

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

DIPLOMSKO DELO

Alenka Zupančič

2019

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO
UNIVERZITETNI ŠTUDIJSKI PROGRAM 1. STOPNJE
KEMIJA

Vodikova vez v vodnih raztopinah
DIPLOMSKO DELO

Alenka Zupančič

MENTOR: izr. prof. dr. Janez Cerar

Ljubljana, 2019

IZJAVA O AVTORSTVU

diplomskega/magistrskega dela

Spodaj podpisana Alenka Zupančič sem avtorica diplomskega dela z naslovom:
Vodikova vez v vodnih raztopinah.

S svojim podpisom zagotavljam, da:

- je diplomsko delo izključno rezultat mojega lastnega raziskovalnega dela pod mentorstvomizr. prof. dr. Janeza Cerarja
- sem poskrbela, da so dela in mnenja drugih avtorjev, ki jih uporabljam v predloženem diplomskem delu, navedena oziroma citirana v skladu z navodili;
- se zavedam, da je plagiatorstvo, v katerem so tuje misli oziroma ideje predstavljene kot moje lastne, kaznivo po zakonu (Zakon o avtorski in sorodnih pravicah – uradno prečiščeno besedilo (ZASP-UPB3) (Ur. list RS, št. 16/2007);
- sem poskrbela za slovnično in oblikovno korektnost diplomskega dela;
- je elektronska oblika diplomskega dela identična tiskani obliki diplomskega dela.

V Ljubljani,

Podpis avtorice

Zahvaljujem se mentorju izr. prof. dr. Janezu Cerarju za strokovno pomoč pri izdelavi diplomskega dela.

Iskrena hvala mojim najbližjim.

Vodikova vez v vodnih raztopinah

Povzetek

Vodikova vez je privlačna interakcija med vodikovim atomom molekule ali molekulskega fragmenta X-H, kjer je X bolj elektronegativen kot vodik, in atomom ali skupino atomov iste ali različne molekule, kjer obstaja dokaz za tvorbo take vezi. Jakost vodikovih vezi je odvisna od lokalnega okolja.

Vodikove vezi narekujejo lastnosti marsikateri snovi. Najbolj znan sistem z vodikovimi vezmi je voda. Anomalije se v vodi pojavijo ravno zaradi vodikovih vezi. Voda je odlično topilo za ionske in polarne spojine. Prisotnost ionov v vodni raztopini vpliva tudi na jakost vodikove vezi med molekulami vode.

Vodikova vez je pomembna interakcija tudi v bioloških sistemih. Poleg hidrofobnih interakcij ima ključno vlogo pri zvijanju proteinov in ohranjanju native strukture. Z vodikovimi vezmi so med sabo povezane dušikove baze v molekuli DNA, zaradi česar se molekula zvije v obliko dvojne vijačnice.

V zadnjem času so predmet mnogih raziskav hidrogeli, kjer je vodikova vez ena izmed pomembnejših interakcij. Razvili so tudi nekaj močnih hidrogelov, kjer so ključne interakcije prav vodikove vezi.

Ključne besede: vodikova vez, voda, vodne raztopine, hidrogeli

Hydrogen bonding in aqueous solutions

Abstract

The hydrogen bond is an attractive interaction between a hydrogen atom from a molecule or a molecular fragment X-H in which X is more electronegative than H, and an atom or a group of atoms in the same or a different molecule, in which there is evidence of bond formation. Strength of hydrogen bonds depends on local environment.

Hydrogen bonds have a significant impact on the properties of many substances. The most famous system with hydrogen bonds is water. Anomalies occur in the water due to occurrence of hydrogen bonds. Water is an excellent solvent for ionic and polar compounds. The presence of ions in the aqueous solution also affects the strength of the hydrogen bond between the water molecules.

Hydrogen bonding is also an important interaction in biological systems. In addition to hydrophobic interactions, it plays a key role in protein folding and maintaining native structure. In DNA molecule, the nitrogenous bases are linked

to each other with hydrogen bonds, which causes the molecule to twist into double helix.

Recently, the hydrogels have been the subject of many researches, where the hydrogen bond is one of the most important interactions. Some strong hydrogels were developed, where the key interactions are hydrogen bonds.

Keywords: hydrogen bond, water, aqueous solutions, hydrogels

Kazalo

1. Uvod.....	1
2. Vodikova vez.....	3
3. Anomalije vode.....	7
4. Jakost vodikovih vezi v vodi je odvisna od lokalnega okolja.....	13
5. Vodne raztopine	17
5.1 Raztopine elektrolitov	18
5.1.1 Vodne raztopine kot koloidne suspenzije.....	18
5.1.2 Model iona z dvema koncentričnima območjema vode	19
5.1.3 Model iona s tremi koncentričnimi območji vode.....	20
5.1.4 Vpliv ionov na jakost vodikove vezi med molekulami vode	22
5.2 Raztopine alkoholov	24
5.2.1 Anomalije termodinamskih lastnosti vodnih raztopin alkoholov	24
5.2.2 Različni modeli vodnih raztopin alkoholov	27
5.2.3 Raztopine polialkoholov	28
6. Biološki sistemi.....	31
6.1 Proteini	31
6.1.1 Struktura proteinov	31
6.1.2 Vodikova vez v proteinih.....	33
6.1.3 Prepoznavanje molekul	34
6.2 DNA.....	35
7. Hidrogeli.....	37
7.1 Sinteza hidrogelov.....	38
7.2 Vodikova vez v hidrogelih.....	39
7.3 Lastnosti vode v hidrogelih	40
7.4 Polivinil alkohol (PVA)	41
8. Zaključek.....	45
9. Viri in literatura	47

1. Uvod

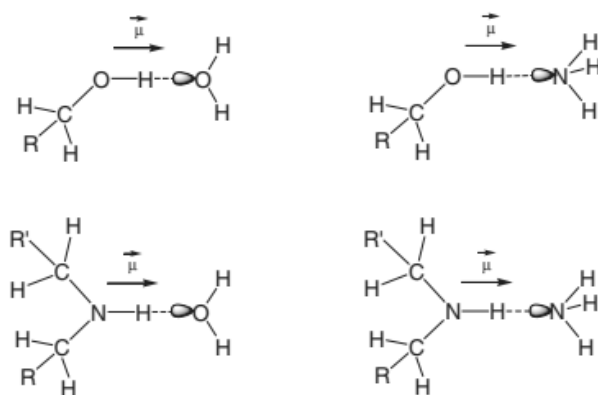
Atomi se povezujejo v molekule s kovalentnimi vezmi, molekule pa se med seboj povezujejo z elektrostatskimi interakcijami, ki jih imenujemo van der Waalsove sile. Van der Waalsove sile se pojavljajo kot posledica interakcij med dvema permanentnima dipoloma (Keesomova sila), med permanentnim dipolom in induciranim dipolom (Debyeova sila) ter med trenutnim (začasnim) dipolom in induciranim dipolom (Londonova disperzijska sila). Poleg omenjenih šibkih intermolekularnih vezi obstaja še ena vez, ki se pojavi le med določenimi molekulami, in sicer vodikova vez.

Vodikova vez je eden od konceptov interakcij, za katerega je kemijska stroka potrebovala veliko časa, da ga je sprejela. Prvi, ki je opisal to interakcijo, je bil Werner leta 1902. Predlagal je, da se hidriran amoniak NH_4OH zapiše kot $\text{H-O-H}\cdots\text{NH}_3$ in poimenoval to interakcijo »*Nebervalenzbindung*«. Leta 1920 sta Latimer in Rodebush predvidela vzpostavitev šibke vezi, če vodikov atom leži med dvema elektronskima oktetoma, kar je bilo za tisti čas veliko nasprotovanje takrat uveljavljenemu pravilu okteta. Takrat so tudi začeli povezovati vodikovo vez z anomalnimi lastnostmi vode. Izraz vodikova vez se je dodobra uveljavil leta 1939 po izidu knjige »*The nature of chemical bond*« Linusa Paulinga, ki je sicer že prej objavil nekaj člankov o vodi in ledu ter interakciji $\text{F-H}\cdots\text{F}^-$. Preteči je moralo kar nekaj desetletij, da so se znanstveniki začeli zavedati, kako pogosta je pojavnost in kako velik je pomen vodikove vezi, še posebej pa v vodnem mediju, ki je dolgo veljal za medij brez posebnosti.[1]

2. Vodikova vez

IUPAC je leta 2011 definiral vodikovo vez sledeče: Vodikova vez je privlačna interakcija med vodikovim atomom molekule ali molekulskega fragmenta X-H, kjer je X bolj elektronegativen kot vodik, in atomom ali skupino atomov iste ali različne molekule, kjer obstaja dokaz za tvorbo take vezi.[2]

Vodikovo vez ponazorimo kot X-H...Y, kjer tri pikice predstavljajo vodikovo vez. X-H predstavlja donor vodikove vezi, atoma sta med seboj povezana s kovalentno vezjo. Y predstavlja akceptor vodikove vezi, to je lahko atom ali pa molekula oziroma molekulski fragment. Najbolj pogosta vodikova vez je vez med O-H ali N-H in kisikovim ali dušikovim atomom druge molekule. Pri tem ima O-H ali N-H električni dipolni moment, kisikov ali dušikov atom pa ima vsaj eno nevezno elektronsko orbitalo, ki je usmerjena proti vodikovemu atomu polarne skupine prve molekule in je zasedena z elektronskim parom (Slika 1). Namesto nevezne elektronske orbitale je za tvorbo vodikove vezi primeren tudi π sistem v primeru aromatskih obročev.[1]



Slika 1: Najbolj pogoste vodikove vezi. Polarna skupina z vodikovim atomom je donor vodikove vezi, dušik ali kisik z nevezno elektronsko orbitalo, ki je usmerjen proti vodikovemu atomu, pa je akceptor vodikove vezi. Puščica predstavlja električni dipolni moment. (prevzeto iz [1])

Vodikove vezi so zelo raznolike. Nekatere močne vodikove vezi spominjajo na kovalentne vezi, spet druge so tako šibke, da jih komaj razlikujemo od van der Waalsovih interakcij. Razdalja H...Y tako ni nujno krajša od seštevkov van der Waalsovih radijev atomov. Ni potrebno, da je atom X v skupini X-H močno

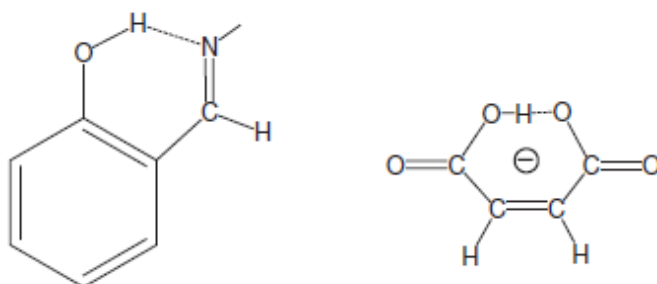
elektronegativen, pomembno je le, da je vez X-H vsaj malce polarna, kar omogoča da lahko tudi skupine kot so C-H, P-H in nekateri kovinski hidridi sodelujejo v vodikovi vezi.[3]

Najbolj znana vodikova vez je zagotovo interakcija, ki se pojavi med dvema molekulama vode. Zaradi velike razlike v elektronegativnosti med vodikovim in kisikovim atomom je vez O-H zelo polarna. Molekule vode se uredijo tako, da je električni dipolni moment O-H skupine prve molekule usmerjen proti nevezni elektronski orbitali kisikovega atoma druge molekule vode. Posledica je nastanek vodikove vezi, ki je kljub znatni prerazporeditvi naboja pretežno elektrostatska interakcija, kar se kaže pri veliki prilagodljivosti v dolžini vodikove vezi in kota.[3] Razdalja med kisikovima atomoma $O \cdots O$ v vezi $-O-H \cdots O-$ je krajša od razdalje, ki je definirana z van der Waalsovimi radijem ($3,65 \text{ \AA}$), in znaša $2,8 \text{ \AA}$ v vezi $-O-H \cdots O-$. [1]

Jakost vodikove vezi je kljub pomembni vlogi razporeditve naboja pri sami geometriji vodikove vezi najbolj odvisna od dolgosežnih elektrostatskih interakcij, ki so praviloma posledica prisotnosti ionov in njihovih močnih električnih polj. Vpliv van der Waalsovih interakcij je zato opaznejši pri šibkih vodikovih vezeh, saj imajo tam znaten prispevek k energiji vezi.[3]

Donorska skupina lahko tvori vodikovo vez z več kot eno akceptorsko skupino. Vodikove vezi z več kot tremi akceptorji so sicer teoretično mogoče, vendar jih v praksi težko dokažemo. Ureditev donorske skupine povezane z dvema akceptorskima skupinama, imenujemo »bifurkatna vodikova vez«, v primeru povezave s tremi akceptorskimi skupinami pa »trifurkatna« vodikova vez.[3]

Poznamo intermolekulane vodikove vezi, ki nastanejo med dvema različnima molekulama, in intramolekularne vodikove vezi, ki se vzpostavijo med posameznimi deli molekule. Prekinitev intermolekularnih vodikovih vezi v tekočinah ima velik vpliv na izparilne toplote tekočin. Še posebej se to opazi na primeru vode. Pri plinih pa se prisotnost intermolekularnih vodikovih vezi opazi kot odstopanje od enačbe idealnega plina.[1]



Slika 2: Primer intramolekularne vodikove vezi v aromatski Schiffovi bazi in maleatnem anionu. V Schiffovi bazi vodikova vez ni linearna, saj sosednje kovalentne vezi narekujejo strukturo molekule in s tem obliko vodikove vezi. (prevzeto iz [1])

Vodikove vezi narekujejo lastnosti marsikateri snovi. Etanol, v katerem so molekule povezane z vodikovimi vezmi, ima mnogo višje vrelišče (78 °C) kot njegov funkcionalni izomer dimetil eter ($T_{vr} = -25$ °C), ki ne more tvoriti vodikovih vezi. Podobno imata metilni in etilni ester karboksilne skupine nižje vrelišče kot karboksilna kislina, čeprav imata večjo molekulsko maso in bi pričakovali ravno obratno. Molekule karboksilne skupine se med sabo povezujejo v dimere in zato težje izhlapijo. Spojine z intramolekularnimi vodikovimi vezmi pa kažejo ravno obraten trend. Vrelišča spojin, v katerih lahko molekule tvorijo intramolekularne vodikove vezi, so nižja od vrelišč spojin, v katerih molekule ne tvorijo intramolekularnih vodikovih vezi.[4]

Zaradi tvorbe vodikovih vezi je voda odlično topilo za spojine, ki vsebujejo hidroksilno skupino – OH. Kadar ima spojina visoko razmerje med hidroksilnimi skupinami in ogljikovodikovimi skupinami, bo dobro topna v vodi. Tako so na primer sladkorji, škrob in polivinil alkohol dobro topni v vodi.[4]

Poleg splošne definicije opišemo vodikovo vez z energijskimi in geometrijskimi parametri. Vodikove vezi glede na jakost vezi razdelimo na šibke, srednje močne in močne. Jeffery je nekatere parametre za klasifikacijo vodikove vezi $X-H\cdots Y$ omejil na sledeče:

	E [kcal/mol]	X-Y [Å]	H-Y [Å]	kot A-H-B [°]
močna	15 – 40	2,2 – 2,5	1,2 – 1,5	175 – 180
srednje močna	4 – 15	2,5 – 3,2	1,5 – 2,2	> 130
šibka	< 4	> 3,2	> 2,2	> 90

Tabela 1: Klasifikacija vodikovih vezi glede na jakost in dolžino vodikovih vezi. (prevzeto iz [5])

