
doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.12.083>

УДК 544.7:547.458.233.32:544.032.733:664.127.7

Т.В. Крупская, Н.В. Борисенко, В.В. Туров

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев

E-mail: krupaska@ukr.net

Влияние фазового состояния на взаимную растворимость наноструктурированной воды и сахарозы

Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В.В. Туровым

Методом низкотемпературной ^1H ЯМР спектроскопии изучено состояние воды в гидратированном порошке сахарозы, ее охлажденном расплаве и композитной системе, содержащей нанокремнезем А-300 и сахарозу в соотношении 3 : 1. Показано, что адсорбция воды в композите не сопровождается процессом растворения в межфазной воде иммобилизированной на поверхности SiO_2 сахарозы. Выявлен эффект повышения растворимости сахарозы при помещении композита в среду дейтерохлороформа.

Ключевые слова: сахароза, нанокремнезем, нанокompозит, гидратация, ^1H ЯМР спектроскопия.

Растворы сахарозы присутствуют во многих широко используемых пищевых продуктах. Их физико-химические свойства хорошо изучены [1]. Вода с сахарозой образуют растворы в широком температурном интервале, при этом растворимость сахарозы в воде возрастает от 179 г при 273 К до 487 г при 373 К на 100 г растворителя (воды). Вместе с тем кристаллическая сахароза не гигроскопична и остается в сухом состоянии даже при относительной влажности 93 %. Добавление к мелкокристаллической сахарозе 10 % (мас.) воды делает ее порошок визуально влажным, что свидетельствует о начале процесса растворения. 30 %-я смесь воды и сахарозы представляет собой пастообразную гетерогенную систему, которая при небольшом нагревании превращается в раствор. В настоящее время сахароза входит в состав многих лекарственных форм в качестве вкусовой добавки [2]. Перспективным также является ее включение в состав энтеросорбентов, созданных на основе высокодисперсного диоксида кремния (ВДК) [3, 4], который широко используется в медицинской практике под торговыми марками “Полисорб”, “Атоксил”, “Силикс” и др. Создание готовых лекарственных форм является сложным многостадийным процессом, в результате которого ингредиенты подвергаются высоким механическим нагрузкам, влияющим на их фазовое состояние. В частности, могут происходить процессы диспергирования и механоактивации, в результате чего сахароза равномерно распределяется по поверхности частиц кремнезема. Взаимодействие воды с такими системами во многом определяет длительность их существования в неизменном состоянии (срок хранения) и способности сахарозы служить кон-

© Т.В. Крупская, Н.В. Борисенко, В.В. Туров, 2017

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2017. № 12

83

сервантом, предотвращающим бактериальные и грибковые загрязнения.

Целью настоящего исследования было изучение состояния воды и возможности образования раствора вода–сахароза в охлажденном расплаве, мелкодисперсном порошке и наноструктурированной сахарозе, иммобилизованной на поверхности нанокремнезема.

Материалы и методы исследования. В качестве основного метода исследования использовалась низкотемпературная ^1H ЯМР спектроскопия [5–7], с помощью которой по присутствию в спектрах сигнала гидроксильных групп сахарозы можно легко определить наличие раствора и его концентрацию, по величине химического сдвига связанной воды — степень ее ассоциированности (количество водородных связей, в которых участвует каждая молекула воды), а по температурной зависимости концентрации незамерзающей воды ($C_{\text{нз}}$) — размер поверхностных кластеров воды, рассчитанных в соответствии с уравнением Гиббса–Томсона [8, 9].

Исследовалась пищевая сахароза, предварительно измельченная путем перетирания в фарфоровой ступке, после чего размер ее кристаллов уменьшался до 1–10 мкм. Для иммобилизации на поверхности нанокремнезема (марки А-300, производства Калушского опытно-экспериментального завода Института химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, с удельной поверхностью (S) 295 м²/г) измельченный порошок сахарозы смешивали в соотношении 1 : 3 с нанокремнеземом и проводили их совместную механоактивацию в фарфоровой ступке в течение 10 мин. Затем образцы помещали в 5 мм ампулу ЯМР и добавляли к ним требуемое количество дистиллированной воды. Измерения проводили 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. Температуру в датчике регулировали термоприставкой Bruker VT-1000 с точностью ± 1 град.

