

УДК 544.7 + 577.1

## ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА, СОЗДАННОГО НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА И ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.П. Угнивенко, В.М. Гунько, Т.В. Крупская, В.Н. Барвинченко, В.В. Туров\*

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

*Методом низкотемпературной  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии изучена гидратация композита, созданного на основе кремнезема А-300 и гиалуроновой кислоты. Установлено, что в воздушной среде вся адсорбированная вода находится в сильноассоциированном состоянии. Среда хлороформа слабо влияет на спектральные и термодинамические характеристики адсорбированной воды, в то время как в среде ацетонитрила значительная ее часть переходит в слабоассоциированное состояние, в результате чего ее химический сдвиг  $\delta_{\text{H}}$  уменьшается до 3 м.д. Сильноассоциированная и слабоассоциированная вода наблюдаются отдельно в композите, помещенном в смесь растворителей  $\text{CD}_3\text{CN}-\text{CDCl}_3$ . Определены термодинамические характеристики разных форм адсорбированной воды. При адсорбции соляной кислоты или перекиси водорода на поверхности композита из водных растворов их смеси с водой распадаются на систему кластеров, содержащих различные количества ко-адсорбата ( $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Показано, что кластеры сильноассоциированной воды плохо растворяют как ацетонитрил, так и кислоты.*

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования последних лет показали, что высокодисперсные кремнеземы, созданные путем сжигания хлоридов кремния в пламени водородной горелки [1, 2], не только являются эффективными адсорбентами с высокой белок-сорбирующей способностью, но могут также ускорять процессы клеточного метаболизма и повышать биологическую активность некоторых адсорбционно-связанных с ними лекарственных веществ [3, 4]. Одним из направлений в создании новых средств эфферентной терапии является разработка препаратов, основные компоненты которых способны к биодegradации либо выведению из организма в химически неизменном виде. Поэтому перспективными могут стать композитные системы, созданные на основе кремнезема и природной гиалуроновой кислоты (ГК), которая входит в состав многих биологических структур, в частности синовиальной жидкости, стекловидного тела глазного яблока, слизистой оболочки кишечника. Она относится к полимерным гликозаминогликанам с молекулярной массой 4–20 кДа и используется

в медицинской практике в качестве биоактивного вещества, способного оказывать стимулирующее действие на процессы восстановления и регенерации тканей [5, 6]. Исследование адсорбции белков (желатин, альбумин) на кремнеземе [7], адсорбционно модифицированном гидроксилсодержащими полимерами, показало, что снижение количества адсорбируемого на них белка относительно невелико. Поэтому композитные системы  $\text{SiO}_2$ -ГК могут оказаться перспективными при создании новых типов полифункциональных энтеросорбентов и носителей лекарственных препаратов.

Как было показано ранее [2, 8, 9], значительная часть воды, входящей в состав клеток или тканей организма и локализованной в зазорах между структурными элементами, находится в виде кластеров. При этом различают сильноассоциированную (SAW) и слабоассоциированную (WAW) воду. Кластеры SAW характеризуются тем, что каждая входящая в них молекула воды формирует больше одной водородной связи, в которой она участвует в качестве протонодонора. Химический сдвиг ( $\delta_{\text{H}}$ ) такой воды превышает 3 м.д. Напротив, молекулы WAW образуют менее одной водо-

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

родной связи на молекулу (как протонодоноры), поэтому ее химический сдвиг мал,  $\delta_H < 2$  м.д. Если вода образует водородносвязанные комплексы (ASW) с одним электронодонорным центром поверхности или молекулами электронодонорного растворителя, ее химический сдвиг может составлять  $\delta_H = 2-3.5$  м.д. Регистрировать кластеризованную воду можно с помощью метода низкотемпературной  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии с вымораживанием жидкой фазы [2, 8, 9] на образцах, общая гидратированность которых обычно не превышает 20 %. Частичная дегидратированность позволяет исключить из рассмотрения основную часть объемной воды с химическим сдвигом  $\delta_H = 4.5-5$  м.д. Радиус большинства кластеров и нанодоменов SAW составляет 0.5–20 нм [8, 9]. Особенностью связанной SAW является пониженная растворимость в ней полярных органических веществ и минеральных кислот в сравнении с объемной несвязанной водой [2]. Кластеры WAW формируются с участием молекул слабополярной (неполярной) среды или вблизи гидрофобных участков поверхности, которые препятствуют формированию больших структур SAW. Это приводит к большим различиям в свойствах связанной, структурированной и объемной воды. В [2, 8] было высказано предположение, что кластеризация межфазной воды может играть определенную роль в биологической активности кремнезема и композитных материалов, создаваемых на его основе.

Целью настоящей работы было изучение строения гидратной оболочки частиц композита  $\text{SiO}_2$ -ГК и влияния на них органической среды и протоноактивных молекул ( $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях использовали лиофилизированную ГК, содержащую 2.3 мас. % воды. Исследовали два типа композитов. Для создания первого навески ГК и кремнезема 1 : 10 (А-300 с удельной поверхностью 280 м<sup>2</sup>/г и насыпной плотностью 50 мг/см<sup>3</sup> производства Калушского опытно-экспериментального завода ИХП НАН Украины) помещали в агатовую ступку и тщательно растирали в присутствии 5 частей воды в течение 0.5 ч. После этого полученный композит сушили при 60 С 48 ч. При этом формировался композитный материал с насыпной плотностью 215 мг/см<sup>3</sup> и содержанием ГК в сухом композите 6 % ( $\text{SiO}_2$ -ГК1). Для приготовления второго композита

одну часть первого композита смачивали 8 частями дистиллированной воды, образовавшийся гель тщательно перемешивали, а затем сушили при 320 К в течение недели. В результате получали композитный материал с той же насыпной плотностью ( $\text{SiO}_2$ -ГК2). Затем навеску композита (120 или 172 мг) помещали в 5 мм измерительную ампулу и проводили измерение спектров ЯМР в температурном интервале 200–290 К. Далее, к образцу добавляли некоторые количества дейтерированных органических растворителей. После интенсивного встряхивания образец герметизировали и выдерживали при комнатной температуре 1–2 ч и повторяли запись спектров.