Šibke vodikove vezi so vezi, v katerih akceptorji nimajo neveznih elektronskih orbital temveč polarizabilne orbitale, kot je na primer π sistem orbital, najdemo jih tudi v preprostih manjših molekulah. Tvorba šibkih vodikovih vezi je najpogostejša med molekulami amoniaka NH_3 (tvorbena entalpija $\Delta H_f^\theta = -3,5$ kcal/mol), vode H_2O ($\Delta H_f^\theta = -5$ kcal/mol) in metanola CH_3OH ($\Delta H_f^\theta = -4$ kcal/mol).[1] Omenjene vezi so pri sobni temperaturi stabilne, a kljub temu se vodikova vez neprestano prekinja in vzpostavlja. Ravno zaradi reverzibilnosti tvorbe vodikove vezi ima voda takšne anomalne lastnosti. Primer srednje močne vodikove vezi je vodikova vez v dimerih karboksilne kisline. Dimeri karboksilne kisline so v plinastem stanju v ravnotežju z monomernimi molekulami. Močne vodikove vezi najdemo predvsem pri spojinah s fluorovim atomom. Najmočnejša znana vez je $\text{F-H}\cdots\text{F}^-$, ΔH znaša okoli -37 kcal/mol. Vodikove vezi so šibkejšje od kovalentnih vezi in močnejše od van der Waalsovih vezi.[1]

V vodikovi vezi lahko sodelujejo tudi molekule, ki nimajo električnega dipolnega momenta, na primer molekule s C-H skupino. V cianidu, HCN, se molekule z vodikovimi vezmi povežejo v dimere, saj imata dušikov in ogljikov atom zelo različni elektronegativnosti in se med njima pojavi električni dipolni moment. Enako opazimo tudi pri kloroformu CHCl_3 in klorofluoroformih.[1]

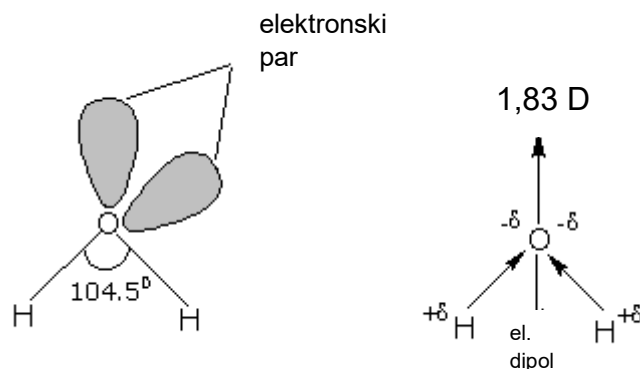
Glavna strukturna značilnost po kateri razlikujemo vodikovo vez od van der Waalsovih interakcij je težnja vodikove vezi po linearnosti. Vodikova vez se s povečevanjem dolžine odmika od linearnosti. Stopnja linearnosti je odvisna tudi od polarnosti donorske skupine: bolj polarna je skupina, večja je težnja vodikove vezi po linearnosti. Usmerjenost vodikove vezi je odvisna tudi od akceptorske skupine. Donorska skupina se v π akceptorskih sistemu fenilne skupine usmeri na sredino aromatskega obroča ali pa na točno določen ogljikov atom obroča. Fenilna skupina ima pomembno vlogo pri strukturi organskih molekul.[3]

3. Anomalije vode

Najbolj znan sistem z vodikovimi vezmi je zagotovo voda. Voda pokriva 71 % Zemljine površine in se kot ena redkih snovi pojavlja v vseh treh agregatnih stanjih: trdnem, tekočem in plinskem. Pri normalnih pogojih je brezbarvna tekočina, brez vonja in okusa. Največ se je nahaja v oceanih in ledenikih, najdemo jo v oblakih, rekah, jezerih in morjih. Voda je vir življenja, saj vse oblike življenja temeljijo na njej. Zagotavlja okolje, kjer potekajo reakcije in je osnova za metabolne procese, sodeluje pri fotosintezi in celičnem dihanju.[6]

Voda je prav posebna tekočina, ki v primerjavi z ogromno večino preostalih tekočin kaže veliko nenavadnih lastnosti. Takim lastnostim rečemo tudi anomalne lastnosti ali anomalije. Voda ima preko 70 anomalij. Anomalije se v vodi pojavijo ravno zaradi vodikovih vezi. Čeprav je voda tako preprosta molekula, intermolekularne vodikove vezi izjemno vplivajo na kemijske in fizikalne lastnosti vode. Tudi led kaže anomalije v primerjavi z ostalimi trdninami. Lahko bi rekli, da so ravno anomalije vode vir življenja. Zaradi privlačnih sil med molekulami ima voda visoko tališče in vrelišče, kar omogoča, da je tri četrtine Zemljinega površja pokrito s tekočo vodo in da je temperatura površja Zemlje dokaj konstanta v primerjavi s temperaturo preostalih planetov. Voda je tudi sestavni del organizmov. Visoka toplotna kapaciteta, visoka toplotna prevodnost in visoka vsebnost vode v organizmih preprečujejo velika nihanja v temperaturi, zaradi česar organizmi lažje uravnavajo telesno temperaturo. Zaradi visoke specifične toplotne kapacitete vode so organizmi zaščiteni pred ohlajanjem, ki bi bil posledica izparevanja. Kot polarna molekula je odlično topilo za mnoge polarne molekule in soli. Zaradi svojih hidratacijskih lastnosti ima pomembno vlogo pri oblikovanju struktur bioloških molekul kot so proteini in nukleinske kisline.[7]

Molekula vode je polarna molekula. Njen električni dipolni moment v plinski fazi znaša 1,83 D in je usmerjen vzdolž osi simetrije, kot H-O-H znaša $104,5^\circ$, razdalja O-H pa je 0,96 Å.[1] Polarna narava molekul vode omogoča hidratacije in odtapljanje ionov iz kristalov soli, hkrati pa otaplja tudi ostale polarne molekule.

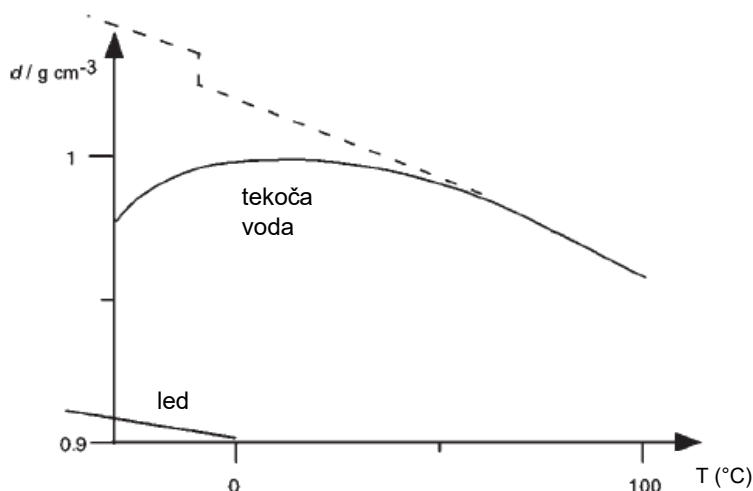


Slika 3: Molekula vode (prirejeno po: <http://chem-guide.blogspot.com/2010/04/structure-of-water.html> (dostop 09. 09. 2018))

Molekula vode ima dve potencialni akceptorski in donorski mesti za tvorbo vodikovih vezi. Skupno lahko torej tvori štiri vodikove vezi. To je posledica elektronske strukture, ki je sestavljena iz dveh σ -orbital in dveh neveznih orbital na kisikovem atomu. Omenjeni σ -orbitali lahko tvorita dve kovalentni vezi, nevezni orbitali pa sta zasedeni z elektronskim parom. Oblika molekule je tetraedrična. Dve O-H skupini sta donorja vodikove vezi in dva elektronska para sta akceptorja vodikove vezi. Te lastnosti dajejo molekuli vode možnost, da okoli sebe vzpostavi mrežo vodikovih vezi. Mreže vodikovih vezi so zelo pomembne pri mnogih bioloških procesih, saj pomagajo pri stabilizaciji molekul oziroma molekulskih kompleksov, hkrati pa pri sobni temperaturi omogočajo ravno pravšnjo prilagodljivost za zagotavljanje takšnih konformacij, ki omogočajo uravnavanje bioloških funkcij teh molekul. Vzpostavitev take mreže vodikovih vezi, ki jih lahko tvori le molekula H_2O , je osnova za bioreaktivnost in nujno potrebna za potek bioloških reakcij.

Nenavadna odvisnost gostote od temperature je verjetno najbolj znana anomalija vode. Večini tekočin se gostota pri zviševanju temperature sorazmerno zmanjšuje, saj se z zviševanjem temperature prekinjajo medmolekulske vezi, ruši se medsebojna urejenost molekul in molekule postajajo bolj gibljive. Pri ohlajanju pa se tekočinam gostota praviloma povečuje, saj postajajo molekule med seboj vedno bolj urejene v neke bolj toge strukture. Pri vodi opazimo nekoliko drugačen trend. Gostota vode narašča od $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, kjer doseže svoj maksimum, potem pa z nadaljnjim zviševanjem temperature podobno kot pri vse ostalih tekočinah pada (Slika 4).[1] Molekule H_2O so v ledu povezane s togimi vodikovimi vezmi, ki dovoljujejo le majhne vibracije okoli njihovih ravnotežnih položajev. To se odraža v tetraedrični razporeditvi štirih sosednjih kisikovih atomov okoli izbranega centralnega kisikovega atoma. Taka struktura ni kompaktna, kar je vzrok za nizko gostoto trdnega stanja vode. Če bi bili identični atomi razporejeni v ploskovno centrirani kubični strukturi, bi imel vsak atom 12 sosednjih atomov.

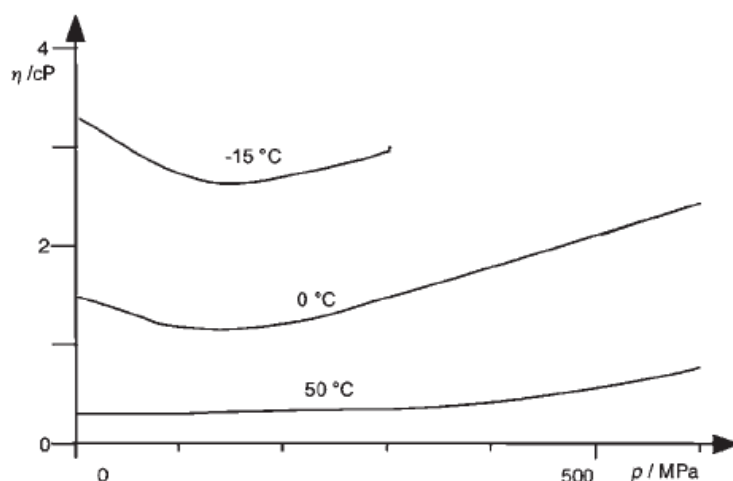
Z zviševanjem temperature vode nad temperaturo zmrzišča se vodikove vezi popačijo, s čimer se poruši lokalna urejenost, in to predvsem na nivoju sekundarnega sosedu. Tako se pri taljenju ledu prej nekompaktna struktura spremeni v bolj kompaktno. V tekoči vodi se ta sprememba nadaljuje vse do temperature 4 °C, kar vodi v povečevanje gostote, čeprav je ta sprememba mnogo manjša kot pri taljenju.



Slika 4: Odvisnost gostote vode d od temperature T . Črtkana krivulja predstavlja pričakovano odvisnost gostote vode od temperature za primer, ko v vodi vodikove vezi ne bi obstajale. (povzeto po [1])

Anomalija gostote vode pri prehodu v trdno stanje ima pomembne posledice na makroskopskem nivoju. Tako na primer temperatura vode na dnu jezer, ki pozimi zamrznejo, ni 0 °C temveč 4 °C. Še ena posledica je zadrževanje ledu na gladini Arktičnega oceana, kar zagotavlja učinkovito toplotno zaščito. Led namreč preprečuje prehitro odvajanje toplote oceana v atmosfero. To je pomembna klimatska posledica. Dodatna posledica te lastnosti je zagotavljanje življenja pod ledenimi površinami, ki se zadržujejo na gladini oceanov in jezer. Pod ledenimi površinami voda ostaja v tekočem agregatnem stanju. Če tekoča voda ne bi imela tako znatno večje gostote od ledu, bi se ledene gmote nahajale na dnu oceanov in jezer, voda pa bi bila na površini izpostavljena hladnejši atmosferi, kar bi v dovolj hladnem okolju privedlo do popolne pretvorbe vode v led, in posledično bi življenje v plitvejših jezerih izumrlo.[1]

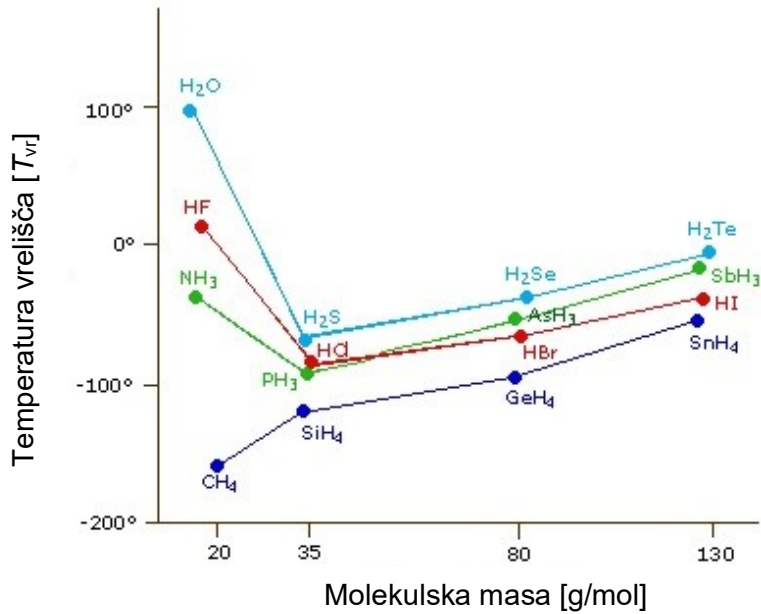
Viskoznost η večine tekočin s povečevanjem tlaka pri konstantni temperaturi narašča. Pod vplivom tlaka se povprečna razdalja med molekulami zmanjšuje, posledica tega pa je omejeno gibanje molekul, kar dela tekočino bolj viskozno. Tekoča voda kaže drugačne lastnosti. Na Sliki 5 vidimo, da se viskoznost podhlajene vode pri temperaturi $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ s povečanjem tlaka zmanjšuje, dokler ne doseže minimuma, nato pa se viskoznost zvišuje podobno kot pri veliki večini ostalih tekočin. Enako obnašanje vode opazimo pri $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Šele pri temperaturi nad $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ opazimo pričakovano obnašanje, to je monotono povečevanje viskoznosti z naraščajočim tlakom v vsem območju tlakov. Ta anomalija viskoznosti je mnogo bolj opazna pri temperaturah pod $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, saj postajajo z ohlajanjem vode vodikove vezi vedno močnejše. Izkazalo se je, da povečanje tlaka deloma poruši tetraedrično simetrijo molekul. Povečanje tlaka vpliva na vodikove vezi tako, da jih deformira, s tem pa se tudi zmanjša razdalja med kisikovimi atomi $\text{O}\cdots\text{O}$. Zmanjšanje razdalj med atomi zaradi vpliva tlaka je sicer značilno tudi za ostale medmolekulske interakcije in ne samo za vodikove vezi. V vodi je torej poglavitni vpliv tlaka na vodikove vezi njihova deformacija, kar povzroči, da so postanejo molekule vode med bolj ohlapno povezane, to pa jim omogoči večjo gibljivost. Voda postane tako bolj fluidna (tekoča oziroma manj viskozna). Pri višjih tlakih zmanjšanje razdalje med kisikovimi atomi $\text{O}\cdots\text{O}$ prevlada nad popačenjem vodikovih vezi in vodi se prične s povečevanjem tlaka povečevati tudi viskoznost.[1]



Slika 5: Odvisnost viskoznosti vode η od tlaka p pri različnih temperaturah (povzeto po [1]).

