

УДК 544.7+577.1

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ НА КЛАСТЕРИЗАЦИЮ ВОДЫ И ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА, СВЯЗАННЫХ В КОМПОЗИТЕ КРЕМНЕЗЕМ-СОРБИТ

Туров В.В.*, Гунько В.М., Покровский В.А., Настасиенко Н.С., Галаган Н.П.

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Методом низкотемпературной ^1H ЯМР спектроскопии изучено состояние воды и перекиси водорода в растворе, адсорбированных на поверхности нанокремнезема А-400 и силикагеля Si-60, а также композитного материала, полученного механохимической активацией смеси сорбита и нанокремнезема А-300. Установлено, что в растворе перекиси водорода вода присутствует в виде кластеров с радиусом $R \approx 1$ нм. На поверхности нанокремнезема формируются кластеры воды при $R < 0.8$ нм и домены при $R = 2-50$ нм. Для раствора, связанного с композитом А-300/сорбит, характерно появление в спектрах двух основных сигналов с химическими сдвигами 4–6 м.д., отвечающих кластерам сильноассоциированной воды, содержащей разное количество H_2O_2 . При этом преимущественно формируются домены, радиус которых достигает 50 нм. В присутствии добавок полярных веществ (CD_3CN , ДМСО) происходит также формирование кластеров, включающих комплексы H_2O – электронодонор.

ВВЕДЕНИЕ

Нанокремнеземы, полученные при высокотемпературном гидролизе четыреххлористого кремния в пламени водородной горелки, много лет используются в качестве энтеросорбентов и минеральных наполнителей лекарственных форм [1–3]. Исследования последних лет показывают, что частицы нанокремнезема способны оказывать стимулирующее или угнетающее воздействие (в зависимости от концентрации) на микроорганизмы и многоклеточные биоструктуры, а также повышать биоактивность (биодоступность) связанных с наночастицами лекарственных веществ [1, 4, 5]. Поэтому перспективным для использования нанокремнеземов как носителей фармпрепаратов может стать создание на их основе композитных систем, в состав которых, кроме кремнезема, входят закрепленные на поверхности биоактивные вещества и вещества защитной оболочки, предотвращающей быструю смывку активного агента биологическими жидкостями. В случае водорастворимых лекарственных препаратов роль такой оболочки могут играть неполярные или слабополярные вещества, такие как производные жирных кислот, фосфолипиды или алифатические углеводороды. Одним из

широко используемых фармакопейных препаратов является сорбит. Он служит заменителем сахара при некоторых формах диабета. Сорбит также входит в состав многих пищевых продуктов, где используется как добавка к хлебобулочным изделиям, предотвращая черствление хлеба.

Как было установлено в ряде работ, выполненных с использованием метода низкотемпературной ^1H ЯМР-спектроскопии [6–9], биоактивность нанокремнезема может быть связана с формированием на границах раздела наночастица – вода кластеризованных форм воды, физико-химические свойства которой существенно отличаются от свойств объемной воды [10]. Такая вода существует в виде наноразмерных кластеров с разной степенью ассоциации, которая может быть оценена по величине химического сдвига молекул воды [6–9]. При этом учитывается, что каждая молекула воды способна участвовать в формировании четырех водородных связей и для тетракоординированных молекул, входящих в состав гексагонального льда, характерен химический сдвиг протонов $\delta_{\text{H}} \approx 7$ м.д., в то время как для неассоциированной воды $\delta_{\text{H}} = 1.0-1.5$ м.д. В спектрах ^1H ЯМР можно различать сильноассоции-

* контактный автор v_turov@ukr.net

рованную (SAW, $\delta_H = 3-7$ м.д.) и слабо-ассоциированную (WAW, $\delta_H = 1-2$ м.д.) формы воды. Для гидратированных композитных систем, содержащих частицы нанокремнезема с адсорбированными на их поверхности биополимерами, в органических средах (хлороформ, ацетонитрил, ДМСО и др.) возможна раздельная регистрация нескольких типов сильно и слабоассоциированной воды [11], обусловленная замедлением молекулярного обмена между молекулами воды, входящей в состав разных типов поверхностных полиассоциатов. Такой же эффект может наблюдаться и при добавлении к образцу кислотных агентов, таких как минеральные кислоты или перекись водорода [7]. Он обусловлен разной растворимостью кислот и органических веществ в кластерах воды, сформированных на межфазной границе твердых или биополимерных веществ.

Целью настоящей работы было изучение строения кластеров воды и перекиси водорода, формирующихся на поверхности кремнезема и модельного композитного материала, полученного механохимической активацией смеси нанокремнезема А-300 и сорбита (А-300/сорбит) в гидрофобной среде с добавкой полярной компоненты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Исследовали нанокремнеземы А-300 и А-400 с удельной поверхностью 295 и 409 м²/г производства Калушского опытно-экспериментального завода Института химии поверхности им. А.А. Чуйко и силикагель Si-60 фирмы Merck. Для иллюстрации особенностей морфологии и текстуры нанокремнезема на рис. 1 а приведена электронная микрофотография (СЭМ) А-300, а на рис. 1 б – распределения пор по радиусам изученных кремнезёмов, построенные на основе изотерм низкотемпературной адсорбции азота с использованием метода самосогласованной регуляризации для нанокремнезема с моделью цилиндрических и щелевых пор и пустот между сферическими частицами в агрегатах и модель цилиндрических пор для силикагеля [12, 13].

Непористые первичные наночастицы (10–15 нм) кремнезема образуют агломераты, размеры которых составляют 50–100 нм. Текстура пористости нанокремнезема обусловлена пустотами между наночастицами в

агрегатах (нанопоры радиуса $R < 1$ нм и мезопоры при $1 < R < 25$ нм) и пустотами между агрегатами в агломератах (макропоры при $R > 25$ нм). На распределениях пор по радиусам наблюдаются два-три основных максимума при $R = 1-2$ и $R = 10-20$ и 40 нм. Для силикагеля Si-60 характерно более однородное распределение пор по радиусам (РПР) с максимумом при $R = 4-5$ нм.

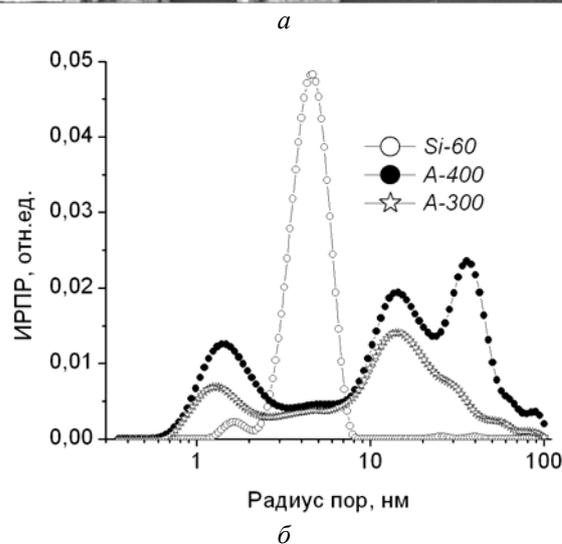
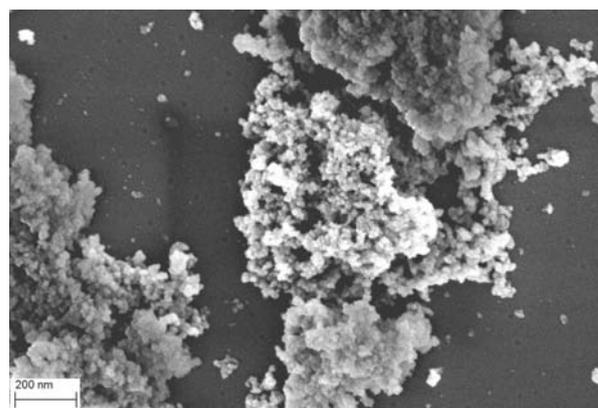


Рис. 1. Микрофотография (СЭМ) нанокремнезема А-300 (а), и распределения по радиусам пор нанокремнезёмов А-300 и А-400, а также силикагеля Si-60, построенные на основе изотерм низкотемпературной адсорбции азота (б)

Нанокompозит А-300/сорбит получали при смешивании 7 частей нанокремнезема и 1 части сорбита. Предполагалось, что при таком соотношении концентрации компонентов значительная часть поверхности, доступной для контакта с внешней средой, будет сформирована сорбитом. К смеси добавляли 4 части воды и подвергали воздействию механической нагрузки в течение 20 мин. В результате

происходило уплотнение кремнезема, а сорбит равномерно распределялся по его поверхности. Затем образец сушили при 300 К. Остаточное содержание воды составило 10 мг/г.

