

PACS numbers: 81.07.-b, 82.39.Rt, 82.56.-b, 82.70.Uv, 87.64.kj, 87.80.Lg, 88.20.dh

## Влияние кремнезёма на гидратированность измельчённых цветов *Hibiscus sabdariffa* в нейтральной и кислой средах

В. В. Туров<sup>1</sup>, Т. В. Крупская<sup>1</sup>, А. П. Головань<sup>1</sup>, Л. С. Андрийко<sup>1</sup>,  
М. Д. Цапко<sup>2</sup>, Г. В. Островская<sup>3</sup>, О. А. Калмыкова<sup>3</sup>, Н. Т. Картель<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии поверхности имени А. А. Чуйко НАН Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Киев, Украина

<sup>2</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,  
ул. Владимирская, 60,  
01033 Киев, Украина

<sup>3</sup>ННЦ «Институт биологии»  
Киевского национального университета имени Тараса Шевченко,  
просп. Академика Глушкова, 2,  
03127 Киев, Украина

Методом низкотемпературной <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии изучено состояние воды в измельчённых цветках гибискуса и его композитных системах с нанокремнезёмами марки А-300, различающимися насыпной плотностью ( $C_d$ ): исходным ( $C_d = 50$  мг/мл) и гидроуплотнённым ( $C_d = 250$  мг/мл). Выявлено, что на поверхности частиц растительного материала кремнезём образует сплошную плёнку, которая оказывает значительное влияние на их гидратированность. Показано, что для композитных систем в гидрофобной среде энергия связывания воды увеличивается, что обусловлено индуцированным ростом энергии взаимодействия нанокремнезёма и растительного компонента с водой. Изучено влияние соляной кислоты на композит и показано, что энергия сольватации кислоты межфазной водой ниже в композитных системах по сравнению с индивидуальными компонентами.

Методом низкотемпературної <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопії вивчено стан води у подрібнених квітках гібіскусу та його композитних системах з нанокремнеземами марки А-300, які різняться насипною густиною ( $C_d$ ): вихідним ( $C_d = 50$  мг/мл) та гідроупільненим ( $C_d = 250$  мг/мл). Виявлено, що на поверхні частинок рослинного матеріалу кремнезем утворює суцільну плівку, яка здійснює значний вплив на їхню гідратованість. Показано, що для композитних систем у гідрофобному середовищі енергія зв'язування води збільшується, що пов'язано з індукованим збільшенням взаємодії нанокремнезему рослинного компоненту з водою.

Вивчено дію соляної кислоти на композит і показано, що енергія сольвататції кислоти міжфазною водою нижча у композитних системах в порівнянні з індивідуальними компонентами.

The water state in milled hibiscus flowers and its composite systems with nanosilicas having various bulk density ( $C_d$ ), namely, initial ( $C_d=50$  mg/ml) and hydrodensified ( $C_d=250$  mg/ml) ones, are investigated by low-temperature  $^1\text{H}$  NMR method. As revealed, the nanosilica forms a continuous film on the surface of plant material particles, which has a significant impact on their hydratability. As shown for composite systems in a hydrophobic medium, a water binding energy increases due to enhancing the interaction energy of plant components with water that is induced by nanosilica. The effect of hydrochloric acid on the composite is studied, and as shown, the solvation energy of acid by interface water is less than in composite systems in comparison with the individual components.

**Ключевые слова:** порошок цветов *Hibiscus sabdariffa*, гидроуплотнённый кремнезём, композитные системы, низкотемпературная  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопия.

**Ключові слова:** порошок квітів *Hibiscus sabdariffa*, гідроупільнений кремнезем, композитні системи, низькотемпературна  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопія.

**Key words:** *Hibiscus sabdariffa* flowers powder, wetting-drying silica, composite systems, low-temperature  $^1\text{H}$  NMR-spectroscopy.

*(Получено 1 декабря 2016 г.; после доработки — 6 декабря 2016 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Биоактивные добавки на основе лекарственных растений в последние годы все чаще применяются для профилактики и лечения многих заболеваний. Совмещение биоактивного комплекса, выделяемого из лекарственных растений с минеральным носителем (например, нанокремнезёмом) позволяет производить препараты комплексного действия. На рынке имеется много типов фитоминеральных композитов, таких как Гепатонорм, Фитовазил, Фитосил и др. В них совмещается лечебное действие фитоконкомплекса с высокой адсорбционной способностью нанокремнезёма, позволяющего одновременно проводить очистку организма от токсинов белкового происхождения [1–4].

Перспективным направлением совершенствования таких комбинированных препаратов может стать создание композитных систем, в которых минеральные частицы за счёт молекулярных взаимодействий с целлюлозной матрицей управляют динамикой высвобождения веществ из диспергированного лекарственного

сырья. Одним из основных параметров, ответственных за этот процесс является гидратированность частиц. Чем выше водопоглощение, тем легче адсорбированные в зазорах между целлюлозными фибриллами лекарственные вещества будут десорбироваться в окружающую водную среду. Ранее гидратацию и возможность влияния нанооксидов на гидратированность целлюлозных структур крахмала и микрокристаллической целлюлозы установлена на примере их взаимодействия с наноразмерными частицами  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  [5, 6].

Эффективным методом изучения состояния связанной воды в гетерогенных системах является метод низкотемпературной  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии [7–9], который по изменению интенсивности сигнала в температурном интервале 200–273 К позволяет определять концентрацию незамерзающей воды, а по величине её химического сдвига оценивать степень её ассоциированности. Предполагая, что замерзание (таяние) полиассоциатов связанной воды определяется их линейными размерами, в соответствии с уравнением Гиббса–Томсона [10, 11] на основании зависимостей изменения концентрации незамерзающей воды от депрессии температуры замерзания воды могут быть рассчитаны распределения по радиусам кластеров (наночапель, доменов) внутриклеточной воды.

Целью настоящей работы было изучение влияния нанокремнезёма в нейтральной и кислой средах на связывание воды измельчённым модельным растительным сырьём, в качестве которого использовались цветы *Hibiscus sabdariffa*.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Суданская роза (*Hibiscus sabdariffa*) — это растение семейства мальвовых. Цветки 5–7 см в диаметре — с сильным ароматом. Содержат 13 органических кислот, среди них лимонная, яблочная, винная, которые придают чаю кислый вкус, хорошо утоляют жажду. Витамины, микроэлементы, биологически активные вещества способствуют укреплению иммунитета, являясь прекрасной профилактикой против простуды и гриппа, повышают физическую выносливость, снижают нервное напряжение. Использовались натуральные высушенные цветы *Hibiscus sabdariffa* с исходной влажностью < 5 масс.%, которые измельчались в двухступенчатом цикле, при использовании молотковой мельницы Laboratory mill 3100 (Швеция), до порошкообразного состояния, в котором размер частиц составлял от 5 до 300 мкм.

