний, деф. – деформаційний, крут. – крутильний, сим. – симетричний, ас. – асиметричний, непл. – поза площиною).

| Моди | Досліджувана частота, см ⁻¹ | Розрахована частота (DFT), см ⁻¹ | Досл./Розрах. | Розподіл потенціальної енергії |
|------|--|---|---------------|--|
| 1 | | 3143 | | CH ₃ ас. роз. (98%) |
| 2 | | 3142 | | CH ₃ сим. роз. (22%), CH ₃ ас. вал. (75%) |
| 3 | | 3135 | | CH ₃ ас. вал. (98%) |
| 4 | 2999 | 3130 | 0.96 | CH ₃ сим. вал. (98%) |
| 5 | 2916 | 3038 | 0.96 | CH ₃ сим. вал. (99%) |
| 6 | | 3035 | | CH ₃ сим. вал. (99%) |
| 7 | | 1476 | | CH ₃ ас. деф. (72%), C-S-C ас. крут. (23%) |
| 8 | | 1457 | | CH ₃ ас. деф. (71%), C-S-C ас. крут. (20%) |
| 9 | | 1455 | | CH ₃ сим. деф. (71%), C-S-C крут. (20%) |
| 10 | | 1441 | | CH ₃ ас. деф. (77%), C-S-C ас. крут. (20%) |
| 11 | 1422 | 1333 | 1.07 | CH ₃ сим. деф. (94%) |
| 12 | 1312 | 1312 | 1.00 | CH ₃ сим. деф. (98%) |
| 13 | | 1072 | | S=O вал. (83%), CSC ас. крут. (10%) |
| 14 | | 1022 | | CH ₃ ас. деф. (22%), C-S-C ас. крут. (60%) |

| | | | | |
|----|------|-----|------|---|
| 15 | 1046 | 951 | 1.10 | CH ₃ сим. деф. (19%), C-S-C крут. (55%) |
| 16 | | 925 | | CH ₃ сим. деф. (18%), C-S-C крут. (56%) |
| 17 | 955 | 891 | 1.07 | CH ₃ ас. деф. (22%), C-S-C крут. (68%) |
| 18 | 700 | 652 | 1.07 | S-C вал. (90%) |
| 19 | 671 | 623 | 1.08 | S-C вал. (95%) |
| 20 | 384 | 363 | 1.06 | C-S-C ас. деф. (11%), C-C-S непл. деф. (75%) |
| 21 | 335 | 310 | 1.08 | O-S-C деф. (89%) |
| 22 | 306 | 280 | 1.09 | C-S-C деф. (80%), C-C-S непл. деф. (11%) |
| 23 | | 223 | | C-S-C ас. крут. (98%) |
| 24 | 117 | 180 | 0.65 | C-S-C крут. (94%) |

В експериментально зареєстрованому спектрі симетричні валентні C-H коливання розташовані на 2999 см⁻¹ і 2916 см⁻¹, а у теоретично розрахованому становлять відповідно 3130 і 3038 см⁻¹, що узгоджується з похибкою 4%. Смуга при 1422 см⁻¹ відповідає симетричним валентним коливанням C-H. У розрахунках це значення становить 1333 см⁻¹ і на 7% відрізняється від експериментального. Смуга на 1046 см⁻¹ відповідає комбінації S=O розтягування, симетричного СН розтягування і крутильних C-S-C коливань, а розрахункове значення становить 951 см⁻¹ і відрізняється від експериментального на 10%. Поєднання асиметричного СН розтягування і торсіонних C-S-C коливань проявляється при 955 см⁻¹. Відповідне розраховане значення становить 891 см⁻¹ і відрізняється від експериментального на 7%. Інші шість смуг належать до коливань за участю атомів Сульфуру, Карбону і

Оксигену і відрізняються від експериментальних результатів на 10%. Проте отримане в експерименті хвильове число 117 см^{-1} , що відповідає крутильним С-S-С коливанням, суттєво відрізняється від розрахункового. В цілому експериментально отриманий спектр КРС ДМСО узгоджується з розрахованими частотами в межах 10% [6].

Квантово-хімічні розрахунки оптимальної геометрії мономера, димера та тримера ДМСО методом DFT представлені на рис. 4.2.

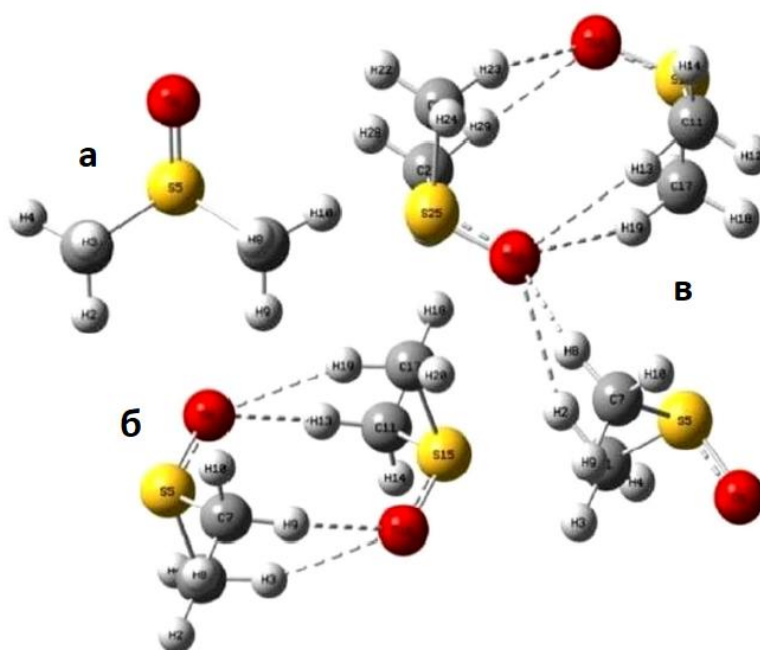


Рисунок 4.2 – Оптимальна геометрія мономеру ДМСО (а), димеру (б), і тример (в).

Мономер ДМСО (рис. 4.2 (а)) має дипольний момент $4,15\text{ D}$ і C_s симетрію. На рис. 4.2 (б) показано димер ДМСО, при утворенні якого утворюється замкнута структура, з'єднана 4 водневими зв'язками. Два з цих зв'язків утворюються атомами O16, H13 і H19 ДМСО. Усі довжини зв'язків дорівнюють $2,4\text{ \AA}$, а енергія комплексо-утворення – $5,98\text{ ккал/моль}$. Дипольний момент димера значно зменшений порівняно з мономером – $0,0008\text{ D}$. Це пов'язано з орієнтацією молекули, тобто молекула димера розташована симетрично (має симетрію C_{2h}).

Тример має C_s симетрію, а енергія утворення тримеру становить 8,91 ккал/моль (рис. 4.2 (в)). Інша молекула з'єднана двома Н-зв'язками з циклічним ланцюгом у димері через шість Н-зв'язків у тримері. Н23 і Н29 пов'язані Н-зв'язками з атомами О16, при цьому всі довжини зв'язків становлять 2,37 Å [6]. Усі згадані зв'язки є слабкими водневими зв'язками у формі С-Н \cdots О, і такі зв'язки в літературі називаються неklasичними водневими зв'язками [184].

Відповідно до принципу Паулі, класичне визначення Н-зв'язку полягає в тому, що атом Н, розташований між двома атомами з високою електронегативністю, міцно (ковалентно) зв'язаний з одним з них і взаємодіє електростатично з іншим. Ця взаємодія називається водневим зв'язком. У Н-зв'язку форми А-Н \cdots В відстань А-Н збільшується, що призводить до червоного зсуву в частоті розтяжних коливань А-Н. Однак у 1964 році Саттор [184] досліджував взаємодію С-Н \cdots В у кристалах (π електрони можуть бути замінені В як акцептор протонів). У такому зв'язку відстань С-Н зменшується, що призводить до синього зсуву частоти валентних коливань С-Н. З цієї причини воно не відповідає класичному визначенню Н-зв'язку. Також він слабкий в енергетичному плані. Це явище називається анти-Н-зв'язуванням або неklasичним Н-зв'язуванням. Некласичні Н-зв'язки в системах ДМСО/вода пояснюють зміщення смуги валентних коливань С-Н у бік вищих частот [135-137]. Щоб продемонструвати утворення звичайних і неklasичних водневих зв'язків у ДМСО та його водному розчині шляхом червоного зміщення частоти валентних коливань S=O та синього зміщення частоти валентних коливань С-Н, зміною довжини зв'язку С-Н було використано метод спектроскопії комбінаційного розсіювання та розрахунків *ab initio*. Для подальшого підтвердження наявності неklasичних водневих зв'язків між молекулами ДМСО були проведені експерименти у водному середовищі з ДМСО. У цьому випадку виділялися лише смуги S=O та С-Н, що беруть участь у звичайних та неklasичних водневих зв'язках із сумарних спектрів КРС ДМСО, чистого та у водному середовищі [6].

Спектри КРС чистого ДМСО та його водного розчину в області валентних коливань S=O представлені на рис. 4.3. Показано, що в чистому ДМСО смуга S=O розташована на 1046 см^{-1} , а у водному розчині – зміщена в бік низьких частот на 9 см^{-1} . На нашу думку, причиною такого зсуву є звичайний водневий зв'язок, утворений зв'язком S=O.

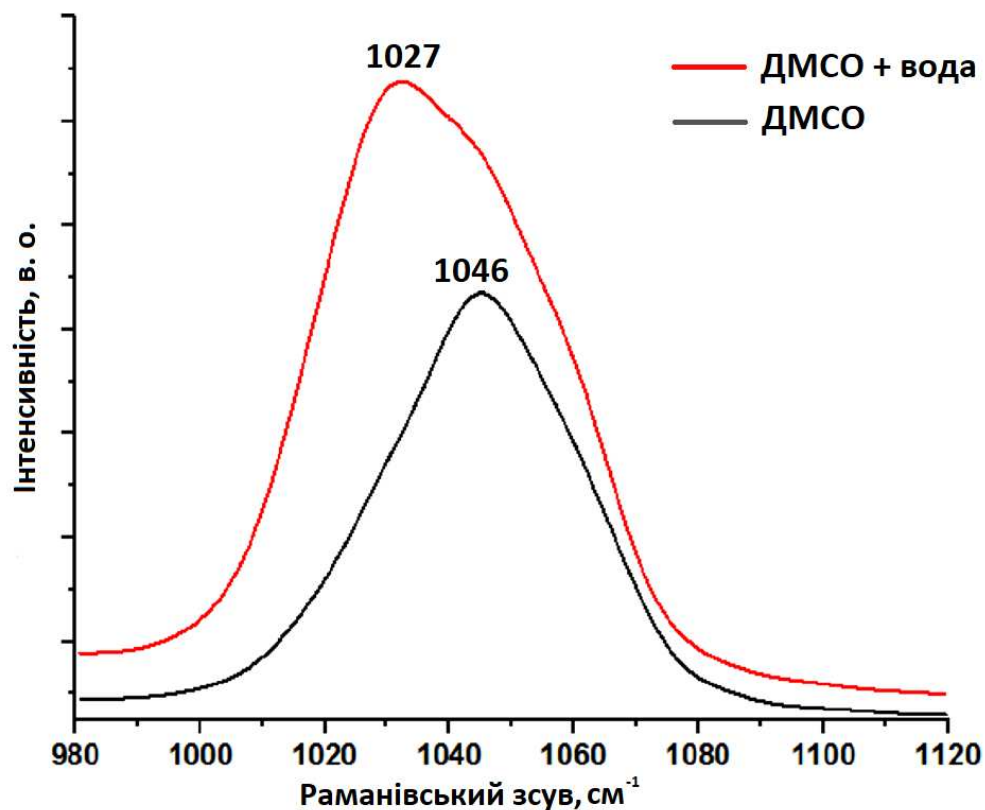


Рисунок 4.3 – Спектри КРС чистого ДМСО та його водного розчину в області валентних S=O коливань.

Спектри КРС чистого ДМСО та його водного розчину в області валентних C-H коливань представлені на рис. 4.4. Смуги розтягування C-H при $2916\text{ і }2999\text{ см}^{-1}$ у чистому ДМСО зсуваються до вищих частот у водному середовищі. Такий зсув зумовлений неklasичним водневим зв'язком, утвореним зв'язком C-H [6].

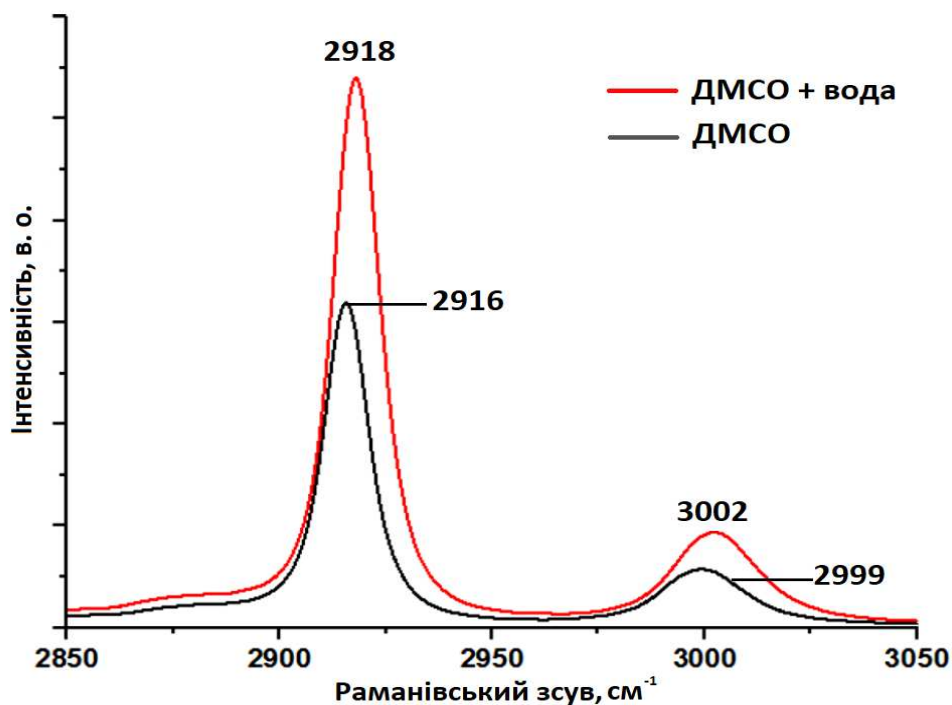


Рисунок 4.4 – Спектри КРС чистого ДМСО та його водного розчину в області валентних С-Н коливань.

Для підтвердження цієї ідеї були проведені розрахунки *ab initio*. На рис. 4.5 (а) показано розраховані структури гетеродимера ДМСО з однією молекулою води, між атомом О6 ДМСО та атомом Н12 води існує Н-зв'язок з енергією зв'язку 2,12 ккал/моль. При збільшенні числа молекул води на одну (рис. 4.5 (б)) кількість цих зв'язків досягає трьох. Енергія комплексоутворення 4,53 ккал/моль. У цьому випадку два зв'язки знаходяться у формі О-Н \cdots О, а третій є некласичним зв'язком С-Н \cdots О з атомом водню молекули ДМСО, а синій зсув, який спостерігається на рис. 4.5 (а) зумовлена цим зв'язком. На рис. 4.5 (в) зображено комплекс однієї молекули ДМСО і трьох молекул води. Є п'ять Н-зв'язків з енергією 6,75 ккал/моль. Два з цих зв'язків є С-Н \cdots О з довжиною зв'язку 2,37 і 2,40 Å, інші зв'язки утворюються як зв'язки О-Н \cdots О з довжиною зв'язку приблизно 1,73 Å і є відносно міцними. У випадку, коли кількість молекул води дорівнює чотирьом (рис. 4.5 (г)), енергія комплексу становить 9,07 ккал/моль. Тут кількість Н-зв'язків дорівнює шести, два

з яких належать до типу $C-H \cdots O$, як зазначено вище, а решта утворюються як $O-H \cdots O$. Отже, можна зробити висновок, що атом Оксигену молекули ДМСО з'єднаний нормальним водневим зв'язком. Атоми Гідрогену двох метилових груп з'єднані неklasичними H -зв'язками. Таким чином, результати розрахунків підтверджують, що синій зсув коливальної смуги відбувається внаслідок утворення зв'язків $C-H \cdots O$, а червоний – внаслідок зв'язків $S=O \cdots H$ [6].

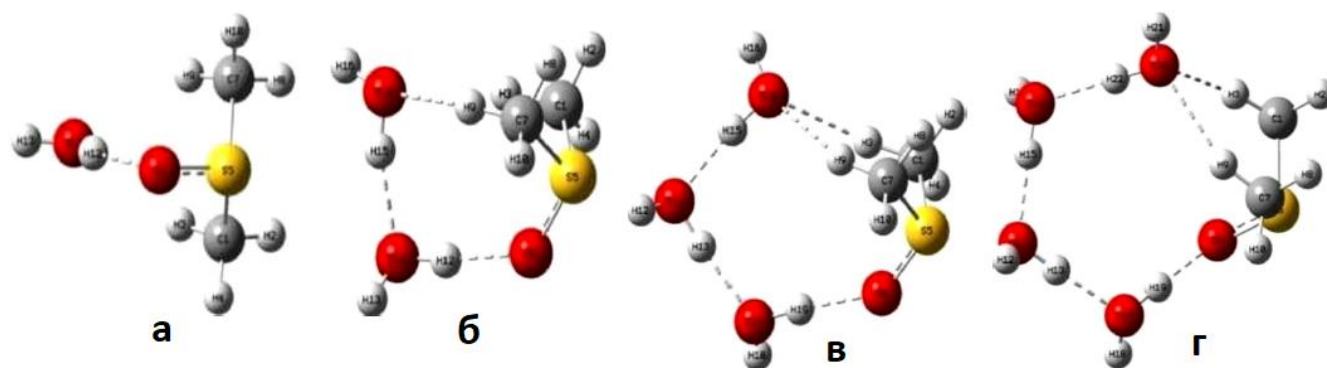


Рисунок 4.5 – Комплекси, утворені ДМСО з молекулами води; ДМСО + 1В (а), ДМСО + 2В (б), ДМСО + 3В (в), ДМСО + 4В (В-вода) (г).

У звичайному водневому зв'язку частота валентних коливань зменшується, а довжина валентного зв'язку збільшується. У неklasичному водневому зв'язку частота валентних коливань повинна збільшуватися, а довжина розтягнутого зв'язку повинна зменшуватися. Тому, використовуючи *ab initio* розрахунки, досліджено зміни довжин зв'язків $S=O$ та $C-H$ внаслідок утворення водневих зв'язків у чистому ДМСО та кластерах, утворених молекулами води [6].

Довжина валентного зв'язку $S=O$ у молекулі мономера ДМСО становить 1,50145 Å, а в димерних і тримерних комплексах ця відстань подовжується внаслідок звичайного водневого зв'язку (табл. 4.2). Ця відстань більша для комплексів ДМСО + n вода ($n = 1 - 4$) порівняно з мономером ДМСО. Довжина зв'язку $C-H$ становить 1,09007 Å ($C1-H3$) і 1,09081 Å ($C7-H9$) для молекули мономера ДМСО. У димерних і тримерних комплексах ця відстань зменшується

завдяки некласичному водневому зв'язку. Для комплексів ДМСО + n вода ($n = 1 - 4$) довжина зв'язку С-Н також була зменшена порівняно з мономером ДМСО. Це підтверджує, що ДМСО (як у чистому вигляді, так і у водному середовищі) дійсно містить некласичні водневі зв'язки разом зі звичайними водневими зв'язками [6].