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты рентгенофазового анализа мелкокristаллической сахарозы и образца нанокремнезема, на поверхности которого иммобилизовано 33 % (мас.) сахарозы, приведены на рис. 1. После механоактивации интенсивность пиков, отвечающих кристаллической фазе сахарозы, существенно уменьшается (см. рис. 1). Соответственно, большая часть сахарозы переходит в аморфное состояние, в котором размер кристаллитов измеряется единицами или десятками нанометров. Можно предположить, что в результате механических нагрузок кремнезем и сахароза формируют гетерогенную систему, в которой значительная часть поверхности частиц кремнезема покрыта слоем аморфизированной сахарозы.

На рис. 2, а показаны снятые при разных температурах спектры ^1H ЯМР образца, полученного путем плавления сахарозы в присутствии 100 мг/г воды. После охлаждения

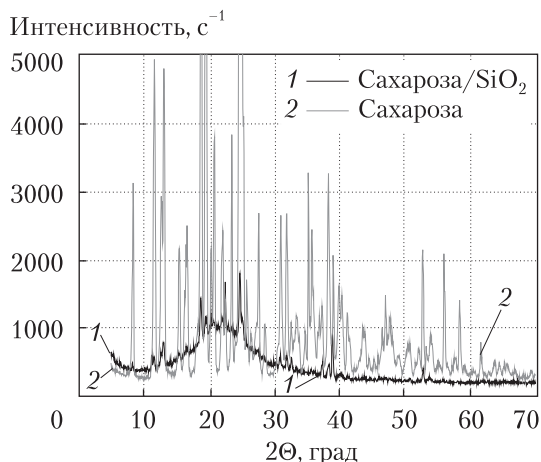


Рис. 1. Рентгенограммы мелкодисперсной сахарозы и сахарозы, иммобилизованной на поверхности нанокремнезема А-300

