

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.10.083>

УДК 544.7

**Т.В. Крупская¹, А.П. Головань¹, Т. Лупашку²,
И. Повар², О. Спиноу², Н.Т. Каргель¹, В.В. Туров¹**

¹ Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев

² Институт химии АН Молдовы, Кишинев

E-mail: krupska@ukr.net

Нанокompозитная система на основе танина и метилкремнезема для активирования развития семян

Представлено академиком НАН Украины Н.Т. Каргелем

Методом низкотемпературной ¹H ЯМР спектроскопии изучена гидратация танина и композита, приготовленного на основе танина и метилкремнезема АМ1. Показано, что в композитной системе сильно возрастает количество слабоассоциированной воды, которая может служить сенсбилизатором массопереноса питательных веществ в процессе проращивания семян. Установлено, что после обработки порошком композита танин/АМ1 высота ростков на 10-е сутки проращивания в полтора раза превосходит высоту контрольного образца.

Ключевые слова: нанокремнезем, танин, ¹H ЯМР спектроскопия.

Одним из новых, перспективных направлений в создании микроудобрений, повышающих урожай сельскохозяйственных культур, является использование композитных систем на основе нанокремнеземов, имеющих высокое сродство к семенам сельскохозяйственных растений и создающих на их поверхности активную пленку, содержащую микроэлементы, ускорители роста и нанофунгициды [1, 2]. Оптимизация подобных композитов может осуществляться путем включения в них веществ-сенсбилизаторов, которые повышают адгезивные свойства по отношению к целлюлозной оболочке семян и являются проводниками ионов солей, используемых растениями в начальный период прорастания. Таким веществом могут служить танины, которые являются полифенолами, получаемыми из растительного сырья. В их состав могут входить галловая кислота, резорцин, флороглюцин и некоторые другие фенольные соединения [3]. Обычно танин представляет собой аморфный светло-жёлтый порошок, со слабым своеобразным запахом, вяжущего вкуса. Растворимый танин (таниновая кислота) состоит из глюкозы, связанной эфирными связями с девятьюдесятью молекулами галловой кислоты [4]. Присутствие в составе молекул танина плохо растворимых полифенолов, таких как флороглюцин и резорцин, существенно уменьшают его растворимость в воде. В этом случае формируется коллоидный раствор.

© Т.В. Крупская, А.П. Головань, Т. Лупашку, И. Повар, О. Спиноу, Н.Т. Каргель, В.В. Туров, 2017