Спектры получали на ЯМР-спектрометре высокого разрешения (Varian 400 Mercury) с рабочей частотой 400 МГц. Использовали 90° зондирующий импульс длительностью 3 мкс. Температура в датчике регулировалась термopриставкой Bruker VT-1000 с точностью  $\pm 1$  град. Интенсивность сигналов определяли измерением площади пиков с использованием разложения сигнала на составляющие в предположении гауссовской формы и оптимизации его нулевой линии и фазы с точностью, которая для хорошо разрешенных сигналов была не ниже 5 %, а для перекрывающихся сигналов  $\pm 10$  %. Для предотвращения переохлаждения воды в исследуемых объектах измерения концентрации незамерзающей воды проводили при нагревании образцов, предварительно охлажденных до 200 К. Методика ЯМР измерений и определения термодинамических характеристик и радиуса кластеров связанной незамерзающей воды подробно описана в [2, 8, 9].

Для определения геометрических размеров кластеров связанной воды использовали уравнение Гиббса-Томсона, связывающее радиус цилиндрической поры ( $R$ ) со снижением температуры замерзания воды в ней:

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

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 (макромолекулы, лед) с жидкостью и  $\Delta H_f$  – объемная энтальпия плавления. Это уравнение может быть

использовано для вычисления распределения пор по размерам из температурной зависимости концентрации незамерзающей воды ( $C_{uw}$ ), полученной методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии с послойным вымораживанием воды, для водных суспензий твердых тел или гидратированных биологических объектов, когда применение других методов анализа структурных характеристик затруднительно [9]. Для практического использования (1) можно применять в виде  $\Delta T_m = (k/R)$ , в котором константа  $k$  для полимерных систем, содержащих воду, равна  $50 \text{ K} \cdot \text{нм}$  [10].

В методе слоя конечной толщины [11] предполагают, что влияние поверхности границы раздела фаз распространяется на несколько молекулярных слоев вглубь жидкой фазы. Процесс замерзания (размерзания) связанной воды, локализованной на границе твердой матрицы, характеризуется соответствующими изменениями свободной энергии Гиббса, обусловленными влиянием поверхности. Эти изменения тем меньше, чем дальше от поверхности изучаемый слой воды. Вблизи  $T = 273.15 \text{ K}$  замерзает объемная вода и вода, которая находится в полостях с радиусом больше  $1 \text{ микрона}$ , а по мере понижения температуры (без учета эффекта переохлаждения) замерзают слои воды, которые ближе расположены к поверхности (сильнее возмущены поверхностными силами). Для льда справедливо соотношение:

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

где численный коэффициент связан с температурным коэффициентом изменения свободной энергии Гиббса для льда [12]. Определяя по величине интенсивности сигнала температурную зависимость концентрации незамерзающей воды  $C_{uw}(T)$  в соответствии с методикой, подробно описанной в [2, 8, 9], могут быть рассчитаны количества сильно- и слабосвязанной воды, а также их термодинамические характеристики в предположении, что изменение температуры замерзания связанной воды можно отнести к изменению свободной энергии, по (2).

Межфазную энергию воды ( $\gamma_s$ ) на границе с твердыми частицами ГК или в ее водных растворах определяли как модуль суммарного понижения свободной энергии воды, обусловленного наличием границы раздела фаз [2, 8, 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  $T = 273 \text{ K}$ .

ИК-спектры исходных материалов и созданного на их основе композита регистрировали в виде таблеток с KBr на Фурье-спектрометре ThermoNicolet Nexus.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры ГК,  $\text{SiO}_2$  и композитов  $\text{SiO}_2$ -ГК1(2) приведены на рис. 1. В спектрах идентифицируются полосы силанольных групп кремнезема ( $\nu_{\text{OH}} = 3750 \text{ см}^{-1}$ ), интенсивность которых в композитных материалах существенно меньше, чем в исходном кремнеземе. На основании этого можно заключить, что при формировании композитов значительная часть силанольных групп образует водородносвязанные комплексы с активными центрами ГК. В ИК-спектрах ГК активны валентные колебания групп  $\text{CH}$  ( $\nu_{\text{CH}} = 2896; 2923 \text{ см}^{-1}$ ). Меньшая интенсивность этой полосы в нанокompозите (по сравнению с индивидуальной ГК), обусловлена относительно небольшой долей (около 6 %) полимерной составляющей. Для композита  $\text{SiO}_2$ -ГК2 эта полоса расщепляется на две составляющие, что подтверждает наличие межмолекулярных взаимодействий кремнезем–полимер ( $\nu = 2931; 2981 \text{ см}^{-1}$ ). Необходимо также отметить наблюдаемые в композите  $\text{SiO}_2$ -ГК2 деформационные колебания  $\text{CH}_3$ -групп ( $\nu = 1380 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{CH}_2$ -групп ( $\nu = 1410 \text{ см}^{-1}$ ), которые менее интенсивны, чем в ГК.

На рис. 2 приведены снятые при разных температурах спектры  $^1\text{H}$  ЯМР воды в гидратированных порошках нанокремнезема А-300 с насыпной плотностью  $215 \text{ мг/см}^3$  (а) и ГК (б). Особенности гидратации этих материалов подробно изучены в [13, 14]. Спектры гидратированного порошка ( $C_{\text{H}_2\text{O}} = 2.3 \text{ мас. \%}$ ) композита  $\text{SiO}_2$ -ГК на воздухе (а), в среде  $\text{CDCl}_3$  (б), в среде  $\text{CD}_3\text{CN}$  (в) и смесях  $\text{CDCl}_3$ - $\text{CD}_3\text{CN}$  (з-е) приведены на рис. 3. При этом композитные системы на рис. 3, а-д были получены путем перетирания в ступке в присутствии воды, содержание которой равнялось массе сухого композита, а на рис. 3, е, композита, полученного путем

высушивания водного геля. Для обоих типов композитов насыпная плотность одинакова

215 мг/см<sup>3</sup>, содержание воды и ГК также было практически одинаковым.