Нанокремнезём А-300 Калужского опытно-экспериментального завода Института химии поверхности им. А. А. Чуйко подвергался гидроуплотнению [12], после чего его насыпная плотность составляла около 200 мг/мл. Перед приготовлением композитной систе-

мы влажность растительного сырья и кремнезёма доводилась до 250 мг/г путём добавления к ним определённого количества дистиллированной воды. Затем образцы выдерживались при комнатной температуре в течение 7 суток, до полного установления адсорбционного равновесия. Композитные системы готовились в фарфоровой ступке путём интенсивного перетирания смеси компонентов в течение 10 мин.

**ЯМР-спектроскопия.** Спектры ЯМР снимали на ЯМР-спектрометре высокого разрешения (Varian 'Mercury') с рабочей частотой 400 МГц. Использовали восемь  $60^\circ$  зондирующих импульсов, длительностью 1 мкс при ширине полосы 20 кГц. Температура в датчике регулировалась термоприставкой Bruker VT-1000 с точностью  $\pm 1$  град. Интенсивности сигналов определялись путём 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 разрешённых 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 охлаждённых до температуры 210 К.

В качестве основного параметра, определяющего структуру сетки водородных связей воды, использовалась величина химического сдвига протонов ( $\delta_H$ ). Предполагалось, что вода, в которой каждая молекула участвует в формировании четырёх водородных связей (двух за счёт протонов и двух за счёт неподелённых электронных пар атомов кислорода), имеет химический сдвиг  $\delta_H = 7$  м.д. (реализуется для гексагонального льда), а слабо ассоциированная вода (не участвующая в формировании водородных связей в качестве протонодонора) — химический сдвиг  $\delta_H = 1-1,5$  м.д. [7-9]. Для определения геометрических размеров кластеров адсорбированной воды использовалась формула Гиббса-Томсона, связывающая радиус сферического или цилиндрического водного кластера или домена ( $R$ ) с величиной депрессии температуры замерзания [10, 11]:

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

где  $T_m(R)$  — температура плавления льда, локализованного в порах радиуса  $R$ ,  $T_{m,\infty}$  — температура плавления объёмного льда,  $\rho$  — плотность твёрдой фазы;  $\sigma_{sl}$  — энергия взаимодействия твёрдого тела с жидкостью и  $\Delta H_f$  — объёмная 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 [11]. Методика проведения

ЯМР-измерений и способов определения радиусов кластеров межфазной воды подробно описана в [7–9]. При этом кластерами можно считать полиассоциаты, радиус которых  $R < 2$  нм, а полиассоциаты большего размера — доменами или нанокаплями, поскольку они содержат несколько тысяч молекул воды [7].

Процессу замерзания (размерзания) связанной воды соответствуют изменения свободной энергии Гиббса, обусловленные эффектами ограниченного пространства и природной 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 объёмной воде, а по мере понижения температуры (без учёта эффекта переохлаждения) замерзают слои воды, ближе расположенные к поверхности. Для изменения свободной энергии связанной воды (льда) справедливо соотношение:

$$\Delta G_{\text{ice}} = -0,036(273,15 - T), \quad (2)$$

где численный коэффициент представляет собой параметр, связанный с температурным коэффициентом изменения свободной энергии Гиббса для льда [13]. Определяя по величине интенсивности сигнала температурную зависимость концентрации незамерзающей воды  $C_{\text{uw}}(T)$  в соответствии с методикой, подробно описанной в [7–9], могут быть рассчитаны количество сильно- и слабосвязанной воды и термодинамические характеристики этих слоёв.

Межфазную энергию воды на границе с твёрдыми частицами или в её водных растворах определяли как модуль суммарного понижения свободной энергии воды, обусловленного наличием границы раздела фаз [7–9] по формуле:

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

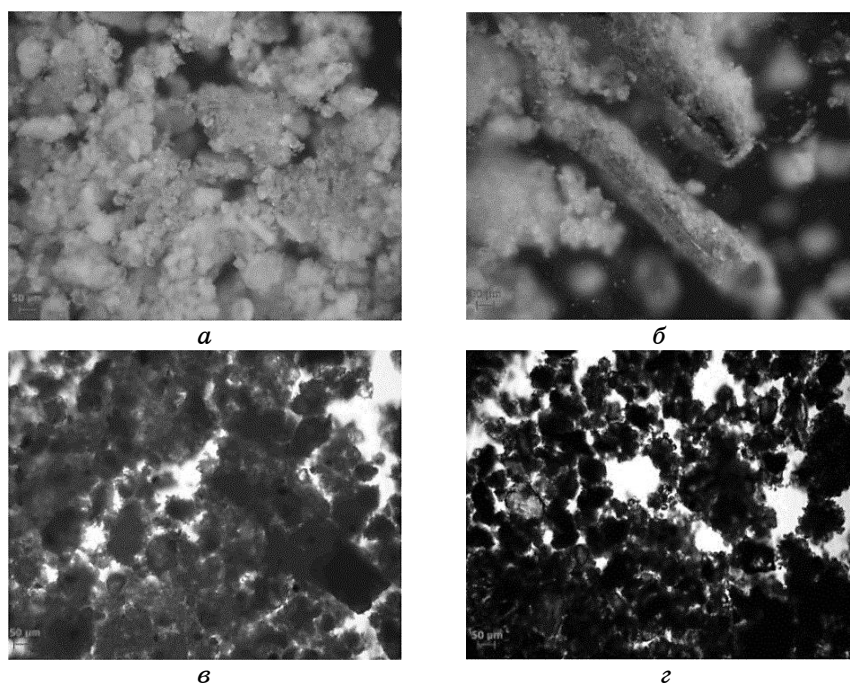
где  $C_{\text{uw}}^{\text{max}}$  — общее количество незамерзающей воды при  $T = 273$  К.

**Микрофотографирование** порошков и эмульсий проводили с помощью микроскопа Primo Star (Zeiss, Германия) в отражённом и проходящем свете при увеличении  $\times 40$ .

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микрофотографии порошков композитной системы *Hibiscus sabdariffa* с кремнезёмом при соотношении концентраций компонентов 1:1 сняты в режимах отражение (а, б) и пропускание (в, г) приведены на рис. 1.

