

СОСТОЯНИЕ ВОДЫ, АДСОРБИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ЧАСТИЦ ЯНТАРЯ И ЕГО КОМПОЗИТНОЙ СИСТЕМОЙ С НАНОКРЕМНЕЗЕМОМ, ПО ДАННЫМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Т.В. Крупская¹, Н.В. Елагина¹, Н.В. Борисенко¹, В.В. Туров¹,
Paulius Jovaisas², Ruta Bieliauskiene²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, Киев, 03064, ул. Генерала Наумова, 17, krupska@ukr.net

²UAB SilicioBiotechnologijos, Antakalnio, 17, Vilnius, Lithuania

Методом низкотемпературной ¹H ЯМР спектроскопии изучено состояние воды в гидратированном порошке янтаря и композитной системы янтарь/SiO₂ при их соотношении 1:9. Показано, что процесс газификации янтаря в составе композита завершается при температуре T = 550 °С, что почти на 100 °С ниже, чем для исходного янтаря. Вероятной причиной является уменьшение размера частиц янтаря при его иммобилизации на поверхности нанокремнезема. Обнаружено, что для системы янтарь/SiO₂ с увеличением концентрации воды от 100 до 280 мг/г увеличивается вклад от кластеров воды, радиус которых не превышает 1.5 нм. Показано, что в присутствии сильных кислот на границе с гидрофобной средой, часть воды, связанной с поверхностью композита янтарь/SiO₂ переходит в слабоассоциированное состояние, что может служить одним из признаков повышения биодоступности веществ, десорбируемых из композита.

Ключевые слова: ¹H ЯМР спектроскопия; порошок янтаря; гидроуплотненный кремнезем; композитная система янтарь/SiO₂.

Введение

Янтарь является природным органическим минералом, образовавшимся из окаменевшей за несколько миллионов лет сосновой смолы. Его давно и широко используют в нетрадиционной (прежде всего китайской) медицине как лекарственное средство для повышения иммунитета, лечения воспалительных процессов, устранения болей в животе и ревматических болей [1, 2]. Как правило, компоненты янтаря, как и сам янтарь, не вызывают аллергических реакций организма [3] и могут использоваться не только в косметологии, но и для приема внутрь в качестве диетической добавки [4–6]. Основными веществами, которые могут обеспечить лечебный эффект служат янтарная кислота и некоторые виды терпенов [7]. В процессе образования янтаря смолоподобные вещества полимеризовались, формируя жесткую структуру. Однако переход биологически активных веществ из природного янтаря в биологические жидкости ограничен медленными процессами диффузии и плохой растворимостью его компонент в большинстве биологических жидкостей и органических растворителях.

Перспективным типом биоактивных добавок на основе природного янтаря могут стать его композитные системы с аморфным высокодисперсным кремнеземом. При создании таких композитов значительная часть янтаря переходит в субмикронное состояние, обеспечивающее значительное повышение поверхности контакта с окружающей средой. В качестве активной биологической добавки янтарь и композитные системы на его основе могут использоваться как перорально, так и в трансдермальных лечебных или косметологических препаратах.

Целью настоящей работы было изучение взаимодействия измельченного янтаря и его композитной системы на основе кремнезема 1/9 с водой.

Измерения проводились методом низкотемпературной ^1H ЯМР-спектроскопии, которая позволяет по величине химического сдвига судить о строении поверхностных водных полиассоциатов (кластеров, доменов), а по температурным зависимостям концентрации незамерзающей воды определять энергию взаимодействия поверхности с адсорбированной водой и распределения по радиусам кластеров адсорбированной воды [8–10].

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовались отходы от обработки янтаря, которые представляли собой порошок светло-желтого цвета, размер его частиц составлял от единиц до нескольких десятков микрон. Для приготовления композита порошок янтаря смешивали с нанокремнеземом А-300 с удельной поверхностью $285 \text{ м}^2/\text{г}$. Перед изготовлением композита кремнезем уплотняли в соответствии с методикой, описанной в [11, 12]. Смесь порошков янтаря и кремнезема (1:9) тщательно перемешивали в фарфоровой ступке путем перетирания в течение 5–10 мин. Затем ее помещали в шаровую мельницу и подвергали механохимической обработке в течение 2 ч. В результате формировался композитный материал, в котором янтарь равномерно распределялся по поверхности частиц кремнезема.

^1H ЯМР-спектроскопия. Спектры ЯМР снимали на ЯМР-спектрометре высокого разрешения (Varian “Mercury”) с рабочей частотой 400 МГц. Использовали восемь 60° зондирующих импульсов, длительностью 1 мкс при ширине полосы 20 кГц. Температура в датчике регулировалась термоприставкой Bruker VT-1000 с точностью ± 1 град. Интенсивности сигналов определялись путем измерения площади пиков с использованием процедуры 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 ниже 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. Температурные зависимости интенсивности сигналов ЯМР получали в автоматизированном цикле, время выдерживания образца при постоянной температуре составляло 9 мин, а время измерения – 1 мин.

Измерения проводили в 5 мм ампулах ЯМР. Для приготовления образцов навеску 0,2–0,4 г порошка янтаря или композита янтарь/ SiO_2 помещали в ампулу, добавляли требуемое количество воды и выдерживали без контакта с атмосферой (воздухом) в течение 1 ч. Затем образец охлаждали в датчике ЯМР-спектрометра до температуры 190–210 К. Среда газообразного метана создавалась путем подключения 5 мм ампулы ЯМР к резервуару метана с помощью полипропиленового шланга и выдерживания в таком состоянии в течение проведения ЯМР-экспериментов в изобарических условиях.

