

УДК 544.015:[577.352:661.83]

## ВЛИЯНИЕ НИТРАТОВ МЕТАЛЛОВ I ГРУППЫ НА ПАРАМЕТРЫ МУЛЬТИБИСЛОЙНЫХ ФОСФОЛИПИДНЫХ МЕМБРАН

**О.В. Ващенко**

*Институт сцинтилляционных материалов НТК «Институт монокристаллов НАН Украины»,  
пр. Ленина, 60, Харьков, 61001, Украина;  
e-mail: olga\_v@isma.kharkov.ua*

Поступила в редакцию 4 ноября 2013 года

Принята 29 ноября 2013 года

Исследованы эффекты нитратов металлов I группы в мультибислойных модельных мембранах на основе гидратированного L- $\alpha$ -дипальмитоилфосфатидилхолина (ДПФХ). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что характер мембранотропной активности исследованных соединений является суперпозицией действия катиона и аниона и в целом коррелирует с их гидратационными свойствами (степень космотропности/хаотропности). При этом для катионов IB подгруппы отмечено систематическое повышение плотности упаковки липидов в мембранах ДПФХ по сравнению с катионами IA подгруппы, что указывает на различие в механизмах их связывания с мембраной. На основании анализа Фурье-ИК спектров исследуемых систем предложены два возможных механизма связывания: для катионов IA подгруппы – адсорбция на поверхности мембраны ДПФХ, для катионов IB подгруппы – проникновение в область её гидрофильно-гидрофобного интерфейса. В последнем случае происходит дегидратация карбонильных групп ДПФХ и, как следствие, повышение плотности мембраны.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** фосфолипидные мембраны, нитраты, дифференциальная сканирующая калориметрия, Фурье-ИК спектроскопия.

## ВПЛИВ НІТРАТІВ МЕТАЛІВ I ГРУПИ НА ПАРАМЕТРИ МУЛЬТИБІШАРОВИХ ФОСФОЛІПІДНИХ МЕМБРАН

**О.В. Ващенко**

*Институт сцинтилляционных материалов НТК «Институт монокристаллов НАН Украины»,  
пр. Ленина, 60, Харьков, 61001, Украина*

Досліджено ефекти нітратів металів I групи у мультибішарових модельних мембранах на основі гідратованого L- $\alpha$ -дипальмитоилфосфатидилхолину (ДПФХ). Методом диференціальної скануючої калориметрії показано, що характер мембранотропної активності досліджуваних сполук є суперпозицією дії катіону та аніону і в цілому корелює із їх гідратаційними властивостями (ступінь космотропності/хаотропності). При цьому для катіонів IB підгрупи відзначено систематично підвищене значення щільності пакування ліпідів в мембранах ДПФХ порівняно із катіонами IA підгрупи, що вказує на різницю в механізмах їх зв'язування із мембраною. Ґрунтуючись на аналізі Фур'є-ІЧ спектрів досліджуваних систем, запропоновані два можливі механізми зв'язування: для катіонів IA підгрупи – адсорбція на поверхні мембрани ДПФХ, для катіонів IB підгрупи – проникнення у зону гідрофільно-гідрофобного інтерфейсу. В останньому випадку відбувається дегідратація карбонільних груп ДПФХ та, як наслідок, ущільнення мембрани.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** фосфоліпідні мембрани, нітрати, диференціальна скануюча калориметрія, Фур'є-ІЧ спектроскопія.

## EFFECTS OF I GROUP METALS NITRATES ON PARAMETERS OF MULTIBILAYER LIPID MEMBRANES

**O.V. Vashchenko**

*Institute for Scintillation Materials of STC "Institute for Single Crystals" of NAS of Ukraine, 60 Lenin Ave., 61001 Kharkov, Ukraine*

Effects caused by introduction of I group metals nitrates into model multibilayer membranes based on hydrated L- $\alpha$ -dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC). As it was demonstrated by means of differential scanning calorimetry, membranotropic activity of the compounds examined corresponds to certain superposition of the cation and the anion effects and, in whole, correlates with their hydration properties

(kosmoropicity/chaotropicity degrees). Thereby it was noted that IB subgroup cations systematically increased compactness of the DPPC membrane as compared to IA subgroup cations. This points to the difference in the mechanisms of the cation binding with the membranes. Analysis of FTIR spectra of the systems examined allows suggestion about two possible binding mechanisms, notably, for IA subgroup cations, it is adsorption onto the DPPC membrane surface, and for IB subgroup cations, it is penetration up to hydrophilic/hydrophobic interface of the membrane. In the latter case, dehydration of the carbonyl group region takes place resulting to the membrane compaction.