Таблиця 4.2 – Відстані між атомами ($^{\circ}$ А) у зв'язках S=O та С-Н у чистому ДМСО та його водному розчині.

| Зв'язки | S=O зв'язки | С-Н зв'язки |
|---------------|-------------------|--------------------------------------|
| ДМСО мономер | 1,50145(S=O6) | 1,09070 (C1-H3); 1,09081(C7-H9) |
| ДМСО димер | 1,51301 (S5=O6) | 1,09029 (C11-H13); 1,09028 (C12-H19) |
| | 1,51291 (S15=O16) | 1,09028 (C1-H3); 1,09030 (C7-H9) |
| ДМСО тример | 1,50477 (S5=O6) | 1,09035 (C27-H29); 1,09035 (C21-H23) |
| | 1,51365 (S15=O16) | 1,08981 (C11-H13); 1,08979 (C17-H19) |
| | 1,51886 (S25=O26) | 1,09067 (C7-H8); 1,09064 (C1-H2) |
| ДМСО + 1 Вода | 1,51609 (S5=O6) | 1,08989 (C1-H3); 1,08989 (C7-H9) |
| ДМСО + 2 Вода | 1,51883 (S5=O6) | 1,09035 (C1-H3); 1,09004 (C7-H9) |
| ДМСО + 3 Вода | 1,51803 (S5=O6) | 1,09029 (C1-H3); 1,08971 (C7-H9) |
| ДМСО + 4 Вода | 1,52092 (S5=O6) | 1,09000 (C1-H3); 1,09039 (C7-H9) |

На рис. 4.6 показано поверхні молекулярного електропотенціалу (МЕП) (карта електростатичної потенціальної енергії) для молекули ДМСО (а), димеру ДМСО (б) та комплексу молекул ДМСО та води (в), які характеризують тривимірний розподіл заряду молекул. Ці поверхні представлені різними кольорами в залежності від рівня потенціалу. Порядок збільшення електростатичного потенціалу показано оранжевим < жовтим < зеленим < синім кольором. Продемонстровано, що поверхня навколо зв'язку S=O має помаранчевий колір, тобто має найменший потенціал, а С-Н – блакитний колір, що означає найбільший

електростатичний потенціал. Ці частини також вважаються активними в утворенні водневих зв'язків. Колір поверхні змінюється, коли ДМСО переходить від мономера до димера та кластера ДМСО + вода, що означає, що розподіл заряду також змінюється. Іншою основною причиною утворення неklasичного водневого зв'язку може бути зміна цього розподілу зарядів [6].

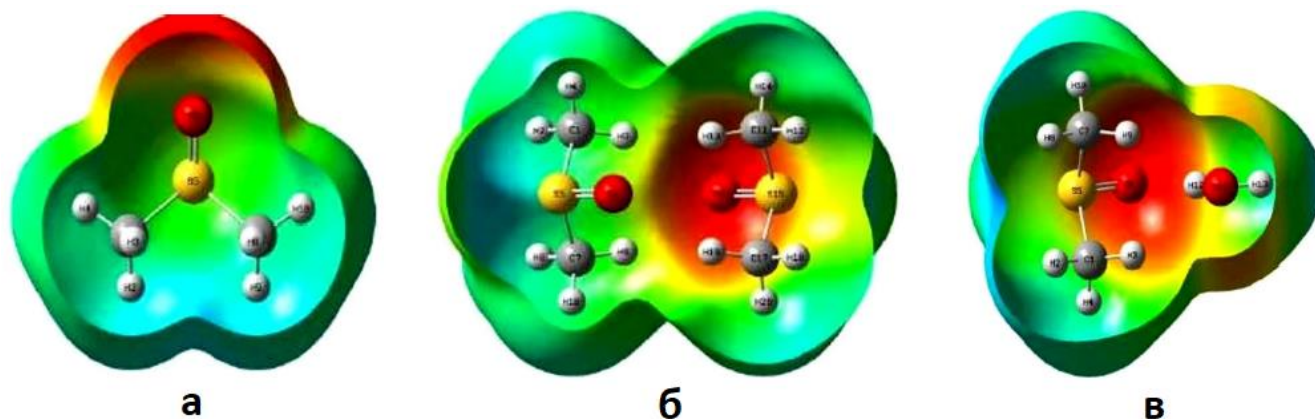


Рисунок 4.6 – Енергетичні поверхні МЕР мономеру ДМСО (а), димеру ДМСО (б) та димеру ДМСО + вода (в).

За формулою

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

частота коливань обернено пропорційна квадратному кореню з атомної маси. Так, у звичайному водневому зв'язку частота зменшується зі збільшенням маси. Але ця частота також залежить від силової константи k . Звичайні водневі зв'язки в основному утворюються атомами з високою електронегативністю, тоді як неklasичні водневі зв'язки утворюються атомами з низькою електронегативністю (наприклад, С). Отже, для атомів з такою низькою електронегативністю можна спостерігати збільшення частоти та зменшення відстані розтягування через те, що силова константа k велика [6].

4.2 Вплив домішок на структуру модельної ліпідної мембрани

4.2.1 ІЧ спектри ліпідних мембран з додаванням холестерину

На рис. 4.7 наведено експериментально зареєстрований спектр ІЧ поглинання фосфоліпиду диолеїлфосфатидинхолін (ДОФХ). Він містить групу смуг симетричних та антисиметричних валентних С-Н коливань (2853, 2873, 2923 і 2955 см^{-1}), які відповідають симетричним та антисиметричним валентним С-Н коливанням груп CH_2 та CH_3 , смугу валентних коливань $\text{C}=\text{O}$ (1735 см^{-1}), а також валентних симетричних (1090 см^{-1}) і антисиметричних (1250 см^{-1}) коливань фосфатної групи (PO_2^-), і смугу валентних коливань зв'язків С-О-Р біля $\sim 1065 \text{ см}^{-1}$. Окрім того, у спектрі реєструються валентні (біля 3400 см^{-1}) та деформаційні (1650 см^{-1}) коливання гідроксильної групи, які належать молекулам води, розташованим між молекулами ДОФХ.

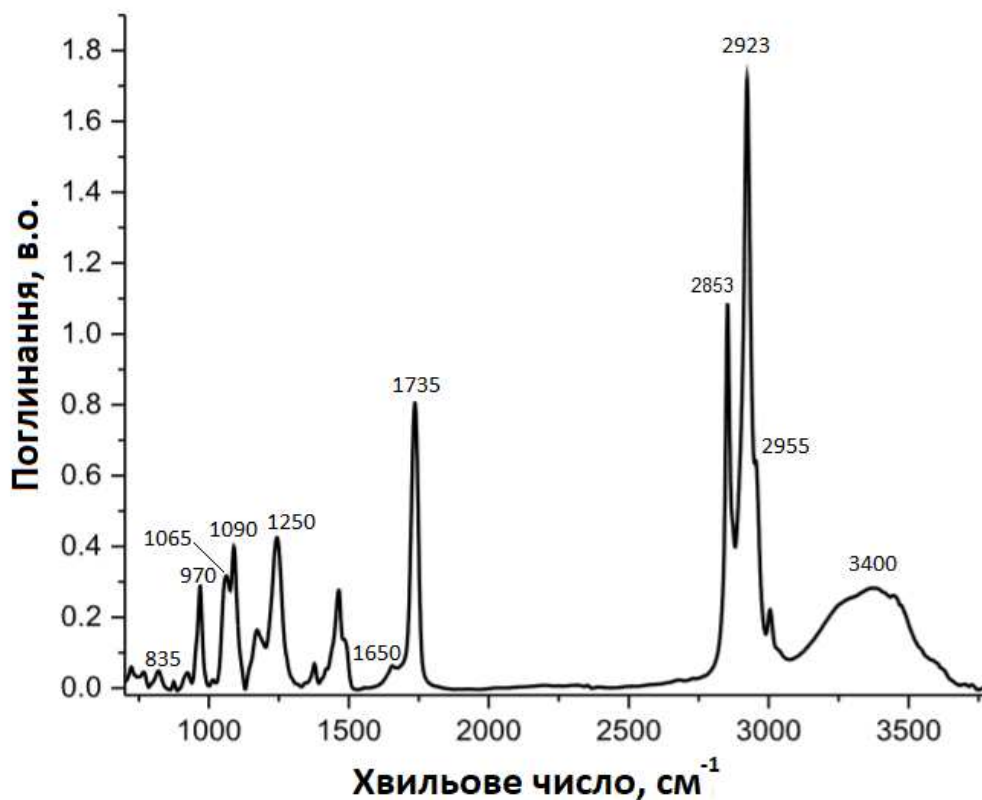


Рисунок 4.7 – Експериментально зареєстрований спектр ІЧ поглинання диолеїлфосфатидинхоліну.

Також було зареєстровано спектр ІЧ поглинання ліпосом – сферичних утворень, стінки яких сформовані з подвійного шару молекул ДОФХ. Порівняння отриманого спектру зі спектром необробленого ДОФХ представлено на рис. 4.8. Показано, що спектр ліпосом дещо відрізняється від спектру необробленого ДОФХ при формуванні ліпосом спостерігаються певні зміни у зовнішньому вигляді відповідного спектру. По-перше, значно збільшується інтенсивність смуг 1650 см^{-1} та 3400 см^{-1} , які відносяться до коливань молекул води. Цей факт показує, що в ліпосомах між шарами фосфоліпідних молекул міститься велика кількість молекул води.

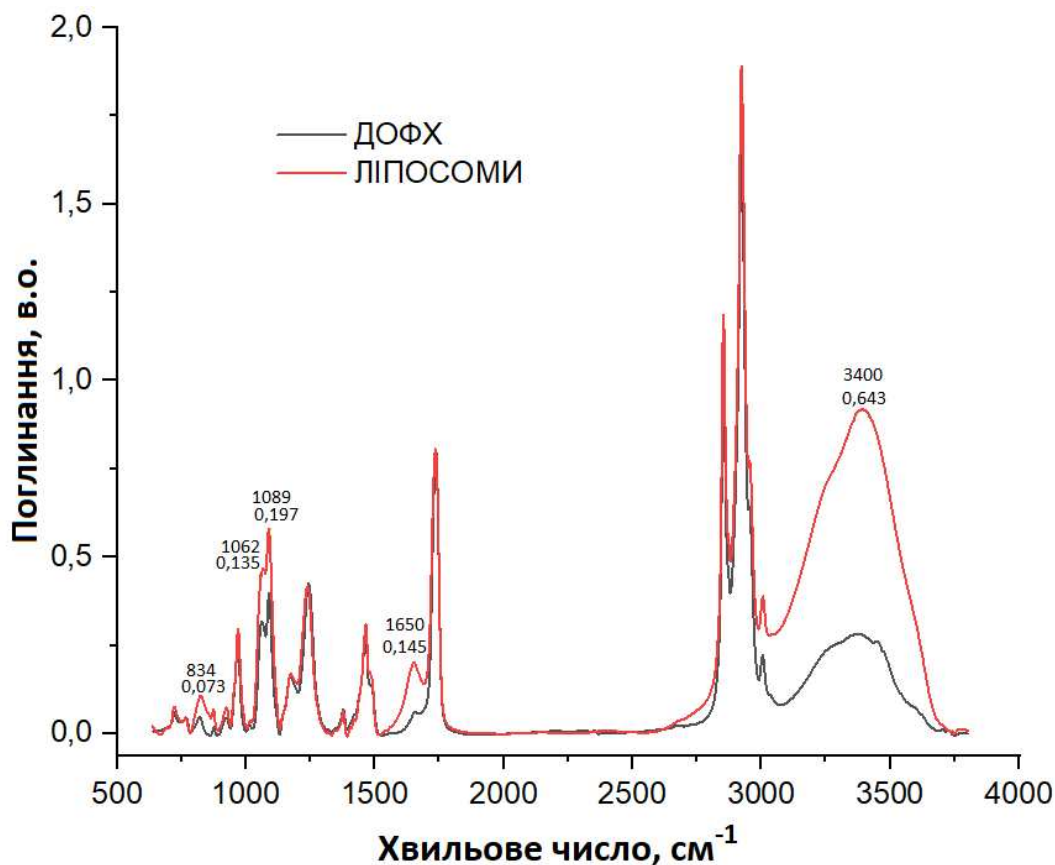


Рисунок 4.8 – Порівняння ІЧ спектрів ДОФХ та утворених з нього ліпосом.

Також спостерігаються зміни в інтенсивності двох смуг з частотами 1062 см^{-1} і 1089 см^{-1} , що належать коливанням групи PO_2^- . Крім того, змінюється положення смуги антисиметричних валентних коливань PO_2^- з $1243\text{ до }1238\text{ см}^{-1}$.

Зазначені зміни свідчать про більшу впорядкованість молекул фосфоліпиду при формуванні ліпосом. Для дослідження впливу холестерину на структуру ліпідної мембрани були сформовані ліпосоми зі складом 70% ДОФХ і 30% холестерину. На рис. 4.9 представлено порівняння спектрів ІЧ поглинання ліпосом без додавання холестерину та ліпосом з 30% вмістом холестерину. Можна бачити, що додавання холестерину призводить до зменшення інтенсивності смуг валентних (3400 см^{-1}) і деформаційних (1650 см^{-1}) коливань ОН груп. Також зменшується поглинання на частотах 1062 і 1089 см^{-1} , і смуги валентних С-Н коливань ($2800 - 3000\text{ см}^{-1}$), а частота смуги на 1243 см^{-1} збільшується до 1245 см^{-1} .

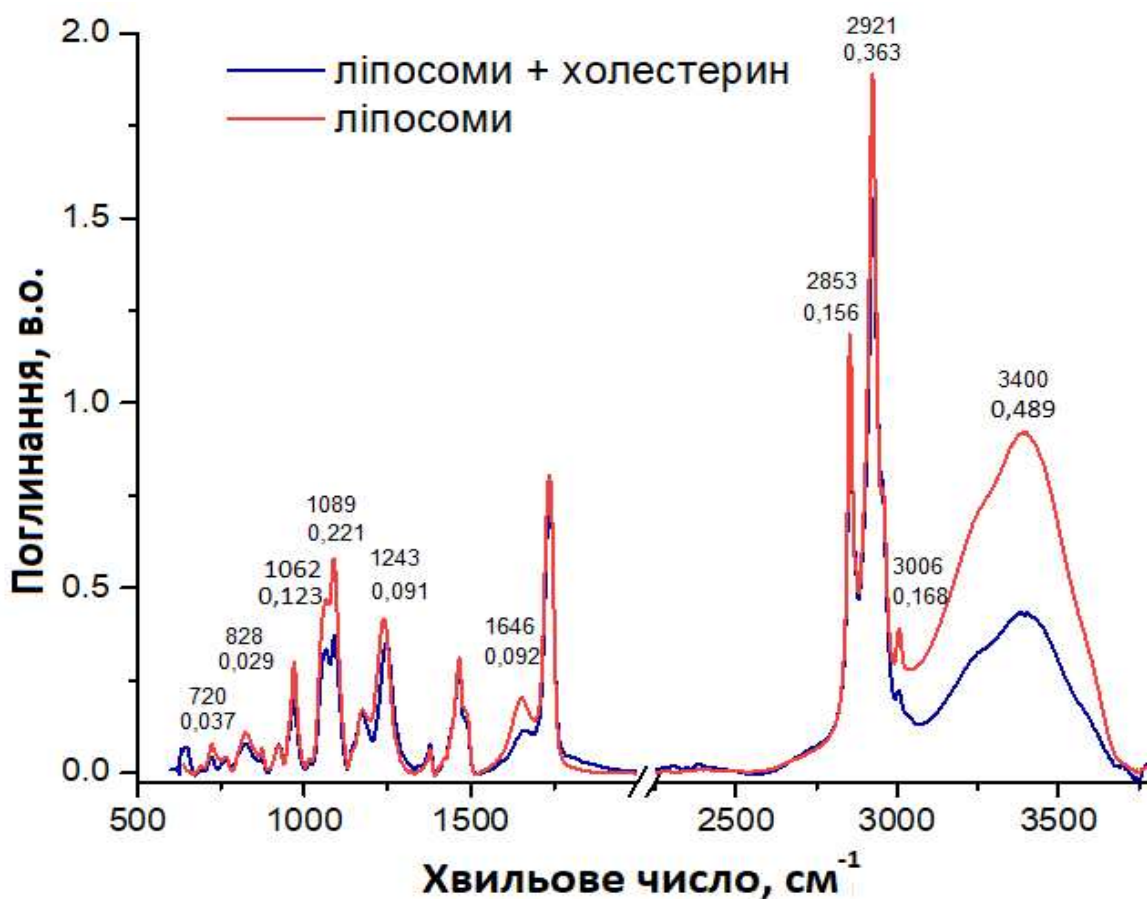


Рисунок 4.9 – Порівняння ІЧ спектрів ліпосом без холестерину та з додаванням 30% холестерину.

Отже, додавання холестерину до ліпосом впливає на структуру модельної ліпідної мембрани. Це відбувається внаслідок того, що молекули холестерину вбудовуються між молекулами фосфоліпідів, тим самим порушуючи їхнє впорядкування. В літературі описані експерименти, які показують, що при додаванні холестерину до ліпідної мембрани його молекули вбудовуються між молекулами фосфоліпідів, віддаляючи їх одна від одної [117]. В результаті збільшується відстань між ліпідними головами, тобто упаковка мембрани стає менш щільною, в ній виникають порожнини, куди можуть проникати білкові молекули.

4.2.2 Вплив холестерину і мелатоніну на взаємодію модельних мембран із S-протеїном SARS-CoV-2

Дослідження проводили методом малокутового розсіяння нейтронів на модельних системах одношарових ліпідних везикул (ліпосом) контрольованого розміру. Ліпосоми розглядаються як модельні ліпідної мембрани, основні структурні параметри яких (товщина ліпідного бішару та внутрішній радіус везикули) можуть бути виявлені за допомогою малокутового розсіяння нейтронів [185].

Експериментальні дослідження були проведені для наступних систем: водний розчин диміристоїлфосфатидилхоліну (ДМФХ) хімічна формула $C_{36}H_{72}NO_8P$, ДМФХ + 15% мелатоніну (або холестерину), ДМФХ + 30% мелатоніну (або холестерину), ДМФХ + 30% мелатоніну (або холестерину) + рецептор-зв'язуючий домен (RBD) протеїну SARS-CoV-2.

На рис. 4.9 представлено зміни товщини ліпідного бішару (рис. 4.9 (а) і (в)) та зовнішнього діаметра везикул (рис. 4.9 (б) і (г)) залежно від температури згідно з результатами експериментальних досліджень, наведених у таблиці 4.3. Для більшої наочності вплив мелатоніну (див. рис. 4.9 (а) і (б)) та холестерину (див. рис. 4.9 (в) і (г)) було розділено [5].

Таблиця 4.3 – Товщина бішару та зовнішній діаметр зразків.

| Зразок | Т, °C | 0% | | 15% | | 30% | |
|---------------------------|---|------------------|---------------------|--------------------------|---|--------------------------|---------------------|
| | | Діаметр [Å] | Товщина шару [Å] | Зовнішній діаметр [Å] | Товщина шару [Å] | Зовнішній діаметр [Å] | Товщина шару [Å] |
| ДМФХ/Мел/D ₂ O | 10 | 551 ± 3 | 52,1±0,2 | 502 ± 3 | 49,9 ±0,2 | 495 ± 4 | 49,4 ±0,2 |
| | 20 | 578 ± 4 | 50,9 ±0,2 | 504 ± 4 | 48,9 ±0,2 | 530 ± 4 | 48,4 ±0,2 |
| | 30 | 641 ± 4 | 47,1 ±0,2 | 551 ± 4 | 45,4 ±0,2 | 585 ± 4 | 45,6 ±0,2 |
| | 37 | 644 ± 4 | 45,7 ±0,2 | 569 ± 4 | 45,2 ±0,2 | 597 ± 4 | 45,0 ±0,2 |
| | 30 | 642 ± 4 | 47,3 ±0,2 | 564 ± 4 | 46,2 ±0,2 | 586 ± 4 | 45,6 ±0,2 |
| | 20 | 578 ± 4 | 51,1 ±0,2 | 518 ± 4 | 49,6 ±0,2 | 532 ± 4 | 48,6 ±0,2 |
| | 10 | 553 ± 3 | 52,1 ±0,2 | 516 ± 4 | 50,2 ±0,2 | 509 ± 4 | 49,3 ±0,2 |
| ДМФХ/Хол/D ₂ O | 10 | 551 ± 3 | 52,1 ±0,2 | 543 ± 4 | 54,1 ±0,2 | 574 ± 4 | 55,1 ±0,1 |
| | 20 | 578 ± 4 | 50,9 ±0,2 | 552 ± 4 | 53,5 ±0,2 | 578 ± 4 | 54,6 ±0,1 |
| | 30 | 641 ± 4 | 47,1 ±0,2 | 599 ± 4 | 51,1 ±0,2 | 574 ± 4 | 53,5 ±0,2 |
| | 37 | 644 ± 4 | 45,7 ±0,2 | 613 ± 4 | 49,8 ±0,2 | 555 ± 4 | 52,4 ±0,2 |
| | 30 | 642 ± 4 | 47,3 ±0,2 | 609 ± 4 | 50,6 ±0,2 | 567 ± 4 | 53,5 ±0,2 |
| | 20 | 578 ± 4 | 51,1 ±0,2 | 559 ± 4 | 53,4 ±0,2 | 578 ± 4 | 54,6 ±0,2 |
| | 10 | 553 ± 3 | 52,1 ±0,2 | 549 ± 4 | 54,0 ±0,2 | 577 ± 4 | 55,2 ±0,2 |
| Зразок | ДМФХ/Мел/D ₂ O 30%+RBD SARS-CoV-2 | | | | ДМФХ/Хол/D ₂ O 30%+RBD SARS-CoV-2 | | |
| Т | Зовнішній діаметр [Å] | Товщина шару [Å] | | Зовнішній діаметр [Å] | | Товщина шару [Å] | |
| 10 | 504 ± 4 | 49,2 ±0,2 | | 575 ± 4 | | 55,0 ±0,2 | |
| 20 | 538 ± 4 | 48,4 ±0,2 | | 573 ± 4 | | 54,4 ±0,2 | |
| 30 | 595 ± 4 | 45,3 ±0,2 | | 554 ± 4 | | 53,0 ±0,2 | |
| 37 | 605 ± 4 | 44,8 ±0,2 | | 516 ± 4 | | 51,8 ±0,2 | |

| | | | | |
|----|---------|------------|---------|------------|
| 30 | 595 ± 4 | 45,6 ± 0,2 | 549 ± 4 | 53,0 ± 0,2 |
| 20 | 543 ± 4 | 48,4 ± 0,2 | 570 ± 4 | 54,5 ± 0,2 |
| 10 | 512 ± 4 | 49,1 ± 0,2 | 573 ± 4 | 54,8 ± 0,2 |

Аналіз рис. 4.10 (а) і (в) показує, що додавання мелатоніну і холестерину має протилежний ефект на товщину ліпідного бішару: збільшення концентрації мелатоніну призводить до зменшення товщини мембрани, а збільшення концентрації холестерину – до її збільшення. Отримані результати узгоджуються з літературними даними [188, 189].