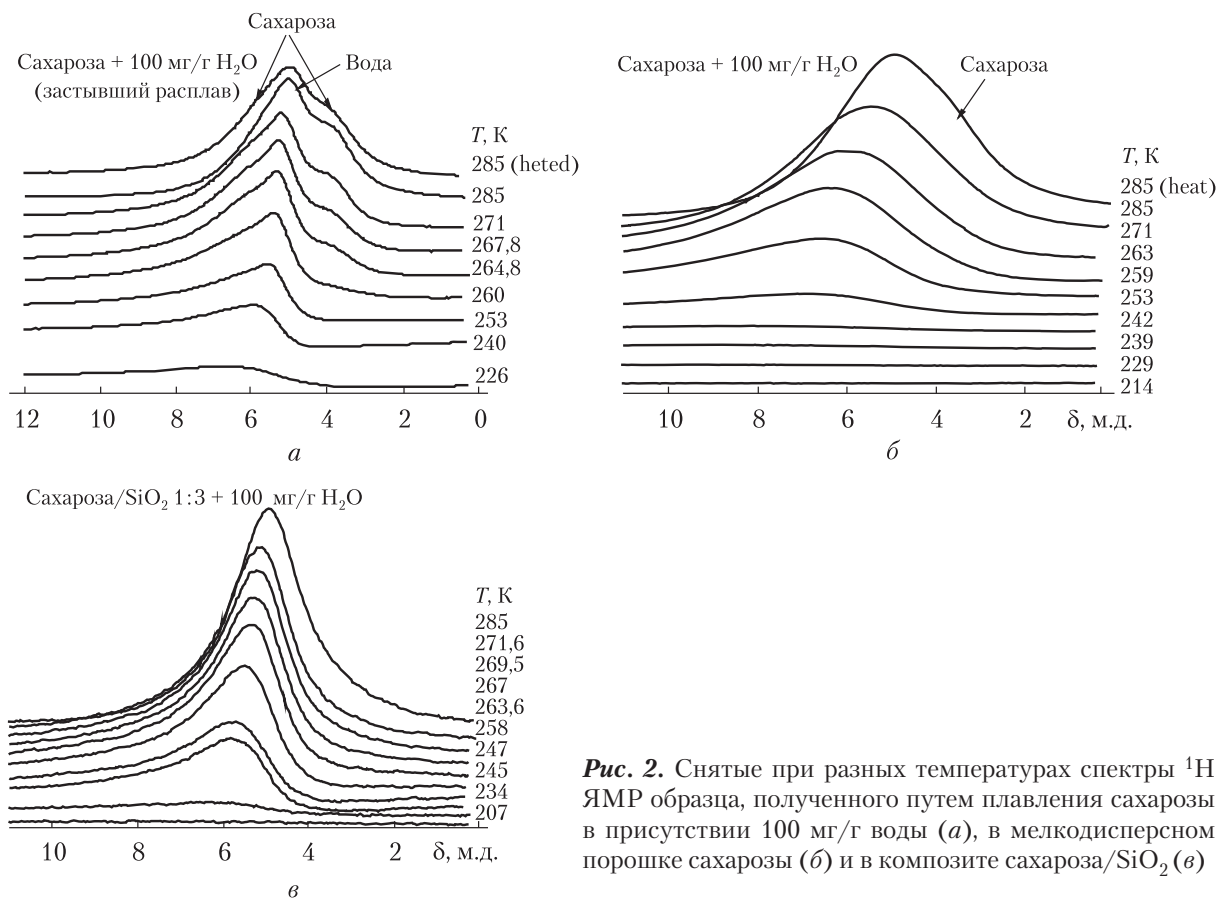


Рис. 2. Снятые при разных температурах спектры ^1H ЯМР образца, полученного путем плавления сахарозы в присутствии 100 мг/г воды (а), в мелкодисперсном порошке сахарозы (б) и в композите сахароза/ SiO_2 (в)

такой образец быстро кристаллизуется и находится в виде твердой поликристаллической системы. В спектрах фиксируются три широких сигнала, два из которых с химическими сдвигами (δ_{H}) 6,5 и 4 м. д. относятся к гидроксильным группам сахарозы, а один ($\delta_{\text{H}} = 5 - 6,5$ м. д.) — к воде, входящей в состав кристаллов сахарозы. Если полагать [7], что химический сдвиг тетракоординированной воды в гексагональном льду равен 7 м. д., а неассоциированной воды (газовая фаза или раствор в неполярных растворителях) — 1,5 м. д., то можно прийти к заключению, что вода в кристаллах сахарозы находится в сильно-ассоциированном состоянии. Среднее число водородных связей, в которых участвует каждая молекула воды, увеличивается от 2,5 м. д. при $T = 285$ К до 3,5 м. д. при $T = 226$ К.

Сигналы растворенной в адсорбированной воде сахарозы регистрируются в спектрах лишь при $T > 260$ К, а адсорбированной воды — и при более низких температурах. Интенсивность сигнала воды при $T > 260$ К практически не изменяется. Увеличение в этом температурном интервале интенсивности сигнала сахарозы свидетельствует о росте ее концентрации в незамерзшей фазе.