**KEY WORDS:** phospholipid membranes, nitrates, differential scanning calorimetry, FTIR spectroscopy.

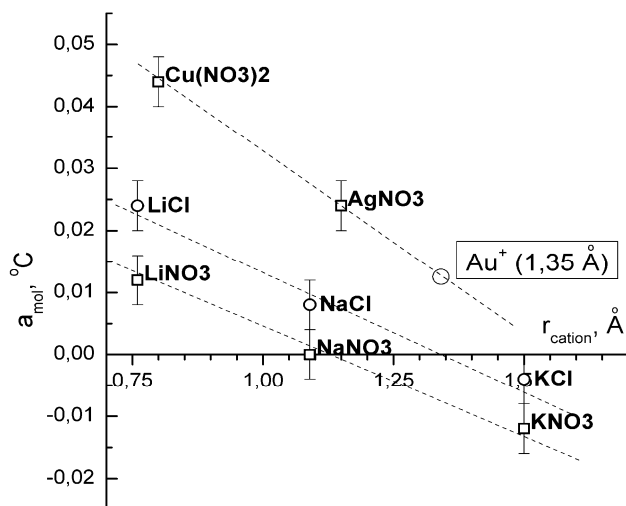


Рис. 1. Корреляция мембранотропной активности солей одновалентных металлов в мультибислойных мембранах ДПФХ с ионными радиусами соответствующих катионов [6]. Серым отмечено гипотетическое значение для иона  $Au^+$ , полученное экстраполяцией (по [3]).

дипальмитоилфосфатидилхолина (ДПФХ), и радиусами соответствующих катионов (рис. 1). Параметр мембранотропной активности рассчитывался, согласно [5], как сдвиг температуры основного фазового перехода мембраны ДПФХ ( $\Delta T_m$ ) на единицу мольной концентрации добавленной соли. Повышение значения  $a_{mol}$  говорит об уплотнении липидной мембраны, а понижение – соответственно, о её разрыхлении. Таким образом, можно отметить значение  $a_{mol}$  для нитратов по сравнению с хлоридами (рис. 1) говорит о разупорядочивающем вкладе нитрат-иона в мембранотропное действие соли. Кроме того, для нитратов металлов IB подгруппы по сравнению со щелочными металлами (IA подгруппа) наблюдается значительное повышение  $a_{mol}$ , а также изменение угла наклона корреляционной прямой, что может быть свидетельством различий в механизмах их мембранотропного действия.

В связи с этим возникает задача дальнейшего, более подробного изучения взаимодействия нитратов металлов IA и IB подгрупп с модельными липидными мембранами.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе был использован L- $\alpha$ -дипальмитоилфосфатидилхолин (ДПФХ) производства «Alexis Biochemicals» (Швейцария), нитраты марки «осч» и бидистиллированная вода отечественного производства. Для приготовления мультибислойных фосфолипидных мембран, содержащих 60 % воды к ДПФХ в кристаллической форме добавляли требуемое количество воды либо такое же количество раствора соответствующего нитрата (0,45 - 1,35 M). Образование мультибислойной липидной структуры происходило при чередовании термостатирования образцов в атмосфере насыщенного пара (10-12 часов),

Неорганические ионы являются необходимыми участниками жизнеобеспечения клетки, причём их функции выходят далеко за рамки биохимических процессов и стабилизации пространственной структуры макромолекул [1, 2]. Так, в работах [3, 4] было показано, что среда одновалентных ионов оказывает существенное и закономерное влияние на фазовое состояние липидного бислоя, что может быть одним из факторов, модулирующих его параметры. В частности, в [3] были установлены корреляции между значениями мембранотропной активности ( $a_{mol}$ ) нитратов одновалентных металлов, вводимых в мультибислойные мембраны

прогрева выше температуры плавления ДПФХ (50 °С, 20 мин) и перемешивания. После 3-5 таких циклов структура приобретала визуальную и параметрическую однородность, а регистрируемые термодинамические параметры – воспроизводимость.

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводились с помощью термоаналитической системы «Mettler TA 3000» (Швейцария). Образцы в количестве 10 - 20 мг помещали в алюминиевые тигли и запечатывали. Программируемая схема температурного сканирования включала 2 цикла охлаждения и нагревания со скоростью 2 К/мин. Параметры фазовых переходов были получены из исходных ДСК-термограмм с помощью программного обеспечения прибора. Экспериментальная погрешность определения температур фазовых переходов составляла 0,1 °С.

Фурье-ИК спектры были получены с помощью спектрофотометра «Spectrum One» при комнатной температуре между стёклами ZnSe по методу раздавленной капли. Обработка спектров проводилась с помощью программного обеспечения прибора. Для учёта толщины образца проводилось нормирование ИК-спектров. Для этого сперва вычитали поглощение стёкол ZnSe, затем нормировали весь спектр по значению  $2850\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{CH}_2$ ) как маркера содержания ДПФХ, после чего вычитали базисную линию спектра. Разложение пиков карбонильных групп проводили с помощью программного обеспечения прибора, дающего однозначный результат при заданной форме пика и их количестве. При определении соотношений площадей пиков экспериментальная погрешность, полученная как среднее арифметическое для трёх образцов исходной мембраны ДПФХ, составила 0,2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы нами были получены ДСК-термограммы модельных фосфолипидных мембран ДПФХ, содержащих нитраты металлов IA и IB подгрупп при одинаковом мольном соотношении ДПФХ:нитрат 3:1. На основании исходных термограмм (рис. 2) были определены температуры основного фазового перехода ( $T_m$ ) и предперехода ( $T_p$ ) в режимах нагревания и охлаждения.

