

УДК 577.1:544.7

## КЛАСТЕРИЗАЦИЯ ВОДЫ, СВЯЗАННОЙ В СИСТЕМЕ НАНОКРЕМНЕЗЕМ–ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ

В.В. Туров\*, Л.П. Морозова, А.А. Турова, В.М. Гунько

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

*Методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии с послойным вымораживанием жидкой фазы исследовано строение кластеров воды, связанной с поверхностью кремнезема, в неполярных, слабополярных и полярных средах в широком диапазоне температур. Установлено, что органическая среда влияет на ассоциированность кластеров воды. Наиболее гидрофобная среда повышает ассоциированность воды по сравнению с объемной, а хлороформ, напротив, существенно понижает. Максимальная кластеризация межфазной воды имеет место при определенных соотношениях гидрофобной и гидрофильной компонент.*

Аморфные нанокремнеземы, синтезируемые путем сжигания хлоридов кремния в пламени водородной горелки, широко используются в разных областях техники в качестве наполнителей полимеров, загустителей смазочных материалов и ряде других отраслей, в том числе в фармакологии и медицине [1–3]. Поверхностные силанольные группы (0.5–0.9 ммоль/г) обуславливают гидрофильность пирогенного кремнезема [1–4]. Однако количество воды, адсорбируемой из воздуха, невелико (1–7 мас. %) вследствие отсутствия пор в первичных частицах. В водных суспензиях нанокремнеземы связывают значительно больше воды – до нескольких граммов на грамм сухого материала [5]. Процесс гидратации сухого кремнезема является длительным и многостадийным, поскольку молекулы воды могут адсорбироваться молекулярно как на поверхности, так и в объеме первичных частиц, а также диссоциативно на напряженных силоксановых связях. Поэтому равновесие как на воздухе, так и в суспензиях устанавливается за 3–7 дней. На предварительно высушенной поверхности первичными центрами адсорбции служат силанольные группы, с которыми вода образует Н-связи. Результаты ИК-спектроскопических исследований показывают, что даже в том случае, когда концентрация адсорбированной воды на порядок превосходит концентрацию групп Si–ОН, значительная часть силанольных групп остается свободной, а гидратация осуществляется путем формирования кластеров воды на центрах, локализованных

в зоне максимального адсорбционного потенциала вблизи контактов первичных частиц в их агрегатах [1, 2, 5]. Данные ЯМР исследований свидетельствуют о том, что некоторые характеристики связанной воды в таких кластерах близки к характеристикам жидкой воды, например, химический сдвиг на протонах составляет  $\delta_{\text{H}} = 4\text{--}5$  м.д. [5].

Непористые первичные наночастицы пирогенного кремнезема образуют агрегаты и агломераты агрегатов, обладающие текстурной пористостью – пора́ми служат пустоты между первичными частицами во вторичных образованиях [5, 6]. Если проводить дегидратацию кремнезема при прогреве на воздухе, то даже до 700 К на поверхности сохраняется значительная часть групп ОН и некоторое количество воды в объеме наночастиц [1, 2, 7]. При внесении частиц кремнезема в полимерные матрицы адсорбированная вода в зависимости от соотношения свободных энергий адсорбции и десорбции может удаляться с поверхности либо оставаться на ней в виде кластеров. При этом под влиянием органической среды строение кластеров адсорбированной воды может существенно изменяться. Механические свойства композитных систем на основе полимеров, наполненных нанокремнеземом, обусловлены наличием кластеров связанной воды, создающих локальные области гетерогенности и пластифицирующих механические напряжения. Они зависят от концентраций компонентов (включая воду), типа полимера (гидрофильный

\* контактный автор v\_turov@ukr.net  
ХФТП 2012. Т. 3. № 3

или гидрофобный) и кремнезема, а также от температуры и давления.

В работах [5, 8–10] показано, что детальное строение связанной воды может быть определено на основе  $^1\text{H}$  ЯМР спектров, записанных при различных температурах. При переходе от неассоциированного состояния (газовая фаза, раствор в инертном растворителе) к ассоциированному в жидкой воде и к упорядоченному состоянию во льду величина химического сдвига изменяется от 1–1.5 до 4–5 и 7 м.д. соответственно. Термодинамические параметры связанной воды можно определить на основе изменений температуры замерзания в приближении гиббсовского слоя конечной толщины [11], а размер кластеров в соответствии с уравнением Гиббса-Томсона для снижения точки замерзания воды в зависимости от радиуса пор, в которых она локализована [5, 10].

Целью настоящей работы было изучение методом низкотемпературной  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии строения кластеров воды, связанной с поверхностью кремнезема, находящегося в неполярных, слабополярных и полярных средах, в широком диапазоне температур.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Использовали нанокремнезем А-300 (Калушский опытно-экспериментальный завод, удельная поверхность  $S_{\text{БЭТ}} \approx 300 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Насыпная плотность ( $\rho_n$ ) исходного материала составляла 45 г/л. Образцы уравнивали при постоянном встряхивании в течение 10 мин, а затем выдерживали в закрытой ампуле в течение одного часа. Использовали дистиллированную воду,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\text{DCI}$  (36 мас. % в  $\text{D}_2\text{O}$ ) и  $\text{CCl}_4$  для ЯМР-спектроскопии. Для определения величины химического сдвига использовали тетраметилсилан как внутренний стандарт, добавляемый в  $\text{CDCl}_3$  или  $\text{CCl}_4$  в количестве около 0.2 мас. %. При добавлении к гидратированным порошкам кремнезема  $\text{DCI}$  часть протонов гидратной воды и силанольных групп замещаются дейтерием. В результате интенсивность сигнала протонов понижается пропорционально массовой доле вносимого в образец подвижного дейтерия.

**$^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопия.** Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР снимали на ЯМР спектрометре высокого разрешения Varian 400 Mercury с рабочей частотой 400 МГц. Температуру регулировали с точностью  $\pm 1 \text{ К}$ , используя термоприставку Bruker VT-1000. Интенсивности сигналов

определяли с точностью  $\pm 10 \%$ . Для предотвращения переохлаждения связанной воды спектры  $^1\text{H}$  ЯМР записывали при нагревании образцов, предварительно охлажденных до 200 К. Использование низкотемпературной  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии для изучения гетерогенных систем подробно описано ранее [5, 8–10].

