

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.11.061>

УДК 544.72:635.89:582.284

**Т.В. Крупська, Н.В. Єлагіна,  
І.С. Процак, В.В. Туров**

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

E-mail: krupska@ukr.net

## **Міжфазні явища в композитній системі на основі метилкремнезему та подрібненого гриба *Amanita muscaria***

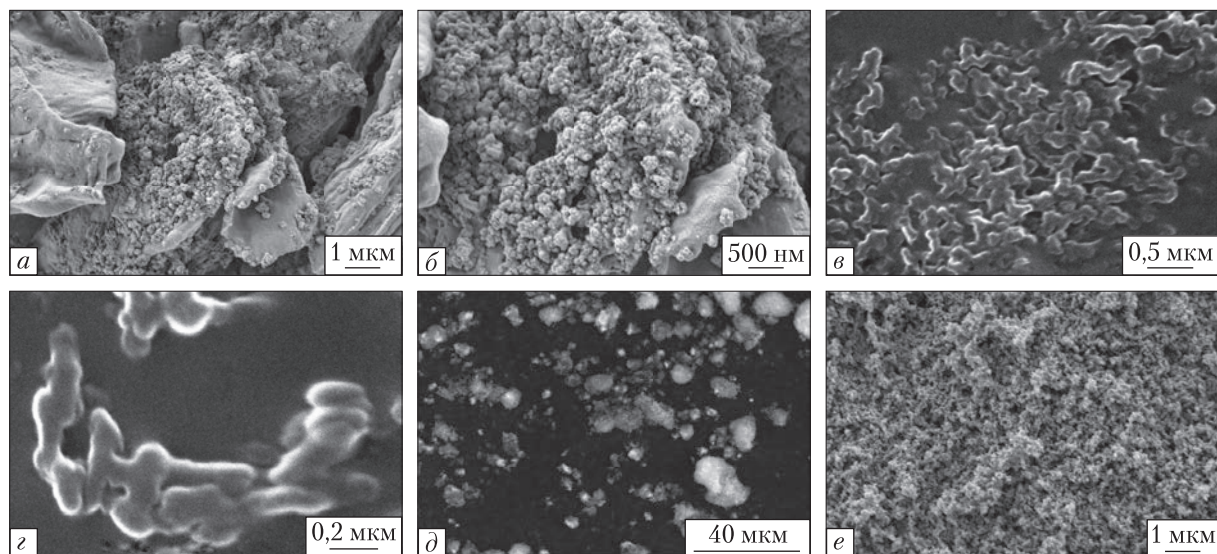
*Представлено членом-кореспондентом НАН України В.В. Туровим*

*Методом <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопії встановлено, що композитні системи АМ-1/*Amanita* характеризуються значно більшою енергією зв'язування води, ніж вихідні речовини, що може бути використано для створення лікарських композитів зі збільшеним часом утримання біологічно активних речовин, які входять до складу гриба *Amanita muscaria*. Визначено, що кількість слабоасоційованої води на порядок менша і спостерігається лише при високих температурах ( $T > 270$  К), тоді як у середовищі хлороформу кількість слабоасоційованих форм води зростає і вона реєструється в усьому діапазоні температур. Виявлено, що при температурах понад 273 К у гідрофобно-гідрофільних системах АМ-1/*Amanita* можливе існування метастабільного твердого стану води.*

**Ключові слова:** метилкремнезем, гриб *Amanita muscaria*, композитна система, слабоасоційована вода.

Перспективним напрямом у створенні нових, екологічно чистих лікувальних засобів є розробка композитних систем, що складаються з мінерального (зазвичай кремнеземного) носія і біоактивної компоненти рослинного походження [1, 2]. При цьому мінеральна компонента може виконувати одночасно декілька функцій: виступати ефективним адсорбентом, що здійснює детоксикацію організму; бути носієм біологічно активних речовин, які містяться в біологічній компоненті; регулювати швидкість їх вивільнення, а також, взаємодіючи із слизовими оболонками шлунково-кишечного тракту, підвищувати біологічну активність лікарських речовин [3–5]. Зазвичай у ролі мінеральної компоненти використовують високодисперсний пірогенний кремнезем, що дозволений для використання в харчовій промисловості як харчова добавка Е551 [6]. Проте в ряді випадків більш ефективним може виявитись його метильований аналог — метилкремнезем, який одержують шляхом заміщення поверхневих гідроксилів на метильні групи [7].