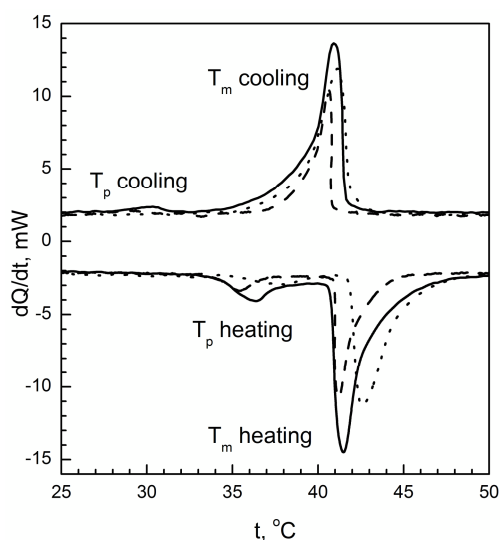


Рис. 2. Исходные ДСК-термограммы фазовых переходов мультибислойных мембран ДПФХ при нагревании и охлаждении: без добавок (сплошная линия), а также содержащих нитраты калия (пунктирная линия) и меди (точечная линия) в мольном соотношении ДПФХ:нитрат 3:1.

Значения сдвига  $T_m$  относительно исходной мембраны ДПФХ ( $\Delta T_m$ ) для исследованных нитратов представлены на рис. 3. Как можно видеть, введение различных нитратов при одинаковом мольном соотношении приводит к значительным изменениям температуры фазового перехода фосфолипидной мембраны, причём не только количественным, но и качественным. Так, наибольшим значение  $\Delta T_m$  оказывается в присутствии нитратов металлов IV подгруппы ( $\text{AgNO}_3$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ), что говорит об их значительном уплотняющем действии на мембрану (см. введение). Учитывая, что индивидуальное мембранотропное действие нитрат-иона оказалось разупорядочивающим [3], можно предполагать, что основным упорядочением в данных системах определяется взаимодействием бислоя с катионами.

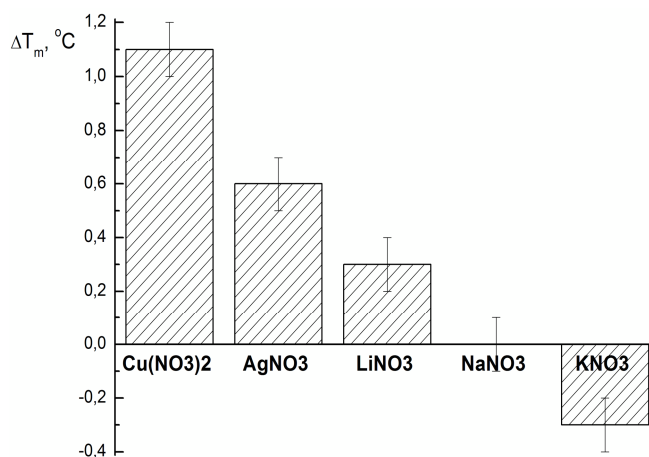


Рис. 3. Сдвиг температуры основного фазового перехода в режиме нагревания для мультибислойных мембран ДПФХ, содержащих нитраты металлов I группы в мольном соотношении ДПФХ:нитрат 3:1.

При добавлении  $\text{KNO}_3$  отмечается отрицательное значение  $\Delta T_m$ , т.е. некоторое разрыхление мембраны по сравнению с исходным состоянием, что, вероятно, объясняется суперпозицией вышеуказанного влияния нитрат-иона и разупорядочивающего действия хаотропного иона  $\text{K}^+$  [4].

Для более детального исследования указанных различий были получены концентрационные зависимости температур фазовых переходов (рис. 4). Как можно видеть, в довольно широком диапазоне концентраций (мольная доля нитрата относительно ДПФХ) для всех исследованных типов фазовых переходов сохраняется тенденция к понижению  $T_m$  и  $T_p$  в присутствии  $\text{KNO}_3$ , тогда как для  $\text{LiNO}_3$  характер зависимости противоположный.

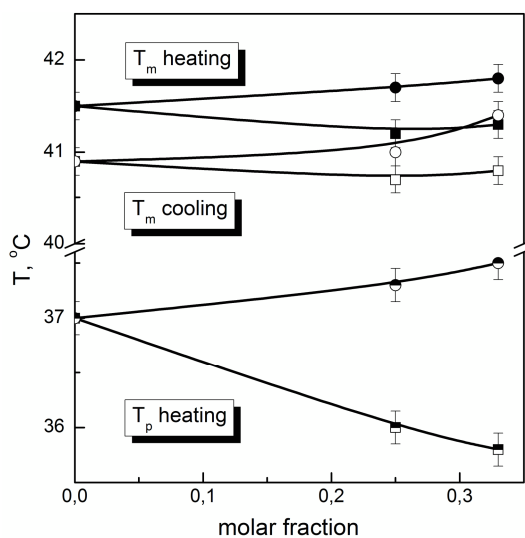


Рис. 4. Концентрационные зависимости температур фазовых переходов мультибислойных мембран ДПФХ, содержащих  $\text{LiNO}_3$  (кружки) и  $\text{KNO}_3$  (квадраты).

