

PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi Kar

Fizika Doktori Iskola

Kozmotróp és kaotróp ionok hatása eltérő méretű és szerkezetű vízklaszterek megoszlásának hőmérsékletfüggésére

Doktori értekezés

Kovács Ferenc

Témavezető:
Dr. Kunsági-Máté Sándor
egyetemi tanár



Pécs
2024

„Minden dolog princípiuma a víz.”

Milétoszi Thalész (Kr. e. 624 körül – Kr. e. 546 körül)

„A víz H₂O - két rész hidrogén, egy rész oxigén. Van azonban egy harmadik alkotórésze és senki nem tudja mi az.”

D. H. Lawrence (1885 – 1930.)

„A víz a Természet hajtóereje.”

Leonardo da Vinci (1452 – 1519).

„Úgy hiszem, hogy ... a hidrogénkötés fiziológiára gyakorolt hatását minden más szerkezeti tulajdonságnál lényegesebbnek fogják találni.”

Linus Pauling (1901 – 1994.)

„Az Élet nem létezne a Földön, ha a víz egy szokványos folyadék volna.”

Kananenka és Skinner, 2020

„Ha létezik varázslat ezen a bolygón, az a vízben rejlik.”

Loren Eiseley (1907 – 1977.)

**„A víz molekuláris szerkezete minden Élet lényege.
Az Élet a szilárd anyag dallamára táncoló víz.”**

Dr. Szent-Györgyi Albert (1893 – 1986.)

Tartalomjegyzék

Rövidítések, kifejezések jegyzéke	5
1. Bevezetés	7
2. Elméleti áttekintés	9
2.1. Makroszkopikus víz.....	9
2.2. Vízmolekula.....	10
2.3. Hidrogénkötés	11
2.4. Vízklaszterek	15
2.5. Víz vibrációja	17
2.6. Hofmeister sor	20
2.7. Kozmotróp és kaotróp anyagok.....	22
2.8. A modellünk	23
3. Célkitűzések.....	26
4. Alkalmazott műszerek, anyagok és módszerek.....	27
4.1. Alkalmazottt műszerek.....	27
4.2. Alkalmazottt vegyszerek	30
4.3. Alkalmazott módszerek.....	30
4.4. Adatfeldolgozás	32
5. Eredmények és tárgyalás.....	34
5.1. Vízszerkezet foszfát anion deprotonálódása során	34
5.1.1. Ultratiszta víz és foszforsav oldat összehasonlítása	34
5.1.2. Foszfácion deprotonálódása.....	39
5.2. Vízszerkezet kozmotróp és kaotróp sók ionjai körül	45
5.2.1. Víz, kálium- és nátrium-perklorát oldatok összehasonlítása	45
5.2.2. Víz, kálium- és nátrium-szulfát oldatok összehasonlítása.....	50

5.3. Elméleti számítások	54
5.4. Limitációk.....	56
5.5. További kutatási irányok	57
7. Összefoglalás.....	59
8. Új tudományos eredmények – tézispontok	62
9. Summary	63
10. New scientific results.....	66
11. Közleményjegyzék.....	67
11.1. Jelen értekezés alapjául szolgáló folyóirat-közlemények	67
11.2. Egyéb folyóirat-közlemények.....	67
12. Irodalomjegyzék.....	69
13. Köszönetnyilvánítás	87

Rövidítések, kifejezések jegyzéke

kozmotróp - görög κοσμος, rend szóból, „struktúraalkotó” anyagokra használják, a hatás akár ellentétes is lehet az első solvatációs héj és a tömbvíz között

kaotróp - görög chaos, zűrzavar szóból, „struktúrabontó” anyagokra használják, a hatás akár ellentétes is lehet az első solvatációs héj és a tömbvíz között

donor, akceptor – a hidrogénkötés szövegkörnyezetében a két vízmolekula közötti kötéshez az egyik molekula adományozza a protont (protondonor), a másik befogadja (protonakceptor), ugyanebben a kötésben az elektron adakozás a fordítottja

„pislákolás” (flickering) – vízklaszterek két energiagáttal elválasztott, jól elkülönülő állapot között, hidrogénkötések ereje és hossza is fluktuál, ezzel szokás jellemezni a struktúrák rövid élettartamát (klaszterek felezési ideje 10^{-10} - 10^{-11} s), permanens molekuláris forma nélküli hosszan tartó klaszteres elrendezés, ahol a molekulák relatíve nagy sebességgel cserélnek klasztert

„Zündel” kation – $H_5O_2^+$, szimmetrikus dioxóniumion, két vízmolekula nemkötő elektronpárjaikkal egymás felé fordulva, a két oxigén atom között egy protonnal, a protoncsere és –mozgás alapvető lépése

„Eigen” kation – $H_9O_4^+$, hidratált oxóniumion, a központi oxónium ion forgásszimmetrikusan elhelyezkedő három hidrogénatomjához egy-egy, összesen három vízmolekula koordinált nemkötő elektronpárjaival fleéje fordulva, az alakja nem sík, hanem lapos, háromszög alapú piramis, az oxóniumion oxigénatomja képezi a központi, a három vízmolekula az alap csúcsait, inverzióval képes változtatni az alakját, ilyenkor kifordulva a másik irányba áll az oxóniumion oxigénatomja

„Sztobjanov” kation – $H_{13}O_6^+$ hidratált „Zündel” kation, ahol mind a négy hidrogénhez egy-egy vízmolekula koordinált

beesés, beomlás (puckering, puckered) – a dodekaéderes solvét héjban egyes vízmolekulák képesek a hidrogénkötések meghajlásával közelebb kerülni a hidratált ionhoz, így összehúzódik a klaszter, a beesés részleges, a beomlás a legkisebb lehetséges konformáció

kiterjedt struktúra (KS), alacsony sűrűségű víz (ASV) – a dodekaéderes, ikozaéderes szerkezetű, kétállapotú víz egyik jellemző megjelenési formája, a klaszter kiterjedt, kifeszített, a hidrogénkötések egyenesek, erősek, a vízmolekulák egymástól távol vannak, ezért a sűrűség alacsony

összeomlott struktúra (ÖS), magas sűrűségű víz (MSV) – a dodekaéderes, ikozaéderes szerkezetű, kétállapotú víz egyik jellemző megjelenési formája, a klaszter összeomlott, a hidrogénkötések hajlottak, gyengék, a vízmolekulák közel vannak egymáshoz, ezért a sűrűség magas

contact ion par (CIP) – kontakt ionpár, mikor a disszociált ionok között nincs oldószermolekula

solvent-shared ion par (SIP, SSIP) – oldószer szeparált ionpár, mikor a disszociált ionok közös eső részén osztoznak a hidratáló vízmolekulákon

solvent-separated ion pair, doubly solvent (2SIP, DSSIP) – kétszer oldószer szeparált ionpár, mindkét ion megőrzi hidratációs héjának vízmolekuláit, ezek között nincsen közös

trimetilamin N-oxid (TMAO)

1. Bevezetés

A víz a világegyetem két legelterjedtebb reakcióképes elemének lehetséges legegyszerűbb szerkezetű, egy oxigénből és két hidrogénből álló molekulája. A víz a hidrogén után a második legelterjedtebb molekula, amely egyben a legkisebbek és legkönnyebbek közül is való. Szintelen, szagtalan, íztelen, átlátszó, mindenütt körül vesz bennünket – ezt isszuk, ebben fürdünk, ezzel mosunk és főzünk. Testünk felét, kétharmadát a víz adja, de akár túl sok van belőle, akár túl kevés, az bajt jelent. A nyári aszály élelmiszerhiányt és éhínséget, a tavaszi és őszi villámárvizek sérüléseket, halált okozhatnak, betegségeket terjeszthetnek. Hétköznapisága miatt még kutatók is könnyen elsiklnak a víz különleges tulajdonságai, viselkedése felett, önmagukban végletesen leegyszerűsítve azt – elhanyagolva éppen azokat a részleteket, amik olyannyira elengedhetlenné, megkerülhetlenné teszik ezt az anyagot.

Okkal ebből áll a testünk: víz nélkül az Élet nem képes sem fennmaradni, sem terjeszkedni, egyszerre oldószer és oldott anyag, reagens, katalizátor. Élettanilag meghatározó molekula, amely fehérjék, nukleinsavak és egész sejtek szerkezetét határozza meg. Százszor több víz molekula van a szervezetünkben, mint az összes többi molekula száma együttevve és milliárdszor több, mint örökítőanyag. Így nézve nem csoda, hogy a világ vallásaiban az energiaforrást jelentő nap mellett a víznek van hasonlóan meghatározó kultusza és ma is ezt keressük oly töretlenül a világűr közeli és távoli égitestjein.

Kicsi mérete meghazudtolja egyedi tulajdonságait és összetett viselkedését, és, noha a világ egyik legtöbbször kutatót anyaga, a működése mögött meghúzódó tudományos összefüggések igencsak kevésbé ismertek. Sok - köztük jelentős számú, nagy port kavaró - magyarázat és publikáció született a modellezésére, viselkedésének magyarázatára, amelyek kudarcot vallottak – és ez igaz a mai napig. Az Élet nem létezhetne, ha a víz egy hagyományos folyadék lenne - ahogy azt Kanenka és Skinner megfogalmazták.

A víz önmagában is izgalmas szerkezetén túl különös érdeklődés övezi a víz és biomolekulák gyenge kölcsönhatásait. Kutatócsoportunk az elmúlt 20 évben sok vizsgálatot végzett vizes közegben az élettanilag fontos molekulák közötti gyenge kölcsönhatások területén, különös tekintettel arra, ahogy vízmolekulák átrendeződnek a kölcsönható molekulák hidratációs héját elhagyva [1, 2]. A tiszta víz szerkezetén túl a gyenge kölcsönhatások különleges figyelmet kapnak a gyógyszerészet,

élet- és orvostudományok területein kvantum kémiai topológiai szemszögből [3, 4], hiszen az egyensúlyi komplexképződést alapjában meghatározzák az entrópia változásai.

Ebben a munkában az ionos oldott anyagok a víz struktúrájára kifejtett hatását tanulmányoztuk. A foszforsav kozmotróp és kaotróp hatásait, ahogy a foszfát anion kaotrópból kozmotrópba megy át az egyre emelkedő pH-val, ill. az ionos kaotróp nátrium- és kálium-perklorát, ill. kozmotróp nátrium- és kálium-szulfát a folyékony víz szerkezetére gyakorolt hatása volt vizsgálatunk tárgya. Ez a tulajdonság különösen érdekes a foszforsav viselkedésében: a deprotonálódás szerint az enyhén kaotróp H_2PO_4^- fokozatosan kozmotróppá válik, ahogy HPO_4^{2-} és PO_4^{3-} alakokat ölt.

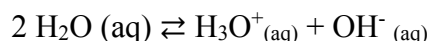
2. Elméleti áttekintés

2.1. Makroszkopikus víz

Mivel a víz molekula majdnem minden más molekulánál kisebb, ezért folyékony és szilárd állapotban (jég) egyaránt nagy sűrűségben található - egy liter szobahőmérsékletű (25°C) víz majdnem egy kilogramm (997 g) és $3,3 \times 10^{24}$ darab molekulát tartalmaz [6].

A dipólusok magas sűrűsége, ezek erős korrelációja szokatlanul magas dielektromos konstanssal (permittivitással) ruhazza fel a vizet, amitől az sók kiváló oldószere. A hidrogénkötések segítik az oxigén és nitrogén atomokkal rendelkező hidrophil molekulák (pl. alacsony molekulatömegű alkoholok) oldódását. Az oldhatóságok a hőmérséklettel nagymértékben változnak, ami erősen korrelál a víz hidrogénkötéseinek donor-akceptor változásaival. Kicsiny moláris térfogata szintén hozzájárul, hogy sók erélyes oldószere, mivel csökkenti a Coulomb erőket az ellentétes töltésű ionok között és lehetőséget ad több, az oldott ionok és a vízmolekulák közötti stabilizáló kölcsönhatás kialakulására [6].

Sok más oldószerral ellentétben a víz disszociál:



így igen széles tartományon keresztül képes a sav-bázis reakciókban részt venni, oldószerként képes savaktól protont befogadni, ill. lúgoknak protont adni – amfoter tulajdonsága ezzel az Élet egyik sarokkövévé teszi [6].

Normál esetben a tisztított folyékony víz molekulák [7] és ionok keveréke, beleértve H₂O-n túl HDO (~10⁻² %), H₃O⁺ és OH⁻ (~10⁻⁶ %), H₂O₂ (10⁻⁷ %), CO₂ (~10⁻⁴ %), O₂ (10⁻⁴ %) és N₂ (~10⁻³ %) tartalmat. A „tisztá folyékony víz” (kizárólag ¹H₂¹⁶O-ból álló) csak számítógépes szimulációkban létezik és még a „csak H₂O” is tartalmaz ortho és para formákat - bár ezt az egyszerűség kedvéért nem szokták figyelembe venni. A H₂O úgy is ismert, mint könnyűvíz, a D₂O a nehézvíz (sűrűsége 25°C-on 111%-a a H₂O-énak), a T₂O pedig a szupernehézvíz (sűrűsége 25°C-on 122%-a a H₂O-énak). Bár általában alacsony (~16 mM) a víz deutérium tartalma, az ilyen víz tulajdonságai eltérnek a csak könnyű hidrogént tartalmazóétól [8]. Bármely, természetben előforduló víz mintában kilenc stabil (elméletileg 355) izotopológja lehet a víznek, ami 15-re növekszik, ha a hidrogén és deutérium mágneses spinjét is figyelembe vesszük [6].

A víz nehezebb megjelenési formái (D_2O , ahol $D = 2,0141$ g/mol deutérium és T_2O , ahol $T = 3,016$ g/mol trícium) a könnyűvízénél (H_2O , ahol $H = 1,0087$ g/mol prócium) erősebb hidrogénkötéseket alkotnak és kevésbé rezegnek. Emiatt rendezettebbek, mint a szokványos víz, nagyobb a moláris térfogatuk, több hidrogénkötésük van és tetraéderebbek [9].

Egyszerre nem toxikus és kiváló oldószer, ami miatt a víz a preferált oldószere igen sok vegyi reakciónak [10]. A vizes solvatáció két lépcsőben történik, először egy gyors ($<ps$) átrendeződés zajlik le, ami ellensúlyozza az oldott anyag polaritását, de „feszültséget” kelt a hidrogénkötések hálózatában, majd ezt követi ennek lassú ($>ns$) relaxációja, amit egyes vízmolekulák új irányba fordulása tesz lehetővé [11].

2.2. Vízmolekula

A víz egy kicsiny, két könnyű hidrogén atomból és egy náluk 16-szor nehezebb oxigénatomból álló, V-alakú molekula. A molekula elektromosan semleges, de poláros, mert benne a negatív és pozitív töltések középpontjai eltérő helyen találhatóak. Minden hidrogénatom egy pozitívan töltött protonból álló maggal és az azt körülvevő, egyetlen negatív töltésű elektron által alkotott „felhővel” rendelkezik. Az oxigénatom magja nyolc pozitívan töltött protonból és nyolc, töltéssel nem rendelkező neutronból áll, melyet körbe vesz a nyolc negatív töltésű elektron „felhője”. A molekula létrejöttékor a tíz elektron párosával öt atompályát alkot, egy pár közel az oxigénhez, kettő „magányos párként” távolabb kering, kettő pár pedig a két egyforma O-H kovalens kötést alkotja. Ez az utóbbi négy pár egymást taszítva tetraédert közelítő alakban alkot „felhőt” és ez okozza a vízmolekula V-alakját. Az oxigénatom magjának relatíve nagy (8^+) pozitív töltése és közelsége erősebben (elektronegativitása 3,44) vonzza ezeket az elektronokat, mint az egyszeresen pozitív töltésű hidrogén magok (elektronegativitása 2,2). Ez a hidrogénatomoktól az oxigénatom felé irányuló töltéstranszferrel jár, részben megfosztva a hidrogénatomokat elektronjaiktól. Ezek részben pozitív töltést fognak képviselni, így lesz poláros a vízmolekula. A V-alakú molekula pozitív töltéseinek középpontja (félúton a két hidrogén atom között) nem esik egybe a negatív töltések középpontjával (ami az oxigén atom), folyékony vízben ez egy 0,061 nm távolság által elválasztott egyszeresen negatív és egyszeresen pozitív töltésnek megfelelő dipólus momentumot teremt [6].

Az egyes vízmolekuláknak a rájuk jellemző energia és környezet szerint eltérő értékeik vannak, folyékony vízben az átlagos O-H kötéshossz kb. 0,097 nm, az átlagos H-O-H szög pedig 106° . Izolált $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$ és $H_2^{18}O$ molekulák számított O-H kötéshossza 0,957854 Å, a H-O-H szög pedig $104,500^\circ$. Légnemű víz kísérleti értékei az O-H kötésre 0,95718 Å, a H-O-H szögre

104,474° [12]. Ezek az értékek termodinamikailag a legstabilabbak, bár a kötések ezen értékek körül némileg rezegnek – vibrációs szinttől függően akár 180°-ot is bezárhat a H-O-H kötés [13].

A víz nagyon reakcióképes molekula, bár folyékony, szobahőmérsékletű vízben a hidrogénkötések kiterjedt hálózata jelentősen mérsékli ezt a tulajdonságát. Különösképpen léghő gáz fázisú víz molekulái mutatják ezt, amelyek egyaránt képesek reaktánsok, oxidáló és redukáló szerek, savak, lúgok, komplexálók, felületaktív anyagok lenni, ill. katalizátorként viselkedni [14, 15].

A hidrogénatom nem csak a saját oxigénatomjához kötődik kovalens módon, hanem a közelben lévő egyéb oxigénatomok is vonzzák – ez az alapja a hidrogénkötésnek. Folyékony állapotban a három atom nem marad folytonosan együtt, a hidrogénatomok protonálódással/deprotonálódással folyamatosan cserélődnek vízmolekulák között és így „közlekednek” víz „huzalok” mentén. Savak és lúgok is elősegítik ezt, még a (7-es pH-n) leglassabb állapotukban is átlagosan csak egy ezredmásodperc hosszáig maradnak együtt a vízmolekula atomjai – bár ez az idő jelentősen hosszabb, mint a víz hidrogénkötéseivel, ill. hidratálódással foglalkozó vizsgálatok időtartama, ezért a vizet sok esetben (tévesen) egy konstans szerkezetnek tekintik [6].

A nehézvíz (D₂O) hasonló, de némileg eltérő tulajdonságokkal rendelkezik. A deutériumatom (D) a hidrogén egyik stabil izotópjá, amelyben a magban a proton mellett egy neutron is található, így majdnem megkétszerezi a tömegét. D₂¹⁶O-ra a számított kötéshossz és kötésszög 0,957835 Å, 104,490°. Általánosságban D₂O reakciók lassabban mennek végbe, mint H₂O reakciók [6].

2.3. Hidrogénkötés

Az OH kötést alkotó elektronok az oxigén atomhoz való vonzódása az oxigén atomhoz képest hiányt hagy hátra a hidrogén atom túlsó felén, emiatt az OH hidrogén és egy szomszédos vízmolekula oxigén atomja vonzzák egymást. A hidrogénkötés molekulák között és molekulákon belül ható, gyenge, ill. közepes erejű [16] vonzó erő egy molekula telített vegyértékhéjű XH-csoportja és egy telített vegyértékhéjű Y atom között [17]. Ilyen akkor alakul ki, amikor viszonylag nagy erők vonzanak egy helyett kettő (vagy több) részlegesen negatívan töltött (oxigén vagy nitrogén) atomhoz egy köztük fekvő, részlegesen pozitívan töltött hidrogén atomot, amely így kapcsolatként működik ezek között [18]. Ez akkor a legerősebb, ha az egyik molekula OH kötése egyenesen a szomszédos molekula oxigén atomjára mutat, vagyis a három atom (O-H ... O) egy egyenesbe esik és az oxigén atomok 300 pm-nél közelebb vannak egymáshoz. Bármely rezgés, amely egybeesik hidrogénkötés irányával, erősíti azt, bármely arra derékszögű rezgés pedig gyengíti az erejét. A gyengébbek

elektrosztatikus kölcsönhatásként, erősebbek kovalens kötéshez hasonlatosan viselkednek. Dinamikusan „pislákolnak”, azaz pikoszekundum nagyságrendű idő alatt (háromszor gyorsabban, mint a hidrogénkötések cserélődése) a felszakadt kötések legtöbbször (>97%) újraalakul, mielőtt az atomok messzebbre távolodnának egymástól [19]. A három atom nem kapcsolódik össze folyamatosan – a vízmolekulák nem birtokolják a protonokat, azok rendezett módon partnert cserélhetnek a hálózatban -, mivel a hidrogénatom protonáció-deprotonáció miatt ms-os skálán folyamatosan cserélődik a szomszédos vízmolekulák között [6].

A kis méretük miatt nagy sűrűségben álló szomszédos molekulák ilyen vonzása erős összetartást, kohéziós hatást eredményez. A hidrogénkötés, bár kohezív, egyben távol is tartja egymástól a molekulákat. Ezen kettő, a környező feltételekkel változó hatás ütközése az, ami felruházza a vizet oly sok szokatlan tulajdonságával [6].

A víz hidrogénkötésében a hidrogén atom kovalensen kötődik a vízmolekula oxigénatomjához (492,2145 kJ/mol [20]), amit kiegészít egy ráadás vonzás (23,3 kJ/mol [21]). Ez az utóbbi energia (ΔH) szükséges a kötés felszakításához és az atomok egymástól való eltávolításához, megegyezik a párolgáshővel. A molekulát ugyanazon a helyen hagyva, pusztán a hidrogénkötést felszakítva ennek az energiának csupán 25%-ára van szükség [22], ez kb. 6,3 kJ/mol, ami alig több, mint az átlagos ütközési energia kétszerese. Az (átlagosan 2,479 kJ/mol energiájú) ütközések 2%-ának nagyobb az energiája, mint a kötések felbontásához szükséges (9,8 kJ/mol) energia [23]. Az egyatomos gázoknál alacsonyabb energiájú kollektív alapállapotért a hidrogénkötés a felelős [6].

A hidrogénkötés kialakításában jelentős szerepet játszik többek között a nagy ($<30 \text{ \AA}$, $\sim 1/r$) távolságú elektrosztatikus vonzás (1). A kovalens vonzásnak (2) határozott iránya van és elősegíti a hidrogénkötésű gyűrűk létrejöttét, erősen függ a molekulák térbeli elhelyezkedésétől ($<6 \text{ \AA}$, $\sim 1/r^4$). Szerepet játszik a helyi környezettől függően egyre erősödő kooperatív, a töltések és elektronfelhők közötti eredő vonzásból származó ($<8 \text{ \AA}$) poláros vonzás (3) és a kis ($<4 \text{ \AA}$, $\sim 1/r^{12}$) hatótávolságú elektron taszítás (4). Az elektronfelhők átlapolása a vonzó elemek nélkül 3,2–3,4 \AA távolságban tartaná a szomszédos vízmolekulák oxigén atomjait. Kisebbszerepe van a szomszédos elektronfelhők együttes, koordinált hatásából származó, közepes ($<6 \text{ \AA}$, $\sim 1/r^6$) hatótávolságú diszperzív vonzásnak (5) [6].

Ugyanezt hét kölcsönhatásra is felbontották (itt 2, 3 és 4 gyakorlatilag a kovalens vonzás alkotórészei) [24]:

- 1) elektrosztatikus vonzás és taszítás;
- 2) elektronpálya kölcsönhatások;
- 3) π -rezonancia hozzájárulása (mint adenin-timin és guanin-citozin pároknál);
- 4) kooperatív hatások (mint formamid láncoknál);
- 5) sztérikus (molekulán belüli) feszültség;
- 6) diszperziós kölcsönhatások
- 7) másodlagos elektrosztatikus kölcsönhatások.

Egy X-H csoport hidrogénkötésében a hidrogénnek elektromosan pozitívabbnak kell lennie, mint X és a kötésben résztvevő erőknek vonzó elektrosztatikus erőket is tartalmazniuk kell, nem lehetnek főleg diszperzív erők [25]. Elsődleges sűrűségfüggvény-elmélet szimulációkkal az eredő vonzás szétválasztható $O \cdots O$ és $O-H \cdots O$ vonzásokra, amelyek kísérletekben azonos nagyságúak [26]. Van der Waals diszperziós vonzást 5,5 kJ/mol nagyságúra becsülik vízben [27], azonban hidrogénkötésben a kicsi távolság miatt valószínűleg taszító hatású [28].

Hidrogénkötéseket csoportosíthatjuk vörös és kék eltolódásuk szerint. Az általában megfigyelhető hidrogénkötés megnyúlt, meggyöngült kovalenskötéssel és alacsonyabb frekvenciájú (vörös felé eltolódott) rezgéssel, míg a kék irányába eltolódott hidrogénkötés rövidebb és erősebb kovalenskötéssel rendelkezik, amelynek magasabb a rezgési frekvenciája [6].

A ($D-H \cdots A$) hidrogénkötés ereje a protondonor (D) és protonakceptor (A) atomok erején múlik – minél erősebb az elektrondonor (protonakceptor, pl. bázis), annál erősebb a hidrogénkötés [29]. Ugyanígy, minél erősebb a protondonor (sav), annál erősebb a hidrogénkötés (kivéve, ha 100%-ban átadja a protonját és a szerepek felcserélődnek). A kovalens és a hidrogénkötés között egy versengő egyensúly áll fenn: minél erősebb a $H \cdots O$ hidrogénkötés, annál gyengébb az O-H kovalens kötés és kisebb az $O \cdots O$ távolság [30]. Bár a víz hidrogénkötése gyenge, sosem erősebb, mint az O-H kovalens kötés huszada, elég erős ahhoz, hogy szobahőmérsékleten és az alatt képes legyen fennmaradni. Minden olyan hatás, ami csökkenti a hidrogénkötés hosszát (mint például a polarizáció), várhatóan növeli a kovalens voltát. A hidrogénkötés erejét megbecsülhetjük kvantumelmélettel, legerősebb, ha a központi hidrogénatom azonos távolságra van a két másik atom között, egyéb esetben a két kölcsönhatás közül gyengébbel szokás jellemezni. Csak a kovalens részének van meghatározott iránya. Dinamikusan változó kötés, amelynek folytonos elektronsűrűsége a kötés egyenesébe esik. Ha a hidrogénkötés eléggé hajlott, ésszerű, hogy a kötéserő is gyengébb [6].

A hidrogénkötés ereje a hőmérséklet fluktuációi, valamint az első és második donor/akceptor kapcsolat közötti nagy különbség miatt igen széles eloszlást (4-120 kJ/mol, 0,7-20 zJ/molekula \equiv 35–1000 cm^{-1}) mutat egyes vízmolekulák esetében. A legtöbb hidrogénkötés 8-80 kJ/mol kötési energia közé esik. Megtalálhatóak fluor atomok között bifluoridionban (HF_2^-) [31], ahol nagyon erősek (163 kJ/mol), víz és aromás π -elektron rendszerek, vagy halidionok (F^- , Cl^- , Br^-) között, mint $\text{HO-H} \cdots \text{Br}^-$ [32].

Egy alternatív megközelítéssel azt is mondhatjuk, hogy a hidrogénkötés nem egy (D) donor által (A) akceptornak adományozott $\text{D-H} \cdots \text{A}$ kötés, hanem két kötés, amit a központi hidrogénatom alakít ki a két mellékes akceptorral. Ennek mintájára a hidrogénkötés energiája nem a $\text{D-H} \cdots \text{A}$ disszociációs energia, hanem a két kötés közül a kisebbiké [6].

Ab initio számítások arra mutatnak, hogy a kötéseenergia jelentős része megmarad és a hajlottabb, de rövidebb kötések viszonylag erősek maradhatnak. Hasonlóképpen a 10 kJ/mol energia alatti $\text{O} \cdots \text{H-O}$ kölcsönhatások megszakadt hidrogénkötést jeleznek mindamellet, hogy ez egy „tökéletes” hidrogénkötés erejének még mindig majdnem a fele. A kötéseerő függ a többi kötésben álló és nemkötött atom, ill. magános pár elektron elhelyezkedésétől és orientációjától [33]. A hidrogénkötés különböző definícióinak használata nagyon különböző eredményekre vezet a hidrogénkötések élettartamát, számát, és a klaszterek és hidratálódás vélt struktúráit illetően [6].

Bár az átlag $\text{H-O} \cdots \text{O}$ szög 12° -nak mutatkozik, ez széles tartományon változhat (köszönhetően az atommag kvantumosságának és a hőmérséklet fluktuációinak), kb. 50%-os valószínűséggel 4° és 24° közé esik 250 K hőmérsékleten [34].

Vízben a hidrogénkötés hossza a hőmérsékletnek és a nyomásnak is függvénye. Az $\text{O} \cdots \text{O}$ távolság széles tartományt (238-300 pm) átöllelhet, 50%-os eséllyel 2,7 Å és 3,1 Å közé esik. Hidrogénkötések $\text{H} \cdots \text{A}$ távolsága kisebb, mint a van der Waals távolságok, de nagyobb, mint a kovalenskötés és ionpárok szeparációja [6].

Egy hidrogénkötés élettartama (1-20 ps) igen rövid (-20°C -on ~ 20 ps, 0°C -on ~ 1 ps, 100°C -on $\sim 0,1$ ps) [35], aminek az oka a könnyű hidrogén atomok librációja - ez elmozdítja őket abból a térségből, ahol a hidrogénkötés vonzása nagy. A hidrogénkötések 200 fs-os periódussal ($\sim 180 \text{ cm}^{-1}$) rezegnek. Amely kötések ez alatt megszakadnak, általában megközelítőleg 150 fs idő alatt visszkapcsolódnak ugyanabba a kötésbe, így a felbomlott kötések élettartama $\sim 0,1$ ps, a pikoszekundumnál hosszabban élő, szabadon „lógó” hidrogénkötések száma elenyésző [36].

A hidrogénkötések geometriával való leírásának sok problémáját kiküszöböli, ha erejüket töltéstranszferükkel jellemezzük [37]. Azt találták, hogy az O-H nyúlási frekvencia fordítottan arányos a hidrogénkötés erejével ($\Delta E_{D \rightarrow A}$), ill. a hidrogénkötés töltéstranszferével ($\Delta CT_{D \rightarrow A}$). Ezek az értékek kimutathatóan előrejelzik a víz hidrogénkötéseinek átrendeződésének dinamikáját [6].

Mikor két vízmolekula között kialakul egy hidrogénkötés, az elektroneloszlás újraszerveződése megváltoztatja a további hidrogénkötések alakítására való képességet. A hidrogénatomot adó vízmolekula magános pár régiójában megnövekszik az elektronsűrűség, ami ösztönzi a további hidrogénkötések kialakítását. A befogadó vízmolekula elektronsűrűsége csökken a hidrogénatomja és a magános pár régiója körül is, ami, bár további „adakozásra” ad lehetőséget, már gátolja a további hidrogénkötések befogadását [38]. Ez az elektron-újraeloszlás így a vízmolekulák által alkotott hálózatban a hidrogénkötések kooperativitását (egy hidrogénkötés befogadása további kötésre sarkall) és antikooperativitását (egy hidrogénkötés befogadása gátolja továbbiak létrejöttét) teremti meg. A kooperatív hidrogénkötés megnöveli az O-H távolságot és hússzor erősebben csökkenti a H \cdots O és O \cdots O távolságokat [39]. A kötéshossz illetően megnyúlása korrelál a hidrogénkötés erejével és az ebből következő nyúlási rezgéssel [40]. Lényeges, hogy a hidrogénkötések nem csak egy atompár (vagy -hármis) függvényei, hanem a teljes kötési mintázat meghatározza őket [6].