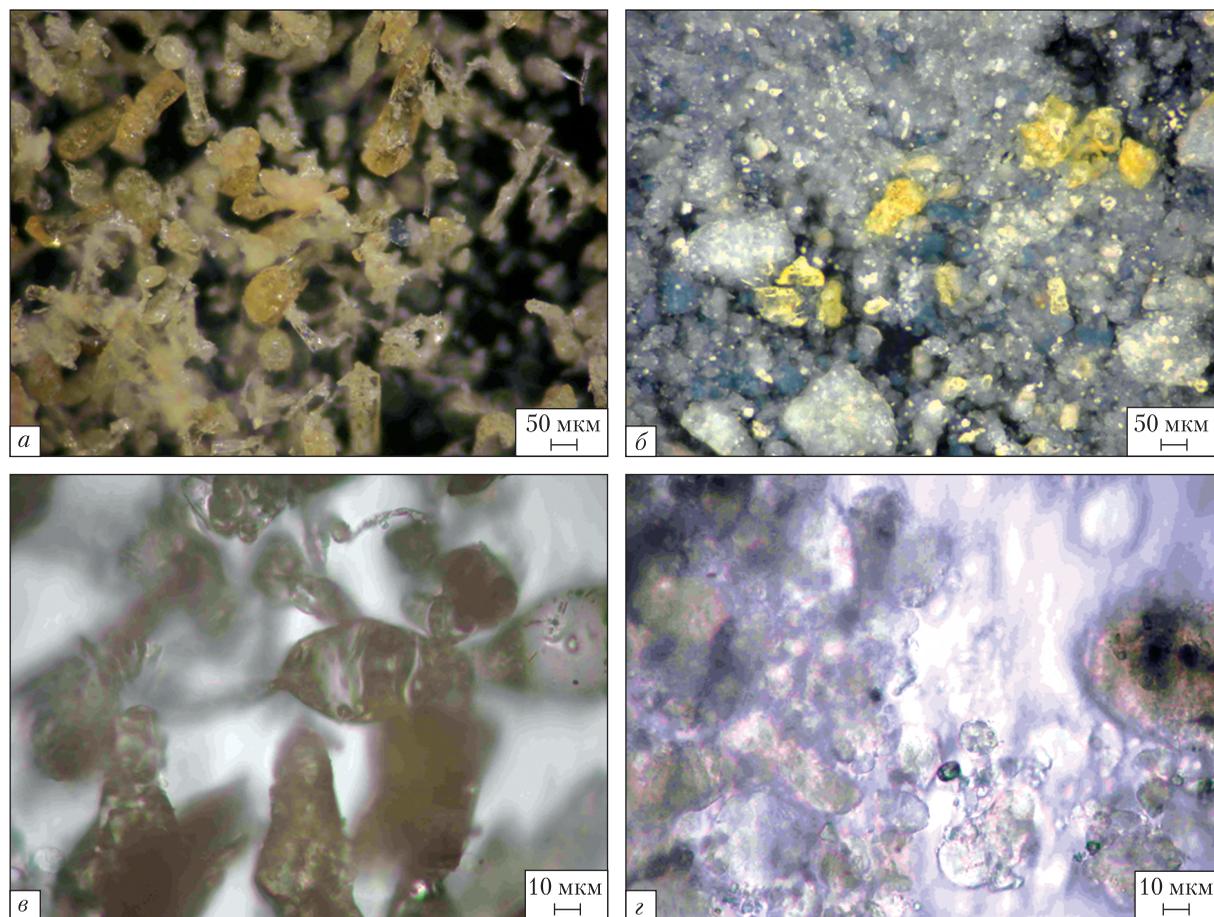


Рис. 1. Микрофотографии порошков танина (а, в) и его композитной системы с гидрофобным кремнеземом (б, г) при соотношении концентраций компонентов 1 : 1 снятые в режимах отражение (а, б) и пропускание (в, г)

Высокие адгезивные свойства танинов обеспечиваются их способностью формировать полимолекулярные слои, в которых молекулы связаны большим количеством водородных связей [5], а способность к комплексообразованию с многими типами ионов [6–8] позволяет им выступать интермедиатами минеральных питательных веществ, обеспечивающих быстрый рост растений и повышающих их сопротивляемость к различным типам заболеваний. К полезным свойствам танина также относится значительная антибактериальная и антигрибковая активность.

Целью настоящего исследования являлось изучение связывания с водой танина и композитной системы, приготовленной на основе танина и гидрофобного нанокремнезема. В качестве основного метода исследования использовалась низкотемпературная ^1H ЯМР спектроскопия. Как показано в [9–11], с помощью данного метода по величине химического сдвига связанной воды можно судить о степени ее ассоциированности, а по температурным изменениям интенсивности сигнала незамерзающей воды в процессе размораживания образца — определять концентрации сильно- и слабосвязанной воды (C_{uw}^s и C_{uw}^w соответ-