Частицы *Hibiscus sabdariffa* и кремнезёма легко идентифициру-

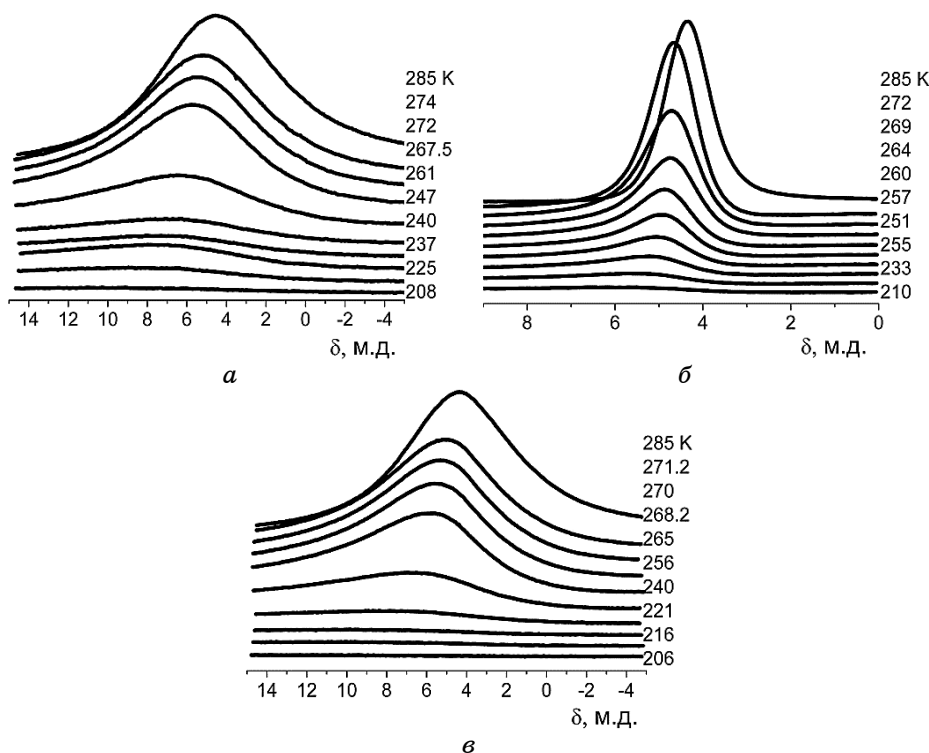


**Рис. 1.** Микрофотографии порошков композитной системы гибискуса с кремнезёмом при соотношении концентраций компонентов 1:1 снятые в режимах отражение (*а, б*) и пропускание (*в, г*).<sup>1</sup>

ются на микрофотографиях, снятых в режиме отражения благодаря различию в цвете частиц. На фотографиях видно, что они в процессе механической обработки измельчаются до размеров 5–300 мкм. Большая часть частиц имеет размеры 50–100 мкм. Кремнезём имеет высокое сродство к поверхности растительного материала, благодаря чему образует на поверхности почти сплошную плёнку, состоящую из частиц, размер которых не превышает 10–20 мкм. Избыточная часть кремнезёма (не связанного с поверхностью) находится в виде агломератов, размер которых достигает 50 мкм.

На рисунке 2 приведены снятые при разных температурах <sup>1</sup>H-ЯМР-спектры воды, адсорбированной на порошках гибискуса (*а*), кремнезёма (*б*) и композита гибискус/кремнезём 4:1 (*в*). Для других композитных систем (гибискус/кремнезём = 1:1 и 2:1) вид спектров аналогичен приведённым на рис. 2, *в*.

Для всех изученных систем вода наблюдается в виде одного сигнала, химический сдвиг которого составляет  $\delta_H = 4,5\text{--}7,5$  м.д. С понижением температуры интенсивность сигнала уменьшается в связи с частичным замерзанием межфазной воды, а химический сдвиг возрастает ввиду роста упорядоченности незамёрзшей её части. Для

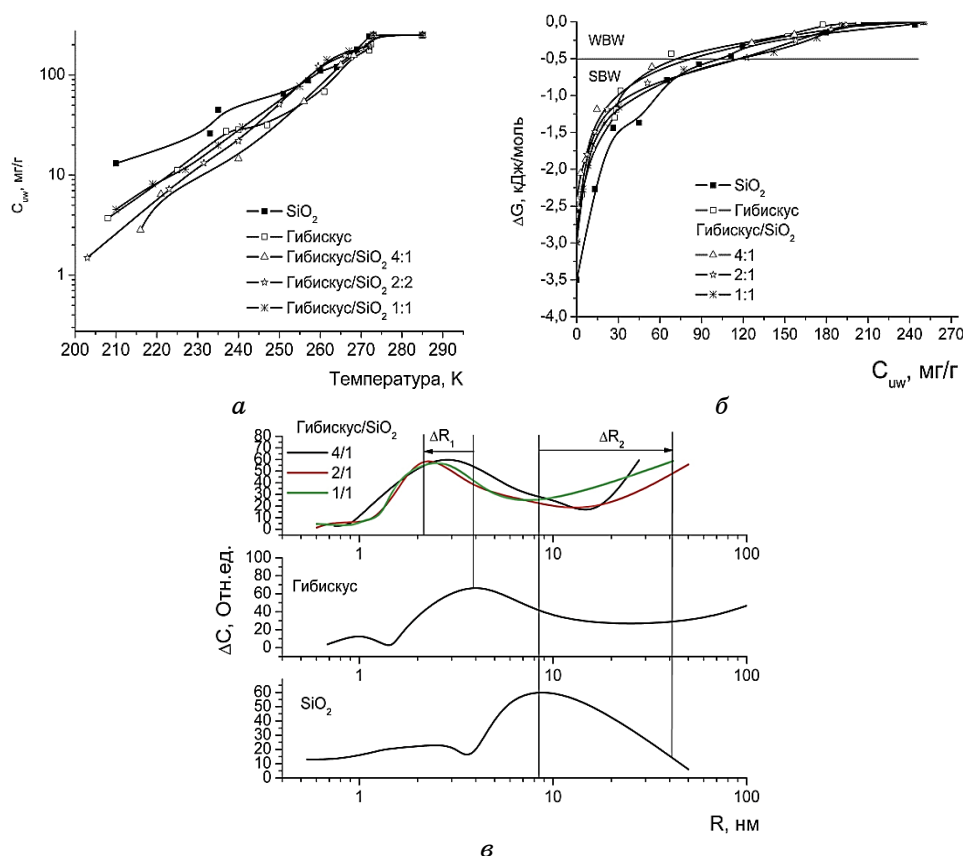


**Рис. 2.** Снятые при разных температурах  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектры воды, адсорбированной на порошках гибискуса (*a*), кремнезёма (*б*) и композита гибискус/кремнезём 4:1 (*в*).<sup>2</sup>

воды, связанной растительным компонентом при низких температурах характерны большие значения химического сдвига, что свидетельствует о значительной упорядоченности воды, локализованной между целлюлозными фибриллами по сравнению с водой, присутствующей в межчастичных зазорах кремнезёма.