В качестве основного параметра, определяющего структуру сетки водородных связей воды, использовалась величина химического сдвига протонов (δ_{H}). Предполагалось, что вода, в которой каждая молекула участвует в формировании четырех водородных связей (двух за счет протонов и двух за счет неподеленных электронных пар атомов кислорода) имеет химический сдвиг $\delta_{\text{H}} = 7$ м.д. (реализуется для гексагонального льда), а слабоассоциированная вода (не участвующая в формировании водородных связей в качестве протонодонора) – химический сдвиг $\delta_{\text{H}} = 1$ –1,5 м.д. [8–10]. Для определения геометрических размеров кластеров адсорбированной воды использовалось уравнение Гиббса–Томсона, связывающее радиус сферического или цилиндрического водного кластера или домена (R) с величиной депрессии температуры замерзания [13, 14]

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

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 и ΔH_f – объемная энтальпия плавления. Для практического использования формулу (1) можно применять в виде $\Delta T_m = (k/R)$, в которой константа k для многих гетерогенных систем, содержащих воду, близка к 50 град·нм [13]. Методика проведения ЯМР-измерений и способов определения радиусов кластеров межфазной воды подробно описана в [8–10]. При этом кластерами можно считать полиассоциаты, радиус которых $R < 2$ нм, а полиассоциаты большего размера – доменами или нанокластерами, поскольку они содержат несколько тысяч молекул воды [9].

Процессу замерзания (таяния) 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 [15]. Определяя по величине интенсивности сигнала температурную зависимость концентрации незамерзающей воды $C_{uw}(T)$ в соответствии с методикой, подробно описанной в [8–10], можно рассчитать 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, 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.

Микрофотографии получали на оптическом микроскопе Primo Star (Zeis Jena) в отраженном и проходящем свете при увеличении $\times 100$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили методом порошковой дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-3М («Буревестник», Россия) в излучении $Cu K_\alpha$ линии анода с никелевым фильтром в отраженном пучке и геометрии съемки по Брэггу–Брентано.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены микрофотографии измельченного порошка янтаря (рис. 1а), композитной системы янтарь/кремнезем (рис. 1б, в) и исходного кремнезема (рис. 1г) в отраженном и проходящем свете. Основная часть янтаря входит в состав частиц, размер которых находится в диапазоне от нескольких единиц до ста микрон. Тогда их удельная поверхность не превышает нескольких m^2/g . В композитных системах размер видимых частиц янтаря уменьшается, а часть его переходит в иммобилизованное на

поверхности кремнезема состояние, о чем свидетельствует слегка желтоватая окраска образца.

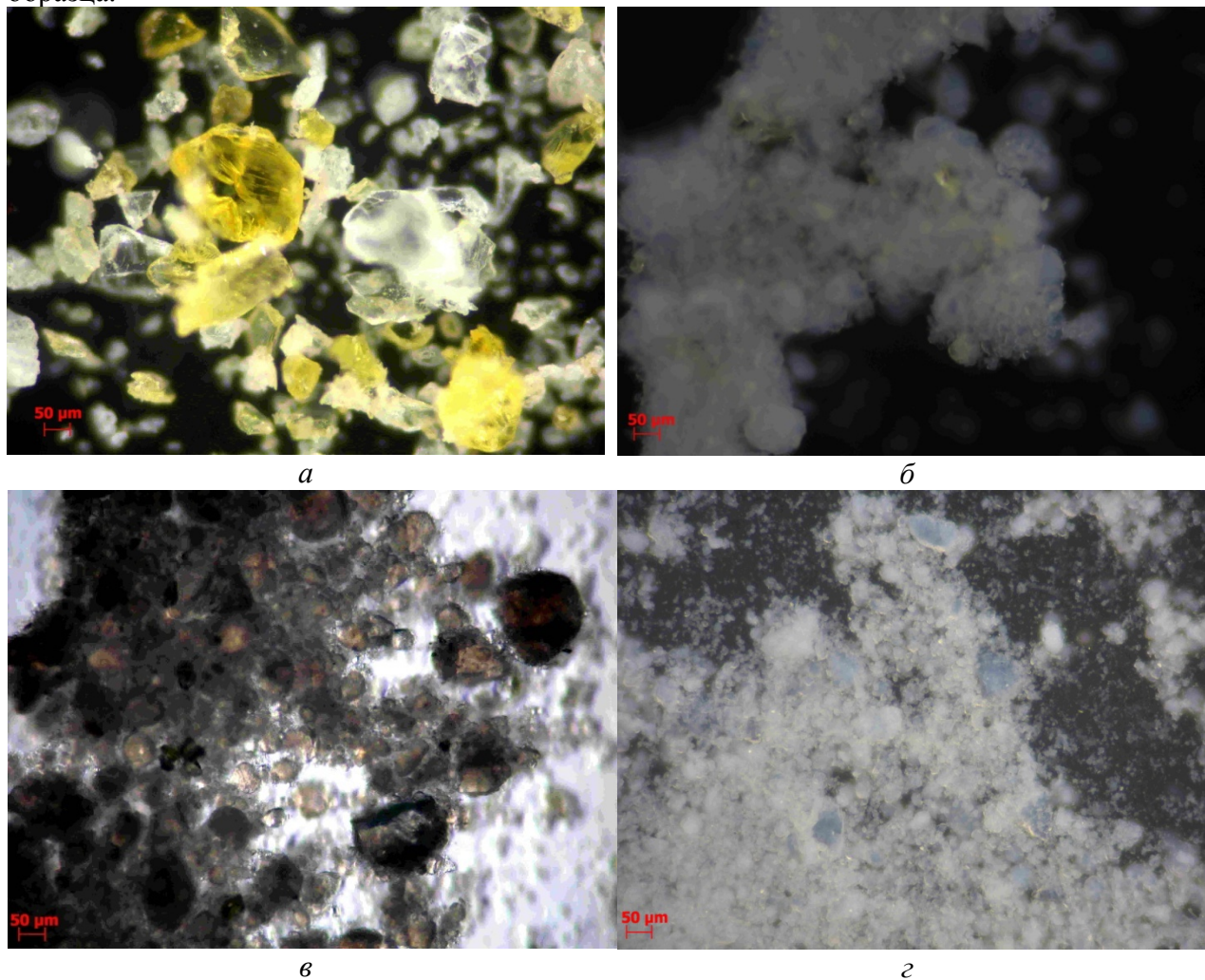


Рис. 1. Микрофотографии исходного порошка янтаря (*a*), композитной системы янтарь/кремнезем (*б*) и порошка уплотненного кремнезема (*г*) в отраженном и системы янтарь/кремнезем в проходящем свете (*в*).