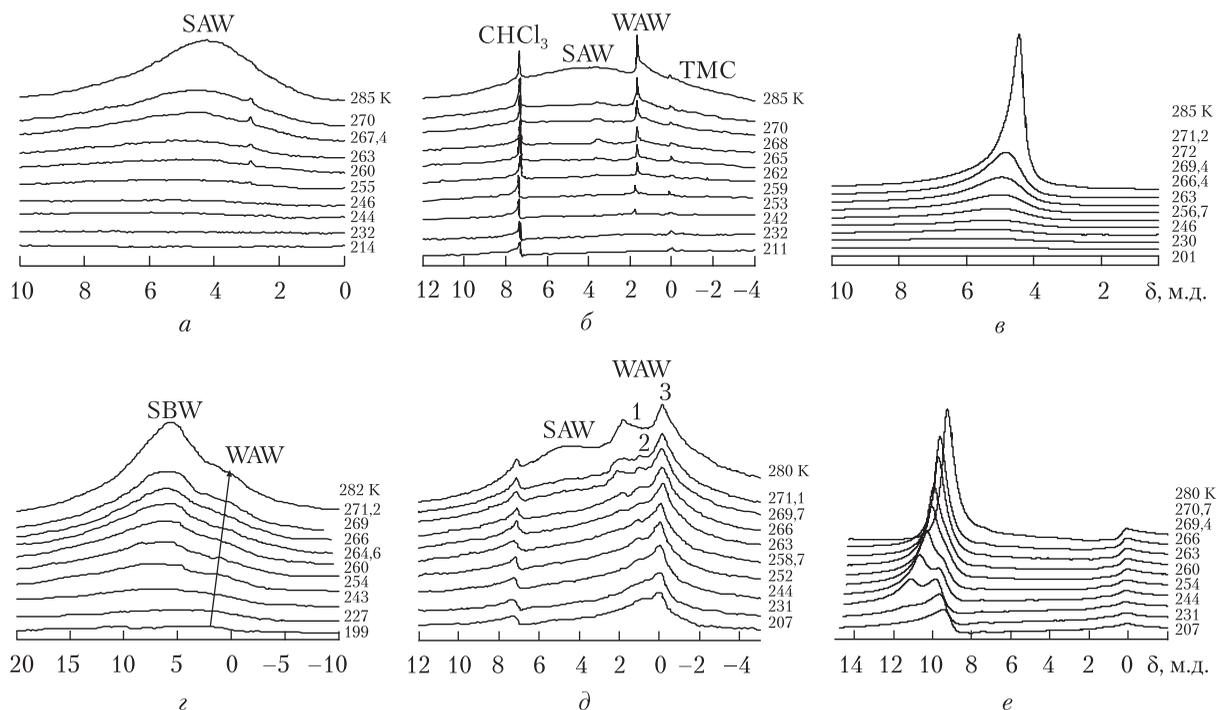


Рис. 2. ^1H ЯМР спектры воды, адсорбированной на образцах танина, содержащего 50 (а, б) и 1200 (в) мг/г воды, а также в композитной системе АМ1/танин (1 : 1) с добавкой 100 мг/г воды в воздушной среде (з), в среде CDCl_3 (д) и $6\text{CDCl}_3 + 1\text{ТФУК}$ (е), снятые при разных температурах

ственно), изменения свободной энергии Гиббса ($\Delta G = 0,036(T-273)$), величину межфазной энергии адсорбента в водной среде (γ_S) и распределения по радиусам кластеров адсорбированной воды ($\Delta C(R)$), определяемого уравнением Гиббса–Томсона.