Anomalija toplotne kapacitete pa ni toliko posebna z vidika njene temperaturne odvisnosti temveč v visoki specifični toplotni kapaciteti vode. Specifična toplotna kapaciteta tekoče vode pri konstantnem tlaku c_p se med temperaturama $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ zelo malo spreminja in ima skoraj dvakratno vrednost kot toplotna kapaciteta ledu. Nasprotno pa pri temperaturah manjših od $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ c_p tekoče vode zelo narašča z zniževanjem temperature. Specifična toplotna kapaciteta vode se pri zviševanju temperature od $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ naprej zelo počasi zmanjšuje dokler ne doseže najmanjše vrednosti pri $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ in se potem z nadaljnjim naraščanjem temperature zelo počasi povečuje. Specifična toplotna kapaciteta vode nad $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ima vrednosti okrog $75\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$. Tako visoka vrednost c_p tekoče vode ima pomembne posledice za življenje na Zemlji, saj blaži nihanje temperature na površini Zemlje.[1]

Če pogledamo vrelišča hidridov elementov VII., VI., V. in IV. skupine periodnega sistema (Slika 6), opazimo, da imajo spojine H_2O , HF in NH_3 precej višja vrelišča glede na homologne spojine, CH_4 pa ima v skladu z majhno molekulsko maso najnižje vrelišče med hidridi. Največjo razliko med vrelišči homolognih spojin opazimo med vodo in vodikovim sulfidom H_2S . Poleg visokega vrelišča ima voda znatno višjo molsko izparilno entalpijo kot bi pričakovali glede na dipolni moment in polarizabilnost molekule.[9] V primeru tekočin, kjer so molekule povezane z vodikovimi vezmi, je za izparevanje potrebna prekinitev vodikovih vezi, kar pa zahteva večji vložek energije kot pa v primeru izparevanja tekočin, kjer med molekulami prevladujejo van der Waalsove interakcije.



Slika 6: Odvisnost temperature vrelišča T_{vr} od molekulske mase (povzeto po <http://condensedconcepts.blogspot.com/2012/09/why-does-liquid-water-have-relatively.html> (dostop 09. 09. 2018))

Anomalne lastnosti lahko torej pojasnimo s predpostavko, da se molekule vode asociirajo v polimerne tvorbe $(H_2O)_x$. Na obstoj polimernih tvorb lahko sklepamo tudi iz tega, da znaša iz gostote vodne pare določena molska masa 18,3 g/mol, medtem ko je prava vrednost molske mase vode 18,016 g/mol. Povezovanja molekul vode v večje agregate ne moremo razložiti zgolj z molekulskimi vezmi, pač pa z vodikovo vezjo.[8]

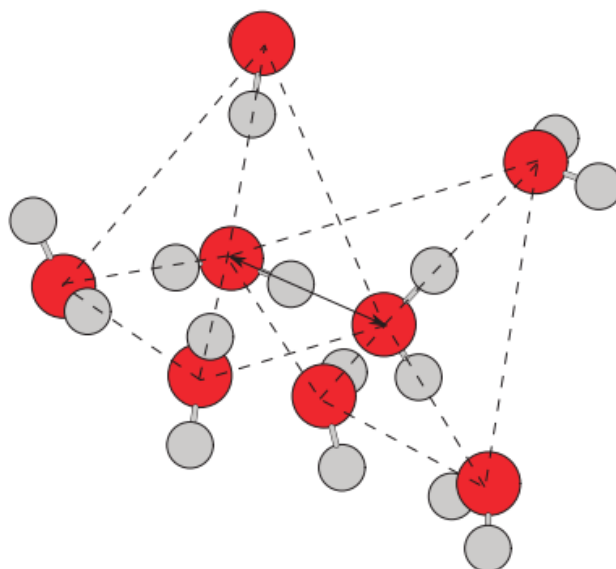
Čeprav lahko teoretično molekula vode hkrati tvori štiri vodikove vezi, so računalniške simulacije pokazale, da je število vodikovih vezi manjše. Xenides je glede na parametre:

- razdalja med kisikoma mora biti med 2,5 in 3,4 Å,
- dolžina vodikove vezi O-H med 1,5 in 2,5 Å in
- kot $O \cdots H-O$ večji od 100° ugotovil, da molekula vode v tekoči vodi pri $25^\circ C$ tvori povprečno 2,8 vodikovih vezi na molekulo.[9]

Smith je povprečno število vodikovih vezi na molekulo vode določil na 3,3[10], Wernet pa na 2,2.[11] Wernet trdi, da je večina molekul vode v konfiguraciji z dvema vodikovima vezema in da se z višanjem temperature poruši še nekaj konfiguracij s štirimi vodikovimi vezmi, ki preidejo v tisto z dvema.

4. Jakost vodikovih vezi v vodi je odvisna od lokalnega okolja

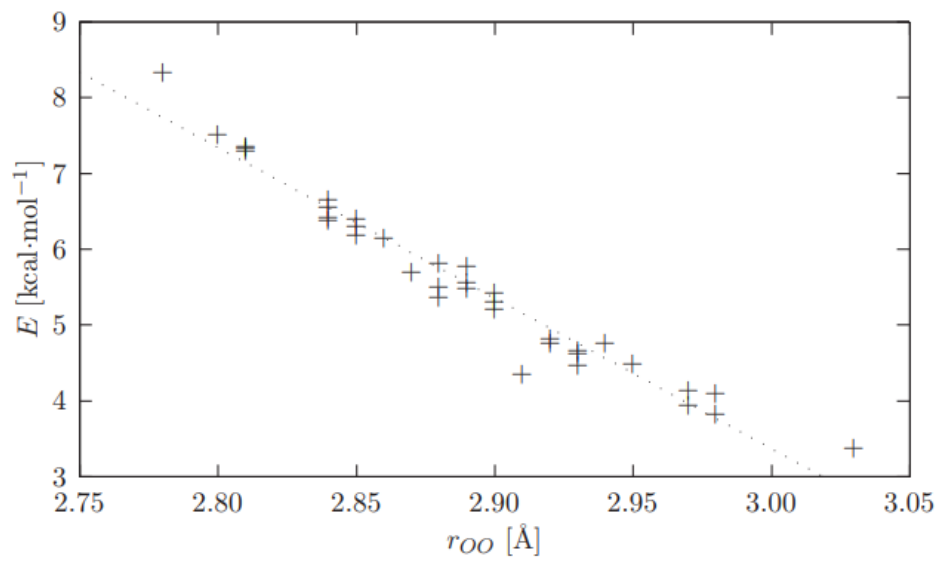
V zadnjem času se je izkazalo, da ima okolica večji vpliv na jakost in dolžino vodikove vezi kot se je bilo sprva domnevalo. Za preučevanje strukture vode se uporablja preproste modele vode. Najbolj preprost model vode je vodni dimer, ki je sestavljen iz dveh molekul vode. Potencial med dvema molekulama je odvisen od razdalje med molekulama, relativne usmerjenosti molekul in lokalnega okolja. S kvantno mehanskimi izračuni ali Monte Carlo simulacijami se model vode »obdeluje« toliko časa, dokler se izračuni ne ujemajo z eksperimentalnimi podatki. Nadalje se lahko iz tega preračuna še ostale podatke in tako dobimo model, ki dobro opiše lastnosti na makroskopskem nivoju. Huš je v svoji raziskavi za dimer vzel podatke za dolžino vezi O-H 0,9572 Å in kot $H\cdots O-H$ 104,52°, nato pa dve molekuli vode postavil tako, da je bila postavitev ugodna za tvorbo vodikove vezi. V takem dimeru je razdalja med kisikovima atomoma 2,892 Å. Ker lahko molekula vode tvori štiri vodikove vezi, je bilo dimeru postopoma dodanih še šest molekul vode, vsaka molekula vode iz dimera se je na koncu vezala s tremi molekulami vode. Razdalja med molekulama iz dimer in molekulami iz okolice je bila ves čas konstanta (2,892 Å), spreminjala pa se je razdalja med molekulama v dimeru. Končna gruča molekul je bila sestavljena iz osmih molekul vode in je imela takšno strukturo kot jo najdemo v ledu.[12]



Slika 7: Dimer molekule vode lahko tvori šest vodikovih vezi z dodatnimi molekulami vode v prvi koordinacijski lupini. (povzeto po [12])

Ugotovljeno je bilo, da je jakost vodikove vezi in s tem dolžina vodikove vezi odvisna od lokalnega okolja. V zelo urejeni strukturi kot je led, je vodikova vez močna in kratka v primerjavi z vodikovo vezjo v izoliranem dimeru v vakuumu. Jakost vodikove vezi v dimeru se povečuje oziroma zmanjšuje za približno 0,7 kcal mol⁻¹ na dodano molekulo vode v lokalno okolje. Jakost vodikove vezi se povečuje v primeru, ko donorski molekuli dimera dodamo donorsko molekulo vode oziroma akceptorski molekuli dimera akceptorsko molekulo. Obratno se znižuje, če dodamo akceptorsko molekulo v donorsko molekulo dimera in donorsko molekulo v akceptorsko molekulo dimera. Vodikova vez v dimeru je najmočnejša v primeru tvorbe vezi donorske molekule dimera z dvema donorskima molekulama in akceptorske molekule dimera z dvema akceptorskima molekulama. Najšibkejša vez v dimeru je v primeru tvorbe dveh vodikovih vezi, kjer se donorska molekula dimera poveže z akceptorsko molekulo in akceptorska molekula dimera z donorsko molekulo. Dodajanje dodatnih molekul vode k že obstoječim šestim molekulam vode, ki obkrožajo dimer, spremeni jakost vodikove vezi za 20 % do 30 % na molekulo vode. Rezultati so v skladu s pričakovanimi, saj je jakost vodikove vezi odvisna od elektronske gostote na vodiku. Manjša kot je elektronska gostota na vodiku, močnejša je vodikova vez. Ko donorska molekula dimera tvori vodikovo vez z akceptorsko molekulo, se na dimeru zmanjša elektronska gostota, kar poveča jakost vodikove vezi. Obratno, ko donorska molekula dimera tvori vodikovo vez z drugo donorsko molekulo, se elektronska gostota pomakne proti donirajočemu delu obeh donorskih molekul, kar zmanjša jakost vodikove vezi. Efekt z razdaljo hitro pada.[12]

Dodajanje molekul vode vpliva tudi na dolžino vezi med kisikovima atomoma. Interakcija med dvema izoliranima molekulama vode v vakuumu je najmočnejša, ko je razdalja med kisikovima atomoma 2,892 Å oziroma 2,930 Å, in znaša 6,147 kcal mol⁻¹ oziroma 4,455 kcal mol⁻¹. Dodatna molekula vode spremeni dolžino vodikove vezi za 0,028 Å oziroma 0,040 Å. Dolžina vodikove vezi se poveča v primeru, ko k donorski molekuli dimera dodamo akceptorsko molekulo oziroma k akceptorski molekuli dimera donorsko molekulo. Dodatek donorske molekule k donorski molekuli dimera ali dodatek akceptorske molekule k akceptorski molekuli skrajša dolžino vodikove vezi. Vodikova vez je najkrajša pri vezavi donorskih molekul z akceptorskimi in znaša 2,78 Å. Najdaljša vodikova vez pa ob vezavi dveh donorskih molekul na donorsko molekulo dimera oziroma ob vezavi dveh akceptorskih molekul na akceptorsko molekulo dimera znaša 2,96 Å oziroma 3,03 Å.[12]



Slika 8: Povezava med jakostjo in dolžino vodikove vezi. Zveza je skoraj linearna. (povzeto po [12])

5. Vodne raztopine

Vodne raztopine so raztopine, v katerih se kot topilo pojavlja voda. Spojine, ki se v vodi raztapljajo, imenujemo hidrofilne, hidrofobne pa so tiste spojine, ki se z vodo ne mešajo. V splošnem velja, da se v vodi zaradi njene velike dielektrične konstante dobro topijo ionske in polarne spojine, medtem ko so nepolarne spojine slabo topne. Sicer pa se v vodi topijo snovi, s katerimi lahko molekule vode vzpostavijo energetsko ugodnejše vezi kot so vodikove vezi med seboj.

Molekule vode okoli delcev tvorijo hidratacijske ovoje. Pri raztapljanju se spremeni razporeditev molekul vode v okolici topljenca in s tem tudi mreža vodikovih vezi. Voda ima v prisotnosti delcev drugačne lastnosti kot čista voda. Hidratacijski ovoj okoli ionov, nabitih skupin molekul in nabitih aminokislin na površini proteinov se tvori zaradi dipolnih interakcij med nabitimi delci in molekulami vode. Te interakcije vplivajo na strukturo vode in dinamične lastnosti vode v prisotnosti ionov. Dinamične lastnosti vode v hidratacijskih ovojih imajo pomembno vlogo pri mnogih sistemih, na primer pri proteinih, micelih in transportu ionov skozi transmembranske proteine.[13]

Pomen vode v kemijskih procesih je tesno povezan z dinamiko hidratacijskih ovojev reagirajočih molekul. Veliko reakcij poteče, ko se molekule vode odstranijo iz hidratacijskega ovoja, zato je struktura in dinamika hidratacijskih ovojev zelo pomembna. Vodne raztopine spektroskopsko težko preučujemo z linearnimi absorpcijskimi tehnikami, saj težko ločimo odziv molekul vode v hidratacijskih ovojih in odziv molekul vode izven hidratacijskih ovojev. Raztopljena sol sicer povzroči spremembo O-H absorpcijskega traku v infrardečem spektru, vendar ta sprememba izvira tako iz dodatnih trakov zaradi raztapljanja molekul kot tudi zaradi spremembe strukture vode v okolici. Strukturo vodnih raztopin bi lahko preučevali tudi z opazovanjem majhnih gruč molekul vode, ki obkrožajo ion v plinski fazi, vendar ni popolnoma jasno, če bi bilo možno rezultate posplošiti tudi na vodne raztopine. Zaradi težkega eksperimentalnega opazovanja dinamike hidratacijskih ovojev se zato za preučevanje le-teh največ uporabljajo simulacije molekulske dinamike.[14]

V zadnjem času se za preučevanje vodnih raztopin veliko uporabljajo nelinearne spektroskopske tehnike, ki omogočajo ločeno opazovanje dinamike molekul v hidratacijskem ovoju in izven nje, saj ima absorpcijski spekter O-H molekul vode, ki so med sabo povezane z vodikovimi vezmi, drugačen odziv od ostalih molekul vode.[14]

Dinamika vodikovih vezi v molekulah vode okoli anionov Cl^- , Br^- , I^- je počasna v primerjavi z dinamiko vodikovih vezi v vodi, kar pomeni, da so hidratacijski ovoji okoli ionov togi. Togost hidratacijskih ovojev ima pomembno vlogo v dinamiki

kemijskih reakcij v vodnih raztopinah. Časovna konstanta τ_c oscilatorja $O-H\cdots Y^-$, kjer je Y^- kloridni, bromidni ali jodidni ion, je 20-50 krat daljša od časovne konstante oscilatorja $O-H\cdots O$, to je od časovne konstante oscilatorja, ki ga tvori proton, ujet med dvema kisikovima atomoma iz dveh molekul vode v čisti vodi.[14]