Остаётся открытым вопрос о природе более сильного мембранотропного влияния нитратов металлов IV подгруппы по сравнению с IA. Для более подробного изучения этого вопроса нами были получены Фурье-ИК спектры исследованных модельных мембран, а также водных растворов нитратов в тех концентрациях, в которых они присутствовали в мембранных системах (рис. 5). Как видно из рис. 5, основные полосы поглощения ДПФХ [7] не перекрываются с полосами поглощения нитратов IV подгруппы, а также, согласно [8], и нитратов IA подгруппы.

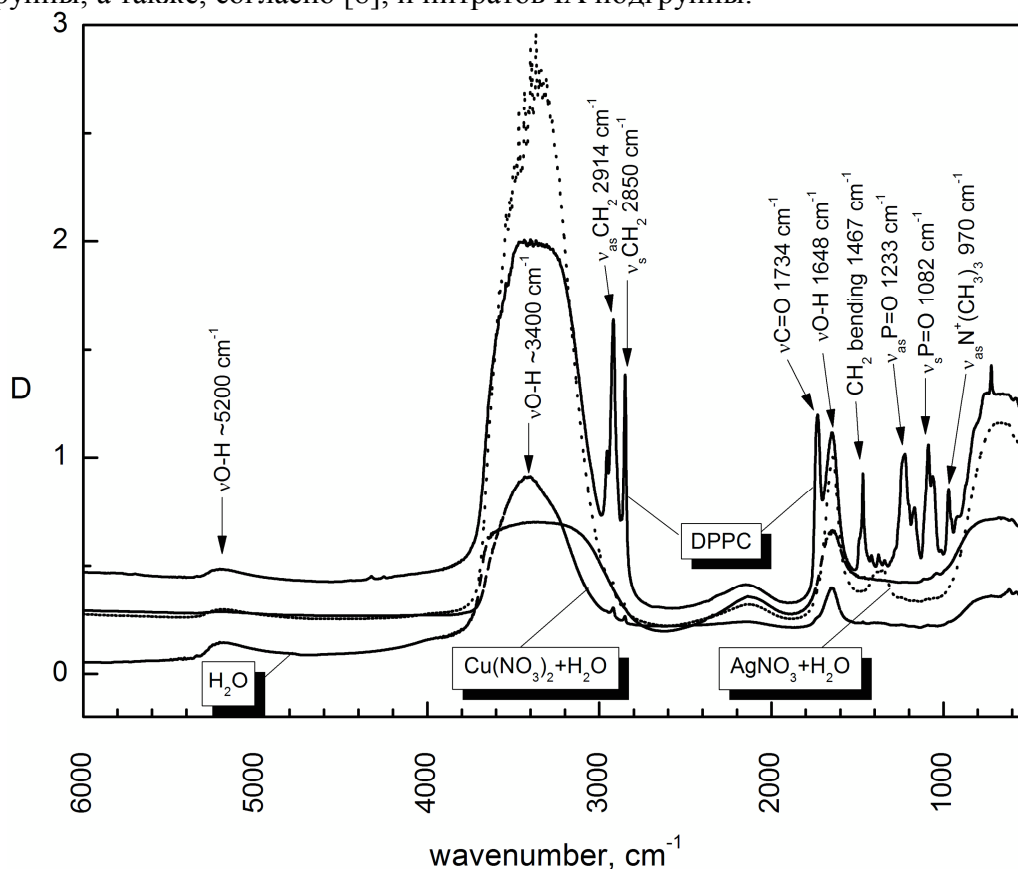


Рис. 5. Фурье-ИК спектры мультибислойных мембран ДПФХ (DPPC), воды и водных растворов: 1,35 М  $\text{AgNO}_3$  (концентрация, соответствующая системе ДПФХ:  $\text{AgNO}_3$  1:1) и 0,45 М  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (концентрация, соответствующая системе ДПФХ:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  3:1).

