М.І. Погожих, д-р техн. наук, проф. *(ХДУХТ, Харків)*
М.Т. Малафаєв, канд. фіз.-мат. наук, доц. *(ХДУХТ, Харків)*

ОСОБЛИВОСТІ ФІЗИЧНОГО СТАНУ МОЛЕКУЛ ВОДИ У «ЗВ'ЯЗАНІЙ» ВОДІ

Важливим питанням для харчових та біологічних середовищ, є фізичний стан молекул «зв'язаної» води. Ці молекули води мають більш сильні зв'язки з макромолекулами харчових або біологічних речовин, ніж між собою. Таку воду важко випарувати з продукту (висушити) навіть при 100º С та вона не замерзає адже при температурі -20° С. Тому видається цікавим порівняти її коливальний стан зі станами звичайної «вільної» води і льоду.

Відмінності фазових станів молекул води у рідкій фазі та у твердій – льоді проявляються у появі в рідкій фазі лібраційних коливальних мод в молекул. У рідкому стані протони молекул води здійснюють кооперативні зв'язані двовимірні обертальні коливання навколо осей водневих зв'язків (Н-зв'язків) перпендикулярно до них. Вигини Н-зв'язків у воді обумовлені наявністю у протонів молекул води значних моментів імпульсів і дією на них відцентрових сил під час їх обертання навколо цих осей. Таким чином, головним наслідком виникнення лібраційних коливань (мод) у молекул рідкої води є наявність у неї вигинів Н-зв'язків та великої питомої теплоємності.

– «Зв'язані» молекули води можна поділити на 2 великі групи:

– «Внутрішні»: окремі незв'язані або слабо зв'язані між собою молекули води всередині об'єму білка або біополімеру і, для яких відсутні зв'язки з молекулами води в об'ємі –«вільною» водою.

– «Поверхневі»: молекули води в моношарі або навіть в декількох (2…3) моношарах біля поверхні полімеру або стінки, що мають з ними більш сильні зв'язки, ніж з водою і тому мають малу швидкість обміну з молекулами «вільної», об'ємної води.

«Внутрішні» молекули, іноді окремі молекули, не зможуть здійснювати лібраційні або одновимірні обертальні коливання, тому що вони взаємодіють з масивними сусідніми макромолекулами, що їх оточують, та для них відсутня кооперативна підтримка їх лібраційних коливань від сусідніх молекул води. Хоча молекули полімеру можуть мати досить рухливі ланцюги, але вони дуже масивні, а тому їх власні частоти коливань досить низькі, порівняно з водою. Тому лібраційні коливання даних молекул води будуть швидко загасати і їх стан буде близьким до стану в льоду – льодоподібним. Саме тому дані молекули «не замерзають» при низьких температурах. У «поверхневих» молекул

води число двовимірних лібраційних або одновимірних обертальних мод також буде зменшуватися відносно «вільної» води. Час кореляції таких «зв'язаних» молекул може бути порівнянним з льодом і набагато порядків більшим, ніж у «вільній» води. Такі «зв'язані» малорухливі молекули води будуть утворювати як би «шубу» навколо гідрофільних макромолекул із досить великим часом її існування.

Відмінність стану молекул «зв'язаної» води від стану в льоду буде проявлятися в силі і орієнтації їх Н-зв'язків та величин кутів між ними. Орієнтація Н-зв'язків молекул буде визначатися сусідніми макромолекулами зі своїми міжатомними відстанями між активними центрами з ненульовими локальними зарядами. Тому для кутів, близьких до тетраедричних, зв'язки будуть найбільш сильними, а при значних змінах цих кутів (> 20°), будуть суттєво послаблятися та руйнуватися.

У білках, для яких зазвичай кути з молекулами води близькі до оптимальних, структура буде обумовлюватись молекулами «зв'язаної» води. Ці більш сильні спрямовані льодоподібні зв'язки будуть утворювати «шубу» – кристалоподібний «каркас-корсет» всередині і, можливо, навколо молекул полімеру підтримуючи його форму, і в значній мірі визначаючи його нативну структуру. У разі ослаблення сітки Н-зв'язків біля молекул полімеру, внаслідок температури або з інших причин, сили, що підтримують міцність її кристалоподібного «каркаса-корсета» послаблюються. Це може призвести до руйнування структури полімеру (наприклад, руйнування четвертинної та третинної структури білків).

Відсутність або зменшення числа обертальних чи лібраційних мод коливань у молекул води в «зв'язаному» льодоподібному стані або в льоду веде до посилення їх Н-зв'язків, зменшення числа їх коливальних ступенів свободи і, відповідно, теплоємності.

Фазовий стан і структура макро- і біомолекул у водних розчинах у значній мірі визначається міцністю кристалоподібного «каркаса-корсета» з молекул води біля них, пов'язаних з макромолекулами більш міцними Н-зв'язками, ніж з «вільною» водою.