Результаты термогравиметрического анализа порошка янтаря и композитной системы 1:9 янтарь–нанокремнезем (янтарь/SiO₂), содержащих 100 мг/г адсорбированной воды приведены на рис. 2. Для порошка янтаря масса образца слабо уменьшается при нагревании до $T < 150$ °С. При $T < 350$ °С происходит уменьшение массы на 10 %, которое, вероятно, обусловлено испарением низкомолекулярных органических веществ. Деструкция высокомолекулярных веществ осуществляется в два этапа, которые на термограмме определяются минимумами кривой ДТГ при $T = 400$ и 550 °С (рис. 2а). Образец янтаря практически не содержит зольного остатка и подвергается полной газификации при $T = 650$ °С. Процесс является эндотермическим, о чем свидетельствует появление максимумов на кривой ДТА.

Для композитной системы (рис. 2б) удаление основной части воды из образца происходит при $T < 150$ °С. Область деструкции полимерной составляющей примерно такая же, как и для исходного янтаря. Однако максимумы деструкции при $T = 400$ и 550 °С выражены значительно слабее, что свидетельствует об изменении условий газификации в присутствии кремнезема. Процесс газификации янтаря в составе композита завершается при температуре $T = 550$ °С, что почти на 100 °С ниже, чем для исходного янтаря. Вероятной причиной является уменьшение размера частиц янтаря при его иммобилизации на поверхности нанокремнезема.

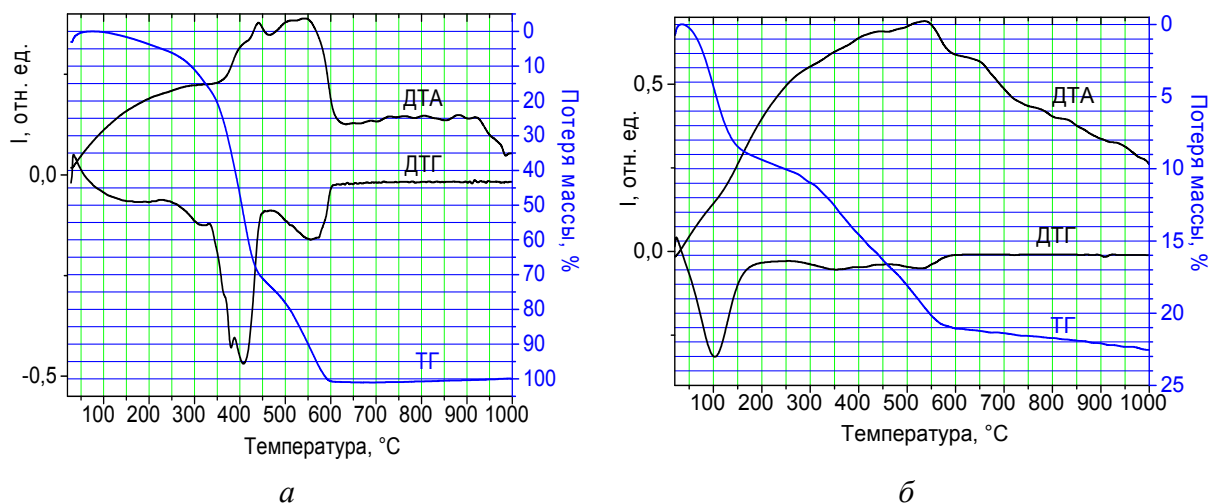


Рис. 2. Термограммы порошков янтаря (а) и композитной системы янтарь/SiO₂ (б).

На рис. 3 приведены снятые при разных температурах спектры ¹H ЯМР воды, адсорбированной на поверхности порошка исходного янтаря ($C_{H_2O} = 100$ мг/г) (а) и композита янтарь/SiO₂, содержащего разную концентрацию адсорбированной воды в диапазоне 120–580 мг/г (б–г). Для точного определения химического сдвига адсорбированной воды в образце композита, содержащего ее в количестве 120 мг/г, использовалась среда газообразного метана, который также мог адсорбироваться на поверхности кремнезема. Предполагалось, что химический сдвиг метана составляет 0 м.д. [10] и может служить стандартом в измерении химического сдвига адсорбированной воды.

Хотя янтарь представляет собой минерализованную древесную смолу, состоящую из высокомолекулярных углеводородов, его частицы способны связывать значительное количество воды. Большая ширина сигнала и относительно небольшое значение химического сдвига при $T = 285$ К свидетельствует о возможности существования не только сильноассоциированной воды (SAW), в которой каждая молекула участвует в формировании двух и более водородных связей, но и воды, практически не участвующей в их формировании (слабоассоциированной воды, WAW) (рис. 3а). Для композитной системы янтарь/SiO₂ (рис. 3б–г) ширина сигнала воды существенно меньше, поскольку значительная ее часть связана с поверхностью кремнезема и локализована в межчастичных зазорах кремнезема. При этом химический сдвиг адсорбированной воды зависит от температуры в диапазоне $4.5 < \delta_H < 6.5$ м.д., что позволяет считать всю адсорбированную воду сильноассоциированной. В среде метана (рис. 3б) при $\delta_H = 0.8$ м.д. в спектрах регистрируется небольшой сигнал слабоассоциированной воды, обусловленный формированием гидратных структур метан–вода [10].

С понижением температуры интенсивность сигнала воды уменьшается ввиду ее частичного замерзания. Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды и рассчитанные на их основе в соответствии с формулой (2) зависимости изменения свободной энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды приведены на рис. 4а и 4б, соответственно. Распределения по радиусам кластеров адсорбированной воды, рассчитанные по уравнению Гиббса-Томсона (3) показаны на рис. 4в.

Для воды, адсорбированной поверхностью порошка янтаря, радиусы кластеров находятся в диапазоне $1 < R < 20$ нм, причем на распределении фиксируются максимумы при $R = 1,5$ и $4,5$ нм. Лишь небольшое количество кластеров имеет радиус $R = 20$ нм (рис 4в). Поскольку частицы янтаря достаточно крупные и их размер составляет сотни микрон (рис 1), можно полагать, что адсорбированная вода (в условиях выбранной гидратированности) локализована только на гидрофильных

участках поверхности и не заполняет межчастичных зазоров или вторичных пор, сформированных частицами янтаря.

