

---

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

УДК 544.7:547.458.233.32:544.032.733:664.127.7

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

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

E-mail: krupska@ukr.net

## **Влияние фазового состояния на взаимную растворимость наноструктурированной воды и сахарозы**

*Представлено членом-корреспондентом НАН Украины В.В. Туровым*

*Методом низкотемпературной  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии изучено состояние воды в гидратированном порошке сахарозы, ее охлажденном расплаве и композитной системе, содержащей нанокремнезем А-300 и сахарозу в соотношении 3 : 1. Показано, что адсорбция воды в композите не сопровождается процессом растворения в межфазной воде иммобилизированной на поверхности  $\text{SiO}_2$  сахарозы. Выявлен эффект повышения растворимости сахарозы при помещении композита в среду дейтерохлороформа.*

**Ключевые слова:** сахароза, нанокремнезем, нанокompозит, гидратация,  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопия.

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

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

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

83

сервантом, предотвращающим бактериальные и грибковые загрязнения.

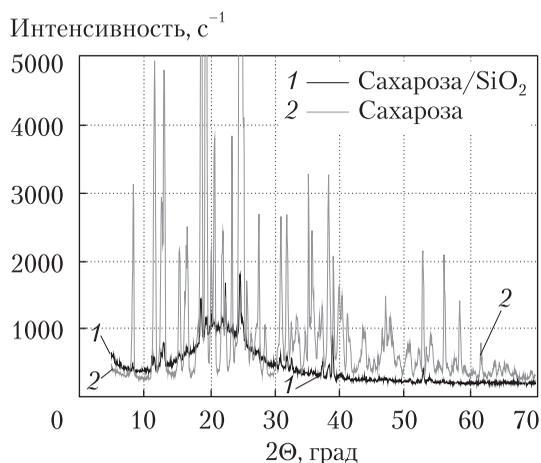
Целью настоящего исследования было изучение состояния воды и возможности образования раствора вода—сахароза в охлажденном расплаве, мелкодисперсном порошке и наноструктурированной сахарозе, иммобилизованной на поверхности нанокремнезема.