ЯМР-спектроскопия. Спектры ЯМР снимали на ЯМР-спектрометре высокого разрешения (Varian “Mercury”) с рабочей частотой 400 МГц. Использовали 90° зондирующие импульсы длительностью 3 мкс при ширине полосы 20 кГц. Температура в датчике регулировалась термоприставкой Bruker VT-1000 с точностью ±1 град. Интенсивности сигналов определяли измерением площади пиков. При этом использовалась процедура разложения сигнала на его составляющие в предположении гауссовской формы сигнала и оптимизации нулевой линии и фазы с точностью, которая для хорошо разрешенных сигналов была не хуже ±5 %, а для перекрывающихся сигналов ±10 %. Для предотвращения переохлаждения воды в исследуемых объектах измерения концентрации незамерзающей воды проводили при нагревании образцов, предварительно охлажденных до температуры 210 К. Методика ЯМР-измерений и определения термодинамических характеристик и радиусов кластеров связанной воды подробно описана ранее [6–9].

Для определения геометрических размеров кластеров адсорбированной воды использовали уравнение Гиббса-Томсона, связывающее радиус (R) поры, в которой находится вода, со снижением температуры замерзания [14]:

$$\Delta T_m = T_{m,\infty} - T_m(R) = -\frac{2\sigma_{sl}T_{m,\infty}}{\Delta H_f \rho R} = \frac{k_{GT}}{R}, \quad (1)$$

где $T_m(R)$ – температура плавления льда, локализованного в порах радиуса R, $T_{m,\infty}$ – температура плавления объемного льда, ρ – плотность твердой фазы, σ_{sl} – энергия взаимодействия твердого тела с жидкостью, ΔH_f – объемная энтальпия плавления и k_{GT} – константа уравнения Гиббса-Томсона [15].

Влияние поверхности твердого тела распространяется на несколько молекулярных слоев вглубь жидкой фазы [16]. Процессу замерзания (размерзания) связанной воды соответствуют изменения свободной энергии Гиббса, обусловленные эффектами ограниченного пространства и природой поверхности раздела фаз. Отличия от процесса в объеме тем меньше, чем дальше от поверхности находится

слой воды. При $T = 273$ К замерзает вода, свойства которой соответствуют объемной воде, а по мере понижения температуры (без учета эффекта переохлаждения) замерзают слои воды, ближе расположенные к поверхности. Для изменения свободной энергии связанной воды (льда) справедливо соотношение:

$$\Delta G_{ice} = -0,036(273.15 - T), \quad (2)$$

где численный коэффициент представляет собой параметр, связанный с температурным коэффициентом изменения свободной энергии Гиббса для льда [17]. Определяя по величине интенсивности сигнала температурную зависимость концентрации незамерзающей воды $C_{uw}(T)$ в соответствии с методикой, описанной в [6–9], могут быть рассчитаны количество сильно- и слабосвязанной воды и термодинамические характеристики этих слоев.

Межфазную энергию воды на границе с твердыми частицами или в ее водных растворах определяли как модуль суммарного понижения свободной энергии воды, обусловленного наличием границы раздела фаз [6–9], по формуле:

$$\gamma_S = -K \int_0^{C_{uw}^{max}} \Delta G(C_{uw}) dC_{uw}, \quad (3)$$

где C_{uw}^{max} – общее количество незамерзающей воды при $T = 273$ К.

Квантовохимические расчеты проведены методами *ab initio* и DFT с базисным набором 6-31G(d,p), используя программы Gaussian 03 [18] и GAMESS Firefly 8 [19]. ЯМР спектры малых систем рассчитывали методом GIAO/B3LYP/6-31G(d,p) или GIAO/IEFPCM/B3LYP/6-31G(d,p) (т.е. с учетом влияния растворителя). В случае больших систем химические сдвиги δ_H рассчитывали по корреляционным функциям, связывающим заряды на атомах водорода (расчеты методами PM6 и PM7 [20]) с магнитным экранированием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Жидкая перекись водорода. На рис. 2 а приведены снятые при разной температуре спектры 1H ЯМР жидкой 30 % перекиси водорода. В спектрах отдельно наблюдаются сигналы гидроксильных групп воды ($\delta_H = 6$ м.д.) и H_2O_2 ($\delta_H = 12$ м.д.). С ростом

температуры ширина обоих сигналов увеличивается (сильнее для сигнала H_2O_2), что обусловлено ускорением протонного обмена $H_2O \leftrightarrow H_2O_2$. В спектрах также фиксируется небольшой сигнал метильных групп ацетона ($\delta_H = 2$ м.д.), добавленного в качестве стандарта химического сдвига. Химический сдвиг воды в перекиси ($\delta_H = 6$ м.д.) на 1–1.5 м.д. больше, чем для жидкой воды [21, 22].

На рис. 2 б показаны температурные зависимости интенсивности пиков H_2O и H_2O_2 . При температуре ниже 230 К интенсивности обоих сигналов резко уменьшаются, что обусловлено замерзанием как воды, так и перекиси водорода. Полное плавление отдельных компонентов раствора происходит при 250 К. При этом соотношение интенсивностей сигналов воды и перекиси водорода составляет 4 : 1, что близко к соотношению мольных долей веществ в растворе.

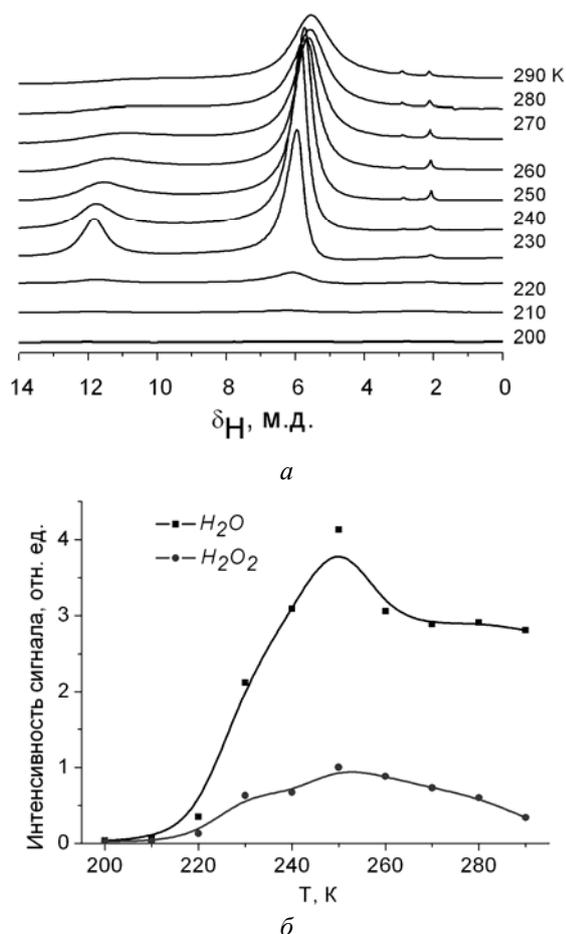


Рис. 2. Спектры перекиси водорода (а) и изменения интенсивностей сигналов H_2O и H_2O_2 (б)

В соответствии с кластерной структурой воды [6–9], жидкая вода сформирована водными полиассоциатами, которые в зависимости от размера могут классифицироваться как кластеры или домены (условно кластерами можно считать структуры с радиусом $R < 2$ нм). Необходимость введения понятия доменов обусловлено большим (измеряемым тысячами) количеством молекул воды, образующих полиассоциаты с радиусом $R > 2$ нм. Наличие в спектрах отдельных сигналов воды и перекиси водорода свидетельствует о медленном (в шкале времени ЯМР) протонном обмене между протонсодержащими молекулами. На рис. 3 приведены результаты квантовохимических расчетов строения и химических сдвигов H_2O и H_2O_2 в предположении истинного раствора (изотропное распределение молекул) и при формировании кластерных структур. В случае неограниченно растворимых друг в друге жидкостей, к которым относятся вода и перекись водорода, кластерная структура стабилизируется с понижением температуры.