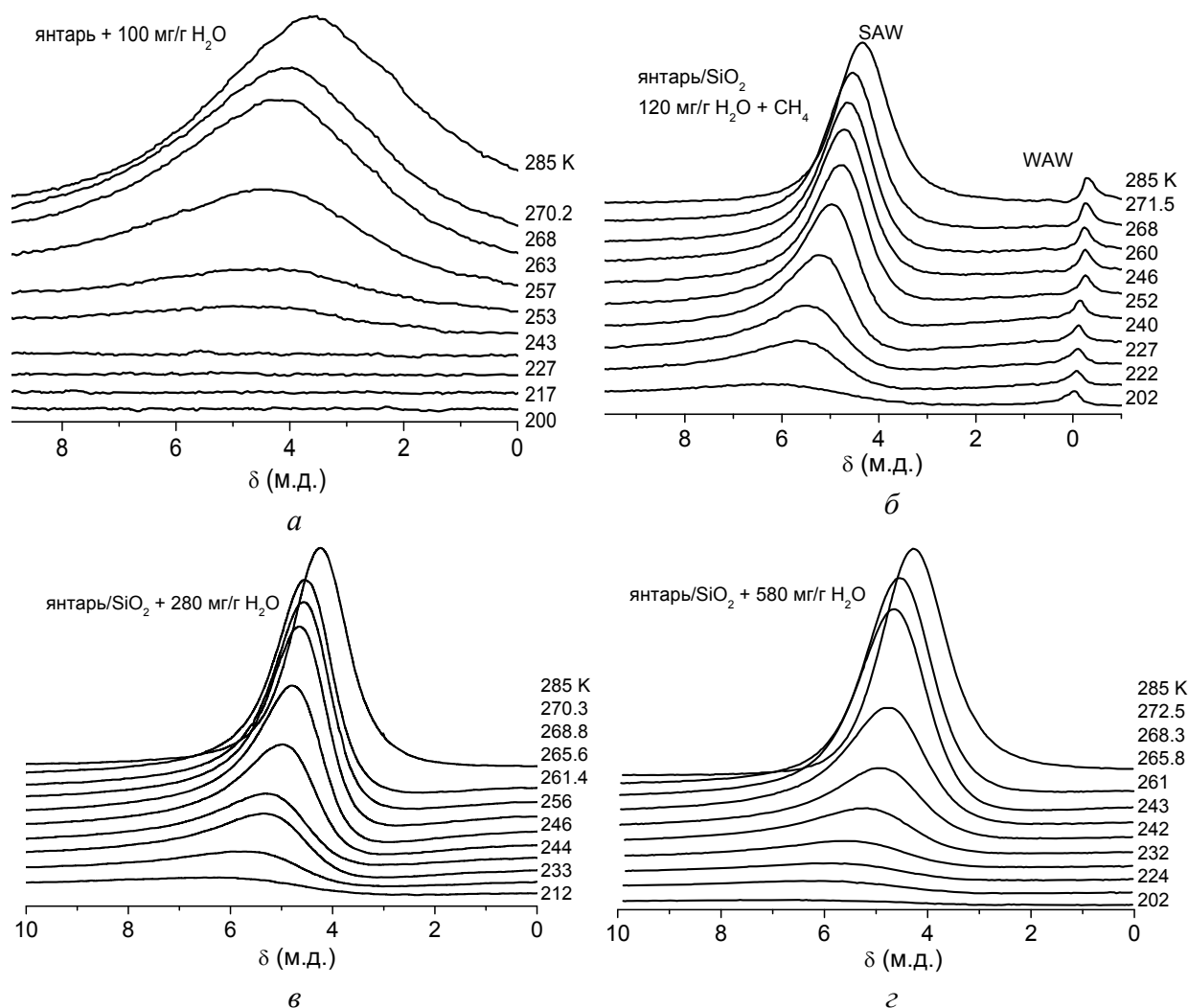


Рис. 3. Снятые при разных температурах спектры ^1H ЯМР воды, адсорбированной на поверхности композитной системы янтарь/ SiO_2 при разных концентрациях воды.

В композитной системе вид распределения существенно изменяется. При $C_{\text{H}_2\text{O}} = 120$ мг/г появляется большое количество малых кластеров с $R < 1$ нм. Учитывая, что размер частиц кремнезема, формирующих систему вторичных пор, равен 10–30 нм [8], можно предположить, что малые кластеры находятся внутри узких пор в виде пространственно разделенных полиассоциатов воды и не участвуют в формировании сплошной пленки воды или заполнении водой межчастичных зазоров. Основной максимум распределения находится при $R = 2$ нм. В состав таких кластеров входит больше половины всей адсорбированной воды. Кроме того, на распределении наблюдается небольшой максимум при $R = 1,2$ нм.

С ростом концентрации адсорбированной воды (рис. 4в) растет интенсивность обоих максимумов, а при $C_{\text{H}_2\text{O}} = 580$ мг/г основной максимум смещается в область больших значений R и появляются большие домены адсорбированной воды с радиусом вплоть до $R = 100$ нм. При этом, вероятно, происходит заполнение водой значительной части межчастичных зазоров и распределение по радиусам кластеров адсорбированной воды становится схожим с распределением по радиусам межчастичных зазоров порошка кремнезема с иммобилизованным на его поверхности янтарем.

На основании зависимостей, приведенных на рис. 4б, в соответствии с методикой, описанной в [8–10], можно рассчитать термодинамические характеристики слоев связанной воды и определить количество сильно- и слабосвязанной воды (C_{uw}^S , C_{uw}^W , соответственно), изменение свободной энергии Гиббса в ближайшем к поверхности слое воды (ΔG^S) и величину межфазной энергии (γ_s), которые суммированы в таблице. При этом предполагалось, что слабосвязанной водой является та часть межфазной воды, которая замерзает при $T > 265$ К ($\Delta G < -0,5$) [10].