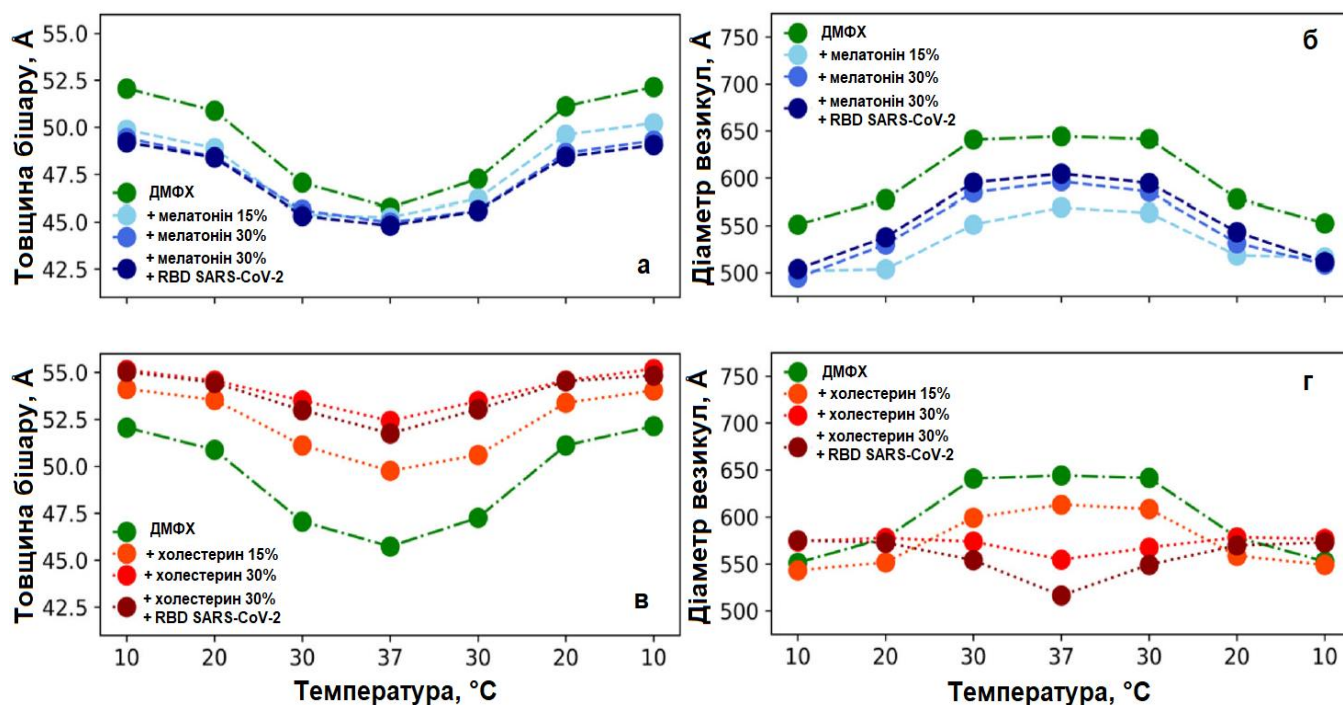


Рисунок 4.10 – Зміни товщини мембрани (а, в) та зовнішнього діаметра ULV (б, г), отримані для систем на основі ДМФХ з домішками мелатоніну (а, б) або холестерину (в, г). Зеленим кольором показано модельну систему на основі чистого ДМФХ [5].

З аналізу впливу мелатоніну та холестерину на розмір везикул можна зробити висновок, що розмір везикул збільшується зі збільшенням концентрації обох компонентів у мембрані. Цікаво відзначити, що за вищої концентрації холестерину (30%) в мембрані зовнішній діаметр зменшується з підвищенням температури, тоді як у системах з меншою концентрацією холестерину він збільшується, що є подібним до поведінки всіх інших досліджуваних систем. Цей ефект може бути пов'язаний з ефектом асиметрії, спричиненим холестерином [190].

Взаємодія ліпідної мембрани з активною частиною S-протеїну відбувається по-різному залежно від фазового стану ліпиду. Так, коли ліпід перебуває у гелі фазі (за температури 10°C), активна частина S-протеїну не змінює структурних параметрів ліпідного бішару як для холестерин-, так і для мелатонінвмісних систем (див. рис. 4.9). Це може означати, що взаємодія між ліпідною мембраною та активною частиною S-протеїну не відбувається. При зміні температури системи з домішками мелатоніну не виявляють відмінностей у структурних параметрах ліпосом як у системах з RBD SARS-CoV-2, так і без нього. На відміну від систем з мелатоніном, за наявності в системі холестерину, при температурах 30 і 37°C, коли ліпід перебуває в рідкокристалічній фазі, додавання RBD SARS-CoV-2 призводить до зменшення товщини бішару і збільшення розміру везикули, що свідчить про взаємодію S-білка з мембраною. Така різниця може виникати через те, що мелатонін у ліпідному бішарі локалізований в області ліпідних голів [188], таким чином, він може перешкоджати проникненню молекул білка в цю область [5, 8].

Отже, можна стверджувати, що збільшення концентрації мелатоніну в мембрані запобігає взаємодії коронавірусного S-білка з ліпідною мембраною. У випадку молекул холестерину, які в основному розподіляються в центрі мембрани і не мають впливу в області головної групи, додавання RBD SARS-CoV-2 демонструє зміну товщини мембрани і розміру везикули і, таким чином, не перешкоджає мембрано-білковій взаємодії [5, 8].

4.3 Структурна поведінка та парціальні молярні об'єми водних розчинів солей

Експериментальні дані щодо густини водних розчинів солей за різних температур (20-40°C) наведено в таблицях Д2 – Д11 у Додатку Б. На рис. 4.11 наведено залежності густини розчинів NaCl та Na₂SO₄ у воді від температури та молярності. Концентрація молярної солі варіювала між 10⁻³ і 10⁻² моль/кг. Дані для чистої води ($m = 0$) оброблялися так само, як і інші [9]. Густина електролітичних розчинів у воді стабільно вища за густину чистого розчинника за відповідних температур. У всіх випадках спостерігається лінійна залежність густини від молярності, що підтверджує апроксимацію нескінченного розведення, використану в рівнянні (1). Для кожної солі ми перевірили і надалі просумували коефіцієнт лінійного термічного об'ємного розширення згідно з рівнянням (2), і дані, зібрані при всіх температурах, були проаналізовані одночасно.

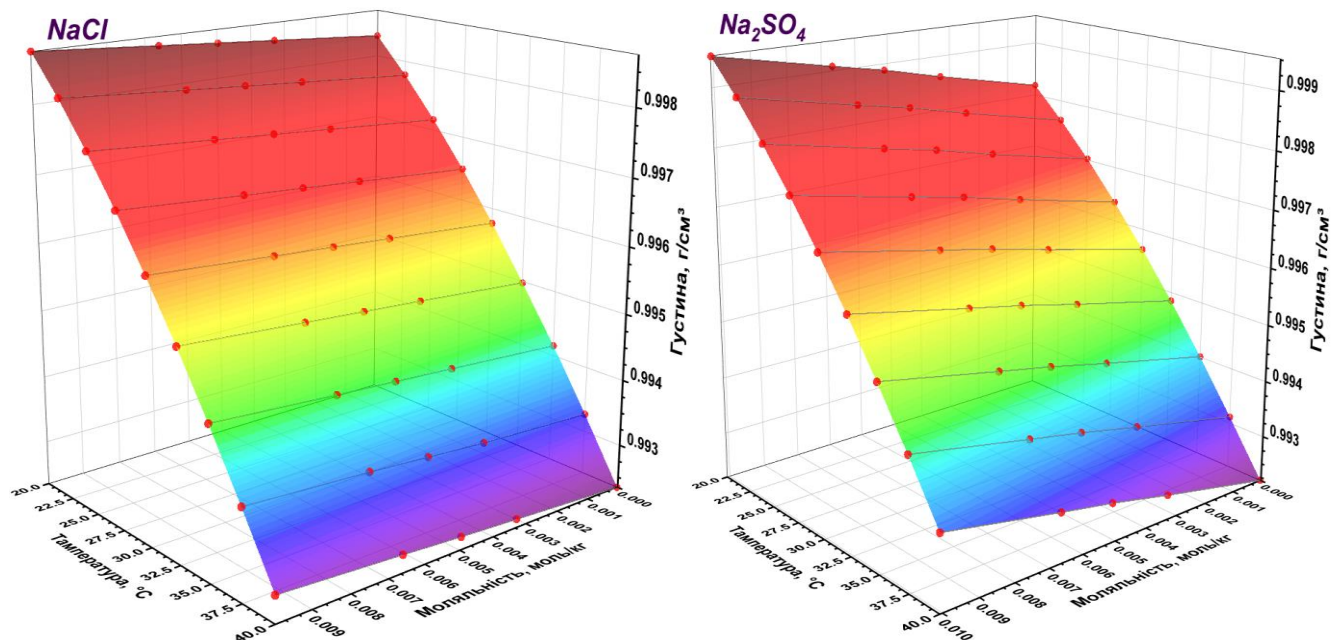


Рисунок 4.11 – Залежність густини водних розчинів від температури та молярності NaCl у воді та Na₂SO₄ у воді відповідно.

Температурна залежність парціального молярного об'єму розчинених у воді солей показана на рис. 4.12. Варто зазначити, що асимптотична густина чистої води, $d_0(T)$, добре узгоджується з літературними даними, однак при даній температурі їхні оцінки відрізняються на порядок (менше 10^{-5} г/см³) [9]. Як і очікувалося, всі значення парціальних молярних об'ємів (V_2^0), крім $MgSO_4$, додатні. Всі ці значення (див. табл. 4.4) узгоджуються з літературними даними [35-45, 194]. Монотонне зростання V_2^0 з температурою можна було б пояснити "ефектом клітки" [36], але всі ці зміни правильно відображають залежну від температури (ре)організацію сольватної оболонки. Варто зазначити, що коефіцієнти теплового розширення, виведені з лінійної залежності $V_2^0(T)$, значно більші, ніж у чистої води при 25 °C ($4,6 \cdot 10^{-3}$ см³/моль/К [195]) – це свідчить про те, що організація молекул води в сольватаційній оболонці набагато чутливіша до температури, ніж в об'ємній [9].

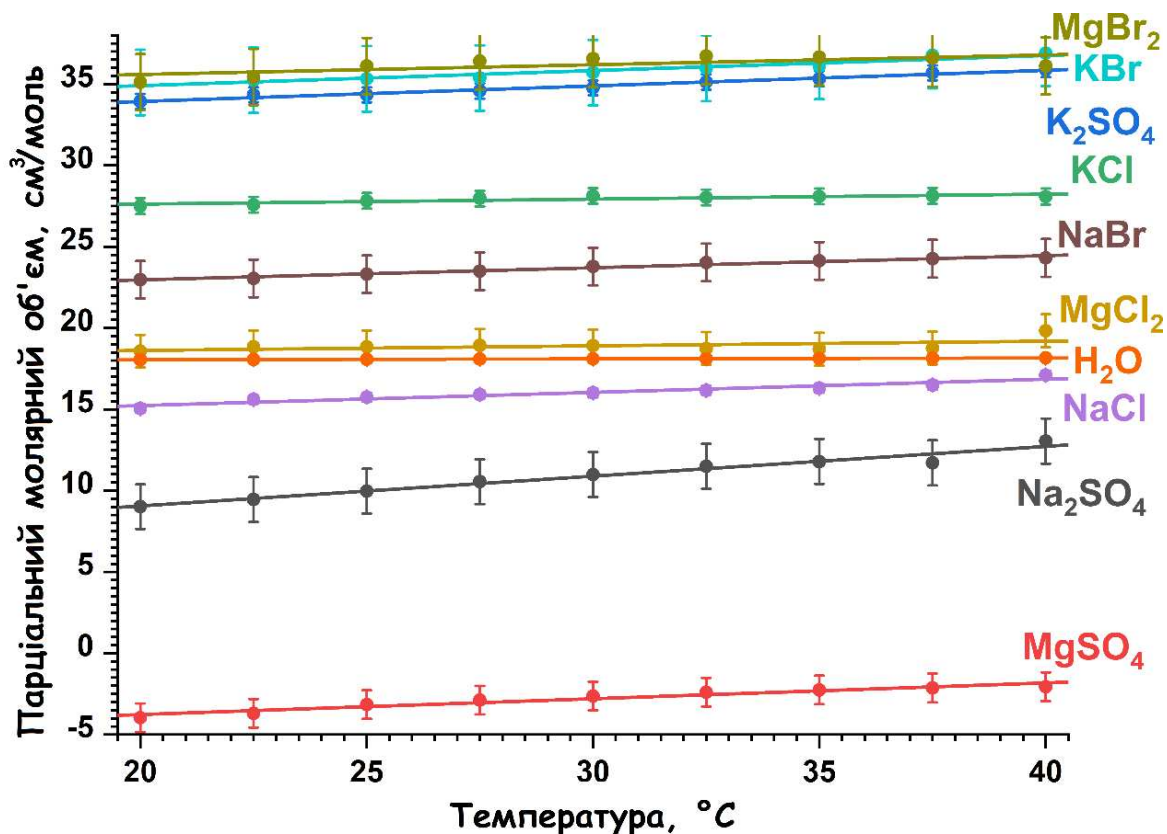


Рисунок 4.12 – Залежність парціального молярного об'єму деяких солей, розчинених у воді, від температури.

Таблиця 4.4 – Парціальний молярний об'єм (V_2^0) та коефіцієнт теплового розширення (α_2^0) дев'яти досліджених солей і HCl.

| Хімічна сполука | V_2^0 , см ³ /моль | V_2^0 (Літературні дані), см ³ /моль | α_2^0 , 10 ⁻³ см ³ /моль/К |
|---------------------------------|------------------------------------|--|--|
| NaCl | 16,23 ± 0,33 | 16,8 [35]; 16,6 [196] | 60 ± 40 |
| KCl | 27,45 ± 0,29 | 26,4 [35]; 26,89 [45]; 26,9 [196] | 7 ± 36 |
| MgCl ₂ | 18,29 ± 0,30 | 15,6 [35]; 14,1 [196] | -17 ± 37 |
| NaBr | 23,27 ± 0,37 | 23,4 [35]; 23,5 [196] | 71 ± 45 |
| KBr | 34,15 ± 0,43 | 33,4 [35]; 33,7 [196] | 91 ± 53 |
| MgBr ₂ | 31,20 ± 0,67 | 28,8 [196] | 31 ± 83 |
| Na ₂ SO ₄ | 9,01 ± 0,57 | 10,9 [35]; 11,8 [196]; 11,54 [197] | 171 ± 70 |
| K ₂ SO ₄ | 33,48 ± 0,19 | 30,1 [35]; 32 [21] | 83 ± 23 |
| MgSO ₄ | -4,65 ± 0,32 | -3,9 [35]; -3,4 [197] | 96 ± 39 |
| HCl | 17,46 ± 0,16 | 17,8 [196]; 18,07 [198] | 16 ± 20 |

Розраховані парціальні молярні об'єми для цих дев'яти солей узгоджуються з раніше опублікованими даними (рис. 4.13). Крім того, вони відповідають тенденціям для значень суми іонних об'ємів їхніх компонентів, виведених на основі кристалографічних даних [199] (рис. 4.14), проте одновалентні солі натрію і калію кількісно відрізняються від солей магнію і калію. Оскільки кристалографічні дані для сульфат-аніону відсутні, ми використали значення V_2^0 , виведене з іонних радіусів у водному розчині, запропоноване Маркусом [200]. Важливо, що всі три гілки, показані на рис. 4.14, залишаються паралельними, тоді як різні перехоплення, отримані для солей, що складаються з одновалентних або двовалентних катіонів, вказують на різні індуковані солями зміни в їхній сольватаційній сфері. Останнє, як правило, пов'язане з різним внеском космотропних і хаотропних ефектів.

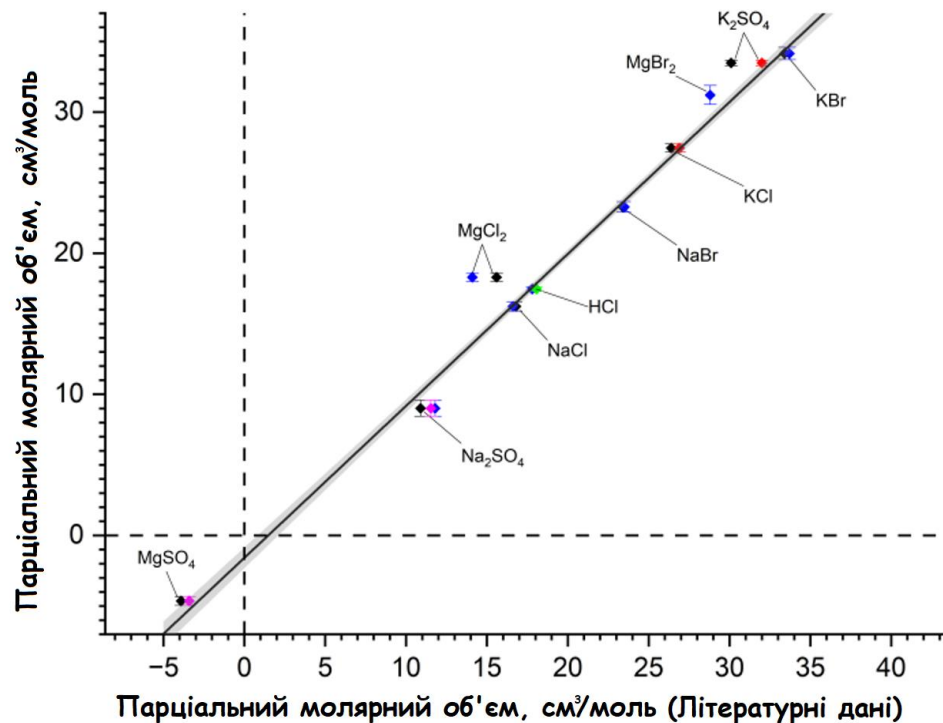


Рисунок 4.13 – Співвідношення між експериментально виміряним парціальним молярним об'ємом солей (V_2^0) при 25 °С та літературними даними.