5.1 Raztopine elektrolitov

Molekule vode okoli monoatomnih ionov predstavljajo najpreprostejši sistem za preučevanje dinamike vode v prisotnosti nabitih delcev. Poznavanje dinamike preprostih raztopin ionov nam nudi podrobnejši vpogled v kemijske procese in biološke sisteme, ki vključujejo nabite delce v vodnih raztopinah. V čisti vodi molekule vode tvorijo s sosednjimi molekulami vode vodikove vezi in so urejene v tetraedrično strukturo. Ker se vodikove vezi neprestano prekinjajo in ponovno vzpostavljajo, se spreminjajo tudi jakosti in dolžina vodikovih vezi. Struktura vode se spreminja na skali od femtosekunde do pikosekunde. Najpočasnejša komponenta fluktuacije je povezana z globalno ureditvijo strukture mreže vodikovih vezi. Pri raztapljanju soli v vodi molekule vode tvorijo hidratacijski ovoj okoli ionov in s tem porušijo lokalno urejenost vodikovih vezi. Tako se, na primer, v vodni raztopini natrijevega bromida NaBr mreža vodikovih vezi delno ali pa popolnoma poruši, kar je odvisno od koncentracije soli.[13]

5.1.1 Vodne raztopine kot koloidne suspenzije

Vpliv ionov na strukturo vode lahko opazujemo tudi na makroskopskem nivoju. Mobilnosti ionov v vodnih raztopinah se razlikujejo od tistih, ki bi jih pričakovali glede na radije teh ionov, kot so določeni v kristalih. Ioni, ki okoli sebe ustvarjajo šibko električno polje (ioni z majhnim nabojem oziroma z velikim kristalnim radijem) se v vodnih raztopinah gibljejo hitreje in so tako bolj mobilni od ionov, ki okoli sebe ustvarjajo močno električno polje (ioni z večjim nabojem oziroma majhnim kristalnim radijem). Pokazatelj vpliva prisotnosti ionov je tudi viskoznost raztopin. Viskoznost vodnih raztopin preprostih soli lahko v raztopinah s koncentracijami soli do 1 M opišemo z enačbo:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = A \sqrt{c} + B c \quad ,$$

kjer je c je molarna koncentracija raztopine, η viskoznost raztopine, η_0 viskoznost čiste vode, A in B pa sta konstanti. Člen $A\sqrt{c}$ predstavlja elektrostatske interakcije med ioni, člen $B \cdot c$ pa predstavlja vpliv ionov na vodikovo vez. Ioni, ki še dodatno utrdijo strukturo vode, imajo velik pozitiven koeficient B , obratno pa imajo ioni, ki porušijo mrežo vodikovih vezi, negativen koeficient B . Za magnezijev kation Mg^{2+} je sprejeto mnenje, da prisotnost Mg^{2+} v vodnih raztopinah poveča urejenost in trajnost strukture vodikovih vezi v svoji okolici. Viskoznost 1 M raztopine $Mg(ClO_4)_2$ je za približno 30 % večja od viskoznosti čiste vode. Omta na podlagi lastnih raziskav domneva, da vpliv ionov na strukturo vodikovih vezi v vodi ne sega onkraj prvega hidrationskega ovoja okoli iona, in predlaga, da se vodnih raztopin soli ne obravnava kot homogene tekočine s spremenjenimi intermolekularnimi interakcijami temveč kot koloidne suspenzije z inertnimi delci, pri čemer so delci ioni s prvim hidrationskim ovojem. Večja viskoznost 1 M raztopine $Mg(ClO_4)_2$ je posledica rigidnih struktur – hidrationskih ovojev, ki se pojavijo okoli ionov – tu Mg^{2+} iona.[15]

5.1.2 Model iona z dvema koncentričnima območjema vode

Z vodikovimi vezmi lahko pojasnimo tudi volumske spremembe v vodnih raztopinah. Električno polje okoli iona opisuje enačba

$$E = \frac{-q}{4\pi\epsilon_0\epsilon a^2} \quad ,$$

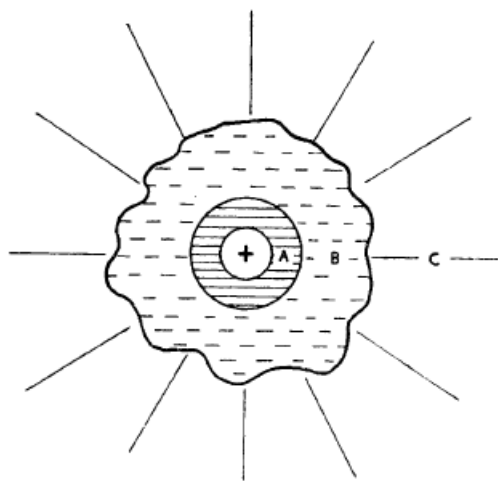
kjer je q naboj iona, ϵ_0 dielektrična konstanta, ϵ je relativna permitivnost medija in a oddaljenost od centra iona. Jakost električnega polja se zmanjšuje s povečevanjem razdalje a . Interakcija električnega polja iona z vodo teži k poravnavi električnega dipola molekul vode s smerjo električnega polja iona. Pri tem se poruši struktura mreže vodikovih vezi okoli iona in molekule vode bolj tesno obkrožijo ion. Ta elektrostatski efekt povzroči zmanjšanje volumna raztopine. V kakšni meri se molekula vode poravnava, je odvisno od razmerja $\frac{\mu E}{kT}$, kje je μ električni dipolni moment vode, ki v čisti vodi pri sobni temperaturi znaša $\mu = 2,42$ Debye, k pa Boltzmannova konstanta. Molekula vode se popolnoma poravnava z električnim poljem, če je $\mu E \gg kT$, kar pri sobni temperaturi velja za $E \gg 6 \cdot 10^6$ V cm⁻¹. Okoli protona in nekaterih manjših ionov se v vodi ustvari močno električno polje, ki povzroči, da se molekule vode orientirajo proti ionom in stisnejo obnje. Eksperimentalni podatki so pokazali, da se pri nekaterih ionih volumen, ki ga v raztopini zavzema voda, zmanjša, namesto da bi se povečal.[16]

Eden izmed predlaganih modelov urejanja vode v prisotnosti ionov predpostavlja dve različni koncentrični urejeni območji strukturiranja vode v okolici iona. Za molekule vode v notranjem koncentričnem območju se predvideva, da so imobilizirane, molekule vode v zunanem koncentričnem območju pa so bolj naključno razporejene kot v čisti vodi. Za tak model vode se na podlagi podatkov za volumen domneva, da ima voda v prvem koncentričnem območju večji specifičen volumen, v drugem koncentričnem območju pa manjši specifičen volumen kot čista voda (ta predpostavka sicer nasprotuje večini preostalih modelov urejanja molekul vode okoli ionov). Take spremembe volumna naj bi bile v skladu z nenavadnimi volumskimi lastnostmi vode, kot so temperaturna odvisnost volumna vode (negativna ekspanzija pod 4 °C) ali pa ekspanzija pri zmrzovanju. Volumske spremembe so povezane z vodikovimi vezmi med molekulami vode. Čeprav so vodikove vezi vzrok za manjše razdalje med molekulami vode, zaradi njihove usmerjenosti pripomorejo tudi k povečevanju volumna, ki ga zaseda urejena gruča molekul vode. Število sosednjih molekul okoli dane molekule vode se zmanjša, med molekulami pa se ustvarijo praznine. Čeprav je predlagani model vodne raztopine ionov precej poenostavljen, po mnenju avtorjev tega modela pojasnjuje glavne lastnosti interakcij med ioni in molekulami vode. Ne glede na neusklajenost tega modela s prevladujočim pojmovanjem vpliva električnega polja na gostoto vode v okolici ionov, pa tudi ta model pripisuje strukturne spremembe vode zaradi prisotnosti ionov dvema vplivoma. Prvi je vpliv zaradi sosednjih molekul vode in drugi je vpliv zaradi sferično simetričnega električnega polja ionov.

5.1.3 Model iona s tremi koncentričnimi območji vode

Za vodne raztopine ionov z radijem med 2 in 3 Å (to je ionov, ki niso večji od Cs⁺ in I⁻) in ki v svoji okolici ustvarjajo električno polje jakosti reda velikosti 10⁶ V/cm, je dolgo veljalo, da so molekule vode okrog njega imobilizirane z direktnimi ion – dipolnimi interakcijami. Taka razlaga se je pojavila kot pojasnilo za majhne ali negativne vrednosti, ki jih vodna raztopina soli izkazuje skozi parcialne molske volumne vode, toplotno kapaciteto in stisljivost. Razložila je tudi povečanje viskoznosti vodne raztopine litijevega klorida LiCl in velik efektivni radij litijevega iona Li⁺. Predpostavko so pojasnjevale tudi številčne vrednosti entropije hidratacije alkalijskih in halidnih ionov. Predpostavki je nasprotovalo dejstvo, da je 0,1 M raztopina CsCl bolj fluidna (je manj viskozna) kot čista voda pri enaki temperaturi. Pri ponovnem preučevanju številčnih vrednosti entropije hidratacije so le-te primerjali z ocenjenim znižanjem entropije zaradi omejevanja volumna, ki je ionom na voljo v raztopini, imobilizacije molekul vode v prvem sloju in

dielektrične polarizacije bolj oddaljene vode. Primerjava je pokazala, da eksperimentalne vrednosti za vse alkalijske katione razen za Li^+ in Na^+ , ter vsi halidni anioni z izjemo F^- , izkazujejo prenizko znižanje entropije pri prehodu iz plinske faze v neskončno razredčeno raztopino glede na prej omenjeno predpostavko imobilizacije vode v prvem hidratacijskem sloju vseh alkalijskih in halidnih ionov. Zato je bil predlagan nov model: ion obdan s tremi koncentričnimi območji (Slika 9). Prvo območje je območje imobilizacije molekul vode, v drugem so molekule vode manj urejene kot v čisti vodi in v tretjem je »normalna« voda, polarizirana s strani električnega polja iona, ki pa je tako daleč že šibko. Drugi, srednji sloj, je posledica dveh vplivov, in sicer normalnega vpliva sosednjih molekul vode ter vpliva električnega polja iona. Prvi vpliv prevladuje v prvem koncentričnem območju, drugi vpliv pa v tretjem koncentričnem območju, zato je neurejenost molekul v srednjem koncentričnem območje pričakovana.[17]



Slika 9: Model iona s tremi koncentričnimi območji vode (povzeto po [17]).

Zgornja predpostavka dobro razlaga kar nekaj eksperimentalnih podatkov vključno s toplotno kapaciteto, toplotno prevodnostjo, ionsko mobilnostjo in njenim temperaturnim koeficientom, entropijo redčenja in temperaturnim koeficientom relativne viskoznosti. Pri segrevanju čiste vode se urejenost molekul zmanjšuje, toplota, ki se pri tem absorbira, pa ima velik prispevek k anomalno veliki toplotni kapaciteti. V vodni raztopini ionov pričakujemo zmanjšanje toplotne kapacitete zaradi dveh razlogov. Prvi razlog je večja utesnjenost molekul v prvem koncentričnem območju in drugi razlog je zmanjšanje urejenosti molekul v drugem koncentričnem območju. Številčne vrednosti toplotnih kapacitet vodnih

raztopin soli potrjujejo predvidevanja. Toplotna kapaciteta vodnih raztopin ionov je manjša od toplotne kapacitete čiste vode.[16]

5.1.4 Vpliv ionov na jakost vodikove vezi med molekulami vode

Glavni dinamični proces vodikovih vezi je njihovo nastajanje in prekinjanje, ki se v čisti vodi pojavlja na časovni skali krajši od pikosekunde. Prisotnost ionov vpliva na strukturo in dinamiko vodikovih vezi v vodnih raztopinah.[18]

Za opis in preučevanje molekul vode se uporabljajo simulacije molekulske dinamike ali Monte Carlo simulacije, ki preučujejo preproste modele vode. Te simulacije pa ne upoštevajo lokalnega okolja. V zadnjem času je kar nekaj študij pokazalo, da vpliv lokalnega okolja na vodikovo vez ni zanemarljiv. Jakost vodikove vezi med dvema molekulama vode je odvisna od števila molekul vode, ki se vežejo na ti dve molekuli vode, pa tudi od molekul vode, ki obkrožajo ta kompleks. Pri tvorbi vodikove vezi med dvema molekulama vode se gostota električnega naboja na obeh molekulah vode prerazporedi. Molekula vode, ki je donor vodikove vezi v vodikovi vezi, ima povečano elektronsko gostoto na kisikovem atomu. Molekuli vode, ki je akceptor vodikove vezi, se na vodikovem atomu zmanjša elektronska gostota. Prisotnost ionov v lokalnem okolju bodisi poveča bodisi oslabi jakost vodikovih vezi med molekulami vode, odvisno od tipa iona in na katero molekulo vode je vezan ion. Urbič je s kalkulacijami energij na parih molekule vode v prisotnosti monovalentnih kationov in anionov pokazal, kako vodikova vez vpliva na razporeditev elektronske gostote v okolici vodikove vezi. V primeru ene same molekule vode je električni dipol vode v prisotnosti kationa vzporeden z električnim poljem kationa, v prisotnosti aniona pa je molekula vode orientirana tako, da je električni dipolni moment ene od obeh H-O vezi v vodi usmerjen proti anionu (anion pritegne nase le enega od obeh protonov v molekuli vode), električni dipolni moment druge H-O vezi v molekuli vode pa je usmerjen približno prečno na električno polje, ki ga ustvarja anion. Pri vezavi iona na molekulo vodnega dimera je energija sistema odvisna od tega, kam se veže ion. Energija sistema pri vezavi iona na vodik, ki je donor vodikove vezi, je različna od energije sistema, v katerem je ion vezan na vodik, ki je akceptor vodikove vezi. Pri vezavi kationa na vodik, ki je donor, kation privlači elektrone iz molekule vode, zaradi česar je vodikov atom bolj pozitiven, to pa vodi v povečanje jakosti vodikove vezi. Kadar se kation veže na akceptor, kation privlači elektrone molekule iz vode, zaradi česar je kisikov atom manj negativen, kar vodi v zmanjšanje jakosti vodikove vezi. S povečanjem jakosti vezi se zmanjšuje tudi razdalja med atomi. Pri anionih je učinek na jakost vodikove vezi obraten. Pri

vezavi aniona na vodikov atom donorja, anion povzroči povečanje delnega naboja na vodiku, kar ošibi vodikovo vez. V primeru vezave na akceptor, se negativni naboj na kisikovem atomu zmanjša, kar vodi v ojačenje vodikove vezi. Manjši ioni imajo večji vpliv na jakost vodikove vezi, saj je jakost električnega polja iona večja v primerjavi z vodnim dimerom. V prisotnosti litijevega in fluoridnega iona je vodikova vez najmočnejša in najkrajša.[19]

Chandra je vpliv ionov na vodikove vezi v vodni raztopini preučeval s simulacijami molekulske dinamike, in sicer za naslednje kriterije: razdalja med kisikovima atomoma je bila manjša od 3,5 Å, razdalja med vodikom in kisikom manjša od 2,45 Å in kot O-O-H manjši od 30°. Rezultati so pokazali, da se povprečno število vodikovih vezi na molekulo vode zmanjšuje z naraščajočo koncentracijo ionov. Dinamika prekinjanja vodikovih vezi se upočasni z naraščajočo koncentracijo ionov, saj se v prisotnosti ionov jakost vodikovih vezi zmanjša.[18]

Relaksacijski čas T_{HB} si lahko predstavljamo kot povprečno življenjsko dobo vodikove vezi. T_{HB} je reda velikosti pikosekunde. Relaksacija vodikove vezi se upočasni z naraščajočo koncentracijo ionov. Relaksacijski čas vodikovih vezi v vodni raztopini NaCl je daljši od relaksacijskega časa vodikovih vezi v vodni raztopini KCl, saj je natrijev ion manjši od kalijevega in zato bolj hidratiran.[18]

Raztopina	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5	n_{HB}	T_{HB} [ps]
NaCl							
0,0 M	1,2	9,6	33,2	49,5	6,2	3,50	0,54
0,88 M	2,6	13,4	34,5	43,0	6,1	3,35	0,53
2,20 M	7,0	21,0	36,0	30,0	4,5	3,00	0,52
3,35 M	11,0	26,0	35,0	23,0	2,9	2,75	0,50
KCl							
0,88 M	2,6	13,2	36,4	42,6	4,9	3,35	0,54
2,20 M	5,4	20,6	37,3	31,3	4,5	3,05	0,53
3,35 M	8,2	24,5	36,7	26,2	3,1	2,88	0,51

Tabela 2: Odstotki (f_n) molekul vode, ki imajo n vodikovih vezi med dvema molekulama vode, povprečno število vodikovih vezi n_{HB} in povprečni relaksacijski čas vodikove vezi T_{HB} v pikosekundah (povzeto po [18]).