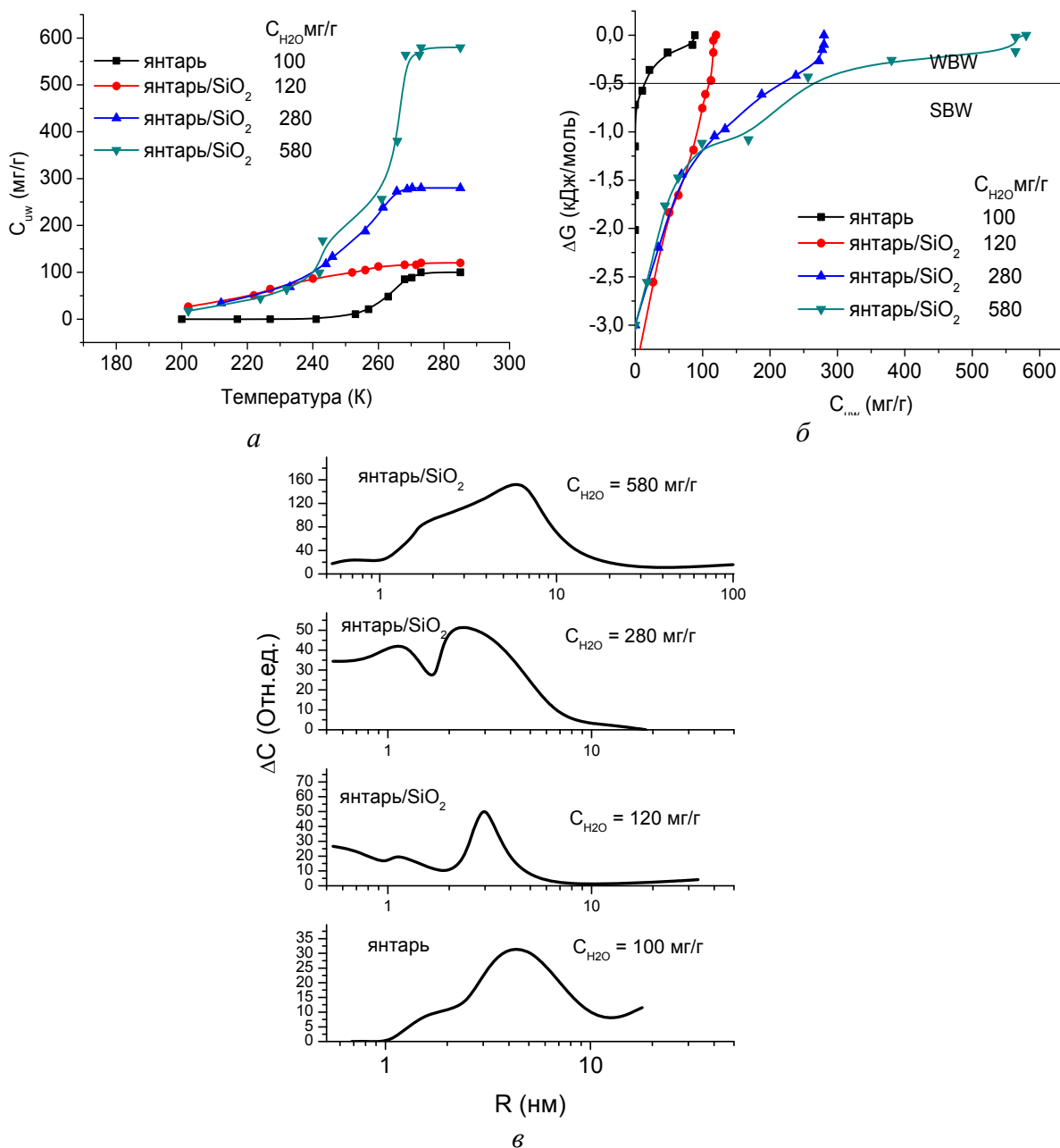


Рис. 4. Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды (а), изменения свободной энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды и распределения по радиусам кластеров адсорбированной воды для воды, связанной с поверхностью частиц янтаря и композитных систем $\text{SiO}_2/\text{янтарь}$, содержащих разное количество воды.

В соответствии с данными таблицы для воды, адсорбированной порошком янтаря, основная часть воды является слабосвязанной, что отражает взаимодействие воды с относительно небольшим количеством гидрофильных центров поверхности. В композитных системах на основе нанокремнезема доля сильносвязанной воды резко

возрастает, поскольку значительная ее часть связывается с силанольными группами поверхности, служащими центрами формирования кластеров адсорбированной воды (рис. 4в). Соответственно различаются и значения межфазной энергии, определяющей суммарное понижение свободной энергии воды, обусловленное адсорбционными взаимодействиями. Малая величина γ_s для янтаря обусловлена меньшей (по сравнению с композитной системой) гидрофильностью поверхности.

Таблица. Характеристики слоев незамерзающей воды в порошке янтаря и композитной системе янтарь/SiO₂.

Образец	C_{H_2O} (мг/г)	C_{uw}^S (мг/г)	C_{uw}^W (мг/г)	ΔG^S (кДж/моль)	γ_s (Дж/г)
Янтарь	100	12	88	-1.00	1.3
Янтарь/SiO ₂	120	110	10	-3.5	11.7
	280	210	70	-3	17.2
	580	260	320	-3	22.7

На рис. 5 приведена диаграмма изменения величины межфазной энергии (γ_s) в зависимости от содержания воды в образце. Для композитной системы отсутствие прямо пропорциональной зависимости между величинами C_{H_2O} и γ_s отражает изменение строения кластеров воды в межчастичных зазорах композита при изменении его гидратированности (рис. 4в).