Поскольку концентрация воды ( $C_{\text{H}_2\text{O}}$ ) во всех изученных системах составляла 250 мг/г, то по изменению интенсивности сигнала в процессе нагревания образцов для каждой температуры может быть рассчитано количество незамерзающей воды ( $C_{\text{uw}}$ ), а в соответствии с формулами (1) и (2) — распределения по радиусам кластеров незамерзающей воды и зависимости изменения свободной энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды, связанной твёрдыми частицами (рис. 3). Чем сильнее свободная энергия воды понижена адсорбционными взаимодействиями, тем при более низкой температуре она переходит в твёрдое состояние.

Как следует из данных рис. 3, *a*, кривая зависимости  $C_{\text{uw}}(T)$  в широком диапазоне изменения температуры расположена ниже для



**Рис. 3.** Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды (а), зависимости изменения свободной энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды (б) и распределения по радиусам кластеров адсорбированной воды (в) для порошков измельченного гибискуса, нанокремнезёма и композитных систем гибискус/кремнезём.<sup>3</sup>

воды, адсорбированной частицами гибискуса. Следовательно, связывание воды фибриллами целлюлозы менее эффективно, чем поверхностью частиц кремнезёма.

Тем не менее, относительно большая ширина сигнала воды в порошке гибискуса и его композитах с кремнезёмом по сравнению с чистым кремнезёмом (рис. 2), свидетельствует о более высокой упорядоченности межфазной воды, поскольку ширина ЯМР-сигнала в значительной степени определяется временем поперечной релаксации протонов в молекулах, которое связано с молекулярной подвижностью [14]: чем шире сигнал, тем меньше подвижность ответственных за него молекул воды.

По зависимостям изменения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) от



**ТАБЛИЦА 1.** Характеристики слоёв незамерзающей воды в исходных материалах и композитных системах, созданных на основе измельчённых цветков гибискуса и нанокремнезёма А-300.<sup>4</sup>

Образец	$C_{uw}^S$ , мг/г	$C_{uw}^W$ , мг/г	$\Delta G^S$ , кДж/моль	$\gamma_S$ , Дж/г
SiO <sub>2</sub>	100	150	-3,5	8,9
Гибискус	70	180	-2,75	6,1
Гибискус/SiO <sub>2</sub> 4/1	80	170	-2,4	5,9 (-0,7)
Гибискус/SiO <sub>2</sub> 2/1	120	130	-2,8	7,4 (+0,4)
Гибискус/SiO <sub>2</sub> 1/1	120	130	-3	7,8 (+0,3)

концентрации незамерзающей воды, полученным в соответствии с формулой (2) (рис. 3, б), могут быть рассчитаны такие термодинамические характеристики слоёв связанной воды как концентрация сильно- и слабосвязанной воды ( $C_{uw}^S$  и  $C_{uw}^W$  соответственно), максимальное понижение свободной энергии в слое сильно связанной воды ( $\Delta G^S$ ), величина межфазной энергии, которая определяет суммарное понижение свободной энергии воды, обусловленное наличием границы раздела фаз с твёрдыми частицами ( $\gamma_S$ ) и распределения по радиусам кластеров адсорбированной воды (табл. 1, рис. 3, в).

Из приведённых в табл. 1 результатов следует, что кремнезём значительно эффективнее связывает воду, чем частицы растительного сырья. Так, количество сильно связанной воды в гидратированном кремнезёме выше на 30%. Однако при формировании композита осуществляется перераспределение соотношения концентраций сильно- и слабосвязанной воды, которое проявляется в изменении межфазной энергии. В композитной системе, содержащей 20% кремнезёма суммарное связывание воды (величина  $\gamma_S$ ) понижается за счёт относительного уменьшения количества сильно связанной воды. Большие количества кремнезёма в композите приводят к некоторому росту величины межфазной энергии.

Описанные закономерности могут быть связаны с влиянием кремнезёма на радиус кластеров воды, адсорбированной частицами композита (рис. 3, в). На распределении по радиусам кластеров связанной воды для гидратированного кремнезёма фиксируются два максимума при  $R = 2$  и 8,5 нм. В частицах гибискуса основной максимум расположен при  $R = 4$  нм. Кроме него на распределениях имеются максимумы при  $R = 1$  и 100 нм. В композитах вид распределений существенно изменяется. Резко уменьшается максимум при  $R = 9$  нм, который был основным для чистого кремнезёма, взамен его появляется значительное количество воды, входящей в состав крупных водных доменов с  $R > 10$  нм. Кроме того, основной максимум, характерный для исходного порошка гибискуса смещается в область меньших значений  $R$ . Наблюдаемые изменения пока-

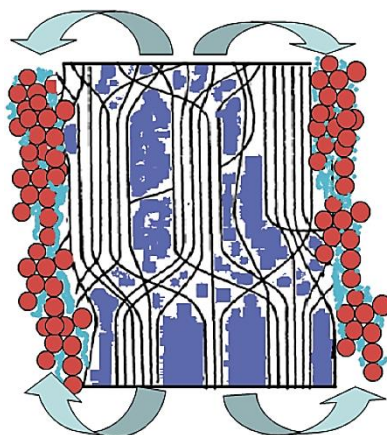
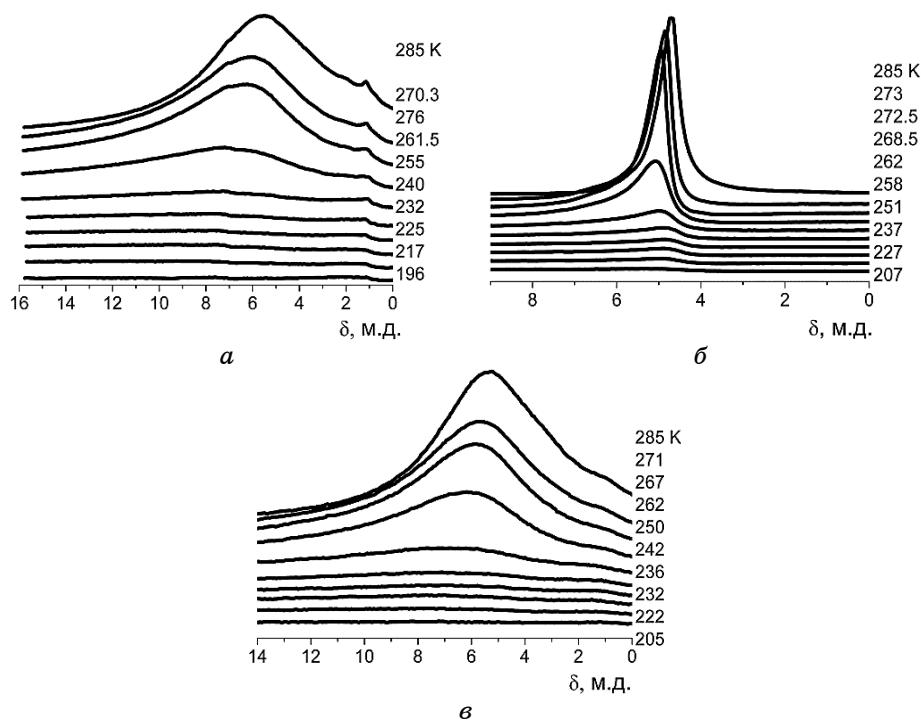