Для определения размеров ограниченных твердой поверхностью кластеров и доменов жидкости может быть использовано уравнение Гиббса-Томсона [10, 12]:

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

где  $T_m(R)$  – температура плавления льда, локализованного в порах радиуса  $R$ ,  $T_{m,\infty}$  – температура плавления объемного льда,  $\rho$  – плотность твердой фазы,  $\sigma_{sl}$  – энергия взаимодействия твердого тела с жидкостью и  $\Delta H_f$  – объемная энтальпия плавления.

Это уравнение может быть использовано для вычисления распределения пор по размерам из температурной зависимости величины  $C_{uw}$ , полученной на основе метода  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии с послойным вымораживанием воды, для водных суспензий твердых тел, гидратированных биообъектов и иных систем, когда применение других методов анализа структурных характеристик затруднительно [5].

Процесс замерзания (размораживания) воды, связанной в порах твердого тела, сопровождается изменениями свободной энергии Гиббса, обусловленными изменением температуры и влиянием поверхности. Это влияние тем меньше, чем дальше от поверхности находится изучаемый слой воды. При 273.15 К замерзает вода, свойства которой не отличаются от объемных, а по мере понижения температуры (без учета эффекта переохлаждения) замерзают слои воды, все ближе расположенные к поверхности, или кластеры, которые находятся в более узких порах. Для связанной воды справедливо соотношение:

$$\Delta G_{\text{ice}} \text{ (кДж/моль)} = -0.036(273.15 - T), \quad (2)$$

где численный коэффициент связан с температурным коэффициентом изменения свободной энергии Гиббса для льда [13]. Более точно

$$\Delta G_{\text{ice}} = 0.0295 - 0.0413\Delta T + 6.64369 \times 10^{-5}(\Delta T)^2 + 2.27708 \times 10^{-8}(\Delta T)^3, \quad (3)$$

где  $\Delta T = 273.16 - T$  при  $T \leq 273.15$  К. По температурной зависимости концентрации незамерзающей воды  $C_{инв}(T)$ , полученной на основе измерения величины интенсивности сигнала, в соответствии с методикой, подробно описанной в [5, 8–10], могут быть рассчитаны количества сильно- (SAW) и слабо связанной воды (WAW), а также термодинамические характеристики этих слоев.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена СЭМ микрофотография порошка А-300, полученная при напряжении 20 кВ на ускоряющем электроде. В материале хорошо различимы первичные частицы, которые имеют форму, близкую к сферической, и размер, не превышающий 15 нм. Первичные частицы, взаимодействуя между собой, формируют агрегаты, в которых пустоты между первичными частицами являются текстурными порами. Распределение пор по размерам в агрегатах кремнезема, рассчитанное на основе низкотемпературной изотермы адсорбции азота, показано на рис. 1, б.

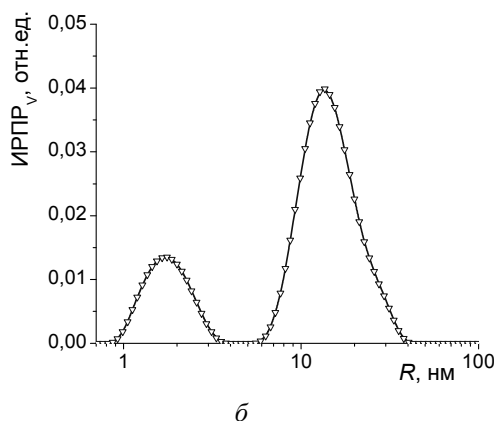
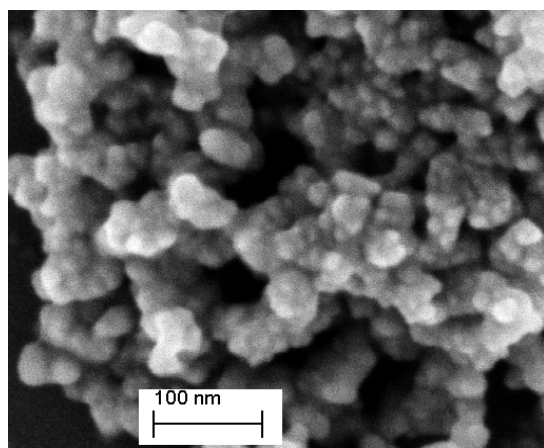


Рис. 1. СЭМ фотография А-300 (а) и инкрементальное распределение пор по размерам (б)

На рис. 2 приведены снятые при разной температуре  $^1\text{H}$  ЯМР спектры воды, адсорбированной на А-300, который находится в среде  $\text{CCl}_4$  (а),  $\text{CDCl}_3$  (б), а на рис. 3 – в смесях  $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{CN}$ , индивидуальных (а, б) и с добавкой  $\text{HCl}$  (в), а также  $\text{CD}_3\text{CN}$  (г). Кроме воды в некоторых спектрах наблюдаются сигналы тетраметилсилана (ТМС,  $\delta_{\text{H}} = 0$  м.д.), добавляемого к растворителям в качестве стандарта химического сдвига, и непродейтерированной составляющей хлороформа (рис. 2, б,  $\delta_{\text{H}} = 7.16$  м.д.).