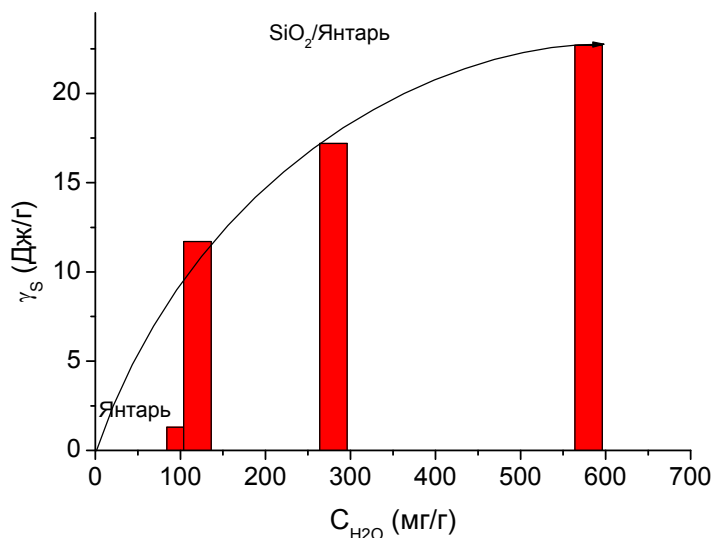


Рис. 5. Диаграмма изменения межфазной энергии при варьировании гидратированности порошка янтаря и его композита с нанокремнеземом.

Поскольку композитные системы на основе янтаря и нанокремнезема могут использоваться как диетические добавки (при пероральном применении) или составляющие трансдермальных, косметологических средств, значительный интерес представляет изучение влияния кислой среды, присутствующей в желудке и среды слабополярных органических растворителей (липидные фрагменты слизистой оболочки или составляющие трансдермальных мазей) на состояние межфазной воды, адсорбированной поверхностью.

Снятые при разных температурах ¹H ЯМР спектры образца композита, содержащего, кроме 120 мг/г воды, 100 мг/г 36 %-ного раствора соляной кислоты в воздушной среде, среде четыреххлористого углерода (CCl₄) с добавкой дейтероацетонитрила (CD₃CN), представлены на рис. 6. В воздушной среде в спектрах фиксируется один

сигнал, химический сдвиг которого смещен в область слабых магнитных полей за счет (протонного) обмена воды и кислоты, химический сдвиг которой составляет 8–11 м.д. [16, 17]. Неполярная среда CCl_4 уменьшает скорость обмена и в спектрах наблюдаются два сигнала, отвечающие кластерам воды, содержащим разное количество кислоты [10]. Добавление к среде полярной компоненты (CD_3CN) нивелирует этот эффект, однако при повышении чувствительности прибора в спектрах наблюдаются несколько сигналов протонов, расположенных в области $\delta_{\text{H}} = 0.8\text{--}3$ м.д. Это сигналы протонов слабоассоциированной воды, непродейтерированной составляющей метильных групп ацетонитрила и водородсвязанные комплексы молекул воды и ацетонитрила (рис. 6г).

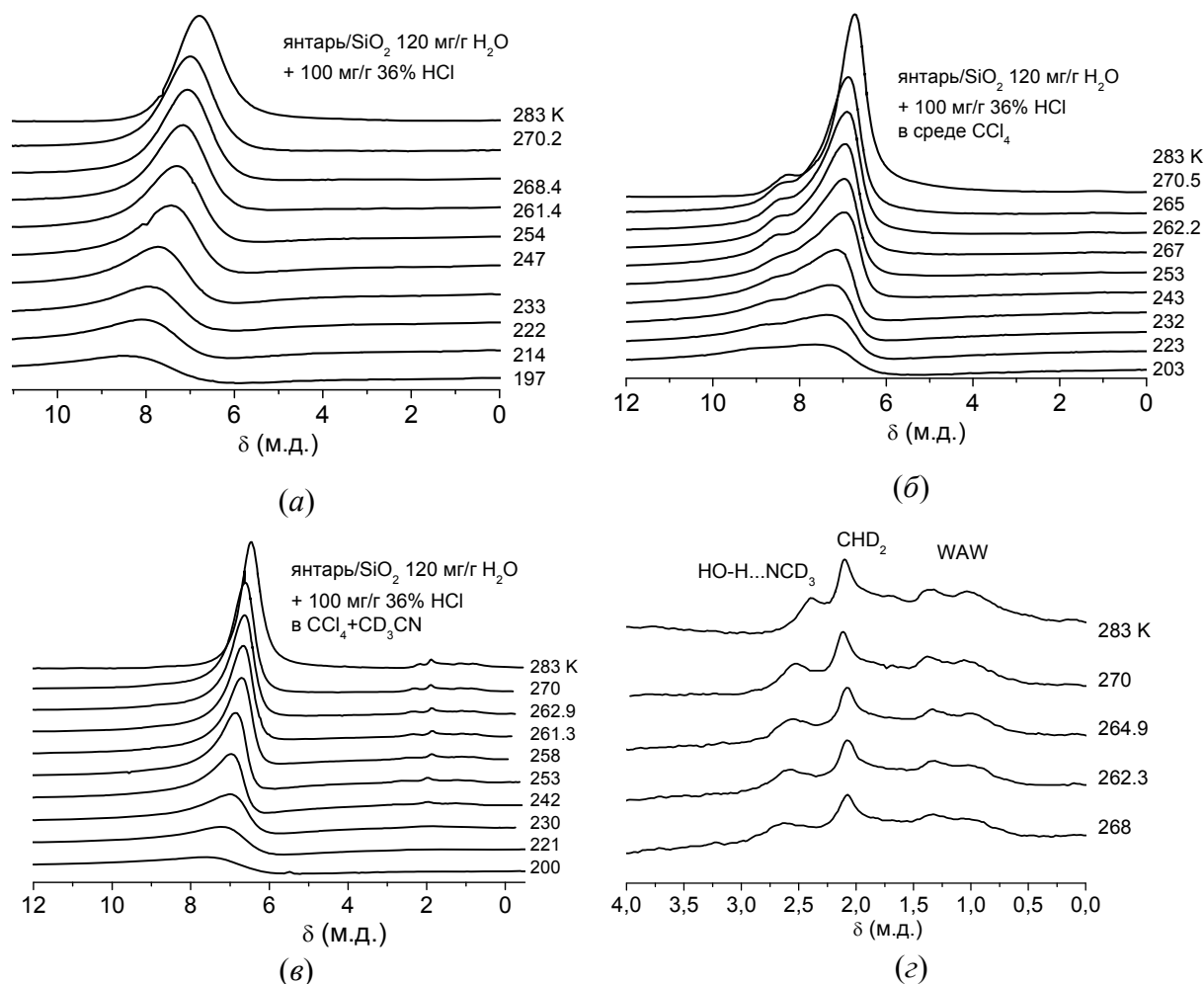


Рис. 6. Снятые при разных температурах спектры ^1H ЯМР композита янтарь/SiO₂, содержащего, кроме адсорбированной воды, соляную кислоту, на воздухе (а), в среде CCl_4 (б) и среде CCl_4 с добавкой 20% дейтероацетонитрила (в-г).