С ростом температуры время жизни кластеров H_2O_2 в воде (моделируемый системой $31H_2O_2/73H_2O$, соответствующей концентрированному раствору H_2O_2) снижается вследствие роста энергии теплового движения молекул (рис. 3 а, кривая 3). Это приводит к увеличению ширины теоретически рассчитанных спектров (ср. кривые 2 и 3). Кроме того, в случае раствора H_2O_2 (рис. 3 а, кривая 3) пик воды сдвигается в слабые магнитные поля (кривые 2w и 3w), что вызвано ростом взаимодействия молекул воды и перекиси водорода. В случае малых безводных кластеров H_2O_2 (рис. 3 а, кривые 4, 5, 7) или $8H_2O_2/20H_2O$ (кривая 6) происходит сдвиг спектров в область сильных полей, поскольку увеличивается относительное число атомов H, не связанных водородными связями. На положения спектра влияет и сила H-связей, поскольку с ее ростом уменьшается магнитное экранирование протонов. Так, в случае концентрированного раствора сорбита, моделируемого системой $8C_6O_6H_{14}/59H_2O$ (рис. 3 б, почти одна молекула H_2O на одну группу COH), наблюдается сдвиг спектра воды в область слабых полей (кривая 4) по сравнению с водой, адсорбированной на кремнеземе (разбавленный раствор $H_2O_2 - 32H_2O_2/317H_2O$), поскольку в последнем случае относительное число H-комплексов $SiOH \cdots OH_2$

и $\text{H}_2\text{O}_2 \cdots \text{HOH}$ меньше, чем Н-связей между молекулами воды.

При $T < 250 \text{ K}$ смесь воды (SAW) с H_2O_2 остается частично незамерзшей вследствие коллигативных свойств растворов. Это влечет за собой рост кластеризации H_2O_2 (рис. 3 б). Большая величина δ_{H} для воды по сравнению с жидкой водой обусловлена формированием водородных связей между молекулами воды и H_2O_2 . С ростом температуры растворимость H_2O_2 в SAW возрастает, что приводит к увеличению скорости протонного обмена между молекулами воды и перекиси водорода. При этом ширина сигналов воды и перекиси водорода возрастает. Можно ожидать, что при дальнейшем росте температуры время протонного обмена $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ станет меньше времени поперечной релаксации протонов в

молекулах воды и перекиси водорода и обмен перейдет в область быстрого обмена (в шкале времени ЯМР), который характеризуется слитым сигналом от всех неэквивалентных протонов [23]. Значительное уменьшение интенсивности сигналов протонов от кластеров SAW и H_2O_2 с повышением температуры (рис. 2 б) может быть связано с двумя основными факторами – изменением заселенности ядерных уровней в соответствии с законом Кюри [23] и формированием наряду с кластерами гомогенного раствора $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$, характеризующегося быстрым протонным обменом между компонентами. Отсутствие соответствующего сигнала на рис. 2 а обусловлено большой шириной слитого пика в выбранном диапазоне температур.

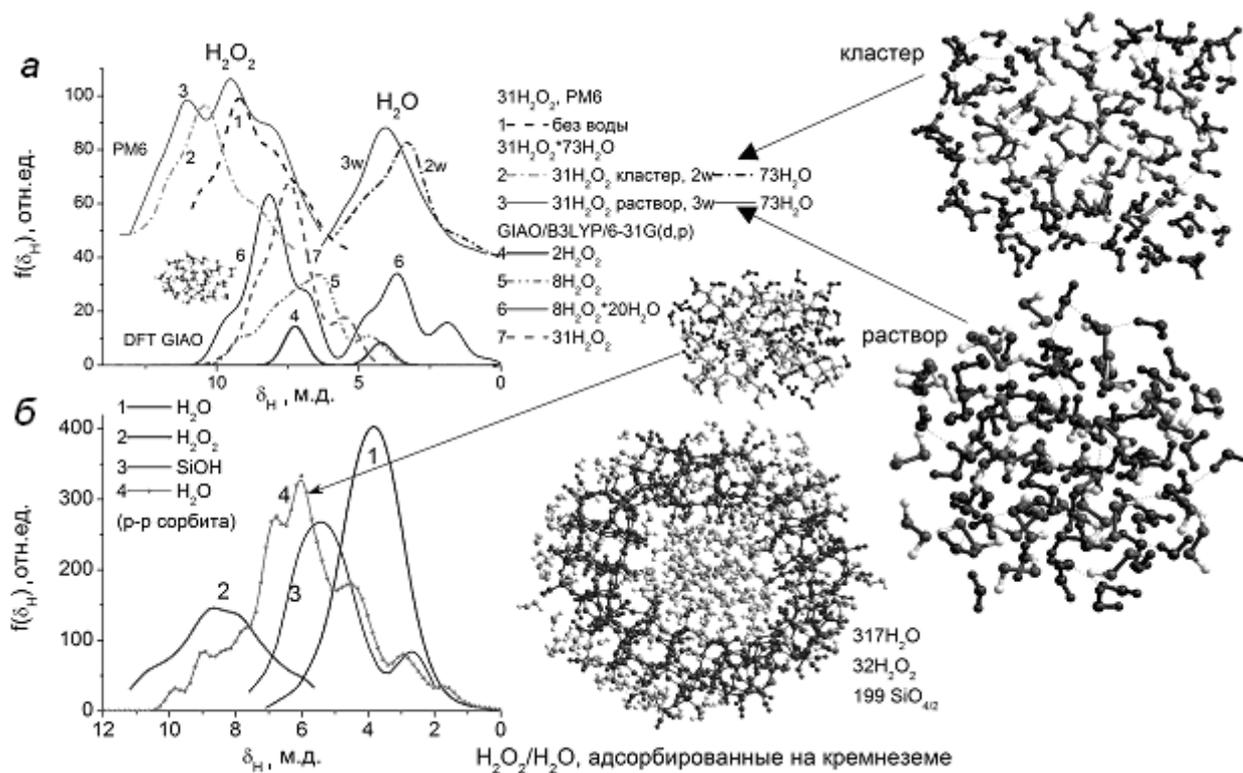


Рис. 3. ^1H ЯМР спектры кластеров перекиси водорода отдельно и совместно с молекулами воды; GIAO/IEFPCM/B3LYP/6-31G(d,p) (кривая 7). Показано два типа смесей – в состоянии истинного раствора и кластеризованной структуры H_2O_2 (а). Раствор H_2O_2 , адсорбированный на пористой частице кремнезема, и раствор сорбита в воде, моделируемый кластером $8\text{C}_6\text{O}_6\text{H}_{14}/59\text{H}_2\text{O}$ (б)

Поскольку нагревание перекиси водорода в датчике ЯМР-спектрометра сопряжено с риском спонтанного выделения кислорода (разложением перекиси) эксперименты по регистрации слитого сигнала $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$ не проводили.