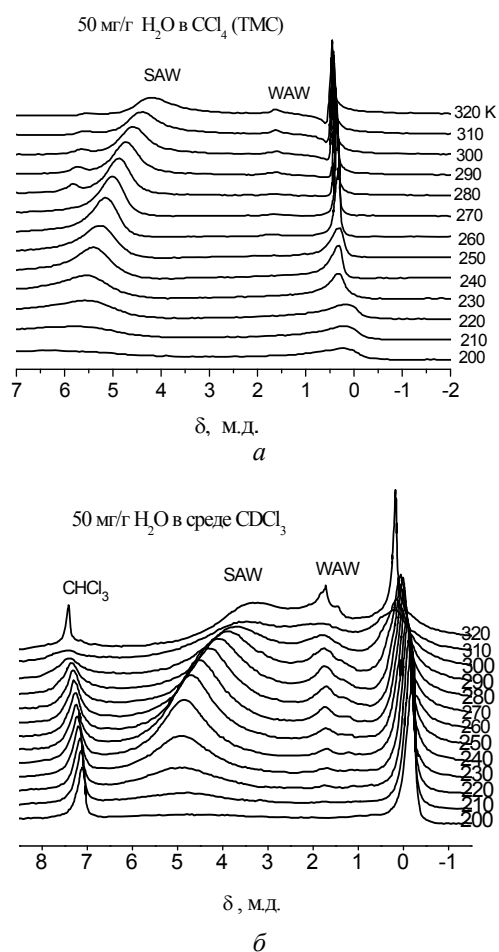


Рис. 2. Снятые при разных температурах спектры  $^1\text{H}$  ЯМР воды, адсорбированной нанокремнеземом А-300, в среде  $\text{CCl}_4$  (а) и  $\text{CDCl}_3$  (б)

Если измерения проводились в неполярной среде  $\text{CCl}_4$  или слабополярной среде  $\text{CDCl}_3$  (рис. 2, а, б), то вода в спектрах наблюдается в виде двух сигналов с химическими сдвигами  $\delta_{\text{H}} = 2.8\text{--}4.8$  и  $1.5$  м.д. В соответствии с классификацией [5, 10] их можно отнести к сильно- и слабосвязанной воде соответственно. Сигнал SAW с повышением температуры смещается с

область сильных магнитных полей, что обусловлено частичным разрушением водных полиассоциатов (стабилизацией менее ассоциированных форм воды) [5]. Для кремнезема в среде  $\text{CCl}_4$  этот эффект относительно мал (рис. 2, *а*), а вид температурных изменений в спектрах сходен с наблюдаемыми в гидратированных порошках А-300 в воздушной среде [5, 8]. В среде  $\text{CDCl}_3$  смещение химического сдвига SAW с ростом температур достигает 2 м.д. При  $T < 250$  К интенсивность сигнала SAW уменьшается за счет ее частичного замерзания. Этот процесс сопровождается уширением сигнала, обусловленным уменьшением подвижности адсорбированной воды при низкой температуре. Некоторое уширение сигнала SAW при  $T > 250$  К обусловлено двумя основными факторами – ускорением обменных процессов между сильно- и слабоассоциированной водой и ростом неоднородного уширения, связанного с появлением в рабочей зоне образца пузырьков пара органического растворителя, что наиболее существенно при 310 К. С появлением пузырьков пара при высокой температуре может быть связано и некоторое уменьшение интенсивности сигнала SAW.

Слабоассоциированная вода (рис. 2, *а, б*) наблюдается в виде относительно более узкого, чем SAW сигнала, интенсивность которого с понижением температуры уменьшается. Этот сигнал состоит из двух разных по интенсивности сигналов, что свидетельствует о неоднородности WAW. В среде  $\text{CDCl}_3$  (рис. 2, *б*) при  $T > 250$  К интенсивность сигналов WAW существенно возрастает за счет соответствующего уменьшения интенсивности сигнала SAW. Из рис. 2, *а* также следует, что при  $T < 240$  К резко возрастает ширина сигнала TMC, что обусловлено замерзанием  $\text{CCl}_4$ . Поскольку TMC замерзает при значительно более низкой температуре, чем  $\text{CCl}_4$ , то TMC концентрируется в полостях твердого  $\text{CCl}_4$ , в которых температура замерзания понижена вследствие роста концентрации TMC и эффектов ограниченного пространства, описываемых уравнением Гиббса-Томсона.

На рис. 2, *б* также наблюдается рост с понижением температуры интенсивности сигналов TMC и  $\text{CHCl}_3$ , связанный с увеличением заселенности ядерных уровней (закон Кюри). Причина этого состоит в частичном насыщении ядерной намагниченности радиочастотным импульсом [14]. Для разных групп протонов

эффект тем больше, чем менее эффективны механизмы релаксации ядерной намагниченности. Поскольку как TMC, так и хлороформ взаимодействуют с твердой фазой и с соседними молекулами только посредством дисперсионных взаимодействий, то для них времена релаксации ядерных спинов существенно больше, и закон Кюри проявляется сильнее, чем для воды.

Появление в спектрах нескольких сигналов воды свидетельствует о формировании на поверхности кремнезема нескольких типов кластеров адсорбированной воды, между которыми обмен молекулами осуществляется медленно в шкале времени ЯМР [14]. Вероятно, кластеры WAW и SAW образуются в порах (пустотах) существенно разных размеров. Растворимость  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CDCl}_3$  в объемной воде не превышает долей процента. Кроме того, активность растворителей в ограниченном пространстве пор снижается [15]. Кластеры и домены SAW образуются не в самых узких порах. И как видно из рис. 1, *б*, распределение пор по размерам для А-300 имеет два максимума в области 1–2 и 10–20 нм. Первый из них можно отнести к WAW, а второй – к SAW.

Наблюдаемые температурные изменения в спектрах воды, адсорбированной А-300 в гидрофобных средах, можно объяснить формированием в текстурных порах агрегатов водно-органических кластеров с разным соотношением концентраций компонентов. Причем концентрация органической составляющей тем выше, чем сильнее отклонение химического сдвига от его значения для объемной воды (4.5–5.0 м.д.). Можно предположить, что  $\text{CCl}_4$  практически не растворяется в кластерах SAW и существует в виде отдельной фазы (рис. 2, *а*). Напротив, хлороформ способен проникать в кластеры SAW, частично разрушая сетку водородных связей воды, что приводит к уменьшению величины ее химического сдвига. Хлороформ и вода в узких мезопорах формируют кластерные структуры, в которых воды значительно меньше, чем хлороформа. Она практически не образует водородных связей со своими соседями и регистрируется как слабоассоциированная. Для обоих типов кластеров (SAW и WAW) процесс растворения минорной компоненты стабилизируется повышением температуры. В пределе можно ожидать, что при достижении некоторой критической температуры (более высокой, чем температура кипения хлороформа) соотношение концентраций компонентов в

кластерах обоих типов уравнивается, и в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах будет регистрироваться один сигнал межфазной воды с химическим сдвигом вблизи 2 м.д.