Для замороженного влажного порошка сахарозы (см. рис. 2, б) в спектрах наблюдается только один широкий сигнал, интенсивность которого уменьшается с понижением температуры, а химический сдвиг смещается в сторону слабых магнитных полей (больших величин δ_{H}). Ширина сигнала существенно больше, чем в спектрах на рис. 2, а. Это затрудня-

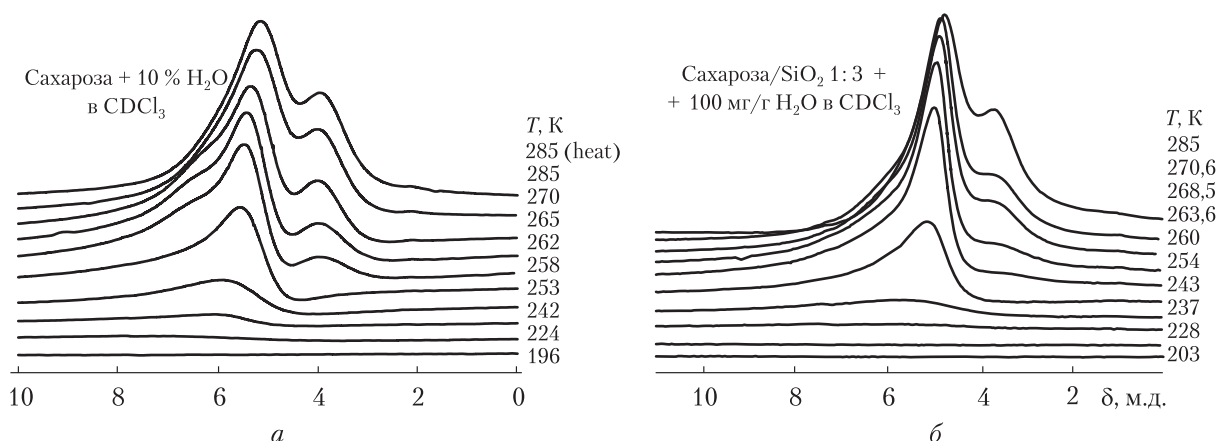


Рис. 3. Снятые при разных температурах спектры ^1H ЯМР влажного порошка сахарозы (а) и сахарозы, иммобилизованной на поверхности нанокремнезема А-300 (б), в среде CDCl_3

ет регистрацию сигналов растворенной сахарозы. Можно полагать, что сахар растворяется в адсорбированной на поверхности воде только при $T = 273$ К или более высоких температурах. Дополнительное прогревание образца до $T = 340$ К (спектр при $T = 285$ К (heat)) приводит к появлению слабого сигнала растворенной сахарозы.

Для образца сахарозы, иммобилизованной на поверхности нанокремнезема (см. рис. 2, в), растворения сахарозы в межфазной воде не наблюдается во всем доступном измерению диапазоне температур. Следует отметить, что в этом образце количество воды, отнесенное к единице массы сахарозы, втрое выше, чем для образца на рис. 2, б. Т. е. переход сахарозы в аморфное (наноразмерное) состояние (см. рис. 1) препятствует ее растворению в адсорбированной воде.

Можно было бы предположить, что среда инертного растворителя, дейтерохлороформа, который способен растворять только очень малые количества воды и сахарозы, не будет влиять на процесс растворения сахарозы адсорбированной на ней водой. Однако оказалось, что это не так (рис. 3). Как в порошке сахарозы, так и в композитной системе сахароза/ SiO_2 в спектрах фиксируется формирование раствора в широком диапазоне температур.

На рис. 4, а приведены температурные зависимости изменения концентрации незамерзающей воды, рассчитанные на основе изменения интенсивности сигнала связанной воды, а на рис. 4, б, в — рассчитанные в соответствии с рис. 4, а по уравнению Гиббса—Томсона ($\Delta T_m = k/R$, где константа k для многих гетерогенных систем, содержащих воду, близка к 50 град·нм [9]) распределения по радиусам кластеров (нанокнопель) незамерзающей воды.