Перекись водорода, адсорбированная на кремнеземах Как видно из рис. 4 а, б, для нанокремнезема А-400 в зависимости от температуры в спектрах фиксируются сигналы WAW ($\delta_{\text{H}} \approx 1 \text{ м.д.}$), два сигнала SAW,

растворившей разное количество H_2O_2 ($\delta_{\text{H}} \approx 5\text{--}6.5$ м.д.), а в среде CCl_4 , кроме того, и индивидуальный сигнал перекиси водорода ($\delta_{\text{H}} \approx 11$ м.д.). Температура замерзания CCl_4 составляет 240 К. В спектрах ^1H ЯМР (рис. 2 б) процесс замерзания дисперсионной среды проявляется как уширение сигнала тетраметилсилана (ТМС), вводимого в CCl_4 и CDCl_3 в качестве стандарта химического сдвига ($\delta_{\text{H}} = 0$ м.д.). Вблизи температуры замерзания CCl_4 наблюдается переход SAW из состояния 1, характеризующегося химическим сдвигом $\delta_{\text{H}} \approx 5$ м.д., в состояние 2 с большей величиной химического сдвига ($\delta_{\text{H}} \approx 6$ м.д.). При этом в спектрах уменьшается, а при $T > 240$ К полностью исчезает сигнал H_2O_2 . Одновременная регистрация сигналов 1 и 2 возможна при $T = 210\text{--}240$ К.

С ростом полярности среды (рис. 4 б) величина химического сдвига SAW несколько возрастает, а разделение слитого пика SAW на его компоненты (1 и 2) происходит лишь при $T > 250$ К. С ростом температуры сигнал 2 смещается в область меньших величин химического сдвига, что свидетельствует о частичном разрушении водородных связей. Для сигнала 1 этот эффект значительно меньше. Вероятно, в порах нанокремнезема А-400 формируются кластеры SAW (различающиеся по структуре и размеру), способные растворять разное количество H_2O_2 (большее для кластеров 1). Замена нанокремнезема А-400 на силикагель Si-60, характеризующийся относительно узким ИРПР с максимумом при $R = 4.5$ нм (рис. 1 б), в спектрах адсорбированного раствора перекиси водорода фиксируется только один пик при $\delta_{\text{H}} \approx 6$ м.д., что позволяет предположить формирование только одного типа кластеров $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{H}_2\text{O}_2$. В соответствии со значением δ_{H} это кластеры типа 2. В отличие от жидкого раствора перекиси водорода (рис. 2 а) замерзание раствора в порах (межчастичных зазорах) нанокремнезема, заполненных слабополярной средой, происходит при относительно более высоких температурах, что проявляется в уменьшении (которое регистрируется уже вблизи 273 К) с температурой интенсивности сигналов. Если предположить, что закономерности замерзания раствора, который дает в спектрах ^1H ЯМР сигналы 1 и 2 (нанокремнезем А-400) или один сигнал (силикагель Si-60), близки к таковым для чистой воды, то

для вычисления интегрального распределения по радиусам кластеров (доменов) размерзающей воды (ИРКР) можно использовать уравнение (1).

На рис. 4 з приведены рассчитанные на основе температурных зависимостей интенсивности сигнала в соответствии с ур. Гиббса-Томсона (формула (1)) ИРКР для кластеризованных растворов $\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{H}_2\text{O}_2$ в процессе размораживания образцов, а также для воды в процессе размораживания системы без кремнезема. Применимость этого подхода для замороженных водных растворов обусловлена тем, что замерзание сопровождается криоконцентрированием раствора при кристаллизации компонентов в виде практически чистых индивидуальных микро- или нанокристаллов. Температура замерзания остаточного (концентрированного) раствора снижается и замерзание начинается именно с аморфных смешанных структур, окруженных кристаллами индивидуальных веществ. Температура этого процесса зависит от размеров аморфных структур и полостей, в которых они находятся, в соответствии с уравнением (1). Другими словами, кристаллы (кристаллиты) чистого льда создают эффективную пористость для криоконцентрированного раствора, температура замерзания (размерзания) которого ниже температуры замерзания чистой воды и зависит от эффектов ограниченного пространства между кристаллитами чистого льда. Лишь после таяния индивидуальные вещества смешиваются, образуя гомогенный или кластеризованный раствор.

В растворе перекиси водорода вода при замерзании формирует кристаллические структуры, которые при таянии превращаются в капли, радиус которых составляет 0.5–2 нм (рис. 4 з). Вероятно именно такие кластеры воды являются структурными элементами в растворе перекиси водорода. Молекулы H_2O_2 не растворяются в сильно кластеризованной воде, а формируют вместе с ней более сложную систему кластеров. Для перекиси водорода, адсорбированной на кремнеземах, ИРКР имеют более сложный вид. Они содержат максимумы при $R \approx 1$ нм. В отличие от силикагеля Si-60, для нанокремнезема А-400 значительная часть кластеров имеет субнанометровый размер. Широкий максимум ИРКР фиксируется в области $R > 2$ нм. Учитывая наличие для А-400

трех максимумов на кривых ИРКР, полученных из данных низкотемпературной адсорбции азота (рис. 1 б), а появление двух сигналов в спектрах ^1H ЯМР обусловлено формированием кластеров $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$ в порах кремнезема, существенно различающихся по размерам.

Поскольку заполнение пор раствором перекиси водорода в обоих типах кремнеземов значительно меньше суммарного объема пор (который для изученных материалов составляет $0.8-1 \text{ см}^3/\text{г}$ [6–9]), следует считать, что в формировании кластеров (доменов) $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$ принимают участие и молекулы дисперсионной среды, заполняющей все доступное для нее пространство пор кремнеземов. Основываясь на величине химического сдвига, можно считать, что у поверхности кремнеземов формируются кластеры (домены) сильноассоциированной воды, которые содержат также

некоторое количество перекиси водорода, растворенной в SAW или связанной с периферийными молекулами воды в кластерах SAW. Эти кластеры стабилизируются поверхностью кремнеземов путем формирования водородосвязанных комплексов с силанольными группами (ΔG_{H}) и углеводородной средой за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий (ΔG_{vdw}) при условии $\Delta G_{\text{H}} \ll \Delta G_{\text{vdw}}$, что соответствует минимальной величине поверхности границ раздела полярная среда – неполярная среда. Следовательно, субнанометровые кластеры $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$ (регистрируемые для нанокремнезема А-400) локализируются преимущественно в узких мезопорах, а домены – в порах большего размера, отвечающего максимумам ИРПР, лежащим в области 10–30 нм.