Рис. 4. Схема влияния нанокремнезёма на гидратированность дисперсной целлюлозы.<sup>5</sup>

заны на рис. 3, в смещениях  $\Delta R_1$  и  $\Delta R_2$ , которые отражают влияние частиц нанокремнезёма на связывание воды в целлюлозной матрице мелкодисперсного растительного сырья.

Схематически влияние наночастиц кремнезёма на строение водных агрегатов в целлюлозной матрице может быть описано схемой, представленной на рис. 4.

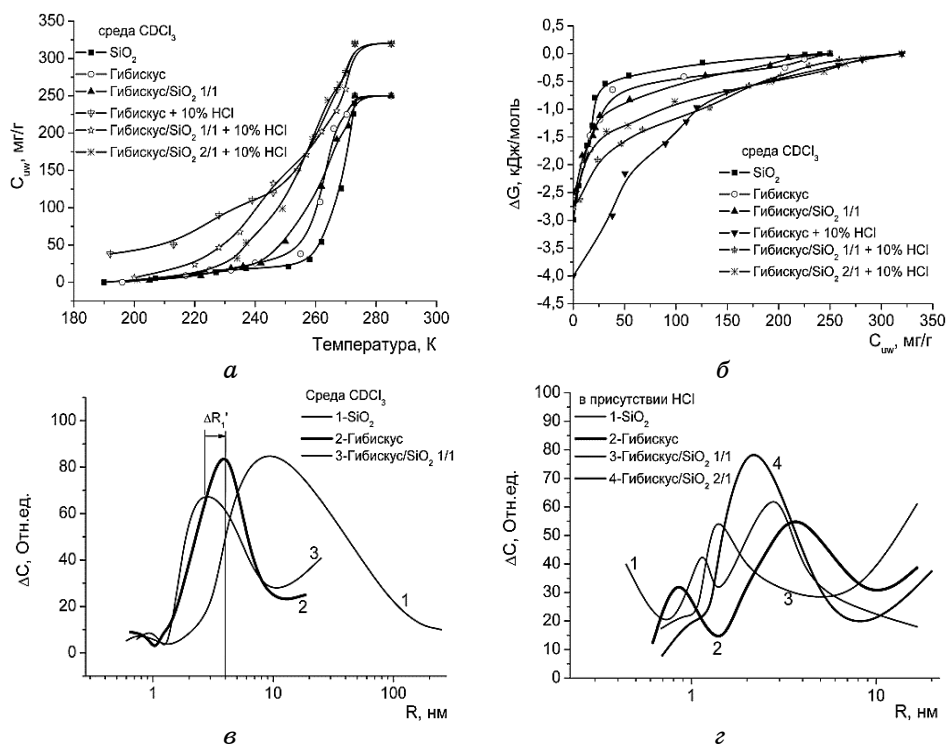
Основным структурным элементом целлюлозы служат фибриллы, состоящие из пакетов близко расположенных полисахаридных цепей [15, 16]. Эти цепи формируют кристаллические участки, показанные на схеме системой вертикальных линий. Длина кристаллических участков относительно невелика и они разделяются аморфными областями, имеющими значительно меньшую упорядоченность. В зазоры между фибриллами может проникать значительное количество воды [17, 18] (на схеме показанной синим цветом), изменяющей геометрию кристаллических полисахаридных структур за счёт расклинивающего давления (как известно, большинство природных целлюлозных материалов набухают в водной или влажной среде). Для композитных систем, содержащих гидратированные частицы целлюлозы, покрытые плёнкой гидратированного нанокремнезёма, геометрические параметры частиц композита зависят от соотношения механических сил, действующих на микрофибриллы со стороны абсорбированной ими воды и частиц кремнезёма, формирующих с поверхностью целлюлозы водородно-связанные комплексы. Уменьшение среднего радиуса кластеров воды внутри целлюлозного волокна ( $\Delta R_1$ ) можно интерпретировать двояко: либо как уменьшение расклинивающего давления воды в капиллярах целлюлозы за счёт её частичного перемещения на границу с частицами кремнезёма и формирования там кластеров воды



**Рис. 5.** Снятые при разных температурах спектры  $^1\text{H-NMR}$  воды, адсорбированной на порошках гибискуса (*a*), нанокремнезёма (*б*) и его композите гибискус/нанокремнезем 1:1 в среде  $\text{CDCl}_3$  (*в*).<sup>6</sup>

с радиусом ( $\Delta R_2$ ), большим, чем радиус кластеров воды в межчастичных зазорах самого кремнезёма, либо как влияние частиц нанокремнезёма на геометрию межфибрильного пространства растительной компоненты.

Композитные системы на основе измельчённых лекарственных растений и нанокремнезёма могут использоваться в составе пищевых добавок, оказывающих на организм лечебное и очистительное воздействие. При этом для оптимального всасывания биоактивных веществ частицы лекарственных растений должны контактировать со слизистой оболочкой кишечника, в состав которой входит значительное количество гидрофобных участков, сформированных производными жирных кислот [19]. Моделировать взаимодействие частичек композита с такими участками можно путём использования гидрофобной среды, в частности среды слабо полярного органического растворителя — дейтерохлороформа. Снятые при разных температурах  $^1\text{H-NMR}$ -спектры воды, адсорбированной частицами гибискуса и композитной системы 1:1 с кремнезёмом А-300, приведены на рис. 5, а



**Рис. 6.** Зависимость концентрации незамерзающей воды от температуры (а), изменения свободной энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды (б) и распределения по радиусам кластеров связанной воды (в, г) для порошка гибискуса и его композитов с нанокремнезёмом А-300 в среде  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{CDCl}_3$  с добавкой 10 масс.% (по отношению к массе твёрдой фазы) 36%  $\text{HCl}$ .<sup>7</sup>

зависимости  $C_{\text{uw}}(T)$ ,  $\Delta G(C_{\text{uw}})$  и  $\Delta C(R)$  — на рис. 6.