В охлажденном расплаве сахарозы, содержащей растворенную воду, наблюдается широкое распределение по радиусам кластеров растворенной воды, на котором присутствуют выраженные максимумы при $R = 1; 2,5$ и 8 нм. Измерения относятся к тому диапазону температур, в котором растворенная в расплаве вода находится в виде индивидуального вещества. Для влажного порошка сахарозы значительное количество воды входит в состав кластеров, радиус которых составляет 3 нм, однако часть адсорбированной сахарозой воды имеет радиус в диапазоне 4–20 нм. Для воды, адсорбированной композитом сахароза/ SiO_2 , на распределении присутствуют три основных максимума, соответствующие $R = 0,9; 2,5$ и

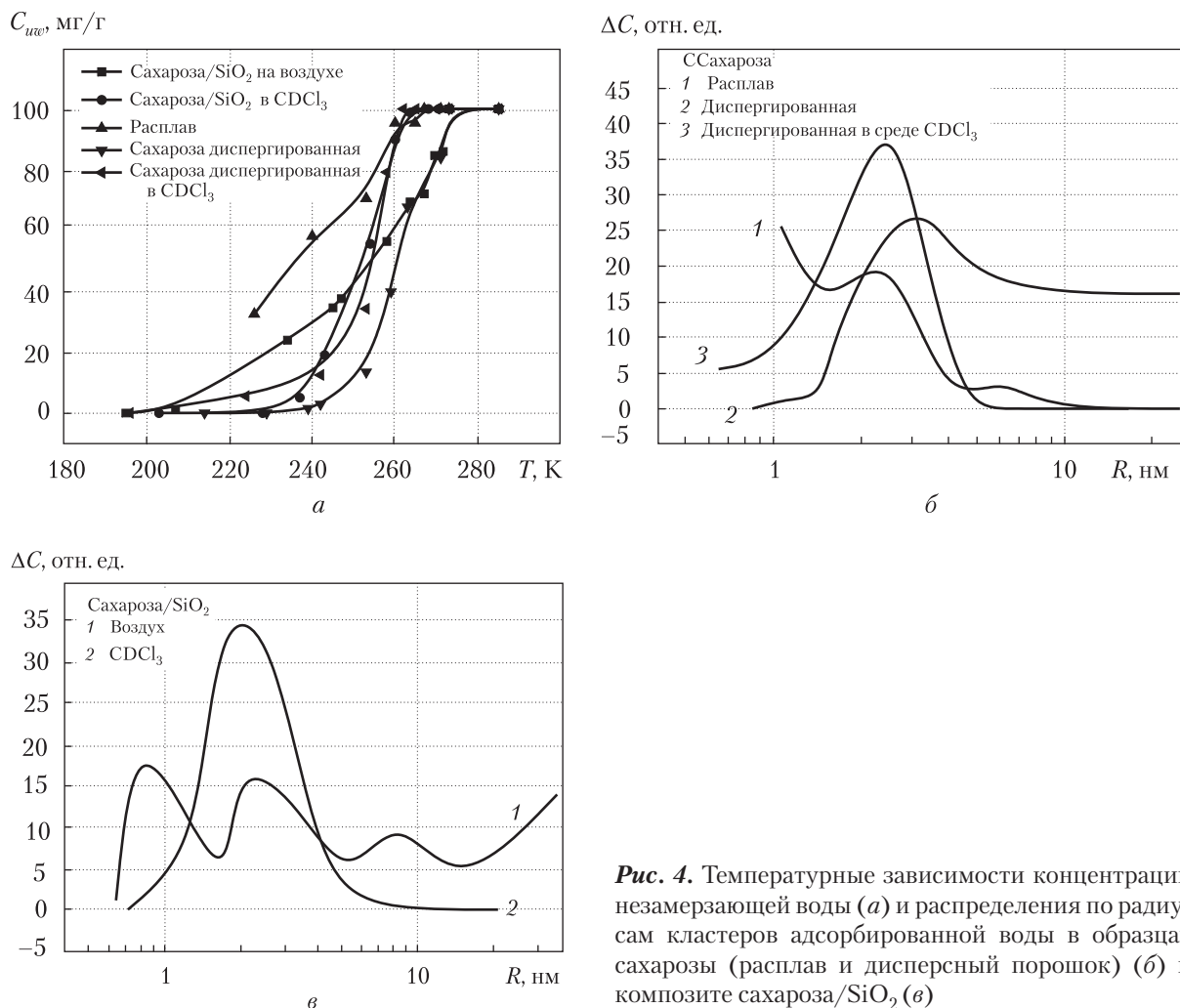


Рис. 4. Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды (а) и распределения по радиусам кластеров адсорбированной воды в образцах сахарозы (расплав и дисперсный порошок) (б) и композите сахароза/SiO₂ (в)

9 нм. Вероятно, эти значения отвечают геометрическим размерам межчастичных зазоров в наноструктурированных порошках кремнезема с иммобилизованной на поверхности частиц сахарозой.

Среда дейтерохлороформа полностью меняет вид распределений (см. рис. 4, б, в). Во влажном порошке под влиянием слабополярной среды стабилизируются относительно большие кластеры, которые, по-видимому, формируются путем слияния более мелких. В композитной системе сахароза/SiO₂ на распределении остается один максимум при $R = 1,5$ нм. Общим свойством систем, в которых регистрируется растворение сахарозы в межфазной воде (появление сигналов сахарозы в спектрах ЯМР (см. рис. 2, 3)), является наличие участка при $R > 10$ нм, на котором $\Delta C = 0$ (изменение интенсивности сигнала воды не происходит, так как вся вода уже перешла в жидкое состояние (см. рис. 4, а)).

Возможными причинами столь значительного влияния гидрофобной среды на растворение сахарозы являются частичное слияние поверхностных кластеров воды и увеличение площади их контакта с поверхностью сахарозы — вода из почти сферических нано-