Добавление к хлороформу небольших порций  $\text{CD}_3\text{CN}$  (10 %, рис. 3, а) приводит к существенному смещению равновесия в сторону формирования слабоассоциированных форм воды. При этом кроме воды в спектрах регистрируется сигнал метильных групп непродетерированной составляющей ацетонитрила ( $\delta_{\text{H}} = 2$  м.д.) и два сигнала воды (1 и 2) с химическими сдвигами  $\delta_{\text{H}} = 2.5$  м.д. и  $\delta_{\text{H}} = 3.7\text{--}4$  м.д., которые являются аналогами сигналов SAW и WAW на рис. 2. С повышением температуры химические сдвиги этих сигналов становятся близкими за счет смещения в сильные поля сигнала 1 и роста интенсивности сигнала 2. В спектрах фиксируется также небольшой сигнал WAW с химическим сдвигом  $\delta_{\text{H}} = 1.3$  м.д. При  $T = 290$  К за счет перекрывания отдельных сигналов в спектрах фиксируется один широкий сигнал с химическим сдвигом  $\delta_{\text{H}} = 2.5$  м.д. Сопоставление рис. 2, б и 3, а позволяет предположить, что ацетонитрил способен растворяться в кластерах как сильно-, так и слабоассоциированной воды. В первом случае он препятствует формированию сетки водородных связей SAW. В результате химический сдвиг воды уменьшается, а во втором, растворяясь в кластерах хлороформ–вода, может образовывать с WAW некоторое количество водородносвязанных комплексов, что приводит к росту химического сдвига.

В объеме органической среды, содержащей  $\text{CD}_3\text{CN}$ , также возможно формирование водородносвязанных комплексов  $\text{CD}_3\text{CN}\cdots\text{H}\text{--}\text{OH}$ . Как было показано ранее [5, 8], химический сдвиг протонов в таких комплексах близок к 3 м.д. Однако их растворимость в слабополярной среде хлороформа невелика и определяется соотношением свободных энергий растворения в дисперсионной среде и адсорбции в порах агрегатов наночастиц кремнезема. С ростом концентрации полярной компоненты до 20 % (рис. 3, б) интенсивность сигнала 2 возрастает и при 270 К она становится больше интенсивности сигнала 1.

В чистом ацетонитриле (рис. 3, в) в спектрах регистрируется только один сигнал воды, химический сдвиг которого составляет 2.5–3 м.д. При  $T < 240$  К его интенсивность, как и интенсивность сигнала метильных групп  $\text{CH}_3\text{CN}$  (при-

месь в  $\text{CD}_3\text{CN}$ ), резко уменьшается, что обусловлено замерзанием ацетонитрила. Вероятно, в среде  $\text{CD}_3\text{CN}$  в порах агрегатов кремнезема молекулярный обмен между кластерами воды с разной ассоциированностью, содержащих разную концентрацию растворенного ацетонитрила, происходит быстро. Вода в этих кластерах ассоциирована как за счет самоассоциации, так и ассоциации с молекулами ацетонитрила.

Замена воды на концентрированный раствор соляной кислоты (рис. 3, з) привела к существенному смещению сигнала  $^1\text{H}$  ЯМР в область слабых магнитных полей за счет вклада кислых протонов от  $\text{HCl}$ , который наиболее сильно проявляется при низкой температуре. Однако, даже при 200 К величина химического сдвига протонов системы  $\text{HCl}\text{--}\text{H}_2\text{O}$  существенно меньше, чем в для жидкой соляной кислоты (9.5 м.д. [16]). Отсюда следует, что часть  $\text{HCl}$  выделяется из раствора в виде кластеров, адсорбированных на поверхности кремнезема и взаимодействующих с силанольными группами. Отсутствие в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР соответствующего сигнала  $\text{HCl}$  может быть обусловлено обменными процессами между  $\text{HCl}$  и группами  $\text{SiOH}$ , благодаря чему время поперечной релаксации протонов в  $\text{HCl}$  становится сравнимым со временем релаксации протонов в твердом теле (соответственно ширина сигнала увеличивается на 1–3 порядка). Поскольку соляная кислота плохо растворяется в слабополярных органических растворителях, служащих основой дисперсионной среды, полученные результаты свидетельствуют о том, что наблюдаемый в спектрах сигнал отвечает кластерам вода– $\text{CD}_3\text{CN}$ , содержащим некоторое количество  $\text{HCl}$ . Сложный вид сигнала SAW в присутствии добавок кислоты может быть обусловлен неоднородным строением кластеров адсорбатов, возникших в процессе замораживания.

На рис. 4 приведены снятые при разных температурах спектры  $^1\text{H}$  ЯМР воды, адсорбированной на поверхности кремнезема А-300, которые были получены при добавлении к хлороформу более сильного, чем ацетонитрил, электронодонора – диметилсульфоксида. Вид спектров при  $T > 240$  К на рис. 4, а (14 % ДМСО) аналогичен приведенным на рис. 3, в для среды ацетонитрила. Левый сигнал может быть отнесен к слитому пику протонов в кластерах сильно- и слабоассоциированной воды, содержащих некоторую часть раство-

ренного в них ДМСО, а правый – к метильным группам непродейтерированной составляющей

ДМСО. Фиксируется также слабый сигнал WAW кластеров вода- $\text{CDCl}_3$  ( $\delta_{\text{H}} = 1.5$  м.д.).