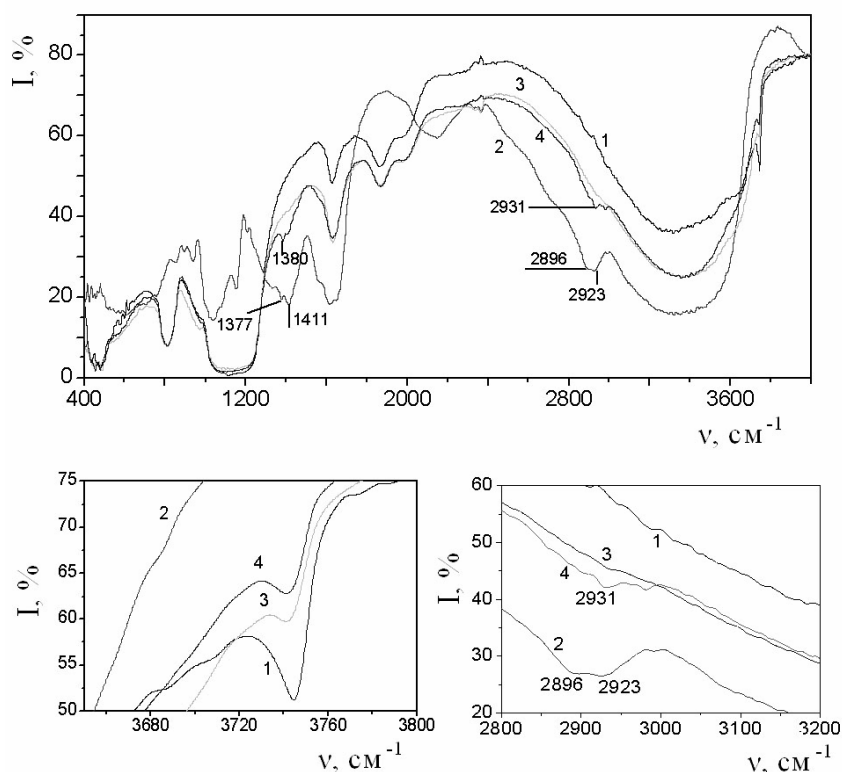


Рис. 1. ИК-спектры композитов SiO<sub>2</sub>-ГК1(2) и их составляющих: 1 – SiO<sub>2</sub>; 2 – ГК; 3 – SiO<sub>2</sub>-ГК1; 4 – SiO<sub>2</sub>-ГК2

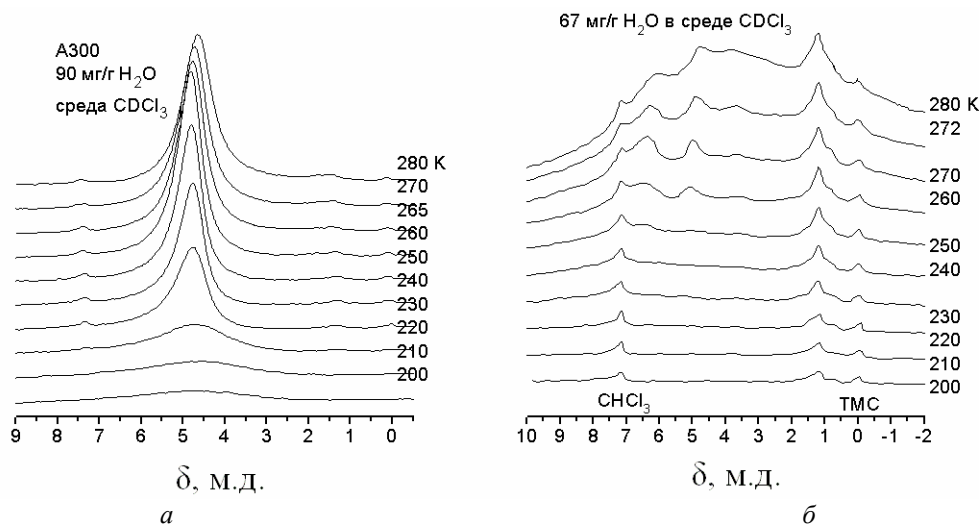


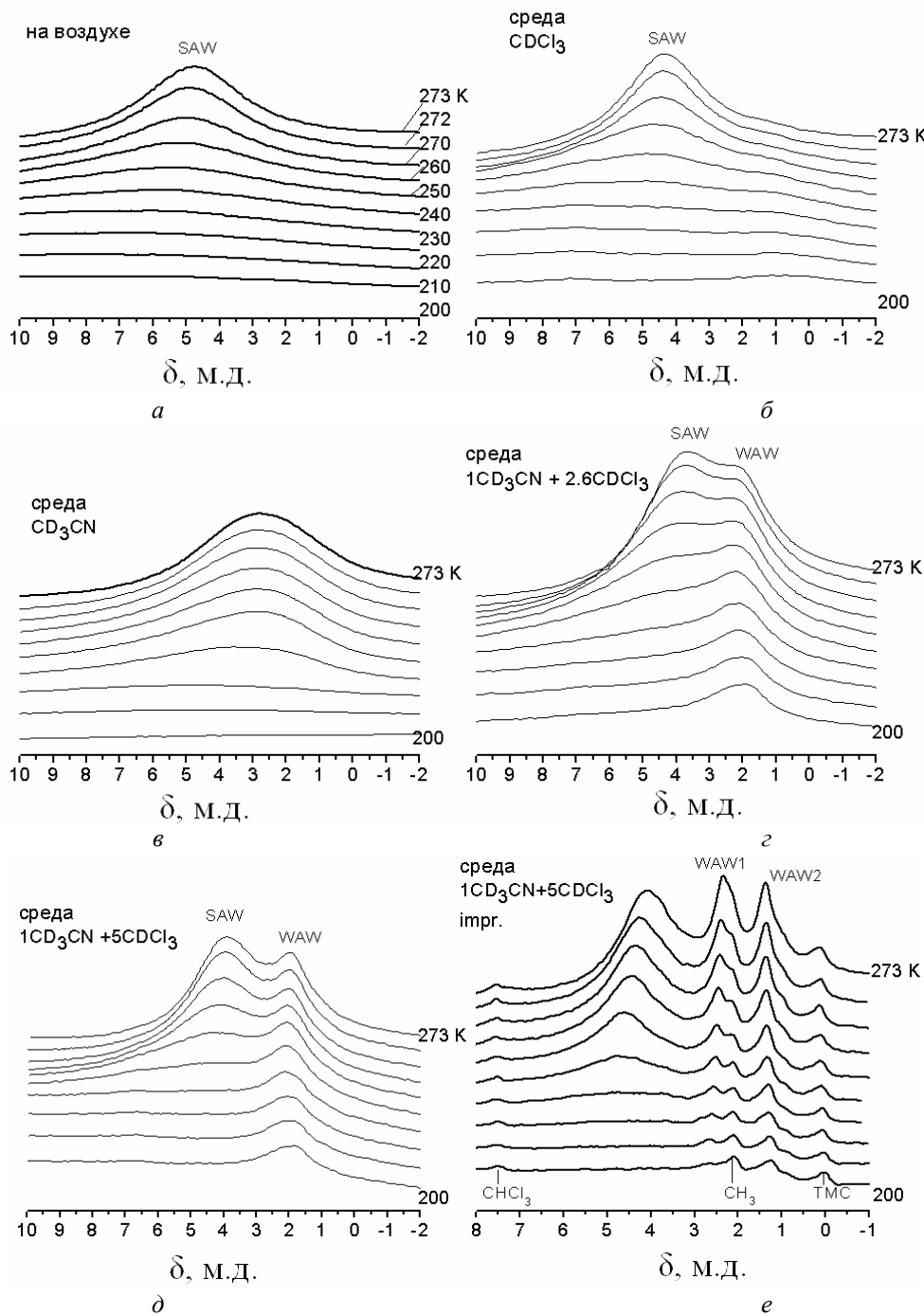
Рис. 2. Снятые при разных температурах спектры <sup>1</sup>H ЯМР воды, адсорбированной порошками нанокремнезема А-300 с насыпной плотностью 215 мг/см<sup>3</sup> (а) и гиалуроновой кислоты (б)