капель переходит в вид смачивающих поверхность полусфер. При этом уменьшается энергия перехода сахарозы из кристаллов (кристаллитов) в растворенное состояние. Таким образом, с использованием инертных сред или коадсорбатов могут быть разработаны способы управления растворимостью веществ, иммобилизованных на поверхности высокодисперсных частиц.

Показано, что при совместной механоактивации сахарозы с нанокремнеземом происходит ее аморфизация. При этом адсорбция воды в таком композите не сопровождается процессом растворения иммобилизованной на поверхности кремнезема сахарозы в межфазной воде. Обнаружен эффект повышения растворимости сахарозы при помещении композита в среду, нерастворяющую воду и сахарозу органического растворителя дейтеро-хлороформа. Высказано предположение, что такой эффект обусловлен увеличением площади контакта кластеров адсорбированной воды с поверхностью сахарозы. Полученные закономерности могут быть использованы при конструировании нового поколения энтеросорбентов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов А.Н., Маркова Л.И., Пчелинцева Н.В., Крылатова Я.Г., Косырева И.В. Основные классы органических соединений. Часть IV. Углеводы. Саратов: СГУ, 2010. 59 с.
2. Державна Фармакопея України: 1-е вид. Харків: ДП НЕФЦ, 2001. 531 с.
3. Геращенко І.І. Энтеросорбенти: лікарські засоби та дієтичні добавки. Київ, 2014. 248 с.
4. Медицинская химия и клинические применения диоксида кремния. Под ред. А.А. Чуйко (ред.). Киев: Наук. думка, 2003. 416 с.
5. Gun'ko V.M., Turov V.V. Nuclear magnetic resonance studies of interfacial phenomena. New York: Taylor & Francis, 2013. 1076 p.
6. Туров В.В., Гунько В.М. Кластеризованная вода и пути ее использования. Киев: Наук. думка, 2011. 316 с.
7. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M., Zarko V.I., Leboda R., Goncharuk E.V., Novza A.A., Turov A.V., Chuiiko A.A. Unusual Properties of Water at Hydrophilic/Hydrophobic Interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2005. **118**. P. 125–172.
8. Aksnes D.W., Kimtys L. ^1H and ^2H NMR studies of benzene confined in porous solids: melting point depression and pore size distribution. *Solid State Nucl. Mag. Res.* 2004. 25, Iss. 1–3. P. 146–152.
9. Petrov O.V., Furo I. NMR cryoporometry: Principles, application and potential. *Progr. NMR.* 2009. **54**. P. 97–122.