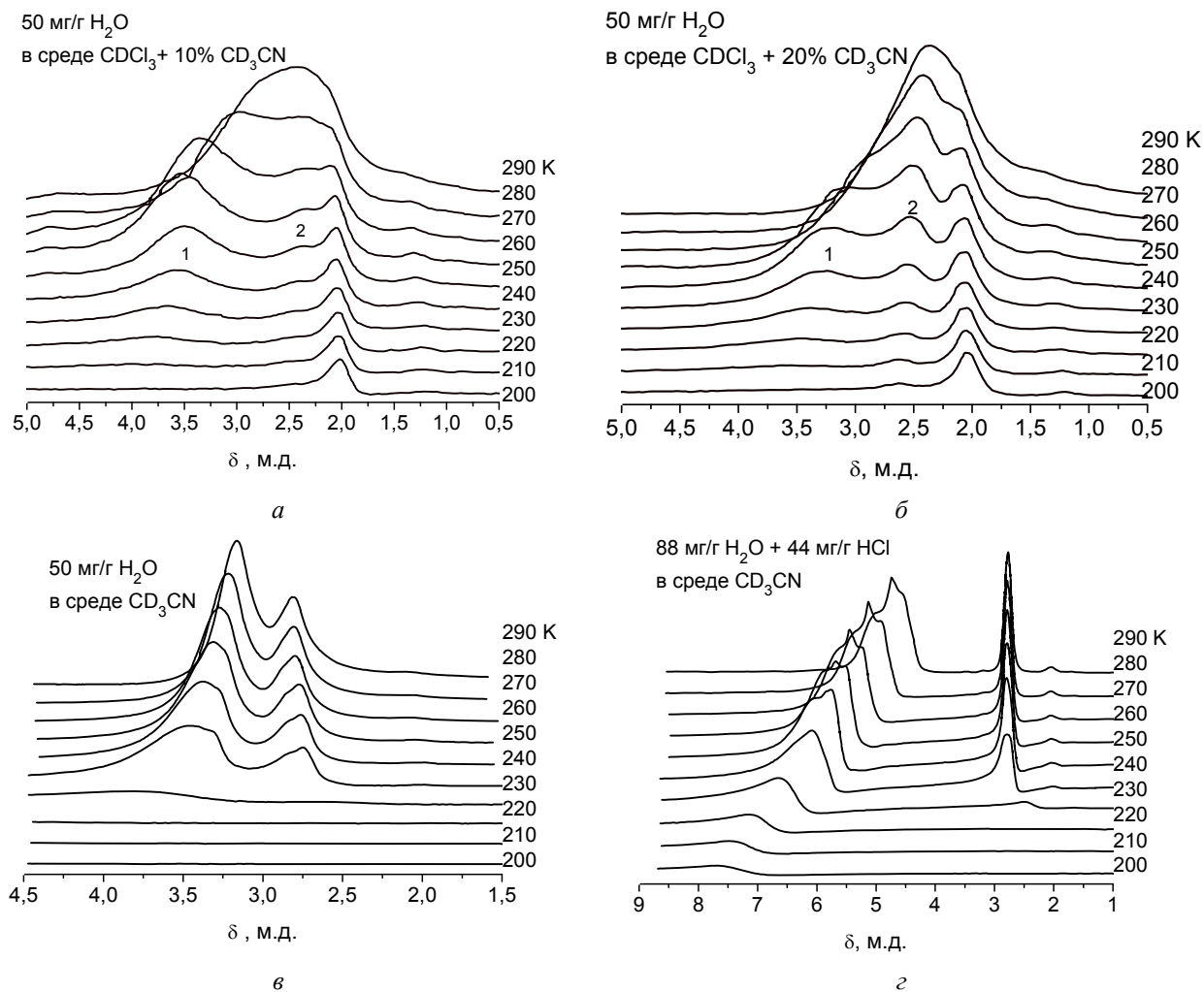


Рис. 3. Снятые при разных температурах спектры  $^1\text{H}$  ЯМР воды, адсорбированной нанокремнеземом А-300 в смесях  $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{CN}$  (а, б), а также  $\text{CD}_3\text{CN}$  (в) и с добавкой  $\text{H(D)Cl}$  (г)

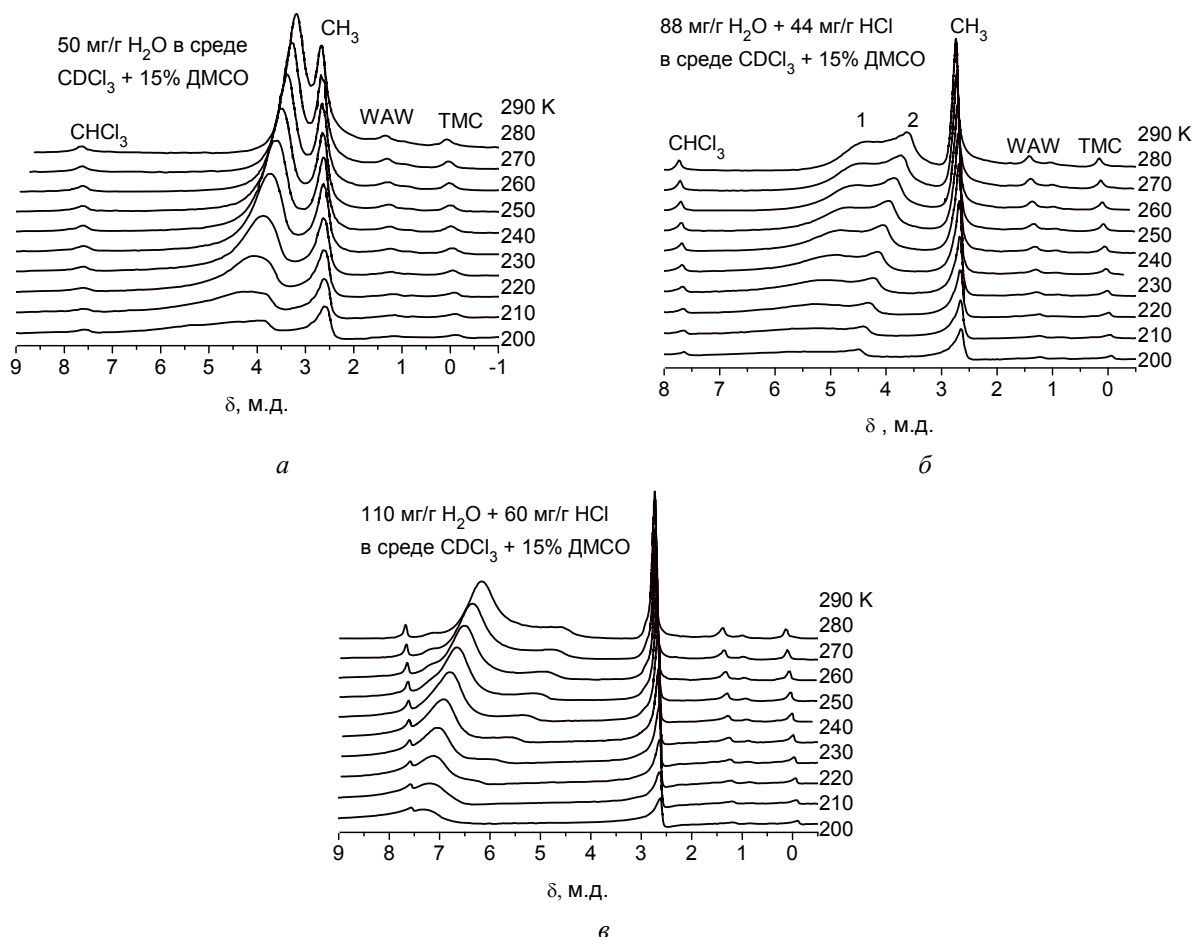
Добавление раствора  $\text{HCl}$  в  $\text{D}_2\text{O}$  к образцу предварительно высушенного кремнезема (рис. 4, б) приводит к полному расщеплению сигнала воды на две компоненты с разными значениями химического сдвига, которые с понижением температуры смещаются в область слабых магнитных полей. Эти сигналы относятся к кластерам адсорбированной воды, содержащим разное количество хлороформа, ДМСО и  $\text{HCl}$ . Они являются аналогами кластеров сильно- и слабоассоциированной воды (рис. 2 и 3), но величина их химического сдвига несколько выше за счет растворения в них определенного количества  $\text{HCl}$ , большего для кластеров 1 и меньшего для кластеров 2. По сравнению с аналогичными спектрами, приве-