При определении влияния нитратов на субмолекулярном уровне весьма информативной является полоса валентных колебаний карбонильных групп ДПФХ ( $\nu\text{C}=\text{O}$   $1734\text{ cm}^{-1}$ ). Согласно [9, 10], она состоит из двух полос: к свободных  $\text{C}=\text{O}$  групп (высокочастотная) и  $\text{C}=\text{O}$  групп, связанных водородной связью с водой (низкочастотная). Отношение площадей указанных полос ( $\text{C}=\text{O}_{\text{bonded}}/\text{C}=\text{O}_{\text{free}}$ ) соответствует доле соотношению содержания Н-связанных и свободных карбонильных групп. Расщепление полосы  $\nu\text{C}=\text{O}$  ( $1734\text{ cm}^{-1}$ ) осложняет тот факт, что она находится на склоне очень интенсивной полосы поглощения воды  $\nu\text{O}-\text{H}$  ( $1648\text{ cm}^{-1}$ ), что необходимо учитывать при разложении. Однако, имеющиеся в распоряжении средства цифровой обработки данных не позволяют выполнить одновременное расщепление двух указанных полос поглощения на три составляющие ( $\nu\text{O}-\text{H}$ ,  $\nu\text{C}=\text{O}_{\text{bonded}}$  и  $\nu\text{C}=\text{O}_{\text{free}}$ ), поскольку здесь одновременно присутствуют сильно перекрывающиеся и разнесенные полосы. Предварительное разделение пиков на  $\nu\text{O}-\text{H}$  и  $\nu\text{C}=\text{O}$  приводит к тому, что пик карбонильных групп после интерполяции гауссианой перестаёт быть двойным, что делает невозможным осуществление первоначальной цели. Видимо, именно потому в [11, 12] соседство полосы  $\nu\text{O}-\text{H}$  учитывается вычитанием её склона как базисной линии. Такая операция, безусловно, даёт искажённые абсолютные значения соотношения свободных и связанных карбонильных групп, но всё же отражает общую тенденцию к увеличению либо уменьшению этого соотношения. В таких терминах и будут рассмотрены результаты расщепления.

Результаты расщепления полосы  $\nu\text{C}=\text{O}$  ДПФХ для различных исследованных систем представлены на рис. 6. Как можно видеть, у исходной модельной мембраны соотношение  $\text{C}=\text{O}_{\text{bonded}}/\text{C}=\text{O}_{\text{free}}$  составляет 2,1 (рис. 6, а); в присутствии нитратов это значение может как повышаться, так и понижаться (рис. 6, б, с). При этом, как можно видеть, пики претерпевают небольшой гипсохромный сдвиг ( $1-2\text{ cm}^{-1}$ ).

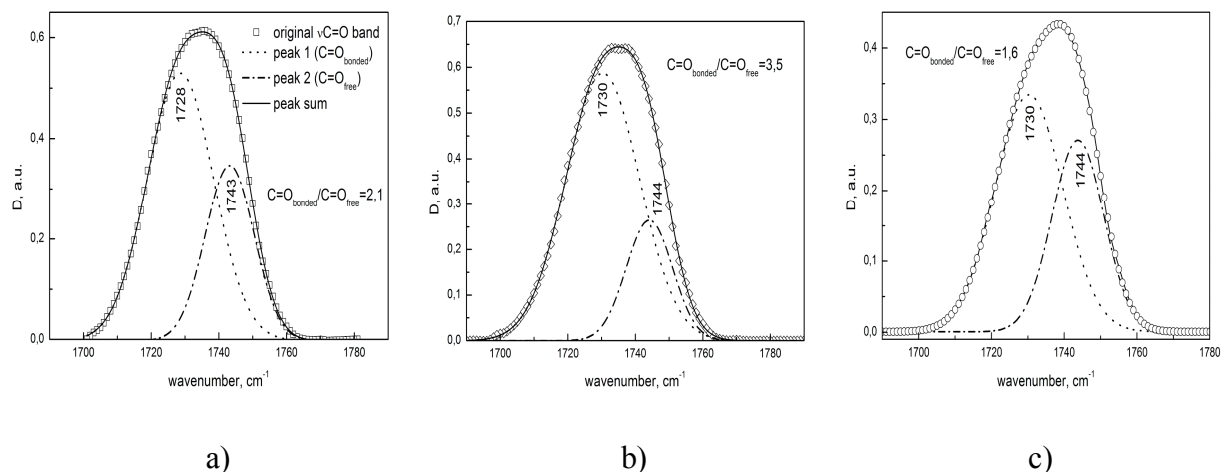


Рис. 6. Расщепление полосы поглощения карбонильных групп ( $\nu\text{C}=\text{O}$   $1734\text{ cm}^{-1}$ ) в мультибислоях ДПФХ для связанных и свободных  $\text{C}=\text{O}$  групп: а) без добавок; б) с добавлением  $\text{LiNO}_3$ ; с) с добавлением  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

Полученные соотношения  $\text{C}=\text{O}_{\text{bonded}}/\text{C}=\text{O}_{\text{free}}$  относились к различным концентрациям нитратов в модельных мембранах и для дальнейшего сопоставления нуждались в нормировке. Для этого они были построены как функция мольной доли нитрата относительно ДПФХ (рис. 7, а). Путём линейной интерполяции можно получить значения, соответствующие мольному соотношению ДПФХ:нитрат 3:1 (мольная доля

нитрата 0,25)<sup>1)</sup>. Полученные таким образом значения были сопоставлены со значениями площади поверхностного заряда катионов (рис. 7, б). Как можно видеть из этого графика, в случае нитратов щелочных металлов доля связанных карбонильных групп ДПФХ имеет тенденцию к повышению, тогда как в случае металлов IV подгруппы - к понижению, более выраженному для  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  по сравнению с  $\text{AgNO}_3$ <sup>2)</sup>.