В спектрах <sup>1</sup>H ЯМР исходного кремнезема (С<sub>Н<sub>2</sub>О</sub> = 90 мг/г), подвергшегося механическому уплотнению до насыпной плотности 215 мг/см<sup>3</sup>, в среде дейтерохлороформа вода наблюдается в виде сигнала, химический сдвиг которого

составляет δ<sub>Н</sub> = 4.5–5 м.д., что близко к химическому сдвигу протонов воды в жидком состоянии. В соответствии с критериями, изложенными в [2, 8, 9], такая вода является SAW, поскольку каждая молекула образует со своими

соседями более 2 водородных связей. В спектрах фиксируется слабоинтенсивный сигнал WAW при  $\delta_H = 1.5$  м.д. В спектрах воды, адсорбированной порошком ГК ( $C_{H_2O} = 67$  мг/г, среда  $CDCl_3$ ), наблюдаются три сигнала, относящиеся к SAW, и интенсивный сигнал от WAW. С понижением температуры интенсивность сигналов SAW уменьшается так, что они

перестают регистрироваться в спектрах при  $T < 250$  К. Кроме сигналов воды в спектрах наблюдаются также сигнал СН-групп непродейтерированной составляющей дейтерохлороформа ( $\delta_H = 7.2$  м.д.) и сигнал тетраметилсилана ( $\delta_H = 0$  м.д.), добавляемого в качестве стандарта химического сдвига.



**Рис. 3.** Снятые при разных температурах спектры  $^1H$  ЯМР воды, адсорбированной композитами  $SiO_2$ -ГК1(2) ( $C_d = 215$  мг/см $^3$ ,  $C_{H_2O} = 2.3$  мас. %), находящимися в различных средах

В спектрах композита SiO<sub>2</sub>-ГК1 на воздухе фиксируется только сигнал SAW, химический сдвиг которого с понижением температуры от 273 до 200 К увеличивается от 4.5 до 5 м.д. (рис. 3, а).

Слабополярная среда хлороформа практически не повлияла на вид спектров (рис. 3, б) гидратированного композита. Как и в суспензии исходного кремнезема (рис. 2, а), сигнал WAW не наблюдается. Напротив, при помещении композита SiO<sub>2</sub>-ГК1 в среду ацетонитрила (рис. 3, в) химический сдвиг сигнала воды уменьшается и достигает 3–2.5 м.д., что свидетельствует о появлении значительного вклада от слабоассоциированных форм воды, включая воду, растворенную в ацетонитриле, поскольку наблюдаемая величина  $\delta_H$  близка к химическому сдвигу воды, растворенной в ацетонитриле (ASW). Разделение воды на сильно- и слабоассоциированную происходит в смесях CDCl<sub>3</sub>-CD<sub>3</sub>CN (рис. 3, з, д). Это разделение проявляется тем сильнее, чем больше концентрация хлороформа. При этом сигнал воды, связанной водородными связями с молекулами ацетонитрила, растворенного в среде хлороформа ( $\delta_H = 3$  м.д.), не наблюдается, что свидетельствует о локализации воды не в дисперсионной среде, а на поверхности композита. Как видно из данных рис. 3, з, д, в смесях растворителей химический сдвиг SAW практически такой же, как и в жидкой воде. Следовательно, ацетонитрил в ней плохо растворяется. В противном случае следовало ожидать уменьшения величины  $\delta_H$  за счет частичного разрушения сетки водородных связей воды, обусловленного включением в нее молекул CD<sub>3</sub>CN, способных к формированию с водой водородных связей CH<sub>3</sub>CN...H-OH.

Следует отметить, что в присутствии CD<sub>3</sub>CN в области  $\delta_H = 2$  м.д. в спектрах <sup>1</sup>H ЯМР может наблюдаться сигнал непродетерированной составляющей метильных групп ацетонитрила. Для смесей CDCl<sub>3</sub>-CD<sub>3</sub>CN интенсивность этого сигнала в несколько раз превышает сигнал протонов непродетерированной составляющей хлороформа. Однако, поскольку последний сигнал ( $\delta_H = 7.2$  м.д.) в спектрах отсутствует, можно считать, что в условиях проведения эксперимента вкладом от CH<sub>3</sub> групп в сигнал WAW можно пренебречь.

На рис. 3, е приведены снятые при разной температуре спектры <sup>1</sup>H ЯМР воды, адсорбированной композитом SiO<sub>2</sub>-ГК2. По сравнению с данными рис. 3, д, вид спектров существенно изменяется. В них отдельно наблюдаются два сигнала WAW, суммарная интенсивность которых больше сигнала WAW в композите SiO<sub>2</sub>-ГК1. Кроме того, с понижением температуры интенсивность сигналов WAW уменьшается, чего не наблюдалось для композита SiO<sub>2</sub>-ГК1 (рис. 3, д). Поскольку для композита SiO<sub>2</sub>-ГК2 можно ожидать более прочного связывания полимерной и минеральной составляющих, эти различия следует относить на счет перестройки межфазной границы композита в зависимости от способа его приготовления.