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

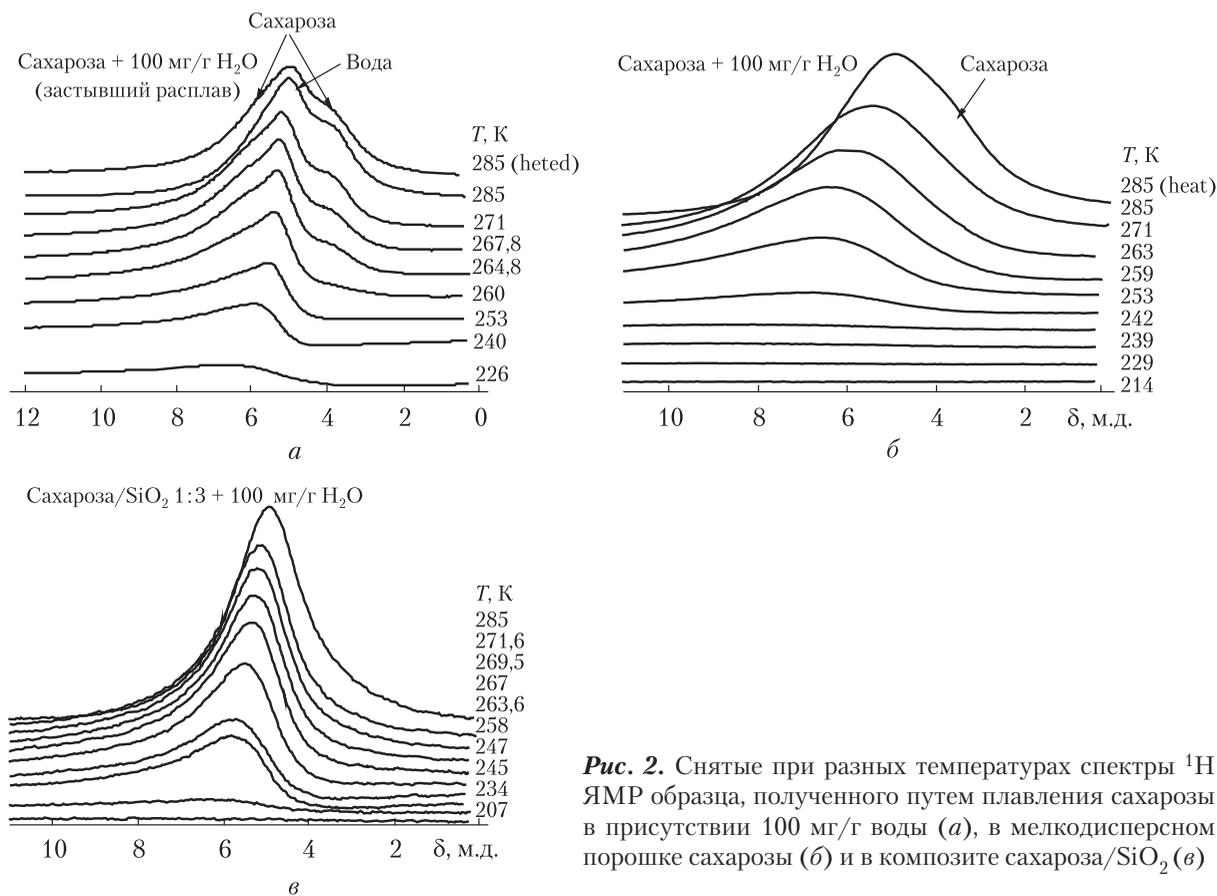
Исследовалась пищевая сахароза, предварительно измельченная путем перетирания в фарфоровой ступке, после чего размер ее кристаллов уменьшался до 1–10 мкм. Для иммобилизации на поверхности нанокремнезема (марки А-300, производства Калушского опытно-экспериментального завода Института химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, с удельной поверхностью ( $S$ )  $295 \text{ м}^2/\text{г}$ ) измельченный порошок сахарозы смешивали в соотношении 1 : 3 с нанокремнеземом и проводили их совместную механоактивацию в фарфоровой ступке в течение 10 мин. Затем образцы помещали в 5 мм ампулу ЯМР и добавляли к ним требуемое количество дистиллированной воды. Измерения проводили на ЯМР спектрометре высокого разрешения (Varian “Mercury”) с рабочей частотой 400 МГц. Использовали восемь  $60^\circ$  зондирующих импульсов длительностью 1 мкс при ширине полосы 20 кГц. Температуру в датчике регулировали термоприставкой Bruker VT-1000 с точностью  $\pm 1$  град.