Учитывая все допущения, тем не менее можно сделать вывод о том, что в присутствии металлов IV подгруппы доля связанных карбонильных групп резко уменьшается. Это может быть свидетельством дегидратации области гидрофильно-гидрофобного интерфейса и, как следствие, уплотнения бислоя.

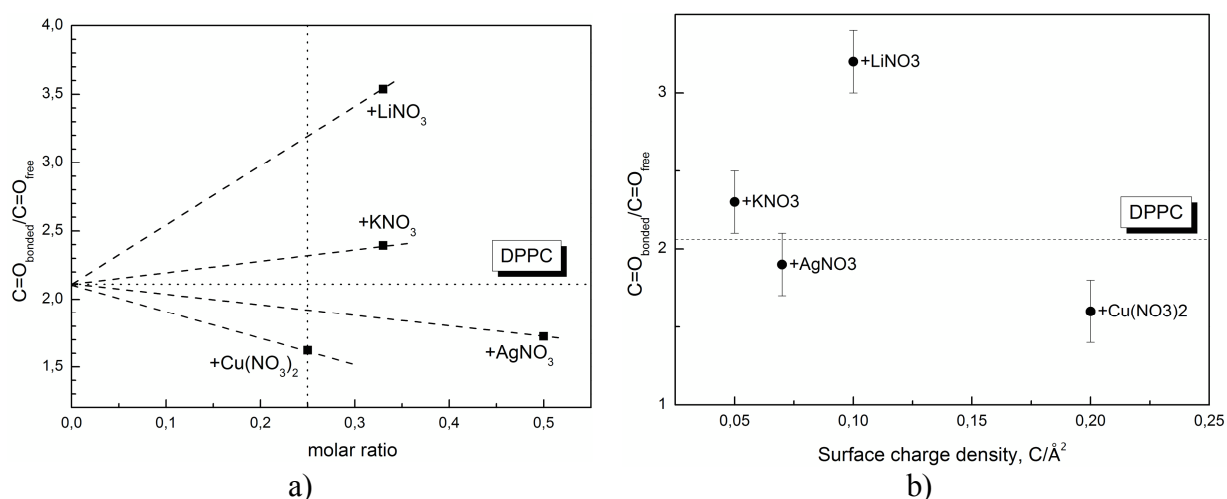


Рис. 7. Значения соотношения связанных и свободных карбонильных групп в мультибислойных мембранах ДПФХ, содержащих нитраты металлов I группы: а) определение значений, соответствующих мольному соотношению ДПФХ:нитрат 3:1 (мольная доля нитрата 0,25, вертикальный пунктир); б) корреляция полученных значений с величиной ионного радиуса катиона. Горизонтальным пунктиром отмечено значение для исходной мембраны (DPPC).

Наиболее вероятными местами связывания катионов с поверхностью модельной мембраны ДПФХ являются фосфатные группы, несущие частичный отрицательный заряд. Они же, согласно [10], являются и центрами гидратации полярной области мембраны. В связи с этим представляло интерес проанализировать изменения полос ИК-спектра, связанных с поглощением фосфатных групп ДПФХ (рис. 8). Однако, изменения этих полос в присутствии нитратов оказались незначительными, за исключением полосы  $\nu_{\text{as}}\text{P}=\text{O}$  ( $1238\text{ см}^{-1}$ ), для которой можно отметить изменение формы при введении  $\text{LiNO}_3$  и  $\text{KNO}_3$ . В этих полосах соотношение высокочастотной и низкочастотной составляющих смещено в сторону последней, что свидетельствует о повышении степени связывания фосфатной группы.

<sup>1)</sup> Естественно, корректность применения такой интерполяции является предметом обсуждения, однако, отчасти основанием для такого допущения послужили линейные концентрационные зависимости температур фазовых переходов, представленные на (рис. 4).

<sup>2)</sup> Следует отметить, что этот параметр для случая нитрата серебра является наименее надёжным, поскольку получен при очень высоком мольном содержании нитрата, где линейность концентрационной зависимости, вполне вероятно, может не соблюдаться.