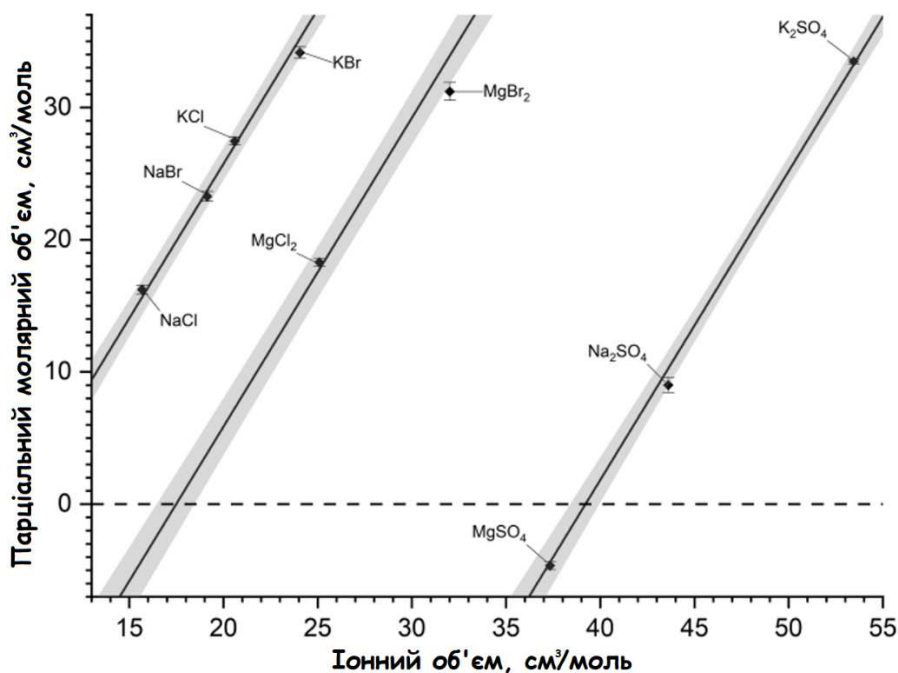


Рисунок 4.14 – Співвідношення між експериментально виміряним парціальним молярним об'ємом солей (V_2^0) при 25 °С та сумою об'ємів їхніх іонних компонентів, розрахованою за кристалографічними даними [199].

Однакові нахили гілок на рис. 4.14 додатково підтверджують адитивний об'ємний ефект солей, парціальний молярний об'єм яких може бути виражений як сума об'ємів їхніх компонентів, згідно з рівнянням (3). Ми проаналізували всі дев'ять солей глобально разом зі стандартним розчином HCl (використовуючи додаткові обмеження для гідратованого протона), щоб подолати проблему невизначеної системи рівнянь, яка характеризується матрицею з нульовим визначником.

Існують значні розбіжності між оцінками для протона в H₂O при 25°C, що досягають декількох см³/моль. Найнадійнішим є значення Борсареллі та Браславського [175], $V_2^0(\text{H}^+) = (-5,5 \pm 0,8) \text{ см}^3/\text{моль}$, що узгоджується з даними, отриманими традиційними методами [36]. Використовуючи цей набір значень і об'ємні дані для дев'яти солей та еталонного розчину HCl, було розраховано парціальні молярні об'єми окремих іонів для всіх досліджуваних температур (табл. 4.5) [9].

Таблиця 4.5 – Самоузгоджений набір парціальних молярних об'ємів (V_2^0) на основі даних густини, виміряних для HCl і дев'яти солей, розрахованих для шести іонів при 20-40 °C з використанням квадратичної апроксимації температурної залежності.

| Т, °C | $V_2^0, \text{ см}^3/\text{моль}$ | | | | | |
|----------|-----------------------------------|----------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|
| | Na ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Cl ⁻ | Br ⁻ | SO ₄ ²⁻ |
| 20,0 | -6,63 ± 0,69 | 5,25 ± 0,68 | -27,84 ± 1,26 | 22,27 ± 0,56 | 28,65 ± 0,72 | 20,72 ± 1,32 |
| 22,5 | -7,07 ± 0,45 | 4,82 ± 0,44 | -28,49 ± 0,82 | 22,63 ± 0,36 | 29,17 ± 0,47 | 21,78 ± 0,86 |
| 25,0 | -7,38 ± 0,38 | 4,50 ± 0,38 | -29,02 ± 0,70 | 22,91 ± 0,31 | 29,59 ± 0,40 | 22,64 ± 0,74 |
| 27,5 | -7,55 ± 0,41 | 4,28 ± 0,41 | -29,42 ± 0,76 | 23,11 ± 0,34 | 29,91 ± 0,43 | 23,31 ± 0,80 |
| 30,0 | -7,60 ± 0,43 | 4,17 ± 0,43 | -29,71 ± 0,80 | 23,23 ± 0,36 | 30,14 ± 0,46 | 23,77 ± 0,84 |
| 32,5 | -7,52 ± 0,41 | 4,16 ± 0,41 | -29,87 ± 0,76 | 23,27 ± 0,34 | 30,26 ± 0,43 | 24,04 ± 0,80 |

| | | | | | | |
|------|------------------|-----------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| 35,0 | $-7,31 \pm 0,38$ | $4,25 \pm 0,38$ | $-29,92 \pm 0,71$ | $23,23 \pm 0,31$ | $30,29 \pm 0,40$ | $24,10 \pm 0,74$ |
| 37,5 | $-6,97 \pm 0,45$ | $4,45 \pm 0,45$ | $-29,84 \pm 0,83$ | $23,11 \pm 0,37$ | $30,23 \pm 0,47$ | $23,97 \pm 0,87$ |
| 40,0 | $-6,50 \pm 0,69$ | $4,76 \pm 0,69$ | $-29,65 \pm 1,28$ | $22,91 \pm 0,56$ | $30,06 \pm 0,73$ | $23,64 \pm 1,34$ |

Такий набір самоузгоджених об'ємів, отриманий за допомогою запропонованої процедури глобального аналізу, узгоджується з даними, узагальненими Маркусом [165] (рис. 4.15). Стандартна похибка для парціальних молярних об'ємів, розрахованих для одновалентних іонів, є меншою за $0,4 \text{ см}^3/\text{моль}$ і становить $\sim 0,7 \text{ см}^3/\text{моль}$ для двовалентних. Всі ці значення знаходяться в межах невизначеності значень V_2^0 , визначених окремо для кожної солі, тому можна очікувати, що запропонований метод дає самоузгоджений набір об'ємних параметрів.

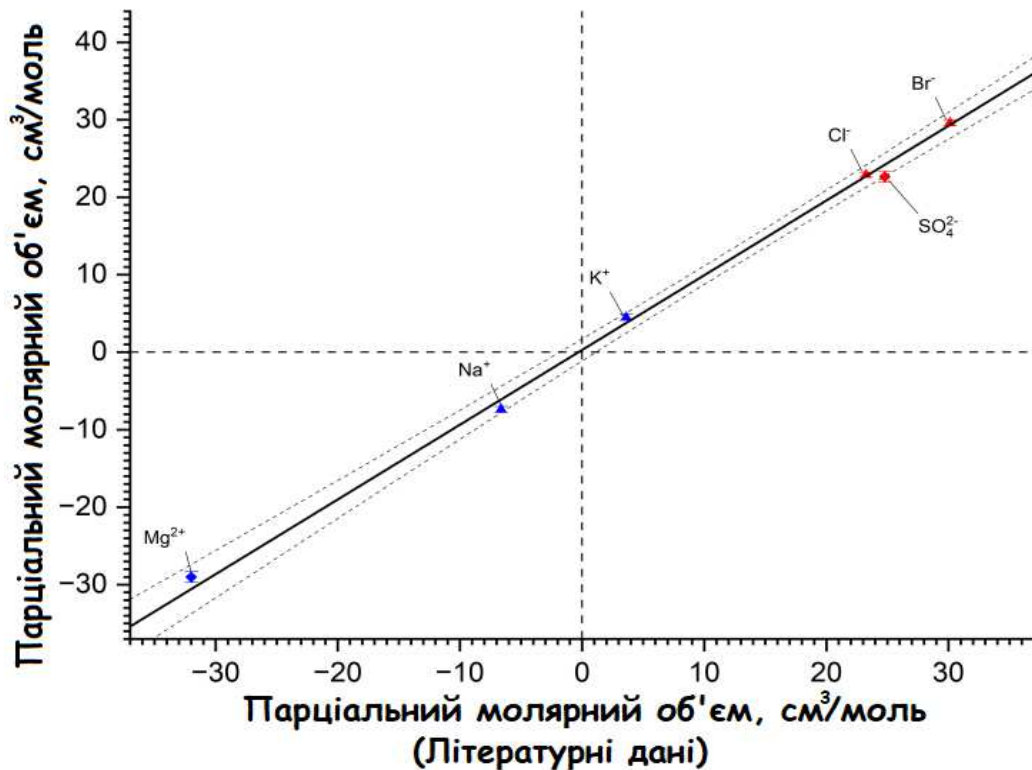


Рисунок 4.15 – Кореляція між розрахованим самоузгодженим набором парціальних молярних об'ємів, визначених при $25 \text{ }^\circ\text{C}$, з даними, опублікованими Маркусом [165].

Порівняння цих глобальних значень з об'ємами, виведеними з іонних радіусів (рис. 4.16), наведених Маркусом [200], показує, що для всіх одновалентних аніонів експериментальні парціальні молярні об'єми (як наведені тут, так і наведені Маркусом) можуть бути передбачені з їхніх атомних радіусів іонів. Парціальний молярний об'єм усіх іонів менший, ніж значення, виведене з іонних радіусів, взятих з кристалографічних даних, тоді як для гідрофобних нейтральних видів спостерігається протилежний ефект [168, 201, 202]. Сильні від'ємні значення, що спостерігаються для магнію (та інших двовалентних катіонів), вказують на великий космоотропний ефект. Слабший космоотропний ефект спостерігається для протона і натрію.

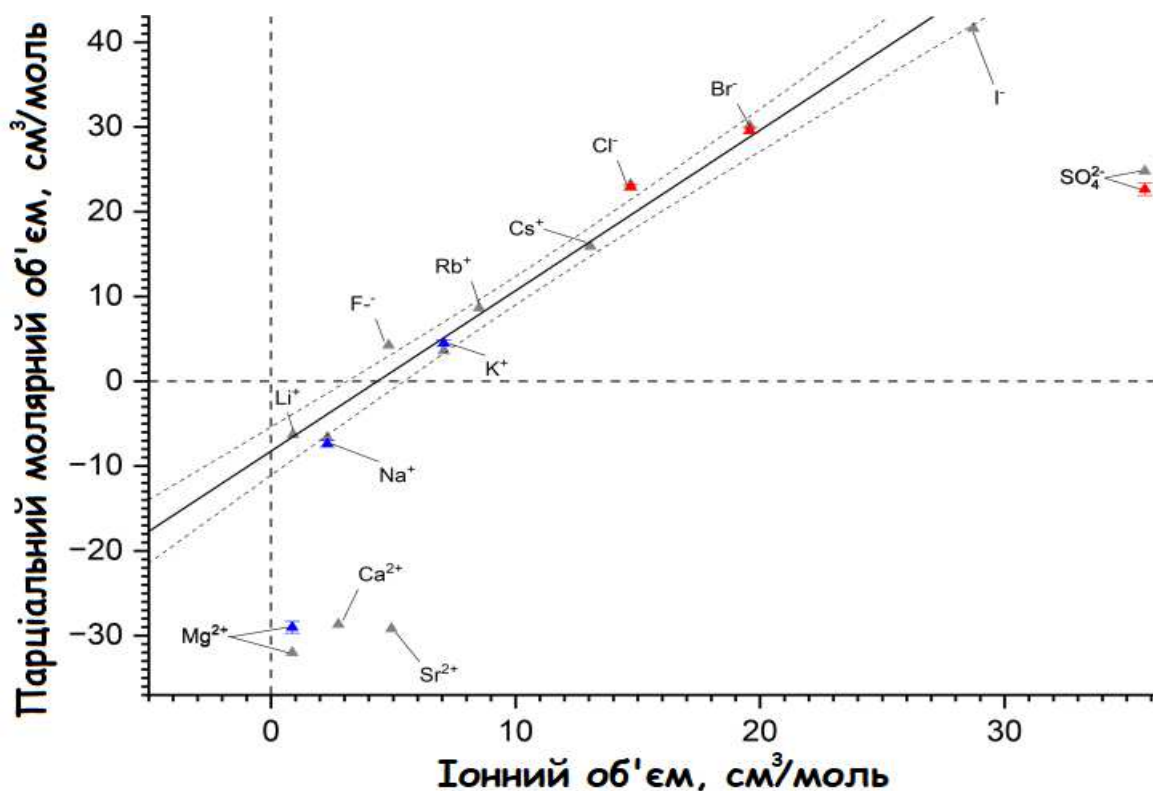


Рисунок 4.16 – Кореляція між розрахованим самоузгодженим набором парціальних молярних об'ємів, визначених при 25 °C, з даними об'ємами, виведеними з іонних радіусів [200].

У випадку одновалентних іонів внесок ефекту гідратації, включаючи електростатичну взаємодію іона з водою, залишається рівномірним і, можливо, критично не залежить від застосованої моделі (тут – типу Пітцера з параметризацією, адаптованою з [203] – див. рівняння (1)). Для двовалентних іонів ця поправка зростає зі збільшенням $\omega^{3/2}$. Отже, внесок нахилу Дебая-Гюкеля значно більше залежить від конкретної параметризації (тобто від значень A_v).

Іншим можливим фактором, який впливає на оцінені значення, є діапазон концентрацій, в якому застосовується рівняння (1), або його розширення з поправками вищого порядку для $V_\varphi(m)$. В принципі, чим вищий діапазон концентрацій, тим суттєвішим є внесок поправки другого порядку. Оскільки всі ці параметри корелюють при підборі, вищий діапазон концентрацій робить оцінку V_2^0 більш точною (з точки зору стандартної похибки), але, можливо, більш зміщеною через поширення додаткових факторів, що використовуються при аналізі даних. Наш підхід з глобальним аналізом об'ємних даних, визначених у вузькому діапазоні концентрацій $10^{-3} - 10^{-2}$ моль/кг, оптимізує аналіз даних густини з мінімальною поправкою на взаємодію розчиненої речовини з розчинником та розчиненої речовини з розчиненою речовиною, що не вимагає встановлення додаткового параметра. Нарешті, запропонований підхід дозволив отримати надійну квадратичну апроксимацію температурної залежності парціальних молярних об'ємів досліджуваних шести іонів.

Температурні залежності парціальних молярних об'ємів досліджуваних аніонів і катіонів показано на рис. 4.17, а дані зведено в таблицю 4.5. Наведені значення розраховано на основі глобального аналізу понад 800 вимірювань густини. Дані для H^+ взято з роботи [175]. Катіони позначені синім кольором, аніони – червоним; одновалентні та двовалентні іони представлені трикутниками та ромбами відповідно; сірі області позначають 95% довірчі інтервали для підігнаних кривих; дані для води (чорні кола) наведені для довідки.

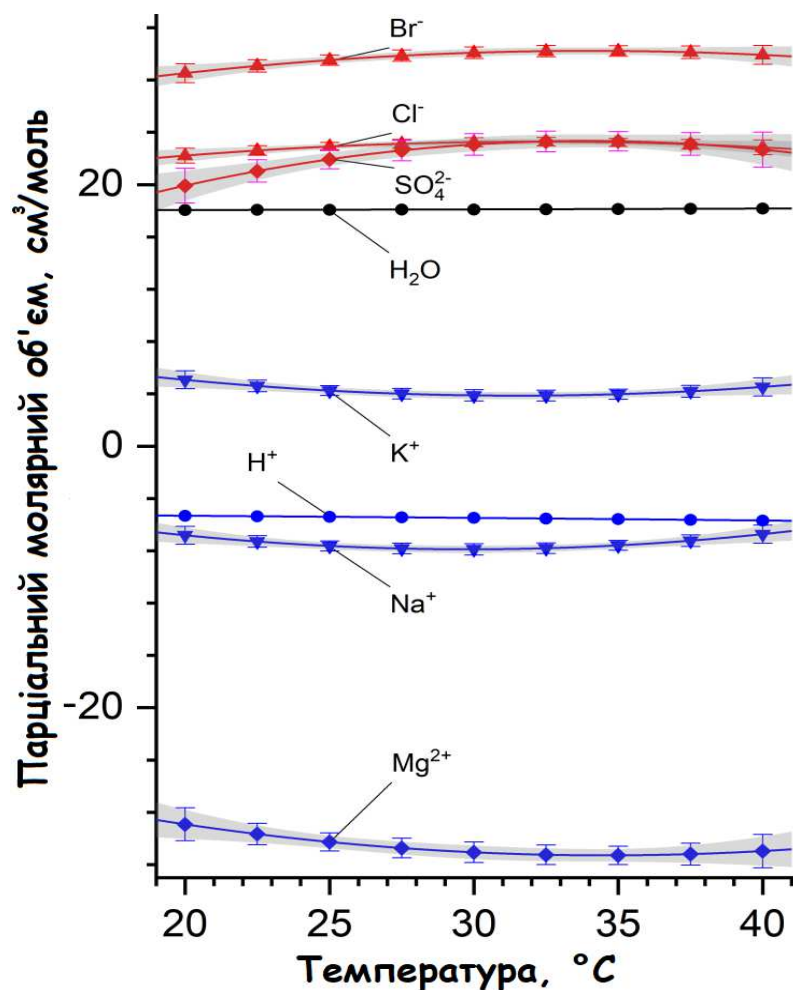


Рисунок 4.17 – Температурна залежність розрахункових парціальних молярних об'ємів аналізованих іонів.

Запропонований аналіз показує, як парціальний молярний об'єм змінюється залежно від температури. Найбільш помітною є тенденція, що спостерігається при квадратичному наближенні залежності $V_2^0(T)$. Криві на рис. 4.17 є опуклими для всіх катіонів металів, тоді як для аніонів спостерігається протилежна увігнута форма. Така розбіжність має відображати відмінності в ентропійно-ентальпійному балансі сольватації іонів, на який додатково впливає теплоємність сольватаційної сфери. Розчинення обох типів іонів відрізняється за своїми ентальпійними [204] і ΔC_p [205] внесками, які повинні відображати температурну залежність електростатичних взаємодій між розчищеною речовиною та розчинником. Слід

підкреслити, що такого ефекту поки що не виявлено. Цікаво, що для чистої води і видимі варіації H^+ набагато менші, що вказує на те, що сольватація протонів лише незначною мірою впливає на властивості сольватаційної оболонки, які нагадують властивості об'ємної води.

ВИСНОВКИ

1. Квантово-хімічне моделювання оптимальної просторової структури та спектрів ІЧ поглинання мономера, димера та тримера метанолу в різних середовищах (вакуум, метанол, аргон) показало, що вплив оточення на структуру молекули метанолу полягає у збільшенні довжини зв'язків С-О та О-Н, що проявляється у спектрах ІЧ поглинання у вигляді синього зміщення відповідних спектральних смуг та зменшенні довжини зв'язків С-Н – червоне зміщення.

2. Із збільшенням розмірів кластера метанолу величина зміщення спектральних смуг під впливом оточення зменшується, що пов'язано з вищою симетрією тримера в порівнянні з мономером та димером. Оточення аргонном слабше впливає на структуру та коливальні спектри кластерів метанолу, ніж оточення метанолом.

3. Квантово-хімічні розрахунки структури та ІЧ спектрів п'яти різних конформерів пропанолу в аргоні та вакуумі показали, що вплив аргонового оточення проявляється у вигляді невеликого зміщення переважної більшості спектральних смуг у бік нижчих частот для усіх конформерів.

4. Конформаційний аналіз експериментально зареєстрованих спектрів ІЧ поглинання пропанолу в газоподібному стані та в низькотемпературній аргоновій матриці показує, що у газоподібному пропанолі переважає конформер Gt, тоді як в аргоновій матриці за рахунок впливу аргонового оточення на структуру конформерів пропанолу найбільш енергетично вигідною формою виявляється конформер Tg.

5. У водних розчинах ДМСО формування гетеросоціатів з молекулами води призводить до червоного зсуву смуги валентних коливань S=O і синього зсуву смуги валентних коливань С-Н у спектрах КРС. Червоний зсув пояснюється збільшенням довжини зв'язку S=O внаслідок утворення класичного міжмолекулярного водневого зв'язку, а синій – зменшенням довжини зв'язку

внаслідок формування неklasичного водневого зв'язку типу C-H...O. При утворенні димерів і тримерів ДМСО, а також молекулярних кластерів ДМСО + вода спостерігається зміна розподілу зарядів атомів, внаслідок чого утворюються неklasичні водневі зв'язки. При цьому значення силової константи більше для атомів з низькою електронегативністю.

