

СТРУКТУРА ВОДЫ И РАСТВОРОВ, ГОМОГЕННЫЕ, ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ – ОБЩИЙ ПОДХОД

Лященко А.К.

Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии РАН, 119991, Россия, Москва, Ленинский проспект 31, E-mail: aklyas@mail.ru

Современные представления о структуре воды на разных масштабах пространственно-временной организации и развитие модели Самойлова, где на промежуточных уровнях усреднения присутствуют взаимодействующие «нарушения» (типа дефектов по Френкелю и Шотки) и отсутствуют границы раздела появляющихся подсистем разной микрочлотности в единой сетке Н связей. Предложена модель структурной динамики воды, развивающая схему Самойлова и объясняющая экспериментальные диэлектрические спектры во всей области ориентационной поляризации ($0,1 - 800 \text{ см}^{-1}$), изменения плотности, а также пространственные функции распределения молекул воды в компьютерном МК и МД моделировании и отличия суммарных и одночастичных автокорреляционных функций дипольного момента, полученных на основе спектров поглощения, диэлектрической проницаемости и МД эксперимента. Из данных молекулярных методов следует отсутствие длительных периодов релаксации в равновесной водной структуре (в области ближнего порядка до $\sim 10 \text{ А}$).

Неравновесная вода и разбавленные растворы, проявление макро- и микроповерхностей и границ раздела (дисперсная, текущая и вода после встряхивания и разведения, в отсутствие условий насыщенного пара и др.), которые определяют длительные периоды релаксации. Возможные варианты приготовления такой воды, экспериментальные подтверждения, необходимость ее целенаправленного изучения как самостоятельного объекта. Схема взаимодействия примесных и собственных дефектов сетки Н связей в равновесных и неравновесных условиях на примере растворимости инертных газов. Специфические особенности распределения и влияния ионных примесей ($10^{-6} - 10^{-8} \text{ мол/л}$) вблизи заряженных поверхностей, связанные с изменениями диэлектрической проницаемости приповерхностных слоев воды.

Принцип структурной комплементарности определяет пространственную организацию водно-электролитных, неэлектролитных и водно-полимерных структур. В первой области концентраций структура воды является матрицей, на которой развиваются взаимодействия в растворах. При этом в единой структуре наблюдаются геометрические и объемные соответствия конфигураций ионов и растворенных молекул, первой водной координационной сферы и объемной воды (разрушенный переходный слой отсутствует). В области высоких концентраций фрагменты гидратных сфер, ионные и ионно или неэлектролитно водные кластеры комплементарно связаны между собой, что со структурных позиций создает условия повышенной смесимости компонентов. Концентрации, где реализуется структурный переход, установлены для большого числа модельных растворов (более 60 систем). Они подтверждаются макроскопическими физико-химическими и микроскопическими методами и МД моделированием для модельных растворов. Наблюдается специфика концентрационного перехода водно-электролитных и неэлектролитных систем. Установлены отличия диэлектрической проницаемости, релаксации и активности воды растворов электролитов в разных концентрационных зонах.

В рамках общей схемы рассмотрены закономерности, определяющие влияние структурно-кинетических изменений воды в двух разных концентрационных зонах растворов, на их термодинамические, диэлектрические свойства, гомогенные и гетерогенные равновесия и процессы разделения. Они подтверждены на примерах кислотно-основного равновесия, комплексообразования, полимеризации в растворах полиэлектролитов, мембранного разделения водно-неэлектролитных смесей, растворимости газов и солей, их сокристаллизации, стеклования и аморфизации кристаллогидратов, образования клатратных соединений в растворах, а также изменений кинетики роста разных граней ионных кристаллов в растворах с примесями (около 100 экспериментально изученных и около 200 систем по литературным данным).

Рассмотрены биологические следствия, связанные с названными процессами. Присутствие в микронеоднородных зонах клеток и тканей разных количеств и структурных состояний воды (объемная, гидратная, поверхностная, гелеобразующая, кристаллогидратная и др.), а также переходов между ними, требует отказа от достаточно условного разделения на свободную и связанную воду. Выше указанный структурный