Поступило в редакцию 24.07.2017

REFERENCES

1. Smirnov, A. N., Markova, L. I., Pchelintseva, N. V., Krilatova, Ja. G. & Kosireva, S. V. (2010). The main classes of organic compounds. Part IV. Carbohydrates. Saratov: SGV (in Russian).
2. State Pharmacopoeia of Ukraine. (2001). State enterprise. Kharkov: DP NEFTs (in Ukrainian).
3. Gerashchenko, I. I. (2014). Enterosorbents: drugs and dietary supplements, NAS of Ukraine, Kyiv (in Ukrainian).
4. Chuiiko, A. A. (Ed.). (2003). Medical Chemistry and Clinical Application of Silica. Kiev: Naukova Dumka (in Russian).
5. Gun'ko, V. M. & Turov, V. V. (2013). Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena. New York: Taylor & Francis.
6. Turov, V. V. & Gun'ko, V. M. (2011). Clustered water and its application. Kiev: Naukova Dumka (in Russian).
7. Gun'ko, V. M., Turov, V. V., Bogatyrev, V. M., Zarko, V. I., Leboda, R., Goncharuk, E. V., Novza, A. A., Turov, A. V. & Chuiiko, A. A. (2005). Unusual Properties of Water at Hydrophilic/Hydrophobic Interfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 118, pp. 125-172.

8. Aksnes, D. W. & Kimtys, L. (2004). ^1H and ^2H NMR studies of benzene confined in porous solids: melting point depression and pore size distribution. *Solid State Nucl. Mag. Res.*, 25, Iss. 1-3, pp. 146-152.
9. Petrov, O. V. & Furo, I. (2009). NMR cryoporometry: Principles, application and potential // *Progr. NMR.*, 54, pp. 97-122.

Received 24.07.2017

T.V. Krupська, M.V. Борисенко, V.V. Туров

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ

E-mail: krupska@ukr.net

ВПЛИВ ФАЗОВОГО СТАНУ НА ВЗАЄМНУ РОЗЧИННІСТЬ НАНОСТРУКТУРОВАНОЇ ВОДИ ТА САХАРОЗИ

Методом низькотемпературної ^1H ЯМР спектроскопії вивчено стан води в гідратованому порошок сахарози, її охолоджену розплав та композитній системі, яка містить нанокремнезем А-300 і сахарозу в співвідношенні 3 : 1. Показано, що адсорбція води в композиті не супроводжується процесом розчинення в міжфазній воді іммобілізованій на поверхні SiO_2 сахарози. Виявлено ефект підвищення розчинності сахарози при додаванні до композита дейтерохлороформу.

Ключові слова: сахароза, нанокремнезем, гідратація, ^1H ЯМР спектроскопія.

T.V. Krupська, M.V. Borysenko, V.V. Turov

Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: krupska@ukr.net

EFFECT OF THE PHASE STATE ON THE MUTUAL SOLUBILITY OF NANOSTRUCTURED WATER AND SUCROSE

The state of water in a hydrated sucrose powder, its cooled melt, and the composite system containing nanosilica A-300 and sucrose in a ratio of 3 : 1 is studied by low-temperature ^1H NMR spectroscopy. It is shown that the adsorption of water in the composite is not accompanied by the dissolution of the sucrose immobilized on the SiO_2 surface in the interphase water. The effect of increasing the solubility of sucrose upon placing the composite in a deuteriochloroform medium is revealed.

Keywords: sucrose, nanosilica, hydration, ^1H NMR spectroscopy.