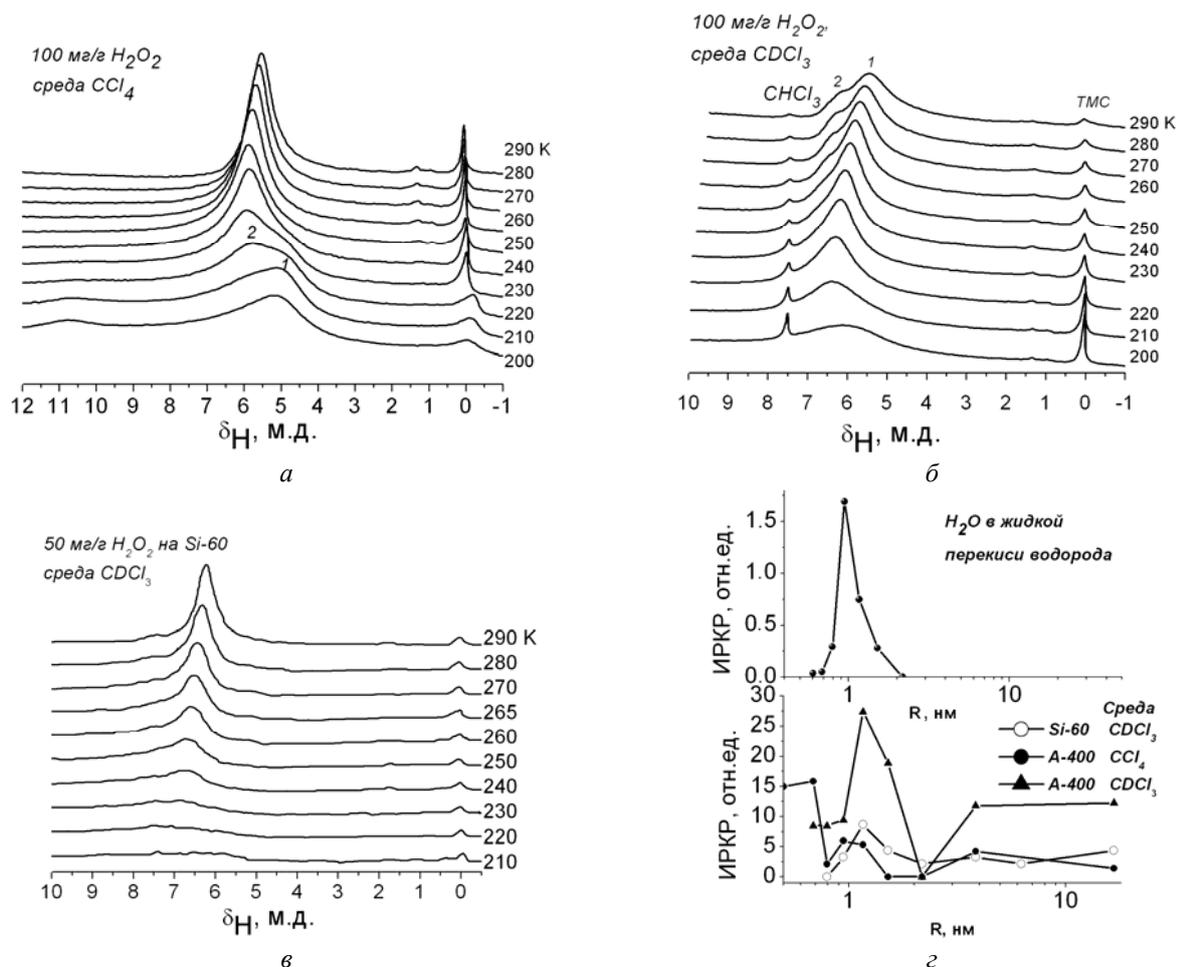


Рис. 4. Снятые при разной температуре спектры ^1H ЯМР воды и перекиси водорода, адсорбированных на нанокремнеземе А-400 (а, б) и силикагеле Si-60 (в) и соответствующие ИРКР (г)

Перекись водорода, связанная с композитом А-300/сорбит. На рис. 5 приведены снятые при разной температуре спектры ^1H ЯМР воды (рис. 5 а) и 30 % перекиси водорода (рис. 5 б–е), адсорбированных на поверхности нанокompозита А-300/сорбит в гидрофобной среде CCl_4 (рис. 5 б, з, д) или CDCl_3 (рис. 5 в, е), индивидуальной (рис. 5 б, в) и с добавками электронодонорных растворителей CD_3CN и ДМСО (рис. 5 з–е). Вода, адсорбированная на нанокремнеземе А-300 в количестве 10 мг/г в среде CDCl_3 (рис. 5 а), наблюдается в спектрах в виде двух сигналов слабо- ($\delta_{\text{H}} \approx 1.3$ м.д.) и

сильноассоциированной ($\delta_{\text{H}} \approx 4$ м.д.) воды. С понижением температура оба сигнала уменьшаются за счет частичного замерзания воды. Графики зависимостей изменения концентрации незамерзающей воды с температурой и рассчитанные в соответствии с уравнением (2) значения изменения свободной энергии Гиббса в координатах $C_{\text{ув}}(T, \Delta G)$ приведены на рис. 6 а, а рассчитанные в соответствии с уравнением (1) значения радиусов кластеров (доменов) незамерзающей воды – на рис. 7 а. Термодинамические характеристики разных форм воды суммированы в таблице.

Таблица. Термодинамические характеристики воды и $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$, адсорбированных на композите А-300/сорбит

Среда Адсорбат	Тип воды (сигнал)	$C_{\text{ув}}^s$, мг/г	$C_{\text{ув}}^w$, мг/г	$-\Delta G^s$, кДж/моль	γ_s , Дж/г
CDCl_3	WAW	0.3	2.8	2.5	0.1
H_2O	SAW	0.5	6.5	2.5	
CDCl_3	1	10.0	20.0	4.0	2.0
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$	2	2.5	27.5	2.5	
CCl_4	1	10.0	25.0	4.5	2.3
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$	2	7.5	17.5	1.5	
$7\text{CCl}_4+1\text{CD}_3\text{CN}$	1	17.0	15.0	4.8	1.8
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$	2	7.0	21.0	1.3	
$7\text{CDCl}_3+0.5\text{ДМСО}$	1	18.0	2.0	2.5	
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$	2	18.0	2.0	3.5	3.9
	3	13.0	7.0	3.5	
$7\text{CCl}_4+1\text{ДМСО}$	1	6.0	12.0	1.0	
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$	2	4.0	19.0	4.0	1.7
	3	5.0	7.0	1.3	
	4	5.0	2.0	3.0	

В отличие от жидкого раствора перекиси водорода и H_2O_2 , адсорбированной на исходном кремнеземе (рис. 2 а и 4 а, б), с понижением температуры замерзание основной части смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$ происходит вблизи 273 К. Т.е. процесс замерзания раствора перекиси водорода, адсорбированной на поверхности композита А-300/сорбит, проходит аналогично замерзанию чистой воды. Тогда можно считать (как и для воды), что при $T > 260$ К ($\Delta G > -0.5$ кДж/моль, рис. 6 а) незамерзающая часть смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$ является слабосвязанной [7–9]. Она формирует относительно большие домены, радиус которых $R > 3$ нм (рис. 7 а). Соответственно, смесь $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$, адсорбированная в порах нанокompозита А-300/сорбит при заполнении свободного пространства пор гидрофобной средой, локализуется преимущественно в широких мезопорах (отвечающих второму максимуму на

кривой ИРПП, рис. 1 б). Причина этого может состоять в заполнении узких мезопор сорбитом или частичным вытеснением адсорбированного раствора перекиси водорода хлороформом из узких в широкие мезопоры [7].

При адсорбции на поверхности композита А-300/сорбит 60 мг/г 25 % перекиси водорода (учитывая наличие в композите 10 мг/г остаточной воды, рис. 5 б, в) в спектрах регистрируются несколько сигналов. Сигнал H_2O_2 с химическим сдвигом $\delta_{\text{H}} \approx 11$ м.д., сигнал WAW ($\delta_{\text{H}} \approx 1.3$ м.д.) и два сигнала SAW, содержащих разное количество H_2O_2 ($\delta_{\text{H}} \approx 3.8$ и 5 м.д.). Кроме этого, в спектрах наблюдаются сигналы TMC и CHCl_3 ($\delta_{\text{H}} = 0$ и 7.2 м.д., соответственно). Замена дисперсионной среды CDCl_3 на CCl_4 слабо влияет на вид спектров. Как видно из рис. 5, интенсивность сигнала H_2O_2 значительно меньше, чем для жидкого раствора перекиси водорода (рис. 2 а). Это

может быть связано с тем, что часть перекиси водорода (как и молекулы дисперсионной

среды) формирует кластеры совместно с молекулами воды.