2.4. Vízklaszterek

Folyékony vízben minden más anyagnál nagyobb a hidrogénkötések sűrűsége – majdnem ugyanannyi hidrogénkötés található benne, mint kovalenskötés. Minden vízmolekulának legalább egy szomszédja van, akivel hidrogénkötésben áll, a gyakorlatban szobahőmérsékleten nem léteznek szabad (hidrogénkötéssel nem rendelkező) molekulák. Ugyanígy nem léteznek izolált molekulák bármely más molekulától 320 pm-nél nagyobb távolságra. A víz hidrogénkötései akár 15%-kal közelebb tartják egymáshoz a vízmolekulákat, mint, ha a víz egyszerűen a van der Waals diszperziós kölcsönhatások alatt állna. Azonban, mivel a hidrogénkötésnek meghatározott iránya van, nagyjából négyre korlátozza a szomszédos vízmolekulák számát az egyéb, egyszerű folyadékokban talált magasabb számokhoz (pl. folyékony xenonban az atomok tizenkettő közvetlen szomszédal rendelkeznek) képest. A hidrogénkötések mintázatai véletlenszerűek, azaz bármely kiválasztott vízmolekulának mind a négy kötéshelyen egyenlő eséllyel van aktív kötése. A hidrogénkötés egyszerre kohezív és távolságtartó is egyben.

A hidrogénkötések kialakulása (a vízmolekula kicsiny mérete miatt) nagy változásokat okoz a tömegre, ill. térfogatra vonatkoztatott entalpiában (negatívabbá válik) és entrópiában (pozitív, de jelentősen csökken). Ez a két folyamat vezérli a folyékony víz struktúralódását: egy entalpiikus folyamat maximalizálja a hidrogénkötések számát és erejét (a molekulánként négy erős hidrogénkötés irányába), és egy entropikus folyamat maximalizálja a vízmolekulák forgási és translációs szabadságát. A hőmérséklet és nyomás függvényében pikoszekundumos tartományon egymás ellen dolgozik ez a két hatás. Ez a versengés finoman kiegyensúlyozott, megváltozó fizikai feltételekkel, oldott anyagokkal és felületekkel könnyen eltolható.

Egyaránt találtak bizonyítékot vízmolekulák rövid (<1 nm) és hosszútávú (>100 nm) rendezettségére [41]. Négy hidrogénkötéssel rendelkező vízmolekulák statisztikai és energetikai okokból össze szoktak tapadni és klasztereket formálnak. A vízmolekulák tehát egy végtelen, kiterjedt, dinamikusan változó – rövidebb, egyenesebb és erősebb, ill. hosszabb, meghajlott és gyengébb (rövid ideig (<100 fs), átmenetileg akár meg is szakadó) – hidrogénkötésekből felépült lokalizált és strukturált klaszterekből álló hálózatban foglalnak helyet [42]. A folyékony mátrix elsősorban sokféle, különböző mértékben kötött vízmolekulákból álló, gyorsan változó klaszter egyensúlyi keveréke, ebbe beleértve a jégben megtalálhatóakat is. A helyi rendezettséget a hidrogén kötés szimmetria-szelektivitása is meghatározza [43] és számtalan klaszter képes elérni ugyanazon minimum energiaszintet. Az ilyen klaszterek mozgása megjelenhet a közegen végigterjedő hullámként, azok ki-be kapcsolva „pislákolnak”, az így előálló sűrűség-fluktuációk nanoszekundum alattiak, a víz efelett homogénnek látszik [44].

Elméleti munkák számos változatos méretű, energiaminimumra törekvő klasztert konceptualizáltak a vízdimertől kezdve [45, 46] egészen a nagyméretű, 100-280 molekulából álló dodekaédes, ikozaédes vízklaszterekig [46, 47], utóbbiakról feltételezik, hogy (túlhűtött, ill. megfelelően hideg vízben) több ezer molekula méretű tesselált szuperklasztereket, szuperszálakat is képes lehet (zömében inkább tökéletlen, befejezetlen módon) alkotni. Ezek alakja is legalább ilyen széles tartományon mozog: vannak fonál, csillag, lasszó, ketrec (klatrát) [46], könyv [45], gyűrű [48, 49], (egyszeres és többszörös) hasáb [50], dodekaéder és szék [46] alakú klaszterek. Martin Chaplin szerint félrevezető lehet azt hinni, hogy a legalacsonyabb energiájú, ötnél több molekulát tartalmazó struktúrák közelebb visznek a folyékony víz szerkezetének megértéséhez, mivel ezek a folyékony vízben nem léteznek. Ennek véleménye szerint az az oka, hogy a leírt kicsi vízklaszterek a hidrogénkötéseik erejét és számát egyensúlyozva gyakran a kisebb erejű (17-19 kJ/mol), kevésbé egyenes és alacsony entrópiájú hidrogénkötések legnagyobb számát preferálják [51]. Az ilyen elméleti klaszterek vízbe merítve nagyon gyorsan új hidrogénkötéseket alakítanak ki a perifériáikon található molekulákkal, ami az eredeti forma „feloldódását”, átalakulását eredményezi.

Ab initio számítások nagyobb struktúrákat is találtak, például a $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ egy optimális háromszintes kocka konformáció 28 hidrogénkötéssel. Nagyon valószínűtlen, hogy ez a szerkezet hosszú ideig képes lenne vízben túlélni, egyrészt, mert sosem találtak ilyet, másrészt, mert hajlamos 48 új, klaszteren belüli és klaszterközi hidrogénkötést kialakítani [52, 53].

A kettős hidrogénkötésekkel láncokba és gyűrűkbe rendeződő vízstruktúrát [54] nem erősítette meg egy Compton szórással minden molekula körül konzisztensen 3,9 hidrogénkötést ($r_{\text{OH}} \leq 3,2 \text{ \AA}$) kimutató tanulmány [55]. Egy másik, röntgen abszorpciós spektroszkópiát alkalmazó tanulmány szintén kétségbe vonta ennek a létét [22], amellet érvelve, hogy a nem, vagy gyengén kötött OH csoportok alkotják a jelenlévő OH csoportok jelentős részét és ezek erősebbek a feltételezettnél. Vitatja továbbá [56] és egy másik Raman tanulmány támogatja a teljesen tetraédes modellt [57]. A vitát látszólag az elsőként bemutatott kép javára döntötte egy ab initio molekula dinamikai tanulmány, amely az átfogó geometria megtartása mellett 2,2-szeres, 170 fs hosszú fluktuációkat mutatott az egyes vízmolekulák két donor kötésének erejében [58], de ezt erős bírálatok érték [59]. Folyékony vízben a tetraédes klaszter csak lokálisan megtalálható, a hőmérséklet emelkedésével folyamatosan eltűnik, hidrogénkötésű láncok azonban egymástól távol elhelyezkedő vízmolekulákat is összekötnek [6].

2.5. Víz vibrációja

A vízmolekulák fő vibrációi a szimmetrikus és aszimmetrikus nyúlás, hajlás és a három tengely körüli ingaszerű elfordulás (libráció). A folyékony víz hidrogénkötésű struktúrájának megértéséhez éveken keresztül a folyékony víz Raman spektroszkópiáját használták, különösen a 3400 cm^{-1} -nél található Raman sávot vizsgálva [6].

Folyékony víz Raman és infravörös spektrumai a vibrációs felhangoknak és librációknak (a hidrogénkötések által korlátozott forgás, imbolygás) köszönhetően bonyolultak [60], őket a hidrogénkötések átfedő és nem diszkrét populációiból származó, folytonos variációja építi fel [57].

A különböző hidrogénkötésű környezetben található vízmolekulák alacsonyabb frekvenciájú komponenseit az erősebb, a magasabb frekvenciájúakat pedig a gyengébb hidrogénkötésekhez kötik [61]. A rezgési frekvenciák és hullámszámok ($\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$) akkor a legmagasabbak, mikor az OH csoport hidrogénatomja hidrogénkötéstől független, szabad. Modellezésből meghatározható a hidrogénkötések relatív ereje, így a burkolón sorakozó csúcsok várhatóan a legerősebb kötésektől a gyengébbeken át a hidrogénkötésben nem állók felé halad. A hidrogénkötés ereje a környező

hidrogénkötések kooperatív/antikooperatív természetétől is függ [45], az egyes vízmolekulákat övező környezet számottevő, a hidrogénkötések számával halmozódó vonalszélesedést okoz [62].

Folyékony vízben a hőmérséklet emelkedésével a hidrogénkötés meggyengül, az OH kovalens kötés megerősödik, így magasabb nyúlási frekvenciák irányába tolódik el a nyúlási rezgés, míg a molekulák közti vibrációk az alacsonyabb frekvenciák irányába tolódnak. A molekulák hajlási csúcsa alacsonyabb frekvenciájú, de keskenyebb és erősebb lesz - ennek az az oka, hogy alacsonyabb hőmérsékleten a hidrogénkötés tompítja a molekulák hajlását és a nyúlás kifejeződését segíti. A szimmetrikus, aszimmetrikus nyúlás és hajlás felhangok hozzárendelését általában elhagyják a feltételezés kedvéért, hogy az OH nyúlási vibrációk a helyi hidrogénkötés elrendeződés miatt eltolódtak [6].

Zavart okoz, hogy nincs konszenzus arról, hogy ezek a mögöttes abszorpciós csúcsok mit is jelentenek. Homályos, hogy a hidrogénkötések száma vagy a hidrogénkötés fajtája (egyszeres, bifurkált vagy trifurkált), a hidrogénkötés hajlásszöge, a kialakult, ill. felszakadt donor és akceptor hidrogénkötések, vagy a hidrogénkötések hossza fontos-e.

A szomszédos molekulák között létrejövő változatos kölcsönhatások által okozott kiszélesedés miatt a spektrum értékelhető a komplex csúcsok mögött több vibrációs abszorpció feltételezésével. A legtöbb analízis így a spektrumtól indul és igyekszik a jelenlévő alcsúcsok számához a legészszerűbb struktúrákat illeszteni. Jellemzően Gauss vagy Lorentz csúcsokat használnak a kényelem érdekében, de ilyen vibrációk keverékére nem létezik szilárd elmélet. Megválaszolatlan kérdés, hogy a csúcsok kvantitatíve is leírják-e hozzájuk társított struktúrák számát, és, ha igen, akkor a csúcs magassága vagy a görbe alatti terület-e a kvantitatív faktor.

Még lényegesebb, hogy nincs egyetértés még a mögöttes meghúzó abszorpciós csúcsok számát illetően sem, különböző kutatók kettő, három, négy, öt vagy hat abszorpciót használnak. A kiértékelést elsősorban az akadályozza, hogy nem tudni, valójában hány abszorpciós csúcs van jelen. Minél több vibráció jelenlétét feltételezzük (és így több paraméter játszik közre), annál jobb lesz bármely illesztés [6].

A 3400 cm^{-1} környéki OH nyúlási sávot rendszerint néhány, különböző számú donor (D) és akceptor (A) hidrogénkötéssel rendelkező vízmolekulához tartozó Gauss görbére bontják [63]. Folyékony vízben az egyedüli erős Raman sáv oldalában 3250 cm^{-1} -nél (IR spektrumban 3220 cm^{-1}) [64]) található vállat (ν_1 szimmetrikus OH nyúlás) az erősen tetraédesen (DDAA-OH) kötött vízfoltok fázisban lévő, szimmetrikus OH rezgéseikhez kapcsolják. Ugyanezt ($\sim 3250\text{ cm}^{-1}$ -nél)

molekulák közötti csatoláshoz is hozzárendelték, ami Fermi rezonanciához vezet a HOH hajlás felhangjai és az OH nyúlás alaphangjának keveredése miatt [65]. A két legszignifikánsabb csúcs 3200 cm^{-1} -nél és 3400 cm^{-1} -nél legvalószínűbb, hogy a várt – második szomszéd variációkkal kiegészült - DDAA-OH (H_2O négy hidrogénkötéssel, két donor, két akceptor) és DA-OH (H_2O két hidrogénkötéssel, egy donor, egy akceptor) rezgések miatt jelennek meg. Más kutatók különböző Gauss csúcsokat és pozíciókat rendelnek ehhez a csoporthoz és eltérő struktúráknak tudják be őket. Ezek az alsúcsok az emelkedő hőmérséklettel megváltoztatják relatív méretüket (a DDAA-OH csúcs csökken, a DA-OH növekszik). Magas hőmérsékleten mindkét csúcs összezsugorodik és eltűnik. Ezek a csúcsok valószínűleg további kisebb csúcsokat tartalmaznak területük alatt.

A kisebb környéki csúcsok hozzárendelése 3000 cm^{-1} és 3600 cm^{-1} környékén nem ennyire világos. A 3000 cm^{-1} környékére sorolt DAA-OH csúcs elsőre úgy tűnik, hogy kilóg a sorból a DDAA-OH csúccsal összehasonlítva, amiért a kisebb hullámszámoknál fekszik, mintsem a DDAA-OH és DA-OH csúcsok között, valójában a DAA-OH-val összefüggésbe hozott hidrogénkötés marginálisan erősebb, mint a DDAA-OH-val összefüggésbe hozott.

A vizet vizsgálták nulla, egy, kettő (DA 3630 cm^{-1}), három (DAA 3400 cm^{-1} és DDA 3535 cm^{-1}) hidrogénkötéssel koordinált vízmolekulaként [64], ahol a szükséges illesztett paraméterek száma minimális. A Raman spektrumban ezt a sávot három (~ 3210 , 3450 és 3650 cm^{-1}) csúcsra bontják, ezek közül a két domináns csúcsot 3210 és 3450 cm^{-1} -nél a jégszerű (pl. KS) és rendezetlen (pl. ÖS) vízhez rendelték [66].

Korai időkben kutatók megelégedtek kettő csúcs illesztésével [67, 68], hárommal [69] és kísérleteztek különböző, egyre magasabb számú (három, négy, öt, hat) csúcs alkalmazásával és ezek összehasonlításával [40, 70, 71].

Szervetlen sók (Na_2SO_4 , NaCl , NaClO_4 , NaCSN) és szerves anyagok (trimetilamin N-oxid, urea, polietilén-glikol, polivinilpirolidin, valamint etilén-glikol és propilén-glikol kopolimerje) vizes oldatainak OH nyúlási sávját négy Gauss komponensre bontották 3080 , 3240 , 3400 és 3550 cm^{-1} -nél lényegében lapos reziduumokkal, majd ezt társították különböző számú hidrogénkötéssel rendelkező vízmolekulákhoz [72].

295 K hőmérsékleten és $0,1\text{ MPa}$ nyomáson a víz Raman spektrumát általában öt csúcsra szokták bontani [73]. A burkológörbe erősen simított, jelentős a hullámszámmal változó reziduumok jelenléte és az illesztés igen nagyszámú (tizenöt) illesztett paramétert követel meg. Az öt alsávot 3043 , 3225 , 3432 , 3575 , 3638 cm^{-1} -nél találjuk meg H_2O esetén, amelyeket a DAA-OH, DDAA-OH, DA-

OH és DDA-OH hidrogénkötésben résztvevő, ill. szabadon rezgő OH kötésekhez rendeltek [74, 75]. Az irodalomban öt csúcsra való bontás tűnik a legelterjedtebb, legelfogadottabb eljárásnak [73, 76, 77, 78], azonban a csúcsok pontos helyei megfigyelhető kisebb vagy nagyobb mértékben eltérnek egymástól szerzőnként és munkánként is.

Mivel minden sáv (Gauss csúcs) három paramétert (pozíciót, magasságot, félértékszélességet) használ, a változók összes száma hat és tizennyolc között változik. Minél több paramétert illesztünk a kísérleti görbére, annál jobb lesz az illesztés, azonban az illesztési paraméterek számának a lehető legkisebbnek kellene lennie. Bármely jó illesztésnek lesznek kicsiny reziduálisai, de még ekkor is több illesztés lehet elfogadható, így a végső eredmény a kutató személyes választása. Érdeemes felismerni, hogy a matematikailag (legkisebb négyzetek szerint) legjobb illesztés nem biztos, hogy a legjobb illesztés a mögöttes struktúrákra nézve. Ezenkívül lesz több olyan illesztés is, ami közel lesz a legjobb illesztéshez, de a természetes eredetű zaj nem engedi meg, hogy egyértelmű kedvenct válasszunk belőlük. Ugyanannyi, de paramétereiben különböző alcsúcs ugyanolyan jó illesztést adhat, amit a kutató csak saját szubjektív ítélete alapján fogad el. A peremfeltételek megválasztása befolyásolja a végeredményt, ami különösen bajos annak fényében, hogy a Gauss csúcsok illesztett paraméterei, hozzárendelések és reziduálisok változnak kutatóról kutatóra és ugyanazon szerző munkái között is. Éppen ezért nem szabad úgy gondolni ezekre, mint egzakt tényekre, a levont következtetések erősen függenek a használt elmélettől.[6].

2.6. Hofmeister sor

A Hofmeister sor az ionok fehérjék oldhatóságát befolyásoló képessége szerinti sorba rendezése. Az empirikus Hofmeister sorhoz hasonló az empirikus liotróp sor [79], amely a különböző ionokat liofil kolloidok (pl. agar, zselatin) kiszózó képességük szerint rendezi. A két sor hasonló, néha tévesen felcserélik és szinonimaként használják ezeket, de ez helytelen, mert csak néhány ionra azonosak (bár átlapolnak egymással), kísérleti körülményektől függően változhatnak is [80]. A Hofmeister sor ionjainak a vizes közegben, kielégítően magas koncentráción (>10 mM, minden 6.000 vízmolekulára jut ~1 ion) zajló biológiai és kémiai folyamatokra gyakorolt hatása rendszerint a konkrét iontól függ. Ugyanazon a hőmérsékleten egyes sók (Mg^{2+} , Al^{3+}) viszkózusabbá teszik a vizet, míg mások (Cs^+ , NH_4^+) hatására kevésbé viszkózus lesz. Ezek a specifikus ionos hatások alkotják a Hofmeister jelenséget [81]. Az eredeti Hofmeister sor a különböző ionok empirikus és kvalitatív sorrendje aszerint, hogy mennyire képesek kicsapni a fehérjéket tyúk tojásának fehérjéből [82]:

Anionok: $SO_4^{2-} > HPO_4^{2-} > acetát^- > Cl^- > NO_3^-$

Kationok: $Mg^{2+} > Li^+ > Na^+ = K^+ > NH_4^+$

Megjegyzendő, hogy a fehérjék kicsapására való képesség függ a jelenlévő fehérjétől (1). Egyes fehérjék (lehetséges, hogy a fehérje össz töltése [83] és az oldat ionerőssége miatt [84] – az ovalbumin a kísérletekben negatív töltéssel rendelkezik) fordított Hofmeister viselkedést mutatnak (2) és egyes sorokban az alkalmazástól, az alkalmazott elleniontól, a pH-tól és bármely ionfüggő változótól függően egyes ionok sorrendje megfordulhat (3). A Hofmeister sort megfigyelések kvalitatív magyarázatára szokták használni, azonban ionspecifikus hatások kvantitatív előrejelzésére kevésbé alkalmas [85]. Minden esetben meg kell mondani/vizsgálni az alkalmazást, a körülményeket és az összehasonlítás módszerét, amikor valamely „Hofmeister sor”-ról van szó [6].

Más ionokat is bevezethetünk a sorba: például a Li^+ -t (a Na^+ és Ca^{2+} közé), SCN^- -t (a ClO_4^- után), a CO_3^{2-} (a háromszorosan negatív töltésű citrátion és a SO_4^- közé), a IO_3^- -t (a HPO_4^{2-} és a F^- közé), BrO_3^- -t (a F^- és Cl^- közé) és a ClO_3^- -t (a Cl^- és a Br^- közé) [86].

Bár egyes adatok arra mutatnak, hogy ionok a növekvő hőmérséklet és nyomás hatásához hasonlóan lerombolják a víz természetes hidrogénkötésű hálózatát [87], más módszerek szerint ionoknak elenyésző hatásuk van a víz tömbös struktúrájára [88]. Ezek az eltérések előállhatnak az alkalmazott ionerősség, ill. módszerek (a bekövetkező lehetséges strukturális változások mértékére való) érzékenysége miatt, vagy, mert nehéz elválasztani egymástól az egyszerre jelenlévő, de ellentétes (kozmotróp és kaotróp) hatásokat, meghatározni a „tömb” víz definícióját, vagy felületeknek a stabilizáló hatásokban betöltött szerepét. Különösképpen a kis koncentrációjú sók hatásait simíthatja el sok tanulmányban a relatíve nagy mennyiségben jelenlévő tömb víz. Nagy koncentrációkban ezzel szemben elégtelen lehet a víz mennyisége, hogy rendesen megmutassa a specifikus hatásokat.

A víz-víz erőknél gyengébb hatást legerősebben mutató ionokat struktúrabontónak, vagy kaotrópoknak nevezzük. Az ezzel ellentétes (vízzel erős) kölcsönhatást mutató ionokat struktúra alkotónak, vagy kozmotrópoknak nevezzük. Erősen hidratált ionok lényegesen megnövelik az összeláncolt vízmolekulák hidrogénkötés donor és akceptor képessége közötti különbséget, ezzel lebontva a tetraédes hálózatot. Anionok ugyanakkora ionsugár esetén erősebben hidratáltak, mint kationok, mivel a víz hidrogénatomjai (0,8 Å-mel) könnyebben megközelítik őket, mint az oxigénatomok, bár általában nagyobbak is, mint a kationok. Messze erősebben polarizálhatóak diffúzabb elektrontöbbletük miatt (Na^+ 0,12 és K^+ 0,78; míg Cl^- 4,00), a hidrogénkötések felszakadása is viszonylag lassú körülöttük, mivel nehéz új partnert találniuk [89]. Noha egyes szerzők a felületi töltéssűrűséget határozták meg a Hofmeister sort kialakító kritikus tényezőként [90], mások azt

állítják, hogy a polarizálhatóság az [91]. Egy átfogó tanulmányban a töltéssűrűséget találták dominánsnak, nem találtak korrelációt a polarizálhatósággal és termális hatások érvényesültek mind savas, mind lúgos fehérjéken [92].

Kicsiny ionok erősen hidratáltak kicsi vagy negatív hidrációs entrópiával, ezzel helyi rendezettséget és magasabb helyi sűrűséget kelteve. A nagyméretű, gyengén hidratált anionok felületi töltéssűrűsége alacsony (összehasonlításként $F^- -8,98 \times 10^{-21}$, $Cl^- -4,42 \times 10^{-21}$, $Br^- -3,64 \times 10^{-21}$ és $I^- -2,84 \times 10^{-21} C/\text{Å}^2$). Közepes méretű ionok (pl. Rb^+ , K^+ , Br^-) olyan gyenge kölcsönhatásokkal teszik lehetővé a vízmolekulák (dipólok) ellentétes töltésű ionok felé fordulását, amik nehezen jönnek létre hidrofób felületek közelében - ezzel növelik a vízmolekulák helyi mobilitását (ez a „negatív” hidráció). Nagy ionok jelentősebb van der Waals diszperziós erői szintén növelik a szakítóerőt a gáz/folyadék felületen és összezavarják a felületi feszültség hatásokat [93]. Mivel ilyen diszperziós erők jól korrelálnak az alacsony töltéssűrűséggel azonos töltésű ionokra, kihívás lehet elválasztani egymástól ezeket a hatásokat [6].

2.7. Kozmotróp és kaotróp anyagok

A „kozmotróp” (görög $\kappa\omicron\sigma\mu\omicron\varsigma$, rend) és „kaotróp” (görög $\chi\alpha\omicron\varsigma$, zűrzavar) kifejezések eredetileg olyan oldott anyagokat jelöltek, amelyek stabilizálják vagy destabilizálják a fehérjéket és membránokat. Kaotrópok letekerik a fehérjéket, destabilizálják a hidrofób aggregátumokat és növelik a hidrofóbok oldhatóságát, míg kozmotrópok stabilizálják a fehérjéket és hidrofób aggregátumokat az oldatokban és csökkentik a hidrofób anyagok oldhatóságát. Bár egyesek szerint vissza kellene térnünk ehhez a definícióhoz [94], napjaink irodalma az egymással korreláló, növekvő és csökkenő tulajdonságokra, ill. a víz szerkezetére gyakorolt hatásra alkalmazza ezeket [95], 2014-ben a „kozmotróp” és „kaotróp” kifejezéseket hidrofób és hidrofil tulajdonságuk alapján [96] kvantifikálták. Bár hasznos, a terminológia néha félrevezető is lehet, mivel ezek a tulajdonságok a körülmények, mérési módszer, ill. a vizsgált szolvatációs héj(ak) függvényében változhatnak. Egy oldott anyag például nem minden esetben viselkedik ugyanúgy eltérő koncentrációknál, makromolekulák vagy gélek jelenlétében. Egyes, kevésbé jól definiált oldott anyagokat (pl. urea) egyszer kozmotrópként, máskor kaotrópként határoznak meg [97].

A kozmotróp helyett egy alternatív kifejezés a „kompenzációs” oldott anyag, miután a magas kaotróp vagy magas só tartalom (ozmotikus nyomás alatt álló sejtekben a víz természetes hidrogénkötésű hálózatát leromboló) hatásait kompenzálónak találták őket [98]. Egy rendszerben kozmotrópként viselkedő anyag nem jelenti, hogy egy másikban „kompenzáló” anyagként fog

viselkedni, vagy akár csak stabilizálná a víz struktúráját egy harmadikban. Úgy tűnik, hogy a legtöbb kozmotróp nem okoz számottevő eredő struktúralódás vízben. Kozmotróp-kaotróp sor folytatásának tekinthetőek a hidrotrópok (struktúra-szaggató ionok és felületaktív anyagok) [6].

Az ionos és nem-ionos kozmotrópok megkülönböztetésére előbbieket antikaotrópoknak is hívhatnánk, főleg környező vízmolekulák irányított és polarizált elrendeződése miatt. Kozmotróp és kaotróp anyagokat jobb, ha nem „strukturáló”, ill. „szerkezetbontó” anyagokként írjuk le a közvetlen szolvatációs héjukon túli víz tulajdonságaira gyakorolt hatásuk szerint [99].

Általánosságban az ionos viselkedés a Hofmeister sorozatot követi. Nagy, egyszeresen töltött ionok alacsony töltéssűrűséggel (pl. SCN^- , H_2PO_4^- , HSO_4^- , HCO_3^- , I^- , Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ , Cs^+ , K^+ , $(\text{NH}_2)_3\text{C}^+$ (guanidium) és $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ (tetrametilammónium) gyengébb kölcsönhatást mutatnak a vízzel, mint az önmagával, így kevésbé interferálnak a környező víz hidrogénkötéseivel) kaotrópok.

Kisméretű vagy többszörösen töltött ionok nagy töltéssűrűséggel kozmotrópok (pl. SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Na^+ , H^+ , OH^-) erősebb kölcsönhatásokat mutatnak a vízzel, mint, amilyeneket a víz saját magával, így képes felszaggatni a víz-víz hidrogénkötéseket (itt is jól látszik a nevezéktan zavarossága, hiszen a „strukturáló” anyag rombolja az előtellező szerkezetet – és fordítva).

Jól kiemeli a nehézséget, amit molekulák strukturáló és szerkezetbontó viselkedés szerinti besorolása jelent, mivel molekulák, amelyek nagyon erős kapcsolatot képesek a vízzel kialakítani, gyengíthetik a távolabb lévő víz-víz összeköttetéseket. Az, hogy a kísérletek strukturálásra vagy bontásra találnak-e bizonyítékot, attól függ, hogy a fenti vízmolekulák közül melyiket vizsgáljuk. Például infravörös spektroszkópia [100] és koncentrációfüggő terahertz/távoli infravörös és Raman spektroszkópiai eljárások [101] egyaránt azt mutatják, hogy a TMAO erős hidrogénkötéseket alakít ki vízzel. Hidrofób modellvegyületeket alkalmazva fluoreszcens tanulmányok arra mutatnak, hogy a TMAO vizes oldatokban csökkenti a hidrofób kölcsönhatásokat [102]. A TMAO olyan egyensúlyt mutat a hidrofóbítás és hidrofilitás között, hogy az oldatban lévő molekulák közel véletlenszerű eloszlásúak, ahogy az urea is [103, 104].

2.8. A modellünk

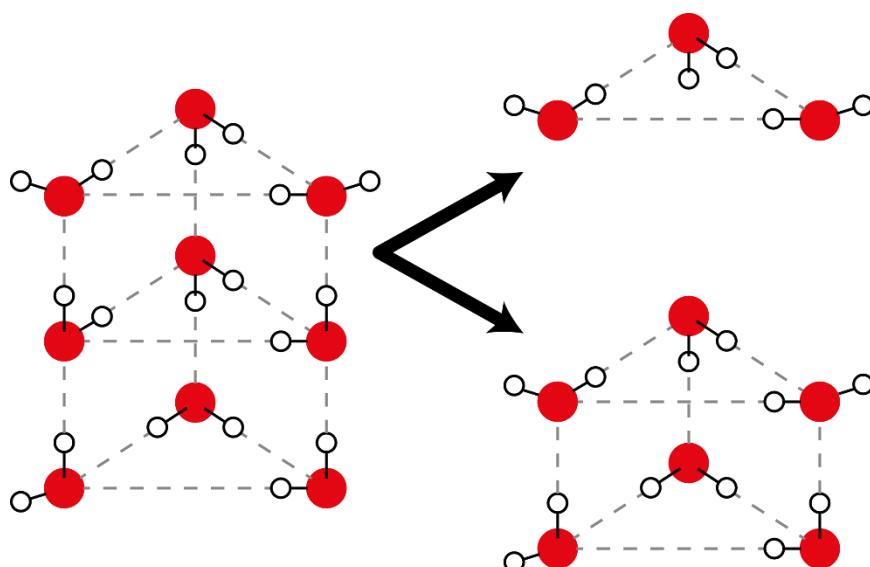
A folyékony vízben lezajló folyamatok egy jelentős részét a másodlagos kölcsönhatások uralják. A vízmolekulák egymással, a vízben oldott ionokkal, egyéb molekulákkal és ez utóbbiak egymással történő kölcsönhatásaik azonos nagyságrendűek. A víz szerkezetének, ill. a

klasztereloszlásra ható fő körülmények (ionok, hőmérséklet) alaposabb ismerete közelebb segíthet minket ahhoz, hogy azt a jövőben „megtervezve” elősegíthessük pl. gyógyszermolekulák célzott hatását.

Az előzményekből látható, hogy a kérdés – „miféle (méretű, alakú, kiterjedésű, összeköttetésű, kölcsönhatású) klaszterek találhatóak a vízben?” – igen összetett és korántsem véglegesen megválaszolt vagy eldöntött, sokféle tényező (mérés módszer, időbontás, jelenlévő oldott anyagok, stb.) függvénye.

Mindezeket figyelembe véve az egyszerűtől közelítve először is feltételeztük, hogy a víz 3400 cm^{-1} körüli OH nyúlási sávja felbontható - a hidrogénkötések erejét jól visszaadó töltéstranszfer [105] által sorbarendezett - DAA-OH, DDAA-OH, DA-OH, DDA-OH kötési állapotú vízmolekulákhoz kapcsolható csúcsokra, amik amplitúdójának változása arányos az ilyen vízmolekulák számának változásával. A taszító kéttest komponensek miatt eltekintettünk a DD-OH és AA-OH állapotú, a szobahőmérsékleten valószínűtlen dimerek miatt pedig a D-OH és A-OH állapotú vízmolekulák jelenlététől [106].

Feltételeztük, hogy a különböző kötési állapotú vízmolekulák számának változása arányos az őket tartalmazó klaszterek számának változásával. Eltekintettünk attól az átfedő jelenségtől, hogy a hőmérséklet emelkedésével az OH nyúlási sáv a magasabb hullámszámok felé tolódik és zsugorodik – feltettük, hogy ezt kizárólag a megfelelő állapotú vízmolekulák számának változása okozza. Egyetértettünk az állítással, hogy szobahőmérsékletű vízben elenyésző a folytonos (jégszerű) tetraéderesség a vízben és feltételeztük, hogy csak kisméretű vízklaszterek vannak jelen (ez jól érthető és a kvantumkémiai számítások során sem követel kezelhetetlen számítási kapacitást). Ezért esett a válsztásunk a háromszög alapú hasáb alakú klaszterre (víz prizma) [45, 46, 93], amely a lehető legkisebb olyan klaszter, amely még tartalmaz DDAA-OH állapotban lévő vízmolekulákat (1. ábra).



1. ábra: $(H_2O)_9$ víz klaszter sematikus ábrája, ahogy a $(H_2O)_6$ prizmáról leszakad egy $(H_2O)_3$ gyűrű. A bal oldali prizma középső gyűrűjében a vízmolekulák négy irányba koordináltak, így DDAA-OH kötéseik vannak. A jobb oldalon a leszakadt gyűrűben DA-OH, az alsó prizmában DAA-OH és DDAA-OH kötésekkel rendelkező vízmolekulák vannak.