Экспериментальная часть. Использовался танин квалификации ЧДА, метиллированный нанокремнезем АМ1 с удельной поверхностью $280 \text{ м}^2/\text{г}$ производства Калушского опытно-экспериментального завода Института химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины. Для приготовления композитной системы навеску танина и нанокремнезема (1 : 1) тщательно перемешивали и перетирали в фарфоровой ступке до получения однородной смеси с насыпной плотностью 150 мг/мл . Затем образцы помещали в 5 мм ампулу ЯМР и добавляли к ним требуемое количество дистиллированной воды. Измерения проводили на ЯМР спектрометре высокого разрешения (Varian “Mercury”) с рабочей частотой 400 МГц . Использовали восемь 60° -х зондирующих импульсов длительностью 1 мкс при ширине полосы 20 кГц . Температура в датчике регулировалась термоприставкой Bruker VT-1000 с точностью ± 1 град.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены микрофотографии порошков танина и его композитной системы с гидрофобным кремнеземом АМ-1 при соотношении концентраций компонентов 1 : 1, снятые в режимах отражение (а, б) и пропускание (в, з). Частицы танина и кремнезема легко идентифицируются на микрофотографиях, снятых в режиме отражения, благодаря различию в цвете частиц. Видно, что их размеры в процессе механической обработки составляют $10\text{--}100 \text{ мкм}$. Большинство частиц имеет размеры