5.2 Raztopine alkoholov

Alkoholi so organske spojine, v katerih je hidroksilna skupina -OH vezana na sp^3 hibridiziran ogljikov atom. Alkoholi so glede na vezavo -OH skupine lahko primarni, sekundarni ali terciarni. V primarnem alkoholu je -OH skupina vezana na primarni ogljikov atom (tak primer je 1-butanol). V sekundarnem alkoholu je -OH skupina vezana na sekundarni ogljikov atom, primer je 2-butanol. Terciarni alkohol pa ima -OH skupino vezano na terciarni ogljikov atom, na primer metil-2-propanol oziroma t-butil alkohol. Dioli so alkoholi z dvema -OH skupinama, polioli pa alkoholi z več -OH skupinami.

Alkoholi so polarne molekule. V preprostih alkoholih hidroksilna skupina tvori polarni del, alkilna veriga pa nepolarni del. Zaradi svoje polarnosti so alkoholi dobro topni v vodi. S podaljševanjem verige se zmanjšuje polarnost molekule, zato se topnost alkilnih alkoholov z eno hidroksilno skupino v vodi s povečevanjem molekulske mase zmanjšuje. Terciarni butil alkohol (TBA) je alkohol z najvišjo molsko maso, ki se pri sobni temperaturi z vodo še meša v vseh razmerjih.[20] Za razliko od terciarnega butil alkohola $(CH_3)_3C-OH$ pa se njegov izomer, *n*-butanol $CH_3-(CH_2)_3-OH$, z vodo meša le pri manjših koncentracijah ene ali druge komponente. Razlog tej razliki je oblika molekul. TBA ima minimalno razmerje med površino in volumnom, *n*-butanol s svojo verižno strukturo in posledično večjim razmerjem med površino in volumnom povzroči prekinitev večjega števila vodikovih vezi med molekulami vode. Pri višjih koncentracijah *n*-butanola postane njegovo raztapljanje v vodi oteženo oziroma se pojavi tudi fazna separacija.[1]

Na lastnosti alifatskih alkoholov močno vplivajo vodikove vezi. Vrelišča alkoholov so višja kot bi pričakovali glede na ogljikovodike s podobnimi molekulskimi masami. Med vodikovim atomom -OH skupine ene molekule in kisikovim atomom druge molekule se lahko tvori vodikova vez. Pri diolih je možnost vzpostavitve vezi še večja, saj imajo dve -OH skupini. Zaradi močnejših intermolekularnih sil imajo so dioli bolj viskozni od alkoholov.[21] V čistem metanolu in etanolu lahko molekula alkohola tvori povprečno 1,8 vodikovih vezi, povprečna dolžina vodikove vezi med hidroksilnima skupinama $OH \cdots OH$ pa znaša 2,8 Å.[22]

5.2.1 Anomalije termodinamskih lastnosti vodnih raztopin alkoholov

Vodne raztopine alkoholov so predmet zanimanja mnogih strokovnjakov z različnih področij, od biotehnologije in metabolnega inženiringa do znanosti o

materialih, zato fizikalne lastnosti le-teh preučujejo že dolgo. Vodne raztopine alkoholov kažejo anomalije termodinamskih lastnosti. Termodinamske lastnosti vodnih raztopin alkoholov so močno odvisne od koncentracije alkohola v vodi. Te anomalije so sicer najbolj opazne pri TBA, jih je pa moč zaslediti tudi pri nižjih alkoholih. Anomalije v vodnih raztopinah TBA pogosto razlagajo s tvorbo gruč, potrjenih z računalniškimi simulacijami. Pri vodnih raztopinah alkoholov opazimo anomalije pri parcialnih molskih volumnih, entalpijah, entropijah, kemijskem potencialu, aktivnostnem koeficientu, izotermni stisljivosti in volumnskih spremembah.[20]

Z neidealnim mešanjem na molekularnem nivoju je možno razložiti anomalne termodinamske lastnosti vodnih raztopin alkoholov. Anomalije termodinamskih lastnosti pojasnimo s pojavom vodikovih vezi med molekulami alkoholov in molekulami vode. Pri nizkih koncentracijah alkohola so močne interakcije med topljencem in topilom razlog, da ima aktivnostni koeficient vode vrednosti nižje od 1. Drug razlog teh anomalij je obstoj hidrofobnih interakcij. Molekule vode se uredijo okoli nepolarnega topljenca kot kletka, topljenec pa zasede prostore med molekulami vode, kar vodi do negativnega presežnega volumna pri teh mešanjih. Maksimum toplotne kapacitete, ki ga opazimo pri molskem deležu TBA med 0,05 in 0,08, pripisujejo strukturni transformaciji iz urejene strukture pri nižjih koncentracijah TBA do neurejene strukture pri višjih koncentracijah TBA. To se zgodi bodisi zaradi povečanja strukturne urejenosti pri nižjih koncentracijah alkohola ali pa zaradi hidrofobnih interakcij. Enak trend spreminjanja toplotnih kapacitet opazimo pri vseh raztopinah z vodikovimi vezmi. Minimum stisljivosti vodne raztopine TBA pri nizkih koncentracijah pripisujejo nastanku mrež vodikovih vezi, ki dobro kljubujejo povečanju zunanega tlaka.[20]

Mešanje alkohola in vode je zaradi različnih intermolekularnih interakcij neidealno. Spremembe volumnov pri mešanju raztopin povedo veliko o interakcijah med posameznimi komponentami. Sprememba volumna pri mešanju idealnih raztopin je ničelna, ravno tako je ničelna njihova entalpija mešanja. Za tekočine z vodikovimi vezmi je značilen negativni presežni volumen, saj so vodikove vezi med molekulami vode in molekulami alkohola močnejše od vodikovih vezi med istovrstnimi molekulami.[23] Večjo jakost vodikovih vezi pripisujejo dejstvu, da se vodikova vez med molekulami alkohola in molekulami vode ne prekinja in se podobno kot v čisti vodi neprestano tvori.[24] Negativni presežni volumen je močno odvisen od koncentracije alkohola, manj pa od temperature.[20] S povečevanjem koncentracije alkohola se strukturna urejenost molekul povečuje vse dokler prevelika koncentracija alkoholov ne postane prevelika ovira za ohranjanje strukture vode in se zato struktura raztopine poruši.

Vodne raztopine alkoholov izkazujejo negativno presežno entropijo. Presežna entropija S^E je definirana kot $S^E = S_{\text{mix}} - S_{\text{id}}$, kjer je S_{mix} izmerjena entropija

mešanja, S_{id} pa entropija mešanja idealnih raztopin. Negativna presežna entropija kaže na to, da se v mešanicah struktura tekočine bolj uredi. Vodne raztopine metanola in alkohola imajo negativno presežno entalpijo v celotnem koncentracijskem območju, kar kaže na tvorbo močnejših vezi kot pa obstajajo med molekulami čistih tekočin. Presežna entalpija vodne raztopine izopropanola ima pozitivno presežno energijo pri koncentracijah večji od $x_{iPrOH} = 0,45$, saj izopropanol zaradi svoje oblike težje tvori vodikove vezi.[25] Negativni presežek entropije pripisujejo nepopolnemu mešanju na molekularnem nivoju in ne reorganizaciji strukture vode.[26]

Burikov je vodikove vezi v alkoholnih raztopinah proučeval na primeru mešanice vode in etanola pri različnih koncentracijah. Dodatek majhne količine alkohola v vodo naredi raztopino bolj viskozno kot pa sta viskozni čisti komponenti, saj se gibanje molekul vode ob hidrofobnih skupinah upočasni.[24]

Oglejmo si primer mešanja skupine sedmih molekul alkohola in treh molekul vode. Dodatek vode povzroči, da se ogljikovi atomi približajo na razdaljo, ki je za 2 % krajša od razdalje v samem metanolu, vodikovi atomi metilnih skupin pa na razdaljo, ki je za 20 % krajša od razdalje v čistem metanolu. Razdalje med kisikovimi atomi v metanolu se na nivoju sekundarnega soseda skrajšajo za 50 % v primerjavi z razdaljo v čistem metanolu. Dodatek vode torej sili nepolarne metilne skupine skupaj, hidroksilne skupine metanola pa odriva narazen. Posledica tega je zmanjšanje števila vodikovih vezi med molekulami metanola v mešanici. Analiza je pokazala, da je v čistem metanolu molekula metanola udeležena povprečno pri 1,8 vodikovih vezeh, molekula vode v čisti vodi pa povprečno pri 3,6 vodikovih vezeh. To pomeni, da je pred mešanjem povprečna molekula mešanice udeležena pri 2,3 vodikovih vezeh. Po mešanju se število vodikovih vezi med molekulami metanola zniža na 1,2, pojavijo pa se nove vodikove vezi pri katerih so udeležene molekule metanola, to so vodikove vezi med molekulami metanola in vode. Število teh vezi je približno 0,8 na povprečno molekulo metanola. Skupno je molekula metanola tako povprečno udeležena pri 2,0 vodikovih vezeh, kar je več kot v čistem metanolu. Za molekulo vode se povprečno število vodikovih vezi med molekulami vode zniža na 1,0, povprečno število vodikovih vezi med molekulami vode in molekulami metanola pa je 1,9. Skupno tvori molekula vode tako 2,9 vodikovih vezi, kar je le 20 % manj kot v čisti vodi. Skupno število vodikovih vezi po mešanju je tako 2,3 na molekulo, kar je enako kot pred mešanjem. Glede na to, da je število vodikovih vezi na molekulo po mešanju ne spremeni, predvidevajo, da število vodikovih vezi nima vpliva na presežno entalpijo mešanja, in ta vpliv pripisujejo jakosti vezi med posameznimi molekulami, ki so različne.[26]

5.2.2 Različni modeli vodnih raztopin alkoholov

V vodnih raztopinah TBA opazimo oligomere TBA, ki so povezani z van der Waalsovimi interakcijami metilnih skupin, obkrožene z mrežami vodikovih vezi med TBA in molekulami vode ter med samimi molekulami vode. S simulacijami molekulske dinamike so pokazali, da so v vodnih raztopinah TBA pri nizkih koncentracijah TBA prisotne dinamično lokalno urejene gruče, ki so podobne micelom in imajo življenjsko dobo nekaj deset pikosekund. Te gruče s povečevanjem koncentracije TBA izginjajo, saj ni dovolj molekul vode, da bi ustvarile mrežo vodikovih vezi okoli gruč. Pri nižjih koncentracijah TBA so vodikove vezi med molekulami TBA in molekulami vode ugodnejše od vodikovih vezi med posameznimi komponentami.[20]

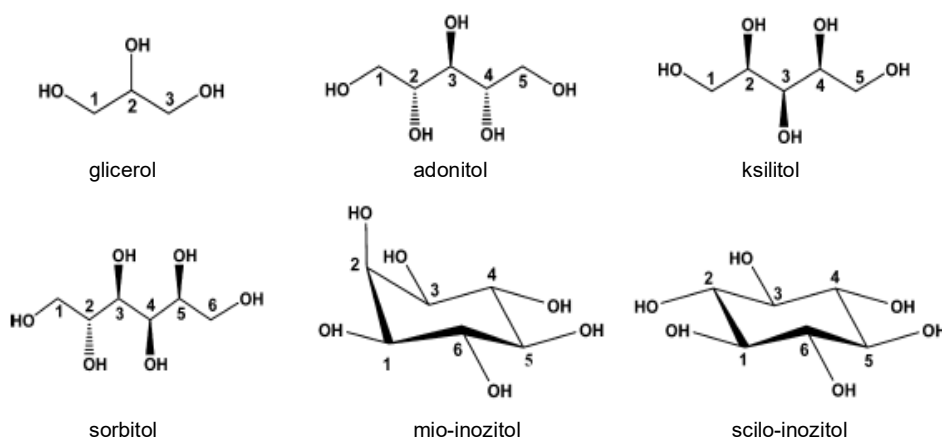
Vodne raztopine etanola tvorijo najmočnejše vodikove vezi pri 15 utežnih odstotkih etanola, kar se pripisuje specifični obliki prehodnega etanolnega hidrata $\text{EtOH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. V primeru vodne raztopine etanola z naraščanjem koncentracije etanola molekule vode ne morejo tvoriti vodikovih vezi z etanolom, zato se klatratom podobne strukture porušijo in se tvorijo strukture podobne verižnim verigam s stehiometričnim razmerjem 2:1.[24]

V vodnih raztopinah alkohola je le 13 % vseh molekul vode prostih, ostalih 87 % molekul pa se veže v gruče, velike od dveh do dvajset molekul. Najbolj verjetna struktura je struktura s tremi molekulami vode. Molekule vode se povežejo z vodikovimi vezmi, pri tem pa tvorijo majhne votline za metilne skupine. Hidroksilne skupine med metilnimi skupinami in vodnimi gručami tvorijo mostove, kar pojasni večjo razdaljo med hidroksilnimi skupinami v mešanici kot v čistem metanolu. Termodinamske lastnosti vodnih raztopin alkoholov so torej posledica polarnih interakcij med vodo in hidroksilnimi skupinami alkoholov, porušenje strukture vode zaradi hidrofobnih metilnih skupin pa ima le manjši vpliv.[26]

Kljub številnim teoretičnim in eksperimentalnim študijam izvedenim na temo interakcij med vodo in alkoholi, pa model strukture mešanice alkoholov in vode še vedno ni dorečen. Eden izmed predlogov je Frank in Evansov model raztapljanja hidrofilnih snovi v vodi, kjer voda okoli hidrofobnih delov tvori strukture podobne klatratom. Preizkušanje tega modela s simulacijo molekulske dinamike je prineslo nasprotujoče si rezultate, saj je nekaj teh simulacij model potrdilo, nekaj pa ovrгло. Alternativen model strukture mešanice je tvorba gruč in agregacija. Tudi ta model še ni dokončno potrjen.[25]

5.2.3 Raztopine polialkoholov

Polialkoholi ali polioli imajo pomembno vlogo kot metabolični prekursorji mnogih celičnih in biološko pomembnih molekul, prav tako pa so ključnega pomena v celični osmotski regulaciji. Polialkoholi tudi v višjih koncentracijah ne vplivajo na strukturo in aktivnost makromolekul v citoplazmi, kar celica s pridom izkorišča, tako da uravnava koncentracijo poliakoholov kot odgovor na visoko koncentracijo škodljivih topljencev. V citoplazmi se tako izmenjujejo topljenci. Osmotna regulacija uravnava potencial vode v celici in izven nje. Številne študije kažejo da nekateri polialkoholi (na primer glicerol in sorbitol) sodelujejo tudi pri termodinamski stabilizaciji makromolekul. Proteini imajo v prisotnosti takih delcev pogosto večjo encimsko aktivnost. Zadnje študije kažejo na to, da lahko nekateri polioli popravljajo napačno zvite proteine in preprečuje agregacijo proteinov. Zaradi teh sposobnosti in sladkega okusa se polioli uporabljajo tudi kot konzervansi in stabilizatorji v farmacevtski in prehranski industriji.[27]



Slika 10: Struktura nekaterih poliolov (povzeto po [27]).