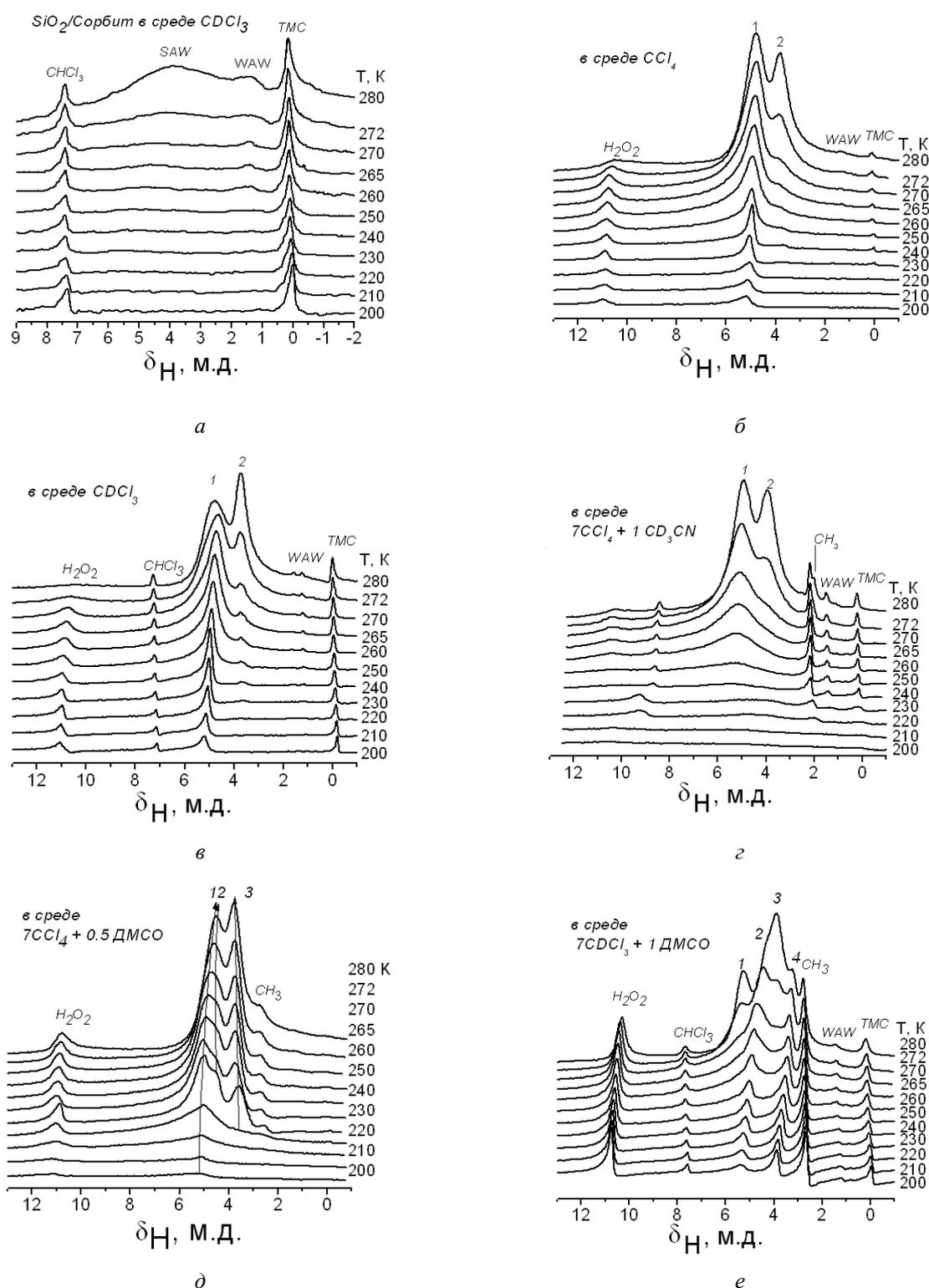


Рис. 5. Снятые при разной температуре спектры ^1H ЯМР воды и перекиси водорода, адсорбированных на композите А-300/сорбит в среде различных гидрофобных растворителей. (WAW – слабоассоциированная вода, SAW – сильноассоциированная вода)

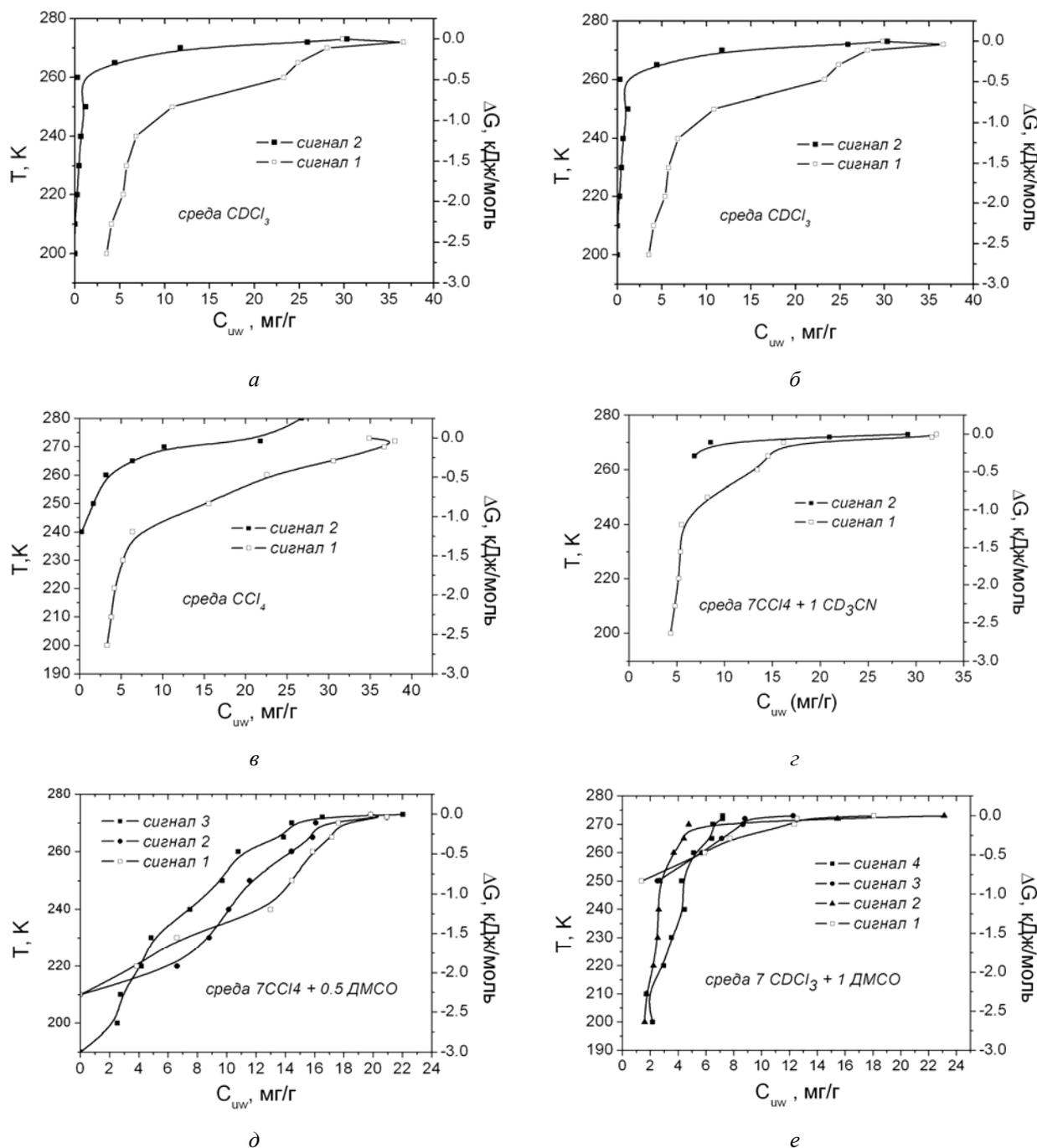


Рис. 6. Зависимости концентрации незамерзающей воды от температуры и изменения свободной энергии Гиббса для композита А-300/сорбит в среде $CDCl_3$ (а, $C(H_2O) = 10$ мг/г) и в среде органических растворителей, содержащих добавку H_2O_2 (б–е, $C(H_2O_2) = 60$ мг/г)

Поскольку величина химического сдвига сигнала 1 близка, а сигнала 2 – меньше химического сдвига жидкой воды, можно полагать, что наблюдаемые сигналы обусловлены суммарным сигналом $H_2O-H_2O_2$, в которой сетка водородных связей SAW частично разрушена внедрением в нее молекул

H_2O_2 . При этом рост величины δ_H , обусловленный молекулами перекиси водорода (рис. 2 а), компенсируется уменьшением химического сдвига, обусловленного уменьшением ассоциированности воды. Следует отметить, что молекулы сорбита, имеющие по 6 групп OH, сильно взаимодействуют между

собой и с окружающими молекулами воды. Поэтому спектр воды для раствора сорбита

($8C_6H_8(OH)_6/59H_2O$) характеризуется большой шириной (рис. 3 б, кривая 4).