переход во вторую концентрационную зону является общим для водно-электролитных, неэлектролитных и макромолекулярных растворов. В результате можно ожидать появление общей для клеток и тканей сигнальной и регулирующей функции сложной водной системы, где изменение концентрации и структуры воды в узких концентрационных интервалах приводит к характерному изменению диэлектрической проницаемости и гомогенных, гетерогенных равновесий. Второй процесс связан с биологическими жидкостями, где в той или иной мере присутствует исходная структура воды. Баланс гидрофильной и гидрофобной гидратации полифункциональных молекул и ионов определяет структурно-кинетические свойства такой воды в условиях метаболизма. Длительные изменения концентрации и вида метаболитов биологических жидкостей при болезни определяет долговременные патологические состояния организма, где изменения гидратации приводят к влиянию на химические процессы и, в первую очередь, на рН, ионно-обменные реакции, распределение ионных примесей и других микрокомпонентов, которые всегда меняются при хронических заболеваниях. Лечебное воздействие малых и сверхмалых доз возможно обусловлено влиянием на этот процесс. С тех же позиций сезонная ритмика структурного состояния природной воды в интервале температур обуславливает перераспределение ионных и газообразных примесей в питьевой воде летом и зимой. Делается предположение, что изменение (понижение) концентрации воды и изменение баланса гидрофильной и гидрофобной гидратации компонентов в клетках в процессе старения во многом определяет общее изменение других известных показателей (кислородный обмен и др.) клетки, ее гипо- и гиперфункцию, патологию, а также влияние канцерогенов (в частности, при избыточной гидрофобной гидратации компонентов клетки).

STRUCTURE OF WATER' AND SOLUTIONS, HOMOGENEOUS, HETEROGENEOUS EQUILIBRIA AND BYOLOGICAL EFFECTS : COMMON APPROACH

AK Lyashchenko

Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
E-mail aklyas@mail.ru

Литература

1. A.K. Lyashchenko. Structure and structure-sensitive properties of aqueous solutions of electrolytes and nonelectrolytes. In «Relaxation phenomena in condensed matter» Ed. by Coffey. *Ch.4.*, Wiley & Sons Inc. In: *Adv. Chem. Phys. Series.* 1994. V. LXXXVII. P.379-426.
2. А.К.Лященко. Лаборатория структуры водных растворов. В сб. «Теоретическая и прикладная неорганическая химия». М.: Наука, 1999. С.60-74.
3. А.К.Лященко. Структурные и молекулярно-кинетические свойства концентрированных растворов и фазовые равновесия водно-солевых систем. Глава в кол. моногр. «Концентрированные и насыщенные растворы». (отв. ред. А.М.Кутепов).- М. Наука, 2002. Глава 3. С. 93-118.
4. А.К.Лященко, В.С. Дуняшев Пространственная структура воды. Глава в кол. моногр «Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет». Отв. ред. А.М.Кутепов.-М.: Наука, 2003. Глава 2 С.107-145.
5. Лященко А.К., Дуняшев Л.В., Дуняшев. В.С. Пространственная структура воды во всей области ближнего порядка. // Журн. структ. химии. 2006. Т. 47. №7 (Приложение). С. 36-53.
6. Lyashchenko A.K., Dunnyashev V.S. Spatial Organization of the Water Structure. // *J. Mol. Liquids.* 2003. V. 106. № 2-3. P. 199-213.
7. Lyashchenko A.K., Novskova T.A. Structural dynamics of water and its dielectric and absorption spectra in the range 0–800 cm⁻¹. // *J. Mol. Liquids.* 2006. V. 125. N2-3. P. 130-138.
8. A.K.Lyashchenko. Temperature and Pressure Dependences of Salt Solubility and Their Relationship with Hydration and Solution Structure. *Proceeding of the 10-th Intern. Conf. on Properties of Stream.* 1984. V. 2 P.258-265.
9. А.К. Лященко, И.М.Каратаева. Активность воды и диэлектрическая константа водных растворов электролитов. // Журн. физич. химии. 2010 Т.84. №2 С.376-384.
10. Лященко А.К. Структурные координаты раствора в физико-химическом анализе водно-солевых систем. // Журн. неорган. хим, 2010, Т. 55, № 11, С. 1931-1937.
11. A.Zasetsky, A. Lyashchenko, A. Lileev. Ion-ion and ion-water aggregations and dielectric response of aqueous solutions of Li₂SO₄: molecular dynamic simulations study // *Molecular Physics.* 2011. V. 109. №6. P. 813-822.
12. A.Y. Zasetsky, S.V. Petelina, A.K. Lyashchenko, and A.S. Lileev. " Computer simulation study of rotational diffusion in polar liquids of different types" // *J. Chem. Phys.*, 2010, 133, 134502.
13. A.K.Lyashchenko, A.S.Lileev Dielectric relaxation of water in hydration shells of ions // *J. Chem. Eng. Data.* 2010. V.55, P.2008-2016.