Цитування: Крупська Т.В., Єлагіна Н.В., Процак І.С., Туров В.В. Міжфазні явища в композитній системі на основі метилкремнезему та подрібненого гриба *Amanita muscaria*. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 11. С. 61–70. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.11.061>



**Рис. 1.** СЕМ мікрофотографії порошоків висушеного гриба *Amanita muscaria* (а–г) та гідрофобного кремнезему АМ-1 (д, е)

Метою роботи було вивчення можливості керування процесом зв'язування води в композиті, створеному на основі метилкремнезему АМ-1 і подрібненого біоматеріалу висушеного гриба *Amanita muscaria* (червоний мухомор), який містить значну кількість біологічно активних речовин, що можуть використовуватись для лікування епілепсії, атеросклерозу та деяких інших поширених захворювань [8, 9]. Як й інші сухі біоматеріали, порошок *Amanita muscaria* гігроскопічний і здатен поглинати з повітря велику кількість води. Навпаки, АМ-1 — це гідрофобний порошок, який не поглинає воду і не змішується з нею за звичайних умов. Проте розроблено простий спосіб змочування гідрофобних порошоків водою шляхом використання дозованих механічних навантажень [10]. Таким чином можна приготувати вологі порошки АМ-1, які в подальшому утворюють з гідрофільними речовинами стійкі композитні системи, що містять наперед задану кількість адсорбованої води. При цьому вода знаходиться в композиті у вигляді нанорозмірних кластерів, локалізованих у міжчастинкових зазорах гідрофобних частинок, а також у гідрофільному біоматеріалі. Структура кластерів адсорбованої води та термодинамічні параметри взаємодії води з поверхнею частинок можуть бути визначені за допомогою методу низькотемпературної  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії [11–13].

**Експериментальна частина.** Для створення композитних систем готували зразок вологого метилкремнезему АМ-1, що містив 1 г/г води ( $h = 1$  г/г). Для цього однаково за масою кількості води та АМ-1 перетирали в ступці до утворення вологого порошку з насипною густиною ( $C_d$ ) 500 мг/см<sup>3</sup>. Після цього додавали потрібну кількість порошку гриба *Amanita muscaria*, що також містив 1 г/г води і додатково перетирали до утворення однорідного композитного матеріалу.

**Результати та обговорення.** Електронні мікрофотографії порошку гриба *Amanita muscaria* та гідрофобного кремнезему АМ-1 наведено на рис. 1.

У процесі розтирання гриби *Amanita muscaria* легко подрібнюються, утворюючи мікронні та субмікронні частинки (див. рис. 1, *a–z*). Найбільш дрібні з них мають розміри 100–300 нм (див. рис. 1, *z*). Порошок метилкремнезему АМ-1 складається з агломератів, розмір яких становить від одиниць до кількох десятків мкм (див. рис. 1, *d*). На їх поверхні легко ідентифікується тонка структура, в якій містяться міжчастинкові зазори, відповідальні за утворення мезопор. Згідно з результатами дослідження АМ-1 методом низькотемпературної адсорбції азоту, питома поверхня за БЕТ досліджуваного зразка становить 172 м<sup>2</sup>/г, сумарний об'єм пор ( $V_p$ ) – 0,73 см<sup>3</sup>/г. При цьому середній радіус пор становить 34 нм.