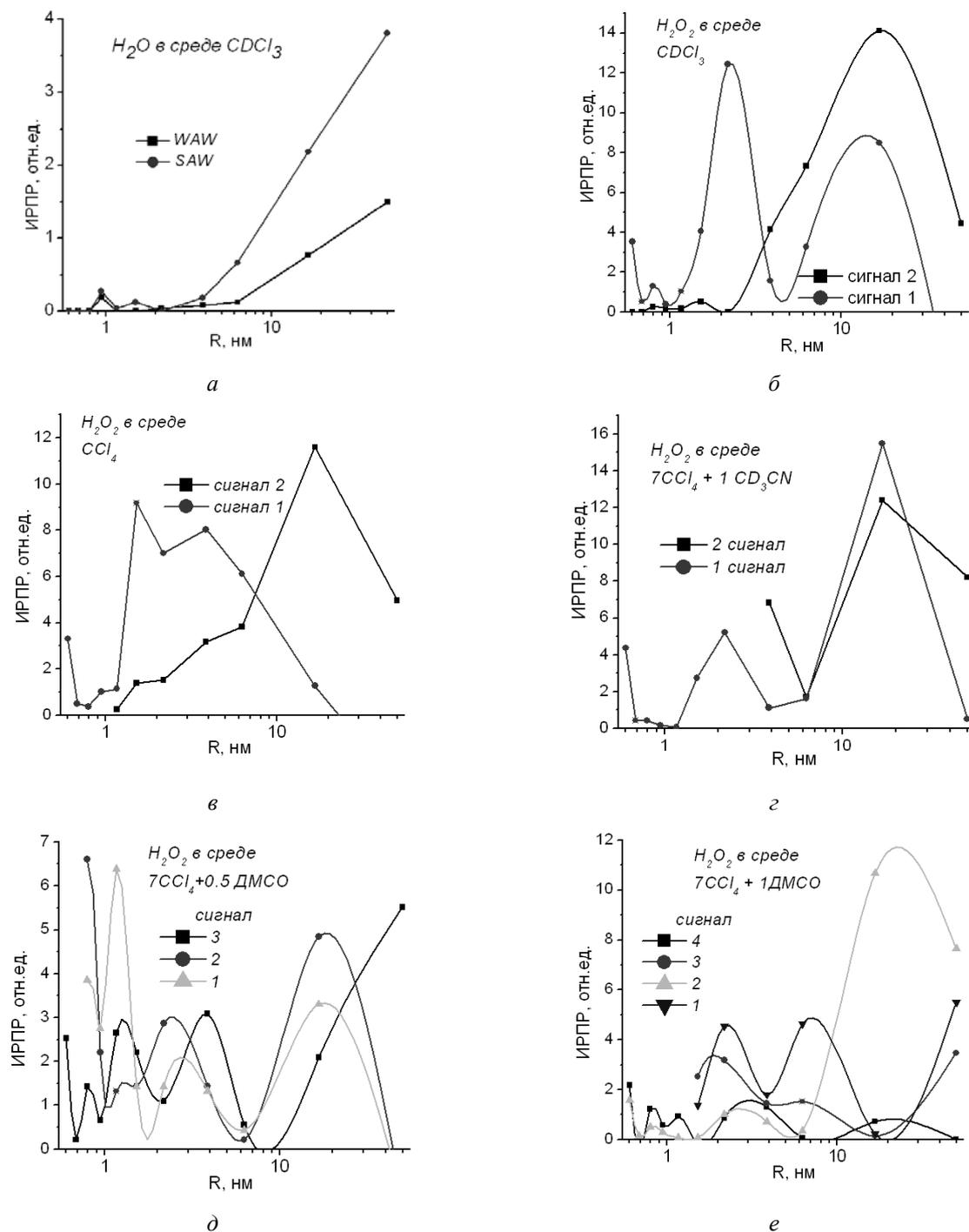


Рис. 7. Интегральные распределения по радиусам кластеров (доменов) незамерзающей воды в межчастичных зазорах композита А-300/сорбит в органических растворителях

При добавлении к гидрофобной дисперсионной среде (CCl_4) полярной компоненты (CD_3CN , рис. 5 з) химические сдвиги

сигналов 1 и 2 изменяются слабо. Наблюдается некоторое перераспределение их интенсивностей (ср. рис. 6 в и 6 г) и появление сигнала

ASW при $\delta_H = 2.5$ м.д., принадлежащего протонам воды, связанной водородными связями с молекулами электронодонора (НО–Н...NCCD₃), которые локализованы на поверхности кремнезема совместно с молекулами дисперсионной среды [7–9]. Величина δ_H для таких ассоциатов несколько меньше, чем для воды, растворенной в жидком ацетонитриле ($\delta_H \approx 3$ м.д.), вследствие ограниченного пространства в порах, что обуславливает появление фракции слабоассоциированной воды, которая может взаимодействовать с ASW (т.е. возможен обмен между этими структурами). Распределение по радиусам кластеров типа 1 и 2 смещается в сторону кластеров большего размера, особенно для кластеров типа 1 (ср. рис. 7 в и 7 г). Индивидуальный сигнал H₂O₂ при низких температурах наблюдается при $\delta_H \approx 9.5$ м.д. При $T < 220$ К он исчезает вследствие замерзания перекиси водорода. При $T > 230$ К в спектрах фиксируются два сигнала H₂O₂ при $\delta_H \approx 8.5$ и ≈ 10.5 м.д., первый из которых обусловлен водородносвязанными комплексами H₂O₂ с электронодонорными группами молекул ацетонитрила (находящегося в избытке), а второй сигнал – самоассоциатами H₂O₂.

Замена CD₃CN более сильным электронодонором ДМСО (рис. 5 д, е) в дисперсионной среде CCl₄ приводит к некоторому уменьшению величины химического сдвига сигналов 1 и 2 и значительному росту интенсивности сигнала ASW (сигнал 3). Одновременно растет интенсивность сигнала H₂O₂, что свидетельствует об уменьшении концентрации перекиси водорода в кластерах связанной воды 1–3. При этом большая часть воды переходит из слабосвязанного в сильносвязанное состояние (рис. 6 д, е), а на кривых ИРПР, соответствующих сигналам 1–3, появляется, по крайней мере, три максимума, отвечающих разным размерам обогащенных водой кластеров, радиус которых находится в широкой области от 0.2 до 50 нм (рис. 7 д). В среде CDCl₃, содержаще ДМСО, сигнал 3 распадается на два (сигналы 3 и 4, рис. 5), из которых правый ($\delta_H \approx 3.5$ м.д.) отвечает собственно сигналу ASW, а левый, проявляющийся преимущественно при $T > 230$ К, может соответствовать доменам воды, радиус которых составляет 2–50 нм

(рис. 7 е), с относительно малым содержанием H₂O₂.