Ezzel az egyszerű modellel kívántuk tanulmányozni a víz hőmérsékletfüggő klaszter szerkezetét, azt, hogy erre hogyan hatnak a kozmotróp és kaotróp anyagok és ezt hogyan variálja a hőmérséklet változása. Kiinduló várakozásunk az volt, hogy, míg a kozmotróp anyagok rendezik maguk körül a vizet, addig a kaotróp anyagok lebontják a víz klasztereit. Izgalmas lehetőség volt így a protikus oldószerben változó protonáltságú foszfátionokkal való munka, hiszen így kaotróból kozmotrópba megy át a környezet a deprotonálódás közben.

Célszerűnek láttuk teljesen disszociáló sókat is megvizsgálni, mivel ezeknél az ionerősség nem változik úgy, mint a foszforsavnál, ami egy gyenge sav. Mivel nem ismertük, milyen és mekkora különbséget fogunk tudni a módszerrel kimutatni, a legnagyobb lehetséges hatásra, jel elérésére törekedtünk, így egy erősen kaotróp (perklorát) és egy erősen kozmotróp (szulfát) aniont választottunk összehasonlításként. Ellenionnak ezzel szemben az egymás mellett elhelyezkedő nátrium és kálium kationokat választottuk, amiről általában az a vélekedés, hogy sokkal kevesebb hatással vannak a víz szerkezetére (ha egyáltalán), mint az anionok – így a módszer érzékenységéről az is mondhat valamit, ha ezek között képesek vagyunk különbséget kimutatni.

3. Célkitűzések

A víz és vizes oldatok belső szerkezetére, klasztereloszlására vonatkozó számottevő bizonytalanság enyhítésére célul tűztük ki a jelenség vizsgálatát annak a legegyszerűbb irányból való megközelítésével.

Módszernek a víz OH kötéseinek nem koherens fényforrással előállított Raman-szórásának különböző kötési állapotú vízmolekulák szerinti felbontását, mint olcsó, könnyen rendelkezésre álló módszert választottuk. Az alaposabb betekintéshez a méréseket a további információval szolgáló hőmérsékletfüggésben kívántuk végrehajtani.

Jól megválasztott modellmolekulák segítségével akartuk megmutatni, hogy az oldott anyagok milyen nagyságrendű és minőségű változásokat idéznek elő a víz belső szerkezetében.

- I. A víz, mint protikus oldószer és savakból származó hidrogénionok kölcsönhatásának jellemzése víz és foszforsav oldat klaszteres szerkezetének hőmérsékletfüggő vizsgálatával.
- II. A foszfát anion vízszerkezetre gyakorolt hatásának bemutatása emelkedő pH és hőmérséklet mellett annak deprotonálódása során, ahogy kaotróp hatásából kozmotróp hatásúba megy át.
- III. Teljes disszociációra képes kozmotróp és kaotróp sók klaszterelosztásra gyakorolt hatásának vizsgálata a hőmérséklet emelésével. A Hofmeister sorozatban egymástól nagy távolságra elhelyezkedő erősen kozmotróp szulfát anion és erősen kaotróp perklorát anion összehasonlításával a jelenség kimutathatóságának mérése.
- IV. A kozmotróp és kaotróp anionok jelenléte mellett az elhanyagolható hatásúnak tartott kationok befolyásának vizsgálata. A nátrium- és káliumionok használata mellett élettani jelentőségük és a Hofmeister sorban egymás melletti helyük szólt.
- V. A fő kísérlet mellett a felállított modell alátámasztására kiegészítő pH-mérések és kvantumkémiái számítások kivitelezése.

4. Alkalmazott műszerek, anyagok és módszerek

4.1. Alkalmazott műszerek

Az általunk használt műszer egy merőleges elrendezésű Intruments S.A. / Horiba / Jobin Yvon / Spex Fluorolog Tau 3 fluoriméter volt, részei a gerjesztő fényforrás, gerjesztési monokromátor, mintatartó egység, erre merőlegesen áll az emissziós monokromátor és a detektor.

Nem koherens fényforrása egy függőlegesen beépített, léghűtéses, 450 W-os, rövid ívű (short arc) xenon lámpa. A fényét ferde (off-axis) tükör továbbítja, hogy az összes hullámhosszon a lehető legnagyobb intenzitást lehessen elérni. A műszer egy-egy Czerny-Turner típusú monokromátort tartalmaz gerjesztési és emissziós oldalon. A mozgó reflexiós rácsokon 1200 karcolat van mm-enként, felbontásuk 0,2 nm, 0,5 nm pontosság mellett. Pásztázási sebességük 150 nm/s a teljes, 0-1300 nm szélességű tartományon. A csillanási hullámhossz 330 nm a gerjesztési és 500 nm az emissziós oldali rácson, amelyek tartománya 200-700 nm és 300-1000 nm.

A mintatartó egységben foglal helyet az éppen alkalmazott mintatartó adapter és a tükörrendszer, amely lehetővé teszi a mintát tartalmazó küvetta két (frontface és merőleges) irányból való megfigyelését. A hagyományos elrendezés szerint a szemből besugárzott küvetta oldalról szokták megfigyelni, így leginkább elkerülve a gerjesztő fény hatását a mérésre. Speciális esetekben azonban, amikor az oldat megvilágított határfelületében zajlik csak le egy reakció, ennek a merőleges vetülete nem megfelelően mérhető. Ebből az okból szokták ferdén, majdnem szemből megfigyelni a küvetta. A módszer alkalmas annak a gyors eldöntésére, hogy egy oldat fluoreszcencia szemszögéből túlságosan magas koncentrációjú-e, fellép-e önabszorpció.

A mintatartó egység rendelkezik egy 240-1000 nm tartományú beépített referenciával is, ami a gerjesztő fényből kicsatolt sugarat mérve a fényforrás változó intenzitásának, a gerjesztés korrigálására ad lehetőséget. A valós jelalakot a külön a csatornán mért natív jel (S) és a referencia (R) törtje (S/R) adja meg, ezzel a különböző időpontokban készült mérések összehasonlíthatóvá válnak még a fényforrás élettartamának a végén, vagy cseréje után is.

A mintatartó egység cserélhető ágyazattal készült, így különböző adapterek alkalmazásával szélesíthető a műszer alkalmazási területe. F-3000 bifurkált optikai szál olyan minta vizsgálatát is lehetővé teszi, ami amúgy nem férne a műszerbe, vagy nehéz, célszerűtlen lenne a minta előkészítése. Forgatható kettős küvettatartó teszi lehetővé a fázisfluorimetriás méréseket, így anyagok fluorimetriás élettartama is mérhetővé válik. 10 ps-tól 10 μ s-ig terjedő, ill. 0,2 és 310 MHz közötti

tartománya alkalmassá teszi foszforeszcenciás mérések elvégzésére is. Kutatócsoportunk leginkább folyadékfázisú anyagok steady state vizsgálatával foglalkozik, így a legjellemzőbb a temperált küvettatartóval ellátott egység használata. A $<0,002^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleti stabilitást (szobahőmérsékleten) egy 5 V-os, 40 W-os Wavelength electronics LFI-3751 elektromos termosztát biztosítja. Az autotune PID-kontrollal rendelkező termosztát a számítógéppel összekötve közvetlenül a szoftverből irányítható. Noha praktikusán bármilyen, hétköznapi kísérlethez szükséges hőmérsékletet képes előállítani, kutatócsoportunk jellemzően 288 és 338 K közötti hőmérsékleteken szokta a fizikai-kémiai jelenségek hőmérséklet-függését vizsgálni.

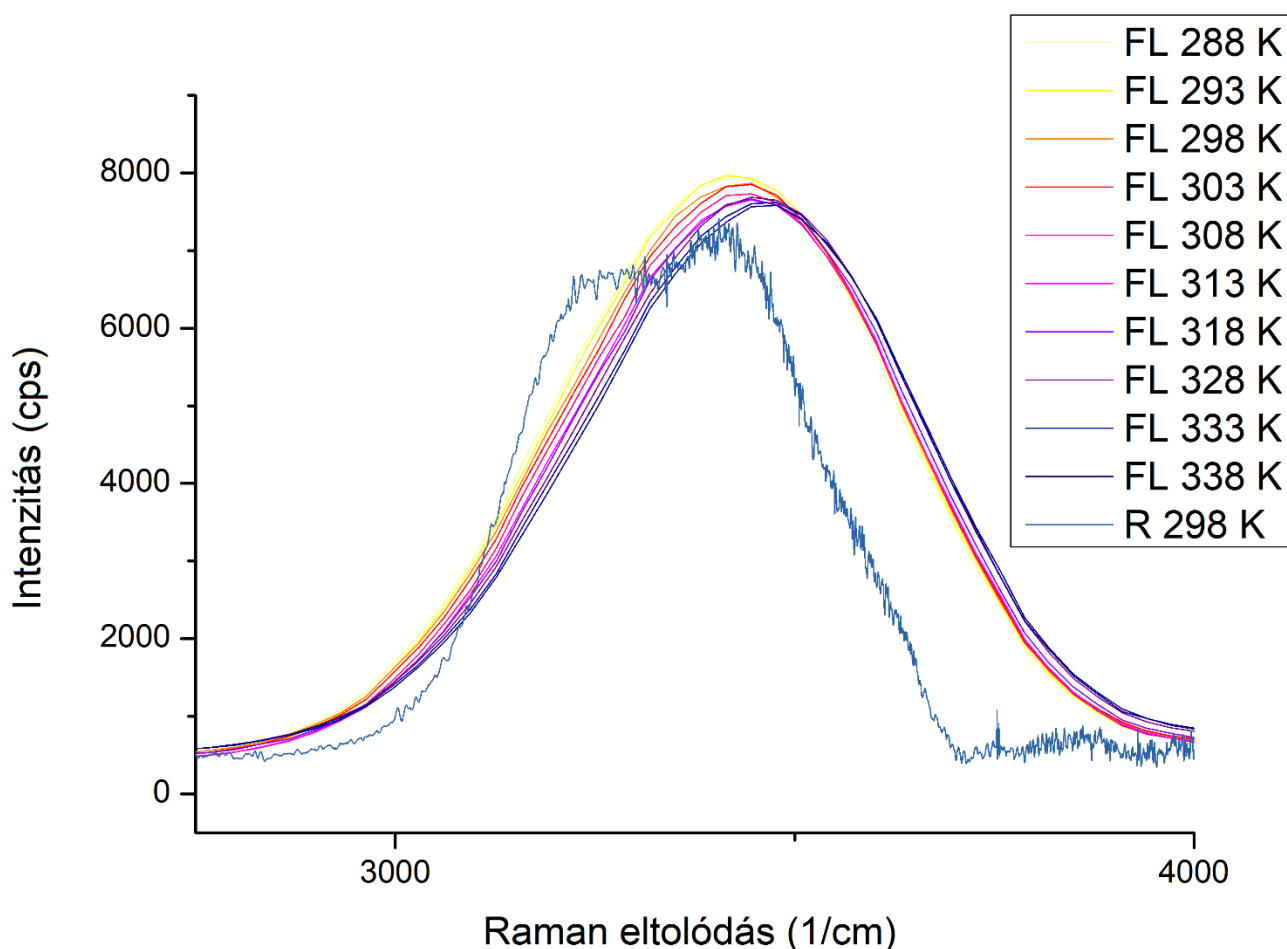
A detektor egy termoelektromos hűtésű photomultiplier cső, amely magas érzékenységgel 240-850 nm tartományon fotonszámlálási üzemmódban. Ezzel az összeállítással érzékenysége 4000:1 S/N 397 nm hullámhosszon 5 nm sáv szélességgel.

Bár vizsgálatainkhoz lehetőségünk lett volna egy 633 nm hullámhosszú He-Ne lézer fényforrással (is) rendelkező Horiba/Jobin-Yvon LabRam HR800 konfokális lézer mikroraman spektrográftal használni, mely érzékenyebb az OH sáv finomabb szerkezetére, a műszerhez nem állt rendelkezésünkre temperálható mintatartó, így a hőmérsékletüggő mérések elvégzéséhez a fluoriméter alkalmazása mellett döntöttünk. További komplikációt jelentett volna a lézer nagy teljesítménysűrűsége miatt megváltozó helyi hőmérséklet, ami szintén a nem koherens fényforrás mellett szólt. A fluoriméter alkalmazott sáv szélessége (3 nm – előzetes mérés alapján ez volt a legkeskenyebb, még kielégítő jel/zaj aránnyal rendelkező résbeállítás) természetesen nagyobb, mint a lézer mikro Raman spektrográfé ($\sim 0,2-0,05$ nm félértékszélesség 520 cm^{-1} -nél szilíciumra). Utóbbi műszerben természetesen a pixelméret, ill. azok - a töltések átcsoportosításából eredő - „kivirágzása” (blooming) korlátozza a felbontást.

A fluoriméter reflexiós rácsai hullámhosszban lineárisak, a műszer nanométerben adja meg a spektrumokat. Bennünket azonban a kötésezőkkel arányos rezgésekből származó Raman-szórás érdekelt, amit hullámszámban szokás ábrázolni - a fluoriméterből származó spektrumok hullámszámban pedig nemlineárisak (a Raman spektrográf tervezéséből és felépítéséből adódóan hullámszámban lineáris, de az említett hátrányok ezt mellékessé tették). Tartottunk tőle, hogy ez számottevően torzíthatja a méréseinket, ezért írtunk egy egyszerű BASIC programot, ami egy eltolható „ablak” segítségével képes volt átszámítani a hullámhosszban lineáris spektrumokat hullámszámban lineárisra.

Végül ezt a lépést a kiértékelésekből kihagytuk, mert a bennünket érdeklő $2.750-4.000\text{ cm}^{-1}$ tartományon az eltolódás majdnem konstans, $70-80\text{ cm}^{-1}$ volt, így tekinthettük úgy, hogy a görbék

(ill. az azokat felépítő alcsúcok) változására nincs számottevő hatással. Jól látható ez az összehasonlító méréseket bemutató 2. ábrán, ahol a szobahőmérsékletű mérések (FL 298 K és R 298 K) csúcsa között nagyjából ez az eltolódás látható (véleményünk szerint a sáv középpontja a legmagasabb csúcs, valószínűleg a DA-OH kötésekhez köthető). Figyelmet érdemel egyrészt, hogy a Raman spektrográfon mért (valamivel zajosabb) görbén megfigyelhető két kiemelkedő „váll”, mutatva a jobb felbontást, érzékenységet. Másrészt azonban a két jel sávszélessége gyakorlatilag megegyezik, ami alapja volt bizakodásunknak, hogy a fluoriméteren felvett spektrumok is alkalmasak lesznek vizsgálatunkra.



2. ábra: Víz Raman-szórásának összehasonlítása két rendelkezésünkre álló műszerrel mérve, alapvonal korrekció nélkül. A fluoriméter (FL) görbeserege hőmérsékletfüggő sorozatot, a Raman spektrográf (R) görbéje szobahőmérsékletű mérést ábrázol. A két azonos hőmérsékleten (FL 298 K és R 298 K) mért görbe csúcsai között látható különbség a fluoriméter nemlinearitásából következik. Bár a Raman spektrográfon felvett görbe alakja nagyban eltér a fluoriméteren mértétől (erősen kiemelkedő bal és enyhén kiemelkedő jobb „váll” van), az OH rezgési sáv szélessége mindkét műszeren gyakorlatilag ugyanakkora, így számunkra elfogadható volt a fluoriméter felbontása.

A Raman spektrográfon végzett mérésekhez 100 μm átmérűjű apertúrát, nyalábtágítóval felszerelt küvettatartót, 1800 karcolatú rácsot és azonos kvarcküvettát használtunk. A spektrum 2600 cm^{-1} -től 4000 cm^{-1} -ig több ablakos felvétellel készült (multi window scan).

A hőmérsékletfüggő pH mérésére egy, a tanszék tulajdonában álló Adwa AD2000 pH-mérőt használtunk, kétpontos kalibrációját Scharlau gyártmányú, pH 4-es kálium-hidrogén-ftalát és pH 10-es nátrium-karbonát/nátrium-hidrogén-karbonát puffer kalibráló oldatokkal végeztük el.

4.2. Alkalmazott vegyszerek

Élőlények természetes külső és belső közege a víz, ezért oldószerként desztillált vizet használtunk. A Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszéken (korábban Általános és Fizikai Kémiai Tanszék) található, Progard TS2 Pretreatment Pack-kel és Type 2 Water légszűrővel felszerelt Merck Elix Essential víztisztító rendszer állította elő a desztillált vizet, aminek a 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ alatti vezetését rendszeresen ellenőriztük (jellemzően a névleges érték, 0,067 $\mu\text{S}/\text{cm}$), hogy az elvárt vízminőséget garantálhassuk.

A protikus oldószerben (vízben), hőmérséklet függvényében lezajló deprotonálódást és az ehhez kapcsolódó vízszerkezettani változásokat foszfát nátriumsóin mutattuk be. A kísérletekhez használt, spektroszkópiai minőségű foszforsavat a Sigma Aldrichtól, mononátrium-foszfátot, dinátrium-foszfátot, kálium- és nátrium-perklorátot, kálum- és nátrium-szulfátot a Reanal Budapesttől szereztük be.

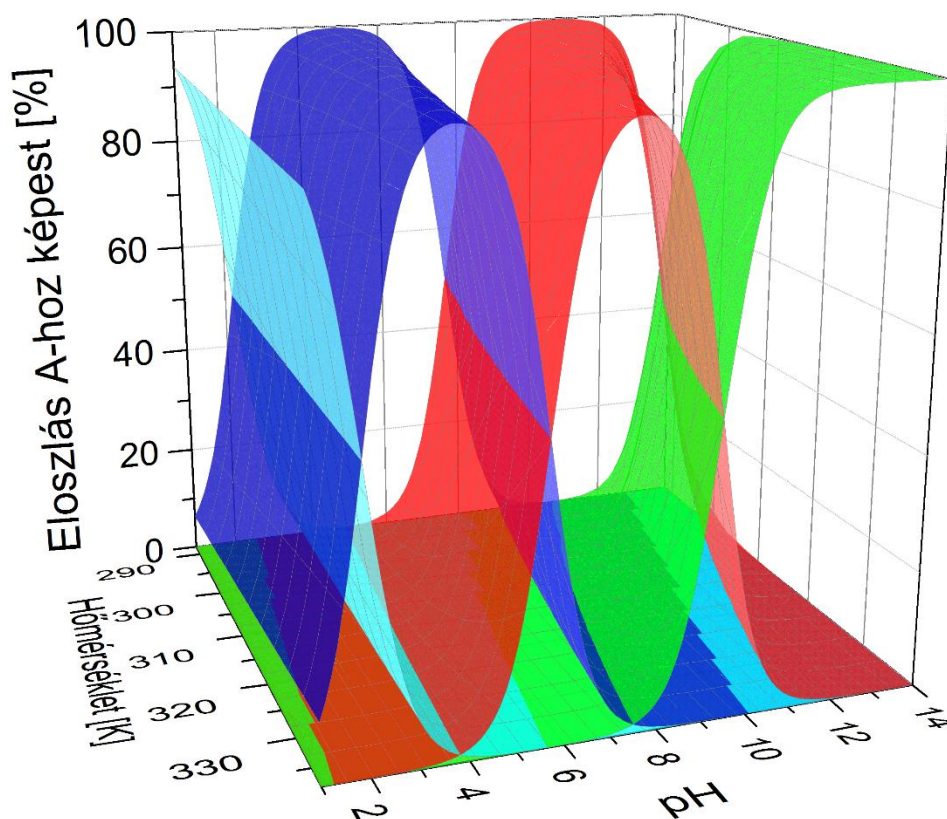
A vízklaszterek eloszlásának és felépítésének hőmérsékletfüggő változását perklorát- és szulfát-ionok kálium- és nátriumsóin mutattuk be. A gyengén hidratált, kaotróp perklorátiótól a klaszterek felbomlását, az erősen hidratált szulfátiótól klaszterek felépülését vártuk. A két különböző kation a majdnem hasonlóan közepes hidratáltság közötti kimutatható különbséget mutatja meg.

4.3. Alkalmazott módszerek

0,1 M-os, vizes oldatok hőmérsékletfüggő Raman-szórását vettük fel a Horiba / Jobin Yvon / SPEX Fluorolog Tau 3 fluoriméterrel. Az oldatok 0,1 M-os koncentrációját a keringésben található kloridion (0,95-110 mM) és nátriumion (130-150 mM) koncentrációk nagyságrendje indukálta. Az összehasonlíthatóság kedvéért minden egyéb ion koncentrációját is ehhez igazítottuk, bár a vérben található koncentrációjuk sokszor jelentősen eltér ettől. A 288 – 338 K széles hőmérséklet-tartomány

11, egymástól 5 K-nel eltérő hőmérsékleten megmért szórás kisebb változások megfigyelését is lehetővé teszik, mint, ha csak 5 hőmérsékleti pontot alkalmaztunk volna. A Rayleigh-szórást elkerülendő a 350 nm hullámhosszú megvilágítást levágva 365 nm és 450 nm között vettük fel a spektrumokat, ami tartomány a víz OH-kötéseinek rezgéséből adódó Raman-szórásnak felel meg. A spektrumok 0,5 nm lépésenként, 0,5 s integrálási idővel és 3 nm sáv szélességű (gerjesztési és emissziós) réssel készítettük. Minden hőmérsékletre tartozó görbe 3 hőmérsékletfüggő mérésorozat, egyenként 50, referenciával korrigált spektrum átlagából származik, így alacsonyra csökkentve a hordozott zajt. Megelőző mérés során megállapítottuk, hogy 10 spektrum szórása 0,5% alatt volt.

A foszforsav gyenge sav lévén nem disszociál teljesen, így az elkészített oldat valódi koncentrációja eltért a kimért, analitikai koncentrációtól. A hőmérséklettől is függő disszociáció vizsgálatára egy 11 megfelelő, az 0,1 M-os analitikai koncentrációval (különböző hőmérsékleteken) megegyező valódi koncentrációjú (5,89 M, 4,50 M, 3,25 M, 2,12 M, 1,18 M és 0,43 M) foszforsav sorozatot is készítettünk. Így kizárhattuk annak a lehetőségét, hogy a disszociációból származó ionerősség növekedése okozza a hőmérsékletfüggő spektrumok változását.



3. ábra: Foszforsav oldatok foszfátion változatainak eloszlása a pH és a hőmérséklet függvényében. A ciánkék a H₃PO₄, királykék a H₂PO₄⁻, vörös a HPO₄²⁻, zöld a PO₄³⁻ változathoz tartozó eloszlást mutatja.

A foszfátion eltérő protonáltságú változatai a hőmérséklet és a pH függvényében változó arányban vannak jelen az oldatban (lásd 3. ábra), ezeket a Hyperquad HySS2009 szoftverrel számítottuk ki. Az oldatsorozatot összehasonlításként szobahőmérsékleten mértük végig, hogy megállapítsuk a $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ -ok növekvő koncentrációjának szerepét.

A perklorát és szulfátionokat tartalmazó kísérleteknél az elkészített oldatokat hőmérsékletfüggő pH-mérésnek is alávetettük, hogy további információt nyerjünk a sóoldatok viselkedéséről, ill. a hőmérsékletfüggő disszociáció szerepéről.

4.4. Adatfeldolgozás

A célunk az volt, hogy ismeretet nyerjünk a víz szerkezetéről a benne található vízmolekulák hidrogénkötésű állapotáról – hány másik vízmolekulával vannak kapcsolatban, ez hogyan változik a hőmérséklet és egyéb anyagok hatására, ami a vízben kialakuló klaszterek szerkezetére utalhat. Jó lehetőséget biztosított erre az OH kötések összetett sávjának felbontása, feltételezve, hogy ahhoz öt különböző állapotú vízmolekulához társított alcsúcs (DAA-OH, DDAA-OH, DA-OH- DDA-OH és szabad OH) járul hozzá.

Ez a „felbontás” a gyakorlatban azonban valójában fordítva történt: az alcsúcsokból felépített burkológörbével közelítettük az eredeti spektrumokat – jó illesztésnél ezek a Gauss görbék visszaadják az eredetit, így elfogadhatónak találtuk, hogy annak a „felbontásából” származó alcsúcsoknak tekintsük őket.

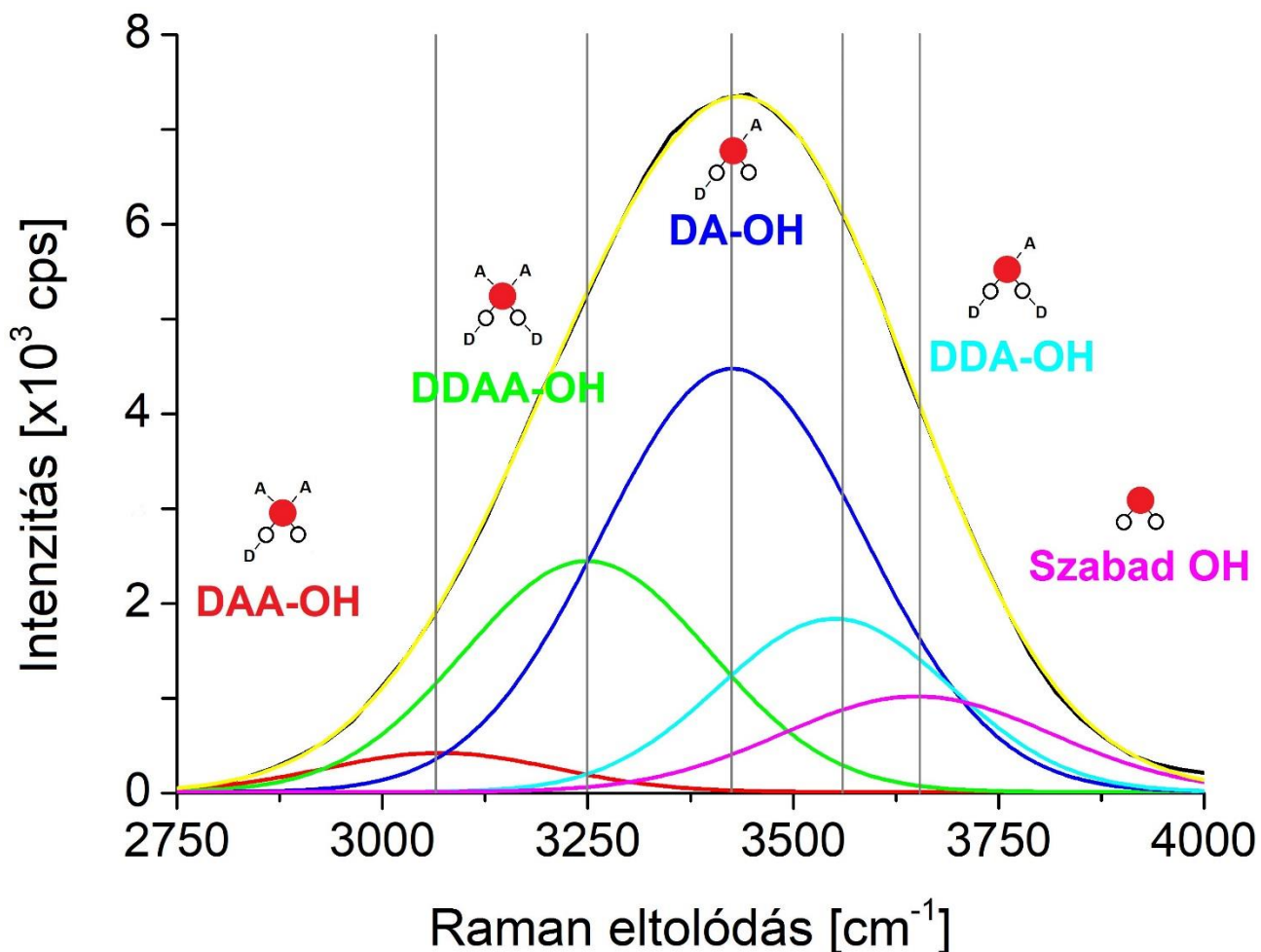
A fluoriméterből nyert spektrumokat OriginLab 8.5.1 szoftver öt Gauss csúcs összegéből álló egyéni függvénnyel dolgoztuk fel:

$$y = y_0 + \sum_{i=1}^5 A_i \cdot e^{-\frac{(x-x_{c_i})^2}{2w_i^2}}$$

ahol y_0 az alapvonal, A_i az i -edik Gauss görbe amplitúdója, x_c a központi pozíciója, w pedig a szélessége. Az alapvonalakat 2750 cm^{-1} -nél 0-ra korrigáltuk, hogy túlnyomó részt az OH sáv változásait hordozzák a görbék.

A szoftver az öt Gauss csúcs pozícióját globálisan megosztva, így minden hőmérsékleten ugyanott kereste a megmért spektrumokon. Az alapvonal, amplitúdók és szélességek az illesztés szabad változói voltak. Némi szabadságot kellett biztosítani a szoftvernek ahhoz, hogy jó illesztéseket

találhasson, így az első csúcstot (DAA-OH) 3000-3100 cm^{-1} , a másodikat (DDAA-OH) 3200-3300 cm^{-1} , a harmadikat (DA-OH) 3400-3450 cm^{-1} , a negyediket (DDA-OH) 3500-3590 cm^{-1} és végül az ötödiket (szabad OH) 3610-3700 cm^{-1} között kereste. Az ezekhez a csúcsokhoz tartozó központi pozíció természetesen sorozatról sorozatra (illesztésről illesztésre) eltért, de bennünket ezek arányaiban beállt változás érdekelt igazán.



4. ábra: Víz Raman sávjának felbontása sematikus ábrán DAA-OH, DDAA-OH, DA-OH, DDA-OH kötésállapotban lévő és szabad vízmolekulákhoz társított alcsúcsokra az ezekből felépített burkológörbe illesztésével (fekete az eredeti spektrum, sárga az illesztett burkológörbe).

Természetesen, mivel a felbontásra nem csak egyféle megoldás létezik, ugyanaz a kumulatív görbe előállhat számtalan különböző, ugyanolyan maximummal rendelkező Gauss görbe összegeként. A görbe alatti területek nem biztosan arányosak a reprezentált víz molekulák számával, azonban ezek változása már megengedi bizonyos következtetések levonását.

5. Eredmények és tárgyalás

5.1. Vízszerkezet foszfát anion deprotonálódása során

5.1.1. Ultratiszta víz és foszforsav oldat összehasonlítása

A foszfátion deprotonálódása során megváltozó vízszerkezet vizsgálatához több irányból közelítettünk. Először is megmértük az ultratiszta víz hőmérsékletfüggő Raman-szórását, amivel összevetettük a 0,1 M koncentrációjú foszforsav oldat mérési eredményét. Mivel a foszforsav gyenge sav, bár az oldat analitikai koncentrációja 0,1 M-os, valódi koncentrációja és pH-ja a hőmérséklet függvényében változik. Megelőző számítások (3. ábra) alapján készítettünk tehát egy oldatsorozatot, amely szobahőmérsékleten azonos koncentrációjú, mint a 0,1 M-os analitikai koncentrációjú oldat az egyes hőmérsékleteken. Ezt így összehasonlításként szobahőmérsékleten mértük végig, hogy megállapítsuk a $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ -ok növekvő koncentrációjának szerepét, kizárva annak a lehetőségét, hogy a disszociációból származó ionerősség növekedése okozza a hőmérsékletfüggő spektrumok változását.

A 5. és 6. ábrákon és az I. táblázatban látható, hogy a felbontásból származó Gauss görbék amplitúdója hogyan változik a hőmérséklet emelkedésével. Az ultratiszta víz DAA és DDAA kötésű vízmolekulák OH kötéseinek sávjával azonosított tartománya, a Raman sáv bal fele csökkent, míg a jel jobb oldala - amely a DDA kötésű víz molekuláknak felel meg – emelkedett (5. ábra felül). Észrevehető, hogy a foszforsav oldat jele (6. ábra) a csúcs környékén sokkal erőteljesebben csökken, ami a DA kötésű vízmolekulákhoz tartozik - ez a felbontott görbék amplitúdóira illesztett egyeneseken is jól látszik (I. táblázat).