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

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



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

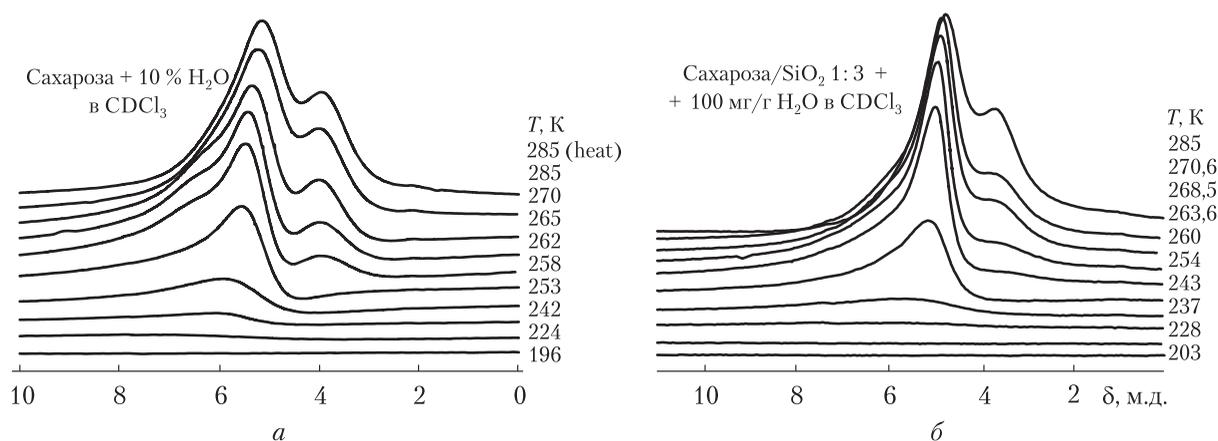


**Рис. 2.** Снятые при разных температурах спектры  $^1\text{H}$  ЯМР образца, полученного путем плавления сахарозы в присутствии 100 мг/г воды (а), в мелкодисперсном порошке сахарозы (б) и в композите сахароза/ $\text{SiO}_2$  (в)

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

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

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



**Рис. 3.** Снятые при разных температурах спектры  $^1\text{H}$  ЯМР влажного порошка сахароз (а) и сахарозы, иммобилизованной на поверхности нанокремнезема А-300 (б), в среде  $\text{CDCl}_3$

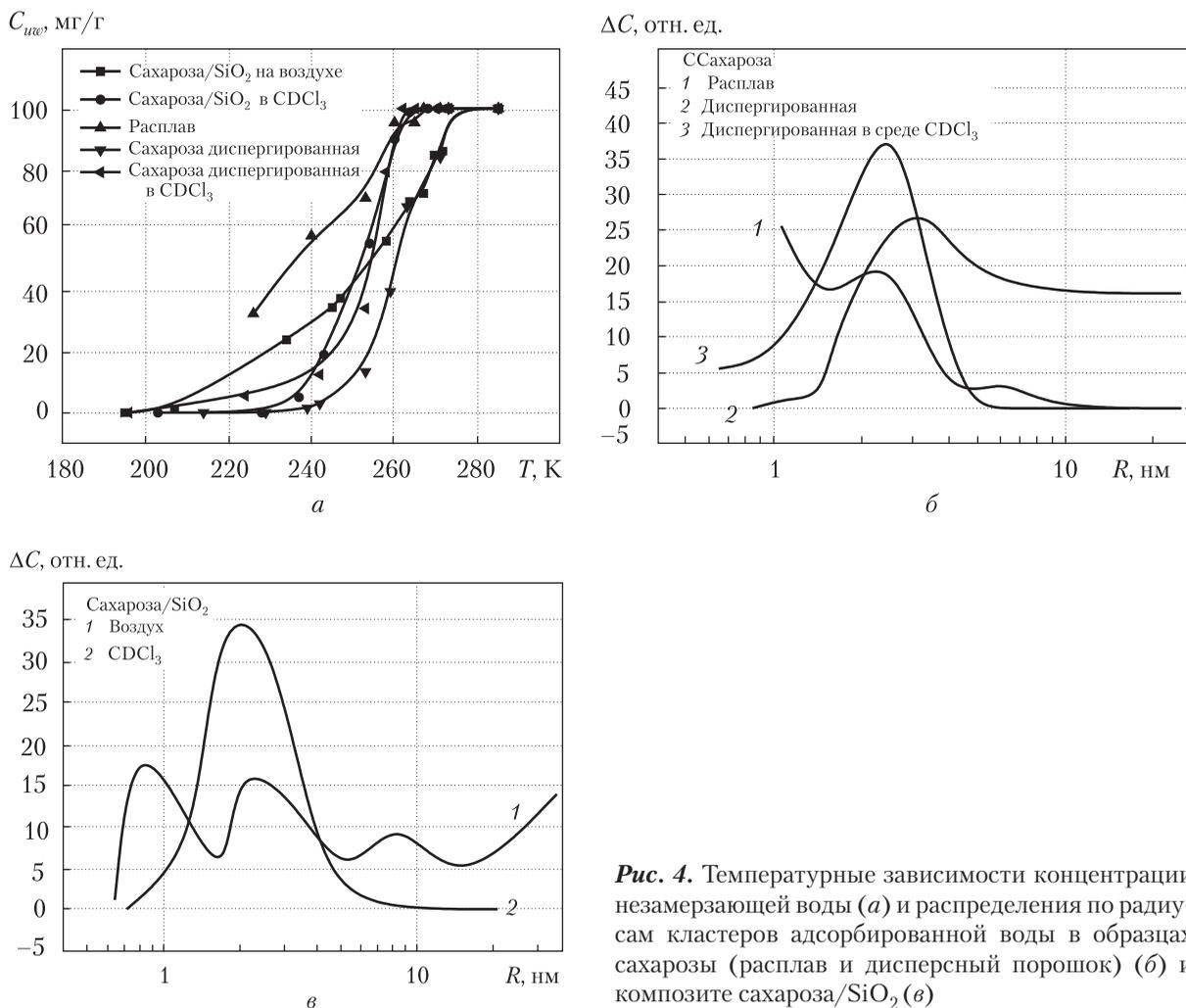
ет регистрацию сигналов растворенной сахарозы. Можно полагать, что сахар растворяется в адсорбированной на поверхности воде только при  $T = 273$  К или более высоких температурах. Дополнительное прогревание образца до  $T = 340$  К (спектр при  $T = 285$  К (heat)) приводит к появлению слабого сигнала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