6. Дослідження впливу холестерину на структуру модельної ліпідної мембрани показало, що молекули холестерину здатні вбудовуватись між молекулами фосfolіпідів, відділяючи їх одна від одної та порушуючи впорядкованість структури. В результаті упаковка мембрани стає менш щільною, в ній виникають порожнини, куди можуть проникати молекули води, білків та інші. Відповідні зміни структури мембрани проявляються в спектрах ІЧ поглинання у вигляді зниження інтенсивності поглинання груп PO₂⁻ і OH, та зміщення максимуму смуги PO₂⁻ в бік вищих частот.

7. Присутність холестерину та мелатоніну у вигляді домішок в модельній ліпідній мембрані має протилежний вплив на процеси взаємодії мембрани з S-протеїном SARS-CoV-2. Мелатонін перешкоджає взаємодії S-протеїну з мембраною, а за наявності в системі холестерину додавання SARS-CoV-2 призводить до зменшення товщини бішару і збільшення розміру везикули, що свідчить про взаємодію S-протеїну з мембраною.

8. Шляхом системного аналізу десяти розбавлених розчинів електролітів ($m \leq 10^{-3}$ моль/кг) визначено самоузгоджений набір парціальних молярних об'ємів для йонів Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻, Br⁻ та SO₄²⁻ при температурах 20 - 40° С. Опуклі температурні залежності для катіонів якісно відрізняються від увігнутих, що спостерігаються для аніонів. Для об'ємів такої різниці не виявлено, проте інші параметри сольватації іонів (ентальпія та теплоємність) відрізняються для обох типів іонів.

9. Виявлено якісну різницю в температурній залежності парціального молярного об'єму між аніонами і катіонами, що може безпосередньо відображати

їхній різний електростатичний внесок у взаємодію розчинника з розчиненою речовиною. Даний ефект зафіксований вперше.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Hu, Tang, et al. "DMSO inhibits growth and induces apoptosis through extrinsic pathway in human cancer cells." *Journal of Medical Discovery* 5.4 (2020): 1-211.
2. Resolution adopted by the General Assembly on 28 July 2010 64/292. The human right to water and sanitation [ІНТЕРНЕТ-РЕСУРС <https://undocs.org/Home/Mobile?FinalSymbol=A%2FRES%2F64%2F292&Language=E&DeviceType=Desktop&LangRequested=False>]
3. Sharma, Ishanee, Vrutang Shah, and Manan Shah. "A comprehensive study on production of methanol from wind energy." *Environmental Technology & Innovation* 28 (2022): 102589.
4. Reiter, Russel J., Qiang Ma, and Ramaswamy Sharma. "Treatment of Ebola and other infectious diseases: melatonin “goes viral”." *Melatonin Research* 3.1 (2020): 43-57.
5. Bulavin, L. A., D. V. Soloviov, O. I. Ivankov, I. Y. Doroshenko, M. M. Onuk, T. Y. Nikolaenko. "Cholesterol and Melatonin Exert Opposite Effects on the Interaction of Model DMPC Membranes with the SARS-CoV-2 S-Protein: A SANS Study." *Macromolecular Symposia*. Vol. 408. No. 1. 2023.
6. Jumabaev, A., H. Hushvaktov, B. Khudaykulov, A. Absanov, M. Onuk, I. Doroshenko, and L. Bulavin. "Formation of Hydrogen Bonds and Vibrational Processes in Dimethyl Sulfoxide and Its Aqueous Solutions: Raman Spectroscopy and Ab Initio Calculations." *Ukrainian Journal of Physics* 68.6 (2023): 375-375.
7. Doroshenko, Iryna, M. Onuk, L. Meyliev, and B. Kuyliev. "Conformational composition of propanol in gaseous state and in matrix isolation." *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 747.1 (2022): 81-90.
8. Solovyov, D. V., O. I. Ivankov, L. A. Bulavin, I. Y. Doroshenko, and M. M. Onuk. “Investigation of Structural Features of SARS-CoV-2 S-Protein Interaction with Lipid Membranes by Small-Angle Neutron Scattering”. *Bulletin of Taras*

- Shevchenko National University of Kyiv. Physics and Mathematics*, No. 2, 2021: 127-30.
9. Onuk M., J. Poznański. "The Structural Behavior and Partial Molar Volumes of Ions in Aqueous Solution. " *Book of abstracts of 25th International Conference on "Horizons in Hydrogen Bond Research"*, 2023. - Bologna, Italy - p. 83.
 10. Onuk M., I. Doroshenko, D. Kostsiukevych, A. Nekboev, B. Kuyliyev. "Influence of Environment on Vibrational Spectra of Hydrogen-Bonded Clusters". *Book of abstract of 24th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science - SPO 2023 "STAND WITH UKRAINE"*, Taras Shevchenko National University of Kyiv and Shizuoka University, 2023, p.2.
 11. Doroshenko I., M. Onuk, O. Doroshenko, L. Meyliyev, B. Kuyliyev. "Conformational Composition of Propanol in Gaseous State and in Matrix Isolation". *Book of abstracts of Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals"*. 2021. - Kyiv, Ukraine. - P. 40.
 12. Onuk M., I. Doroshenko, D. Vashchuk, Ye. Hrabovskiyi. "Quantum-Chemical Study of Conformational Properties of Propanol". *Book of abstracts of Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals"*. 2021. - Kyiv, Ukraine. - P. 46
 13. M. Onuk, D. Solovyov, I. Doroshenko, T. Nikolaenko, O. Ivankov, L. Bulavin. Probing the interaction of SARS-CoV-2 receptor binding domain with model lipid membranes with spectroscopic methods // 13th International IUPAC Conference on Polymer-Solvent Complexes & Intercalates POLYSOLVAT-13, 9-13 November, 2021. - Osaka, Japan. – P. 75.
 14. I. Doroshenko, L. Bulavin, D. Solovyov, T. Nikolaenko, O. Ivankov, M. Onuk. Spectroscopic study of interaction of SARS-CoV-2 receptor binding domain with model lipid membranes // Materials of republican conference «Fundamental and innovative investigations in physics development and their perspectives». - October 14, 2021. – Tashkent, Uzbekistan. - P. 16 – 17.

15. Moore, Tom Sidney, and Thomas Field Winmill. "CLXXVII.—The state of amines in aqueous solution." *Journal of the Chemical Society, Transactions* 101 (1912): 1635-1676.
16. Latimer, Wendell M., and Worth H. Rodebush. "Polarity and ionization from the standpoint of the Lewis theory of valence." *Journal of the American Chemical Society* 42.7 (1920): 1419-1433.
17. Lobunez, Walter. "Book Reviews : The Hydrogen Bond. George C. Pimentel and A. L. McClellan. San Francisco and London, W. H. Freeman and Co., 1960." *Textile Research Journal* 30.12 (2016): 1006-1007.
18. Vasylieva, A. O. "*Peculiarities of hydrogen-bonded clusters structure and their manifestation in vibrational spectra.*" PhD diss. Taras Shevchenko National University of Kyiv (2020).
19. Arunan, Elangannan, et al. "Defining the hydrogen bond: An account (IUPAC Technical Report)." *Pure and Applied Chemistry* 83.8 (2011): 1619-1636.
20. Arunan, Elangannan, et al. "Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011)." *Pure and applied chemistry* 83.8 (2011): 1637-1641.
21. West, Adam. "Intermolecular forces and solvation." *Interface Science and Technology*. Vol. 21. Elsevier, 2018. 49-130.
22. Park, Soo-Jin, and Min-Kang Seo. "Solid-solid interfaces." *Interface science and technology* 18 (2011): 253-331.
23. Eisenberg, David, and Walter Kauzmann. *The structure and properties of water*. OUP Oxford, 2005.
24. Li, Xin-Zheng, Brent Walker, and Angelos Michaelides. "Quantum nature of the hydrogen bond." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108.16 (2011): 6369-6373.
25. Gupta, Ravindra K., and Chin Myung Whang. "Effects of anion and synthesis route on the structure of (La_{0.9} Sr_{0.1})(Cr_{0.85} Fe_{0.05} Co_{0.05} Ni_{0.05}) O_{3-δ}

- perovskite and removal of impurity phases." *Solid State Ionics* 178.29-30 (2007): 1617-1626.
- 26.Soto, Ana, Alberto Arce, and Mohammad K. Khoshkbarchi. "Thermodynamics of diglycine and triglycine in aqueous NaCl solutions: apparent molar volume, isentropic compressibility, and refractive index." *Journal of solution chemistry* 33 (2004): 11-21.
- 27.Naseem, Bushra, Iqra Arif, and Muhammad Asghar Jamal. "Kosmotropic and chaotropic behavior of hydrated ions in aqueous solutions in terms of expansibility and compressibility parameters." *Arabian Journal of Chemistry* 14.11 (2021): 103405.
- 28.Barth, Johannes V., Giovanni Costantini, and Klaus Kern. "Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces." *Nature* 437.7059 (2005): 671-679.
- 29.Grimsdale, Andrew C., and Klaus Müllen. "The chemistry of organic nanomaterials." *Angewandte Chemie International Edition* 44.35 (2005): 5592-5629.
- 30.Li, Xin-Zheng, Brent Walker, and Angelos Michaelides. "Quantum nature of the hydrogen bond." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108.16 (2011): 6369-6373.
- 31.Rafiee, Hamid Reza, and Farshid Frouzesh. "The study of thermodynamic properties of the ternary (1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate+ lithium chloride+ water) system and corresponding binary systems at different temperatures and ambient pressure." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 102 (2016): 95-104.
- 32.Zafarani-Moattar, Mohammed Taghi, and Behnaz Asadzadeh. "Effect of 1-carboxymethyl-3-methylimidazolium chloride, [HOOCMMIM][Cl], ionic liquid on volumetric, acoustic and transport behavior of aqueous solutions of L-serine and L-threonine at T= 298.15 K." *Journal of Molecular Liquids* 202 (2015): 79-85.

33. Dhondge, Sudhakar S., et al. "Volumetric and acoustic study of aqueous binary mixtures of quinine hydrochloride, guanidine hydrochloride and quinic acid at different temperatures." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 81 (2015): 34-43.
34. Hofmeister, Franz. "Zur Lehre von der Wirkung der Salze." *Archiv f. experiment. Pathol. u. Pharmacol* 24 (1888): 247–260.
35. Zen, E-AN. "Partial molar volumes of some salts in aqueous solutions." *Geochimica et cosmochimica acta* 12.1-2 (1957): 103-122.
36. Millero, Frank J. "Molal volumes of electrolytes." *Chemical Reviews* 71.2 (1971): 147-176.
37. Lepori, Luciano, and Francesco Malatesta. "H₂O– D₂O solvent isotope effect in the volume behavior of some high-charge high-size electrolytes." *Journal of solution chemistry* 19 (1990): 957-974.
38. Anderko, Andrzej, and Kenneth S. Pitzer. "Equation-of-state representation of phase equilibria and volumetric properties of the system NaCl-H₂O above 573 K." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57.8 (1993): 1657-1680.
39. Pokrovskii, Vitalii A., and Harold C. Helgeson. "Calculation of the standard partial molal thermodynamic properties of KClO and activity coefficients of aqueous KCl at temperatures and pressures to 1000 C and 5 kbar." *Geochimica et cosmochimica acta* 61.11 (1997): 2175-2183.
40. Apelblat, Alexander, and Emanuel Manzurola. "Volumetric properties of water, and solutions of sodium chloride and potassium chloride at temperatures from T= 277.15 K to T= 343.15 K at molalities of (0.1, 0.5, and 1.0) mol· kg⁻¹." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 31.7 (1999): 869-893.
41. Crovetto, Rosa, Sergei N. Lvov, and Robert H. Wood. "Vapor pressures and densities of NaCl (aq) and KCl (aq) at the temperature 623 K and CaCl₂ (aq) at the temperatures 623 K and 643 K." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 25.1 (1993): 127-138.

42. Shibue, Yasuhiro. "Vapor pressures of aqueous NaCl and CaCl₂ solutions at elevated temperatures." *Fluid phase equilibria* 213.1-2 (2003): 39-51.
43. Obšil, Marek, et al. "Volumetric properties of, and ion-pairing in, aqueous solutions of alkali-metal sulfates under superambient conditions." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 92.22 (1996): 4445-4451.
44. Obšil, Marek, et al. "Densities and apparent molar volumes of Na₂SO₄ (aq) and K₂SO₄ (aq) at temperatures from 298 K to 573 K and at pressures up to 30 MPa." *Journal of Chemical & Engineering Data* 42.1 (1997): 137-142.
45. Sanchez, Manuela M., et al. "Densities and Molar Volumes of Na₂SO₄ and MgSO₄ in Ethanol+ Water Mixtures at 15, 25, and 35 °C." *Journal of Chemical and Engineering Data* 39.3 (1994): 453-456.
46. Mao, Shide, and Zhenhao Duan. "The P, V, T, x properties of binary aqueous chloride solutions up to T= 573 K and 100 MPa." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 40.7 (2008): 1046-1063.
47. Parmar, M. L., and M. K. Guleria. "Partial molar volumes of oxalic acid and its salts in water-rich binary aqueous mixtures of methanol." *Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry* 48.6 (2009): 806-811.
48. Mao, Shide, et al. "The PVTx properties of aqueous electrolyte solutions containing Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻ and SO₄²⁻ under conditions of CO₂ capture and sequestration." *Applied geochemistry* 86 (2017): 105-120.
49. Nucci, Nathaniel V., and Jane M. Vanderkooi. "Effects of salts of the Hofmeister series on the hydrogen bond network of water." *Journal of molecular liquids* 143.2-3 (2008): 160-170.
50. Vlachy, V., et al. "Short-range interactions: from simple ions to polyelectrolyte solutions." *Current opinion in colloid & interface science* 9.1-2 (2004): 128-132.

51. Kunz, Werner, P. Lo Nostro, and Barry W. Ninham. "The present state of affairs with Hofmeister effects." *Current opinion in colloid & interface science* 9.1-2 (2004): 1-18.
52. Boström, Mathias, D. R. M. Williams, and B. W. Ninham. "Why the properties of proteins in salt solutions follow a Hofmeister series." *Current opinion in colloid & interface science* 9.1-2 (2004): 48-52.
53. Harned, Herbert S., and Benton B. Owen. "The Physical chemistry of electrolytic solutions." *Reinhold: New-York* (1958).
54. Horvath, A.L. "Handbook of aqueous electrolyte solutions: Physical properties, estimation, and correlation methods." *Halsted Press: Chichester* (1985).
55. Rice, S.A., and M. Nagasawa. "Polyelectrolyte solutions: a theoretical introduction." *Academic Press* (1961).
56. Kopatsis, A. "Thermodynamics of electrolyte solutions: the isoactive solution theory." *University of Pennsylvania* (1985).
57. Kunz, Werner, J. W. N. B. Henle, and Barry W. Ninham. "'Zur Lehre von der Wirkung der Salze' (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister's historical papers." *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 9.1-2 (2004): 19-37.
58. Moghaddam, Saeed Zajforoushan, and Esben Thormann. "The Hofmeister series: Specific ion effects in aqueous polymer solutions." *Journal of colloid and interface science* 555 (2019): 615-635.
59. Collins, Kim D. "Charge density-dependent strength of hydration and biological structure." *Biophysical journal* 72.1 (1997): 65-76.
60. Assaf, Khaleel I., and Werner M. Nau. "The chaotropic effect as an assembly motif in chemistry." *Angewandte Chemie International Edition* 57.43 (2018): 13968-13981.
61. Acar, Mert, et al. "The Lyotropic Nature of Halates: An Experimental Study." *Molecules* 27.23 (2022): 8519.

62. Naseem, Bushra, and Naila Ashraf. "Volumetric behavior of nitroimidazoles in binary solvent mixtures." *Journal of Molecular Liquids* 224 (2016): 377-386.
63. Rajagopal, K., and S. S. Jayabalakrishnan. "Volumetric, ultrasonic speed, and viscometric studies of salbutamol sulphate in aqueous methanol solution at different temperatures." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 42.8 (2010): 984-993.
64. Kapadi, Uday R., Sitaram K. Chavan, and Omprakash S. Yemul. "Partial molar volumes and viscosity B coefficients of benzyltriethylammonium chloride in dimethyl sulfoxide+ water at different temperatures." *Journal of Chemical & Engineering Data* 42.3 (1997): 548-550.
65. Nain, Anil Kumar, Monika Lather, and Rakesh Kumar Sharma. "Study of solute–solute and solute–solvent interactions of l-methionine in aqueous-sucrose solutions at different temperatures." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 58 (2013): 101-109.
66. Rajagopal, K., and S. Edwin Gladson. "Interactions of potassium fluoride with coexistent components in water–dimethyl sulfoxide mixed solvent at different temperatures." *Thermochimica acta* 525.1-2 (2011): 197-205.
67. Millero, Frank J. "The apparent and partial molal volume of aqueous sodium chloride solutions at various temperatures." *The Journal of Physical Chemistry* 74.2 (1970): 356-362.
68. Zhang Hai-Lang and Shi-Jun Han. "Viscosity and Density of Water + Sodium Chloride + Potassium Chloride Solutions at 298.15 K." *Journal of Chemical & Engineering Data* 41 (1996): 516-520.
69. Tikhvatullin, F. H., et al. "Aggregation of molecules in liquid methyl alcohol and its solutions: Raman spectra and ab initio calculations." *Journal of Molecular Structure* 881.1-3 (2008): 52-56.
70. Doroshenko, I. Yu., et al. "Associates of methanol molecules: quantum-chemical calculations and vibrational spectra." *Ukrainian Journal of Physics* 49.6 (2004): 540-544.

71. Pogorelov, V., et al. "The structure of liquid alcohols and the temperature dependence of vibrational bandwidth." *Journal of Molecular Structure* 708 (2004): 61-65.
72. Perchard, J. P., F. Romain, and Y. Bouteiller. "Determination of vibrational parameters of methanol from matrix-isolation infrared spectroscopy and ab initio calculations. Part 1—Spectral analysis in the domain 11 000–200 cm^{-1} ." *Chemical Physics* 343.1 (2008): 35-46.
73. Mielke, Z., et al. "The complexes between CH_3OH and CF_4 . Infrared matrix isolation and theoretical studies." *The Journal of Physical Chemistry A* 110.14 (2006): 4712-4718.
74. Cézard, Christine, Corey A. Rice, and Martin A. Suhm. "OH-stretching red shifts in bulky hydrogen-bonded alcohols: Jet spectroscopy and modeling." *The Journal of Physical Chemistry A* 110.32 (2006): 9839-9848.
75. Larsen, R. Wugt, Philipp Zielke, and Martin A. Suhm. "Hydrogen-bonded OH stretching modes of methanol clusters: A combined IR and Raman isotopomer study." *The Journal of chemical physics* 126.19 (2007).
76. Larsen, R. Wugt, and Martin A. Suhm. "The benefits of alternation and alkylation: large amplitude hydrogen bond librational modes of alcohol trimers and tetramers." *Physical Chemistry Chemical Physics* 12.29 (2010): 8152-8157.
77. Buck, Udo, and Friedrich Huisken. "Infrared spectroscopy of size-selected water and methanol clusters." *Chemical Reviews* 100.11 (2000): 3863-3890.
78. Sulaiman, Media I., Shengfu Yang, and Andrew M. Ellis. "Infrared spectroscopy of methanol and methanol/water clusters in helium nanodroplets: The OH stretching region." *The Journal of Physical Chemistry A* 121.4 (2017): 771-776.
79. Zachariasen, W. H. "The Liquid Structure of Methyl Alcohol." *The Journal of Chemical Physics* 3.3 (1935): 158-161.

80. Odutola, J. A., R. Viswanathan, and T. Ro Dyke. "Molecular beam electric deflection behavior and polarity of hydrogen-bonded complexes of ROH, RSH, and RNH." *Journal of the American Chemical Society* 101.17 (1979): 4787-4792.
81. Buck, Udo, et al. "Infrared photodissociation spectra of size-selected (CH₃OH)_n clusters from n=2 to n=8." *The Journal of Physical Chemistry* 92.20 (1988): 5561-5562.
82. Huisken, Friedrich, et al. "Dissociation of small methanol clusters after excitation of the O–H stretch vibration at 2.7 μ." *The Journal of chemical physics* 95.6 (1991): 3924-3929.
83. Lovas, Francis J., et al. "The a-type K= 0 microwave spectrum of the methanol dimer." *Journal of Molecular Spectroscopy* 170.2 (1995): 478-492.
84. Huisken, Friedrich, et al. "Experimental study of the O–H ring vibrations of the methanol trimer." *The Journal of chemical physics* 105.19 (1996): 8965-8968.
85. Buck, Udo, and Ingo Ettischer. "Vibrational predissociation spectra of size selected methanol clusters: New experimental results." *The Journal of chemical physics* 108.1 (1998): 33-38.
86. Provencal, R. A., et al. "Infrared cavity ringdown spectroscopy of methanol clusters: Single donor hydrogen bonding." *The Journal of chemical physics* 110.9 (1999): 4258-4267.
87. Häber, Thomas, Ulrich Schmitt, and Martin A. Suhm. "FTIR-spectroscopy of molecular clusters in pulsed supersonic slit-jet expansions." *Physical Chemistry Chemical Physics* 1.24 (1999): 5573-5582.
88. Buck, Udo, and Friedrich Huisken. "Infrared spectroscopy of size-selected water and methanol clusters." *Chemical Reviews* 100.11 (2000): 3863-3890.
89. Steinbach, C., et al. "Isomeric transitions in size-selected methanol hexamers probed by OH-stretch spectroscopy." *Physical Chemistry Chemical Physics* 8.23 (2006): 2752-2758.