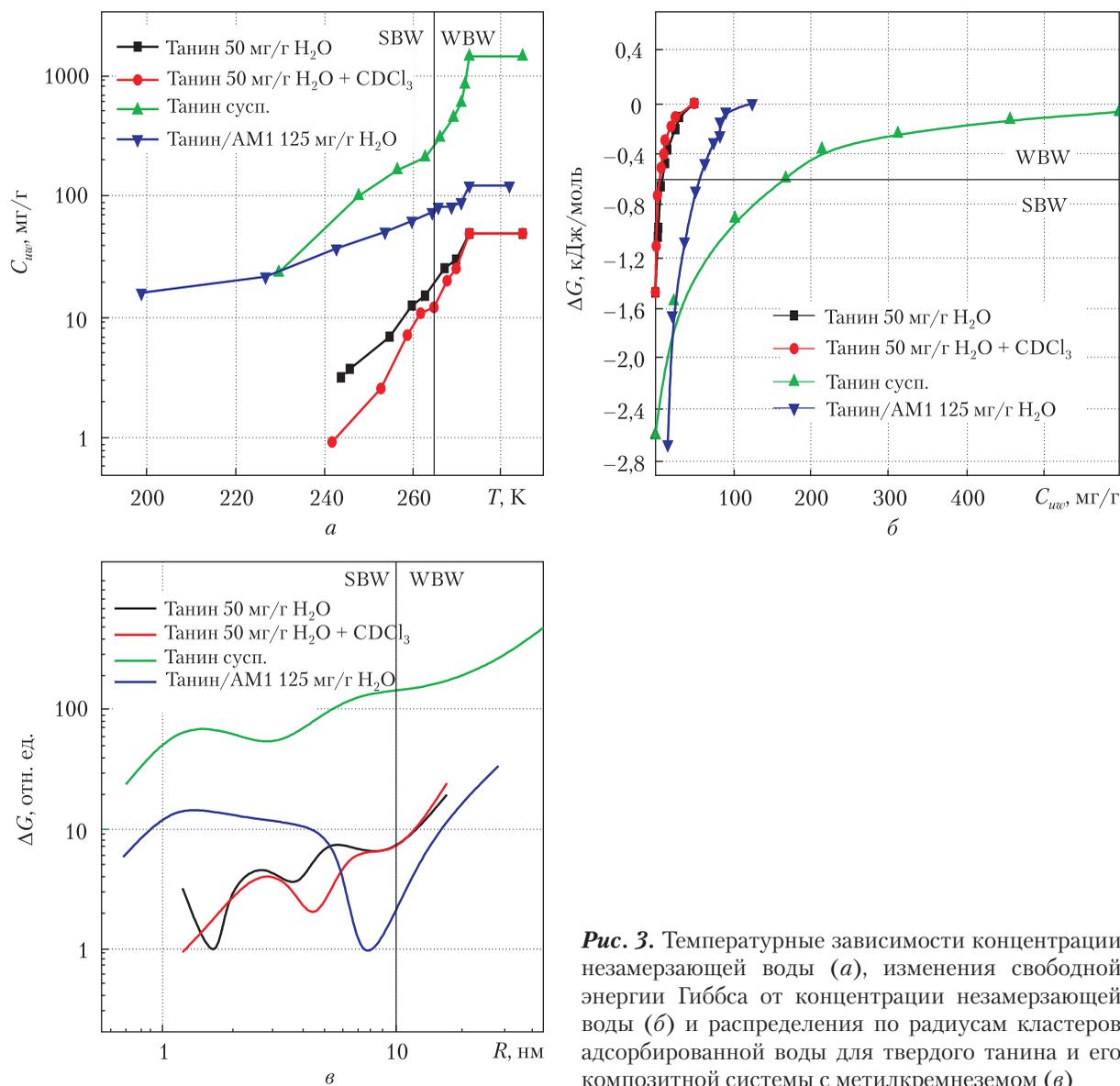


Рис. 3. Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды (а), изменения свободной энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды (б) и распределения по радиусам кластеров адсорбированной воды для твердого танина и его композитной системы с метилкремнеземом (в)

50–100 мкм. Избыточная часть метилкремнезема находится в виде агломератов, размер которых достигает 150 мкм.

На рис. 2 представлены снятые при разных температурах спектры ^1H ЯМР исходного танина, содержащего 50 мг/г остаточной воды в воздушной среде (а) и в среде слабополярного органического растворителя — дейтерохлороформа, который практически не растворяет используемый в измерениях танин. На воздухе в спектрах наблюдается только сигнал адсорбированной воды с химическим сдвигом (δ_{H}) 4,5–6 м.д., что позволяет отнести данный тип связанной воды к сильноассоциированной (SAW, каждая молекула участвует в формировании двух и больше водородных связей [10]). С понижением температуры интенсивность сигнала воды уменьшается за счет частичного замерзания межфазной воды.

Рис. 4. Фасоль выращенная из семян, обработанных композитом на основе танина и метилкремнезема AM1, в сравнении с контрольным образцом



В среде $CDCl_3$ кроме основного сигнала в спектрах регистрируются сигналы СН-протонов непродейтерированной составляющей хлороформа ($\delta_H = 7,26$ м.д.), сигнал тетраметилсилана ($\delta_H = 0$ м.д.) и слабоассоциированной воды (WAW, $\delta_H = 2$ м.д.), формирующейся на границе адсорбированной воды с хлороформом. Для влажного порошка танина (см. рис. 2, в) в спектрах регистрируется только один сигнал SAW.

Для воды, адсорбированной в композитной системе, приготовленной путем механохимической активации равных весовых частей танина и метилкремнезема, вид спектров усложняется. Даже в воздушной среде на поверхности содержатся кластеры сильно- и слабоассоциированной воды (см. рис. 2, з), доля которой возрастает с уменьшением температуры. Слабополярная органическая среда смещает равновесие в сторону слабоассоциированных форм воды (см. рис. 2, д), причем одновременно регистрируется несколько типов кластеров с разным значением химического сдвига (WAW1–3). Добавление к дисперсионной среде дейтеротрифторуксусной кислоты способствует переходу основной части слабоассоциированной воды в сильноассоциированную (см. рис. 2, е). Благодаря формированию в адсорбционном слое раствора вода–кислота сигналы протонов смещаются в область слабых магнитных полей (больших значений химического сдвига). Присутствие в спектрах двух сигналов раствора вода–кислота свидетельствует о возможности образования кластеров раствора с разной концентрацией кислоты – большей для сигнала с большим значением химического сдвига. Результаты согласуются с полученными ранее для водных растворов минеральных кислот, адсорбированных на поверхности гидрофильного нанокремнезема [12, 13].