На рис. 2 наведено зняті при різних температурах спектри <sup>1</sup>H ЯМР води, адсорбованої вихідними порошками та композитними системами АМ-1/*Amanita*, що містять різне співвідношення гідрофобної та гідрофільної компонент. Вимірювання проводили в умовах заповнення повітрям міжчастинкових зазорів. У спектрах спостерігаються два сигнали адсорбованої води. Один відповідає хімічним зсувам  $\delta_H = 5 \div 5$  м.ч., що характерно для сигналу сильноасоційованої води (SAW), в якій кожна молекула води одночасно бере участь у формуванні двох-трьох водневих зв'язків зі своїми сусідами [11–13], а другий з  $\delta_H = 0,5 \div 1$  м.ч. – слабоасоційованій воді (WAW), яка практично не бере участі в утворенні водневих зв'язків і взаємодіє з границями розділу фаз за ван-дер-ваальсовим механізмом. У повітряному середовищі кількість слабоасоційованої води мала і становить лише кілька відсотків від загальної кількості води.

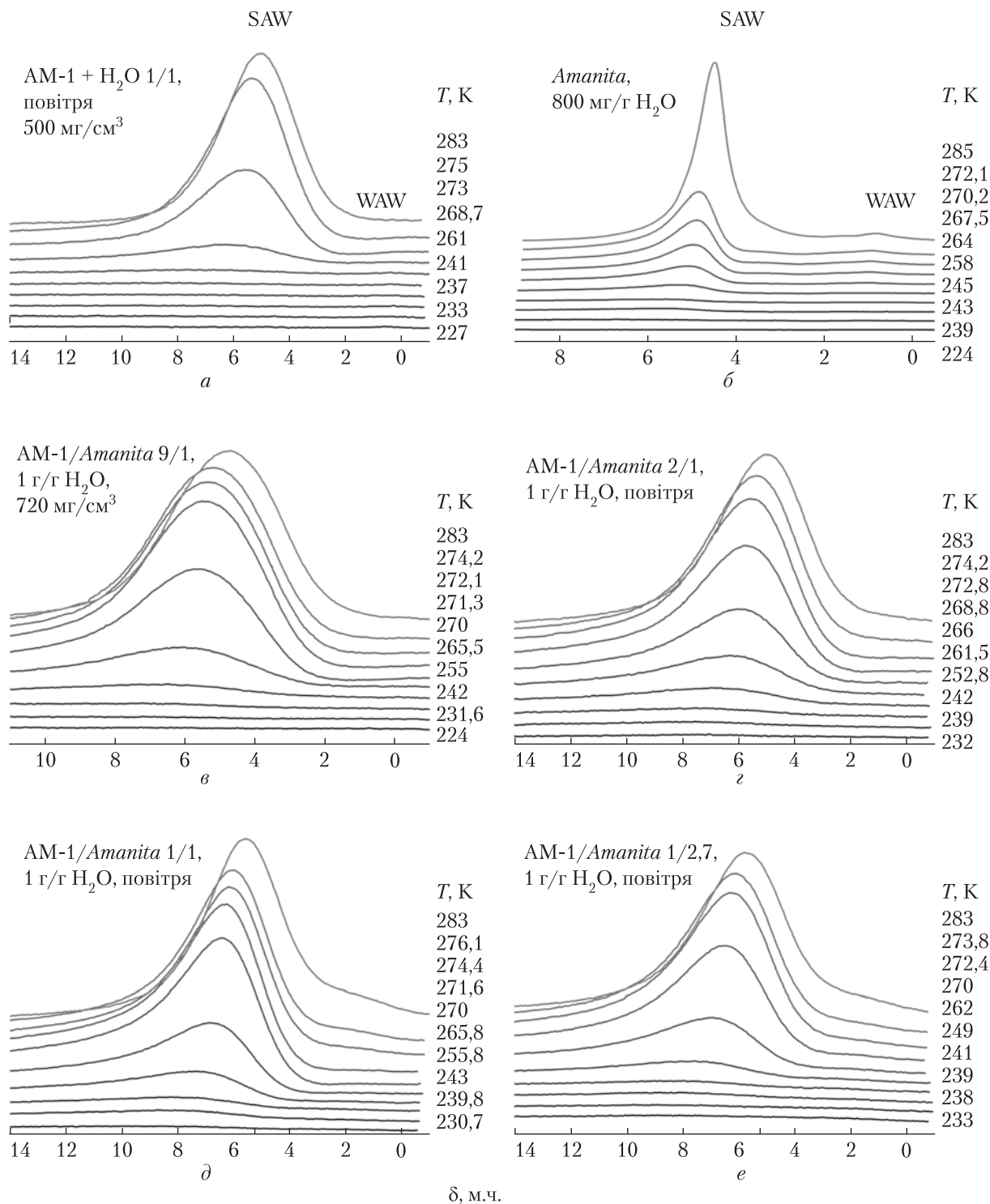
Оскільки концентрація води в зразках відома, то за інтенсивностями сигналу води ( $I$ ) можуть бути розраховані значення концентрації незамерзаючої води ( $C_{uw}$ ) при будь-якій температурі:  $C_{uw} = I_T / I_{T > 273} \cdot h$  (мг/г). Відповідні залежності для композитних систем А-300/АМ-1, що розрізняються вмістом води, наведені на рис. 3, *a*. Процес замерзання (танення) міжфазної води, локалізованої в твердій пористій матриці, проходить відповідно до змін вільної енергії Гіббса, зумовлених впливом поверхні. Вони тим менші, чим далі від поверхні знаходиться досліджуваний шар води. При  $T = 273$  К замерзає вода, властивості якої не відрізняються від об'ємних, а в міру зниження температури (без урахування ефекту переохолодження) замерзають шари води, все ближче розташовані до поверхні, причому для міжфазної води справедливо співвідношення