Распределения по радиусам кластеров сильноассоциированной воды (за исключением среды CD<sub>3</sub>CN, в которой могут присутствовать также WAW и ASW), рассчитанные в соответствии с (1) для гидратированных композитов SiO<sub>2</sub>-ГК1(2) на воздухе и в органических средах, приведены на рис. 4. Видно, что в воздушной среде средний радиус кластеров межфазной воды составляет 1.5 нм. В органических средах изменяется соотношение между кластерами воды разного размера, но общий вид распределений кардинально не изменяется. Для композита SiO<sub>2</sub>-ГК2 средний радиус кластеров SAW существенно меньше, чем для SiO<sub>2</sub>-ГК1, что свидетельствует о возможной перестройке композита в процессе его формирования.

Поскольку при замерзании воды формируются кристаллы гексагонального льда, ее координационное число повышается до четырех. Такой переход вполне естественен для SAW, в которой каждая молекула участвует в формировании 2.5–3 водородных связей, а на кластерном уровне сеткой водородных связей сформирована гексагональная структура, аналогичная структуре льда. Ассоциированность WAW существенно меньше, и для образования льда молекулы воды должны диффундировать к местам формирования трехмерной решетки нанокристаллов льда. Поскольку замерзание может происходить при достаточно высокой температуре, вплоть до 260 К (рис. 3), можно предположить, что энергия активации процесса диффузии мала, и формирование кристаллов льда происходит в непосредственной близости

от места локализации слабоассоциированной воды.

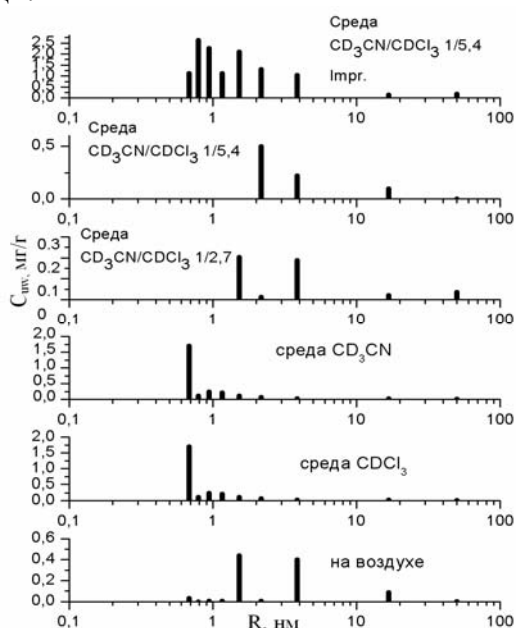


Рис. 4. Распределения по радиусам кластеров воды, адсорбированной композитом SiO<sub>2</sub>-ГК на воздухе и в органических средах

Схема формирования кластеров и процесса замерзания сильно- и слабоассоциированной воды приведена на рис. 5; предполагается, что WAW образуется в структурных пустотах композита, для которых средство поверхности к воде и молекулам дисперсионной среды имеет близкие значения. При этом смесь адсорбтивов формирует в порах своего рода раствор или связанные с поверхностью ван-дер-ваальсовы кластеры, в которых молекулы воды практически не участвуют в формировании водородных связей. Для замерзания такой воды ее молекулам необходимо диффундировать в пустоты (поры) большего размера и с более гидрофильными свойствами, в которых формируются кластеры сильноассоциированной воды, способной замерзнуть в виде нанокристаллов гексагонального льда. В зависимости от размера кластеров SAW температура перехода в кристаллическое состояние определяется в соответствии с (1).

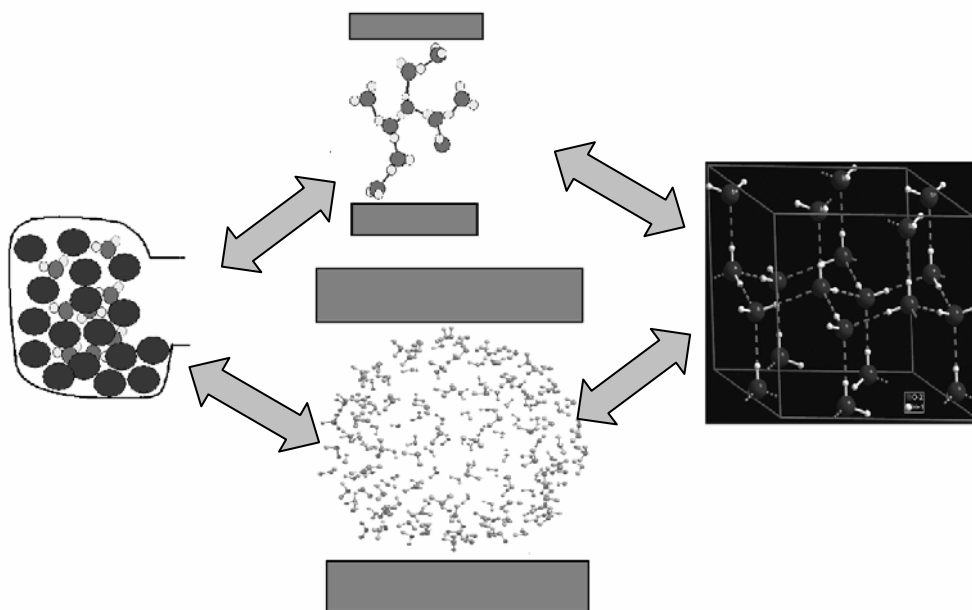


Рис. 5. Схема формирования и процесса замерзания слабоассоциированной воды

На рис. 6 приведены зависимости концентрации сильно- и слабоассоциированной воды от температуры и построенные на их основе в соответствии с (2) зависимости изменения свободной энергии Гиббса от

концентрации незамерзающей воды в кластерах сильно- (рис. 6, а) и слабоассоциированной (рис. 6, б) воды. Термодинамические характеристики слоев межфазной воды суммированы в таблице. Последним столбцом в ней приведены

значения межфазной энергии, рассчитанной для случая  $C_{H_2O} = 2.3$  мас. % в соответствии с (3). Экстраполяция полученных зависимостей  $\Delta G(C_{uw})$  к значению  $C_{uw} = 0$  позволяет определить максимальное уменьшение свободной энергии, вызванное адсорбционными взаимодействиями ( $\Delta G^s$ ). Для изучаемой системы в

кластерах сильноассоциированной воды  $\Delta G^s = 2.5-4$  кДж/моль. Для слабоассоциированной воды в композите SiO<sub>2</sub>-ГК2 эта величина относительно невелика (2.4–3 кДж/моль) и значительно больше (до 10 кДж/моль) для композита SiO<sub>2</sub>-ГК1.