	DAA-OH	DDAA-OH	DA-OH	DDA-OH	Szabad OH
Víz	-6,2	-21,7	-3,99	9,65	1,5
0,1 M foszforsav	-7,84	-27,43	-28,18	19,53	1,69
25°C foszforsav	0,37	7,24	-9,44	1,93	9,15

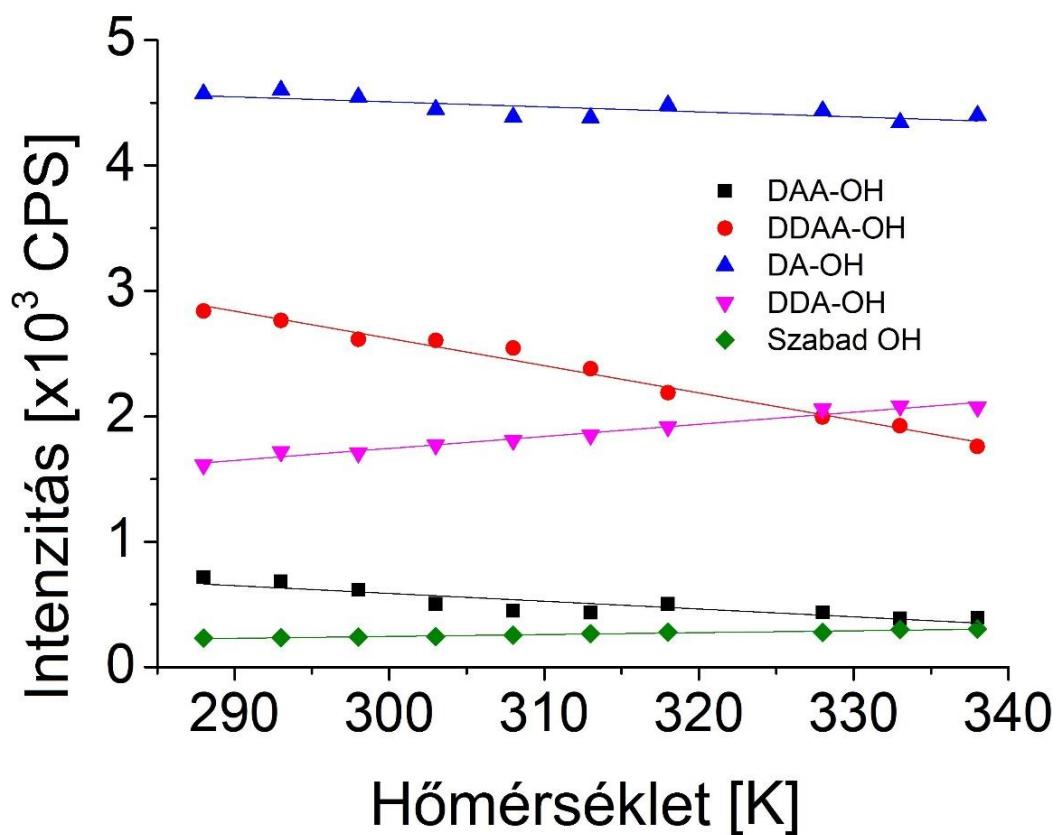
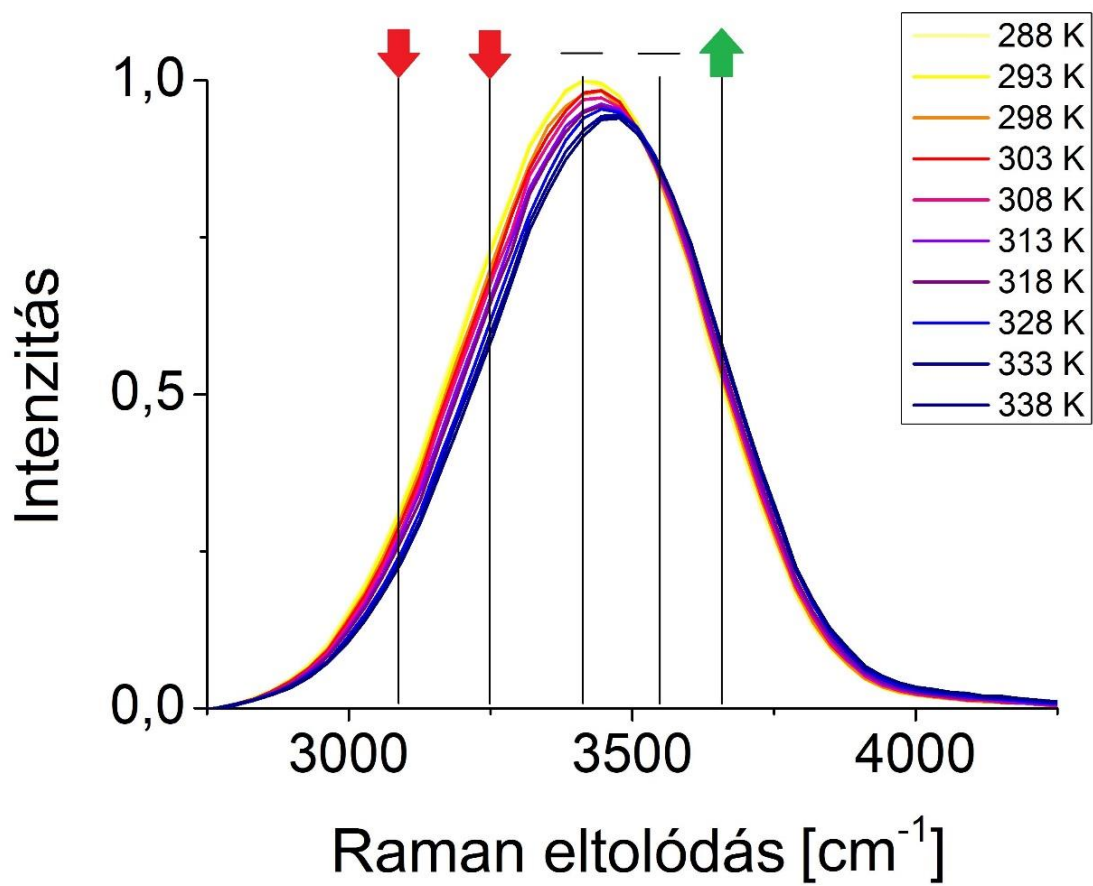
I. táblázat: Ultratiszta víz, 0,1 M-os foszforsav hőmérsékletfüggő és szobahőmérsékletű foszforsav oldatsorozat Raman spektrumainak felbontásából származó, az egyes kötési állapotban lévő víz molekulákhoz tartozó Gauss csúcsok amplitúdóira illesztett egyenesek meredeksége. A 0,1 M-os foszforsav oldat DA-OH csúcsa sokkal erőteljesebben csökkent, mint a vízé, amit ellensúlyozott az erősebben növekvő DDA-OH csúcs.

Eredményeinkben az első szembetűnő különbség a tiszta víz (5. ábra) és a foszforsav oldat között, hogy utóbbiban a DA kötésben lévő molekulák száma drasztikusan csökken, vízben közel sem annyira. A felbontott amplitúdók változása alapján megállapítható, hogy tiszta vízben a DDA kötésű víz molekulák számának növekedése a magasabb hullámszámok felé tolja a burkoló görbe maximumát (jobb oldalát, 5. ábra felül). Foszforsav oldat esetében (6. ábra felül) azonban ezt ellensúlyozza a DA kötésben lévők csökkenő száma, így a 0,1 M-os foszforsav oldatban nem figyelhető meg a csúcs (ill. a görbe jobb szélének) számottevő eltolódása a hőmérséklet növelésével.

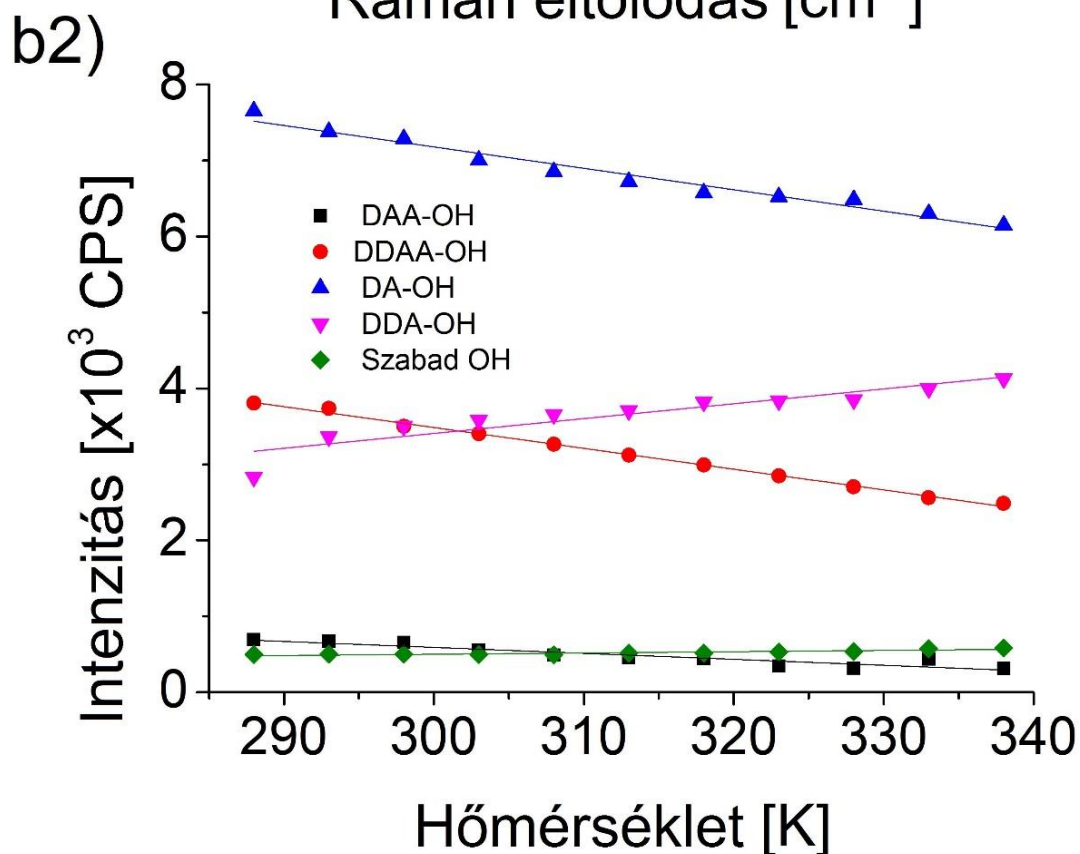
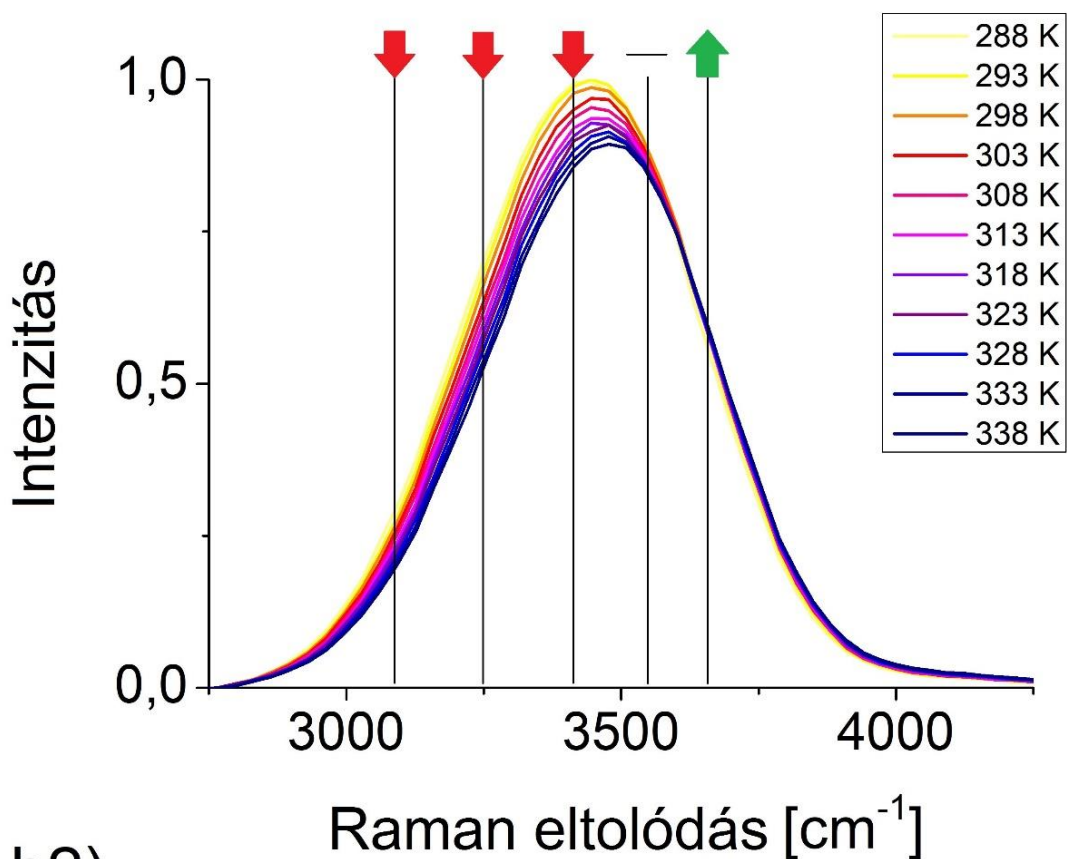
Az ultratiszta vízben végzett mérések a DAA és DDAA kötésű víz molekulák számának csökkenését és a DDA kötésűek számának növekedését mutatták az emelkedő hőmérséklettel. Tekintve, hogy kezdeti feltevésünk szerint szobahőmérsékleten a víz nem tartalmaz nagy klasztereket, a korlátos lehetőségek közül a megmért kötésekkel rendelkező, így legnagyobb valószínűséggel előforduló klasztereket tudjuk kiválasztani. A kulcs a DDAA kötésű molekulákban rejlik, mivel ilyenek csak (legalább) háromrétegű víz klaszterekben találhatóak (1. ábra). Az ilyen, többretegű klaszterek feltöredezése lehetővé teszi a DDA kötésű molekulák számának növekedését és így a DDAA kötések DDA kötések felé történő eltolódását. Természetesen ez a klaszter valószínűleg csak szimulációkban, számításokban létezik és valódi folyékony vízbe merítve azonnal felbomlana, átszerveződne, azonban a modell egyszerűsége hasznunkra van, mert könnyű vele elképzelni a hidrogénkötések átalakulását – ez esetben térbeli alakzatok gyűrűvé töredezését.

A 5. és 6. ábrákon felül látszik, hogy foszforsav oldatban a DA kötésű víz molekulák száma sokkal jelentősebben csökken a hőmérséklet emelkedésével, mint az tiszta vízben történik. A szobahőmérsékletű analóg koncentrációk görbéje (7. ábra) viszont lényegében változatlan, ami arra enged következtetni, hogy miközben a pH a hőmérséklet függvényében változik, foszforsav jelenlétében a víz szerkezete is drámaian - és ez csak a hőmérséklet változásával együtt fordul elő.

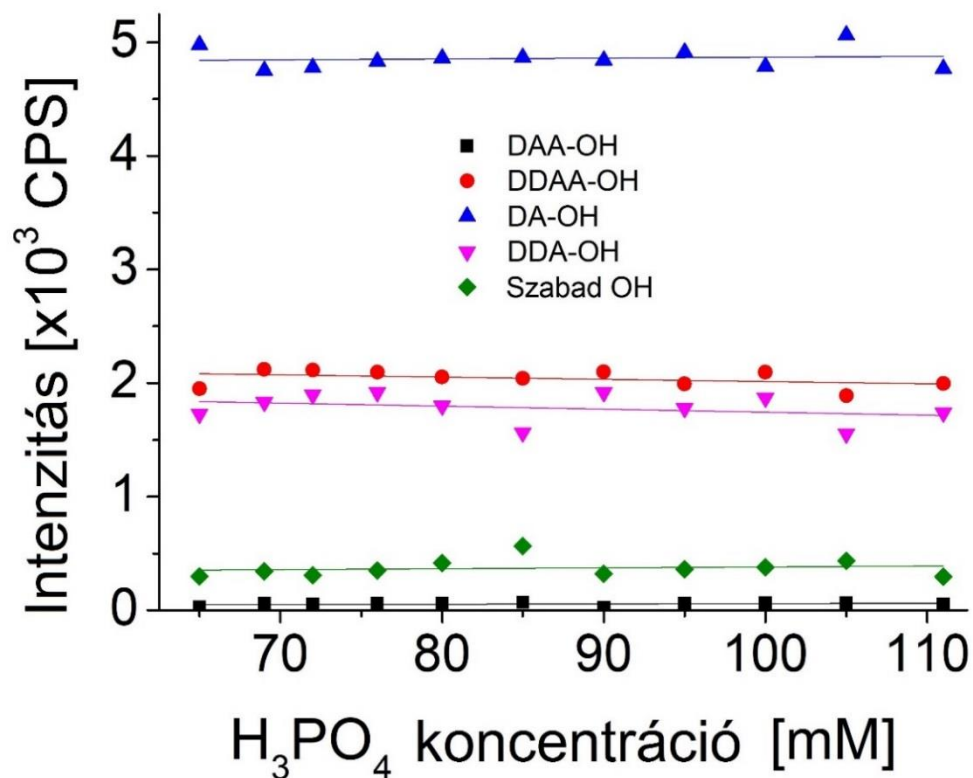
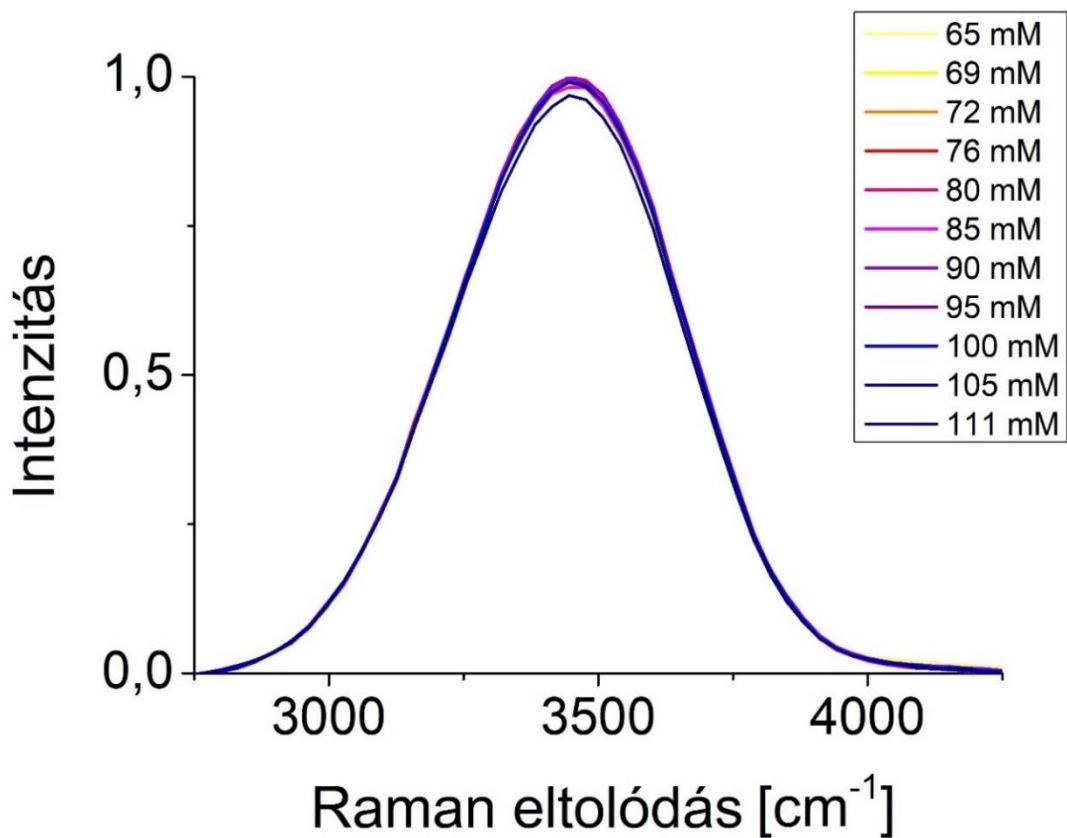
Vizes H_3PO_4 hidrogénkötés hálózatát a teljes koncentrációtartományon meghatározták molekula dinamikai szimulációkkal [107]. Ez alapvetően különböző a H_2O -étól, mivel mindegyik foszforsav molekula jellemzően több és erősebb hidrogénkötést hoz létre, mint a víz, ami kötöttebb klaszteres hálózathoz vezet. Ezek a hidrogénkötés hálózatok még a $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ elegyek igen nagy víztartalma mellett is fennmaradnak. Eredményeink azonban ezt nem támasztották alá, nem látszik számottevő különbség a szabad vízmolekulák számában sem hőmérsékletfüggésben, sem a tiszta víz és a foszforsav oldat között. Ennek lehet az az oka, hogy a tanulmányban szereplő 1:6 arányú és tiszta víz elegyek közé illeszkedő mérésünk 0,1 M-os oldata nagyon közel esik a tiszta vízhez (~550 db vízmolekula jut egy foszfát ionra) és talán ahhoz már nem elég erős a hatás, hogy ilyen hosszútávon megmutatkozzon a tömbvízben.



5. ábra: Ultratiszta víz hőmérsékletfüggő Raman spektrumai (felső) és a spektrumok felbontásából származó, az egyes kötési állapotban lévő vízmolekulákhoz tartozó Gauss görbék hőmérsékletfüggő amplitúdó-változása (alsó). A felső ábrán a nyilak az alocsúcsok fő változásainak irányát jelölik. A spektrumok az összehasonlíthatóságért normálva lettek.



6. ábra: Foszforsav 0,1 M-os vizes oldatának hőmérsékletfüggő Raman spektrumai (felső) és a spektrumok felbontásából származó, az egyes kötési állapotban lévő vízmolekulákhoz tartozó Gauss görbék hőmérsékletfüggő amplitúdó-változása (alsó). A felső ábrán a nyilak az alcsúcsok fő változásainak irányát jelölik. A spektrumok a jobb összehasonlíthatóságért normálva lettek. DA-OH környékén észrevehetően erősebben csökken a spektrum, mint víz esetében, de a jel jobb széle csak sokkal mérsékeltebben emelkedik.



7. ábra: Változó koncentrációjú foszforsav oldatsorozat 298 K hőmérsékleten mért Raman spektrumai (felső) és a spektrumok felbontásából származó, az egyes kötési állapotban lévő vízmolekulákhoz tartozó Gauss görbék koncentrációfüggő amplitúdó-változása (alsó). A spektrumok a jobb összehasonlíthatóságért normálva lettek.

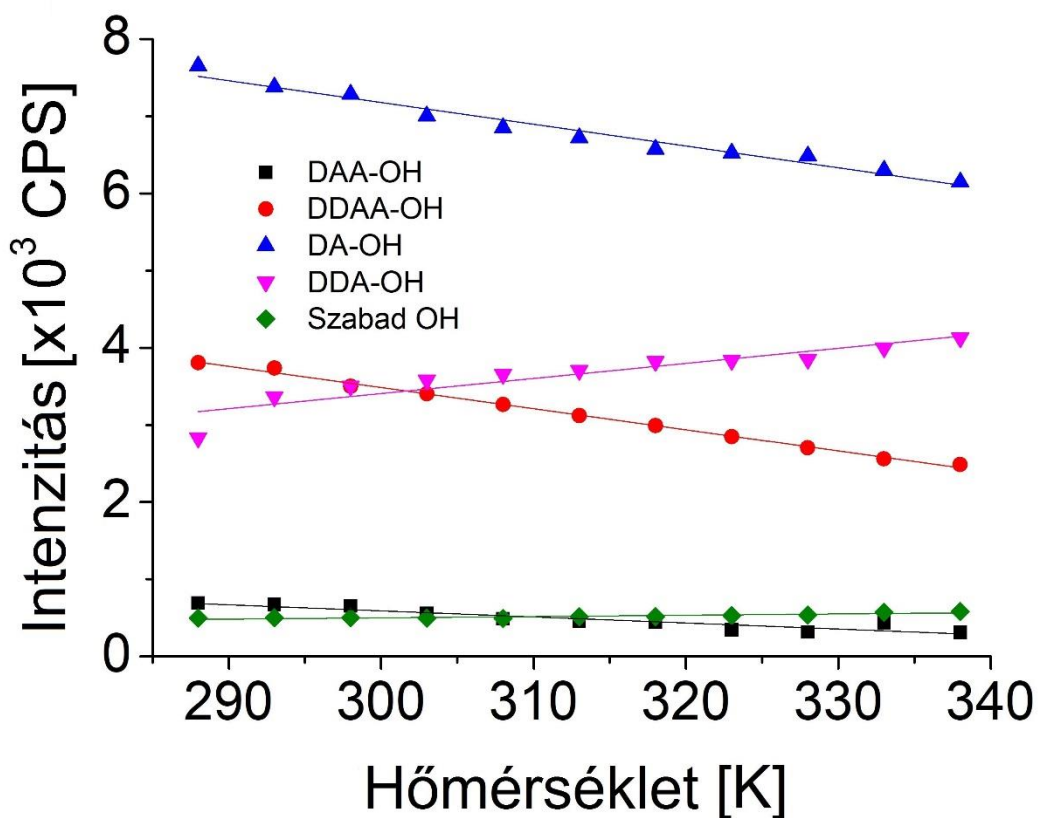
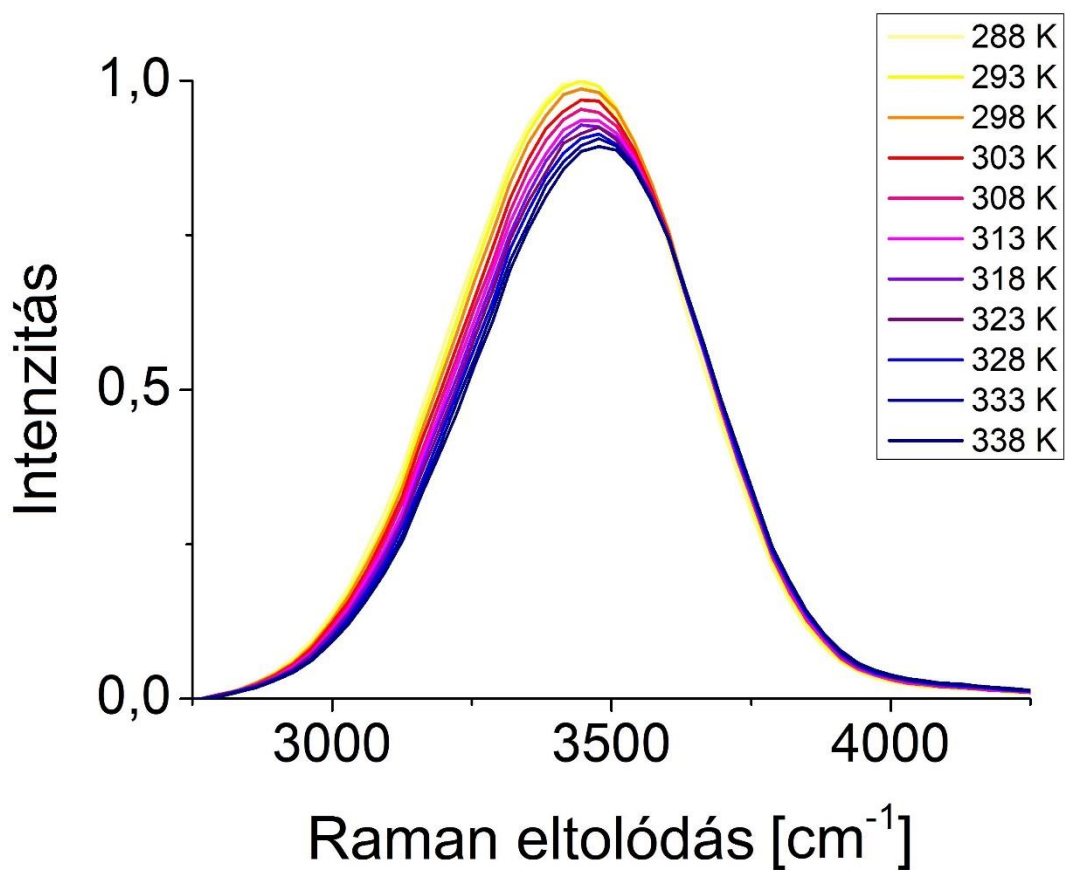
5.1.2. Foszfátion deprotonálódása

A 8., 9. és 10. ábrák és a II. táblázat mutatják a 0,1 M-os foszforsav, nátrium-dihidrogén-foszfát és dinátrium-hidrogén-foszfát hőmérsékletfüggő spektrumait és a felbontásból eredő Gauss görbék amplitúdóinak változását, az ezekre illesztett egyenesek meredekségét. A pH emelkedésével a DA kötésű vízmolekulák számának csökkenése egyre kevésbé jellemző (vagyis egyre kisebb az illesztett egyenesek meredeksége a DA-OH oszlopban), a DDA kötésűeké pedig erősen emelkedőből átfordul csökkenésbe. Szembeötlő, ahogy a különböző kötésű vízmolekulákhoz tartozó Gauss görbék részaránya megváltozik (8., 9. és 10. ábrákon alul a vörös és zöld egyenesek egyre magasabbra kerülnek az egyre deprotonáltabb foszfátionok esetében), a pH emelkedésével egyre prominensebb a DDAA kötésben lévő és szabad vízmolekulákhoz rendelt amplitúdók hangsúlya.