90. Fu, H. B., Y. J. Hu, and E. R. Bernstein. "IR+ vacuum ultraviolet (118 nm) nonresonant ionization spectroscopy of methanol monomers and clusters: Neutral cluster distribution and size-specific detection of the OH stretch vibrations." *The Journal of chemical physics* 124.2 (2006).
91. Hu, Y. J., H. B. Fu, and E. R. Bernstein. "Infrared plus vacuum ultraviolet spectroscopy of neutral and ionic methanol monomers and clusters: New experimental results." *The Journal of chemical physics* 125.15 (2006).
92. Larsen, R. Wugt, Philipp Zielke, and Martin A. Suhm. "Hydrogen-bonded OH stretching modes of methanol clusters: A combined IR and Raman isotopomer study." *The Journal of chemical physics* 126.19 (2007).
93. Han, Hui-Ling, et al. "Infrared absorption of methanol clusters (CH₃OH)_n with n = 2–6 recorded with a time-of-flight mass spectrometer using infrared depletion and vacuum-ultraviolet ionization." *The Journal of chemical physics* 134.14 (2011).
94. Coussan, Stéphane, et al. "Infrared laser induced isomerization of methanol polymers trapped in nitrogen matrix. I. Trimers." *The Journal of chemical physics* 107.17 (1997): 6526-6540.
95. Coussan, S., et al. "Infrared photoisomerization of the methanol dimer trapped in argon matrix: monochromatic irradiation experiments and DFT calculations." *Chemical physics* 219.2-3 (1997): 221-234.
96. Coussan, S., et al. "IR-induced interconversions between five conformers of methanol dimers trapped in nitrogen matrix." *Chemical physics* 223.2-3 (1997): 279-292.
97. Perchard, J. P., and Z. Mielke. "Anharmonicity and hydrogen bonding: I. A near-infrared study of methanol trapped in nitrogen and argon matrices." *Chemical Physics* 264.2 (2001): 221-234.
98. Doroshenko, I. Yu. "Matrix isolation study of the formation of methanol cluster structures in the spectral region of C–O and O–H stretch vibrations." *Low Temperature Physics* 37.7 (2011): 604-608.

99. Hagemester, Fredrick C., Christopher J. Gruenloh, and Timothy S. Zwier. "Density functional theory calculations of the structures, binding energies, and infrared spectra of methanol clusters." *The Journal of Physical Chemistry A* 102.1 (1998): 82-94.
100. David, Jorge, Doris Guerra, and Albeiro Restrepo. "Structural characterization of the (Methanol)₄ potential energy surface." *The Journal of Physical Chemistry A* 113.38 (2009): 10167-10173.
101. Do, Hainam, and Nicholas A. Besley. "Structural optimization of molecular clusters with density functional theory combined with basin hopping." *The Journal of chemical physics* 137.13 (2012).
102. Kazachenko, Sergey, Satya Bulusu, and Ajit J. Thakkar. "Methanol clusters (CH₃OH)_n: Putative global minimum-energy structures from model potentials and dispersion-corrected density functional theory." *The Journal of chemical physics* 138.22 (2013).
103. Nishimura, Yoshifumi, et al. "Critical interpretation of CH–and OH–stretching regions for infrared spectra of methanol clusters (CH₃OH)_n (n=2–5) using self-consistent-charge density functional tight-binding molecular dynamics simulations." *The Journal of chemical physics* 141.9 (2014).
104. Heger, Matthias, Martin A. Suhm, and Ricardo A. Mata. "Communication: Towards the binding energy and vibrational red shift of the simplest organic hydrogen bond: Harmonic constraints for methanol dimer." *The Journal of Chemical Physics* 141.10 (2014).
105. Albrecht, Laura, and Russell J. Boyd. "Atomic energy analysis of cooperativity, anti-cooperativity, and non-cooperativity in small clusters of methanol, water, and formaldehyde." *Computational and Theoretical Chemistry* 1053 (2015): 328-336.

106. Vrhovsek, Aleksander, et al. "Hydrogen bonding and molecular aggregates in liquid methanol, ethanol, and 1-propanol." *The Journal of Physical Chemistry B* 115.46 (2011): 13473-13488.
107. Pogorelov, Valeriy, et al. "Temperature-controlled kinetics of the growth and relaxation of alcohol clusters in an argon matrix." *Molecular Physics* 108.17 (2010): 2165-2170.
108. Bloch, K., and C. P. Lawrence. "Hydrogen bond lifetimes and clustering of methanol in carbon tetrachloride solutions." *The Journal of Physical Chemistry B* 114.1 (2010): 293-297.
109. Pitsevich, G. A., et al. "Structure and vibrational spectra of gauche-and trans-conformers of ethanol: Nonempirical anharmonic calculations and FTIR spectra in argon matrices." *Low Temperature Physics* 39.4 (2013): 389-400.
110. Loru, Donatella, Isabel Peña, and M. EUGENIA Sanz. "Ethanol dimer: Observation of three new conformers by broadband rotational spectroscopy." *Journal of Molecular Spectroscopy* 335 (2017): 93-101.
111. Wassermann, Tobias N., et al. "Isomerization around C–C and C–O bonds in 1-propanol: Collisional relaxation in supersonic jets and selective IR photo-isomerization in cryogenic matrices." *Journal of Molecular Structure* 1025 (2012): 20-32.
112. Yu, Yuanqin, et al. "C β –H stretching vibration as a new probe for conformation of n-propanol in gaseous and liquid states." *Physical Chemistry Chemical Physics* 18.15 (2016): 10563-10572.
113. Wassermann, Tobias N., et al. "Structural preferences, argon nanocoating, and dimerization of n-alkanols as revealed by OH stretching spectroscopy in supersonic jets." *The Journal of Physical Chemistry A* 111.31 (2007): 7437-7448.
114. Doroshenko, Iryna, et al. "FTIR/PCA study of propanol in argon matrix: The initial stage of clustering and conformational transitions." *Low Temperature Physics* 40.12 (2014): 1077-1082.

115. Beć, Krzysztof B., et al. "A spectroscopic and theoretical study in the near-infrared region of low concentration aliphatic alcohols." *Physical Chemistry Chemical Physics* 18.19 (2016): 13666-13682.
116. Дорошенко, Ірина. "Автореферат: Нанорозмірні кластери у водневозв'язаних молекулярних рідинах." Київському національному університету імені Тараса Шевченка, МОН України (2015).
117. Булавін, Л. А., О. І. Куклін, А. В. Носовський, Д. В. Соловійов. "Нейтронні та рентгенівські дослідження ліпідних мембран" *Ін-т проблем безпеки АЕС. - Чорнобиль (Київ. обл.)* (2021): 160 с.
118. Elson, Elliot L., et al. "Phase separation in biological membranes: integration of theory and experiment." *Annual review of biophysics* 39 (2010): 207-226.
119. Lingwood, Daniel, and Kai Simons. "Lipid rafts as a membrane-organizing principle." *science* 327.5961 (2010): 46-50.
120. Kim K., Choi S. Q., Zell Z. A. et al. "Effect of cholesterol nanodomains on monolayer morphology and dynamics." *Proceedings of National Academy of Sciences of USA*. 110 (2013): E3054 – 60.
121. Severcan, Feride, Ipek Sahin, and Nadide Kazancı. "Melatonin strongly interacts with zwitterionic model membranes—evidence from Fourier transform infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry." *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes* 1668.2 (2005): 215-222.
122. Zhang, Rui, et al. "COVID-19: Melatonin as a potential adjuvant treatment." *Life sciences* 250 (2020): 117583.
123. Cecon, Erika, et al. "Therapeutic potential of melatonin and melatonergic drugs on K18-hACE2 mice infected with SARS-CoV-2." *Journal of Pineal Research* 72.1 (2022): e12772.
124. Wei, Congwen, et al. "HDL-scavenger receptor B type 1 facilitates SARS-CoV-2 entry." *Nature metabolism* 2.12 (2020): 1391-1400.

125. Choi, Keum S., Hideki Aizaki, and Michael MC Lai. "Murine coronavirus requires lipid rafts for virus entry and cell-cell fusion but not for virus release." *Journal of virology* 79.15 (2005): 9862-9871.
126. Ma, Lu, et al. "Prediction of Vapor– Liquid Equilibria Data from C– H Band Shifts of Raman Spectra and Activity Coefficients at Infinite Dilution in Some Aqueous Systems." *Industrial & engineering chemistry research* 44.17 (2005): 6883-6887.
127. Pogorelov, V., et al. "The structure of liquid alcohols and the temperature dependence of vibrational bandwidth." *Journal of molecular structure* 708.1-3 (2004): 61-65.
128. Pogorelov, V., et al. "Nanoscale molecular clusters and vibrational relaxation in simple alcohols." *Superlattices and microstructures* 44.4-5 (2008): 571-576.
129. Jumabaev, Abduvakhid, et al. "Raman and ab initio study of intermolecular interactions in aniline." *Vibrational Spectroscopy* 122 (2022): 103422.
130. Hushvaktov, Hakim, et al. "Study of formamide molecular clusters by Raman spectroscopy and quantum-chemical calculations." *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 749.1 (2022): 124-131.
131. Kozlovskaya, E. N., et al. "Raman spectroscopic and theoretical study of liquid and solid water within the spectral region 1600–2300 cm^{-1} ." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 196 (2018): 406-412.
132. Marekha, Bogdan A., et al. "ATR-IR spectroscopic observation on intermolecular interactions in mixtures of imidazolium-based ionic liquids CnmimTFSA (n= 2–12) with DMSO." *Journal of Molecular Liquids* 232 (2017): 431-439.
133. Thomas, R., C. Brink Shoemaker, and Klaas Eriks. "The molecular and crystal structure of dimethyl sulfoxide, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SO}$." *Acta Crystallographica* 21.1 (1966): 12-20.

134. Torii, Hajime, and Mitsuo Tasumi. "Raman noncoincidence effect and intermolecular interactions in liquid dimethyl sulfoxide: simulations based on the transition dipole coupling mechanism and liquid structures derived by Monte Carlo method." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 68.1 (1995): 128-134.
135. Ivanov, Evgeniy V., et al. "Densimetric Studies of Binary Solutions Involving H₂O or D₂O as a Solute in Dimethylsulfoxide at Temperatures from (293.15 to 328.15) K and Atmospheric Pressure." *Journal of solution chemistry* 41 (2012): 1311-1333.
136. Wiewior, Piotr P., Hideaki Shirota, and Edward W. Castner Jr. "Aqueous dimethyl sulfoxide solutions: Inter-and intra-molecular dynamics." *The Journal of chemical physics* 116.11 (2002): 4643-4654.
137. Zhang, Qiang, Xia Zhang, and Dong-Xia Zhao. "Polarizable force field for water-dimethyl sulfoxide systems: II properties of mixtures by molecular dynamics simulations." *Journal of Molecular Liquids* 145.2 (2009): 67-81.
138. Mrazkova, Eva, and Pavel Hobza. "Hydration of sulfo and methyl groups in dimethyl sulfoxide is accompanied by the formation of red-shifted hydrogen bonds and improper blue-shifted hydrogen bonds: An ab initio quantum chemical study." *The Journal of Physical Chemistry A* 107.7 (2003): 1032-1039.
139. Yang, Bo, et al. "Investigation of hydrogen bonding in Water/DMSO binary mixtures by Raman spectroscopy." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 228 (2020): 117704.
140. Singh, Shweta, Sunil K. Srivastava, and Dheeraj K. Singh. "Raman scattering and DFT calculations used for analyzing the structural features of DMSO in water and methanol." *RSC advances* 3.13 (2013): 4381-4390.
141. Foresman, J., and E. Frish. "Exploring chemistry." *Gaussian Inc., Pittsburg, USA* 21 (1996).
142. Kurth, S., M. A. L. Marques, and E. K. U. Gross. "Density-functional theory." (2005): 395-402.

143. Hohenberg, Pierre, and Walter Kohn. "Inhomogeneous electron gas." *Physical review* 136.3B (1964): B864.
144. Kohn, Walter, and Lu Jeu Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." *Physical review* 140.4A (1965): A1133.
145. Becke, Axel D. "A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories." *The Journal of chemical physics* 98.2 (1993): 1372-1377.
146. Lee, Chengteh, Weitao Yang, and Robert G. Parr. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density." *Physical review B* 37.2 (1988): 785.
147. Ramachandran, K. I., Deepa Gopakumar, and Krishnan Namboori. *Basis sets*. Springer Berlin Heidelberg, 2008.
148. Poirier, Raymond, Roy Kari, and Imre Gyula Csizmadia. "Handbook of Gaussian basis sets." (1985).
149. Griffiths, Peter R. "Fourier transform infrared spectrometry." *Science* 222.4621 (1983): 297-302.
150. Конончук, Г. Л., В. М. Прокопець, та В. В. Стукаленко. "Вступ до фур'є-оптики." К.: ВПЦ «Київський університет (2010).
151. Materials Instrumentation and Multimodal Imaging Core Facility. Renishaw InVia - Raman Microscope [інтернет-ресурс <https://www.colorado.edu/facility/mimic/instruments/renishaw-invia-raman-microscope>]
152. Barnes, Austin J. "Matrix Isolation Spectroscopy: Technique and Applications." *Low-Temperature Chemistry of the Atmosphere*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994. 351-372.
153. Doroshenko, Iryna. "Clustering processes in monohydric alcohols. " *LAP LAMBERT Academic Publishing* (2015): 74.

154. Doroshenko, I. Yu. "Matrix isolation study of the formation of methanol cluster structures in the spectral region of C–O and O–H stretch vibrations." *Low Temperature Physics* 37.7 (2011): 604-608.
155. Whittle, Eric, David A. Dows, and George C. Pimentel. "Matrix isolation method for the experimental study of unstable species." *The Journal of Chemical Physics* 22.11 (1954): 1943-1943.
156. Doroshenko, I., et al. "Matrix-isolation study of cluster formation in methanol: O–H stretching region." *Journal of Molecular Liquids* 157.2-3 (2010): 142-145.
157. Pogorelov, Valeriy, et al. "Temperature-controlled kinetics of the growth and relaxation of alcohol clusters in an argon matrix." *Molecular Physics* 108.17 (2010): 2165-2170.
158. Stepanian, S. G., A. Yu Ivanov, and L. Adamowicz. "Effect of low-temperature argon matrices on the IR spectra and structure of flexible N-acetylglycine molecules." *Low Temperature Physics* 42.12 (2016): 1167-1174.
159. Stepanian, Stepan G., Alexander Yu Ivanov, and Ludwik Adamowicz. "FTIR spectra and conformational structure of deuterio- β -alanine isolated in argon matrices." *Journal of Molecular Spectroscopy* 320 (2016): 13-24.
160. Dinu, Dennis F., et al. "The interplay of VSCF/VCI calculations and matrix-isolation IR spectroscopy—Mid infrared spectrum of $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ and $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{F}$." *Journal of Molecular Spectroscopy* 367 (2020): 111224.
161. ANTON, PAAR. "Instruction Manual: DMA 4100 M, DMA 4500 M, DMA 5000M." *Austria: Anton Paar* (2012).
162. Anton Paar. Density and density measurement [інтернет-ресурс <https://wiki.anton-paar.com/cn-cn/density-and-density-measurement/>]
163. Imai, T. "Molecular theory of partial molar volume and its applications to biomolecular systems." *Condensed Matter Physics* (2007).

164. Marcus, Yizhak. *Ions in Solution and their Solvation*. John Wiley & Sons, 2015.
165. Marcus, Yizhak. "The standard partial molar volumes of ions in solution. Part 4. Ionic volumes in water at 0– 100 C." *The Journal of Physical Chemistry B* 113.30 (2009): 10285-10291.
166. Redlich, Otto. "Molal Volumes of Solute. IV." *The Journal of Physical Chemistry* 44.5 (1940): 619-629.
167. van der Weg, Peter. "Additional Arguments for a Correction of the Debye-Hückel, Maxwell-Boltzmann Equations for Dilute Electrolyte Equilibria." *American Journal of Analytical Chemistry* 9.9 (2018): 406-422.
168. Szymaniec-Rutkowska, Anna, et al. "Does the partial molar volume of a solute reflect the free energy of hydrophobic solvation?" *Journal of Molecular Liquids* 293 (2019): 111527.
169. Zielenkiewicz, W., and J. Poznański. "Partial molar volumes of hydrophobic compounds—Insight into the solvation shell? Part I." *Journal of solution chemistry* 27 (1998): 245-254.
170. Caro, Rubén, et al. "Molar volumes and heat capacities of aqueous solutions of Mg (ClO₄)₂." *Journal of Chemical & Engineering Data* 65.7 (2020): 3735-3743.
171. Meija, Juris, et al. "Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report)." *Pure and Applied Chemistry* 88.3 (2016): 265-291.
172. Archer, Donald G., and Peiming Wang. "The dielectric constant of water and Debye-Hückel limiting law slopes." *Journal of physical and chemical reference data* 19.2 (1990): 371-411.
173. Hu, Bin, et al. "Densities and molar volumes of aqueous solutions of LiClO₄ at temperatures from 293 K to 343 K." *Journal of Chemical & Engineering Data* 61.4 (2016): 1388-1394.
174. Czapinska, Honorata, et al. "Halogen Atoms in the Protein–Ligand System. Structural and Thermodynamic Studies of the Binding of Bromobenzotriazoles by

- the Catalytic Subunit of Human Protein Kinase CK2." *The Journal of Physical Chemistry B* 125.10 (2021): 2491-2503.
175. Borsarelli, Claudio D., and Silvia E. Braslavsky. "The partial molar volume of the proton in water determined by laser-induced optoacoustic studies." *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 43.3 (1998): 222-228.
176. Frisch, M. J., et al. *Gaussian 09, Revision A.02*. Gaussian Inc Wallingford CT, (2009).
177. Wassermann, Tobias N., et al. "Isomerization around C–C and C–O bonds in 1-propanol: Collisional relaxation in supersonic jets and selective IR photoisomerization in cryogenic matrices." *Journal of Molecular Structure* 1025 (2012): 20-32.
178. Lu, Rong, et al. "Vibrational polarization spectroscopy of CH stretching modes of the methylene group at the vapor/liquid interfaces with sum frequency generation." *The Journal of Physical Chemistry B* 108.22 (2004): 7297-7306.
179. Yu, Yuanqin, et al. "Probe of alcohol structures in the gas and liquid states using C–H Stretching Raman spectroscopy." *Sensors* 18.7 (2018): 2061.
180. Yu, Yuanqin, et al. "New spectral assignment of n-propanol in the C–H stretching region." *Journal of Raman Spectroscopy* 47.11 (2016): 1385-1393.
181. Yu, Yuanqin, et al. "C β –H stretching vibration as a new probe for conformation of n-propanol in gaseous and liquid states." *Physical Chemistry Chemical Physics* 18.15 (2016): 10563-10572.
182. Jarmelo, S., et al. "C α –H Bond-Stretching Frequency in Alcohols as a Probe of Hydrogen-Bonding Strength: A Combined Vibrational Spectroscopic and Theoretical Study of n-[1-D] Propanol." *The Journal of Physical Chemistry A* 109.10 (2005): 2069-2077.
183. Meyliev, L., B. Kuyliev, I. Doroshenko, Ye. Vaskivskyi. "Quantum-chemical simulation of conformational diversity of propanol dimers." *Uzbek Physics Journal* 22.3 (2020): 182-187.