**Таблица.** Термодинамические параметры кластеров воды, адсорбированных композитами SiO<sub>2</sub>-ГК1(2)

Среда	SiO <sub>2</sub> -ГК	Тип воды	$-\Delta G^s$ , кДж/моль	$C_{uw}^s$ , мг/г	$C_{uw}^w$ , мг/г	$\gamma^s$ , Дж/г
воздух	1	SAW	3.5	15	8	1.1
CDCl <sub>3</sub>	1	SAW	2.75	17	6	0.94
CD <sub>3</sub> CN	1	SAW+WAW	2.7	20	3	1.61
CD <sub>3</sub> CN/CDCl <sub>3</sub> 1/5.2	1	SAW	2.2	14	0.75	0.62
		WAW	10	4,5	5	1.1
CD <sub>3</sub> CN/CDCl <sub>3</sub> 1/2.6	1	SAW	2.7	12	11	0.81
		WAW	7	0	11	1.1
CD <sub>3</sub> CN/CDCl <sub>3</sub> 1/2.6	2	SAW	2.6	6	6	0.45
		WAW1/WAW2	3/2.4	2/2	4.7/4.7	0.17/0.19

Определяли также концентрацию сильно- и слабосвязанной воды. Поскольку количество воды, адсорбированной композитом во всех образцах, было постоянным и равным  $C_{H_2O} = 2.3$  мас. %, в качестве слабосвязанной определялась вода, для которой понижение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) было ниже  $-0.5$  кДж/моль. Величина межфазной энергии ( $\gamma^s$ ) характеризует суммарное понижение энергии, вызванное межфазными взаимодействиями. Поэтому на основании данных таблицы можно заключить, что среда CDCl<sub>3</sub> слабо повлияла на связывание воды с поверхностью. В среде CD<sub>3</sub>CN величина  $\gamma^s$  возрастает в полтора раза за счет трансформации значительной части воды в слабоассоциированную воду. В смешанных средах величина  $\gamma^s$  еще больше за счет высоких значений межфазной энергии в кластерах слабоассоциированной воды.

На рис. 7 показаны снятые при разных температурах спектры <sup>1</sup>H ЯМР водных растворов соляной кислоты и перекиси водорода, адсорбированных на поверхности композита SiO<sub>2</sub>-ГК1 в среде CDCl<sub>3</sub>. Влияние минеральных кислот на кластерообразование воды, адсорбированной на кремнеземе, подробно изучено

ранее [15, 16]. Полученные результаты существенно отличаются от приведенных на рис. 3.

Между протонами HCl и H<sub>2</sub>O в соляной кислоте осуществляется быстрый протонный обмен. Поэтому химический сдвиг протонов соляной кислоты обычно составляет  $\delta_H = 9-11$  м.д. [15, 16]. В адсорбированном состоянии на поверхности композита SiO<sub>2</sub>-ГК1 формируются кластеры с различным содержанием HCl и воды (рис. 6, а). В наиболее сильных полях ( $\delta_H = 1.3$  м.д.) фиксируется сигнал слабоассоциированной воды, химический сдвиг которого такой же, как и WAW в системе SiO<sub>2</sub>-ГК-H<sub>2</sub>O. Отсюда можно сделать вывод, что HCl не растворяется в кластерах WAW. Кроме нее, в спектрах регистрируются три сигнала с химическими сдвигами  $\delta_H = 4, 6 \div 7$  и  $7.5 \div 8.5$  м.д. (сигналы 1–3 соответственно). С понижением температуры химические сдвиги сигналов 1–3 смещаются в область слабых магнитных полей. Интенсивности сигналов 1 и 2 с понижением температуры уменьшаются, в то время как интенсивность сигнала 3 несколько возрастает. При низкой температуре в сигнале 3 проявляется тонкая структура, которая, вероятно, обусловлена неоднородностью образца и



формирующихся на его поверхности кластеров соляной кислоты. Кроме сигналов воды и смеси  $H_2O-HCl$ , в спектрах наблюдается также сигнал непродетергированной составляющей хлороформа с  $\delta_H = 7.2$  м.д. В соответствии со значениями химического сдвига можно заключить, что основная часть  $HCl$  входит в состав кластеров, проявляющихся в спектрах в

виде сигнала 3. Сигнал 2 может быть обусловлен кластерами SAW, слабо растворяющимися  $HCl$ . Сигнал 1 следует отнести на счет кластеров воды с сильно нарушенной сеткой водородных связей, концентрация кислоты в которых пренебрежимо мала.