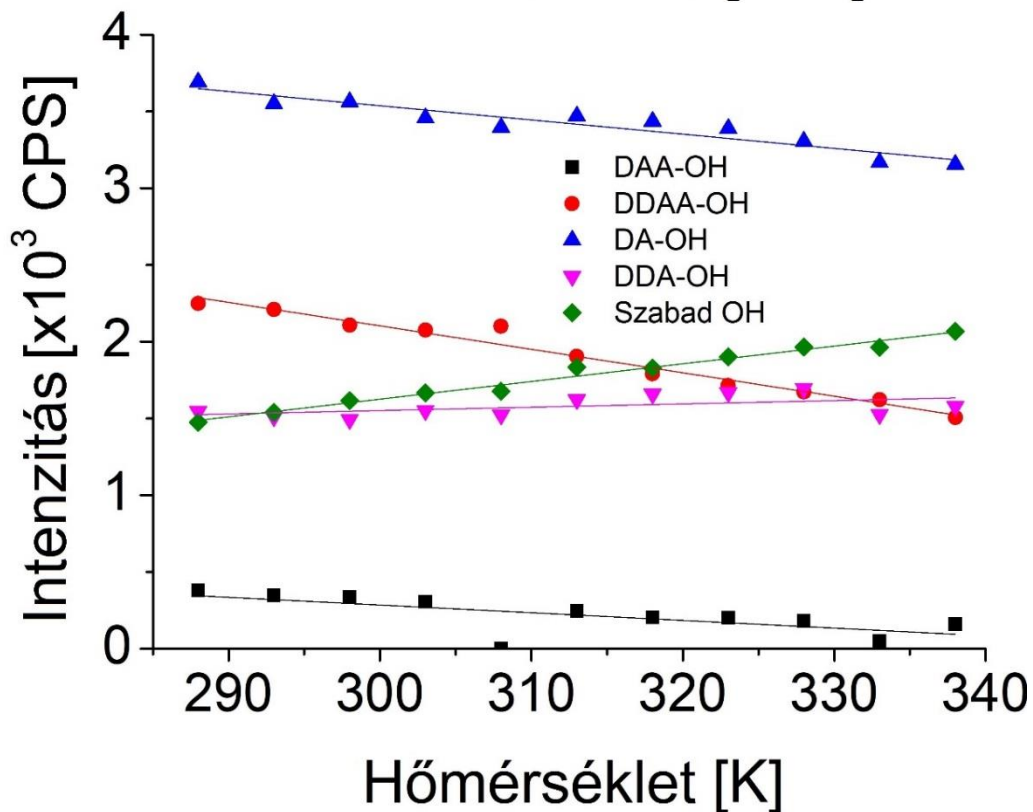
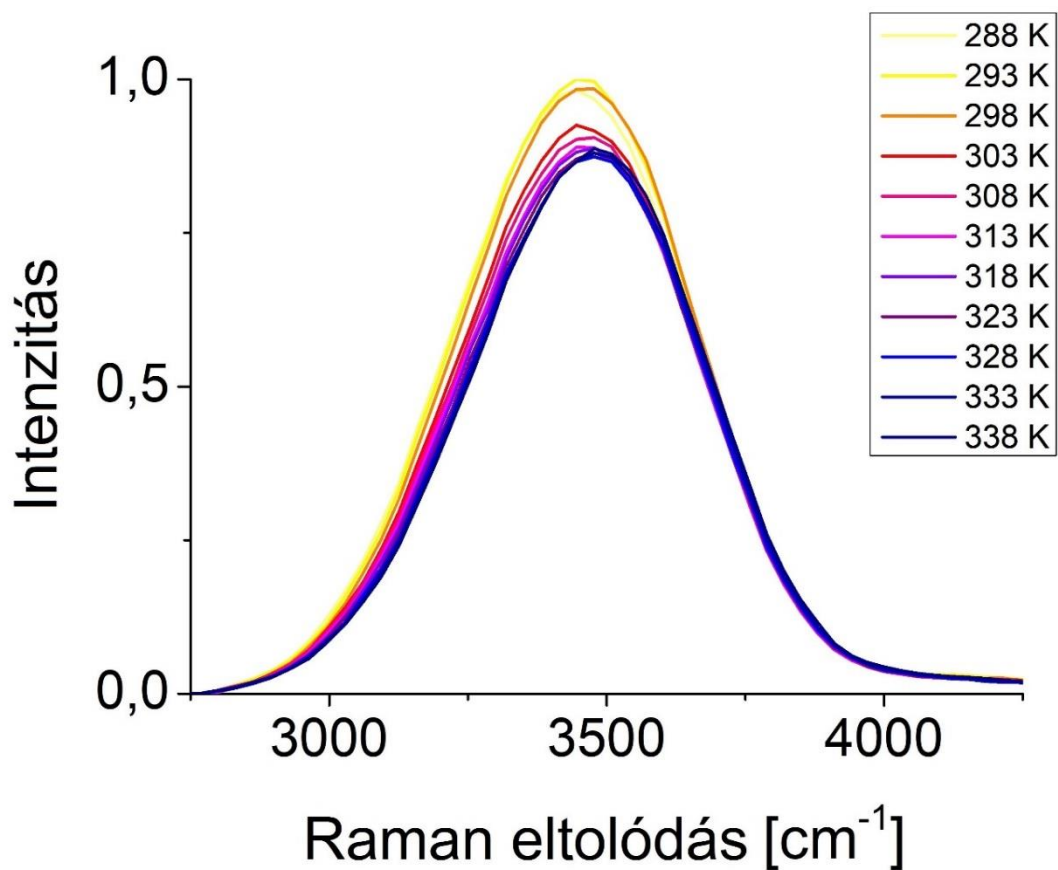
	DAA-OH	DDAA-OH	DA-OH	DDA-OH	Szabad OH
H₃PO₄	0,00484	-30,1226	-30,89055	29,1949	1,3154
NaH₂PO₄	-5,01159	-15,2728	-9,26594	2,17067	11,5211
Na₂HPO₄	-0,26379	-27,6749	-5,01172	-12,1107	6,64087

II. táblázat: H₃PO₄, NaH₂PO₄ és Na₂HPO₄ 0,1 M-os vizes oldatainak hőmérsékletfüggő Raman spektrumainak felbontásából származó, az egyes kötési állapotú víz molekulákhoz tartozó Gauss csúcsok amplitúdóira illesztett egyenesek meredeksége.

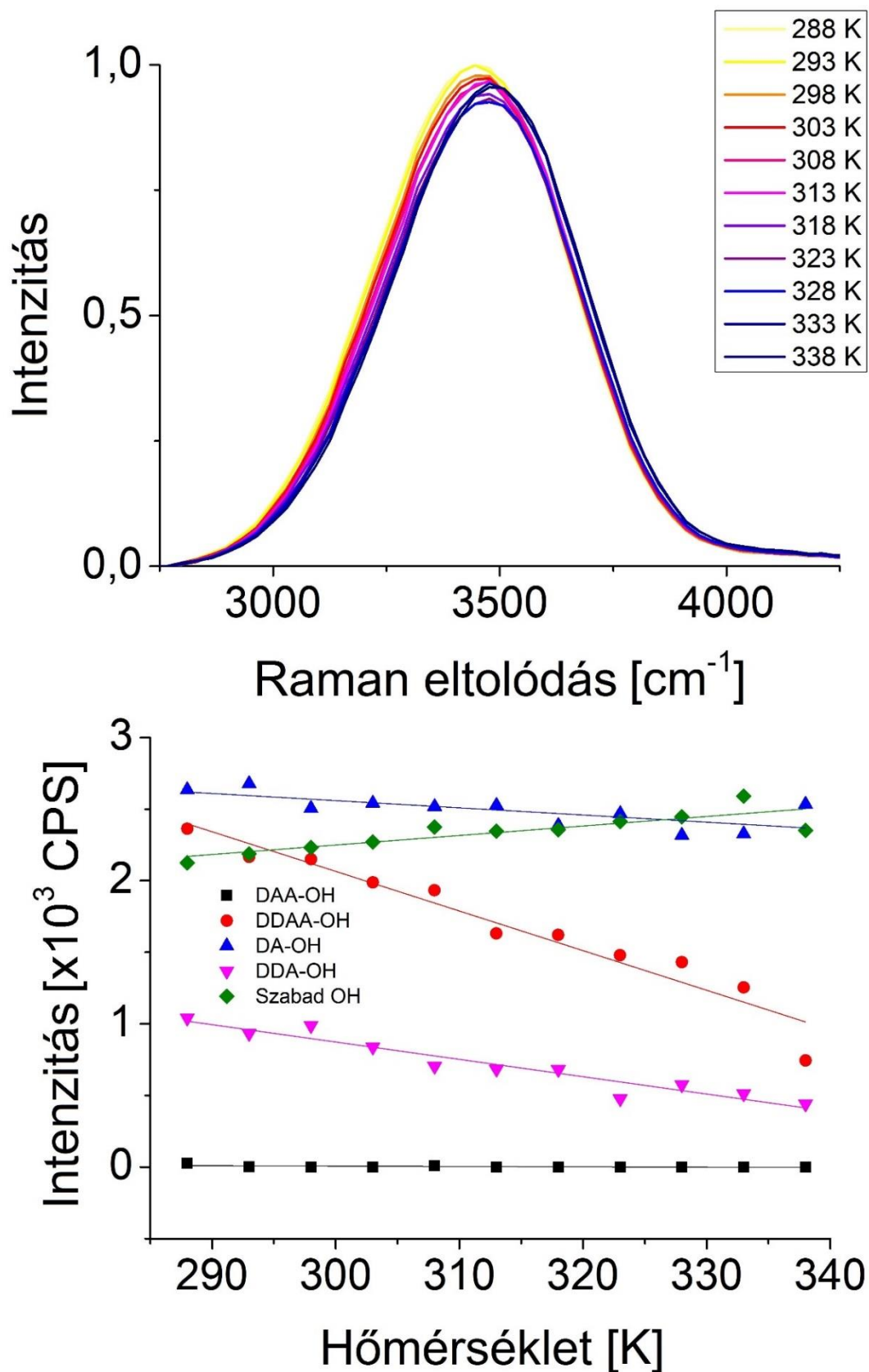
A foszfátion deprotonálódási útvonalán a pH-val együtt drasztikusan növekszik a DDAA kötésben lévő és szabad molekulák száma, amely előbbi azonban az egyre magasabb pH-n egyre meredekebben tűnik el, ahogy a hőmérséklet emelkedik (8., 9. és 10. ábrákon alul vörös egyenes egyre meredekebben lejt). Érdekes adalék, hogy, bár a pH emelkedésével kaotrópból kozmotrópba megy át a foszfátion és így a vizes közeg – amitől első megközelítésre a klaszterek megerősödését, felépülését vártuk volna - a szabad vízmolekulák száma (8., 9. és 10. ábrákon alul zöld egyenes) számottevő túlsúlyba kerül. Ennek valószínűleg az az oka, hogy az egyre kozmotrópabb (egyre deprotonáltabb) foszfátion, bár egyre erősebbé tartja, vonzza magához a legközelebbi, hidratációs héjában található vízmolekulákat, azokat egyoldalú antikooperativitással (egy már donor/akceptor molekula nehezen vagy egyáltalán nem alakít ki újabb azonos donor/akceptor kapcsolatot) egyúttal megakadályozza a kifelé további erős kapcsolatok létrehozásában. Szintén figyelemre méltó, hogy a pH emelkedésével egyre nagyobb koncentrációban jelenlévő nátriumionok körül egyre kevésbé érzékenyek a DA kötésű vízgyűrűk a hőmérséklet emelkedésére.



8. ábra: H_3PO_4 0,1 M-os vizes oldatának hőmérsékletfüggő Raman spektrumai (felső) és a spektrumok felbontásából származó, az egyes kötési állapotban lévő vízmolekulákhoz tartozó Gauss görbék hőmérsékletfüggő amplitúdó-változása (alsó). A spektrumok a jobb összehasonlíthatóságért normálva lettek.



9. ábra: NaH_2PO_4 0,1 M-os vizes oldatának hőmérsékletfüggő Raman spektrumai (felső) és a spektrumok felbontásából származó Gauss görbék amplitúdó-változása a hőmérséklet függvényében (alsó). A spektrumok a jobb összehasonlíthatóságért normálva lettek.



10. ábra: Na₂HPO₄ 0,1 M-os vizes oldatának hőmérsékletfüggő Raman spektrumai (felső) és a spektrumok felbontásából származó Gauss görbék amplitúdó-változása a hőmérséklet függvényében (alsó). A spektrumok a jobb összehasonlíthatóságért normálva lettek.

Lánca szerveződő (O-H ... O-H ... O-H) hidrogénkötések kooperatívak, vagyis a legelső kötés főlzakítása a legnehezebb, a többi egyre könnyebbé válik. Ez a kooperativitás akár 250%-kal erősebb kötések is eredményezhet, mint, amit egy egyszerű víz dimerben találunk. A hatást tovább erősíti egy, a lánc végén álló erős bázis. Egy már akceptorként viselkedő molekula sokkal hajlamosabb lesz donorként viselkedni és fordítva. Ebből az következik, hogy egy donor és egy akceptor kötéssel rendelkező vízmolekula stabilabb állapotú, mint, ha két akceptor vagy két donor kapcsolata volna. Ez adja az alapját a sejtésnek, hogy a két első (donor és akceptor) kötés kialakítása adja a legerősebb hidrogénkötéseket. Különböző klaszterek kvantumkémiai számításai azt mutatják, hogy a hidrogénkötések ereje akár 90% különbséggel is rendelkezhet extrém kooperatív és antikooperatív esetek között [108]. Ionok körül a hidrogénkötések teljes hálózata megszűnhet, ahogy a vízmolekulák elektronpár kölcsönző képessége csökken, ahogy az elektronpár-elfogadás növekszik (kationok körüli vízben például). Anionok körül az őket hidratáló vízben ennek az ellenkezője történik. A jelenség miatt nem csak az erős, hanem a gyenge hidrogénkötések jelenléte is nagy távolságokra megnyilvánul.

Új hidrogénkötések kialakulása kooperatívan erősítheti vagy gyengítheti a már meglévő hidrogénkötéseket [45]. Az OH-kötés rezgési frekvenciája és a kötés erősség arányos egymással [105] és a víz dimerek oxigénjei közötti távolsággal [17]. A töltéstranszfer fordítottan arányos a frekvenciával [105] és a víz dimer oxigénjeinek távolságával [109]. Az OH kötés rezgési sávja felbontható továbbá a kooperatív hidrogénkötés hálózat hatásaiból eredő kötéshosszak szerint is [40]. Mindebből az következik, hogy a különböző kötésben álló víz molekulák frekvencia alapján sorba rendezhetőek a burkoló görbe felbontása során, ami sorrendet a kötés erőssége, hosszúsága és a töltéstranszfer határozza meg.

A H_3PO_4 molekulához képest H_2PO_4^- és HPO_4^{2-} egyre kisebb méretűek lesznek egyre nagyobb töltéssel. A kiterjedés csökkenése a várakozásokkal ellentétesnek hathat, hiszen jelenthetné, hogy kevesebb víz molekula fér el a solvatációs héjban. Az oxigén atomok az ionokon belüli morfológiája azonban döntő jelentőségű lehet, hiszen egy hidrogén elvesztése a magános párok eltérő elhelyezkedését vonja maga után. A foszfátion (PO_4^{3-}) stabil, erősen rendezett, nagy sűrűségű klasztereket, 15 ± 3 vízmolekulából álló hidrátburkot hoz létre maga körül [110, 111], ami konzisztens a geometriai paraméterekkel molekula dinamikai szimulációk alapján [112]. Ahogy az anion töltése csökken (HPO_4^{2-} és H_2PO_4^-), a hidrátburkok 20 H_2O -ra növekszik [112] Mindeközben ahogy a 16 vízmolekulájú klaszterben az anionok oxigénjének töltése növekszik ($\text{ClO}_4^- \approx -0,72$; $\text{SO}_4^{2-} \approx -0,85$; $\text{PO}_4^{3-} \approx -1,00$) a hidrogénkötések erősebbek és rövidebbek lesznek. A $\text{ClO}_4^-(\text{H}_2\text{O})_{16}$ és $\text{SO}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{16}$ klaszterek alakja azonos, de ezt $\text{PO}_4^{3-}(\text{H}_2\text{O})_{16}$ megtöri, mivel a PO_4^{3-} oxigénje és a vízmolekulák

közötti vonzás nagyon erős, belső gyűrűket formáló hármashidrogénkötések alakulnak ki mindegyikkel és így inkább $\text{PO}_4^{3-}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ felé tendál.

Elméletben minden, a H_3PO_4 molekulában, H_2PO_4^- és HPO_4^{2-} -okban lévő oxigén atom képes hidrogénkötések kialakítására magános egy vagy mindkét párjának följárásával. A kialakuló kötés erőssége és hossza mindazonáltal befolyásolja az oxigén atomok töltéstranszferjét és így befolyással van az új kötés erősségére. A megváltozott karakterisztikájú újabb kötések kooperatív módon tovább hatnak a környező vízmolekulák kötéseire. 0,1 M-os oldatban minden 550. részecske egy foszfát változat, amely molekuláris méretekben nem mondható soknak átlagos távolságuk néhány nanométer. Lehetséges, hogy a solvatációs héjával együtt élénken mozgó foszfátion ideiglenesen felbontja a már létező víz klasztereket, ami magasabb hőmérsékleten nagyon valószínű módon még hangsúlyosabb. A magasabb hőmérsékleten kötés nélkül maradt szabad víz molekuláknak saját hőmozgásukból következően is hosszabb ideig tarthat újabb kötés kialakítása, ami több időt hagy az immár könnyebben és gyorsabban mozgó foszfátion mag számára megismételni a folyamatot. Erősíti ezt a gyanút, hogy a jelenség magasabb pH-n, deprotonáltabb alakban hangsúlyosabb (és magyarázza azt, hogy H_3PO_4 miért nem mutatott jelentős különbséget ilyen szempontból), ami felveti annak a lehetőségét, hogy a kozmotrópabb anionnak növekszik a hatósugara akár a többrétegű, magas sűrűségű hidrátburokkal, akár az antikooperatív hatással (ezt néhány hidrátburok vastagságánál nagyobb távolságra értelmezzük). Különösen érdekes megfontolni, hogy a relatíve kicsi térrészre korlátozódott és kifelé „zárt” gyűrűs vízklaszterek (DA-OH adja a két legerősebb kötést) kevésbé érzékenyek a hidrogénkötésű hálózat ilyen antikooperatív rombolására. Elképzelhető, hogy ilyen anionok protikus oldószerben való jelenléte lehetetlenné teszi a magasabb számú molekulát inkorporáló komplex struktúrák létrejöttét, ill. ez a hatás végighalad az egész oldaton, így megakadályozva a megfelelő solvatációs héj kialakulását más anyagok körül.

5.2. Vízszerkezet kozmotróp és kaotróp sók ionjai körül

A kozmotróp és kaotróp sók ionjai körül kialakuló és hőmérséklet hatására megváltozó vízszerkezet tanulmányozására KClO_4 , NaClO_4 , K_2SO_4 és N_2SO_4 0,1 M koncentrációjú vizes oldatait használtuk. Az oldatok Raman-szórásának felvétele mellett hőmérsékletfüggő pH mérésre is sor került. Más irányból megközelítve a problémát modellszámítást is végeztünk a mérési eredményekkel való összevetésre az alaposabb vizsgálat érdekében.

A módszer érzékenységének vizsgálatához két szélsőségesen eltérő (kozmotróp szulfát és kaotróp perklorát) aniont és kettő, egymáshoz közel eső kationt (nátrium és kálium) választottunk.

5.2.1. Víz, kálium- és nátrium-perklorát oldatok összehasonlítása

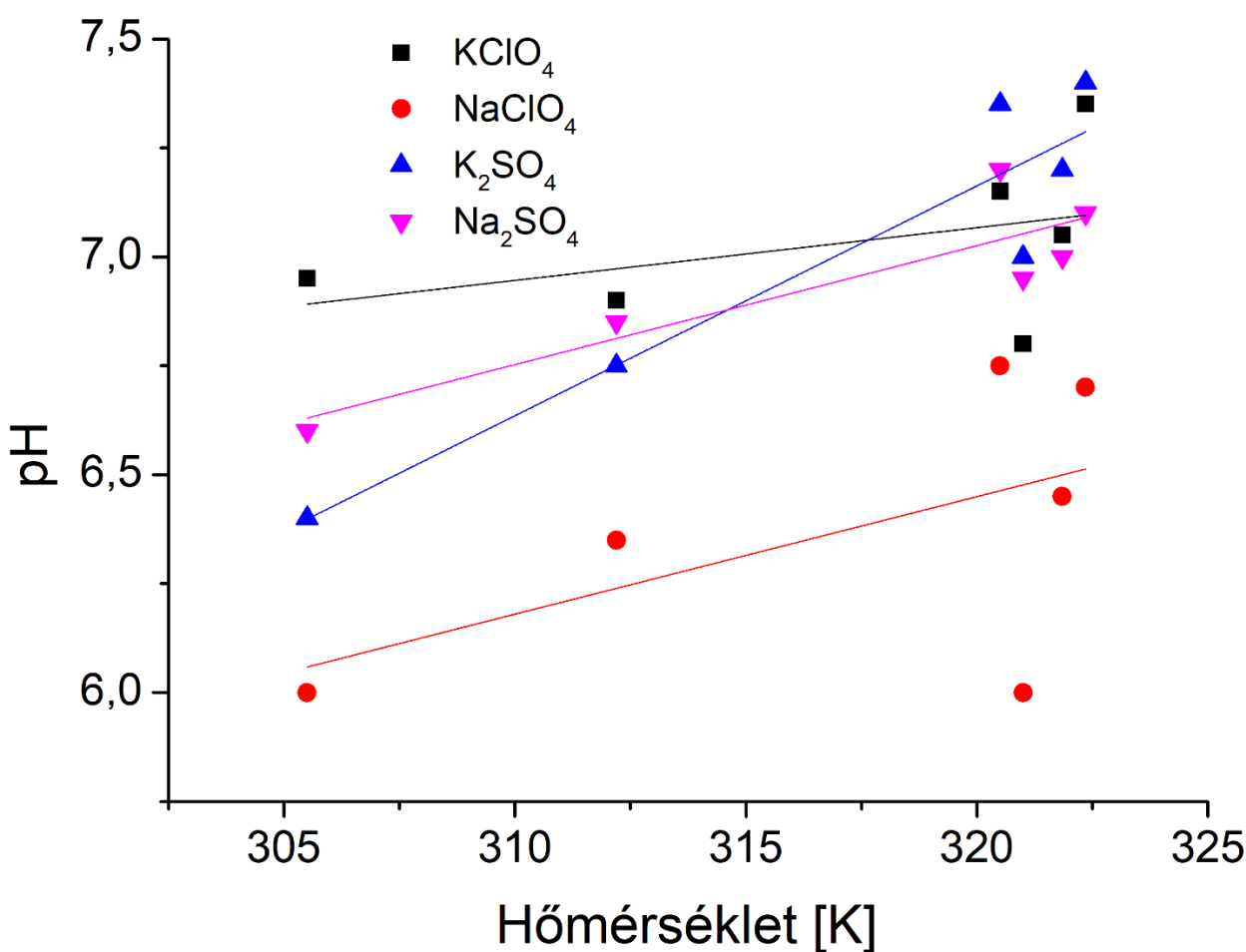
Az 12., 13. és 14. ábrák felül mutatják az ultratiszta víz, kálium- és nátrium-perklorát oldatok Raman spektrumait. A görbesorok bár nagyon hasonlatosak egymáshoz, szabad szemmel alig megkülönböztethetőek, az alsó ábrák pontosabb képet mutatnak. A III. táblázat részletezi a felbontás utáni amplitúdókra illesztett egyenesek meredekségét.

	DAA-OH	DDAA-OH	DA-OH	DDA-OH	Szabad OH	pH
Víz	-6	-325	-205	314	29	-0,64
KClO_4	35	-301	-233	339	32	+0,89
NaClO_4	-123	-231	-246	216	21	+1,43

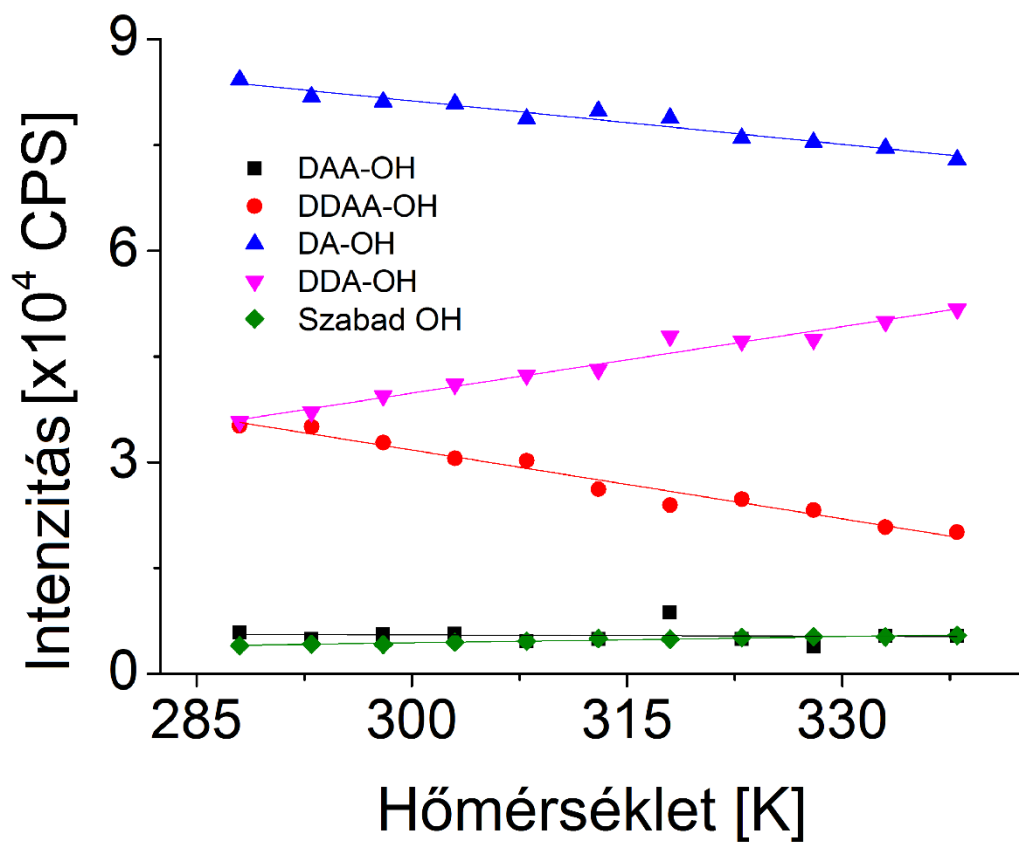
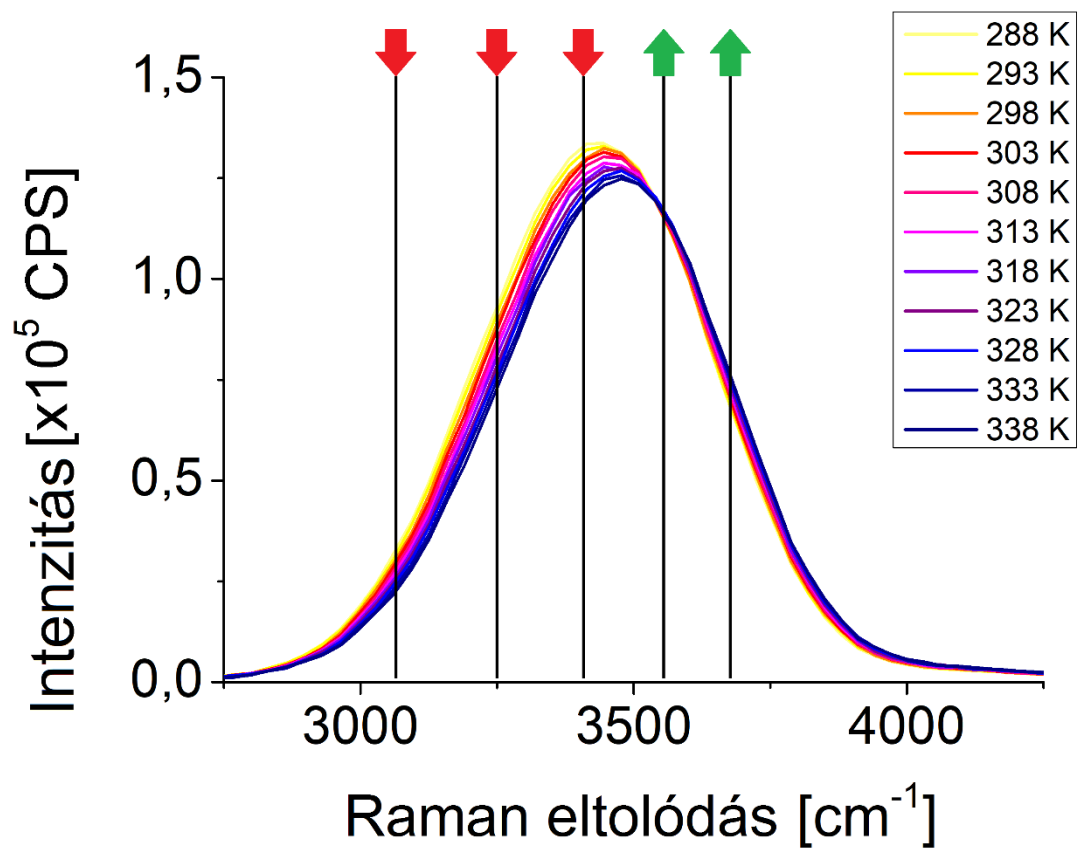
III. táblázat: Ultratiszta víz, vizes kálium- és nátrium-perklorát oldatok Raman-sávjainak felbontásából származó Gauss görbék amplitúdóinak és pH-jának hőmérsékletfüggő változására illesztett egyenesek meredeksége.

A kation jelenléte észrevehetően növelte a DDAA-OH és DA-OH csúcsok változását, azonban a DAA-OH, DDA-OH és szabad OH kötésekhez tartozó csúcsok gyökeresen eltérnek egymástól a két esetben. A DAA kötésű molekulák száma tiszta vízhez képest (-6) jelentősen nő kálium-perklorát (35), de rohamosan csökken nátrium-perklorát jelenlétében (-123). A DDA kötésű és a szabad molekulák számában beállt változás a kálium-perklorát oldatban a leghangsúlyosabb (339 és 32), míg a nátrium-perklorát oldatban enyhébbek (216 és 21), mint vízben (314 és 29). A tiszta vízhez képest a hőmérsékletfüggő pH változásában is különbséget mutattak az oldatok: míg vízben csökkent (-0,64), addig a kálium-perklorát (+0,89) oldatban és nátrium-perklorát (+1,43) oldatban nőtt a pH 50 K hőmérsékletváltozás hatására (11. ábra).

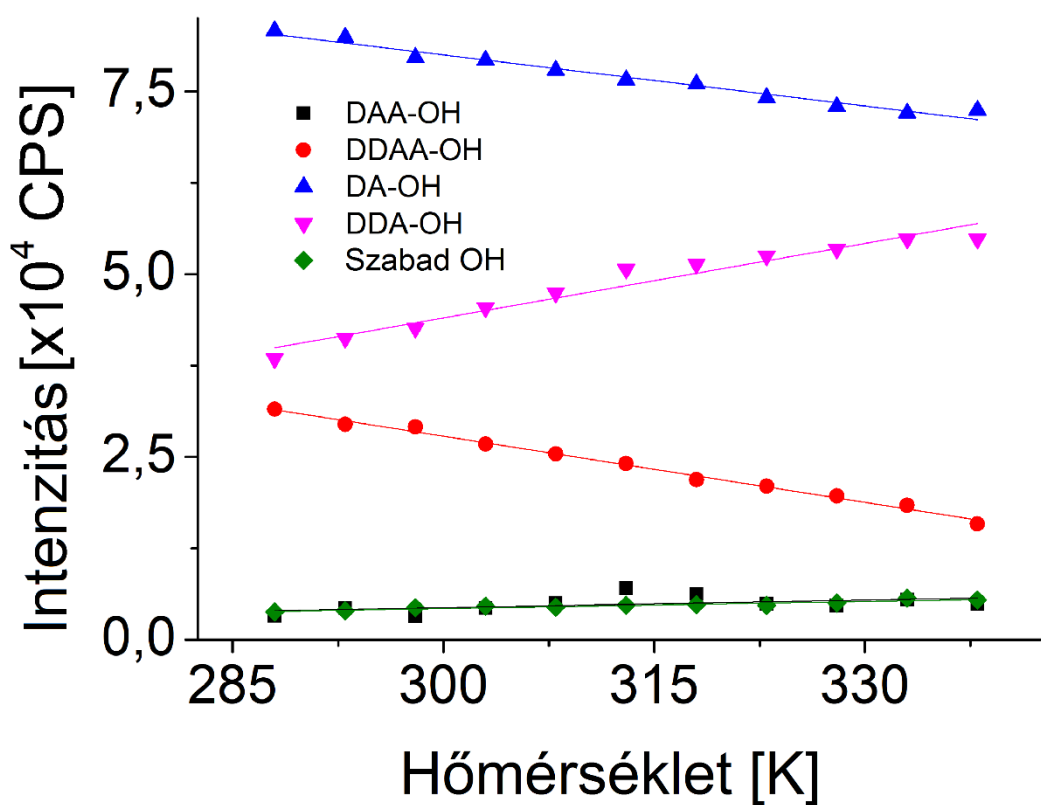
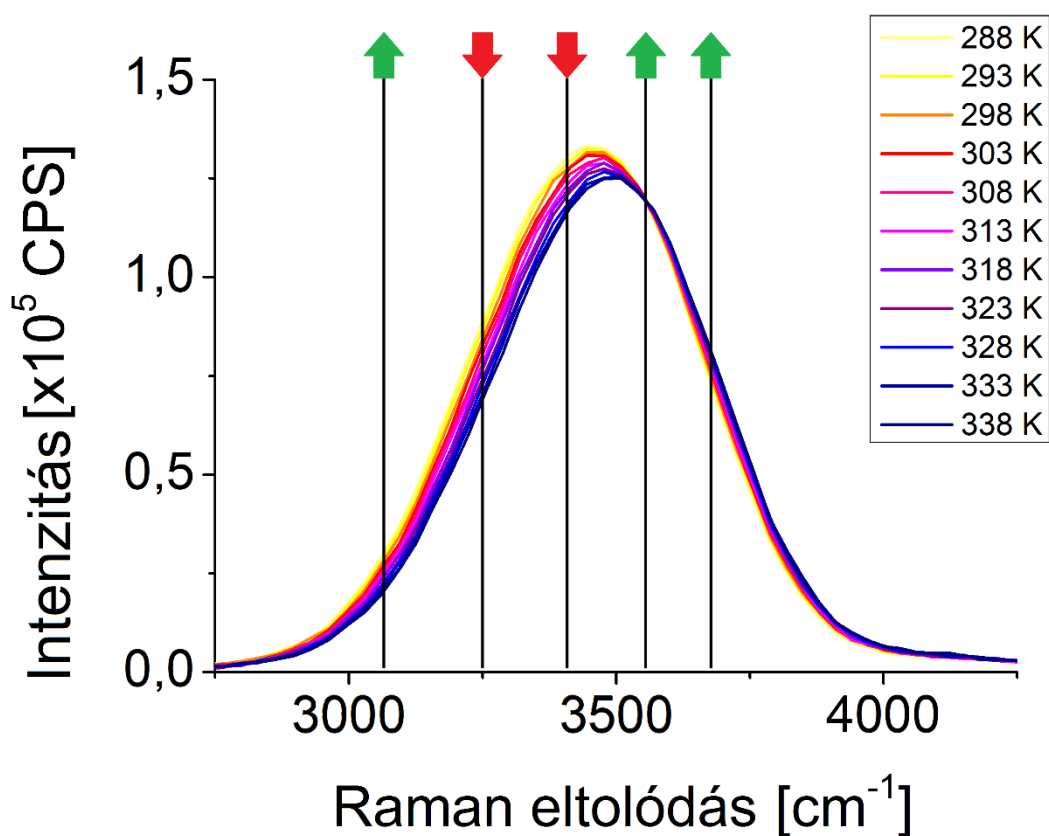
Méréseink során KClO_4 vizes oldatában a DAA és DDA kötésű víz molekulák száma növekedett, a DDAA kötésű molekuláké pedig csökkent a hőmérséklet emelésével (13. ábra és III. táblázat). Ezt a jelenséget magyarázhatja a több gyűrűből álló klaszterek kisebb darabokra válása (1. ábra). A középső gyűrűben található víz molekulák mind a négy irányba alakítottak ki hidrogénkötéseket, így DDAA állapotban vannak egész addig, amíg a felső gyűrű le nem szakad az alakzatról. A leszakadt gyűrű molekulái korábban három irányba alakítottak ki kötéseket, így leszakadásukig DAA, ill. DDA állapotban voltak. Mivel a gyűrű leszakadása hidrogénkötések megszűnésével jár, a megszűnő kötésekben résztvevő molekulák kötési állapota megváltozik: a DDAA kötésűkből DAA és DDA kötésűek, a DAA és DDA kötésűkből DA kötésűek lesznek, utóbbiak egy klasszikus víz gyűrűt képeznek. A pH hőmérséklettel együtt való emelkedése a víz molekulák disszociációjának megfordulására enged következtetni, amikor a hidroxidionok egy magányos hidrogéniont (protont) befogva az előzőleg disszociált molekulák újra összeállnak vizet alkotva.