На рис. 3 приведены температурные зависимости концентрации незамерзающей воды (а), а также определенные на их основе изменения свободной энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды (б) и распределения по радиусам кластеров адсорбированной воды для твердого танина и его композитной системы с метилкремнеземом (в). Поскольку

Характеристики слоев незамерзающей воды в порошке танина и композитной системе, созданной на основе танина и нанокремнезема AM1-300

Образец	C_{H_2O} , мг/г	$C_{ув}^S$, мг/г	$C_{ув}^W$, мг/г	ΔG^S , кДж/моль	γ_S , Дж/г
Танин	50	12	38	-1,3	0,9
Танин/ $CDCl_3$	50	9	41	-1,5	0,7
Танин/ H_2O	1200	310	890	-2,6	11
Танин/AM1	125	60	65	-3,5	3,4

сильносвязанной водой можно считать ту часть адсорбированной воды, которая замерзает при $T < 265$ К ($\Delta G < -0,5$ кДж/моль), то из данных графиков (см. рис. 3), могут быть рассчитаны значения C_{uw}^s и C_{uw}^w , величина межфазной энергии (γ_s), которая определяет суммарное понижение свободной энергии воды, обусловленное адсорбционными взаимодействиями, а также максимальное уменьшение свободной энергии в слое сильносвязанной воды (ΔG^s), которые суммированы в таблице.

Как следует из данных рис. 2 и таблицы, для исходного образца танина, содержащего 50 мг/г адсорбированной воды, среда хлороформа несколько уменьшает связывание воды с поверхностью, которое происходит за счет уменьшения относительного количества сильносвязанной воды. При этом межфазная энергия уменьшается от 0,9 до 0,7 Дж/г. В сильно гидратированном танине на поверхности появляется толстый слой слабосвязанной воды, количество которой составляет 890 мг/г. В композитной системе танин/АМ1 регистрируются примерно одинаковые количества сильно- и слабосвязанной воды.

Вода, адсорбированная на поверхности танина, преимущественно находится в виде кластеров с радиусами (R) 1, 3, 5 и 11 нм (см. рис. 3, в). В среде хлороформа существенно уменьшается количество кластеров воды с $R < 2$ нм. В композитной системе наблюдается широкое распределение по радиусам кластеров адсорбированной воды в диапазоне 0,6–6 нм. В сильно гидратированном образце танина на распределениях $\Delta C(R)$ фиксируются локальные максимумы при R 1,5 и 8 нм для сильносвязанной воды и $R > 9$ нм — для слабосвязанной воды.

Установлено, что обработка семян фасоли композитом на основе танина и метилкремнезема АМ1 приводит к существенному ускорению роста проростков. Количество композита, адсорбированного на семенах в процессе их сухого опудривания, не превышало 0,2 % массы семян, а толщина активной пленки составляла несколько микрон. После 10 суток прорастания стебли обработанных растений были в полтора раза выше, чем контрольных образцов (рис. 4).

На основании результатов ^1H ЯМР спектроскопических исследований можно предположить, что в основе наблюдаемого стимулирующего эффекта лежит формирование в зоне прорастания значительного количества слабоассоциированной воды, которая улучшает массообмен прорастающих семян с окружающей средой. Кроме того, можно предположить, что танин выступает накопителем ионов минеральных веществ, содержащихся в грунте, и осуществляет их транспорт к растущим корням семян.

Работа выполнена в рамках совместного украино-молдавского научно-исследовательского проекта, финансирующегося в 2017–2018 гг.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Туров В.В., Крупська Т.В., Барвінченко В.М., Ліпковська Н.О., Юхименко О.В., Картель М.Т. Механізм захисної дії нанокompозитної системи “Екоcтiм” для передпосівної обробки насіння. *Наука та інновації*. 2015. **11**, № 3. С. 70–78. doi: <https://doi.org/10.15407/scin11.03.068>
2. Turov V.V., Yukhymenko E.V., Krupskaya T.V., Suvorova L. A. Influence of nanosilicas on seeds germination parameters and state of water in nanocomposites “Ekostim” and partially dehydrated roots of wheat. *Europ. Sci. Rev.* 2015. № 3–4. P. 76–81.
3. Versari A., du Toit W., Parpinello G.P. Oenological tannins: A review. *Aust. J. Grape Wine Res.* 2013. **19**. P. 1–10.