$$\Delta G_{ice} = -0,036(273,15 - T), \quad (1)$$

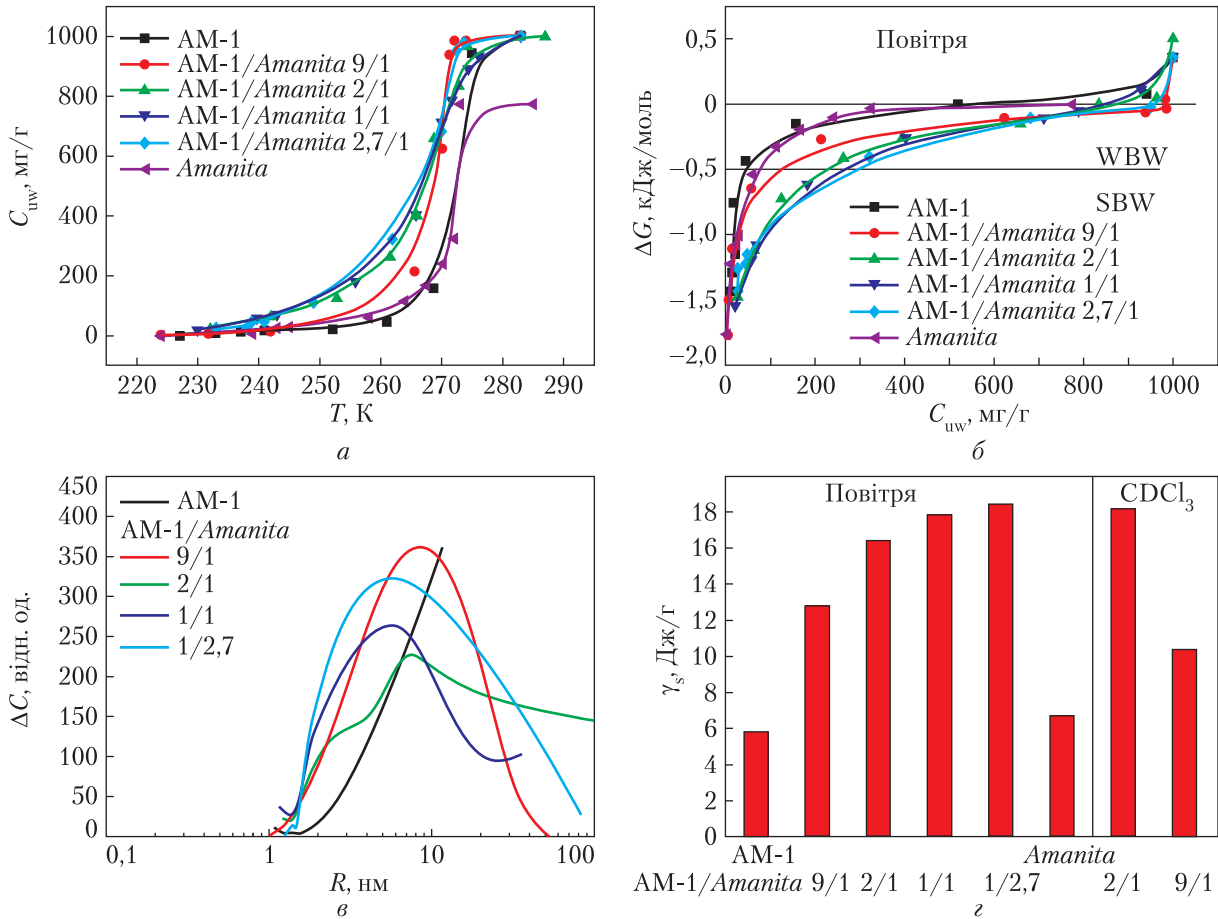
де числовий коефіцієнт – параметр, пов'язаний з температурним коефіцієнтом зміни вільної енергії Гіббса для льоду. Тоді відповідно до методики, детально описаної в [11–13], можуть бути розраховані кількості сильно- і слабозв'язаної води (SBW і WBW відповідно), а також термодинамічні характеристики цих шарів. На рис. 3, *b* наведено залежності зміни вільної енергії Гіббса від концентрації незамерзаючої води  $\Delta G(C_{uw})$ .