Для суспензий композита А-300/сорбит в гидрофобных растворителях вклад от слабосвязанной воды несколько возрастает при замене CCl₄ на CDCl₃ (таблица), что сопровождается уменьшением межфазной энергии γ_s . Величина γ_s уменьшается также и при добавлении ацетонитрила или ДМСО к дисперсионной среде CCl₄. Однако в случае использования CDCl₃ величина γ_s существенно возрастает. Это происходит за счет роста количества сильносвязанной воды во всех типах кластеров, регистрируемых как сигналы 1–3 (таблица, рис. 6 д).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Водный раствор перекиси водорода в жидком состоянии проявляет признаки кластеризованной жидкости, в которой при низких температурах сигналы H₂O и H₂O₂ регистрируются отдельно в спектрах ¹H ЯМР высокого разрешения. Максимум распределения по радиусам кластеров воды, рассчитанный в соответствии с уравнением Гиббса-Томсона, в жидкой перекиси водорода примерно соответствует 1 нм. Этот же максимум присутствует и на кривых ИРПР для раствора перекиси водорода, адсорбированного на кремнеземах (А-300, Si-60). В случае А-300 на ИРКР наблюдаются также максимумы, отвечающие кластерам, радиус которых отвечает 0.2–0.5 нм и доменам с радиусом 2–50 нм. На поверхности композита А-300/сорбит раствор перекиси водорода может наблюдаться в виде нескольких сигналов – сигнала слабоассоциированной воды ($\delta_H \approx 1.3$ м.д.), сигнала H₂O₂ ($\delta_H \approx 11$ м.д.) и двух (наиболее интенсивных) сигналов при $\delta_H = 4–6$ м.д., отвечающих кластерам H₂O H₂O₂. При добавлении полярной компоненты (CD₃CN, ДМСО) в дисперсионную среду на межфазной границе частиц композита А-300/сорбит формируются также кластеры, обогащенные водородносвязанными комплексами вода – электронодонор и кластеры с химическим сдвигом ($\delta_H \approx 4$ м.д.), содержащие очень мало растворенной перекиси водорода.

Описанная структурная дифференциация воды в присутствии органической среды или (и) протоактивных молекул может иметь большое значение при взаимодействии частиц композитных материалов, созданных на основе

нанокремнезема и биологически активных органических веществ с биомакромолекулами (например, компонентами слизистой оболочки или кожного покрова). В зависимости от типа или участка биополимерной молекулы в зоне контакта с наночастицами создается локальное

окружение, влияющее на структуру межфазной воды. Это может повышать растворимость иммобилизованного на поверхности препарата в межфазной воде и способствовать его перемещению к зоне всасывания, т.е. повышает биодоступность.

Вплив дисперсійного середовища на кластерізацію води та перекису водню, зв'язаних в композиті кремнезем-сорбіт

Туров В.В., Гунько В.М., Покровський В.А., Настасієнко Н.С., Галаган Н.П.

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, v_turov@ukr.net*

Методом низькотемпературної ^1H ЯМР спектроскопії вивчено стан води та перекису водню в розчині, адсорбованому на поверхні нанокремнезему А-400 та силікагелю Si-60, а також композитного матеріалу, отриманого механохімічною активацією суміші сорбіту і нанокремнезему А-300. Встановлено, що в розчині перекису водню вода присутня у вигляді кластерів з радіусом $R \approx 1$ нм. На поверхні нанокремнезему формуються кластери води при $R < 0.8$ нм та домени при $R = 2-50$ нм. Для розчину, зв'язаного з композитом А-300/сорбіт, характерним є поява в спектрах двох основних сигналів з хімічним зсувом 4–6 м.ч., які відповідають кластерам сильноасоційованої води, що містять різну кількість H_2O_2 . При цьому переважно формуються домени, радіус яких сягає 50 нм. В присутності добавок полярних речовин (CD_3CN , DMSO) відбувається також формування кластерів, які включають комплекси H_2O – електродонор.

Influence of dispersion medium on clusterization of water and hydrogen peroxide bound to silica-sorbitol composite

Turov V.V., Gun'ko V.M., Pokrovsky V.A., Nastasienko N.S., Galagan N.P.

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, v_turov@ukr.net*

The interfacial behavior of water and hydrogen peroxide in solution alone or adsorbed on a surface of nanosilica A-400, silica gel Si-60 or composite prepared using mechanochemical activation of sorbitol – nanosilica A-300 has been studied by low-temperature ^1H NMR spectroscopy. It has been shown that water in the hydrogen peroxide solution forms clusters of average radius $R \approx 1$ nm. At a surface of nanosilica, water forms clusters at $R < 0.8$ nm and domains at $R = 2-50$ nm. For the solution bound to the A-300/sorbitol composite, two main signals appear in the spectra at the chemical shift of 4 and 6 ppm corresponding to structures of strongly associated water dissolved different amounts of H_2O_2 . In this case, the formation of domains is preferable at $R \approx 50$ nm. Addition of polar solvents (CD_3CN , DMSO) leads to the formation of clusters including H_2O – electron-donor complexes.

Key words: A-300/sorbitol composite, NMR spectroscopy, state of water, hydrogen peroxide, effect of solvents

ЛИТЕРАТУРА

1. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев: Наукова думка, 2003. – 415 с.
2. Горбик П.П., Туров В.В. Наноматериалы и нанокompозиты в медицине, биологии, экологии / Под ред. А.П. Шпака, В.Ф. Чехуна. – Киев: Наукова думка, 2011. – 444 с.
3. Энтеросорбция в комплексном лечении острых хирургических заболеваний органов брюшной полости / Под ред. А.А. Вильданаюка, И.И. Геращенко. – Винница-Киев-Харьков: Ома-Пак, 2009. – 128 с.
4. Клименко Н.Ю., Новікова О.А., Галаган Н.П. Нанобіокompозити з аміноцукрами як компоненти кріосередовища в біотехнології зберігання генофонду // Укр. біохім. журн. – 2010. – Т. 82, № 4 (додаток 2). – С. 260.
5. Крупская Т.В., Барвинченко В.Н., Касперский В.А., Туров В.В. Молекулярные взаимодействия в системе левомицетин-вода-кремнезем // Укр. хім. журн. – 2007. – Т. 73, № 7. – С. 20–26.
6. Гунько В.М., Туров В.В., Горбик П.П. Вода на межфазной границе. – Киев: Наукова думка, 2009. – 694 с.
7. Gun'ko V.M., Turov V.V. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena. – New York: Taylor & Francis, 2013. – 1040 p.
8. Туров В.В., Гунько В.М. Кластеризованная вода и пути ее использования. – Киев: Наукова думка, 2011. – 316 с.
9. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M. et al. Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic interfaces // Adv. Colloid Interface Sci. – 2005 – V. 118. – P. 125–172.
10. Turov V.V., Gun'ko V.M., Turova A.A. et al. Interfacial behavior of concentrated HCl solution and water clustered at a surface of nanosilica in weakly polar solvents media // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2011. – P. 48–55.
11. Туров В.В., Чехун В. Ф., Гунько В.М et al. Влияние органических растворителей и доксорубицина на кластеризацию воды, связанной ДНК // Хімія, фізика і технологія поверхні. – 2010. – Т. 1, № 4. – С. 465–472.
12. Гунько В.М. Учет многокомпонентности адсорбентов при анализе их структурных и энергетических параметров // Теорет. эксперим. химия. – 2000. – Т. 36, № 6. – С. 349–353.
13. Gun'ko V.M., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J. Heating effects on morphological and textural characteristics of individual and composite nanooxides // Adsorption. – 2009. – V. 15, N 2. – P. 89–98.
14. Aksnes D.W., Kintys L. Characterization of mesoporous solids by ¹H NMR // Solid State Nucl. Magn. Reson. – 2004. – V. 25. – P. 146–163.
15. Petrov O.V., Furo I. NMR cryoporometry: Principles, application and potential // Progr. NMR. – 2009. – V.54. – P. 97–122.
16. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – Москва: Химия. – 1982. – 400 с.
17. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушкова – Москва: Наука, 1978. – 495 с.
18. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
19. Granovsky A.A., Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>.
20. Stewart J.J.P., MOPAC2012, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, <http://openmopac.net/>, 2012.
21. Mallamace F., Corsaro C., Broccio M. et al. NMR evidence of a sharp change in a measure of local order in deeply supercooled confined water // PNAS. – 2008. – V. 105, N 35. – P. 12725–12729.
22. Gun'ko V.M., Turov V.V., Turov A.V. Hydrogen peroxide – water mixture bound to nanostructured silica // Chem. Phys. Lett. – 2012. – V. 531 – P. 132–137.
23. Pople J.A., Schneider W.G., Bernstein H.J. High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance // New York-Toronto-London: McGraw-Hill Book Company, JNC, 1959. – P. 165–180.

Поступила 06.06.2013, принята 13.09.2013