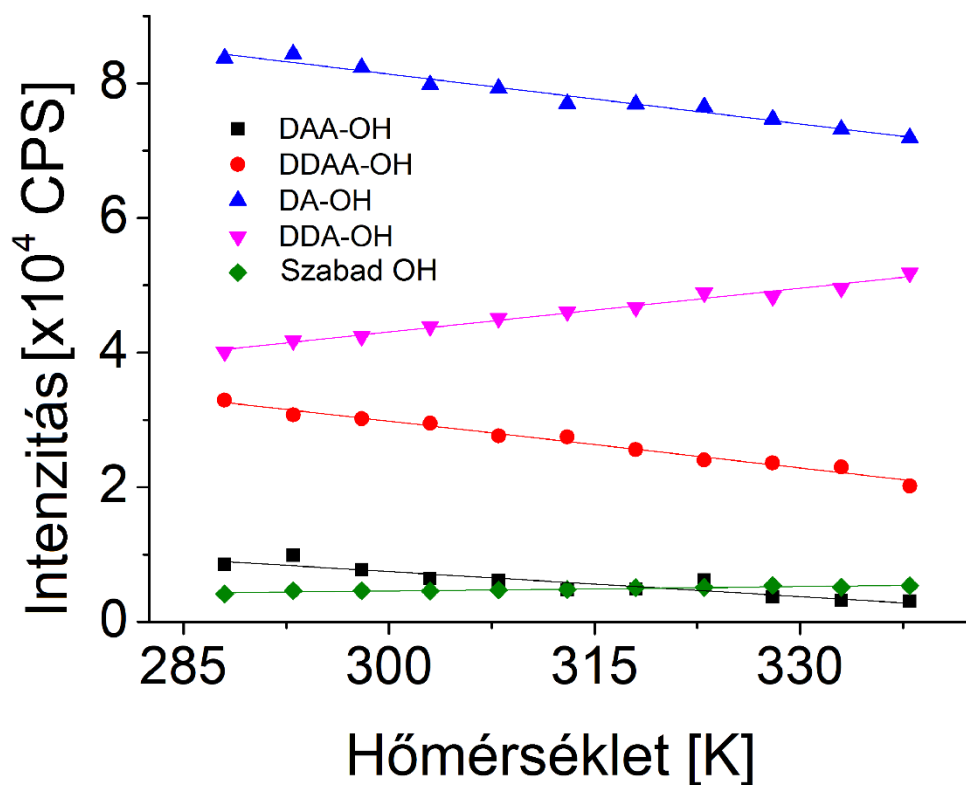
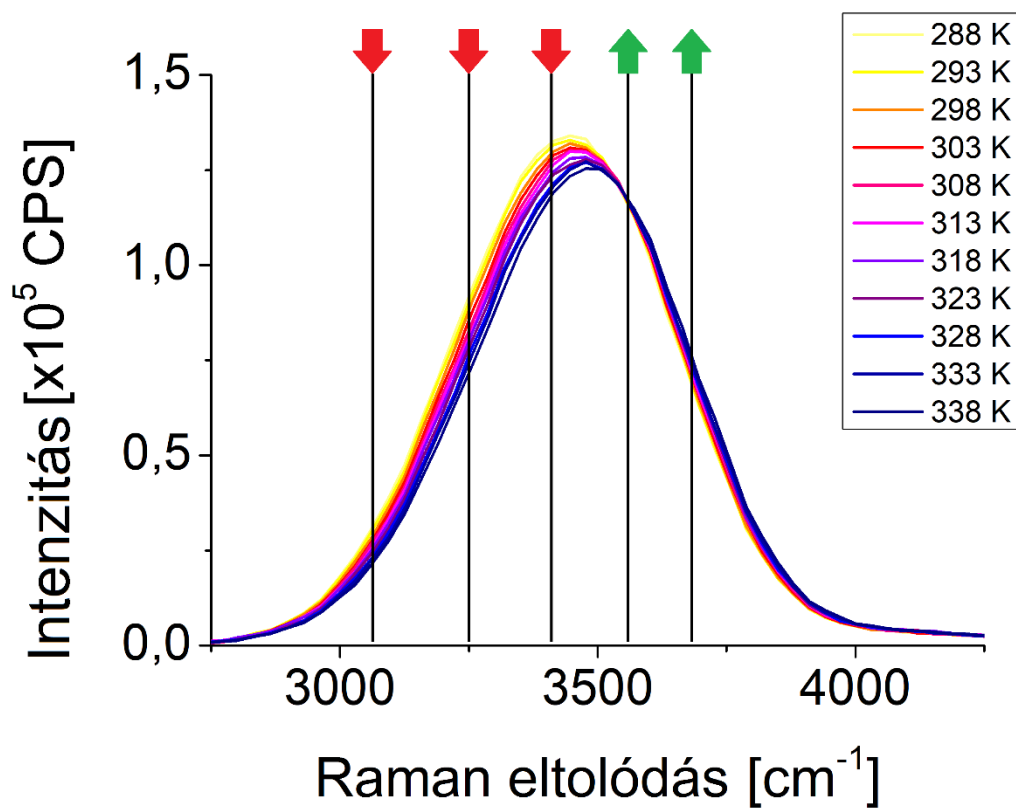
11. ábra: KClO_4 , NaClO_4 , K_2SO_4 és Na_2SO_4 0,1 M-os vizes oldatainak hőmérsékletfüggő pH-ja.



12. ábra: Ultratiszta víz hőmérsékletfüggő Raman spektrumai (felső) és a felbontásból származó, az egyes kötési állapotban lévő vízmolekulákhoz tartozó Gauss görbék hőmérsékletfüggő amplitúdó-változása (alsó). A felső ábrán a nyilak az alcsúcsok fő változásainak irányát jelölik.



13. ábra: KClO_4 0,1 M-os vizes oldatának hőmérsékletfüggő Raman spektrumai (felső) és a spektrumok felbontásából származó, az egyes kötési állapotban lévő vízmolekulákhoz tartozó Gauss görbék hőmérsékletfüggő amplitúdó-változása (alsó). A felső ábrán a nyilak az alocsúcsok változásainak fő irányát jelölik.



14. ábra: NaClO_4 0,1 M-os vizes oldatának hőmérsékletfüggő Raman spektrumai (felső) és a spektrumok felbontásából származó, az egyes kötési állapotban lévő vízmolekulákhoz tartozó Gauss görbék hőmérsékletfüggő amplitúdó-változása (alsó). A felső ábrán a nyilak az alocsúcsok változásainak fő irányát jelölik.

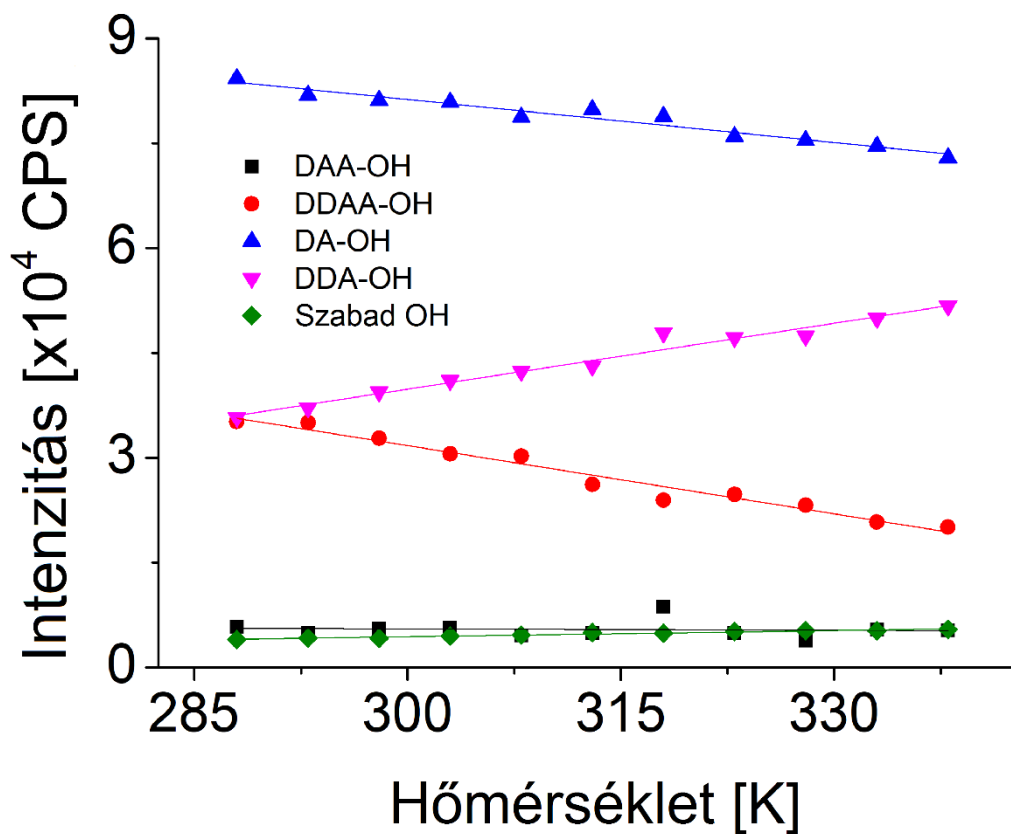
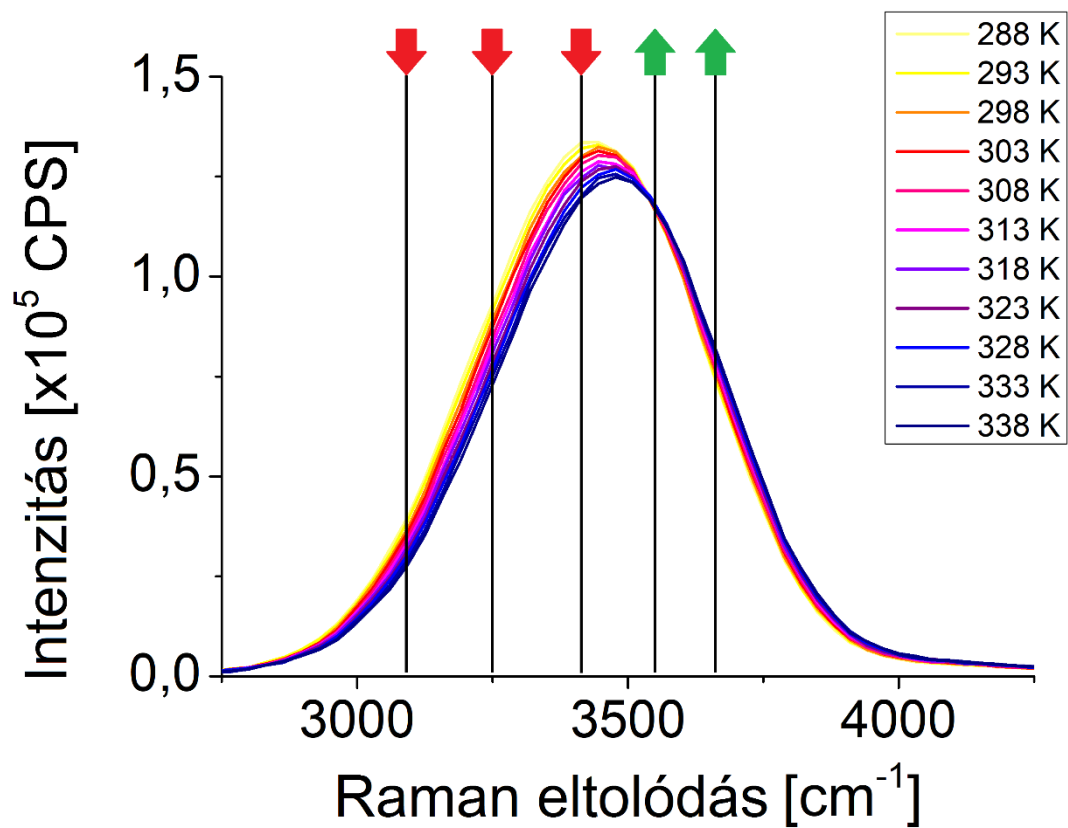
5.2.2. Víz, kálium- és nátrium-szulfát oldatok összehasonlítása

A 15., 16. és 17. ábrákon felül látható a 0,1 M koncentrációjú kálium- és nátrium-szulfát oldatok tiszta vízzel összevetett Raman spektruma 15 és 65 °C között, melyek szabad szemmel elhanyagolható mértékben különböznek egymástól. A DA és DDA kötésű vízmolekulák csúcsai azonban teljesen ellentétesen változnak a két szulfát só esetében (15., 16. és 17. ábrák alul és IV. táblázat). Míg vízben és kálium-szulfát oldatban a DA állapothoz tartozó amplitúdók csökkennek (-205 és -664), a DDA-hoz tartozók pedig nőnek (314 és 255), addig nátrium-szulfátban a DA kötésű molekulák száma növekszik (221), a DDA kötésűeké pedig csökken (-265). Az oldatok pH-ja még a perklorátokénál is erősebben növekedett a hőmérséklet emelésével: +2,84 a kálium-szulfát és +1,31 a nátrium-szulfát oldatban.

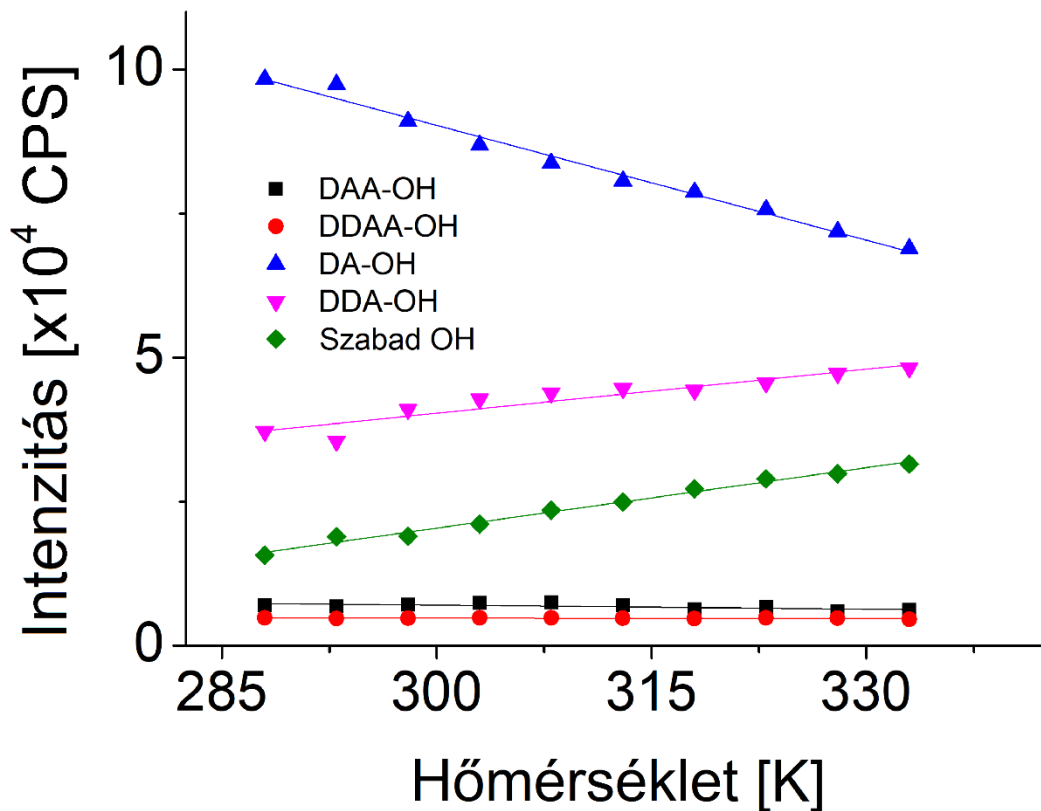
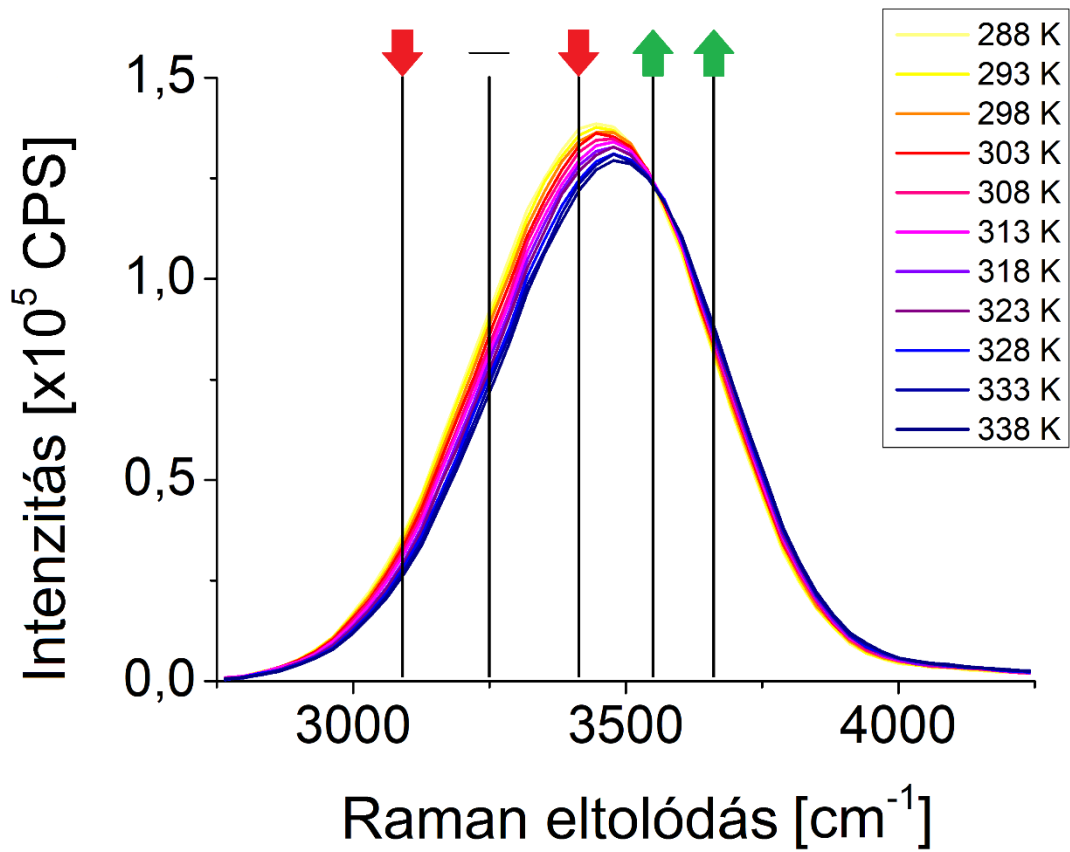
A vizes K_2SO_4 oldatban a több gyűrűt tartalmazó klasztereket jelző DDAA molekulák száma gyakorlatilag változatlan volt, miközben a DA csúcs számottevően gyengült a szabad víz molekulákhoz rendelt csúcs drámai emelkedése mellett (16. ábra és IV. táblázat). Ez jelentheti azt, hogy K_2SO_4 oldatban a hőmérséklet emelkedésével megjelenő új szabad, kötésben részt nem vevő víz molekulák forrása a DA kötések tartalmazó víz gyűrűk, ill. azok felbomlása. Mindeközben figyelemre méltó jelenség, hogy a több gyűrűt tartalmazó struktúrákat megkíméli a hő indukálta felbomlás. Az összes minta közül legkiemelkedőbb pH változás egybeesett a szabad víz molekulák számának szintén legjelentősebb emelkedésével, ami szintén a már disszociált víz asszociációjára enged következtetni.

Na_2SO_4 oldatban úgy tűnik, hogy ennek az ellenkezője zajlik: a DAA, DDA és DDAA kötésű víz molekulákhoz tartozó csúcsok csökkennek (a DDAA csúcs drámaian), miközben a DA kötésű molekulák száma jelentősen megemelkedik, a szabad molekulák száma pedig alig változik (17. ábra és IV. táblázat). Ez azt sugallja, hogy a több gyűrűt tartalmazó klaszterek egyes gyűrűkre bomlanak fel, amely gyűrűk jelenléte egyre hangsúlyosabb, állapotuk pedig egyre stabilabb. Izgalmas, hogy a szabad víz molekulák száma az emelkedő pH ellenére sem változik, kézenfekvő feltételezés, hogy a korábban szétesett vízmolekulák ugyanolyan ütemben rekombinálnának, amilyen ütemben a szabad vízmolekulák gyűrűkké kapaszkodnak össze.

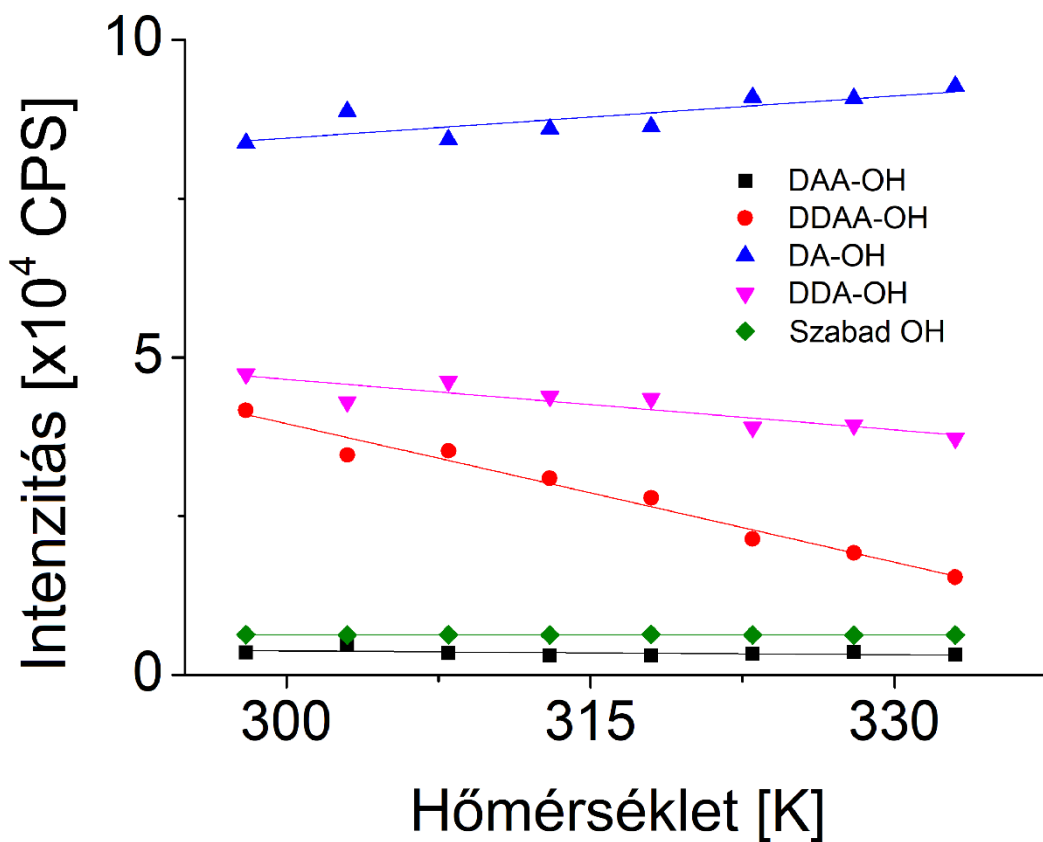
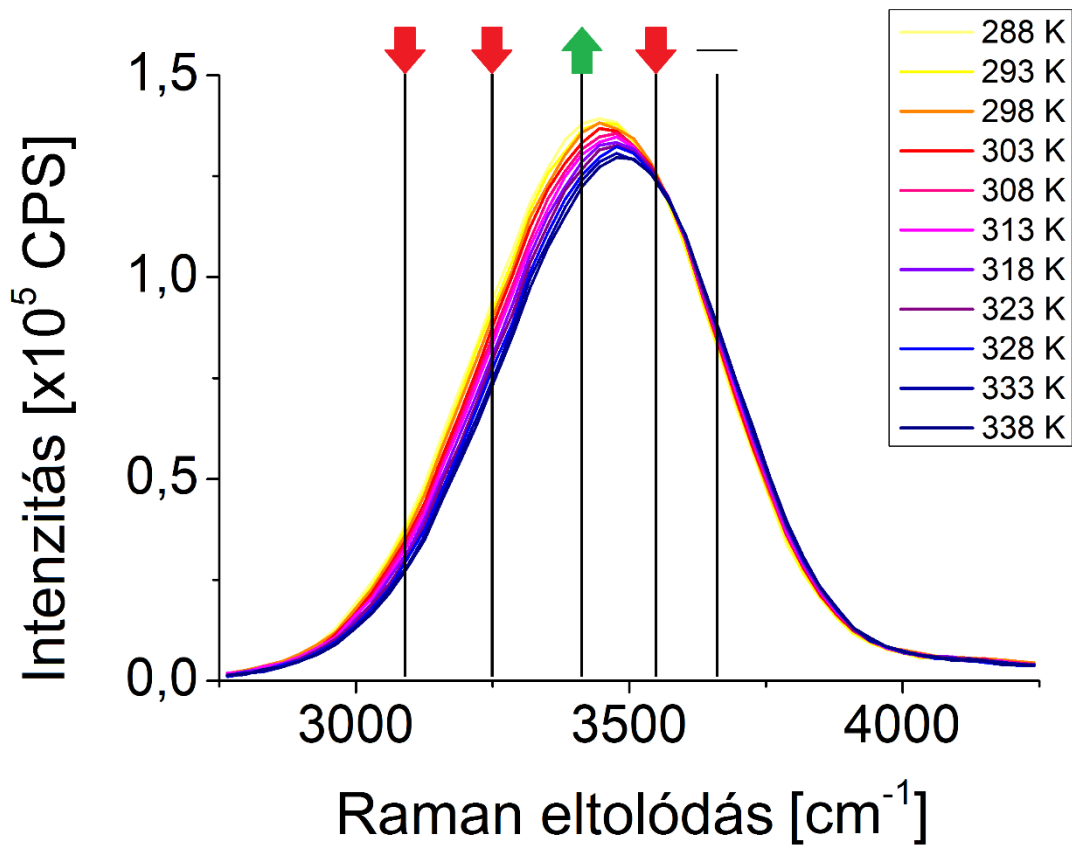
Utóbbi esetben a gyűrűk túlélése hasonlít a dinátrium-hidrogén-foszfát esetén tapasztaltra, nem csak a nátriumion jelenléte miatt. A kénsav sok réteg hidrátburokkal rendelkezik és még így sem teljesen hidratált [113], ami azt sugallja, hogy messzire hathat az antikooperativitása – csakúgy, mint az a foszfátion esetében felmerült.



15. ábra: Ultratiszta víz hőmérsékletfüggő Raman spektrumai (felső) és a spektrumok felbontásából származó, az egyes kötési állapotban lévő vízmolekulákhoz tartozó Gauss görbék hőmérsékletfüggő amplitúdó-változása (alsó). A felső ábrán a nyilak az alcsúcsok változásainak fő irányát jelölik.



16. ábra: K_2SO_4 0,1 M-os vizes oldatának hőmérsékletfüggő Raman spektrumai (felső) és a spektrumok felbontásából származó, az egyes kötési állapotban lévő vízmolekulákhoz tartozó Gauss görbék hőmérsékletfüggő amplitúdó-változása (alsó). A felső ábrán a nyilak az alocsúcsok változásainak fő irányát jelölik.



17. ábra: Na_2SO_4 0,1 M-os vizes oldatának hőmérsékletfüggő Raman spektrumai (felső) és a spektrumok felbontásából származó, az egyes kötési állapotban lévő vízmolekulákhoz tartozó Gauss görbék hőmérsékletfüggő amplitúdó-változása (alsó). A felső ábrán a nyilak az alsúcspok változásainak fő irányát jelölik.

	DAA-OH	DDAA-OH	DA-OH	DDA-OH	Szabad OH	pH
Víz	-6	-325	-205	314	29	-0,64
K ₂ SO ₄	-22	-1	-664	255	350	+2,84
Na ₂ SO ₄	-20	-728	221	-265	-1	+1,31

IV. táblázat: Ultratiszta víz, vizes kálium- és nátrium-perklorát oldatok Raman-sávjainak felbontásából származó Gauss görbék amplitúdóinak és pH-jának hőmérsékletfüggő változására illesztett egyenesek meredeksége.

5.3. Elméleti számítások

Az elméleti számításokhoz a vízklasztereket a B3LYP sűrűségfüggő funkcionállal [114, 115] stabilizáltuk kiegészítve Grimme és társai D3 diszperzió korrekciójával [116]. A geometria optimalizálására és a vibrációs analízisra a TZVP báziskészletet használtuk [117], a klaszteren belüli kölcsönhatási energiát (E_{inter}) a QZVP báziskészlettel [118] határoztuk meg és a báziskészlet szuperpozíciós hibával (basis set superposition error, BSSE) [119] korrigáltuk:

$$E_{inter} = E_{cluster} - 3 \cdot E_{H_2O} \text{ vagy } E_{inter} = E_{klaszter+ion} - 3 \cdot E_{H_2O} - E_{ion}$$

ahol E_{inter} a kölcsönható víz molekulák teljes energiája. A ΔG_{int} szabadentalpia értékeket a BSSE-korrekció utáni B3LYP-D3/QZVP kölcsönhatási energiák és a $T = 298,15$ K hőmérsékleten és $p = 1$ atm nyomáson elvégzett TZVP frekvencia-analízisből származó termális és nem termális (ZPE) dG_{corr} korrekciók összegeként kaptuk meg. Az entrópia hőmérsékletfüggését az

$$S_{vib} = R \sum_i \left\{ \frac{hv_i/kT}{e^{(hv_i/kT)} - 1} - \ln[1 - e^{-(hv_i/kT)}] \right\}$$

egyenlettel vettük figyelembe, ahol v_i a frekvencia és T a hőmérséklet.