184. Grabowski, Sławomir J., ed. *Hydrogen bonding: new insights*. Vol. 3. Dordrecht: Springer, 2006.
185. Kučerka, Norbert, et al. "Models to analyze small-angle neutron scattering from unilamellar lipid vesicles." *Physical Review E* 69.5 (2004): 051903.
186. Ivankov, Oleksandr, et al. "Amyloid-beta peptide (25–35) triggers a reorganization of lipid membranes driven by temperature changes." *Scientific Reports* 11.1 (2021): 21990.
187. Breßler, Ingo, Joachim Kohlbrecher, and Andreas F. Thünemann. "SASfit: a tool for small-angle scattering data analysis using a library of analytical expressions." *Journal of applied crystallography* 48.5 (2015): 1587-1598.
188. Drolle, Elizabeth, et al. "Effect of melatonin and cholesterol on the structure of DOPC and DPPC membranes." *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes* 1828.9 (2013): 2247-2254.
189. Murugova, Tatiana, et al. "Structural changes introduced by cholesterol and melatonin to the model membranes mimicking preclinical conformational diseases." *General Physiology & Biophysics* 39.2 (2020).
190. Adhyapak, Pranav R., Suresh V. Panchal, and Appala Venkata Ramana Murthy. "Cholesterol induced asymmetry in DOPC bilayers probed by AFM force spectroscopy." *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes* 1860.5 (2018): 953-959.
191. Glende, Joerg, et al. "Importance of cholesterol-rich membrane microdomains in the interaction of the S protein of SARS-coronavirus with the cellular receptor angiotensin-converting enzyme 2." *Virology* 381.2 (2008): 215-221.
192. Sanders, David W., et al. "SARS-CoV-2 requires cholesterol for viral entry and pathological syncytia formation." *Elife* 10 (2021): e65962.

193. Angelov, Borislav, and Angelina Angelova. "Nanoscale clustering of the neurotrophin receptor TrkB revealed by super-resolution STED microscopy." *Nanoscale* 9.28 (2017): 9797-9804.
194. Sharma, Suresh Kumar, et al. "Study of solute–solute and solute–solvent interactions of N-acetyl glycine in aqueous d-fructose solutions at different temperatures." *Thermochimica Acta* 607 (2015): 1-8.
195. Stefaniuk, Anna, et al. "Isotope effects observed in diluted D₂O/H₂O mixtures identify HOD-induced low-density structures in D₂O but not H₂O." *Scientific Reports* 12.1 (2022): 18732.
196. Krumgalz, Boris S., Rita Pogorelsky, and Kenneth S. Pitzer. "Volumetric properties of single aqueous electrolytes from zero to saturation concentration at 298.15 K represented by Pitzer's ion-interaction equations." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 25.2 (1996): 663-689.
197. Chen, Chen-Tung, Robert T. Emmet, and Frank J. Millero. "The apparent molal volumes of aqueous solutions of NaCl, KCl, MgCl₂, Na₂SO₄, and MgSO₄ from 0 to 1000 bars at 0, 25, and 50°C." *Journal of Chemical and Engineering Data* 22.2 (1977): 201-207.
198. Wirth, Henry E. "Apparent and Partial Molal Volumes of Sodium Chloride and Hydrochloric Acid in Mixed Solutions¹." *Journal of the American Chemical Society* 62.5 (1940): 1128-1134.
199. Shannon, Robert D. "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides." *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography* 32.5 (1976): 751-767.
200. Marcus, Yizhak. "Ionic radii in aqueous solutions." *Chemical Reviews* 88.8 (1988): 1475-1498.

201. Zielenkiewicz, W., J. Poznański, and A. Zielenkiewicz. "Partial Molar Volumes of Alkylated Uracils-Insight into the Solvation Shell? Part II." *Journal of solution chemistry* 27 (1998): 543-551.
202. Zielenkiewicz, W., and J. Poznański. "Partial molar volumes-insights into molecular structure." *Journal of molecular liquids* 81.1 (1999): 37-45.
203. Archer, Donald G., and Peiming Wang. "The dielectric constant of water and Debye-Hückel limiting law slopes." *Journal of physical and chemical reference data* 19.2 (1990): 371-411.
204. Tissandier, Michael D., et al. "The proton's absolute aqueous enthalpy and Gibbs free energy of solvation from cluster-ion solvation data." *The Journal of Physical Chemistry A* 102.40 (1998): 7787-7794.
205. Marcus, Yizhak. "Thermodynamics of solvation of ions. Part 5. - Gibbs free energy of hydration at 298.15 K." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 87.18 (1991): 2995-2999.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ

Статті у наукових фахових виданнях:

1. Bulavin, L. A., D. V. Soloviov, O. I. Ivankov, I. Y. Doroshenko, M. M. Onuk, T. Y. Nikolaenko. "Cholesterol and Melatonin Exert Opposite Effects on the Interaction of Model DMPC Membranes with the SARS-CoV-2 S-Protein: A SANS Study". *Macromolecular Symposia*. Vol. 408 (2023): 2200029. (Особистий внесок: аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).
2. Jumabaev, A., H. Hushvaktov, B. Khudaykulov, A. Absanov, M. Onuk, I. Doroshenko, L. Bulavin. "Formation of Hydrogen Bonds and Vibrational Processes in Dimethyl Sulfoxide and Its Aqueous Solutions: Raman Spectroscopy and Ab Initio Calculations". *Ukrainian Journal of Physics*. Т. 68, №6 (2023): 375-375. (Особистий внесок: аналіз експериментальних даних, квантово-хімічні розрахунки, участь у написанні статті).
3. Doroshenko, Iryna, M. Onuk, L. Meyliev, B. Kuyliev. "Conformational composition of propanol in gaseous state and in matrix isolation". *Molecular Crystals and Liquid Crystals*". V. 747(1) (2022): 81-90. (Особистий внесок: аналіз експериментальних даних, квантово-хімічні розрахунки, участь у написанні статті).
4. Соловійов Д.В., Іваньков О.І., Булавін Л.А., Дорошенко І.Ю., Онук М.М. "Дослідження структурних особливостей взаємодії S-протеїну SARS-CoV-2 з ліпідними мембранами методом малокутового розсіювання нейтронів". *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія фізико-математичні науки*, №2 (2021): 127-130. (Особистий внесок: аналіз експериментальних даних, участь у написанні статті).

Тези наукових доповідей:

5. Onuk M., J. Poznański. "The Structural Behavior and Partial Molar Volumes of Ions in Aqueous Solution. "Book of abstracts of 25th International Conference on "Horizons in Hydrogen Bond Research", 2023. – Bologna, Italy – P. 83.

6. Onuk M., I. Doroshenko, D. Kostsiukevych, A. Nekboev, B. Kuyliev. "Influence of Environment on Vibrational Spectra of Hydrogen-Bonded Clusters". Book of abstract of 24th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science – SPO 2023 "STAND WITH UKRAINE", Taras Shevchenko National University of Kyiv and Shizuoka University, 2023, P. 2.

7. Doroshenko I., M. Onuk, O. Doroshenko, L. Meyliev, B. Kuyliev. "Conformational Composition of Propanol in Gaseous State and in Matrix Isolation". Book of abstracts of Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals". 2021. – Kyiv, Ukraine. – P. 40.

8. Onuk M., I. Doroshenko, D. Vashchuk, Ye. Hrabovskyi. "Quantum-Chemical Study of Conformational Properties of Propanol". Book of abstracts of Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals". 2021. – Kyiv, Ukraine. – P 46.

9. Onuk M., D. Solovyov, I. Doroshenko, T. Nikolaenko, O. Ivankov, L. Bulavin. Probing the interaction of SARS-CoV-2 receptor binding domain with model lipid membranes with spectroscopic methods // 13th International IUPAC Conference on Polymer-Solvent Complexes& Intercalates POLYSOLVAT-13, 9-13 November, 2021. - Osaka, Japan. – P. 75.

10. Doroshenko I., L. Bulavin, D. Solovyov, T. Nikolaenko, O. Ivankov, M. Onuk. Spectroscopic study of interaction of SARS-CoV-2 receptor binding domain with model lipid membranes // Materials of republican conference «Fundamental and innovative investigations in physics development and their perspectives». - October 14, 2021. – Tashkent, Uzbekistan. - P. 16 – 17.

ДОДАТОК Б

Таблиця Д1 – Розраховані геометричні параметри, дипольні моменти та енергії конформерів пропанолу в аргоновому середовищі.

| Конформер | Tt | Tg | Gt | Gg' | Gg |
|---------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| C α -C β , Å | 1,517 | 1,523 | 1,519 | 1,525 | 1,525 |
| C β -C γ , Å | 1,528 | 1,528 | 1,528 | 1,528 | 1,527 |
| C-O, Å | 1,427 | 1,425 | 1,428 | 1,427 | 1,427 |
| O-H, Å | 0,961 | 0,962 | 0,961 | 0,961 | 0,962 |
| C-C-C, ° | 112,57 | 112,62 | 113,52 | 113,72 | 113,51 |
| C α -O-H, ° | 108,63 | 108,34 | 108,73 | 108,63 | 108,28 |
| Дипольний момент, Д | 1,50 | 1,71 | 1,54 | 1,68 | 1,67 |
| Енергія E, хартрі | -194,434665 | -194,434862 | -194,434676 | -194,434635 | -194,43487 |
| Енергія E, кДж/моль | -510585,431 | -510585,947 | -510585,458 | -510585,351 | -510585,969 |
| ΔE , кДж/моль | 0,537899336 | 0,021147178 | 0,510223922 | 0,61766671 | 0 |

Таблиця Д2 – Густина, d (г/см³), водних електролітичних розчинів MgSO₄ при різних концентраціях, m (моль/кг), і температурах, T (°C).

| m, моль/кг | d, г/см ³ °C | | | | | | | | |
|---------------|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 20°C | 22,5°C | 25°C | 27,5°C | 30°C | 32,5°C | 35°C | 37,5°C | 40°C |
| 0,01011 | 0,99946 | 0,99890 | 0,99829 | 0,99762 | 0,99688 | 0,99610 | 0,99526 | 0,99438 | 0,99345 |
| 0,00674 | 0,99904 | 0,99849 | 0,99788 | 0,99720 | 0,99647 | 0,99569 | 0,99485 | 0,99397 | 0,99303 |
| 0,00493 | 0,99882 | 0,99827 | 0,99766 | 0,99699 | 0,99626 | 0,99547 | 0,99463 | 0,99375 | 0,99282 |
| 0,00328 | 0,99861 | 0,99806 | 0,99745 | 0,99678 | 0,99605 | 0,99527 | 0,99443 | 0,99355 | 0,99262 |
| 0 | 0,99822 | 0,99767 | 0,99706 | 0,99639 | 0,99566 | 0,99488 | 0,99404 | 0,99316 | 0,99223 |
| 0,01011 | 0,99946 | 0,99891 | 0,99830 | 0,99762 | 0,99689 | 0,99610 | 0,99526 | 0,99439 | 0,99345 |
| 0,00674 | 0,99905 | 0,99850 | 0,99789 | 0,99721 | 0,99648 | 0,99570 | 0,99486 | 0,99398 | 0,99305 |
| 0,00493 | 0,99883 | 0,99828 | 0,99766 | 0,99699 | 0,99626 | 0,99548 | 0,99464 | 0,99376 | 0,99283 |

| | | | | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 0,00328 | 0,99862 | 0,99807 | 0,99746 | 0,99679 | 0,99606 | 0,99528 | 0,99444 | 0,99356 | 0,99263 |
| 0 | 0,99819 | 0,99764 | 0,99703 | 0,99636 | 0,99564 | 0,99485 | 0,99402 | 0,99315 | 0,99221 |
| 0,00998 | 0,99945 | 0,99891 | 0,99828 | 0,99761 | 0,99688 | 0,99609 | 0,99525 | 0,99438 | 0,99345 |
| 0,00666 | 0,99903 | 0,99848 | 0,99787 | 0,99720 | 0,99647 | 0,99569 | 0,99485 | 0,99396 | 0,99301 |
| 0,00499 | 0,99884 | 0,99829 | 0,99767 | 0,99700 | 0,99626 | 0,99548 | 0,99463 | 0,99377 | 0,99284 |
| 0,00331 | 0,99862 | 0,99807 | 0,99745 | 0,99678 | 0,99605 | 0,99527 | 0,99444 | 0,99356 | 0,99263 |
| 0 | 0,99821 | 0,99765 | 0,99667 | 0,99573 | 0,99477 | 0,99381 | 0,99268 | 0,99314 | 0,99220 |

Таблиця ДЗ – Густина, d (г/см³), водних електролітичних розчинів КВr при різних концентраціях, m (моль/кг), і температурах, T (°C).

| m , моль/кг | d , г/см ³ | | | | | | | | |
|------------------|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 20°C | 22,5°C | 25°C | 27,5°C | 30°C | 32,5°C | 35°C | 37,5°C | 40°C |
| 0,01002 | 0,99905 | 0,99850 | 0,99789 | 0,99722 | 0,99649 | 0,99570 | 0,99486 | 0,99397 | 0,99304 |
| 0,00668 | 0,99878 | 0,99823 | 0,99762 | 0,99694 | 0,99622 | 0,99543 | 0,99460 | 0,99371 | 0,99279 |
| 0,00485 | 0,99863 | 0,99808 | 0,99747 | 0,99679 | 0,99607 | 0,99528 | 0,99445 | 0,99356 | 0,99263 |
| 0,00333 | 0,99848 | 0,99794 | 0,99732 | 0,99665 | 0,99593 | 0,99514 | 0,99430 | 0,99342 | 0,99250 |
| 0 | 0,99820 | 0,99766 | 0,99704 | 0,99637 | 0,99565 | 0,99486 | 0,99403 | 0,99314 | 0,99222 |
| 0,01002 | 0,99905 | 0,99851 | 0,99790 | 0,99722 | 0,99649 | 0,99572 | 0,99487 | 0,99399 | 0,99305 |
| 0,00668 | 0,99876 | 0,99821 | 0,99759 | 0,99692 | 0,99619 | 0,99541 | 0,99456 | 0,99369 | 0,99277 |
| 0,00485 | 0,99863 | 0,99809 | 0,99748 | 0,99680 | 0,99607 | 0,99530 | 0,99445 | 0,99357 | 0,99264 |
| 0,00333 | 0,99849 | 0,99794 | 0,99733 | 0,99666 | 0,99593 | 0,99515 | 0,99431 | 0,99343 | 0,99250 |
| 0 | 0,99820 | 0,99766 | 0,99704 | 0,99637 | 0,99564 | 0,99487 | 0,99402 | 0,99315 | 0,99222 |
| 0,01000 | 0,99906 | 0,99851 | 0,99790 | 0,99722 | 0,99650 | 0,99571 | 0,99487 | 0,99399 | 0,99306 |
| 0,00674 | 0,99878 | 0,99823 | 0,99762 | 0,99695 | 0,99620 | 0,99544 | 0,99459 | 0,99372 | 0,99275 |
| 0,00504 | 0,99864 | 0,99809 | 0,99748 | 0,99681 | 0,99608 | 0,99530 | 0,99444 | 0,99358 | 0,99265 |
| 0,00331 | 0,99849 | 0,99794 | 0,99733 | 0,99666 | 0,99593 | 0,99515 | 0,99430 | 0,99342 | 0,99250 |
| 0 | 0,99821 | 0,99765 | 0,99668 | 0,99574 | 0,99478 | 0,99382 | 0,99268 | 0,99314 | 0,99220 |

Таблиця Д4 – Густина, d (г/см³), водних електролітичних розчинів КСІ при різних концентраціях, m (моль/кг), і температурах, T (°C).

| m , моль/кг | d , г/см ³ | | | | | | | | |
|------------------|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 20°C | 22,5°C | 25°C | 27,5°C | 30°C | 32,5°C | 35°C | 37,5°C | 40°C |
| 0,01006 | 0,99868 | 0,99812 | 0,99752 | 0,99685 | 0,99612 | 0,99534 | 0,99450 | 0,99361 | 0,99268 |
| 0,00671 | 0,99854 | 0,99798 | 0,99738 | 0,99670 | 0,99597 | 0,99520 | 0,99436 | 0,99347 | 0,99255 |
| 0,00502 | 0,99844 | 0,99789 | 0,99728 | 0,99661 | 0,99588 | 0,99511 | 0,99426 | 0,99338 | 0,99244 |
| 0,00334 | 0,99837 | 0,99781 | 0,99721 | 0,99654 | 0,99581 | 0,99503 | 0,99419 | 0,99330 | 0,99238 |
| 0 | 0,99821 | 0,99765 | 0,99705 | 0,99637 | 0,99565 | 0,99487 | 0,99402 | 0,99314 | 0,99221 |
| 0,01006 | 0,99869 | 0,99813 | 0,99752 | 0,99685 | 0,99612 | 0,99534 | 0,99450 | 0,99362 | 0,99268 |
| 0,00671 | 0,99852 | 0,99797 | 0,99735 | 0,99668 | 0,99596 | 0,99517 | 0,99434 | 0,99345 | 0,99253 |
| 0,00502 | 0,99845 | 0,99790 | 0,99728 | 0,99661 | 0,99589 | 0,99511 | 0,99427 | 0,99339 | 0,99245 |

| | | | | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 0,00334 | 0,99837 | 0,99782 | 0,99721 | 0,99654 | 0,99582 | 0,99503 | 0,99420 | 0,99331 | 0,99238 |
| 0 | 0,99821 | 0,99766 | 0,99705 | 0,99637 | 0,99566 | 0,99487 | 0,99403 | 0,99315 | 0,99221 |
| 0,00998 | 0,99868 | 0,99813 | 0,99751 | 0,99684 | 0,99612 | 0,99533 | 0,99448 | 0,99361 | 0,99270 |
| 0,00665 | 0,99852 | 0,99798 | 0,99736 | 0,99669 | 0,99596 | 0,99518 | 0,99434 | 0,99347 | 0,99252 |
| 0,00499 | 0,99837 | 0,99790 | 0,99728 | 0,99660 | 0,99589 | 0,99510 | 0,99427 | 0,99339 | 0,99245 |
| 0,00330 | 0,99836 | 0,99782 | 0,99720 | 0,99653 | 0,99581 | 0,99502 | 0,99419 | 0,99331 | 0,99239 |
| 0 | 0,99820 | 0,99765 | 0,99667 | 0,99573 | 0,99478 | 0,99381 | 0,99268 | 0,99314 | 0,99221 |

Таблиця Д5 – Густина, d (г/см³), водних електролітичних розчинів K₂SO₄ при різних концентраціях, m (моль/кг), і температурах, T (°C).

| m , моль/кг | d , г/см ³ | | | | | | | | |
|------------------|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 20°C | 22,5°C | 25°C | 27,5°C | 30°C | 32,5°C | 35°C | 37,5°C | 40°C |
| 0,01005 | 0,99962 | 0,99906 | 0,99846 | 0,99778 | 0,99704 | 0,99626 | 0,99542 | 0,99453 | 0,99361 |
| 0,00670 | 0,99915 | 0,99860 | 0,99799 | 0,99732 | 0,99658 | 0,99580 | 0,99496 | 0,99408 | 0,99314 |
| 0,00508 | 0,99892 | 0,99837 | 0,99776 | 0,99709 | 0,99635 | 0,99557 | 0,99474 | 0,99385 | 0,99293 |
| 0,00338 | 0,99868 | 0,99813 | 0,99752 | 0,99685 | 0,99611 | 0,99534 | 0,99450 | 0,99362 | 0,99268 |
| 0 | 0,99821 | 0,99766 | 0,99705 | 0,99638 | 0,99565 | 0,99487 | 0,99404 | 0,99315 | 0,99222 |
| 0,01005 | 0,99962 | 0,99906 | 0,99845 | 0,99777 | 0,99704 | 0,99625 | 0,99542 | 0,99453 | 0,99360 |
| 0,00670 | 0,99915 | 0,99860 | 0,99799 | 0,99731 | 0,99658 | 0,99580 | 0,99496 | 0,99407 | 0,99314 |
| 0,00508 | 0,99893 | 0,99837 | 0,99776 | 0,99708 | 0,99635 | 0,99557 | 0,99473 | 0,99385 | 0,99292 |
| 0,00338 | 0,99869 | 0,99814 | 0,99752 | 0,99685 | 0,99612 | 0,99534 | 0,99450 | 0,99361 | 0,99269 |
| 0 | 0,99821 | 0,99766 | 0,99704 | 0,99637 | 0,99564 | 0,99486 | 0,99402 | 0,99314 | 0,99222 |
| 0,00996 | 0,99961 | 0,99906 | 0,99844 | 0,99777 | 0,99704 | 0,99625 | 0,99541 | 0,99451 | 0,99357 |
| 0,00664 | 0,99914 | 0,99859 | 0,99798 | 0,99730 | 0,99657 | 0,99578 | 0,99495 | 0,99405 | 0,99314 |
| 0,00498 | 0,99891 | 0,99836 | 0,99775 | 0,99708 | 0,99635 | 0,99557 | 0,99473 | 0,99384 | 0,99292 |
| 0,00330 | 0,99867 | 0,99813 | 0,99751 | 0,99684 | 0,99611 | 0,99533 | 0,99448 | 0,99360 | 0,99268 |
| 0 | 0,99821 | 0,99766 | 0,99705 | 0,99638 | 0,99565 | 0,99487 | 0,99404 | 0,99316 | 0,99223 |