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

Можно было бы предположить, что среда инертного растворителя, дейтерохлороформа, который способен растворять только очень малые количества воды и сахарозы, не будет влиять на процесс растворения сахарозы адсорбированной на ней водой. Однако оказалось, что это не так (рис. 3). Как в порошке сахарозы, так и в композитной системе сахароза/ $\text{SiO}_2$  в спектрах фиксируется формирование раствора в широком диапазоне температур.

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

В охлажденном расплаве сахарозы, содержащей растворенную воду, наблюдается широкое распределение по радиусам кластеров растворенной воды, на котором присутствуют выраженные максимумы при  $R = 1; 2,5$  и 8 нм. Измерения относятся к тому диапазону температур, в котором растворенная в расплаве вода находится в виде индивидуального вещества. Для влажного порошка сахарозы значительное количество воды входит в состав кластеров, радиус которых составляет 3 нм, однако часть адсорбированной сахарозой воды имеет радиус в диапазоне 4—20 нм. Для воды, адсорбированной композитом сахароза/ $\text{SiO}_2$ , на распределении присутствуют три основных максимума, соответствующие  $R = 0,9; 2,5$  и



**Рис. 4.** Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды (*а*) и распределения по радиусам кластеров адсорбированной воды в образцах сахарозы (расплав и дисперсный порошок) (*б*) и композите сахароза/SiO<sub>2</sub> (*в*)

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

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

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

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

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

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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

Поступило в редакцию 24.07.2017

#### REFERENCES

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

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

Received 24.07.2017

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

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

E-mail: krupska@ukr.net

#### ВПЛИВ ФАЗОВОГО СТАНУ НА ВЗАЄМНУ РОЗЧИННІСТЬ НАНОСТРУКТУРОВАНОЇ ВОДИ ТА САХАРОЗИ

Методом низькотемпературної  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії вивчено стан води в гідратованому порошку сахарози, її охолоджену розплав та композитній системі, яка містить нанокремнезем А-300 і сахарозу в співвідношенні 3 : 1. Показано, що адсорбція води в композиті не супроводжується процесом розчинення в міжфазній воді іммобілізованій на поверхні  $\text{SiO}_2$  сахарози. Виявлено ефект підвищення розчинності сахарози при додаванні до композита дейтерохлороформу.

**Ключові слова:** сахароза, нанокремнезем, гідратація,  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопія.

*T.V. Krupaska, M.V. Borysenko, V.V. Turov*

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

E-mail: krupska@ukr.net

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

The state of water in a hydrated sucrose powder, its cooled melt, and the composite system containing nanosilica A-300 and sucrose in a ratio of 3 : 1 is studied by low-temperature  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. It is shown that the adsorption of water in the composite is not accompanied by the dissolution of the sucrose immobilized on the  $\text{SiO}_2$  surface in the interphase water. The effect of increasing the solubility of sucrose upon placing the composite in a deuteriochloroform medium is revealed.

**Keywords:** sucrose, nanosilica, hydration,  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.