денными на рис. 3, г, величины химических сдвигов существенно меньше и не превышают 5,5 м.д. при  $T = 200$  К. С ростом количества адсорбированной на поверхности кремнезема соляной кислоты (рис. 4, в) смещение сигналов в сторону слабых магнитных полей возрастает. Растет также и различие в значениях химического сдвига сигналов, относящихся к разным кластерам адсорбированной воды.

Поскольку концентрация кислоты остается постоянной, то наблюдаемые спектральные изменения (как и в случае среды ацетонитрила) можно трактовать как разделение соляной кислоты на компоненты. Если концентрация кислоты составляет 13,2% (рис. 4, б), то большая часть  $\text{HCl}$  выделяется в отдельную фазу и не

регистрируется в спектрах вследствие быстрого обмена протонов  $\text{SiOH} \leftrightarrow \text{HCl}$ . С увеличением количества адсорбированной кислоты (рис. 4, в) ее растворимость в кластерах 1 возрастает значительно сильнее, чем в кластерах 2. Изменяется также соотношение интенсивностей

сигналов 1 и 2, что может быть обусловлено формированием кластеров 1 в порах большего радиуса (правый максимум на кривой распределения пор по размерам, рис. 1, б), объем которых значительно превосходит объем узких пор.



**Рис. 4.** Снятые при разных температурах спектры  $^1\text{H}$  ЯМР воды (а) и соляной кислоты (б, в), адсорбированной нанокремнеземом А-300 в смесях  $\text{CDCl}_3 + (\text{CD}_3)_2\text{SO}$

Как видно из рис. 5, а, концентрация SAW с ростом температуры возрастает до некоторой максимальной величины, а затем начинает уменьшаться. Это связано с перераспределением воды между разными типами кластеров. Так, в среде  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CDCl}_3$  с ростом температуры увеличивается количество слабоассоциированной воды (сигнал воды с химическим сдвигом  $\delta_{\text{H}} = 1.3$  м.д. на рис. 2). В смесях  $\text{CDCl}_3$  с электронодонорными растворителями ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ДМСО) с изменением температуры происходит перераспределение интенсивностей между кластерами 1 и 2, что отражает изменение их состава. Это изменение соответствует тенденции

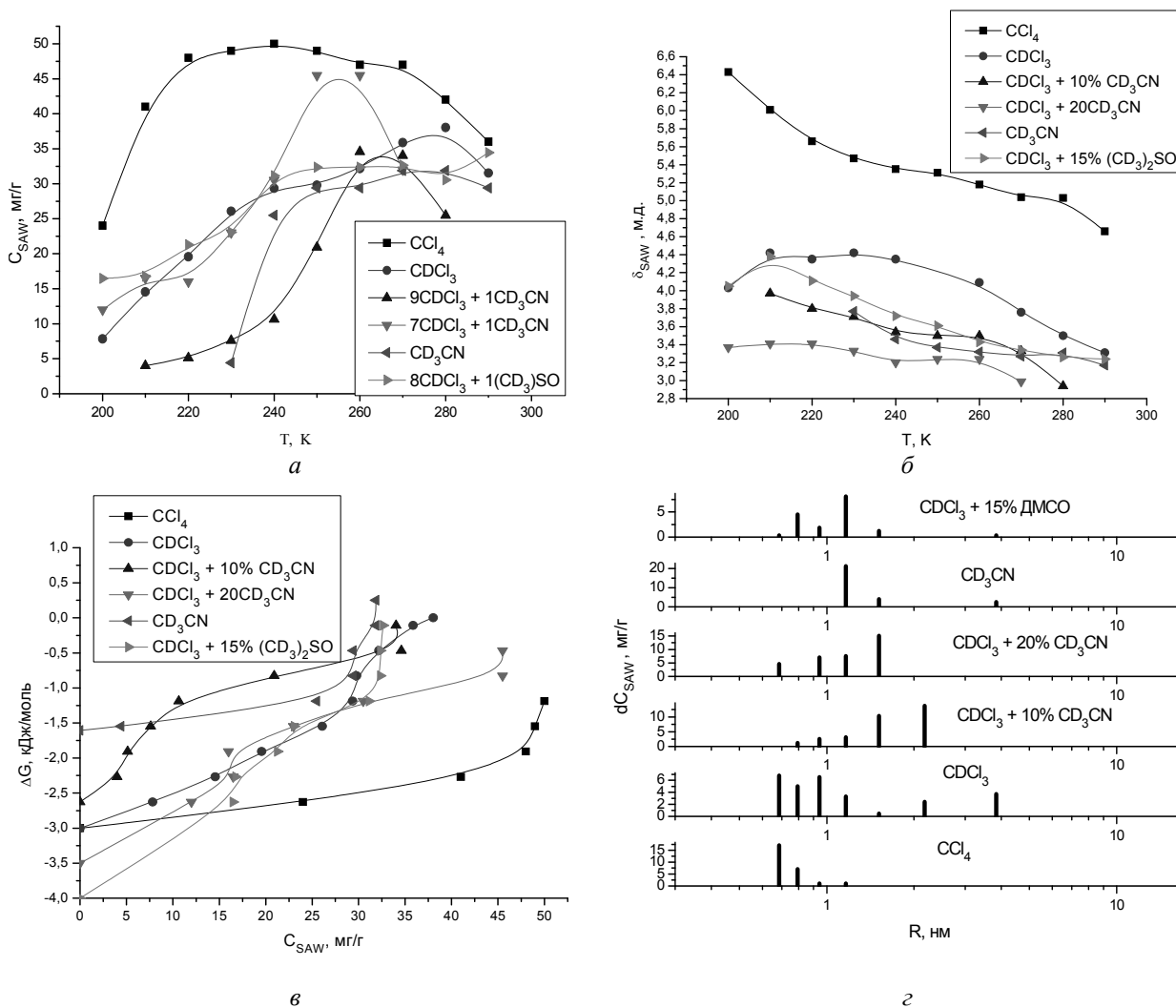
уменьшения с ростом температуры величины химического сдвига воды, которое происходит за счет разрыва части водородных связей воды при внедрении в кластеры слабополярной и полярной компонент дисперсионной среды.