A rotáció partíciós függvény esetében nem számoltunk szimmetriával, így az $s = 1$ szimmetria számot választottuk. A szabadentalpia változásokat a

$$\Delta G_{inter} = E_{inter}(BSSE - QZVP) + \left[dG_{klaszter}^{korr} - \sum dG_{monomer}^{korr} \right]$$

egyenlettel számítottuk ki.

Minden számítást nagyon szűk önkonzisztens mező (Self-Consistent Field, SCF) levágással, 5 méretű integrálási hálóval és szűk geometriai optimalizációs kritériummal végeztünk el. A B3LYP-D3 sűrűségfüggő funkcionál mellett a Gaussian 09 szoftver [120] által alkalmazott M06-2X

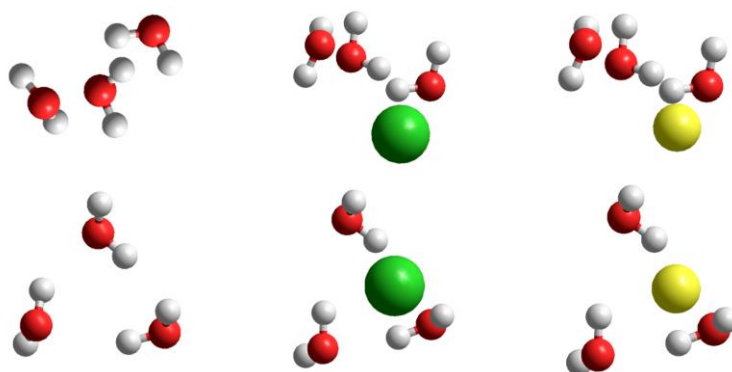
sűrűségfüggő [121, 122] is alkalmaztuk az aug-cc pVTZ báziskészlettel [123]. A víz magas permittivitását a Gaussian programban alkalmazott PCM oldószer modellel vettük figyelembe [124].

A számításokat a már említett PCM oldószer modellel végeztük. Felmerülhet a kérdés, hogy vajon fontos-e a molekuláris környezetet figyelembe venni (esetünkben a vízmolekulák víz molekulákból álló környezetet „látják”, érzékelnek)? Szerintünk a válasz igen, fontos, mert a klasztereket relatíve gyöngé (másodlagos) erők tartják össze, ezt pedig az oldószer modellel vesszük figyelembe. Az átlagos hatást, permittivitást, molekula alakját – ezeket képes inkorporálni a PCM és ez nagy segítségünkre a Gaussian szoftverben mind implementálva van.

Módszer	B3LYP-D3/QZVP			M06-2X/aug-cc-pVTZ			
	Hőmérséklet (K)	ΔG	ΔH	ΔS	ΔG	ΔH	ΔS
Tiszta víz	280	-28,59	-51,7	-82,54	-28,47	-51,3	-81,57
	290	-28,18	-51,7	-81,12	-27,68	-51,3	-81,48
	300	-27,43	-51,7	-80,93	-26,89	-51,3	-81,37
	310	-26,75	-51,7	-80,51	-26,11	-51,3	-81,29
	320	-26,06	-51,7	-80,14	-25,46	-51,3	-80,78
	340	-24,53	-51,7	-79,92	-23,86	-51,3	-80,71
Víz és K	280	-20,05	-23,5	-12,33	-19,17	-22,9	-13,34
	290	-19,94	-23,5	-12,29	-19,05	-22,9	-13,28
	300	-19,83	-23,5	-12,26	-18,94	-22,9	-13,22
	310	-19,72	-23,5	-12,21	-18,82	-22,9	-13,18
	320	-19,61	-23,5	-12,18	-18,7	-22,9	-13,14
	340	-19,37	-23,5	-12,15	-18,45	-22,9	-13,11
Víz és Na	280	-26,09	-13,4	45,31	-25,27	-12,9	44,15
	290	-26,52	-13,4	45,23	-25,69	-12,9	44,07
	300	-26,94	-13,4	45,11	-26,09	-12,9	43,96
	310	-27,36	-13,4	45,01	-26,51	-12,9	43,88
	320	-27,80	-13,4	44,98	-26,94	-12,9	43,85
	340	-28,68	-13,4	44,94	-31,17	-12,9	53,73

V. táblázat: $(H_2O)_3$ klaszterek létrejöttét kísérő szabadentalpia, entalpia (kJ/mol) és entrópia (J/K·mol) változások.

A modell a következő: víz molekulákat vesz figyelembe víz oldószerben, vagyis az a néhány molekula, aminek a kölcsönhatását kiszámoljuk, az „érzi”, hogy ő egy 78,5 relatív permittivitású molekuláris környezetben van. A módszert Benedetta Menucci professzorasszony fejlesztette a pisai egyetemen és, bár nagyon hasznosnak gondoljuk, nem túl elterjedt – a többség szokás szerint még mindig vákuumban végzi a számításokat. Ezen számítások érdekessége abban rejlik, hogy az alkalmazott molekulák saját maguk oldószerében vannak oldva.



18. ábra: Optimalizált $(\text{H}_2\text{O})_9$ víz klaszterek oldal- (felső sor) és felülnézete (alsó sor) önmagukban (bal oldalon), káliumion (középen) és nátriumion jelenlétében (jobb oldalon).

A kvantumkémiai számításai megerősítik a stabil $(\text{H}_2\text{O})_9$ klaszterek létét. A 18. ábrán láthatóak az optimalizált struktúrák kálium és nátriumionok jelenlétében és anélkül. A javasolt $(\text{H}_2\text{O})_9$ klaszterek nagyon hasonlatosak a Tachikawa által javasoltakhoz [125], ami szerkezetet a kálium és nátriumionok jelenléte nem változtatja meg jelentősen.

5.4. Limitációk

Természetesen sem a modell, sem a kísérleteink nem tökéletesek és nem adnak mindenre választ. Megnyugodhatunk abban a tudatban, hogy szándékunk szerint egy kicsivel azért előrébb vittük a tudományt. Örömteli eredmény, hogy, bár eredeti kiinduló feltevésünk (vagyis, hogy a kaotróp anyag rombolja, a kozmotróp építi a klasztereket) túlságosan is egyszerű volt, a mérési módszer képes volt rámutatni, hogy ennél árnyaltabb képről van szó.

Az egyik hamar észrevehető korlátja a modellnek, hogy (pl. a kálium-perklorát kivételével) sok esetben inkonzisztens a DAA-OH és DDA-OH csúcsokhoz tartozó amplitúdók változása. Zárt alakzatokban ezek komplementer kötési állapotok, tehát számuk igen közel azonos kell, hogy legyen, változásuk úgyszintén – akár alulról csökken (egy egyszerű hasáb kettő darab gyűrűre esik szét), akár felülről (egy több szintes hasáb egyszerűre esik szét, mint az 1. ábrán), ill. ugyanezt visszafelé téve növeszik. Az azonostól eltérő irány mellett a nagyságrendjük különbsége is ugyanilyen problémás.

Az egyes kötési állapotokhoz társított alcsúcsok központi pozíciója hőmérsékletfüggő mérésorozatról mérésorozatra, vagyis illesztésről illesztésre erősen eltérnek egymástól, ami nem szerencsés (annak ellenére, hogy komoly szórásuk van ebben a kérdésben a folyóiratoknak). Ez lehet persze áldás és átok is – adott esetben ez elsimíthat olyan külső tényezőket, amik csak zajt okoznak.

Említettük, hogy különbség van a tömbvíz és a hidrátburkok között, amit a jelenlegi modell egyáltalán nem kezel, ahogy nem vesz tudomást a sokkal valószínűbb dodekaéderez, ikozaéderez vízklaszterekről, a kétállapotú víz viselkedéséről (összeomlott és kiterjedt struktúra egymásba odavisszaalakulásáról) sem. A hidrátburkok többrétegűek is lehetnek és a kooperativitás-antikooperativitás sejtésünk szerint térben és időben egyaránt számottevően messzebbre hat. Jó hír, hogy a Raman sáv felbontása explicite nincs összekötve az elemzéshez alkalmazott klaszter-képpel (esetünkben a prizmás vízzel), ugyanilyen jól alkalmazható dodekaéderek átalakulásának vizsgálatára is (praktikusan bármilyen méretű és alakú klaszterere), ami rugalmas eljárássá teszi.

Mindezen tökéletlenségei ellenére úgy gondoljuk, hogy munkánk jól illeszkedik a terület hasonló eredményei közé. Születtek a víz Raman-szórására épülő munkák a tengervíz távérzékelésére – a hőmérséklet és sótartalom párhuzamos mérésére – alkalmas módszer fejlesztésére [126, 127], kozmotróp és kaotróp sók lizozim enzim hidratáltságára gyakorolt hatásainak vizsgálatára [128] és könnyű- és nehézvíz elegyek hőmérsékletfüggő mérésére [70]. A Raman sáv hasonló, több (de nem donor-akceptor szerepekhez társított vízmolekulákhoz kötött) alcsúcsra való bontásával vizsgáltak tömény oldatokat [69], nátriumsókat [71], különböző töménységű agaróz géleket, szolokat [72] és a hőmérsékletfüggő klasztereloszlást vízben (azonban az alsávokhoz klasztereket és nem bizonyos kötési állapotú vízmolekulákat rendelve) [78]. Ihletet jelentettek számunkra azok a kutatások, ahol a víz szerkezetére vonatkozó kérdésként a Raman sávot a donor-akceptor kapcsolat szerinti vízmolekulák alcsúcsaira bontották vízben [66, 71, 75, 76], NaCl oldatban [77] változó hőmérséklet, ill. vérben [79] változó koncentráció mellett. Eredményeink újdonsága többek között a víz protikus oldószer voltára való összpontosítás, a deprotonálódás folyamatának és az azt kísérő vízszerkezet pontosabb megértése volt. Úgy gondoljuk, hogy a kozmotróp és kaotróp sók hőmérsékletfüggőviselkedéséről, ill. a kationok klasztereloszlásra gyakorolt, nem elhanyagolható szerepéről szóló új, hasznos ismeretekkel gazdagítottuk a tudományt.

5.5. További kutatási irányok

Nem titkolt célunk, hogy az alapkutatáson túl szándékunkban áll a módszert továbbfejleszteni, a kutatásokkal pedig eljutni az összetett rendszerekig, hogy ezzel a gyakorlatban is használható megállapításokat nyerjünk.

Szándékunkban áll a kísérleteket kiterjeszteni újabb modellanyagokra, anionokra (pl. F^- , I^- , NO_3^-) és kationokra (pl. Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}) egyaránt, fehérjékre, lipidekre, kavitandokra és kalixarénekre – természetesen az egyszerűtől haladunk a bonyolult felé. Bizonyosan érdemes lesz a

deprotonálódást eltérő kationnal (elsőként kálium sókkal), ill. foszfát mellett szulfát anionnal is elvégezni.

Fejlesztենék a kvantumkémiai számításokat, hogy pl. host-guest kölcsönhatásokra alkalmazható legyen, ezzel is közelebb jutva a gyakorlati felhasználáshoz. Opróbnánk más méréstechnikákat is, pl. Fourier transzformált infravörös spektroszkópiát. A küvetta párosodását csavaros tetejű küvetta és nitrogéngáz használatával kerülnék el.

Szeretnénk a modellt a dodekaédes és ikozaédes, kétállapotú vízről rendelkezésünkre álló információkkal bővíteni. Beemeljük a képbe az ionpárképzést, „volcano-plot” (kaotróp-kozmotróp, kozmotróp-kaotróp, kaotróp-kaotróp, kozmotróp-kozmotróp párosítások a relatív hidratálódás, vízaffinitás szerint) és eltérő leválasztódás (bizonyos ionok az ASV-et, mások a MSV-et preferálják) elvét, vagyis ion és ellenion alkotott páros közös (hidrációs) viselkedésével közelítenék a kérdést. Például egy kicsiny ion nagy töltéssűrűséggel és egy nagy ellenion alacsony töltéssűrűséggel egy agas oldhatóságú, szolvárburokkal elválasztott, hidratált, de klaszterképző ionpárt alkot. A vízzel csak gyengén kölcsönható (kaotróp) ionok az ASV-be választódnak le, azt és az ettől függő struktúrákat stabilizálva. Az ASV azonban labilis és a mikroozmotikus gradiensek miatt felszaporodó oldott anyagok megszüntethetik (különösen, ha mindkét ion ilyen hatású - ez oszcillációhoz is vezethet). NH_4I és NH_4NO_3 destabilizálja az ASV-et mert mindkét ion azt favorizálja. MgSO_4 destabilizálja az ASV-et, mert mindkét ion a strukturálatlan normál sűrűségű vizet részesíti előnyben (ezt ionpárok kialakulására való tendencia követi). $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ stabilizálja az ASV-et, mivel az ionok egyenlően oszlanak el és így a fehérjéket és a hidrofób kapcsolatok környékét (junction zones) is stabilizálja. Egy biológiai makromolekula sóval való stabilizálása egy kozmotróp anion és egy kaotróp kation keverékét kívánja. Minthogy ionos kozmotrópok elsősorban a hidratációs héjakkal érik el a strukturálódás növelését, megoszlással a sűrűbb (ÖS) vízbe kerülnek, ahol könnyebben képesek elérni ezt a hidratáló vizet. Ehhez képest az ionos kaotrópok – elkerülve a víz hidrogénkötésű hálózatával való interferenciát – a kevésbé sűrű (KS) környezetben klatrát formákba igyekeznek. Ez megegyezik a meghatározó jellemzővel, hogy az ionos kaotróp ASV-be, a kozmotróp a MSV-be választódik ki [6].

7. Összefoglalás

A víz az életjelenségek fő színtere, az anyagcsere-folyamatoknak otthont adó környezet, a gyógyszerészeti és élettani jelentőségű molekulák egyik leglényegesebb oldószere. A vízzel foglalkozó kutatók és gondolkodók egybehangzóan állítják, hogy az Élet jelenségéhez elengedhetetlen az egyszerű szerkezetű víz, amely azonban annál titokzatosabb, szokatlan viselkedéssel és tulajdonságokkal rendelkezik.

Kutatócsoportunk közel három évtizede tanulmányozza a protikus oldószerek viselkedését és a bennük kialakuló másodlagos kötéseket, azok hatását az ilyen környezetben zajló reakciókra. Elméleti számítások foglalkoztak a primer alkoholok folyadékfázisú szerkezetével, mikroszolvatációjával, vízdoldékony kalixarének és kavítandjaik komplexképződésével, host-guest komplexek disszociációjával, a kölcsönhatások termodinamikájával. A tanulmányok fényt derítettek arra, hogy hogyan befolyásolja a hőmérséklet, a pH, az ionerősség és a malvidin komplexek jelenléte a vörösbor színtabilizációját. Részletes kutatómunka tárgya volt az emberi és marha szérumalbumin és antibiotikumok [129, 130], flavonoidok [131], mikotoxinok [132] kölcsönhatásának számításon és kísérletes vizsgálata. Kiemelkedő jelentőségűek a kemoterápiás hatóanyagokkal – MTX, PTX – kapcsolatos eredmények [133, 134]. Magától értetődő, hogy az oldószer szerkezete, annak az oldott anyagok és hőmérséklet hatására bekövetkező változása az elsők között befolyásolja a kialakuló másodlagos kötéseket és kölcsönhatások termodinamikai viszonyait, amelyek akár növelhetik a gyógyszer-molekulák hatékonyságát, akár megakadályozhatják toxinok kötődését.

Tudományos ismereteink előrébb mozdításához célul tűztük ki, hogy az ismert nehézségek és bizonytalanságok ellenére közelebb jussunk a víz szerkezetének, ill. annak ismeretéhez, hogy ezt hogyan befolyásolják különböző főbb hatások. A víz OH kötéseinek rezgéseiből származó Raman szórás csúcsa az elméleti számításokat jelentő irodalomból megfelelő információforrásnak tűnt, amit gyakorlati, kísérletes formában kívántunk tovább vizsgálni. A víz Raman szórása egy több csúcsból álló, összetett burkológörbét követő jel, amely a különböző másodlagos kötési állapotú vízmolekulák OH kötéseit által meghatározott Raman szórásainak összege, így ebből következtetni lehet a vízben kialakult klaszterek méretére, szerkezetére, változására.

Célunk volt, hogy az olcsó, egyszerű műszeres felszereltséget igénylő, könnyen megismételhető módszerről megmutassuk, hogy a gyakorlatban is eredménnyel alkalmazható. Célul tűztük ki továbbá, hogy kísérleti eredményeinket kvantumkémiai számításokkal erősítsük meg. Peremfeltételnek állítottunk néhány, az irodalomból ismert állítást, hogy kezelhető méretűvé

alakítsuk a problémát. Így feltételeztük, hogy folyékony fázisban nincsenek víz dimerek, de van – mint az egyik legegyszerűbb lehetséges szerkezet – prizmás víz. A burkológörbe tetszőlegesen felbontható több csúcs összegére, ezért nem állíthatjuk, hogy az egyes kötési állapotokhoz társított, származtatott amplitúdók arányosak a mindenkori vízmolekulák számával, ésszerű következtetés azonban, hogy ezek – egymáshoz viszonyított aránya és amplitúdói – változása arányos a hozzájuk tartozó vízmolekulák számának változásával.

A víz és vizes oldatok belső szerkezetében, hőmérsékletfüggő klaszterelosztásában bekövetkező változás tanulmányozására olyan modellmolekulákat választottunk, amelyek néhány, az oldott anyagok által teremtett sarkalatos körülményt mutatnak be. Ezért esett a választás először a foszforsavra és nátriumsóra, amelyek a savasból lúgosba átmenő kémhatás és a foszfátion deprotonálódási útvonalának tanulmányozását teszi lehetővé. A tiszta vízhez képest változó hidrogénion koncentráció és a deprotonálódó foszfátion kaotrópból kozmotrópba fordulása jó lehetőség a pH, a Hofmeister-hatás és a vízszerkezet összefüggéseinek tisztázására. A foszforsav gyenge sav lévén a pH függvényében veszíti el hidrogénjeit, amelyek számottevően beleszólhatnak a protikus oldószer szerkezetébe.

A módszer érzékenységét vizsgálva teljesen disszociáló sókat választottunk, amelyek szélsőségesen kaotróp (perklorát) és kozmotróp (szulfát) anionokat tartalmaztak, így az ezek között a Hofmeister sorban lévő nagy távolság és így a viselkedésük közötti különbség biztos kapaszkodót jelentett a finomabb felbontásokhoz képest. Keresztvizsgálatnak mindkét aniont megvizsgáltuk nátrium és kálium kationnal is, amelyek – amellet, hogy kationok, így majdnem elhanyagolható hatással bírnak a vízszerkezetre – egymás mellett foglalnak helyet a Hofmeister sorban. A két kation hatása közötti különbség szintén betekintést nyújt a módszer érzékenységébe. Nem elhanyagolható szempont, hogy a kálium és nátriumionok alapvető fontosságúak a sejtéletten és ingerületkövetítésben, így élettani jelentőségük megkérdőjelezhetetlen.

Megállapítottuk, hogy foszforsavban a foszfát anionok jelenléte elősegíti a vízklaszterek felbomlását a hőmérséklet emelkedésével. Mivel a foszforsav gyenge sav, lehetséges volt, hogy a jelenséget az egyre magasabb hőmérsékleten kifejezettebb disszociációból származó nagyobb foszfátionerősség okozza. Ennek az ellenőrzésére készítettünk egy olyan oldatsorozatot, amelynek az egyre növekvő koncentrációjú foszforsav jelenléte miatt szobahőmérsékleten azonos az ionerőssége, mint a kísérleti oldat a különböző hőmérsékleteken. Megállapítást nyert, hogy a vízklaszterek felbomlását nem a magasabb ionerősség okozza.

Foszfátionok jelenlétében a pH emelésével egyre prevalensebb a több gyűrűből álló, összetett, hasáb alakú vízklaszterek és a szabad vízmolekulák aránya a sokaságban. Ez egyrészt megfelel annak a képnek, hogy az egyre deprotonáltabb foszfátion egyre inkább rendezi maga körül a vizet, azonban a vízgyűrűk szétesése szabadon ütköző vízmolekulákra ezzel ellentétesnek is tekinthető folyamat. A magas pH-ra jellemző nagyobb nátriumion koncentráció következménye, hogy a prizmás víz klaszterek az egyre növekvő hőmérsékleten egyre nagyobb számban hasadnak fel gyűrűkre, de a gyűrűk száma ezzel párhuzamosan egyre kevésbé csökken.

A sóoldatokon végzett mérések alapján a szulfátionok nagyobb felületüknek köszönhetően rendező hatással vannak a szomszédos víz molekulákra, míg a kaotróp perklorátionok jelenlétében könnyebben nyílnak fel a gyűrűs klaszterek, ha káliumionok is jelen vannak. Ugyanakkor a több gyűrűből álló hasáb klaszterek száma a hőmérséklet hatásának ellenállva stabilizálódik. A kvantumkémiái számítások eredménye szerint a káliumionok nyomán a vízklaszterek létrejötte kevésbé entrópia-vezérelt, mint nátriumionok esetében. A nátriumionok hatása, hogy a hasáb alakú, összetett vízklaszterek az emelkedő hőmérséklet mellett gyűrűs vízre esnek szét. Ilyenkor a klaszterek keletkezése entrópia-vezérelt a számítógépes modell alapján, a gyűrűs klaszterek ellenállnak a hőmérséklet emelkedésének a mérési adatok tanúsága szerint. A hőmérséklettel arányos disszociációval jár, hogy a hidrogénion koncentrációja növekszik, aminek a követése hasznosnak bizonyult – a kaotróp perklorátionokat tartalmazó oldatokra kevésbé, a kozmotróp szulfátionokat tartalmazókra erősebben jellemző a pH emelkedése, amely szélsőségesebb értékeket vesz fel, ha káliumionok is jelen vannak és sokkal uniformisabb nátriumionok jelenlétében.

Eredményeink összhangban vannak a hidrogénkötések kooperatív jellegét hangsúlyozó szakirodalommal, rávilágítanak arra a tényre, hogy akár a csak nyomokban fellelhető oldott anyagok hatása a vízszerkezetre saját solvatációs héjukon jóval túlmutat, megváltoztatva a vízben kialakuló energiaviszonyokat, kölcsönhatási energiákat és ezzel meghatározóan befolyásolva a komplexek képződését, gyógyszermolekulák kötési hajlandóságát.

8. Új tudományos eredmények - tézispontok

- I. Foszfát anionok jelenléte elősegíti a vízklaszterek hőmérsékletfüggő felbomlását tiszta vízhez képest. A vizsgálatot szobahőmérsékletű, emelkedő koncentrációjú foszforsav oldattal elvégezve megállapítottuk, hogy nem a hőmérséklettel emelkedő disszociációból származó nagyobb foszfát anion koncentráció felelős a jelenségért.
- II. Megállapítottuk, hogy foszfátionok jelenlétében a pH emelkedése növeli a több gyűrűből álló összetett, térbeli struktúrák és a szabad vízmolekulák arányát. Magasabb pH-n a nátriumionok jelenléte hozzájárul a prizmás víz klaszterek meredekebb bomlásához, azonban fékezi a gyűrűs víz klaszterek bomlását.
- III. A szulfátionok nagyobb felületüknek köszönhetően erősebb hatással vannak a szomszédos víz molekulákra, mint a perklorátionok, így utóbbiak jelenlétében könnyebben szakadnak fel a gyűrűs klaszterek.
- IV. Perklorát és szulfátionok jelenlétében is megerősítést nyert, hogy káliumionok körül a több gyűrűből álló hasáb klaszterek ellenállnak a hőmérséklet emelkedésének, a gyűrűs klaszterek pedig felszakadnak. Jelenlétükben a víz klaszterek létrejötte kevésbé entrópia-vezérelt, mint nátriumionok jelenlétében.
- V. Nátriumionok jelenlétében az összetettebb, hasáb alakú klaszterek gyűrűkre esnek szét, ezek a gyűrűk viszont ellenállnak a hőmérséklet emelkedésének. Jelenlétükben víz klaszterek létrejötte entrópia-vezérelt.
- VI. Míg tiszta víz pH-ja a hőmérséklet emelésével csökken, addig a kaotróp perklorátionok jelenlétében kisebb, a kozmotróp szulfátionok jelenlétében nagyobb mértékben nő a pH. Káliumionok jelenlétében szélsőségesebb, nátriumionok jelenlétében egyformább a pH növekedése.

9. Summary

Water is the main medium of life phenomena, the main environment of metabolic processes and one of the most important solvents of pharmaceutically and biologically significant molecules. Researchers and thinkers unanimously claim that the ever so simple water molecule is still indispensable for the phenomenon of Life to emerge. Water is an enigma with its unusual features and behaviour.

Our research group studies protic solvents for almost three decades now how secondary bonds form in and are affected by this environment. Theoretical calculations were presented concerning the structure and microsolvation of primary alcohols in the liquid phase, the complexation of water-soluble calixarenes and their cavitands, the dissociation and thermodynamics of host-guest interactions. Studies shed light on what effect the temperature, pH, ionic strength and the presence of malvidin complexes have on the color stability of red wine. The interactions of human and bovine serum albumin and antibiotics [129, 130], flavonoids [131] and mycotoxins [132] were the subjects of calculations and experimental works. Results regarding chemotherapeutic active ingredients – MTX, PTX – are of outstanding importance [133, 134]. It's self-explanatory how the structure of a solvent and the change of said structure thanks to the presence of solutes and temperature are amongst the first influences that determine the thermodynamic conditions of secondary bonds, which could both enhance the effectiveness of drug molecules or prevent the binding of toxins.

Despite the known difficulties and uncertainties we set the goal to ourselves to get closer to the understanding of the structuring of water and how main effects influence it. The Raman scattering of water, the wide band resulting from stretching of OH bonds of water seemed like a great source of information looking at the literature and we were determined to further study it experimentally. The Raman scattering of water is a complex envelope curve consisting of differently hydrogen-bonded water molecules so it is possible to draw some conclusions from it about the size, structure and distribution of clusters formed in water.

It was our goal to show how a cheap, simple and easily repeated instrumental measurement method is successfully applicable. A further goal was to further support our experimental results by quantum chemical calculations. We set some boundary conditions taken from the known literature to formulate the problem so it has a manageable scope. So we assumed that the liquid phase has no dimers but has – as one of the most simple structures – water prisms. One could deconvolute the envelope curve to the sum of many equivalent and somewhat arbitrary underlying peaks so while we

couldn't say that the derived amplitudes are proportional to or representative of the actual population it is a logical assumption that the change of ratios – of the amplitudes by themselves and of the species compared to each other - are proportional to the change of ratios of the number of water molecules in question.

We have chosen model molecules to demonstrate some cardinal occurrences created by solutes to study the change of temperature dependent cluster distribution in the structure of water and aqueous solutions. That's why phosphoric acid and its sodium salts were chosen first, which provide opportunity to study the transition from acidic to basic. The deprotonating phosphate anion and changing hydrogen ion concentration compared to pure water is a great opportunity to clarify the interrelation of pH, Hofmeister effect and water structuring. As phosphoric acid is a weak acid it loses its hydrogens as the function of the pH, which hydrogens can deeply alter the structure of the protic solvent.

As to examine the sensitivity of the method we have also chosen completely dissociating salts with extremely chaotropic (perchlorate) and kosmotropic (sulphate) anions so the huge difference between the two and their behaviour can provide us with a sure footing in our measurements. For cross-examination we used both anions with sodium and potassium cations, which – besides regarded as having negligible effect on the structure of water – sit right beside each other in the Hofmeister series. And so the minimal difference between the two can also might give insight into the sensitivity of the measuring method. It is just as important to note that both cations are of fundamental importance in cell biology and electric signaling processes so their relevance in life sciences is unquestionable.

In phosphoric acid we determined that the presence of phosphate anions promotes the breaking up of water clusters with increasing temperature. Considering that phosphoric acid is a weak acid it is possible that the phenomenon was due to the higher dissociation induced by higher temperatures. To exclude this possibility we prepared an analogic solution series to measure at room temperature where the ionic strength is equivalent to that of the ionic strength of the experimental aqueous phosphoric acid solution at different temperatures. It was determined that the destruction of water clusters is not because of the rising ionic strength.

In the presence of phosphate anions while pH is rising the proportion of the complex water prisms and free water molecules is more and more significant. On one hand this corresponds to the idea that the more and more deprotonated phosphate anion increasingly structures water around itself while the breaking up of water rings into free water molecules could be considered an opposite

process. The increasing temperature dependent break up of water prisms while decreased breaking up of water rings is the consequence of the higher sodium ion concentration characteristic to high pH.

According to measurements taken on aqueous salt solutions sulphate anions have greater effect on neighbouring water molecules thanks to their larger surface area. While in the presence of chaotropic perchlorate anions and potassium cations ring clusters break up more easily water prisms consisting several rings seem to be stabilized withstanding the rising temperature. Quantum chemical calculations suggest that in the presence of potassium the creation of water clusters is less entropy-driven than in the presence of sodium ions. Sodium ions promote the break up of complex water prisms into water rings. In this case the creation of water clusters is entropy-driven according to the computer calculations, while the ring clusters withstand the rising temperature as the measurements show. The rising dissociation comes with the rising temperature and so the tracking of hydrogen ion concentrations proved to be useful – chaotropic perchlorate solutions were showing less and kosmotropic sulphate solutions more pronounced rise in the pH which is more extreme when potassium ions are present and more uniform in the presence of sodium ions.

Our results are in accordance with the literature emphasizing the cooperative character of hydrogen bonding highlighting the fact that solutes even in trace amounts profoundly affect the structure of water beyond their own solvate shell changing the energy relations, interaction energies and so definitively influence complexation and readiness of pharmaceutical molecules to bind.

10. New scientific results

- I. The presence of phosphate anions promotes the temperature dependent breaking up of water clusters compared to pure water. Examining rising concentration phosphoric acid solutions at room temperature we determined that not the rising ionic strength is responsible for the phenomenon due to rising temperature and dissociation.
- II. We determined that in the presence of phosphate anions the rise of pH increases the ratio of complex, spatial structures and free water molecules. At higher pH the presence of sodium ions promotes the breaking up of water prisms but decreases that of water rings.
- III. Sulphate anions have a higher effect on neighbouring water molecules than perchlorate ions thanks to their larger surface area so in the presence of the latter ring clusters break up increasingly.
- IV. It has been confirmed both in the presence of perchlorate and sulphate anions that water prisms containing several rings withstand the rising temperature but ring clusters break up in the presence of potassium cations. In the presence of potassium ions the creation of water clusters is less entropy-driven than in the presence of sodium ions.
- V. In the presence of sodium ions the complex water prisms break up into water rings but these water rings withstand the rising temperature. In the presence of sodium ions the creation of water clusters is entropy-driven.
- VI. While in pure water the pH decreases with increasing temperature it will increase slightly in the presence of chaotropic perchlorate anions and more in the presence of kosmotropic sulphate anions. In the presence of potassium ions the change is more extreme while in the presence of sodium cations it is more uniform.