При использовании в качестве среды более полярного растворителя – дейтерохлороформа, а в качестве кислотного агента менее сильной дейтеротрифторуксусной кислоты (рис. 7), вид спектров несколько изменяется. Хлороформ стабилизирует появление значительного количества слабоассоциированной воды, которая формирует концентрированный раствор в хлороформе, локализованной на границе с поверхностью частиц композитной системы янтарь/SiO₂ (рис. 7а). Присутствие кислоты только увеличивает содержание WAW (рис. 7б). Как и в случае среды CCl_4 , в спектрах наблюдается два типа кластеров раствора кислоты с разной концентрацией. Соотношение интенсивностей обоих сигналов изменяется с изменением температуры.

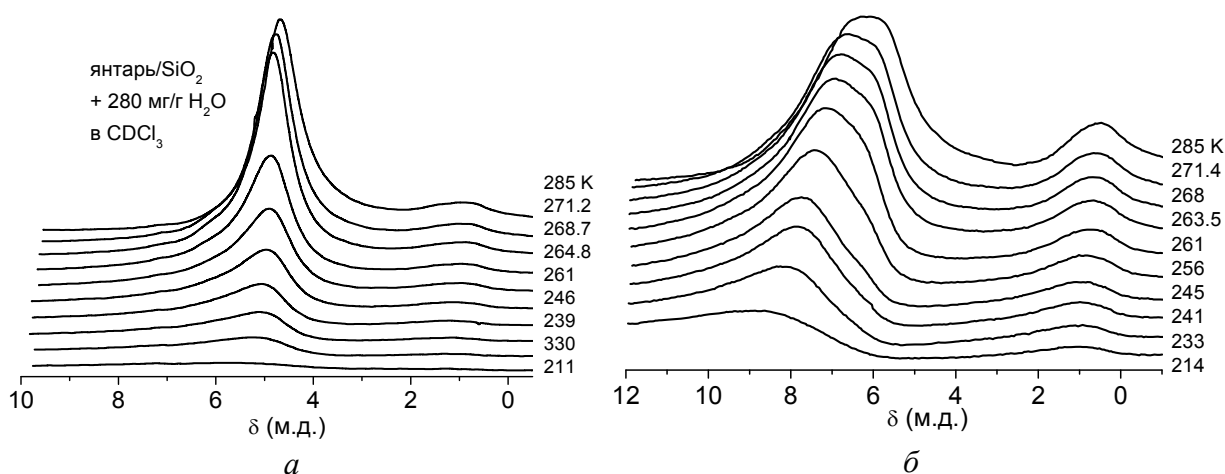


Рис. 7. Снятые при разных температурах спектры ^1H ЯМР композитной системы янтарь/ SiO_2 в среде CDCl_3 (а) и $\text{CDCl}_3+20\% \text{CF}_3\text{COOD}$ (б).

Поскольку слабоассоциированные формы воды формируются на границе с гидрофобной средой, в том числе и фосфолипидными структурами слизистой оболочки желудка и кишечника, они могут способствовать процессам усвоения организмом адсорбированных на поверхности композита биологически активных веществ, десорбируемых из янтаря. В кислой среде (раствор HCl или CDCl_3 с добавкой трифторуксусной кислоты, рис. 6в,г и 7б) количество WAW увеличивается, что может служить признаком роста биодоступности сукцинатов при их введении в организм в форме композитной системы с нанокремнеземом.

Выводы

1. Область деструкции полимерной составляющей композитной системы янтарь/ SiO_2 примерно такая же, как и для исходного янтаря. Однако максимумы деструкции при $T=400$ и 550 °С выражены значительно слабее, что свидетельствует об изменении условий газификации в присутствии кремнезема. Процесс газификации янтаря в составе композита завершается при температуре $T=550$ °С, что почти на 100 °С ниже, чем для исходного янтаря.
2. Показано, что для композитной системы янтарь/ SiO_2 отсутствует прямо пропорциональная зависимость между величинами $C_{\text{H}_2\text{O}}$ и γ_s , что обусловлено изменением строения кластеров воды в межчастичных зазорах композита при изменении его гидратированности. С ростом $C_{\text{H}_2\text{O}}$ от 100 до 280 мг/г в несколько раз увеличивается вклад от кластеров воды, радиус которых не превышает $1,5$ нм. Большие кластеры $R > 50$ нм появляются только для образца, содержащего 580 мг/г адсорбированной воды.
3. В присутствии сильных кислот на границе с гидрофобной средой часть воды, связанной с поверхностью композита янтарь/ SiO_2 , переходит в слабоассоциированное состояние, что может служить одним из признаков повышения биодоступности сукцинатов, десорбируемых из композита.

Публикация содержит результаты исследований, проведенных при грантовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований по конкурсному проекту Ф76/121.