Наличие нескольких процессов, влияющих на концентрацию SAW, не позволяет определить значения изменения межфазной энергии Гиббса в соответствии с уравнением (2) во всем температурном интервале. Соответствующие расчеты проводили только для минимальных значений  $C_{\text{SAW}}$  до температуры, отвечающей максимальному значению (рис. 5, в). В этом же диапазоне концентраций проводили расчеты

радиусов кластеров сильноассоциированной воды по уравнению (1) (рис. 5, з).

На основе температурных зависимостей химического сдвига можно судить о том, как органическая среда влияет на ассоциированность кластеров SAW. Так, наиболее гидрофобная среда ( $\text{CCl}_4$ ) несколько повышает ассоциированность воды по сравнению с водой

в объеме [5, 10]. Напротив, среда хлороформа не только стабилизирует слабоассоциированную воду (рис. 2, б), но и существенно понижает ассоциированность SAW (за счет растворения  $\text{CDCl}_3$  в SAW). Еще в большей степени ассоциированность SAW уменьшается при введении в  $\text{CDCl}_3$  добавок  $\text{CD}_3\text{CN}$  и ДМСО.



**Рис. 5.** Температурные зависимости концентрации сильноассоциированной воды (а) и ее химического сдвига (б); изменения свободной энергии Гиббса от  $C_{SAW}$  (в); распределения по радиусам SAW для гидратированного А-300 в среде органических растворителей при  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 5$  мас. %

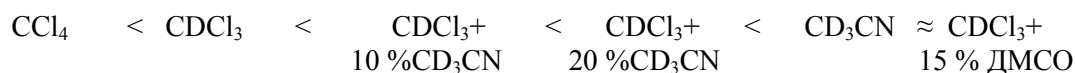
Зависимости  $\Delta G(C_{SAW})$  (рис. 5, в) отражает изменение свободной энергии в слое незамерзающей воды, толщина которого определяется количеством воды, незамерзшей при температуре измерения. Величина  $\Delta G$  при  $C_{SAW} \rightarrow 0$  ( $\Delta G_{max}$ ) отражает вызванное адсорбционными взаимодействиями понижение свободной энергии в ближайшем к поверхности слое воды.

Как видно из рис. 5, в, в среде  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CDCl}_3$   $\Delta G_{max} = -3$  кДж/моль. Добавление к  $\text{CDCl}_3$  10 %  $\text{CD}_3\text{CN}$  приводит к некоторому уменьшению  $|\Delta G_{max}|$ , а 20 % – к ее росту. Минимальное значение  $|\Delta G_{max}|$  наблюдается в среде  $\text{CD}_3\text{CN}$ , а максимальное – в среде  $\text{CDCl}_3$  с добавкой ДМСО.



Минимальные размеры кластеров SAW регистрируются в среде  $\text{CCl}_4$ : их радиус не превышает 1 нм. Максимально широкое распределение кластеров воды по радиусам – в среде  $\text{CDCl}_3$ . Добавки к хлороформу ацетонитрила приводят к появлению кластеров несколько больших размеров. Аналогичный результат получается и для смеси  $\text{CDCl}_3$ –ДМСО. Следует подчеркнуть, что распределения, приведенные на рис. 5, 2, не являются полными, поскольку область изменения величины  $C_{SAW}$  была уменьшена вследствие процессов перераспределения воды между разными кластерами (рис. 5, а).

Таким образом, в зависимости от свойств органической среды и присутствия соляной кислоты, вода, адсорбированная на поверхности А-300, способна переходить в кластерное состояние, причем возможно формирование кластеров как сильно-, так и слабоассоциированной воды. Возможность такой трансформации зависит от гидрофобно-гидрофильных свойств дисперсионной среды. Размер кластеров воды не превышает нескольких нанометров. В выбранном ряду растворителей и их смесей



В этой же последовательности повышается растворимость хлороформа в локализованных в межчастичном пространстве кремнезема кластерах SAW и WAW в адсорбированном на поверхности хлороформе.