- Lorrain B., Ky I., Pechamat, L., Teissedre P.L. Evolution of analysis of polyphenols from grapes, wines, and extracts. *Molecules*. 2013. **18**. P. 1076–1100.
- Kozlovskaya V., Kharlampieva E., Drachuk I., Cheng D., Tsukruk V.V. Responsive microcapsule reactors based on hydrogen-bonded tannic acid layer-by-layer assemblies. *Soft Matter*. 2010. **6**. P. 3596–3608.
- Liao X., Lu Z., Zhang M., Liu X., Shi B. Adsorption of Cu(II) from aqueous solutions by tannin immobilized on collagen. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2004. **79**. P. 335–342.
- Nakano Y., Tanaka M., Nakamura Y., Konno M. Removal and recovery system of hexavalent chromium from waste water by tannin gel particles. *J. Chem. Eng. Japan*. 2000. **33**. P. 747–752.
- Mulani K., Daniels S., Rajdeo K., Tambe S., Chavan N. Tannin-aniline-formaldehyde resole resins for arsenic removal from contaminated water. *Can. Chem. Trans.* 2014. **2**, Iss. 4. P. 450–466.
- Гуныко В.М., Туров В.В., Горбик П.П. Вода на межфазной границе. Киев: Наук. думка, 2009. 694 с.
- Туров В.В., Гуныко В.М. Кластеризованная вода и пути ее использования. Киев: Наук. думка, 2011. 313 с.
- Gun'ko V.M., Turov V.V. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Interfacial Phenomena. New York: Taylor & Francis, 2013. 1070 p.
- Turov V.V., Gun'ko V.M., Turova A.A., Morozova L.P., Voronin E.F. Interfacial behavior of concentrated HCl solution and water clustered at a surface of nanosilica in weakly polar solvents media. *Colloids Surface A*. 2011. **390**. P. 48–55.
- Gun'ko V.M., Morozova L.P., Turova A.A., Turov A.V., Gaishun V.E., Bogatyrev V.M., Turov V.V. Hydrated phosphorus oxyacids alone and adsorbed on nanosilica. *J. Colloid Interface Sci.* 2012. **368**. P. 263–272.