Raziskave kažejo na reorganizacijo mreže vodikovih vezi okoli poliolov. Zaradi manjše polarizacije OH vezi v polioli so vodikove vezi med polioli in molekulami vode manj ugodne kot vodikove vezi med samimi molekulami vode, nekaj pa k prestrukturiranju mreže prispevajo tudi sterične ovire zaradi strukture poliolov, še posebej v okolici nepolarnih delov molekule. Nezmožnost tvorbe optimalnih vodikovih vezi s polioli se kompenzira z jakostjo vodikovih vezi med molekulami vode. Z raztapljanjem poliolov v vodi se mreža vodikovih vezi deformira. Število vodikovih vezi, ki jih molekule vode tvorijo v vodni raztopini poliolov, ni kaj dosti različno od števila vodikovih vezi v čisti vodi. To je posledica zmožnosti poliolov, da tvorijo vodikove vezi z molekulami vode. V grobem lahko vodikove vezi v

raztopini razdelimo na dve populaciji. Prva populacija ima bolj linearne in krajše vodikove vezi, druga, manjša skupina, pa ima bolj popačene vodikove vezi, ki so tudi daljše. Število molekul vode, ki obkrožajo posamezen polioli, je odvisno od velikosti in strukture poliola. Glicerol, najkrajši polioli, ima najvišje koordinacijsko število, 3,02, medtem ko je večji polioli, adonitol, znatno manj hidratiran, njegovo koordinacijsko število je 1,74. Za vse raztopine polioli so ugotovili, da je tetraedrična urejenost manjša kot v čisti vodi. Pri večjih polioli je vpliv na urejenost strukture večji kot pri manjših polioli. Večje zmanjšanje urejenosti pri večjih polioli lahko pripišemo tako steričnim oviram kot tudi specifičnim zahtevam za tvorbo vodikovih vezi.[27]

Povprečno število vodikovih vezi med molekulami vode v okolici topljenca se znižuje z dolžino verige polioli. Obratno pa število vodikovih vezi med polioli in molekulami vode narašča z dolžino verige. Ta pojav vsaj delno kompenzira znižanje števila vodikovih vezi med molekulami vode. Polioli tvorijo tudi intramolekularne vodikove vezi in posledično z molekulami vode tvorijo manj vodikovih vezi. Adonitol tvori manj vodikovih vezi s sosednjimi molekulami vode kot njegov izomer ksilitol.[27]

Adonitol ima v vodi planarno linearno verižno konformacijo, ksilitol in sorbitol pa sta bolj zvita. Planarni konformaciji pripisujemo večji prispevek k neurejenosti sosednjih molekul vode, saj adonitol rajši tvori intramolekularne vezi kot pa vodikove vezi z molekulami vode. Tako deluje kot sterična ovira z zmanjšanim številom vodikovih vezi med molekulami vode.[27]

6. Biološki sistemi

6.1 Proteini

Proteini so velike, kompleksne molekule, ki imajo v organizmih pomembno vlogo. V grobem jih razdelimo na strukturne proteine, proteine, ki sodelujejo pri celični signalizaciji in vezavi ligandov, ter encime, ki katalizirajo kemične reakcije. Med seboj se razlikujejo po zaporedju aminokislin, ki je določeno z nukleotidnim zaporedjem v genih. Posledica aminokislinskega zaporedja je tudi točno določeno zvijanje proteina v tridimenzionalno strukturo, ki omogoča njegovo aktivnost. V proteinskih kompleksih se v različnih zaporedjih povezuje 20 različnih aminokislin. Aminokislina ima poleg karboksilne skupine še aminske skupino in se med seboj povezuje tako da tvorijo peptidno vez, pri tem pa se odcepi molekula vode. Polipeptidna veriga, ki pri tem nastane, ima na enem koncu verige aminske skupino – NH₂, ta segment imenujemo N-konec, in na drugem koncu karboksilno skupino –COOH, ta segment imenujemo C-konec. V protein vezana aminokislina se imenuje aminokislinski ostanek. Izraz polipeptid se uporablja, če je pri tej vezavi udeleženo manjše število aminokislin, kadar pa je število vezanih aminokislin večje, uporabimo izraz protein. Če proteine termično obdelamo, izolujemo ali izpostavimo UV svetlobi, porušimo strukturo in proteini izgubijo biološko aktivnost, čemur rečemo denaturacija proteinov.

6.1.1 Struktura proteinov

Proteine opišemo s štirimi strukturami. Primarna struktura je zaporedje aminokislin v polipeptidni verigi. Polipeptidne verige se nadalje urejajo v sekundarne strukture: α -vijačnice in β -ploskve. V sekundarnih strukturah se med določenimi karboksilnimi in aminskimi skupinami vzpostavi vodikova vez, kar daje strukturi stabilnost in obliko. Samo obliko molekule proteina pa določa terciarna struktura, ki poveže elemente sekundarne strukture. Ker je vodikova vez v α -vijačnicah dokaj šibka, bi pričakovali, da se ob stiku z vodo sekundarna struktura poruši. Pokazali pa so, da se α -vijačnice še dodatno zvijejo. Pri zvitju poleg vodikove vezi sodelujejo še disulfidne vezi, ki nastanejo med –SH skupinama cisteina, in hidrofobne interakcije, ki pomaknejo hidrofobne dele v notranjost strukture. Nekateri proteini imajo še kvartarno strukturo, kjer se več proteinskih podenot poveže v kompleks. Kvartarno strukturo ima na primer molekula hemoglobina, ki je sestavljena iz štirih podenot.[21]

Oblika, v katero se protein naravno zvije, imenujemo nativna struktura. Nativna struktura proteinov je pri fiziološki temperaturi in danih solvacijskih pogojih posledica mnogih kompetitivnih interakcij. Pred zvitjem protein tvori interakcije s topilom. Stabilnost zvitega proteina izvira iz energijske razlike, ki se pojavi pri zvijanju, ko se vodikove vezi namesto z molekulami topila vzpostavijo med posameznimi deli polipeptidne verige. Glavno gonilo za zvitje proteina so hidrofobni deli, ki težijo k zmanjšanju obsega interakcij hidrofobnih stranskih verig z vodo, in pa težnja po vzpostavitvi čim več vodikovih vezi. Struktura je termodinamsko ugodna, ko je energijska vsota vseh interakcij med komponentami proteina in topila bolj ugodna kot v katerikoli drugi konformaciji. Pri tem moramo upoštevati vse interakcije, poleg vodikovih vezi še van der Waalsove sile, vse preostale elektrostatske interakcije in hidrofobne interakcije. Energijska razlika med nezvitim proteinom in nativno konformacijo je razmeroma majhna, približno $20 - 30 \text{ kJ mol}^{-1}$. [28]

Zaradi umika hidrofobnih skupin v notranjost zvitega proteina, amidne in karbonilne skupine peptidnega ogrodja ne morejo več tvoriti vodikovih vezi s topilom. Namesto tega tvorijo vodikove vezi med seboj. Pauling je že leta 1951 določil najbolj stabilni konformaciji polipeptidnih verig. α -vijačnica in β -ploskev sta strukturi, ki zagotavljata vzpostavitev maksimalnega števila vodikovih vezi med skupinami polipeptidne verige in obenem skrijeta v svojo notranjost hidrofobne dele. V α -vijačnici se vodikova vez vzpostavi med karbonilom na ostanku na n mestu in amidom na ostanku na mestu $n+4$. Na mestu 1 pa je karbonil predaleč od amida, zato tvori vodikovo vez s topilom. Tako povezavo velikokrat najdemo tudi sredi dolgih α -vijačnic, posledica pa je ukrivljenost α -vijačnic okoli globularnih proteinov. Na mestu 2, še posebej na začetku in koncu polipeptidne verige, pa karbonil na ostanku na mestu n ni vezan le na amid na ostanku na mestu $n+4$, temveč tudi na amid na ostanku na mestu $n+3$. Tak tip strukture se imenuje 3_{10} vijačnica. Še redkeje se veže še na amid na mestu $n+5$ - taki strukturi rečemo π -vijačnica. Povprečna dolžina vodikove vezi v α -vijačnici je $2,05 \text{ \AA}$ in je daljša od vodikovih vezi v β -ploskvah. Še ena pomembna interakcija v sekundarni strukturi je zapiranje koncev z vodikovo vezjo, kjer se amid na koncu verige veže z eno izmed stranskih skupin. Karbonilne skupine lahko sodelujejo v dveh vodikovih vezeh. V 3_{10} vijačnici sodelujoč karbonil lahko vzpostavi vodikovo vez tudi z molekulo vode. Druga najbolj pogosta oblika sekundarne strukture proteinov je β -ploskev, ki se večinoma nahaja v notranjosti strukture proteina in tvori malo interakcij s topilom. V β -ploskvi so polipeptidne verige relativno iztegnjene, posamezni deli pa se med seboj povezujejo z vodikovimi vezmi. β -ploskev je lahko paralelna ali antiparalelna. [28]

Od oblike sekundarne strukture proteinov je odvisna tudi toleranca na mutacije, ki je povezana s številom nekovalentnih vezi med aminokislinskimi ostanki v teh

strukturah. Pokazali so, da je α -vijačnica bolj robustna in manj občutljiva na mutacije. Pri β -ploskvah se struktura lažje spremeni.[29]

6.1.2 Vodikova vez v proteinih

Vodikova vez je interakcija, ki ima pomemben vpliv na strukturo proteinov in njihovo stabilnost. Vodikova vez je odvisna od okolja in v nepolarnem okolju je vodikova vez lahko tudi za več kot 1 kcal/mol močnejša od vodikove vezi v polarnem okolju. Ker imajo vodikove vezi precej izrazit elektrostatski značaj, so močnejše v okolju z nižjo dielektrično konstantno. Tudi polarne skupine, ki se umaknejo v notranjost proteinov, imajo pomembno vlogo pri stabilnosti proteinov, pa čeprav ne tvorijo vodikovih vezi. Med njimi se vzpostavijo van der Waalsove interakcije. Prispevek vodikovih vezi k stabilnosti strukture proteinov je enako velik ne glede na velikost proteina. Vodikove vezi -OH skupin stranskih verig v zvitem proteinu so ugodnejše od interakcij -OH skupin z vodo v nezvitem proteinu. Vodikove vezi povečajo gostoto v notranjosti proteinov. Vodikove vezi -OH skupine tirozinskih, serinskih in treoninskih ostankov imajo podobno velik prispevek k stabilnosti proteinov kot vodikove vezi peptidnih skupin. Povprečno število vodikovih vezi v zvitem proteinu je 1,1 na aminokislinski ostanek. Ker pa je 65 % teh vodikovih vezi vzpostavljenih med peptidnimi skupinami, 23 % med peptidnimi skupinami in stranskimi verigami ter samo 12 % med stranskimi verigami, imajo celokupno vodikove vezi med peptidnimi skupinami znatnejši prispevek k stabilnosti proteinov.[30]

V jedrih proteinov je v vodikove vezi vključenih kar 95 % dušikovih in 51 % kisikovih atomov, kar predstavlja 58 % vseh dušikovih in 21 % kisikovih atomov v proteinih.[31] Pri zvijanju proteinov se v notranjost pomakne 81 % nepolarnih stranskih skupin, 70 % peptidnih skupin in 63 % polarnih stranskih skupin. 54 % teh delov nima stika z molekulami vode. Taka ureditev veliko prispeva k stabilnosti strukture proteina, saj se nepolarni deli umaknejo od molekul vode in se okrepijo Londonove disperzijske sile, kar vodi v tesnejšo strukturo. K ureditvi prispevajo tudi daljnosežne Columbove sile. Vodikove vezi stranskih verig imajo enak prispevek k stabilnosti proteina kot vodikove vezi peptidnega ogrodja.[30] Jedro večine proteinov je sestavljeno iz sekundarnih struktur, α -vijačnic in β -ploskev, katerih struktura je posledica vodikovih vezi, ki se vzpostavijo med karboksilnimi in amidnimi skupinami. Proteini imajo v svoji strukturi veliko donorjev in akceptorjev vodikove vezi. V vodikovi vezi lahko sodelujejo amidne in karboksilne skupine peptidnega ogrodja in polarne skupine stranskih verig, razen glicina, prolina, alanina, valina, levcina, izolevcina in fenilalanina.[28]

Parametri za opis geometrije vodikove vezi v proteinih so bili obravnavani v mnogih študijah. Baker in Hubbard sta dolžino vodikove vezi med protonom in kisikovim oziroma dušikovim atomom definirala med 1,6 Å in 2,5 Å, kot med donorjem in akceptorjem z vodikovo vezjo pa je dobro definiran in redko pod 150°.[32] Liu je v študiji vodikovih vezi v kompleksih protein-ligand določil parametre z analizo potenciala povprečnih sil in kvantno-mehanskimi izračuni. Pokazal je, da je vodikova vez med karbonilnim kisikovim atomom in amidnim dušikovim atomom v povprečju dolga med 2,5 Å in 3,5 Å, največ vezi pa je bilo dolgih okrog 2,9 Å.[33]

Glede na teoretične in eksperimentalne študije naj bi se jakost vodikove vezi v proteinih gibala med 20 in 25 kJ mol⁻¹. Jakost vezi je odvisna od geometrije vezi. Na splošno velja, da je jakost vezi odvisna od dolžine vezi. Daljša ko je vez, šibkejša je. V večini primerov se prispevek vodikove vezi k stabilnosti proteinske strukture in k jakosti interakcije med ligandom in proteinom giblje med 10 in 40 kJ mol⁻¹. Prispevek vodikove vezi k stabilnosti proteina je težko določiti, saj je razlika med jakostjo vodikovih vezi med peptidnimi in amidnimi skupinami v zvitem proteinu približno enaka jakosti vodikovih vezi med vodo in funkcionalnimi skupinami polipeptidne verige pred zvitjem. Opazimo pa povišanje entropije, saj se struktura uredi. Velikostni red jakosti vodikove vezi omogoča neprestano prekinjanje in vzpostavljane vezi.[28]

Vodikove vezi imajo pomembno vlogo tudi pri povezovanju podenot v multimernih proteinih. Študija sorbitol dehidrogenaze je pokazala pomembno vlogo vodikovih vezi pri stabilizaciji tetramerne kvartarne strukture. Pri mutaciji enega od aminokislinskih ostankov je prišlo do prekinitve encimske aktivnosti in destabilizacije proteina.[34]

6.1.3 Prepoznavanje molekul

Vodikova vez ima pomembno vlogo tudi pri prepoznavanju molekul. Proteini se z vodikovo vezjo povezujejo z ligandi, ki so lahko proteini, nukleinske kisline, substrati, efektorji in inhibitorji. Vodikova vez s svojo usmerjenostjo in specifičnostjo zagotavlja primerno intramolekularno interakcijo za prepoznavo molekul. Aktivnost mnogih proteinov je povezana z vezavo ligandov. Večina ligandov se veže na vezavno mesto na površini proteinov. Še posebej to velja za encime, kjer vezava liganda aktivira encim, da lahko le-ta katalizira reakcije. K vezavi liganda na protein prispevata dve interakciji, in sicer van der Waalove sile z velikim entropijskim prispevkom zaradi zmanjšanja števila molekul vode, ki obkrožajo ligand in vezavno mesto, ter vodikova vez, ki poveže skupine na

površini proteina z ligandi. K vezavi ligandov prispeva tudi topilo. Molekule vode tvorijo mreže vodikovih vezi med ligandom in proteinom. Nemalokrat voda tvori »most« med ligandom in proteinom in tako igra pomembno vlogo pri interakciji ligand-protein.[28]

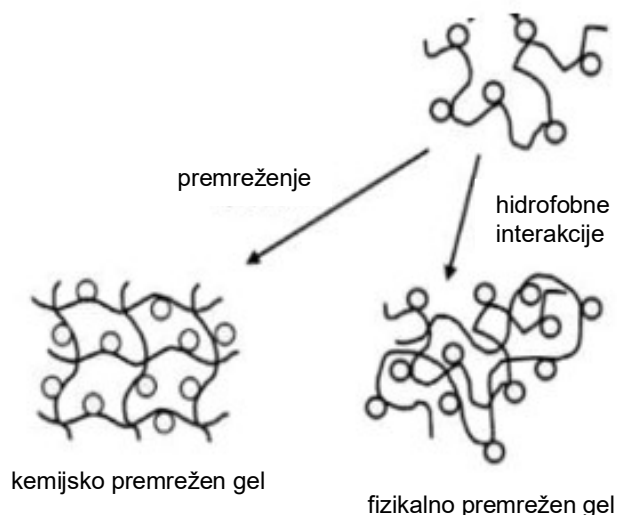
6.2 DNA

Deoksiribonukleinska kislina (DNA) je makromolekula, ki shranjuje in prenaša vse genetske informacije organizmov. To ji omogočajo vodikove vezi, ki ji dajejo stabilnost, a hkrati ravno pravšnje prilagodljivost, da se informacije prenašajo brez napak v čim večji meri. Po drugi strani pa je DNA dovolj reaktivna, da lahko poteka transkripcija in podvajanje molekule.