11. Közleményjegyzék

11.1. Jelen értekezés alapjául szolgáló folyóirat-közlemények

1. **Ferenc Kovács**, Sándor Kunsági-Máté:
Change of liquid water structure under the presence of phosphate anion during changing its kosmotropic character to chaotropic along its deprotonation route
Chemical Physics Letters 756 (2020) 137827-137831. [IF: 2,328; Q2]
doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137827
2. **Ferenc Kovács**, Hui Yan, Heng Li, Sándor Kunsági-Máté:
Temperature-induced change of water structure in aqueous solutions of some kosmotropic and chaotropic salts
International Journal of Molecular Sciences 22 (2021) 12896-12906. [IF: 6,208; Q1/D1]
doi.org/10.3390/ijms222312896

11.2. Egyéb folyóirat-közlemények

1. Dániel Filotás, Abdelilah Asserghine, Tibor Nagy, Lilla Asztalos, **Ferenc Kovács**, János Dobranszky, Livia Nagy, Géza Nagy:
Nickel coated graphite microparticle based electrodes for carbon dioxide reduction in Monoethanolamine medium
Electroanalysis 33:1 (2021) 208-215. [IF: 3,223; Q2]
doi.org/10.1002/elan.202060037
2. László Kiss, **Ferenc Kovács**, Sándor Kunsági-Máté:
Role of allyl alcohol and sodium-4-vinylbenzenesulphonate in the electrooxidation of phenol
Chemical Physics Letters 764 (2021) 138270-138274. [IF: 2,719; Q2]
doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138270
3. László Kiss, **Ferenc Kovács**, Sándor Kunsági-Máté:
Electropolymerization of N,N'-diphenylguanidine in non-aqueous aprotic solvents and alcohols
Periodica Polytechnica - Chemical Engineering 65:1 (2021) 139-147. [IF: 1,744; Q2]

doi.org/10.3311/PPch.14959

4. László Kiss, **Ferenc Kovács**, Sándor Kunsági-Máté
Investigation of anodic behaviour of phenylethers in non-aqueous solvents on platinum and glassy carbon electrodes
Journal of the iranian chemical society 18 (2021) 1677-1687. [IF: 2,271; Q3]
doi.org/10.1007/s13738-020-02141-4
5. László Kiss, **Ferenc Kovács**, Heng Li, Sándor Kunsági-Máté:
Electrochemical polymerization of phenol on platinum and glassy carbon electrodes in mesityl oxide
Chemical Physics Letters 754 (2020) 137642-137648. [IF: 2,328; Q2]
doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137642
6. László Kiss, Dóra Bósz, **Ferenc Kovács**, Sándor Kunsági-Máté:
Electrooxidation of phenol in alcohols and establishment of the permeability of electrodeposited films
Polymer Bulletin 76:1 (2019) 215-226. [IF: 2,014; Q2]
doi.org/10.1007/s00289-018-2372-4
7. László Kiss, Dóra Bósz, **Ferenc Kovács**, Heng Li, Géza Nagy, Sándor Kunsági-Máté:
Investigation of phenol electrooxidation in aprotic non-aqueous solvents by using cyclic and normal pulse voltammetry
Polymer Bulletin 76:11 (2019) 5849-5864. [IF: 2,014; Q2]
doi.org/10.1007/s00289-019-02678-2
8. Shaoxian Li, Priyo S. Nugraha, Xiaoqiang Su, Xieyu Chen, Quanlong Yang, Márta Unferdorben, **Ferenc Kovács**, Sándor Kunsági-Máté, Meng Liu, Xuequian Zhang, Chunmei Ouyang, Yanfeng Li, József A. Fülöp, Jianguang Han, Weili Zhang:
Terahertz electric field modulated mode coupling in graphene-metal hybrid metamaterials
Optics Express 27:3 (2019) 2317-2326. [IF: 3,669; Q1]
doi.org/10.1364/OE.27.002317

12. Irodalomjegyzék

- [1] S. Kunsági-Máté, G. Nagy, P. Jurecka, L. Kollár
Complex formation between 1-chloro-4-(trifluoromethyl)benzene (guest) and 4-tert-butylcalix[4]arenes (host) distally substituted with phosphonic acid or phosphonic ester groups at the lower rim.
Tetrahedron 58 (2002) 5119–5124.
- [2] H. M. Ameen, S. Kunsági-Máté, B. Bognár, L. Szenté, M. Poór, B. Lemli
Thermodynamic Characterization of the Interaction between the Antimicrobial Drug Sulfamethazine and Two Selected Cyclodextrins.
Molecules 24 (2019) 4565.
- [3] C. Tantardini
When does a hydrogen bond become a van der Waals interaction? A topological answer
J. Comput. Chem. 40 (2019) 937–943.
- [4] C. Tantardini, A. A. L. Michalchuk, A. Samtsevich, C. Rota, A. G. Kvashnin
The volumetric source function: Looking inside van der Waals Interactions
Sci. Rep. 10 (2020) 7816.
- [5] L. Zongo, H. Lange, C. Crestini
A Study of the Effect of Kosmotropic and Chaotropic Ions on the Release Characteristics of Lignin Microcapsules under Stimuli-Responsive Conditions
ACS Omega 4 (2019) 6979-6993.
- [6] M. Chaplin
Water Structure and Science (utoljára letöltve 2024.04.20-án)
water.lsbu.ac.uk, London South Bank University (2002)
- [7] P. Needham
Is water a mixture? Bridging the distinction between physical and chemical properties
Studies in History and Philosophy of Science, 39 (2008) 66-77.

- [8] V. V. Goncharuk, A. A. Kavitskaya, I. Yu Romanyukina and O. A Loboda
Revealing water's secrets: deuterium depleted water
Chemistry Central Journal, 7 (2013) 103.
- [9] A. K. Soper and C. J. Benmore
Quantum differences between heavy and light water
Physical Review Letters 101 (2008) 065502.
- [10] R. S. Varma
Clean chemical synthesis in water
Org. Chem. Highlights (2007) February.
- [11] F. Perakis, G. Camisasca , T. J. Lane, A. Späh, K. T. Wikfeldt, J. A. Sellberg, F. Lehmkuhler, H. Pathak, K. H. Kim, K. Amann-Winkel, S. Schreck, S. Song , T. Sato, M. Sikorski, A. Eilert, T. McQueen, H. Ogasawara, D. Nordlund , W. Roseker, J. Koralek, S. Nelson, P. Hart, R. Alonso-Mori, Y. Feng, D. Zhu, A. Robert , G. Grübel, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson
Coherent X-rays reveal the influence of cage effects on ultrafast water dynamics
Nature Communications, 9 (2018) 1917.
- [12] J. B. Hasted
Liquid water: Dielectric properties
Water A comprehensive treatise Vol 1, Ed. F. Franks (Plenum Press, New York, 1972)
pp. 255-309.
- [13] N. F. Zobov, S. V. Shirin, O. L. Polyansky, J. Tennyson, P.-F. Coheur, P. F. Bernath, M. Carleer and R. Colin
Monodromy in the water molecule
Chemical Physics Letters, 414 (2005) 193-197.
- [14] R. J. Buszek, J. S. Francisco and J. M. Anglada
Water effects on atmospheric reactions
International Reviews in Physical Chemistry, 30 (2011) 335-369.
- [15] E. Humeres
Mechanisms of water catalysed reactions
Molecules 5 (2000) 307-308.

- [16] P. Needham
Hydrogen bonding: Homing in on a tricky chemical concept
Studies in History and Philosophy of Science 44 (2013) 51-65;
- [17] Yu. A. Galkina, N. A. Kryuchkova, M. A. Vershinin, B. A. Kolesov
Features of strong O-H...O and N-H...O hydrogen bond manifestation in vibrational spectra
Journal of Structural Chemistry 58 (2017) 911-918.
- [18] L. Pauling
The Nature of the Chemical Bond
2nd ed. (Cornell University Press, New York, 1948).
- [19] Z. A. Piskulich, D. Laage and W. H. Thompson
On the role of hydrogen-bond exchanges in the spectral diffusion of water
Journal of Chemical Physics 154 (2021) 064501.
- [20] O. V. Boyarkin, M. A. Koshelev, O. Asev, P. Maksyutenko, T. R. Rizzo, N. F. Zobov, L. Lodi, J. Tennyson and O. L. Polyansky
Accurate bond dissociation energy of water determined by triple-resonance vibrational spectroscopy and ab initio calculations
Chemical Physics Letters 568-569 (2013) 14–20.
- [21] S. J. Suresh and V. M. Naik
Hydrogen bond thermodynamic properties of water from dielectric constant data
Journal of Chemical Physics 113 (2000) 9727-9732.
- [22] J. D. Smith, C. D. Cappa, K. R. Wilson, B. M. Messer, R. C. Cohen and R. J. Saykally
Energetics of hydrogen bond network rearrangements in liquid water
Science 306 (2004) 851-853.
- [23] N. Muller
Is there a region of highly structured water around a nonpolar solute molecule?
J. Solution Chem. 17 (1988) 661-672.

- [24] S. C. C. van der Lubbe, F. Zaccaria, X. Sun and C. F. Guerra
Secondary electrostatic interaction model revised: Prediction comes mainly from measuring charge accumulation in hydrogen-bonded monomers
Journal of the American Chemical Society 141 (2019) 4878-4885.
- [25] E. Arunan
Hydrogen bonding and other molecular interactions
Curr. Science 92 (2007) 18.
- [26] S. Chen, Z. Xu and J. Li
The observation of oxygen—oxygen interactions in ice
New Journal of Physics 18 (2016) 023052.
- [27] M. Henry
Nonempirical quantification of molecular interactions in supramolecular assemblies
ChemPhysChem 3 (2002) 561-569.
- [28] E. V. Tsiper
Polarization forces in water deduced from single molecule data
Physical Review Letters 94 (2005) 013204.
- [29] C. Laurence and M. Bertholet
Observations on the strength of hydrogen bonding
Perspectives Drug Discovery Design 18 (2000) 39-60.
- [30] S.V. Goryainov
A model of phase transitions in double-well Morse potential: Application to hydrogen bond
Physica B 407 (2012) 4233-4237.
- [31] B. Dereka, Q. Yu, N. H. C. Lewis, W. B. Carpenter, J. M. Bowman and A. Tokmakoff
Crossover from hydrogen to chemical bonding
Science 371 (2021) 160-164.
- [32] R. A. Mayanovic, A. J. Anderson, W. A. Bassett and I-M Chou
Hydrogen bond breaking in aqueous solutions near the critical point
Chemical Physics Letters 336 (2001) 212-218.

- [33] A. Ranganathan, G. U. Kulkarni and C. N. R. Rao
Understanding the hydrogen bond in terms of the location of the bond critical point and the geometry of the lone pairs
Journal of Physical Chemistry A 107 (2003) 6073-6081.
- [34] C. Schran and D. Marx
Quantum nature of the hydrogen bond from ambient conditions down to ultra-low temperatures
Physical Chemistry Chemical Physics 21(45) (2019)
- [35] F. N. Keutsch and R. J. Saykally
Water clusters: Untangling the mysteries of the liquid, one molecule at a time
Proceedings of the National Academy of Sciences 98 (2001) 10533-10540.
- [36] J. D. Eaves, J. J. Loparo, C. J. Fecko, S. T. Roberts, A. Tokmakoff and P. L. Geissler
Hydrogen bonds in liquid water are broken only fleetingly
Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 102 (2005) 13019-13022
- [37] J. Michl, M. Sega and C. Dellago
Phase stability of the ice XVII-based CO₂ chiral hydrate from molecular dynamics simulations
Journal of Chemical Physics 151 (2019) 104502.
- [38] F. Bartha, O. Kapuy, C. Kozmutza and C. Van Alsenoy
Analysis of weakly bound structures: hydrogen bond and the electron density in a water dimer
Journal of Mol. Struct. (Theochem) 666-667 (2003) 117-122.
- [39] R. Ludwig
The effect of hydrogen bonding on the thermodynamic and spectroscopic properties of molecular clusters and liquids
Physical Chemistry Chemical Physics 4 (2002) 5481-5487.
- [40] D. A. Schmidt, K. Miki
Structural correlations in liquid water: A new interpretation of IR spectroscopy
Journal of Physical Chemistry A 111 (2007) 10119-10122.

- [41] D. P. Shelton
Long-range orientation correlation in water
Journal of Chemical Physics 141 (2014) 224506.
- [42] A. Perera
On the microscopic structure of liquid water
Molecular Physics 109 (2011) 2433-2441
- [43] H. Tanaka, H. Tong, R. Shi and J. Russo
Revealing key structural features hidden in liquids and glasses
Nature Reviews Physics Technical Reviews 1 (2019) 333-348.
- [44] V. R. Belosludov, K. V. Gets, R. K. Zhdanov, V. K. Malinovsky, Yu. Yu. Bozhko, R. V. Belosludov, N. V. Surovtsev, O. S. Subbotin and Y. Kawazoe
The nano-structural inhomogeneity of dynamic hydrogen bond network of water
(2019)
- [45] K. Ohno, Okimura, M. Akai, Y. Katsumoto
The effect of cooperative hydrogen bonding on the OH stretching-band shift for water clusters studied by matrix-isolation infrared spectroscopy and density functional theory
Physical Chemistry Chemical Physics 7 (2005) 3005-3014.
- [46] R. Ludwig
Water: From Clusters to the Bulk
Angewandte Chemie (International Edition in English) 40 (2001) 1808-1827.
- [47] I. I. Ignatov, O. V. Mosin
Structural Mathematical Models Describing Water Clusters
Nanotechnology Research and Practice 3(3) (2014)141-158.
- [48] B. Wang, L. Wang, X. Dai, Y. Gao, W. Jiang, J. Han, Z. Wang, R. Q. Zhang
Correlation between Electron Delocalization and Structural Planarization in Small Water Rings
International Journal of Quantum Chemistry 115 (2015) 817-819.

- [49] B. Wang, W. Jiang, Y. Gao, B. K. Teo, Z. Wang
Chirality recognition in concerted proton transfer process for prismatic water clusters
Nano Research 9(9) (2016) 2782-2795.
- [50] J. O. Jensen, P. N. Krishnan, L. A. Burke
Theoretical study of water clusters: octamer
Chemical Physics Letters 246 (1995) 13-19.
- [51] H. Yang, Y. Song and H. Chen
Stabilities, vibrational states and hydrogen bond characteristics of water clusters
Journal of Cluster Science 27 (2016) 775-789.
- [52] D. J. Wales and M. P. Hodges
Global minima of water clusters $[H_2O]_n$, $n \leq 21$, described by an empirical potential
Chemical Physics Letters 286 (1998) 65-72.
- [53] L. Yang, H. Ji, X. Liu and W.-C. Lu
Ring-stacking water clusters: Morphology and stabilities
ChemistryOpen 8 (2019) 210-218.
- [54] Ph. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L. Å. Näslund, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson
The structure of the first coordination shell in liquid water
Science 304 (2004) 995-999.
- [55] M. Hakala, K. Nygård, S. Manninen, S. Huotari, T. Buslaps, A. Nilsson, L. G. M. Pettersson and K. Hämäläinen
Correlation of hydrogen bond lengths and angles in liquid water based on Compton scattering
Journal of Chemical Physics 125 (2006) 084504.
- [56] J. L. Finney
Water? What's so special about it?
Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences 359 (2004) 1145-1165.

- [57] J. D. Smith, C. D. Cappa, K. R. Wilson, R. C. Cohen, P. L. Geissler and R. J. Saykally
Unified description of temperature-dependent hydrogen-bond rearrangements in liquid water
Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 102 (2005) 14171-14174.
- [58] M. V. Fernández-Serra and E. Artacho
On electrons and hydrogen-bond connectivity in liquid water
Physical Review Letters 96 (2006) 016404.
- [59] M. Leetmaa, M. Ljungberg, H. Ogasawara, M. Odelius, L.-Å. Näslund, A. Nilsson and L. G. M. Pettersson
Are recent water models obtained by fitting diffraction data consistent with infrared/Raman and x-ray absorption spectra?
Journal of Chemical Physics 125 (2006) 244510.
- [60] H. R. Zelsmann
Temperature dependence of the optical constants for liquid H₂O and D₂O in the far IR region
Journal of Molecular Structure 350 (1995) 95-114.
- [61] N. Kitadai, T. Sawai, R. Tonoue, S. Nakashima, M. Katsura and K. Fukushi
Effects of ions on the OH stretching band of water as revealed by ATR-IR spectroscopy
Journal of Solution Chemistry 43 (2014) 1055-1077.
- [62] Y. Bouteiller and J. P. Perchard
The vibrational spectrum of (H₂O)₂: comparison between anharmonic ab initio calculations and neon matrix infrared data between 9000 and 90 cm⁻¹
Chemical Physics 305 (2004) 1-12.
- [63] P. C. Cross, H. Burnham, P. A. Leighton
The Raman Spectrum and the Structure of Water
Journal of the American Chemical Society 59 (1937) 1134-1147.

- [64] Y. Raichlin, A. Millo and A. Katzir
Investigation of the structure of water using mid-IR fiberoptic evanescent wave spectroscopy
Physical Review Letters 93 (2004) 185703.
- [65] K. M. Hunter, F. A. Shakib and F. Paesani
Disentangling coupling effects in the infrared spectra of liquid water
Journal of Physical Chemistry B 122 (2018) 10754-10761.
- [66] S. M. Pershin, A. F. Bunkin, V. A. Lukyanchenko and R. R. Nigmatullin
Detection of the OH band fine structure in liquid water by means of new treatment procedure based on the statistics of the fractional moments
Laser Physics Letters 4 (2007) 809-813.
- [67] W. R. Busing and D. F. Hornig
The effect of dissolved KBr, KOH, or HCl on the Raman spectrum of water
The Journal of Physical Chemistry 65 (1961) 284-292.
- [68] G. E. Walrafen
Raman Spectral Studies of HDO in H₂O
The Journal of Chemical Physics 48 244 (1968)
- [69] M. Ahmed, V. Namboodiri, A. K. Singh, J. A. Mondal, S. K. Sarkar
How Ions Affect the Structure of Water: A combined Raman Spectroscopy and Multivariate Curve Resolution Study
Journal of Physical Chemistry B 117 (2013) 16479-16485.
- [70] S. M. Baschenko, L. S. Marchenko
On Raman spectra of water, its structure and dependence on temperature
Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics 11(1) (2011) 77-79.
- [71] B. Ratajska-Gadomska, W. Gadomski
Water structure in nanopores of agarose gel by Raman spectroscopy
Journal of Chemical Physics 121(24) (2005) 12583-8.

- [72] H. Guo, P. Mei, J. Xiao, X. Huang, A. Ishag and Y. Sun
Carbon materials for extraction of uranium from seawater
Chemosphere 278 (2021) 130411.
- [73] C. S. Choe, J. Lademann and M. E. Darvin
Depth profiles of hydrogen bound water molecule types and their relation to lipid and protein interaction in the human stratum corneum in vivo
Analyst 141 (2016) 6329-6337.
- [74] Q. Sun
Local statistical interpretation for water structure
Chemical Physics Letters 568-569 (2013) 90-94.
- [75] Q. Sun and Y. Guo
Vibrational sum frequency generation spectroscopy of the air/water interface
Journal of Molecular Liquids 213 (2016) 28-32.
- [76] Q. Sun
Raman spectroscopic study of the effects of dissolved NaCl on water structure
Vibrational Spectroscopy 62 (2012) 110-114.
- [77] O. O. Ilchenko, A. M. Kutsyk, V. V. Lemeshko, V. V. Nikonova, V. V. Obukhovskiy
Investigation of Water Cluster Structure Using Raman Spectra Temperature Dependences
Journal of Nano- and Electronic Physics 6 (2014) 01002
- [78] L. Puppulin, G. Pezzotti, H. Sun, S. Hosogi, T. Nakahari, T. Inui, Y. Kumamoto, H. Tanaka, Y. Marunaka
Raman micro-spectroscopy as a viable tool to monitor and estimate the ionic transport in epithelial cells
Scientific Reports 7(1) (2017)
- [79] A. Voet
Quantitative lyotropy
Chemical Reviews 20 (1937) 169-179.

- [80] V. Mazzini and V. S. J. Craig
What is the fundamental ion-specific series for anions and cations? Ion specificity in standard partial molar volumes of electrolytes and electrostriction in water and non-aqueous solvents
Chemical Science 8 (2017) 7052-7065.
- [81] P. Lo Nostro and B. W. Ninham
Hofmeister phenomena: an update on ion specificity in biology
Chemical Reviews 112 (2012) 2286-2322.
- [82] F. Hofmeister
Zur Lehre von der Wirkung der Salze
Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie (Leipzig) 24 (1888) 247-260 translated in
W. Kunz, J. Henle and B. 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 and Interface Science 9 (2004) 19-37.
- [83] M. Boström, F. W. Tavares, S. Finet, F. Skouri-Panet, A. Tardieu and B. W. Ninham
Why forces between proteins follow different Hofmeister series for pH above and below pI
Biophysical Chemistry 117 (2005) 217-224.
- [84] Y. Zhang and P. S. Cremer
The inverse and direct Hofmeister series for lysozyme
Proceedings of the National Academy of Sciences 106 (2009) 15249-15253.
- [85] K. P. Gregory, G. R. Elliott, H. Robertson, A. Kumar, E. J. Wanless, G. B. Webber, V. S. J. Craig, G. G. Andersson and A. J. Page
Understanding specific ion effects and the Hofmeister series
Physical Chemistry Chemical Physics 24 (2022) 12682-12718.
- [86] D. Bastos-González, L. Pérez-Fuentes, C. Drummond and J. Faraudo
Ions at interfaces: the central role of hydration and hydrophobicity
Current Opinion in Colloid & Interface Science 23 (2016) 19-28.

- [87] R. Leberman and A. K. Soper
Effect of high-salt concentrations on water-structure
Nature 378 (1995) 364-366.
- [88] A. W. Omta, M. F. Kropman, S. Woutersen and H. J. Bakker
Negligible effect of ions on the hydrogen-bond structure in liquid water
Science 301 (2003) 347-349.
- [89] M. F. Kropman and H. J. Bakker
Dynamics of water molecules in aqueous solvation shells
Science 291 (2001) 2118-2120.
- [90] N. V. Nucci and J. M. Vanderkooi
Effects of salts of the Hofmeister series on the hydrogen bond network of water
Journal of Molecular Liquids 143 (2008) 160-170.
- [91] P. Lo Nostro, B. W. Ninham, S. Milani, A. Lo Nostro, G. Pesavento and P. Baglioni
Hofmeister effects in supramolecular and biological systems
Biophysical Chemistry 124 (2006) 208-213.
- [92] E. Sedláč, L. Stagg and P. Wittung-Stafshede
Effect of Hofmeister ions on protein thermal stability: Roles of ion hydration and peptide groups?
Arch. Biochem. Biophys 479 (2008) 69-73.
- [93] R. Maheshwari, K. J. Sreeram and A. Dhathathreyan
Surface energy of aqueous solutions of Hofmeister electrolytes at air/liquid and solid/liquid interface
Chemical Physics Letters 375 (2003) 157-161.
- [94] P. Ball and J. E. Hallsworth
Water structure and chaotropy: their uses, abuses and biological implications
Physical Chemistry Chemical Physics 17 (2015) 8297-8305.
- [95] Y. Marcus
Effect of ions on the structure of water: Structure making and breaking
Chemical Reviews 109 (2009) 1346-1370.

- [96] T. Morita, P. Westh, K. Nishikawa, and Y. Koga
How much weaker are the effects of cations than those of anions? The effects of K⁺ and Cs⁺ on the molecular organization of liquid H₂O
Journal of Physical Chemistry B 118 (2014) 8744-8749.
- [97] J. H. Morais-Cabral, Y. Zhou and R. MacKinnon
Energetic optimization of ion conduction rate by the K⁺ selectivity filter
Nature 414 (2001) 37-42.
- [98] J. A. Cray, A. Stevenson, P. Ball, S. B. Bankar, E. CA. Eleutherio, T. C Ezeji, R. S. Singhal, J. M. Thevelein, D. J Timson and J. E. Hallsworth
Chaotropicity: a key factor in product tolerance of biofuel-producing microorganisms
Current Opininion Biotechnology 33 (2015) 228-259.
- [99] D. J. Tobias and J. C. Hemminger
Getting specific about specific ion effects
Science 319 (2008) 1197-1198
- [100] A. Panuszko, P. Bruzdziak, J. Zielkiewicz, D. Wyrzykowski and J. Stangret
Effects of urea and trimethylamine-N-oxide on the properties of water and the secondary structure of hen egg white lysozyme
Journal of Physical Chemistry B 113 (2009) 14797-14809.
- [101] L. Knake, G. Schwaab, K. Kartaschew and M. Havenith
Solvation dynamics of trimethylamine N-oxide in aqueous solution probed by terahertz spectroscopy
Journal of Physical Chemistry B 119 (2015) 13842-13851
- [102] R. D. Macdonald and M. Khajehpour
Effects of the osmolyte TMAO (trimethylamine-N-oxide) on aqueous hydrophobic contact-pair interactions
Biophysical Chemistry 184 (2013) 101-107.
- [103] A. V. Anikeenko, E. D. Kadtsyn and N. N. Medvedev
Statistical geometry characterization of global structure of TMAO and TBA aqueous solutions
Journal of Molecular Liquids 245 (2017) 35-41;

- [104] E. D. Kadtsyn, A. V. Anikeenko and N. N. Medvedev
Statistical geometry characterization of local structure of TMAO, TBA and urea aqueous solutions
Journal of Molecular Liquids 286 (2019) 110870.
- [105] D. Ojha, K. Karhan, T. D. Kühne
On the hydrogen bond strength and vibrational spectroscopy of liquid water
Scientific Reports 8 (2018) 16888-16895
- [106] Q. Sun
The Raman OH stretching bands of liquid water
Vibrational Spectroscopy 51 (2009) 123-217.
- [107] A. Mikalciūtė and L. Vilčiauskas
Insights into the hydrogen bond network topology of phosphoric acid and water systems
Physical Chemistry Chemical Physics 10 (2021) 6213-6224.
- [108] M. Hus and T. Urbic
Strength of hydrogen bonds of water depends on local environment
Journal of Chemical Physics 136 (2012) 144305
- [109] E. Ronca, L. Belpassi, F. Tarantelli
A quantitative view of charge transfer in the hydrogen bond: the water dimer case
ChemPhysChem 15 (2014) 2682-2687.
- [110] C. Chen, C. Huang, I. Waluyo, T. Weiss, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson
Long-range ion–water and ion–ion interactions in aqueous solutions
Physical Chemistry Chemical Physics 17 (2015) 8427-8430.
- [111] P. E. Mason, J. M. Cruikshank, G. W. Neilson and P. Buchanan
Neutron scattering studies on the hydration of phosphate ions in aqueous solution of K₃PO₄, K₂HPO₄ and KH₂PO₄
Physical Chemistry Chemical Physics 5 (2003) 4686-4690.

- [112] C. Ebner, U. Onthong and M. Probst
Computational study of hydrated phosphate anions
Journal of Molecular Liquids 118 (2005) 15-25.
- [113] I. A. Leenson
Sulfuric acid and water: paradoxes of dilution
Journal of Chemical Education 81 (2004) 991-994.
- [114] A. D. Becke
Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange.
J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648–5652.
- [115] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch
Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using
Density Functional Force Fields.
J. Phys. Chem. 98 (1994) 11623–11627.
- [116] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg
A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion
correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu.
J. Chem. Phys. 132 (2010) 154104.
- [117] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs
Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr.
J. Chem. Phys. 97 (1992) 2571–2577.
- [118] F. Weigend, R. Ahlrichs
Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence
quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy.
Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 3297–3305.
- [119] S. F. Boys, F. Bernardi
The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total
energies. Some procedures with reduced errors.
Mol. Phys. 100 (2002) 65–73.

- [120] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson
Gaussian 09, Revision C.01 Volume 121 (2009) Gaussian, Inc. Wallingford, CT, USA
150–166.
- [121] Y. Zhao, D. Truhlar
Exploring the Limit of Accuracy of the Global Hybrid Meta Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions.
J. Chem. Theory Comput. 4 (2008) 1849–1868.
- [122] Y. Zhao, D. G. Truhlar
The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals.
Theor. Chem. Acc. 120 (2008) 215–241.
- [123] T. H. Dunning Jr.
Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen.
J. Chem. Phys. 90 (1989) 1007–1023.
- [124] A. B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, A. J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, F. J. Devlin, A. S. Gabriel, P. J. Stephens
Polarizable Continuum Model (PCM) Calculations of Solvent Effects on Optical Rotations of Chiral Molecules
J. Phys. Chem. A 106 (2002) 6102–6113.
- [125] H. Tachikawa
Electron hydration dynamics in water clusters: A direct ab initio molecular dynamics approach
Journal of Chemical Physics 125 (2006) 144307-144314.
- [126] C. P. Artlett, H. M. Pask
Optical remote sensing of water temperature using Raman spectroscopy
Optics Express 23(25) (2015) 31844.

- [127] C. P. Artlett, H. M. Pask
New approach to remote sensing of temperature and salinity in natural water samples
Optics Express 25(3) (2017) 2840.
- [128] A. Parmar, M. Muschol
Hydration and Hydrodynamic Interactions of Lysozyme: Effects of Chaotropic versus Kosmotropic Ions
Biophysical Journal 97(2) (2009) 590-598.
- [129] B. Lemli, D. Derdak, P. Laczay, D. Kovacs, S. Kunsági-Mate
Noncovalent Interaction of tilmicosin with Bovine Serum Albumin
Molecules 23:8 (2018) 1915.
- [130] H. M. Ameen, S. Kunsági-Máté, B. Bognár, L. Szenté, M. Poór, B. Lemli
Thermodynamic Characterization of the Interaction between the Antimicrobial Drug Sulfamethazine and Two Selected Cyclodextrins
Molecules 24 (2019) 4565.
- [131] V. Mohos, E. Fliszár-Nyúl, G. Schilli, Cs. Hetényi, B. Lemli, S. Kunsági-Máté, B. Bognár, M. Poór
Interaction of chrysin and Its Main Conjugated Metabolites Chrysin-7-Sulfate and Chrysin-7-Glucuronide with Serum Albumin
International Journal of Molecular Sciences 19:12 (2018) 4073.
- [132] Z. Faisal, D. Derdák, B. Lemli, S. Kunsági-Máté, M. Bálint, Cs. Hetényi, R. Csepregi, T. Kőszegi, F. Sueck, B. Cramer, H. U. Humpf, M. Poór
Interaction of 2R-ochratoxin A with Serum Albumins: Binding Site, Effects of Site Markers, Thermodynamics, Species Differences of Albumin-binding and Influence of Albumin on Its Toxicity in MDCK Cells
Toxins 10:9 (2018) 353.
- [133] Zs. Preisz, Z. Nagymihály, B. Lemli, L. Kollár, S. Kunsági-Máté
Weak Interaction of the Antimetabolite Drug Methotrexate with a Cavitand Derivative
International Journal of Molecular Sciences 22:12 (2020) 4345.

- [134] Zs. Preisz, Z. Nagymihály, L. Kollár, T. Kálai, S. Kunsági-Máté
Weak Interactions of the Isomers of Phototrexate and Two Cavitand Derivatives
International Journal of Molecular Sciences 22:19 (2021) 10764.

13. Köszönetnyilvánítás

Köszönöm **Prof. Dr. Kunsági-Máté Sándor** egyetemi tanárnak kitartó segítségét, folytonos bátorítását, támogatását, sosem lankadó bizalmát – Tanár Úr nélkül ez a munka nem készülhetett volna el.

Szintúgy köszönettel tartozom **Prof. Dr. Lente Gábor** egyetemi tanárnak és **Dr. Ósz Katalin** egyetemi docensnek türelmükért, támogatásukért, bátorításukért – többet kaptam Tőlük, mint, amit érdemeltem.

Köszönöm a szerzőtársak és a PTE (akkor még Általános és Fizikai Kémia) Fizikai Kémia és Anyagtudományi tanszék összes dolgozójának a segítségét.

Nagyon köszönöm **Kecskés Kristófnak**, **Dr. Kiss Lászlónak** és **Dr. Preisz Zsoltnak** a kísérletek során nyújtott múlhatatlan segítségüket, **Dr. Preisz Zsoltnak** a dolgozat alapos átnézését, számtalan javítási javaslatát.

Hálával tartozom **Dr. Óri Zsuzsanna Emesének** az álmokért.

Örök hálával tartozom **Biro Istvánnak**, **Czéh Lászlónak**, **Dr. Hajdinák Péternek**, **Kecskés Kristófnak**, **Lakatos-Tóth Katalinnak**, **Pavlicsek Patriknak**, **Dr. Preisz Zsoltnak**, **Sajben Jánosnak**, **Tóth Benjáminnak**, **Trapp Martinnak**, hogy ott voltak, amikor szükségem volt Rájuk – Nélkülük nem lennék ma itt.

Köszönöm Családomnak a támogatást.