Таблиця Д6 – Густина, d (г/см³), водних електролітичних розчинів Na₂SO₄ при різних концентраціях, m (моль/кг), і температурах, T (°C).

| m , моль/кг | d , г/см ³ | | | | | | | | |
|------------------|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 20°C | 22,5°C | 25°C | 27,5°C | 30°C | 32,5°C | 35°C | 37,5°C | 40°C |
| 0,01006 | 0,99953 | 0,99898 | 0,99836 | 0,99768 | 0,99695 | 0,99616 | 0,99532 | 0,99444 | 0,99350 |
| 0,00668 | 0,99910 | 0,99855 | 0,99793 | 0,99726 | 0,99652 | 0,99574 | 0,99490 | 0,99402 | 0,99308 |
| 0,00510 | 0,99891 | 0,99836 | 0,99774 | 0,99707 | 0,99633 | 0,99555 | 0,99471 | 0,99383 | 0,99289 |
| 0,00330 | 0,99864 | 0,99810 | 0,99748 | 0,99681 | 0,99608 | 0,99530 | 0,99446 | 0,99359 | 0,99265 |
| 0 | 0,99821 | 0,99765 | 0,99704 | 0,99637 | 0,99564 | 0,99486 | 0,99403 | 0,99314 | 0,99222 |
| 0,01006 | 0,99953 | 0,99898 | 0,99837 | 0,99769 | 0,99696 | 0,99617 | 0,99533 | 0,99444 | 0,99351 |
| 0,00668 | 0,99910 | 0,99855 | 0,99794 | 0,99727 | 0,99653 | 0,99575 | 0,99491 | 0,99402 | 0,99309 |
| 0,00510 | 0,99891 | 0,99836 | 0,99775 | 0,99708 | 0,99634 | 0,99556 | 0,99472 | 0,99383 | 0,99291 |

| | | | | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 0,00330 | 0,99863 | 0,99808 | 0,99748 | 0,99680 | 0,99607 | 0,99529 | 0,99445 | 0,99356 | 0,99263 |
| 0 | 0,99820 | 0,99765 | 0,99704 | 0,99637 | 0,99564 | 0,99486 | 0,99402 | 0,99314 | 0,99222 |
| 0,00994 | 0,99950 | 0,99895 | 0,99832 | 0,99763 | 0,99688 | 0,99610 | 0,99527 | 0,99438 | 0,99341 |
| 0,00663 | 0,99909 | 0,99854 | 0,99792 | 0,99725 | 0,99652 | 0,99573 | 0,99490 | 0,99400 | 0,99308 |
| 0,00499 | 0,99887 | 0,99832 | 0,99770 | 0,99703 | 0,99630 | 0,99552 | 0,99468 | 0,99379 | 0,99287 |
| 0,00329 | 0,99865 | 0,99810 | 0,99749 | 0,99682 | 0,99609 | 0,99531 | 0,99445 | 0,99358 | 0,99266 |
| 0 | 0,99825 | 0,99770 | 0,99709 | 0,99642 | 0,99569 | 0,99491 | 0,99408 | 0,99320 | 0,99226 |

Таблиця Д7 – Густина, d (г/см³), водних електролітичних розчинів NaBr при різних концентраціях, m (моль/кг), і температурах, T (°C).

| m , моль/кг | d , г/см ³ | | | | | | | | |
|------------------|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 20°C | 22,5°C | 25°C | 27,5°C | 30°C | 32,5°C | 35°C | 37,5°C | 40°C |
| 0,01007 | 0,99902 | 0,99847 | 0,99785 | 0,99718 | 0,99645 | 0,99566 | 0,99483 | 0,99394 | 0,99301 |
| 0,00673 | 0,99875 | 0,99820 | 0,99759 | 0,99691 | 0,99618 | 0,99540 | 0,99456 | 0,99368 | 0,99275 |
| 0,00501 | 0,99861 | 0,99806 | 0,99745 | 0,99677 | 0,99604 | 0,99526 | 0,99442 | 0,99354 | 0,99260 |
| 0,00333 | 0,99848 | 0,99793 | 0,99731 | 0,99664 | 0,99591 | 0,99513 | 0,99429 | 0,99341 | 0,99248 |
| 0 | 0,99820 | 0,99765 | 0,99704 | 0,99637 | 0,99564 | 0,99486 | 0,99402 | 0,99314 | 0,99220 |
| 0,01007 | 0,99900 | 0,99845 | 0,99783 | 0,99716 | 0,99643 | 0,99565 | 0,99480 | 0,99393 | 0,99298 |
| 0,00673 | 0,99874 | 0,99819 | 0,99757 | 0,99690 | 0,99617 | 0,99539 | 0,99455 | 0,99367 | 0,99274 |
| 0,00501 | 0,99862 | 0,99807 | 0,99746 | 0,99678 | 0,99605 | 0,99528 | 0,99443 | 0,99355 | 0,99262 |
| 0,00333 | 0,99849 | 0,99794 | 0,99732 | 0,99665 | 0,99592 | 0,99515 | 0,99430 | 0,99342 | 0,99249 |
| 0 | 0,99821 | 0,99766 | 0,99704 | 0,99637 | 0,99564 | 0,99487 | 0,99402 | 0,99315 | 0,99222 |
| 0,01002 | 0,99900 | 0,99845 | 0,99783 | 0,99716 | 0,99643 | 0,99565 | 0,99481 | 0,99393 | 0,99299 |
| 0,00669 | 0,99873 | 0,99819 | 0,99757 | 0,99690 | 0,99617 | 0,99539 | 0,99455 | 0,99367 | 0,99274 |
| 0,00501 | 0,99860 | 0,99805 | 0,99744 | 0,99677 | 0,99604 | 0,99525 | 0,99441 | 0,99353 | 0,99262 |
| 0,00332 | 0,99847 | 0,99792 | 0,99731 | 0,99664 | 0,99590 | 0,99512 | 0,99428 | 0,99341 | 0,99249 |
| 0 | 0,99821 | 0,99766 | 0,99705 | 0,99638 | 0,99565 | 0,99487 | 0,99404 | 0,99317 | 0,99224 |

Таблиця Д8 – Густина, d (г/см³), водних електролітичних розчинів NaCl при різних концентраціях, m (моль/кг), і температурах, T (°C).

| m , моль/кг | d , г/см ³ | | | | | | | | |
|------------------|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 20°C | 22,5°C | 25°C | 27,5°C | 30°C | 32,5°C | 35°C | 37,5°C | 40°C |
| 0,00992 | 0,99863 | 0,99807 | 0,99746 | 0,99678 | 0,99606 | 0,99528 | 0,99443 | 0,99355 | 0,99263 |
| 0,00662 | 0,99849 | 0,99793 | 0,99732 | 0,99665 | 0,99593 | 0,99515 | 0,99430 | 0,99343 | 0,99249 |
| 0,00497 | 0,99842 | 0,99787 | 0,99725 | 0,99658 | 0,99586 | 0,99508 | 0,99423 | 0,99335 | 0,99242 |
| 0,00330 | 0,99835 | 0,99780 | 0,99718 | 0,99651 | 0,99579 | 0,99501 | 0,99417 | 0,99327 | 0,99235 |
| 0 | 0,99822 | 0,99766 | 0,99705 | 0,99638 | 0,99566 | 0,99486 | 0,99403 | 0,99316 | 0,99223 |
| 0,00992 | 0,99863 | 0,99809 | 0,99748 | 0,99680 | 0,99608 | 0,99530 | 0,99446 | 0,99356 | 0,99263 |
| 0,00662 | 0,99847 | 0,99793 | 0,99732 | 0,99665 | 0,99593 | 0,99514 | 0,99430 | 0,99341 | 0,99248 |
| 0,00497 | 0,99842 | 0,99787 | 0,99725 | 0,99657 | 0,99585 | 0,99507 | 0,99423 | 0,99335 | 0,99244 |

| | | | | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 0,00330 | 0,99835 | 0,99780 | 0,99718 | 0,99651 | 0,99578 | 0,99500 | 0,99417 | 0,99329 | 0,99237 |
| 0 | 0,99820 | 0,99766 | 0,99705 | 0,99638 | 0,99566 | 0,99487 | 0,99404 | 0,99314 | 0,99222 |
| 0,00990 | 0,99863 | 0,99807 | 0,99747 | 0,99679 | 0,99606 | 0,99528 | 0,99444 | 0,99356 | 0,99263 |
| 0,00661 | 0,99851 | 0,99793 | 0,99729 | 0,99611 | 0,99510 | 0,99413 | 0,99309 | 0,99201 | 0,99075 |
| 0,00494 | 0,99842 | 0,99786 | 0,99726 | 0,99658 | 0,99585 | 0,99507 | 0,99423 | 0,99334 | 0,99242 |
| 0,00328 | 0,99835 | 0,99780 | 0,99719 | 0,99651 | 0,99579 | 0,99501 | 0,99417 | 0,99330 | 0,99234 |
| 0 | 0,99821 | 0,99765 | 0,99705 | 0,99637 | 0,99565 | 0,99488 | 0,99403 | 0,99316 | 0,99225 |

Таблиця Д9 – Густина, d (г/см³), водних електролітичних розчинів MgBr₂ при різних концентраціях, m (моль/кг), і температурах, T (°C).

| m , моль/кг | d , г/см ³ | | | | | | | | |
|------------------|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 20°C | 22,5°C | 25°C | 27,5°C | 30°C | 32,5°C | 35°C | 37,5°C | 40°C |
| 0,01005 | 0,99974 | 0,99919 | 0,99857 | 0,99790 | 0,99717 | 0,99639 | 0,99554 | 0,99466 | 0,99373 |
| 0,00671 | 0,99923 | 0,99868 | 0,99807 | 0,99739 | 0,99667 | 0,99588 | 0,99504 | 0,99415 | 0,99322 |
| 0,00505 | 0,99895 | 0,99841 | 0,99779 | 0,99712 | 0,99639 | 0,99561 | 0,99476 | 0,99388 | 0,99295 |
| 0,00338 | 0,99872 | 0,99817 | 0,99756 | 0,99688 | 0,99616 | 0,99537 | 0,99453 | 0,99365 | 0,99272 |
| 0 | 0,99826 | 0,99771 | 0,99710 | 0,99643 | 0,99570 | 0,99492 | 0,99407 | 0,99319 | 0,99226 |
| 0,01005 | 0,99973 | 0,99918 | 0,99856 | 0,99788 | 0,99715 | 0,99638 | 0,99553 | 0,99465 | 0,99372 |
| 0,00671 | 0,99924 | 0,99868 | 0,99807 | 0,99739 | 0,99666 | 0,99588 | 0,99504 | 0,99415 | 0,99322 |
| 0,00505 | 0,99897 | 0,99841 | 0,99780 | 0,99713 | 0,99640 | 0,99562 | 0,99478 | 0,99389 | 0,99296 |
| 0,00338 | 0,99873 | 0,99818 | 0,99757 | 0,99690 | 0,99617 | 0,99539 | 0,99455 | 0,99366 | 0,99273 |
| 0 | 0,99823 | 0,99768 | 0,99707 | 0,99640 | 0,99568 | 0,99490 | 0,99406 | 0,99318 | 0,99224 |
| 0,00978 | 0,99970 | 0,99914 | 0,99852 | 0,99785 | 0,99712 | 0,99633 | 0,99550 | 0,99459 | 0,99367 |
| 0,00651 | 0,99920 | 0,99864 | 0,99803 | 0,99736 | 0,99663 | 0,99585 | 0,99500 | 0,99412 | 0,99320 |
| 0,00489 | 0,99895 | 0,99840 | 0,99779 | 0,99711 | 0,99638 | 0,99560 | 0,99477 | 0,99388 | 0,99296 |
| 0,00324 | 0,99871 | 0,99815 | 0,99753 | 0,99687 | 0,99613 | 0,99536 | 0,99452 | 0,99363 | 0,99271 |
| 0 | 0,99822 | 0,99766 | 0,99705 | 0,99638 | 0,99565 | 0,99488 | 0,99404 | 0,99316 | 0,99224 |

Таблиця Д10 – Густина, d (г/см³), водних електролітичних розчинів MgCl₂ при різних концентраціях, m (моль/кг), і температурах, T (°C).

| m , моль/кг | d , г/см ³ | | | | | | | | |
|------------------|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 20°C | 22,5°C | 25°C | 27,5°C | 30°C | 32,5°C | 35°C | 37,5°C | 40°C |
| 0,01000 | 0,99897 | 0,99843 | 0,99781 | 0,99714 | 0,99641 | 0,99563 | 0,99480 | 0,99391 | 0,99297 |
| 0,00672 | 0,99871 | 0,99816 | 0,99755 | 0,99688 | 0,99615 | 0,99537 | 0,99453 | 0,99365 | 0,99272 |
| 0,00502 | 0,99860 | 0,99805 | 0,99744 | 0,99677 | 0,99604 | 0,99525 | 0,99442 | 0,99354 | 0,99261 |
| 0,00332 | 0,99846 | 0,99792 | 0,99730 | 0,99663 | 0,99591 | 0,99512 | 0,99429 | 0,99340 | 0,99246 |
| 0 | 0,99821 | 0,99766 | 0,99705 | 0,99638 | 0,99565 | 0,99487 | 0,99403 | 0,99315 | 0,99222 |
| 0,01004 | 0,99896 | 0,99842 | 0,99780 | 0,99713 | 0,99640 | 0,99563 | 0,99479 | 0,99392 | 0,99298 |
| 0,00668 | 0,99872 | 0,99817 | 0,99756 | 0,99688 | 0,99616 | 0,99538 | 0,99454 | 0,99367 | 0,99272 |
| 0,00501 | 0,99859 | 0,99805 | 0,99743 | 0,99676 | 0,99604 | 0,99527 | 0,99442 | 0,99355 | 0,99261 |

| | | | | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 0,00335 | 0,99847 | 0,99792 | 0,99731 | 0,99663 | 0,99591 | 0,99514 | 0,99429 | 0,99342 | 0,99248 |
| 0 | 0,99820 | 0,99765 | 0,99704 | 0,99637 | 0,99564 | 0,99487 | 0,99402 | 0,99315 | 0,99221 |
| 0,00999 | 0,99900 | 0,99844 | 0,99784 | 0,99717 | 0,99644 | 0,99564 | 0,99481 | 0,99393 | 0,99302 |
| 0,00667 | 0,99873 | 0,99817 | 0,99757 | 0,99689 | 0,99617 | 0,99535 | 0,99368 | 0,99365 | 0,99272 |
| 0,00499 | 0,99861 | 0,99805 | 0,99745 | 0,99678 | 0,99605 | 0,99526 | 0,99442 | 0,99354 | 0,99259 |
| 0,00332 | 0,99847 | 0,99792 | 0,99731 | 0,99663 | 0,99592 | 0,99513 | 0,99430 | 0,99342 | 0,99247 |
| 0 | 0,99821 | 0,99765 | 0,99705 | 0,99638 | 0,99565 | 0,99487 | 0,99403 | 0,99315 | 0,99224 |

Таблиця Д11 – Густина, d (г/см³), водних розчинів HCl при різних концентраціях, m (моль/кг), і температурах, T (°C).

| m , моль/кг | d , г/см ³ | | | | | | | | |
|------------------|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 20°C | 22,5°C | 25°C | 27,5°C | 30°C | 32,5°C | 35°C | 37,5°C | 40°C |
| 0,01005 | 0,99840 | 0,99785 | 0,99724 | 0,99656 | 0,99584 | 0,99506 | 0,99422 | 0,99334 | 0,99241 |
| 0,00670 | 0,99833 | 0,99778 | 0,99717 | 0,99650 | 0,99577 | 0,99500 | 0,99416 | 0,99328 | 0,99235 |
| 0,00504 | 0,99830 | 0,99775 | 0,99714 | 0,99647 | 0,99575 | 0,99496 | 0,99413 | 0,99325 | 0,99231 |
| 0,00336 | 0,99827 | 0,99772 | 0,99711 | 0,99643 | 0,99569 | - | 0,99409 | 0,99321 | 0,99228 |
| 0 | 0,99820 | 0,99766 | 0,99705 | 0,99638 | 0,99566 | 0,99487 | 0,99403 | 0,99315 | 0,99222 |
| 0,01003 | 0,99840 | 0,99785 | 0,99724 | 0,99656 | 0,99584 | 0,99507 | 0,99422 | 0,99334 | 0,99241 |
| 0,00670 | 0,99833 | 0,99779 | 0,99717 | 0,99650 | 0,99577 | 0,99499 | 0,99416 | 0,99328 | 0,99235 |
| 0,00501 | 0,99830 | 0,99776 | 0,99714 | 0,99647 | 0,99574 | 0,99496 | 0,99413 | 0,99325 | 0,99232 |
| 0,00334 | 0,99826 | 0,99772 | 0,99709 | 0,99575 | 0,99571 | 0,99494 | 0,99409 | 0,99317 | 0,99226 |
| 0 | 0,99820 | 0,99766 | 0,99704 | 0,99637 | 0,99564 | 0,99486 | 0,99403 | 0,99315 | 0,99222 |
| 0,00998 | 0,99840 | 0,99785 | 0,99724 | 0,99656 | 0,99582 | 0,99506 | 0,99421 | 0,99334 | 0,99241 |
| 0,00665 | 0,99833 | 0,99778 | 0,99718 | 0,99650 | 0,99578 | 0,99499 | 0,99415 | 0,99328 | 0,99235 |
| 0,00497 | 0,99829 | 0,99775 | 0,99714 | 0,99646 | 0,99574 | 0,99496 | 0,99411 | 0,99324 | 0,99231 |
| 0,00331 | 0,99826 | 0,99772 | 0,99711 | 0,99643 | 0,99571 | 0,99493 | 0,99408 | 0,99321 | 0,99228 |
| 0 | 0,99821 | 0,99766 | 0,99706 | 0,99638 | 0,99566 | 0,99486 | 0,99403 | 0,99316 | 0,99223 |

ПОДЯКА

Я хочу висловити свою подяку усім людям, які сприяли реалізації моєї дисертаційної роботи. Моєму науковому керівнику доктору фізико-математичних наук, старшому досліднику Дорошенко Ірині Юріївні за її керівництво, мудрі поради та постійну підтримку впродовж всіх років навчання. Я ціную можливість, яку вона надала мені для самостійного дослідження моїх наукових інтересів та експериментів з новими ідеями. У мене була можливість налагоджувати зв'язки з молодими дослідниками Європи, вчитися самостійно, помилятися і розвиватися як науковець.

Моя робота була б неможливою без фінансової та матеріальної підтримки з різних джерел, таких як Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Інститут біохімії та біофізики Польська академія наук та інші.

Дуже вдячна професору Ярославу Познанському та членам лабораторії молекулярних основ біологічної активності Марії Віневській-Шаєвській, Славоміру Касперовичу та Анні Стефанюк, на яких я могла рівнятися і вчитися. Працювати разом з вами було чудовим досвідом.

Висловлюю подяку рецензентам Науменко Антоніні Прокопівні та Лазаренко Максиму Михайловичу, а також викладачам та науковим співробітникам, зокрема кафедрі експериментальної фізики та Башмаковій Наталії Володимирівні, фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка за здобуті знання і досвід.

Дуже вдячна моїм рідним та друзям за їхню постійну підтримку та розуміння. Моїй мамі Ліані та батькові Миколі, які змалечку направляли мене на цей шлях у науку та допомагали в усіх аспектах мого життя. Моєму братові Владиславу, який завжди виручав мене, де б я не була. Моїм друзям у Варшаві Ані, Камілю та їхнім діткам, які для мене стали рідними та завжди були поруч, розділяючи як взлети, так і падіння. Я знаю, що можу на вас розраховувати і це дає мені сміливість мріяти та ризикувати.