Nukleinske kisline so polimeri nukleotidov. Nukleotid je kombinacija nukleozida in fosfatne skupine, nukleozid pa je kombinacija pentoznega sladkorja in purinske oziroma pirimidinske baze. DNA je sestavljena iz sladkorja 2-deoksiriboze, purinske baze adenina in gvanina ter pirimidinske baze citozina in timina. Molekula DNA ima obliko dvojne vijačnice, pri čemer je ogrodje zvito tako, da so dušikove baze obrnjene v notranjost in med sabo povezane z vodikovimi vezmi. Vijačnici sta antiparalelni. Vodikove vezi se v dvojni vijačnici vzpostavijo med točno določenimi pari baz, in sicer adenin se povezuje s timinom in gvanin s citozinom. Med adeninom in timinom se vzpostavi dve vodikovi vezi, med citozinom in gvaninom pa tri. Citozin in timin ne moreta vzpostaviti vodikove vezi, saj sta zaradi enojnega obroča predaleč narazen, gvanin in adenin pa sta si zaradi dvojnega obroča preblizu.[18] Stabilnost dvojne vijačnice je odvisna od deleža citozina in gvanina ter dolžine vijačnice. Daljše dvojne vijačnice z visokim deležem citozina in gvanina imajo močnejše interakcije med vijačnicama kot krajše dvojne vijačnice z večjim deležem adenina in timina.[35] Dvojno vijačnico stabilizirajo tudi interakcije med aromatskimi bazami, ki se vzpostavijo v vodnem okolju celice. π -vezi med nukleotidnimi bazami se poravnajo z osjo dvojne vijačnice.[36]

7. Hidrogeli

Hidrogeli so polarni, hidrofilni naravni ali sintetični polimeri, kemijsko ali fizikalno premreženi v tridimenzionalno strukturo, ki lahko zadržijo večje količine vode (do 100 g vode/g suhega hidrogela ali celo več), sami pa so pri tem netopni v vodi.[37] Sposobnost vpijanja vode hidrogelov izhaja iz hidrofilnih skupin, pritrjenih na polimerno ogrodje, medtem ko je netopnost posledica premreženja. Pri kemijskih premreženjih so povezave med polimernimi verigami kovalentne narave, pri fizikalnih premreženjih pa se polimerne verige med seboj povezujejo z vodikovimi in van der Waalsovimi vezmi ali pa to povzročijo hidrofobne interakcije in preplet verig (Slika 11).[38] Zaradi vsebnosti vode in svoje fleksibilnosti so hidrogeli podobni naravnemu tkivu.



Slika 11: Prikaz kemijsko premreženega hidrogela in fizikalno premreženega hidrogela (povzeto po [39]).

Veliko materialov, tako naravnih kot sintetičnih, ustreza definiciji hidrogelov. Primer naravnega hidrogela sta želatina in agaroz. Sintetični polimeri so navadno pripravljene z metodami polimerizacije. Sintetični hidrogeli imajo daljšo življenjsko dobo, zmorejo absorbirati več vode in so močnejši.[40] Sintetični hidrogeli imajo navadno tudi dobro definirano strukturo, ki je prilagojena namenu uporabe in popolnoma funkcionalna.

Glede na lastnosti polimera, iz katerega je hidrogel, kakor tudi na naravo in stopnjo premreženja, take strukture vsebujejo različno količino vode. Praviloma je v nabrekli stanju masni delež vode v hidrogelu precej višji kot masni delež

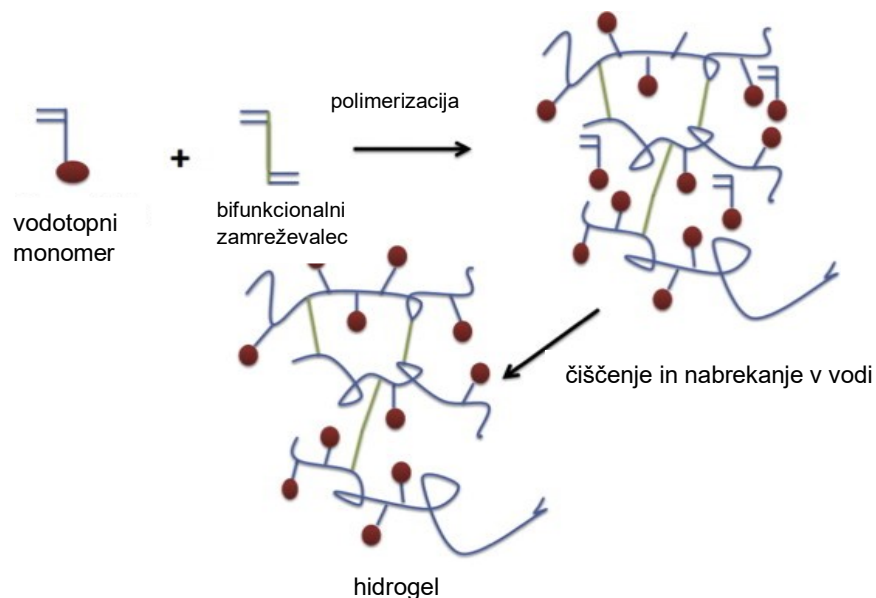
polimera. Za doseg čim večjega deleža vode v hidrogelih se zato pogosto uporabljajo sintetični polimeri, ki so v nepovezani obliki vodotopni tudi sami.[40]

Hidrogelom, ki lahko zadržijo večje količine vode, pravimo super-nabrekajoči geli. Taki so nekateri hidrogeli osnovani na homopolipeptidih, na primer poliasparginska kislina, poliglutaminska kislina in poli(ϵ -L-lizin).[37]

Hidrogeli so podvrženi znatnemu spreminjanju pod določenimi fizikalnimi in kemijskimi dejavniki. Fizikalni dejavniki, ki vplivajo na lastnosti in strukturo hidrogelov, so temperatura, električno in magnetno polje, sestava raztopine, svetloba in tlak, kemijske lastnosti pa so pH-vrednost, prisotnost ionov in sestava. Sprememba hidrogela na zunanje dejavnike je odvisna predvsem od vrste monomera, naboja in stopnje premreženosti.[40]

7.1 Sinteza hidrogelov

Kemijsko premreženi hidrogeli so pogosto pripravljani po dveh različnih poteh. Prva je tridimenzionalna polimerizacija, v kateri je hidrofilni monomer polimeriziran v prisotnosti polifunkcionalnega premreževalca (Slika 12). Druga pot pa je neposredno zamreževanje vodotopnih polimerov. Polimerizacija je običajno inicirana s komponentami, ki tvorijo proste radikale, kot so benzoil peroksid, 2,2-azo-izobutironitril (AIBN) in amonijev peroksidisulfat, ali pa z UV, γ in e-žarki. Pri polimerizaciji pogosto ostane prisotna večja količina monomerov, ki so toksični, zato jih je potrebno odstraniti. Temu se lahko izognemo z uporabo vodotopnih polimerov. Vodotopni polimeri kot so poliakrilna kislina, polivinil alkohol, polivinilpirolidin, polietilen glikol, poliakril amid in nekateri polisaharidi so pogosto uporabljeni polimeri za sintezo hidrogelov. Ti vodotopni polimeri so netoksični in široko uporabni v različnih farmacevtskih in biomedicinskih aplikacijah.[41]



Slika 12: Prikaz tridimenzionalne polimerizacije (povzeto po [41]).

7.2 Vodikova vez v hidrogelih

Vodikova vez je ena izmed najpomembnejših interakcij v strukturi hidrogelov.

Interakcije med polimerom in molekulami vode so odvisne od hidrofilitnosti skupin polimera. Poliakrilati predstavljajo skupino polimerov, katerim lahko z načrtno izbiro kopolimera zlahka uravnavamo hidrofilitnost. Poliakrilatni geli se uporabljajo za izdelavo membran za ločevanje mešanic vode in alkohola. Voda največjo afiniteto kaže do hidroksilne skupine, s katero lahko tvori dve vodikovi vezi, najmanjšo pa zaradi majhne elektronske gostote okrog funkcionalne skupine in steričnih efektov do skupin z etri. Pri majhnih vsebnostih vode so molekule vode bolj enakomerno razporejene po celotni strukturi in se vodikove vezi tvorijo večinoma med molekulami vode in polimerom. Pri višjih koncentracijah vode pa se vodikova vez vzpostavi med molekulami vode, nastajajo tudi gruče. Vsebnost vode in vsebnost hidrofilnih skupin sta med seboj povezani, saj so polimeri z več hidrofilnimi skupinami pri nabrekanju zmožni zadržati več vode kot polimeri z manj hidrofilnimi skupinami. V primeru enake vsebnosti vode je pri polimerih z več hidrofilnimi skupinami moč opaziti bolj upočasnjeno dinamiko vodikovih vezi v molekulah vode okrog hidrofilnih skupin polimerov kot pri polimerih z manj hidrofilnimi skupinami.[42]

Vodikova vez se lahko vzpostavi tudi med dvema polimernima verigama. Ker je vzpostavitev vodikovih vezi reverzibilna, se lahko le-te po prekinitvi, ko so polimerne verige ponovno ugodno razporejene, ponovno vzpostavijo. Zaradi te lastnosti vodikove vezi imajo hidrogeli odlične mehanske lastnosti. V zadnjem času so razvili tudi nekaj močnih hidrogelov, kjer so ključne interakcije prav vodikove vezi.[38]

7.3 Lastnosti vode v hidrogelih

Lastnosti molekul vode v hidrogelih so drugačne od lastnosti proste vode. Vsebnost vode se v gelih spreminja zaradi nabrekanja in krčenja pod vplivom zunanjih dejavnikov. Veliko lastnosti hidrogelov je odvisno od strukturiranja vode v hidrogelih in na njihovi površini. Glede na termodinamske podatke v hidrogelih ločimo tri vrste vode. Prva je močno vezana voda, ki ne zmrzuje, druga vrsta je šibko vezana voda, ki zmrzuje, in tretja vrsta je nevezana voda, ki zmrzuje pri 0 ° C. Glede na strukturne lastnosti pa lahko vodo v hidrogelih razdelimo na močno in šibko vezano vodo. Lastnosti vode v hidrogelih so odvisne tudi od količine in narave topljencev, pH-vrednosti, slanosti in strukturnih lastnosti hidrogela. Močno vezana voda je sinonim za vezano vodo, ki ne zmrzuje in šibko vezana voda je sinonim za vodo, ki zmrzuje.[37]

Pri hidrataciji suhega hidrogela se molekule vode najprej razporedijo okrog najbolj polarnih, hidrofilnih skupin. Pri nabrekanju se izpostavijo hidrofobne skupine, okoli katerih se ravno tako začno razporejati molekule vode. Obe vodi skupaj predstavljata vezano vodo. Zaradi osmotske sile hidrogel vsrka še dodatno vodo, ki se razporedi med verigami in porami. Tej vodi pravimo prosta voda. Prosta voda ni vezana in lahko zmrzuje.[39]

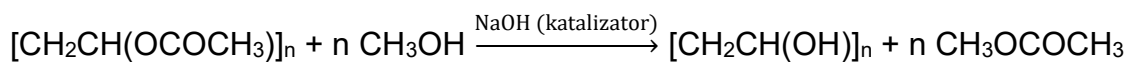
Voda, ki ne zmrzuje, ima pomembno vlogo v bioloških sistemih. Ta voda prispeva h konformacijski stabilnosti proteinov, od nje sta odvisni encimska aktivnost in prenos zdravilnih učinkovin. Splošno sprejet koncept je, da je voda, ki ne zmrzuje, posledica vodikovih vezi med molekulami vode in polarnimi skupinami polimera. Vendar pa vodikova vez ni edini vzrok za razlog za takšno fizikalno stanje vode. Voda, ki ne zamrzuje, se zadržuje tudi v »nanovotlinah«.[43]

Analiza stanja in količine močno in šibko ter nevezane vode zagotavlja koristne informacije o parametrih hidrogelov, saj je voda v različnih stanjih locirana v različnih porah, vrzelih in kanalih makroporoznega hidrogela s poroznimi stenami. Poznavanje stanja vode, vezane v hidrogelu, nam da dodatne informacije o spremembah v strukturi hidrogela med hidratacijo in nabrekanjem.

Pri ponovni hidrataciji posušenega gela se nanj ne veže enaka količina močno in šibko vezane vode. Ta pojav lahko pojasnimo s strukturnimi spremembami v tridimenzionalni mreži posušenega hidrogela. V primeru kolagena zamrzovanje hidrogela povzroči nastanek dodatnih kolagen – kolagen vezi, ki pa se pri ponovni hidrataciji ne prekinejo. Posledica tega je zmanjšanje količine vezane vode in zmanjšanje absolutne vrednosti proste površinske energije. V primeru močno zamreženega hidrogela zamrzovanje nima takega vpliva na strukturo gela in njegove lastnosti, kot je npr. stopnja nabrekanja.[37]

7.4 Polivinil alkohol (PVA)

Polivinilalkohol (PVA) je vodotopen sintetični polimer, sestavljen iz monomernih enot vinil alkohola. Njegova molekulska formula je $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$. PVA največkrat pridobivamo s hidrolizo polivinilacetata. Transesterifikacija z metanolom je običajno bazno katalizirana. Lastnosti polimera so odvisne od stopnje hidrolize.