Поступило в редакцию 31.05.2017

REFERENCE

- Turov, V. V., Krupskaya, T. V., Barvinchenko, V. M., Lipkovska, N. A., Yukhymenko, Ye. V. & Kartel, M. T. (2015). The mechanism of protective action of “Ecostim” nanocomposite system for seeds pre-treatment. *Nauka innov.*, 11, No. 3, pp. 70-78 (in Ukrainian). doi: <https://doi.org/10.15407/scin11.03.068>
- Turov, V. V., Yukhymenko, E. V., Krupskaya, T. V. & Suvorova, L. A. (2015). Influence of nanosilicas on seeds germination parameters and state of water in nanocomposites “Ekostim” and partially dehydrated roots of wheat. *Europ. Sci. Rev.*, No. 3-4, pp. 76-81.
- Versari, A., du Toit, W. & Parpinello, G.P. (2013). Oenological tannins: A review. *Aust. J. Grape Wine Res.*, 19, pp. 1–10.
- Lorrain, B., Ky, I., Pechamat, L. & Teissedre, P. L. (2013). Evolution of analysis of polyphenols from grapes, wines, and extracts. *Molecules*, 18, pp. 1076-1100.
- Kozlovskaya, V., Kharlampieva, E., Drachuk, I. Cheng D., Tsukruk, V. V. (2010). Responsive microcapsule reactors based on hydrogen-bonded tannic acid layer-by-layer assemblies. *Soft Matter*. 6, pp. 3596–3608.
- Liao, X., Lu, Z., Zhang, M., Liu, X. & Shi, B. (2004). Adsorption of Cu(II) from aqueous solutions by tannin immobilized on collagen. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 79, pp. 335-342.
- Nakano, Y., Tanaka, M., Nakamura, Y. & Konno, M. (2000). Removal and recovery system of hexavalent chromium from waste water by tannin gel particles. *J. Chem. Eng. Japan.*, 33, pp. 747-752.
- Mulani, K., Daniels, S., Rajdeo, K., Tambe, S. & Chavan, N. (2014). Tannin-aniline-formaldehyde resole resins for arsenic removal from contaminated water. *Can. Chem. Trans.*, 2, Iss. 4, pp. 450-466.
- Gun'ko, V.M., Turov, V.V. & Gorbik, P.P. (2009). The water at the interface. Kiev: Naukova Dumka (in Russian).
- Turov, V.V. & Gun'ko, V.M. (2011). Clustered water and ways to use it. Kiev: Naukova dumka (in Russian).
- Gun'ko, V. M. & Turov, V. V. (2013). Nuclear magnetic resonance studies of interfacial phenomena. New York: Taylor & Francis.
- Turov, V. V., Gun'ko, V. M., Turova, A. A., Morozova, L. P. & Voronin, E. F. (2011). Interfacial behavior of concentrated HCl solution and water clustered at a surface of nanosilica in weakly polar solvents media. *Colloids Surface A*, 390, pp. 48-55.
- Gun'ko, V. M., Morozova, L. P., Turova, A. A., Turov, A. V., Gaishun, V. E., Bogatyrev, V. M. & Turov, V. V. (2012). Hydrated phosphorus oxyacids alone and adsorbed on nanosilica. *J. Colloid Interface Sci.*, 368, pp. 263-272.

Received 31.05.2017

*Т.В. Крупська¹, А.П. Головань¹, Т. Лушаку²,
И. Повар², О. Спицу², М.Т. Картель¹, В.В. Туров¹*

¹ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ

² Інститут хімії АН Молдови, Кишинів

E-mail: krupska@ukr.net

НАНОКОМПОЗИТНА СИСТЕМА НА ОСНОВІ ТАНИНУ ТА МЕТИЛКРЕМНЕЗЕМУ ДЛЯ АКТИВУВАННЯ РОЗВИТКУ НАСІННЯ

Методом низькотемпературної ¹H ЯМР спектроскопії досліджено гідратацію таніну і композита, приготовленого на основі таніну та метилкремнезему АМ1. Показано, що в композитній системі сильно зростає кількість слабоасоційованої води, яка може слугувати сенсibilізатором масоперенесення поживних речовин у процесі пророщування насіння. Встановлено, що після обробки порошком композита танін/АМ1 висота ростків на 10 добу пророщування в півтора раза перевищує висоту контрольного зразка.

Ключові слова: *нанокремнезем, танін, ¹H ЯМР спектроскопія.*

*T.V. Krupska¹, A.P. Golovan¹, T. Lupashku²,
I. Povar², O. Spinu², M.T. Kartel¹, V.V. Turov¹*

¹ Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

² Institute of Chemistry of the AS of Moldova, Chisinau

E-mail: krupska@ukr.net

THE NANOCOMPOSITE SYSTEM BASED ON TANNIN AND METHYLSILICA FOR THE ACTIVATION OF DEVELOPMENT OF SEEDS

The hydration of tannin and its composite based on tannin and methylsilica AM1 is studied by low-temperature ¹H NMR spectroscopy. It is shown that the amount of weakly associated water in the composite system is greatly increased, which can serve as a sensitizer of the nutrients mass transfer during the seeds germination. It is found that the germs height after the pre-treatment with powder tannin / AM1 composite for the 10-day germination is by a factor of 1.5 higher than the height of the control sample.

Keywords: *nanosilica, tannin, ¹H NMR spectroscopy.*