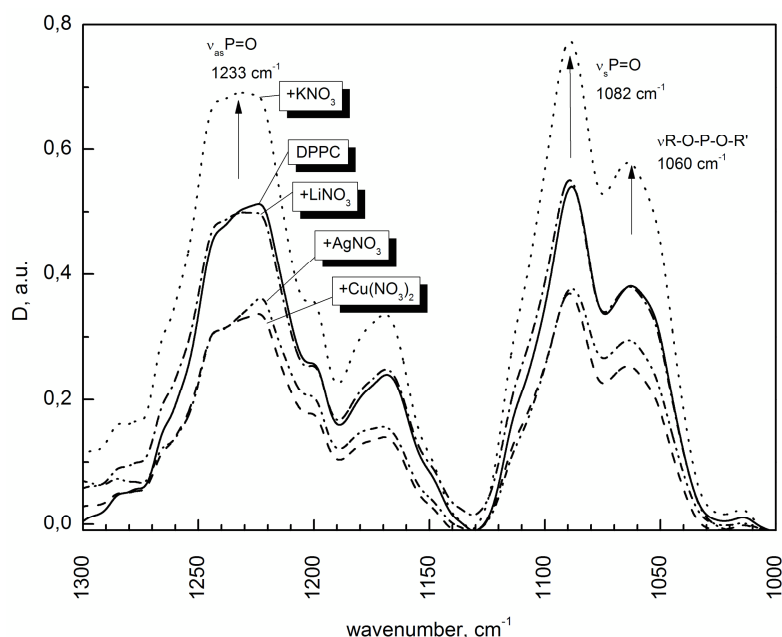


Рис. 8. Полосы поглощения фосфатных групп мультибислойных мембран ДПФХ, содержащих нитраты металлов I группы.

Наиболее вероятными местами связывания нитрат-иона на поверхности фосфолипидного бислоя являются холиновые группы – центры отрицательного заряда. Полосы, отвечающие им ( $\nu_{as} N^+(CH_3)_3$  при  $970\text{ cm}^{-1}$ ), претерпевают небольшой ( $0,5 \div 1,5\text{ cm}^{-1}$ ) гипсохромный сдвиг, что, согласно [13], свидетельствует о повышении полярности микроокружения соответствующих групп. Наиболее сильно выраженный эффект для  $Cu(NO_3)_2$  обусловлен, возможно вдвое большим содержанием в нём нитрат-ионов.

Изменения полуширины полос поглощения  $CH_2$ -групп (см. рис. 5) отражают степень конформационной подвижности метиленовых звеньев в гидрофобной области мембраны: увеличение полуширины этих полос отвечает повышению подвижности звеньев, и наоборот [14]. В исследованных системах полосы поглощения  $\nu CH_2$  ( $2850\text{ cm}^{-1}$ ) исследованных систем изменяются по полуширине в таком порядке:



Эти данные находятся в хорошем соответствии с данными по температурам фазовых переходов (см. рис. 3), поскольку снижение конформационной подвижности метиленовых звеньев соответствует уплотнению бислоя, т.е.  $\Delta T_m > 0$ , тогда как повышение подвижности – отражает разрыхление бислоя, т.е.  $\Delta T_m < 0$ . Это сравнение даёт также представление о гораздо большей чувствительности к уплотнению бислоя калориметрического параметра по сравнению со спектроскопическим и, в то же время, указывает на значимость даже небольших воспроизводимых изменений ИК-спектров.

Полученные данные можно объяснить, если принять, что катионы IA подгруппы адсорбируются на поверхности бислоя, тогда как IB проникают до области карбонильных групп (т.н. гидрофильно-гидрофобного интерфейса). Этим объясняются наблюдаемые изменения полос поглощения фосфатных групп ДПФХ для катионов IA подгруппы (рис. 8), а также наблюдаемая дегидратация карбонильных групп (рис. 7, b) и вместе с тем дополнительные возможности связывания анионов с его поверхностью. Действительно, дегидратация приводит к уменьшению площади сечения полярной



области молекулы ДПФХ («головки»). Поскольку для сохранения плоской структуры липидного бислоя требуется сохранение цилиндрической формы липидной молекулы [15], это индуцирует уменьшение площади сечения её неполярной области (за счёт уменьшения конформационной подвижности и, соответственно, плотности упаковки углеводородных цепей). В результате наблюдается латеральное уплотнение бислоя, что выражается в повышенном значении температур фазовых переходов.

В случае адсорбции иона на поверхности бислоя также происходит изменение площади сечения «головки» ДПФХ (для космотропных ионов – уменьшение [4]), однако, не за счёт дегидратации, а за счёт изменения плотности гидратной воды, что, по всей видимости, оказывается меньше по абсолютной величине эффекта. Этим могут объясняться различия в ходе корреляционных зависимостей для ионов IA и IB (рис. 1.)

### ВЫВОДЫ

Исследованное действие нитратов металлов IA и IB подгрупп на параметры модельных мультибислойных фосфолипидных мембран даёт основания предполагать, что общее мембранотропное действие нитрата в той или иной мере является суперпозицией действия катиона и нитрат-иона. Учитывая, что мембранотропное действие нитрат-иона установлено как разупорядочивающее, суммарный эффект оказывается в существенной степени зависящим от природы катиона. Так, для хаотропного катиона ( $K^+$ ) наблюдается снижение температур фазовых переходов, свидетельствующее о разупорядочении (разрыхлении) липидного бислоя, тогда как для всех остальных исследованных катионов наблюдается упорядочение (уплотнение) бислоя, усиливающееся в ряду  $Li^+ < Ag^+ < Cu^{++}$ .