Спектральные параметры основного сигнала адсорбированной воды в среде хлороформа слабо отличаются от сигнала в воздушной среде (рис. 2). Кроме него в спектрах регистрируется небольшой сигнал слабо ассоциированной воды с химическим сдвигом  $\delta_H = 1,5$  м.д., интенсивность которого возрастает с ростом температуры. Этот сигнал связан с водой, образующей на границе с наноразмерными частицами раствор вода–хлороформ [7–9].

Термодинамические характеристики межфазной воды приведены в табл. 2, из которой следует, что в среде хлороформа происходит значительное уменьшение энергии взаимодействия воды с поверхностью — величина  $\gamma_S$  уменьшается почти вдвое. То есть гидрофобная среда способна вытеснить воду из зоны контакта с поверхностью кремнезёма. При этом на распределении по радиусам

**ТАБЛИЦА 2.** Характеристики слоёв незамерзающей воды в исходном материале измельчённых цветов гибискуса и их композитных системах с нанокремнезёмом А-300, среде  $\text{CDCl}_3$ , без и с добавками 36%  $\text{HCl}$ .<sup>8</sup>

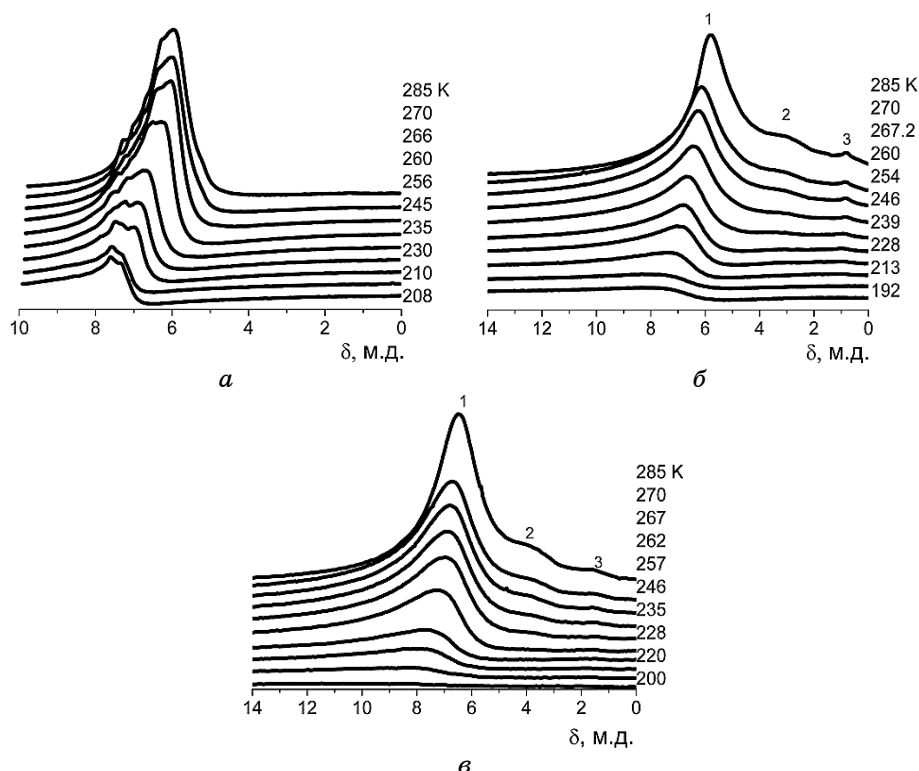
Образец	$\text{HCl}$ , %	$C_{\text{uw}}^s$ , мг/г	$C_{\text{uw}}^w$ , мг/г	$\Delta G^s$ , кДж/моль	$\gamma_s$ , Дж/г
$\text{SiO}_2$	0	50	200	-3	4,8 (-4,1)
Каркаде	0	80	170	-2,75	7,4 (+1,3)
Каркаде/ $\text{SiO}_2$ 1/1	0	120	130	-2,75	7,9 (+0,1)
$\text{SiO}_2$	10	250	80	-3,5	18,7
Каркаде	10	180	140	-4	19,7
Каркаде/ $\text{SiO}_2$ 1/1	10	180	140	-2,75	14,8
Каркаде/ $\text{SiO}_2$ 2/1	10	180	140	-2,75	12,9

кластеров адсорбированной воды полностью исчезает максимум при  $R = 2$  нм (рис. 3, *в* и рис. 6, *в*). Ранее подобный эффект наблюдался на большом количестве кремнезёмных материалов [7]. Для порошка гибискуса в гидрофобной среде наблюдается существенный рост энергии связывания воды ( $\gamma_s$  увеличивается на 1,3 Дж/г), который происходит за счёт некоторого увеличения количества сильно связанной воды. Однако при этом радиус кластеров связанной воды практически не изменяется (рис. 6, *в*). Вероятно, проникая в межфибрилльные зазоры, молекулы хлороформа локализуются в наиболее широких полостях, что приводит к некоторому изменению геометрии внутреннего межфибрилльного пространства.

Для композитной системы, содержащей равные количества порошка гибискуса и кремнезёма, изменение гидратированности находится в пределах погрешности эксперимента. Радиус кластеров адсорбированной воды также практически не зависит от присутствия гидрофобной среды (табл. 2, рис. 6, *в*). По-видимому, хлороформ, проникая в межфибрилльное пространство, увеличивает взаимодействие растительной компоненты с водой и этот эффект превалирует над уменьшением связывания воды в поверхностном слое кремнезёма.

Поскольку в желудке переваривание пищи осуществляется в условиях высокой кислотности, то изучено влияние концентрированной соляной кислоты на связывание воды компонентами и самой композитной системой. На рисунке 7 приведены снятые при разных температурах  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектры водного раствора соляной кислоты, адсорбированной на кремнезёме, измельчённом порошке гибискуса и их композите 1:1.

В присутствии кислоты вид спектров существенно усложняется. Для нанокремнезёма в спектрах фиксируется сигнал, химический



**Рис. 7.** Снятые при разных температурах  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектры водного раствора соляной кислоты на кремнезёме (*а*), измельчённом порошке гибискуса (*б*) и их композите 1:1 (*в*).<sup>9</sup>

сдвиг которого увеличивается от 6 до 7,5 м.д. при уменьшении температуры от 285 до 208 К (рис. 7, *а*). Смещение сигнала в область слабых магнитных полей (больших значений химического сдвига) связано с быстрым протонным обменом между молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$ , для которой характерен химический сдвиг  $\delta_{\text{H}} = 9\text{--}10$  м.д. при концентрации 36% [20]. Появление тонкой структуры сигнала может быть связано с формированием на поверхности частиц кремнезёма кластеров воды по-разному растворяющих кислоту. Тогда сигналы с большим значением химического сдвига отвечают кластерам более концентрированного раствора вода–кислота [8].