Литература

1. Eugenio Ragazzi Amber, a Stone of Sun for Ancient Medicines Acta medico-historica Rigensia, 2016. – P. 208-234 DOI: 10.25143/amhr.2016.X.11

2. Kulicka R. The role of amber in religious beliefs and popular medicine // Amber, treasure of the ancients seas /Edited by B. Kosmowska-Ceranowicz. – Warszawa: Oficyna Wydawnicza Sadyba, 1998. – p. 20-21.
3. Karlberg A. T., Boman A., Liden C. Studies on the allergenicity of Baltic amber //Contact Dermatitis. – 1992. – V. 27. – P. 224-229.
4. Chen S. W., Kong W. X., Min L., Li J. F. Anxiolytic-like effect of succinic acid in mice //Life Sciences. – 2003. – V. 73. – P. 3257-3264.
5. Narayan S., Devi R. S., Jainu M., Sabitha K. E., Shyamala Devi C. S. Protective effect of apolyherbal drug, ambrex in ethanol-induced gastric ulcers //Indian J. Pharmacol. – 2004. – V.36. – P. 34-37
6. Yuan J., Guo W., Yang B., Liu P., Wang Q., Yuan H. 116 cases of coronary angina pectoris treated with powder composed of radix ginseng, radix notoginseng and succinum //J. Tradit. Chin. Med. – 1997, – V. 17, N 1. – p. 14-17.
7. Kosmowska-Ceranowicz B. Biomineralizacja i biomateriały. – Warszawa: PWN, 1991. – p. 152-163.
8. Гунько В.М., Туров В.В., Горбик П.П. Вода на межфазной границе. – Киев: Наук. думка, 2009. – 694 с.
9. Gun'ko V.M., Turov V.V. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena. – New York: Taylor & Francis, 2013. – 1070 p.
10. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M., Zarko V.I., Leboda R., Goncharuk E.V., Novza A.A., Turov A.V., Chuiko A.A. Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic Interfaces // Adv. Colloid. Interf. Sci. – 2005 – V. 118, N1-3. – P. 125-172.
11. Крупська Т.В., Туров В.В., Барвінченко В.М, Філатова К.О.,Суворова Л.А., Картель М.Т. Пат. на корисну модель № 105151 Україна. Спосіб ущільнення нанокремнезема. Опубл. 10.03.2016. Бюл. №3.
12. Krupskaya T.V., Turov V.V., Barvinchenko V.M., Filatova K.O., Suvorova L.A., Gianluca Iraci, Kartel M.T. Influence of the “wetting-drying” compaction on the adsorptive characteristics of nanosilica A-300 //Ads. Sci. & Technol. – 2017. DOI: [10.1177/0263617417691768](https://doi.org/10.1177/0263617417691768)
13. Petrov O.V., Furo I. NMR cryoporometry: Principles, application and potential // Progr. NMR. – 2009. – V.54. – P. 97- 122.
14. Atkins D., Kékicheff P., Spalla O. Adhesion between colloidal silica as seen with direct force measurement //J. Coll. Interf. Sci. – 1997. – V. 188. – P.234-237.
15. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушкова. – М.: Наука., 1978. – 495с.
16. Turov V.V., Gun'ko V.M., Turova A.A. Morozova L.P., Voronin E.F. Interfacial behavior of concentrated HCl solution and water clustered at a surface of nanosilica in weakly polar solvents media //Colloids Surf. A: Physicochem. Engin. Aspects. – 2011. – P. 48-55.
17. Gun'ko V.M., Morozova L.P., Turova A.A., Turov A.V., Gaishun V.E., Bogatyrev V.M., Turov V.V Hydrated phosphorus oxyacids alone and adsorbed on nanosilica //J. Coll. Interf. Sci. –2012. – V.368. – P.263-272.

СТАН ВОДИ, АДСОРБОВАНОЇ ПОВЕРХНЕЮ ЧАСТИНОК БУРШТИНУ ТА ЙОГО КОМПЗИТНОЮ СИСТЕМОЮ З НАНОКРЕМНЕЗЕМОМ, ЗА ДАНИМИ ¹H ЯМР-СПЕКТРОСКОПІЇ

Т.В. Крупська¹, Н.В. Єлагіна¹, М.В. Борисенко¹, В.В. Туров¹,
Paulius Jovaisas², Ruta Bieliauskiene²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, krupska@ukr.net

²UAB Silicio Biotechnologijos, Antakalnio, 17, Vilnius, Lithuania

Методом низькотемпературної ¹H ЯМР спектроскопії вивчено стан води в гідратованому порошку бурштину та композитній системі бурштин/SiO₂ при їх співвідношенні 1:9. Показано, що процес газифікації бурштину в складі композиту завершується при температурі T = 550 °C, що майже на 100 °C нижче, ніж для вихідного бурштину. Ймовірною причиною є зменшення розміру частинок бурштину при його іммобілізації на поверхні нанокремнезему. Виявлено, що для системи бурштин/SiO₂ зі збільшенням концентрації води від 100 до 280 мг/г збільшується внесок від кластерів води, радіус яких не перевищує 1,5 нм. Показано, що в присутності сильних кислот на межі з гідрофобним середовищем, частина води, зв'язаної з поверхнею композиту бурштин/SiO₂ переходить в слабоасоційований стан, що може служити однією з ознак підвищення біодоступності речовин, що десорбуються з композиту.

THE STATE OF WATER ADSORBED BY THE SURFACE OF AMBER PARTICLES AND ITS COMPOSITE SYSTEM WITH NANOSILIC, ACCORDING TO NMR SPECTROSCOPY

T.V. Krupskaya¹, N.V. Yelahina¹, N.V. Borisenko¹, V.V. Turov¹,
Paulius Jovaisas², Ruta Bieliauskiene²

²Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, krupska@ukr.net

²UAB Silicio Biotechnologijos, Antakalnio, 17, Vilnius, Lithuania.

The state of water in the hydrated amber powder and the amber/SiO₂ composite system at a ratio of 1:9 was studied by low-temperature ¹H NMR spectroscopy. It is shown that amber gasification in the composition of the composite is completed at a temperature of T = 550 °C, which is almost 100 °C lower than that for the initial amber. The likely cause is a decrease in the size of amber particles when it is immobilized on the surface of nanosilica. It is found that for the amber/SiO₂ system with increasing water concentration from 100 to 280 mg/g, the contribution from water clusters whose radius does not exceed 1.5 nm increases. It is shown that in the presence of strong acids at the boundary with a hydrophobic environment, part of the water bound to the surface of the amber/SiO₂ composite passes into a weakly associated state, which may serve as one of the signs of increasing the bioavailability of substances desorbed from the composite.