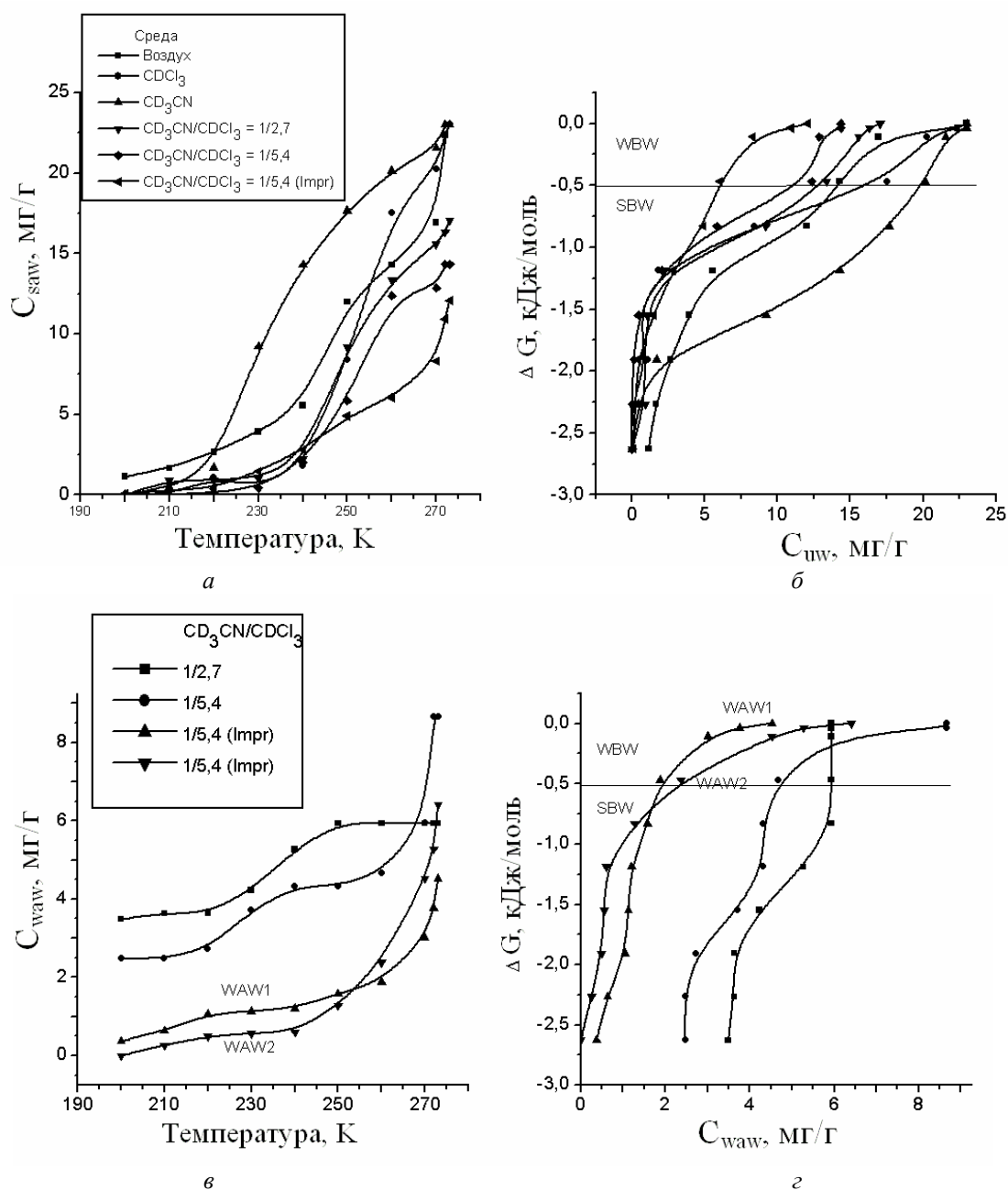


Рис. 6. Зависимости концентрации незамерзающей воды от температуры и построенные на их основе зависимости  $\Delta G(C_{uw})$  для композита  $SiO_2-GK1(2)$  в различных средах при  $C_{H_2O} = 2.3$  мас. %

Как и соляная кислота, перекись водорода относится к протонсодержащим молекулам с

большой величиной химического сдвига, которая достигает величины  $\delta_H = 11$  м.д. [17, 18].

Из рис. 7, б видно, что в спектрах при низких температурах наблюдается сигнал с химическим сдвигом  $\delta_{\text{H}} = 11$  м.д. Вероятно, он отвечает  $\text{H}_2\text{O}_2$ , который выделяется в композите  $\text{SiO}_2$ -ГК1 в виде индивидуально адсорбированных молекул или кластеров. Кроме него, в спектрах фиксируются два сигнала воды с химическими сдвигами 4.5–5 м.д. Сигналы 1 и 2 наиболее разрешены при температуре  $240 < T < 260$  К. С ростом температуры интенсивность сигнала  $\text{H}_2\text{O}_2$  уменьшается, его ширина возрастает, и он

перестает регистрироваться в спектрах при  $T > 270$  К. Одновременно происходит рост интенсивности сигнала 2. Тогда сигналы 1 и 2 следует относить к кластерам сильноассоциированной воды, способным растворять разное количество  $\text{H}_2\text{O}_2$  (большее для кластеров, которым отвечает сигнал 2). Интенсивность сигнала слабоассоциированной воды в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  значительно меньше, чем в исходном композите  $\text{SiO}_2$ -ГК1 в среде  $\text{CDCl}_3$  и композите, содержащем  $\text{HCl}$ .

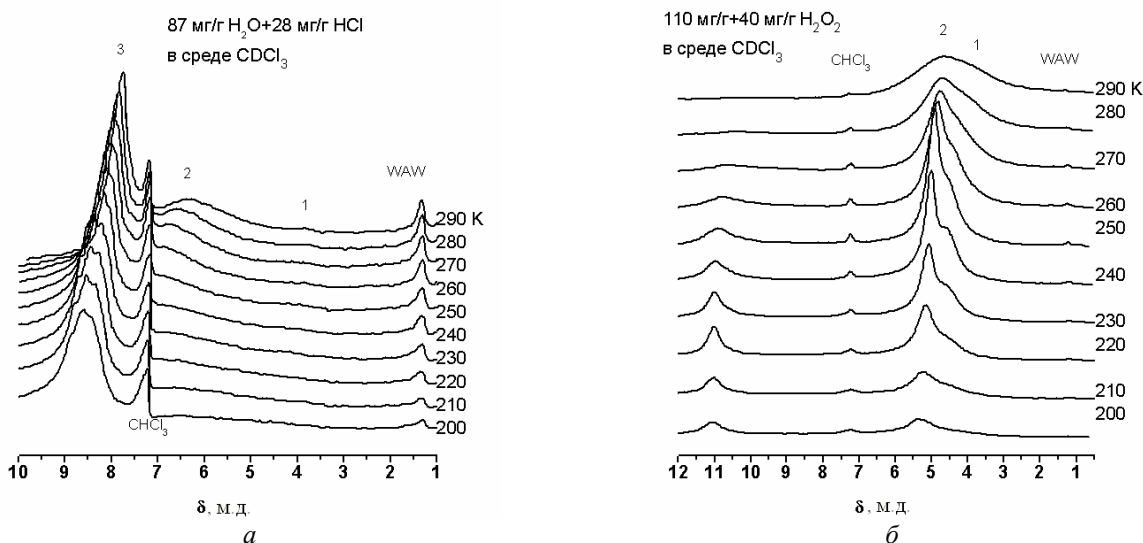


Рис. 7. Снятые при разных температурах спектры протонов: а – в растворе  $\text{HCl}$  ( $C_{\text{HCl}} = 18$  мас. %); б – в растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 16$  мас. %), адсорбированных на поверхности композита  $\text{SiO}_2$ -ГК1

## ВЫВОДЫ

При адсорбционном закреплении на поверхности кремнезема А-300 гиалуриновой кислоты его гидратация существенно изменяется по сравнению с исходным кремнеземом. В воздушной среде вся адсорбированная вода находится в сильноассоциированном состоянии. Среда хлороформа слабо влияет на спектральные и термодинамические характеристики адсорбированной воды. В среде ацетонитрила значительная ее часть переходит в слабоассоциированное состояние, в результате чего ее химический сдвиг уменьшается до 3 м.д. SAW и WAW наблюдаются раздельно в смешанных растворителях  $\text{CD}_3\text{CN}-\text{CDCl}_3$ . Смачивание композита  $\text{SiO}_2$ -ГК большим количеством воды с его последующим высушиванием приводит к существенному увеличению доли слабоассоциированной воды, которая проявляется в виде двух раздельных сигналов.