### ВЫВОДЫ

Максимальная кластеризация межфазной воды имеет место при определенных соотношениях концентраций гидрофобной и гидрофильной компонент. Следовательно, при контакте частиц кремнезема с полимерными или биополимерными веществами (а также биообъектами) в зависимости от локальных свойств участка поверхности, граничащей с водой на межфазной границе, могут формироваться кластеры воды, размер и свойства которых зависят от их локального окружения. Межфазная вода, соответственно, может находиться в виде кластеров с разной ассоциированностью или совместно с молекулами среды формировать гидратные структуры, проявляющиеся в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР как слабоассоциированная вода.

наиболее гидрофобной средой является неполярный  $\text{CCl}_4$  ( $\epsilon \approx 2$ ). Об этом в частности свидетельствует наименьшая растворимость воды. При переходе к среде  $\text{CDCl}_3$  ( $\epsilon \approx 4.8$ ), молекулы которого с водой могут образовывать слабые водородные связи, гидрофобные свойства уменьшаются, соответственно в несколько раз растет растворимость воды (хотя при низких температурах она не превышает долей процента). Ацетонитрил относится к веществам с высокой полярностью ( $\epsilon \approx 36$ ) и слабыми электронодонорными способностями ( $\text{DN} = 2.7$ ). При добавлении его к среде хлороформа гидрофобные свойства смеси понижаются. ДМСО является полярным веществом ( $\epsilon \approx 45$ ) с высокими электронодонорными свойствами ( $\text{DN} = 30$ ). С водой его молекулы образуют прочные водородносвязанные комплексы. Добавление к  $\text{CDCl}_3$  15 % ДМСО делает полярные свойства раствора сходными со свойствами ацетонитрила. Тогда можно считать, что гидрофильные свойства среды возрастают в ряду:

Одной из причин биоактивности нанокремнезема, которая проявляется в стимулировании клеточного метаболизма и повышении биодоступности многих лекарственных препаратов [4, 17, 18], может служить формирование в зоне контакта клеток с частицами  $\text{SiO}_2$  кластеров воды со свойствами, отличными от объемных. Кластеризованная вода обладает повышенной растворяющей способностью по отношению к слабополярным веществам. При этом на границах частиц нанокремнезема с определенными типами биополимерных структур могут возникать участки повышенной растворимости биоактивных веществ (как экзогенной, так и эндогенной природы), что влияет на процессы клеточного метаболизма.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер Р. Химия кремнезема. – Москва: Мир, 1982. – 1127 с.
2. Legrand L.P. The Surface Properties of Silicas. – New York: Wiley, 1998. – 494 p.

3. *Degussa A.G.* Basic characteristics of Aerosil / Technical Bulletin Pigments. N 11. Hanau, 1997. – 80 p.
4. *Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния* // Под ред. А.А. Чуйко. – Киев: Наукова думка, 2003. – 416 с.
5. *Гунько В.М., Туров В.В., Горбик П.П.* Вода на межфазной границе. – Киев: Наукова думка, 2009. – 694 с.
6. *Гунько В.М.* Влияние природы и состояния поверхности высокодисперсных оксидов на их сорбционные свойства // Теорет. эксперим. химия – 2000. – Т. 36, № 6. – С. 349–353.
7. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений. – Москва: Наука, 1972. – 459 с.
8. *Туров В.В., Зарко В.И., Чуйко А.А.* Времена поперечной релаксации воды, адсорбированной высокодисперсными оксидами кремния, титана и титаноокремнезема // Укр. хим. журн. – 1990. – Т. 56, № 12. – С. 1262–1265.
9. *Туров В.В., Гунько В.М.* Кластеризованная вода и пути ее использования. – Киев: Наукова думка, 2011. – 313 с.
10. *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, N 1–3. – P. 125–172.
11. *Turov V.V., Leboda R.* Application of  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy method for determination of characteristics of thin layers of water adsorbed on the surface of dispersed and porous adsorbents // Adv. Colloid Interface Sci. – 1999. – V. 79, N 2–3. – P. 173–211.
12. *Petrov O.V., Furo I.* NMR cryoporometry: principles, application and potential // Progr. NMR. – 2009. – V. 54. – P. 97–122.
13. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* / Под ред. В.П. Глушкова. – Москва: Наука. – 1978. – 495 с.
14. *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.
15. *Chaplin M.* Water Structure and Behaviour, <http://www.lsbu.ac.uk/water/>
16. *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. – 2011. – V. 390. – P. 48–55.
17. *Крупская Т.В., Турова А.А., Гунько В.М., Туров В.В.* Влияние высокодисперсных материалов на физиологическую активность дрожжевых клеток // Биополимеры и клетка. – 2009. – Т. 25, № 4. – С. 290–297.
18. *Крупская Т.В., Гунько В.М., Барвинченко В.Н. и др.* Взаимодействие кремнезема с клеточной поверхностью дрожжей и состояние межфазной воды в зоне их контакта // Укр. хим. журнал. – 2008. – Т. 74, № 1–2. – С. 84–91.

Поступила 12.04.2012, принята 25.06.2012

## Кластеризация воды, зв'язаної в системі нанокремнезем–органічні розчинники

В.В. Туров, Л.П. Морозова, А.А. Турова, В.М. Гунько

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

*Методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії з пошировим виморожуванням рідкої фази досліджено будову кластерів води, зв'язаної з поверхнею кремнезему, в неполярних, слабополярних та полярних середовищах в широкому діапазоні температур. Встановлено, що органічне середовище впливає на асоційованість кластерів води. Найбільш гідрофобне середовище підвищує асоційованість води порівняно з об'ємною, а хлороформ, навпаки, істотно знижує. Максимальна кластеризація міжфазної води має місце при певних співвідношеннях гідрофобної і гідрофільної компонент.*

## Clusterization of water bound in system nanosilica–organic solvents

V.V. Turov, L.P. Morozova, A.A. Turova, V.M. Gun'ko

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

*Low-temperature  $^1\text{H}$  NMR-spectroscopy has been used to study the structure of water clusters bound to silica surface in nonpolar, weakly polar and polar media in a wide temperature range. It has been found that the organic medium affects the associativity of water clusters. The most hydrophobic environment increases the associativity degree of water compared to bulk but chloroform reduces the associativity. The maximum clusterization of interfacial water takes place only at certain ratio of hydrophobic and hydrophilic components.*