Для растительной компоненты в спектрах наблюдается три сигнала, различающихся по величине химического сдвига и интенсивности (сигналы 1–3, рис. 7, *б*). Основной сигнал для образца гибискуса в зависимости от температуры имеет химический сдвиг  $\delta_{\text{H}} = 5\text{--}6,5$  м.д., что заметно меньше, чем для раствора кислоты, адсорбированной нанокремнезёмом. Кроме него в спектрах фиксируются

сигналы воды с частично разрушенной сеткой водородных связей с  $\delta_H = 4$  м.д. (сигнал 2) и сигнал слабо ассоциированной воды (сигнал 3,  $\delta_H = 1,5$  м.д.). Относительно меньшие по сравнению с кремнезёмом значения химического сдвига могут быть связаны с формированием в объёме частиц гибискуса солеобразных продуктов, которые относятся к твёрдой фазе и не участвуют в обменных процессах с адсорбированной водой. В композитных системах, содержащих разное соотношение концентраций компонентов (рис. 7, в), вид спектров аналогичен представленным на рис. 7, б.

При добавлении к системе соляной кислоты температура замерзания адсорбированной воды понижается не только вследствие адсорбционных взаимодействий, но и благодаря эффекту сольватации HCl молекулами связанной воды. Об энергии сольватации можно судить по росту межфазной энергии в результате добавления к системе фиксированных количеств кислоты (табл. 2). Так, для кремнезёма наблюдается рост величины  $\gamma_s$  от 4,8 до 18,7 Дж/г; тогда энергия сольватации  $E_c = 13,9$  Дж/г. В композитных системах энергия сольватации HCl существенно меньше — 5–7 Дж/г, что возможно связано с ростом вероятности формирования солеобразных продуктов за счёт взаимодействия кислоты с основными химическими группами, входящими в состав молекул растительной компоненты или адсорбции ионов диссоциированной кислоты на поверхности нанокремнезёма.

Предполагая, что из растворов соляной кислоты при их замораживании вода кристаллизуется в виде гексагонального льда, аналогично тому, как это было сделано для чистой воды, с использованием формулы (1) могут быть рассчитаны распределения по радиусам кластеров замёрзшей воды (рис. 6, з). Для кремнезёма на кривой распределения  $\Delta C(R)$  содержится три максимума при  $R = 0,3$ , 1 и 3 нм, а в частицах диспергированного гибискуса —  $R = 0,8$  и 4 нм. Для композитных систем вид распределений заметно изменяется, что свидетельствует о возможности перераспределения водного раствора кислоты между внутренними полостями частиц гибискуса, межчастичными зазорами кремнезёма и зоной контакта частиц кремнезём–гибискус.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружена возможность формирования композитных систем с участием частиц гидроуплотнённого кремнезёма и измельчённого растительного сырья (гибискус). По данным микрофотографий на поверхности частиц измельчённых растений формируется плёнка кремнезёма, способная (по данным ЯМР-спектроскопии) оказывать значительное влияние на их гидратированность. Изменение соотношения концентраций компонентов композита влияет на

радиус внутренних полостей в межфибрильном пространстве растительной компоненты. Предложена схема, в соответствии с которой при взаимодействии кремнезёма с поверхностью под влиянием молекулярных сил часть воды из внутренних полостей растительного сырья (радиус пор заполненных водой уменьшается) перемещается в зону контакта компонентов композита (радиус кластеров адсорбированной воды возрастает).

Слабо полярная органическая среда ( $\text{CDCl}_3$ ), моделирующая взаимодействие с липидными структурами поверхности слизистой оболочки, вдвое уменьшает энергию взаимодействия воды с поверхностью частиц кремнезёма, что связано с конкурентной адсорбцией органических молекул (более высокой) и воды. Для композитных систем в гидрофобной среде энергия связывания воды несколько увеличивается, что, вероятно, связано с увеличением взаимодействия растительной компоненты с водой, причём этот эффект превалирует над уменьшением связывания воды в поверхностном слое кремнезёма.

В присутствии HCl в частицах измельчённых растений и их композитах с кремнезёмом наблюдается несколько типов сигналов ЯМР адсорбированного раствора. При этом часть воды присутствует в виде кластеров, не растворяющих соляную кислоту. Энергия сольватации кислоты межфазной водой существенно ниже в композитных системах по сравнению с индивидуальными компонентами (кремнезёмом и гибискусом).

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния* (Ред. А. А. Чуйко) (Киев: Наукова думка: 2003).
2. В. К. Погорелый, *Поверхность*, **16**, вып. 1: 322 (2009).
3. В. П. Георгиевский, Н. Ф. Комиссаренко, С. Е. Дмитрук, *Биологически активные вещества лекарственных растений* (Новосибирск: Наука: 1990).
4. А. А. Чуйко, В. К. Погорелый, В. Н. Барвинченко, Н. И. Ковтюхова, Н. А. Липковская, В. В. Туров, *Химия, физика и технология поверхности*, вып. 3: 3 (1999).
5. В. В. Туров, В. М. Гунько, В. Н. Барвинченко, А. А. Ругаль, А. А. Турова, Т. В. Федянина, *Химия, физика и технология поверхности*, вып. 15: 169 (2009).
6. O. V. Shulga, J. Kerchhoff, and V. V. Turov, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, **4–6**: 267 (2001).
7. В. М. Гунько, В. В. Туров, П. П. Горбик, *Вода на межфазной границе* (Киев: Наукова думка: 2009).
8. В. В. Туров, В. М. Гунько, *Кластеризованная вода и пути её использования* (Киев: Наукова думка: 2011).
9. V. M. Gun'ko and V. V. Turov, *Nuclear Magnetic Resonance Studies of*



- Interfacial Phenomena* (New York: Taylor&Francis: 2013).
10. J. H. Strange, M. Rahman, and E. G. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, **71**: 3589 (1993).
  11. O. V. Petrov and I. Furo, *Progr. in NMR*, **54**, No. 2: 97 (2009).
  12. Т. В. Крупська, В. В. Туров, В. М. Барвінченко, К. О. Філатова, Л. А. Суворова, М. Т. Картель, *Спосіб ущільнення нанокремнезему* (Патент України №105151. Опубл. 10.03.2016 р. Бюл. № 3).
  13. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* (Ред. В. П. Глушков) (Москва: Наука: 1978).
  14. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford: University Press: 1961).
  15. *Структура и физико-химические свойства целлюлоз и наноккомпозитов на их основе* (Ред. Л. А. Алешин, В. А. Гуртов, Н. В. Мелех) (Петрозаводск: Изд-во Петрзавод. ГУ: 2014).
  16. *Cellulose and Cellulose Derivatives* (Eds. N. M. Bikales and L. Segal) (New York–London–Sydney–Toronto: Wiley-Interscience: 1971).
  17. Т. Hatakeyama, К. Nakamura, and Н. Hatakeyama, *Termochemica Acta*, **123**: 153 (1988).
  18. A. P. Heiner and O. Teleman, *Langmuir*, **13**, No. 3: 513 (1997).
  19. W. H. McMurtrie and J. E. Rikel, *The Coloring Review Guide to Human Anatomy* (New York: McGraw-Hill Science/Engineering/Math: 1990).
  20. V. V. Turov, V. M. Gun'ko, A. A. Turova, L. P. Morozova, and E. F. Voronin, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **390**: 48 (2011).