Распределение по радиусам кластеров SAW смещается в область малых размеров, что свидетельствует о перестройке полимерной и минеральной составляющих композита  $\text{SiO}_2$ -ГК2 в процессе его приготовления. При адсорбции на поверхности композита соляной кислоты или перекиси водорода из водных растворов их смеси с водой распадаются на систему кластеров, содержащих разное количество  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Кластеры сильноассоциированной воды плохо растворяют как ацетонитрил, так и кислоты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V. et al. Structural and adsorptive characteristics of fumed silicas in different media // Colloidal Silica: Fundamentals and Applications. / Ed. H.E. Bergna – Salisbury: Taylor, Francis LLC, – 2005. – P. 499–530.

2. Туров В.В., Гунько В.М. Кластеризованная вода и пути ее использования. – Киев: Наукова думка, 2011. – 313 с.
3. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко – Киев: Наукова думка, 2003. – 415 с.
4. Крупская Т.В., Барвинченко В.Н., Туров В.В. Изучение природы воздействия нанокремнезема на клеточные объекты // Сб. Химия, физика и технология поверхности. – 2008. – Вып. 14. – С. 511–523.
5. Toole B.P. Hyaluronan in morphogenesis // J. Intern. Med. – 1997. – V. 242. – P. 35–40.
6. Goa K.L., Benfield P. Hyaluronic acid: a review of its pharmacology and use a surgical aid in ophthalmology, and its therapeutic potential in joint disease and wound healing // Drugs. – 1994. – V. 47, N 3. – P. 536–566.
7. Василенко А.П., Гузенко Н.В., Воронин Е.Ф. Адсорбционные равновесия в системе кремнезем–поливиниловый спирт–желатин // Коллоид. Журнал. – 2009. – Т. 71. – С. 723–727.
8. Гунько В.М., Туров В.В., Горбик П.П. Вода на межфазной границе. Киев: Наукова думка, 2009. – 694 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, N 1–3. – P. 125–172.
10. Petrov O.V., Furo I. NMR cryoporometry: Principles, application and potential // Progr. NMR. – 2009. – V. 54. – P. 97–122.
11. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – Москва: Химия, 1982. – 400 с.
12. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушкова – Москва: Наука, 1978. – 495 с.
13. Туров В.В., Воронин Е.Ф., Морозова Л.П. и др. Влияние механоактивации на гидратные свойства нанодисперсного кремнезема // Журн. прикл. химии – 2011. – Т. 84, № 8. – С. 1239–1248.
14. Туров В.В., Угнивенко А.П., Головань А.П. и др. Особенности гидратации гиалуроновой кислоты по данным  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии // Химия, физика и технология поверхности – 2012. – Т. 3, № 2. – С. 155–165.
15. 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.
16. Gun'ko V.M., Morozova L.P., Turova A.A. et al. Hydrated phosphorus oxyacids alone and adsorbed on nanosilica // J. Colloid. Interface Sci. – 2012. – V. 368. – P. 263–272.
17. Zhang S. Direct detection of hydrogen peroxide via  $^1\text{H}$  CEST-MRI // Proc. Int. Soc. Mag. Reson. Med. – 2007. – V. 15. – P. 3458–3461.
18. Stephenson N.A., Bell A.T. Quantitative analysis of hydrogen peroxide by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy // Anal. Bioanal. Chem. – 2005. – V. 381. – P. 1289–1293.

Поступила 20.03.2012, принята 25.06.2012

## Особливості гідратації композитного матеріалу, створеного на основі нанодисперсного кремнезему та гіалуронової кислоти

А.П. Угнівенко, В.М. Гунько, Т.В. Крупська, В.М. Барвінченко, В.В. Туров

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

*Методом низькотемпературної  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії вивчено гідратацію композиту, створеного на основі кремнезему А-300 та гіалуронової кислоти. Встановлено, що в повітряному середовищі вся адсорбована вода перебуває в сильноасоційованому стані. Середовище хлороформа мало впливає на спектральні та термодинамічні характеристики адсорбованої води, в той час як в середовищі ацетонітрилу значна її частина переходить в слабоасоційований стан, в результаті чого її хімічний зсув  $\delta_{\text{H}}$  зменшується до 3 м.ч. Сильноасоційована і слабоасоційована вода спостерігається окремо в композиті в суміші розчинників  $\text{CD}_3\text{CN-CDCl}_3$ . Визначені термодинамічні характеристики різних форм адсорбованої води. При адсорбції хлороводневої кислоти або пероксиду водню на поверхні композита з водних розчинів їх суміші з водою розпадаються на систему кластерів, що містять різну кількість ко-адсорбата ( $\text{HCl}$  або  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Показано, що кластери сильноасоційованої води погано розчиняють як ацетонітрил, так і кислоти.*

## The peculiarities of hydration of composite material from nanodispersed silica and hyaluronic acid

A.P. Ugnivenko, V.M. Gun'ko, T.V. Krupskaya, V.N. Barvinchenko, V.V. Turov

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

*Hydration of various composites of A-300 and hyaluronic acid has been studied using low-temperature  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. It was found that all the water adsorbed on composite in air is in strongly associated state. Chloroform media has a small effect on the spectral and thermodynamic characteristics of adsorbed water while a large part of water bound to composite in acetonitrile is in weakly associated state and the chemical shift is reduced to 3 ppm. Signals of SAW and WAW are observed separately in mixed solvents  $\text{CD}_3\text{CN-CDCl}_3$ . Aqueous solution of hydrochloric acid or hydrogen peroxide interacting with silica can be decomposed into the system of clusters containing various amounts of  $\text{HCl}$  or  $\text{H}_2\text{O}_2$ . It has been shown that clusters of strongly associated water weakly dissolve acetonitrile or acids.*