

Влияние водородных связей на диаграммы состояния криопротекторных растворов

С.С. Севастьянов, А.И. Осецкий

Институт проблем криобиологии и криомедицины НАН Украины, г. Харьков

Influence of Hydrogen Bonding on the State Diagram of Cryoprotective Solutions

S.S. Sevastianov, A.I. Osetsky

Institute for Problems of Cryobiology and Cryomedicine of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, Ukraine

Способность криопротекторных веществ связывать молекулы воды с помощью водородных связей (Н-связей) лежит в основе их криозащитных свойств. При этом для большинства используемых в практической криобиологии криопротекторных растворов значения энергии Н-связей лежат в пределах 3–7 ккал/моль. Поскольку среднее значение энергии связывания $\langle \epsilon_H \rangle$ в данном случае относительно небольшое ($2,5 \times 10^3$ К), то влияние Н-связей на структуру раствора при комнатных температурах незначительно. Это следует из оценки частоты w разрыва этих связей в $A_n B_m$ -комплексах, где n и m – количество молекул воды A и криопротекторного вещества B соответственно.

Согласно уравнению Аррениуса

$$w = \nu \cdot \varphi \cdot \exp\left(-\frac{\langle \epsilon_H \rangle}{k \cdot T}\right),$$

где ν – частота тепловых колебаний молекул в АВ-комплексе; φ – стерический фактор; постоянная Больцмана ($k = 1,38 \times 10^{-16}$ эрг/град); T – температура.

Из представленного уравнения следует, что при комнатных температурах $w \sim 10^6$ с⁻¹, т. е. большую часть времени молекулы воды в растворе находятся в свободном состоянии. Однако с понижением температуры ситуация кардинально изменяется. Так, уже при $T < 200$ К величина w уменьшается до значений порядка 10 с⁻¹ и ниже, т. е. стабильность АВ-комплексов резко повышается. Это практически исключает образование отдельных кристаллов льда и, как следствие, эвтектическую кристаллизацию охлаждаемых криопротекторных растворов.

В связи с этим в работе рассматриваются принципы построения диаграмм состояния, описывающих кластерную кристаллизацию, которая является альтернативой эвтектической. Согласно этим диаграммам микрокристаллы льда образуются в составе кластеров без разрыва Н-связей. Данный процесс протекает в широком температурном диапазоне и завершается при достижении температур стеклования жидких микрофаз. Этот факт исключает целый ряд противоречий между экспериментальными данными и закономерностями эвтектической кристаллизации.

В работе также анализируется соответствие кластерных диаграмм состояния правилу равновесия фаз и вытекающему из него условию размерности границ между областями существования фаз.

Cryoprotective substance's ability to bind water molecules via hydrogen bonding (HB) underlies their cryoprotective properties. For the majority of cryoprotective solutions used in practical cryobiology the value of HB energy lies in the range of 3–7 kcal/mol. Since the average value of the binding energy $\langle \epsilon_H \rangle$ in this case is relatively small (2.5×10^3 K), the effect of HB influence on the solution structure at room temperature is negligible. It follows from the estimation of w , the frequency of rupture of these bonds in complexes $A_n B_m$, where n and m are the number of water molecules A and cryoprotective agent B , respectively.

According to Arrhenius equation,

$$w = \nu \cdot \varphi \cdot \exp\left(-\frac{\langle \epsilon_H \rangle}{k \cdot T}\right),$$

where ν is the frequency of the thermal vibrations of molecules in complex AB, φ is the steric factor, k is Boltzmann constant (1.38×10^{-16} erg/deg), T is temperature.

From the equation it implies that at room temperature $w \sim 10^6$ sec⁻¹, i.e. most of the time the water molecules in a solution are in a free state. However, with decreasing temperature, the situation is substantially changed. For example, already at $T < 200$ K the value of w decreases to values of the order 10 sec⁻¹ or less, i.e. the stability of AB-complexes increases. This almost eliminates the formation of individual ice crystals and, as a result, eutectic crystallization of cooled cryoprotective solutions.

In this regard, the paper deals with the principles of plotting of state diagrams describing the cluster crystallization, which is an alternative to the eutectic one. According to these diagrams, the ice microcrystals are formed within clusters without breaking HB. This process occurs in a wide temperature range, and terminates when achieving the glass transition temperature of liquid microphases. This fact eliminates a range of discrepancies between the experimental data and the laws of eutectic crystallization.

The study also involves the analysis of conforming the cluster phase diagrams to the rule of phase equilibrium and stemming therefrom condition of dimensions of the boundaries between regions of phase existence.