PVA hidrogel lahko pripravimo z različnimi načini zamreževanja: z uporabo kemijskih zamreževalcev, s pomočjo γ -sevanja in fizikalno s tvorbo kristaliničnih spojin. Zamreževalci so reaktivne spojine, ki lahko vplivajo na spremembo strukture, pri metodi z γ -sevanjem pa lahko nastanejo zračni mehurčki, zato je za tvorbo hidrogelov najbolj primerna metoda ponavljajočih se ciklov zamrzovanja in odtaljevanja, pri čemer nastajajo kristalinična področja. Pri metodi zamrzovanja in odtaljevanja pripravimo PVA hidrogel tako, da raztopino polimerov določene koncentracije zamrzujemo za dlje časa (20 – 24 ur) ter jo nato odtalimo, te cikle pa lahko ponavljamo. Tako pripravljene hidrogeli imajo elastično strukturo, visoko mehansko trdnost, visoko vsebnost vode, so biokompatibilni, stabilni pri sobni temperaturi in ne vsebujejo toksičnih primesi.[44]

Pri izpostavljanju vodne raztopine PVA nizkim temperaturam voda v raztopini zamrzne, posledično se molekule polimera ne morejo več prosto gibati. Vsako nadaljnje zamrzovanje povzroči dodatno povečanje volumna ledu, s tem pa se približajo tudi verige PVA. Verige PVA se med seboj povežejo z vodikovimi vezmi. Šibka premreženja, ki nastanejo po prvem ciklu, ostanejo tudi po odtaljevanju. V prvem ciklu se povežejo le sosednje vzporedne verige, pri nadaljnjih ciklih pa se povežejo tudi ostale molekule PVA. Nastanejo točke premreženja, pri tem pa postanejo polimerne verige omejene na določeno področje gibanja. Pri

zadostnem številu točk premreženja se verige polimera agregirajo, nastanejo kristalizacijska področja.[45]

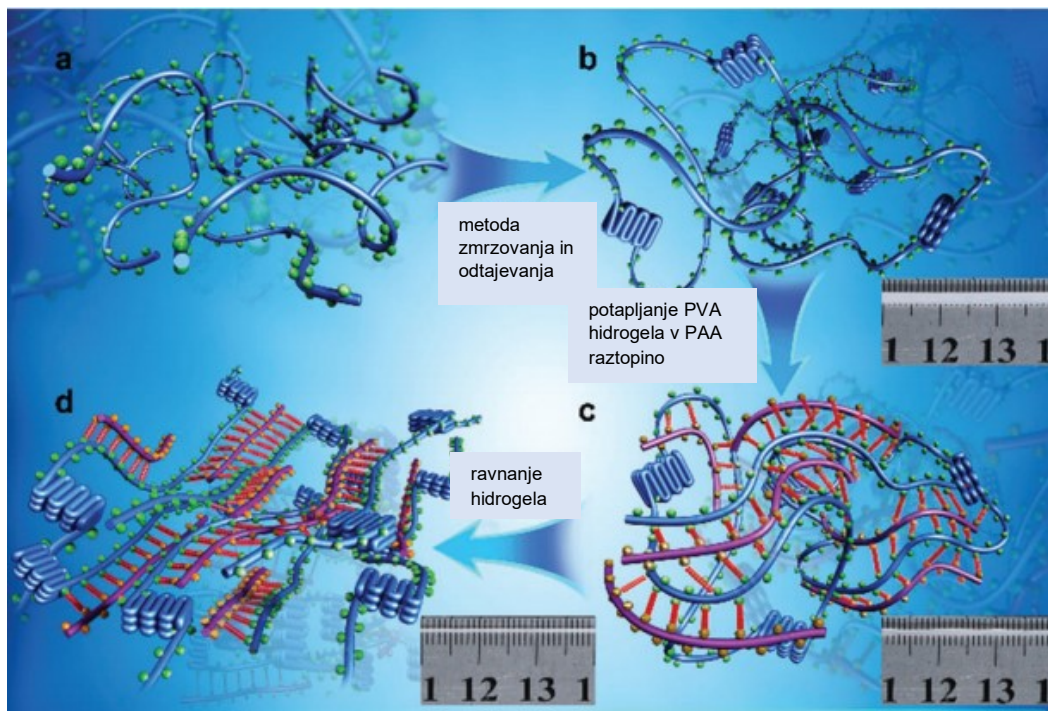
Kristalizacijska področja so plastovite strukture. Med dvema plastema verig polimera se med hidroksilnima skupinama vzpostavi vodikova vez, med plastema pa delujejo tudi šibkejša van der Waalsova sile. Velikost teh manjših urejenih predelov je odvisna od molekulske mase polimera, dolžine polimernih verig, koncentracije raztopine in časa zamrzovanja.[44]

Število intermolekularnih interakcij je odvisno od povezave med dvema sosednjima molekulama, zato je število povezav v raztopini z nižjo koncentracijo zaradi večje medsebojne oddaljenosti verig manjše, posledično je nastali hidrogel rahlejša struktura.[45]

V primeru koncentracije raztopine polivinilalkohola, manjše od 5 %, se zaradi prevelike razdalje med verigami polimera tvorijo samo vodikove vezi, ki pa niso dovolj za nastanek hidrogela, nastane bistra raztopina.[46]

PVA v kombinaciji z poliakrilno kislino (PAA) tvori močan PVA/PAA hidrogel. Mehanske lastnosti čistega PVA hidrogela so slabše od mehanskih lastnosti PVA/PAA hidrogela s podobno vsebnostjo vode. To dokazuje, da odlične mehanske lastnosti PVA/PAA hidrogela niso odvisne le od vsebnosti vode, temveč tudi od interakcij med PVA in PAA verigami. Med polimernimi verigami se vzpostavijo močne vodikove vezi. PVA/PAA hidrogel pripravimo z potapljanjem že pripravljenega PVA hidrogela v vodno raztopino PAA.[38]

Na Sliki 13 je prikazan mehanizem priprave PVA/PAA hidrogela. PVA hidrogel pripravimo iz PVA verig z metodo zamrzovanja in odtaljevanja. Med zamrzovanjem del PVA verig tvori kristalinična področja, ki se pri sobni temperaturi ne odtalijo in nadalje služijo kot točka za vezavo PVA verig v tridimenzionalno strukturo. Nastali porozni PVA hidrogel potopimo v vodno raztopino PAA (50 % masni delež). Razlika v osmotskem tlaku med PVA hidrogelom in PAA raztopino povzroči difuzijo PAA verig iz raztopine v hidrogel. Karboksilne skupine PAA verig tvorijo vodikove vezi z verigami PVA (Slika 14c), poveča se gostota premreženosti. Pri ravnanju hidrogela se vzpostavi še več vodikovih vezi.[38]



Slika 13: Sinteza PVA/PAA hidrogela (povzeto po [38]). Rdeče povezave predstavljajo vodikove vezi.

8. Zaključek

Najbolj znan sistem z vodikovimi vezmi je voda. Anomalije se v vodi pojavijo ravno zaradi vodikovih vezi. Voda je odlično topilo za ionske in polarne spojine. V prisotnosti delcev ima voda drugačne lastnosti kot čista voda. Molekule vode okoli monoatomnih ionov predstavljajo najpreprostejši sistem za preučevanje dinamike vode v prisotnosti nabitih delcev. Dva izmed predlaganih modelov vode v prisotnosti ionov sta model iona z dvema koncentričnima območjema vode in model iona s tremi koncentričnimi območji vode. Prisotnost ionov v vodni raztopini vpliva tudi na jakost vodikove vezi med molekulami vode.

Vodikove vezi močno vplivajo tudi na lastnosti alifatskih alkoholov. Anomalije termodinamskih lastnosti vodnih raztopin lahko prav tako pojasnimo z vodikovimi vezmi, ki se tvorijo med molekulami alkohola in molekulami vode.

Vodikova vez je pomembna interakcija tudi v bioloških sistemih. Poleg hidrofobnih interakcij ima ključno vlogo pri zvijanju proteinov in ohranjanju native strukture. Vodikove vezi povezujejo tudi podenote v multimernih proteinih in imajo pomembno vlogo pri prepoznavanju molekul. Z vodikovimi vezmi so med seboj povezane dušikove baze v molekuli DNA, kar omogoča, da se lahko molekula DNA zviije v obliko dvojne vijačnice.

V zadnjem času so predmet mnogih raziskav hidrogeli, kjer je vodikova vez ena izmed pomembnejših interakcij. Razvili so nekaj močnih hidrogelov, kjer so ključne interakcije prav vodikove vezi.

9. Viri in literatura

- [1] Y. Maréchal: The Hydrogen Bond and the Water Molecule. Grenoble: Elsevier Science 2007.
- [2] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, and D. J. Nesbitt: Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1637–1641.
- [3] T. Steiner: The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76.
- [4] L. N. Ferguson: Hydrogen bonding and physical properties of substances. *J. Chem. Educ.* **1956**, *33*, 267–271
- [5] G. A. Jeffery: An introduction to hydrogen bonding. New York: Oxford University Press 1997.
- [6] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/water#section=Top> (dostop 09. 09. 2018)
- [7] http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_molecule.html (dostop 09. 09. 2018)
- [8] F. Lazarini, J. Brenčič: Splošna in anorganska kemija. Ljubljana: UL, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo 2011.
- [9] D. Xenides, B. R. Randolph, B. M. Rode: Hydrogen bonding in liquid water: An ab initio QM/MM MD simulation study. *J. Mol. Liq.* **2006**, *123*, 61–67.
- [10] J. D. Smith, C. D. Cappa, K. R. Wilson, B. M. Messer, R. C. Cohen, R. J. Saykally: Energetics of hydrogen bond network rearrangements in liquid water. *Science* **2004**, *306*, 851–853.
- [11] P. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odellius, H. Ogasawara, L. A. Näslund, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, P. Glatzel, L. G. Pettersson, A. Nilsson: The structure of the first coordination shell in liquid water. *Science* **2004**, *304*, 995–999.
- [12] M. Huš, T. Urbič: Strength of hydrogen bonds of water depends on local environment. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 144305.
- [13] S. Park, M. D. Fayer: Hydrogen bond dynamics in aqueous NaBr solutions. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 16731–16738.

- [14] M. F. Kropman, H. J. Bakker: Dynamics of water molecules in aqueous solvation shells. *Science* **2001**, *291*, 2118–2120.
- [15] A. W. Omta, F. M. Kropman, S. Woutersen, H. J. Bakker: Influence of ions on the hydrogen-bond structure in liquid water. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12457–12361.
- [16] T. G. Pedersen, A. Hvidt: Volumetric effect due to ion-solvent interaction in aqueous electrolyte solutions. *Carlsberg Res. Commun.* **1985**, *50*, 190–198.
- [17] H. S. Frank, W. Wen: Structural aspects of ion – solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure. *Discuss. Faraday Soc.*, **1957**, *24*, 133–140.
- [18] A. Chandra: Effects of ion atmosphere on hydrogen-bond dynamics in aqueous electrolyte solutions. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 768–771.
- [19] T. Urbič: Ions increase strength of hydrogen bond in water. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *610-611*, 159–162.
- [20] D. Subramanian, J. B. Klauda, J. Leys, M. A. Anisimov: Thermodynamic anomalies and structural fluctuations in aqueous solutions of tertiary butyl alcohol. *Herald of St. Petersburg University (Vestnik)* **2013**, *4*, 139–153.
- [21] R. H. Petrucci: General Chemistry: Principles and Modern Applications. Upper Saddle River, New Jersey: Pearson Education, Inc. 2007, str. 496, 1092–1093.
- [22] A. H. Narten, A. Habenschuss: Hydrogen bonding in liquid methanol and ethanol determined by x-ray diffraction. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3387–3391.
- [23] M. L. Tan, B. T. Miller, J. Te, J. R Cendagorta, B. R. Brooks, T. Ichiye: Hydrophobic hydration and the anomalous partial molar volumes in ethanol-water mixtures. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 064501.
- [24] S. Burikov, T. Dolenko, S. Patsaeva, Y. Starokurov, V. Yuzhakov: Raman and IR spectroscopy research on hydrogen bonding in water-ethanol systems. *Mol. Phys.* **2010**, *108*, 2427–2436.
- [25] R. K. Lam, J. W. Smith, R. J. Saykally: Communication: Hydrogen bonding interactions in water-alcohol mixtures from X-ray absorption spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 191103.
- [26] S. Dixit, J. Crain, W. C. K. Poon, J. L. Finney, A. K Soper: Molecular segregation observed in a concentrated alcohol–water solution. *Nature* **2002**, *416*, 829–832.

- [27] R. Politi, L. Sapir, D. Harries: The Impact of Polyols on Water Structure in Solution: A Computational Study. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7548–7555.
- [28] R. E Hubbard, M. K. Haider: Hydrogen bonds in proteins: role and strength. V: Encyclopedia of Life Science. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2010. <http://www.els.net> [doi: 10.1002/9780470015902.a0003011.pub2 (dostop 08. 12. 2019)]
- [29] G. Abrusán, J. A. Marsh: Alpha helices are more robust to mutations than beta strands. *PLoS Comput. Biol.* **2016**, *12*, e1005242
- [30] C. N. Pace, H. Fu, K. L. Fryar, J. Landua, S. R. Trevino, D. Schell, R. L. Thurlkill, S. Imura, J. M. Scholtz, K. Gajiwala, J. Sevcik, L. Urbanikova, J. K. Myers, K. Takano, E. J. Hebert, B. A. Shirley, G.R. Grimsley: Contribution of hydrogen bonds to protein stability. *Protein Sci.* **2014**, *23*, 652–661.
- [31] I. K. McDonald, J. M. Thornton: Satisfying hydrogen bonding potential in proteins. *J. Mol. Biol.* **1994**, *238*, 777–793.
- [32] E. N. Baker, R. E. Hubbard: Hydrogen bonding in globular proteins. *Prog. Biophys. Molec. Biol.* **1984**, *44*, 97–179.
- [33] Z. Liu, G. Wang, Z. Li, R. Wang: Geometrical preferences of the hydrogen bonds on protein-ligand binding interface derived from statistical surveys and quantum mechanics calculations. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1959–1973.
- [34] M. Hellgren, C. Kaiser, S. de Haij, Å. Norberg, J. O. Höög: A hydrogen-bonding network in mammalian sorbitol dehydrogenase stabilizes the tetrameric state and is essential for the catalytic power. *Cell. Mol. Life Sci.* **2007**, *64*, 3129–3138.
- [35] V. T. Chalikian, J. Volker, E. G. Plum, J. K. Breslauer: A more unified picture for the thermodynamics of nucleic acid duplex melting: A characterization by calorimetric and volumetric techniques. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 7853–7858.
- [36] P. Yakovchuk: Base-stacking and base-pairing contributions into thermal stability of the DNA double helix. *Nucleic Acids Res.* **2006**, *34*, 564–574.
- [37] V. Gun'ko, I. N. Savina, S. V. Mikhailovsky: Properties of Water Bound in Hydrogels. *Gels* **2017**, *3*, 37.
- [38] T. Liu, C. Jiao, X. Peng, Y. Chen, Y. Chen, C. He, R. Liu, H. Wang; Super-strong and tough poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) hydrogels reinforced by hydrogen bonding. *J. Mater. Chem B.* **2018**, *6*, 8105–8114.
- [39] A. S. Hoffman: Hydrogels for biomedical applications. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2012**, *64*, 18–23.

- [40] E. M. Ahmed: Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *J. Adv. Res.* **2015**, *6*, 105–121.
- [41] E. Caló, V. V. Khutoryanskiy: Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *Eur. Polym. J.* **2015**, *65*, 252–267.
- [42] S. Mani, F. Khabaz, R. V. Godbole, R.C. Hedden, R. Khare: Structure and Hydrogen Bonding of Water in Polyacrylate Gels: Effects of Polymer Hydrophilicity and Water Concentration. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 15381–15393.
- [43] W. G. Liu, F. Yao: What causes the unfrozen water in polymers: Hydrogen bonds between water and polymer chains? *Polymer* **2001**, *42*, 3943–3947.
- [44] C. M. Hassan, N. A. Peppas: Structure and Applications of Poly(Vinyl Alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods. *Adv. Polym. Sci.* **2000**, *153*, 37–65.
- [45] T. Hatakeyema, J. Uno, C. Yamada, A. Kishi, H. Hatakeyama: Gel–sol transition of poly(vinyl alcohol) hydrogels formed by freezing and thawing. *Thermochim. Acta* **2005**, *431*, 156–160.
- [46] H. Yang, R. Cheng, H. Xie, Z. Wang: The role of solvation on the conformational change during repeated freezing–thawing treatment to an extremely dilute aqueous solution of poly(vinyl alcohol). *Polymer* **2005**, *46*, 7557–7562.