Методом ИК-спектроскопии для нитратов металлов IA подгруппы зарегистрированы изменения в полярной области бислоя, тогда как для нитратов металлов IB подгруппы зарегистрированы изменения в области карбонильных групп. Таким образом, имеется чёткое различие в действии катионов металлов основной и побочной подгруппы. Совокупность наблюдаемых изменений согласуется с предположением, что катионы металлов основной подгруппы адсорбируются на поверхности бислоя, тогда как побочной – проникают вглубь мембраны, до области гидрофильно-гидрофобного интерфейса.

**Благодарности.** Автор выражает благодарность к.х.н. Д.С. Софронову за получение Фурье-ИК спектров, а также Ю.Л. Ермак за помощь в получении ДСК-термограмм.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ion channels in cell proliferation and apoptotic cell death / F. Lang, M. Föllner, K. S. Lang [et al.] // *J. Membr. Biol.* – 2005. – V. 205. Iss. 3. – P.147 – 157.
2. Веренинов А. А. Транспорт ионов и клеток в культуре / А. А. Веренинов, И. И. Марахова. – Ленинград: Наука, 1986. – 292 с. /Vereninov A. A. Transport ionov u kletok v culture / A. A. Vereniniov, I. I. Marakhova. – Leningrad: Nauka, 1986. – 292 s./
3. Lipidnye membrany kak model'naja sreda dlya reshenija prikladnyh biomeditsinskikh zadach / O. V. Vashchenko, N. A. Kasian, V. A. Pashynska [et al.] // *Funktsional'nye materialy dlya scintillyatsionnoy tekhniki i meditsiny.* – Kharkov: ISMA, 2012. – 428 s.
4. Vashchenko O. V. Odnovalentnye iony v model'nyh lipidnyh membranah: termodinamicheskie i gidratatsionnye aspekty / O. V. Vashchenko, Yu. L. Iermak, L. N. Lisetski // *Biofizika.* – 2013. – V. 58. Iss. 4. – S. 663–667.
5. Izuchenie sovместnogo vozdeystvija chetvertichnyh ammonievyy soedinenij i organicheskoy kisloty na model'nye phospholipidnye membrany / O. V. Vashchenko, V. A. Pashynska, M. V. Kosevich [et al.] // *Biophys. Bull.* – 2010. – T. 25. – P. 5–23.

6. Batsanov S. S. Sistematika atomnyh radiusov / S. S. Batsanov // Zhurn. Struct. Khimii. – 1962. – Т. 3. – P. 616–628.
7. Arrondo J. L. R. Infrared studies of protein-induced perturbation of lipids in lipoproteins and membranes / J. L. R. Arrondo, F. M. Goñi // Chemistry and Physics of Lipids. – 1998. – V. 96. – P. 53–68.
8. Фриш С. Е. Оптические спектры атомов / С. Е. Фриш. – Москва: Гос. изд. физ-мат. лит., 1963. – 640 с. /Frish S. E. Opticheskie spectry atomov / S. E. Frish. – Moskow: Gos. Izd. Fiz.-Mat. Lit, 1963. – 640 s./
9. Blume A. Fourier transform infrared spectroscopy of  $^{13}\text{C}=\text{O}$  labeled phospholipids hydrogen bonding to carbonyl groups / A. Blume, W. Hübner, G. Messner // Biochemistry. – 1988. – V. 27. – P. 8239–8249.
10. Wong P. T. T. High-pressure infrared spectroscopic evidence of water binding sites in 1,2-diacyl phospholipids / P. T. T. Wong, H. H. Mantsch // Chem Phys Lipids. – 1988. – V. 46. – P. 213–224.
11. Popova A. V. Effects of cholesterol on dry bilayers: interactions between phosphatidylcholine unsaturation and glycolipid or free sugar / A. V. Popova, D. K. Hinch // Biophys J. – 2007. – V. 93. Iss. 4. – P. 1204–1214.
12. Popova A. V. Interactions of the amphiphiles arbutin and tryptophan with phosphatidylcholine and phosphatidylethanolamine bilayers in the dry state / A. V. Popova, D. K. Hinch // Biophys J. – 2003. – V. 85. Iss. 3. – P. 1682–1690.
13. Бакшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий / Н. Г. Бакшиев. – Ленинград: Наука, 1972. – 265 с. /Bakhshiev N. G. Spectroscopija mezhmolekuljarnyh vzaimodejstvij / N. G. Bakhshiev. – Leningrad: Nauka, 1972. – 265 s./
14. Lee D. C. Infrared spectroscopic study of biomembranes and model membranes / D. C. Lee, D. Chapman // Biosci. Rep. – 1986. – V. 6. – P. 235–256.
15. Ивков В. Г. Динамическая структура липидного бислоя / В. Г. Ивков, Г. Н. Берестовский. – Москва: Наука, 1981. – 296 с. /Ivkov V. G. Dinamicheskaja struktura lipidnogo bisloja / V. G. Ivkov, G. N. Berestovskij - Moskwa: Nauka, 1981. – 296 s./