## REFERENCES

1. *Medical Chemistry and Clinical Application of Silica* (Eds. A. A. Chuiko) (Kiev: Naukova Dumka: 2003) (in Russian).
2. V. K. Pogorelyi, *Poverkhnost*, **16**, No. 1: 322 (2009) (in Russian).
3. V. P. Georgievskiy, N. F. Komissarenko, S. E. Dmytruk, *Biologicheski Aktivnyye Veshchestva Lekarstvennykh Rasteniy* (Novosibirsk: Nauka: 1990) (in Russian).
4. A. A. Chuiko, V. K. Pogorelyi, V. N. Barvinchenko, N. I. Kovtyukhova, N. A. Lipkovskaya, and V. V. Turov, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, Iss. 3: 3 (1999) (in Russian).
5. V. V. Turov, V. M. Gun'ko, V. N. Barvinchenko, A. A. Rugal, A. A. Turova, and T. V. Fedyanina, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, **15**: 169 (2009) (in Russian).
6. O. V. Shulga, J. Kerchhoff, and V. V. Turov, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, **4–6**: 267 (2001).
7. V. M. Gun'ko, V. V. Turov, and P. P. Gorbyk, *Voda na Mezhfaznoi Granitse* (Kiev: Naukova Dumka: 2009) (in Russian).
8. V. V. Turov and V. M. Gun'ko, *Klasterizovannaya Voda i Puti eyo Ispol'zovaniya* (Kiev: Naukova Dumka: 2011) (in Russian).
9. V. M. Gun'ko and V. V. Turov, *Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena* (New York: Taylor&Francis: 2013).
10. J. H. Strange, M. Rahman, and E. G. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, **71**: 3589 (1993).

11. O. V. Petrov and I. Furo, *Progr. in NMR*, **54**, No. 2: 97 (2009).
12. T. V. Krupskaya, V. V. Turov, V. M. Barvinchenko, K. O. Filatova, L. A. Suvorova, and M. T. Kartel, *Sposib Ushchil'nennya Nanokremnezemu* [Method of Nanosilica Condensation] (Patent of Ukraine 105151, B22 F9. Publ. 10/03/16. Bull. No. 3 (2016)) (in Ukrainian).
13. *Termodinamicheskie Svoistva Individual'nykh Veshchestv* (Ed. V. P. Glushkov) (Moscow: Nauka: 1978) (in Russian).
14. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford: University Press: 1961).
15. *Struktura i Fiziko-Khimicheskie Svoistva Tsellyuloz i Nanokompozitov na Ikh Osnove* (Eds. L. A. Aleshyn, V. A. Gurtov, and N. V. Melekh) (Petrozavodsk: Izd-vo Petrozavod. GU: 2014) (in Russian).
16. *Cellulose and Cellulose Derivatives* (Ed. N. M. Bikales and L. Segal) (New York-London-Sydney-Toronto: Wiley-Interscience: 1971).
17. T. Hatakeyama, K. Nakamura, and H. Hatakeyama, *Teramochemica Acta*, **123**: 153 (1988).
18. A. P. Heiner and O. Teleman, *Langmuir*, **13**, No. 3: 513 (1997).
19. W. H. McMurtrie and J. E. Rikel, *The Coloring Review Guide to Human Anatomy* (New York: McGraw-Hill Science/Engineering/Math: 1990).
20. V. V. Turov, V. M. Gun'ko, A. A. Turova, L. P. Morozova, and E. F. Voronin, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **390**: 48 (2011).

<sup>1</sup>O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,  
17, General Naumov Str.,  
03164 Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>Taras Shevchenko Kyiv National University,  
60, Volodymyrska Str.,  
01033 Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup>ESC 'Institute of Biology',  
Taras Shevchenko Kyiv National University,  
2, Academician Glushkov Ave.,  
03127 Kyiv, Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. The micrographs of powders of 'hibiscus/silica' composite system at a ratio of component concentrations 1: 1, were taken in modes of reflection (a, b) and transmission (c, d).

<sup>2</sup> Fig. 2. <sup>1</sup>H NMR spectra of water adsorbed on powders hibiscus (a), silica (b) and 'hibiscus/silica' composite system 4: 2 (c) recorded at different temperature (c).

<sup>3</sup> Fig. 3. Amounts of unfrozen water vs the temperature (a) and changes in the Gibbs free energy (b), the distribution functions (IPSD) of sizes of adsorbed water clusters (c) for powders of milled hibiscus, nanosilica and 'hibiscus/silica' composite system.

<sup>4</sup> TABLE 1. Characteristics of the unfrozen water layers in the initial materials and composite systems based on milled hibiscus flowers and nanosilica A-300.

<sup>5</sup> Fig. 4. Scheme of the effect of nanosilica on the dispersed hydrated cellulose.

<sup>6</sup> Fig. 5. <sup>1</sup>H NMR spectra of water adsorbed on the powders of hibiscus (a), nanosilica (b) and the 'hibiscus/nanosilica' composite 1:1 in CDCl<sub>3</sub> medium (c), recorded at different temperatures.

<sup>7</sup> Fig. 6. Amounts of unfrozen water vs the temperature (a) and changes in the Gibbs free energy (b), the distribution functions (IPSD) of sizes of bound water clusters (c, d) for powders of milled hibiscus and 'hibiscus/silica' composite system in the CDCl<sub>3</sub> and CDCl<sub>3</sub> media with addition of 10% wt (relative to the weight of solids) 36% HCl.

<sup>8</sup> TABLE 2. Characteristics of the unfrozen water layers in the initial materials of milled hibiscus flowers and 'hibiscus/silica' composite system in CDCl<sub>3</sub> medium without any additions and with addition of 36% HCl.

<sup>9</sup> Fig. 7. <sup>1</sup>H NMR spectra of aqueous hydrochloric acid solution on silica surface (a), hibiscus powder (b) and their composite at a ratio 1: 1 (c) recorded at different temperatures.