Міжфазна енергія твердих тіл або біополімерів визначалася як модуль сумарного зниження вільної енергії зв'язаної води, обумовленого наявністю внутрішньої границі розділу фаз вода–полімер за формулою

$$\gamma_S = -K \int_0^{C_{uw}^{max}} \Delta G(C_{uw}) dC_{uw}. \quad (2)$$



**Рис. 2.** Зняті при різних температурах спектри  $^1\text{H}$  ЯМР води, адсорбованої вихідними порошками та композитними системами AM-1/Amanita, що містять різне співвідношення гідрофобної та гідрофільної компонент



**Рис. 3.** Температурні залежності концентрації незамерзаючої води (а), залежності зміни вільної енергії Гіббса від кількості незамерзаючої води (б), розподіли за розмірами кластерів адсорбованої води (в) у повітряному середовищі і діаграма зміни величини міжфазної енергії від складу системи та середовища (з)

Величина міжфазної енергії є зручним параметром, який дає змогу порівнювати енергію зв'язування води в різних системах, особливо якщо кількість води в них однакова.

Для визначення геометричних розмірів обмежених твердою поверхнею нанорозмірних агрегатів рідини може бути використано рівняння Гіббса–Томсона, що зв'язує радіус сферичних або циліндричних пор ( $R$ ) з величиною депресії температури замерзання:

$$\Delta T_m = T_m(R) - T_{m,\infty} = \frac{2\sigma_{sl}T_{m,\infty}}{\Delta H_f \rho R}, \quad (3)$$

де  $T_m(R)$  – температура плавлення льоду, локалізованого в порах радіусом  $R$ ,  $T_{m,\infty}$  – температура плавлення об'ємного льоду,  $\rho$  – густина твердої фази,  $\sigma_{sl}$  – енергія взаємодії твердого тіла з рідиною, а  $\Delta H_f$  – об'ємна ентальпія плавлення.

Характеристики шарів зв'язаної води в композитних системах А-300 наведені в таблиці. Визначалися концентрації сильно- і слабозв'язаної води ( $C_{uw}^S$  і  $C_{uw}^W$  відповідно), максимальне зниження вільної енергії в шарі сильнозв'язаної води, яке вимірювалося

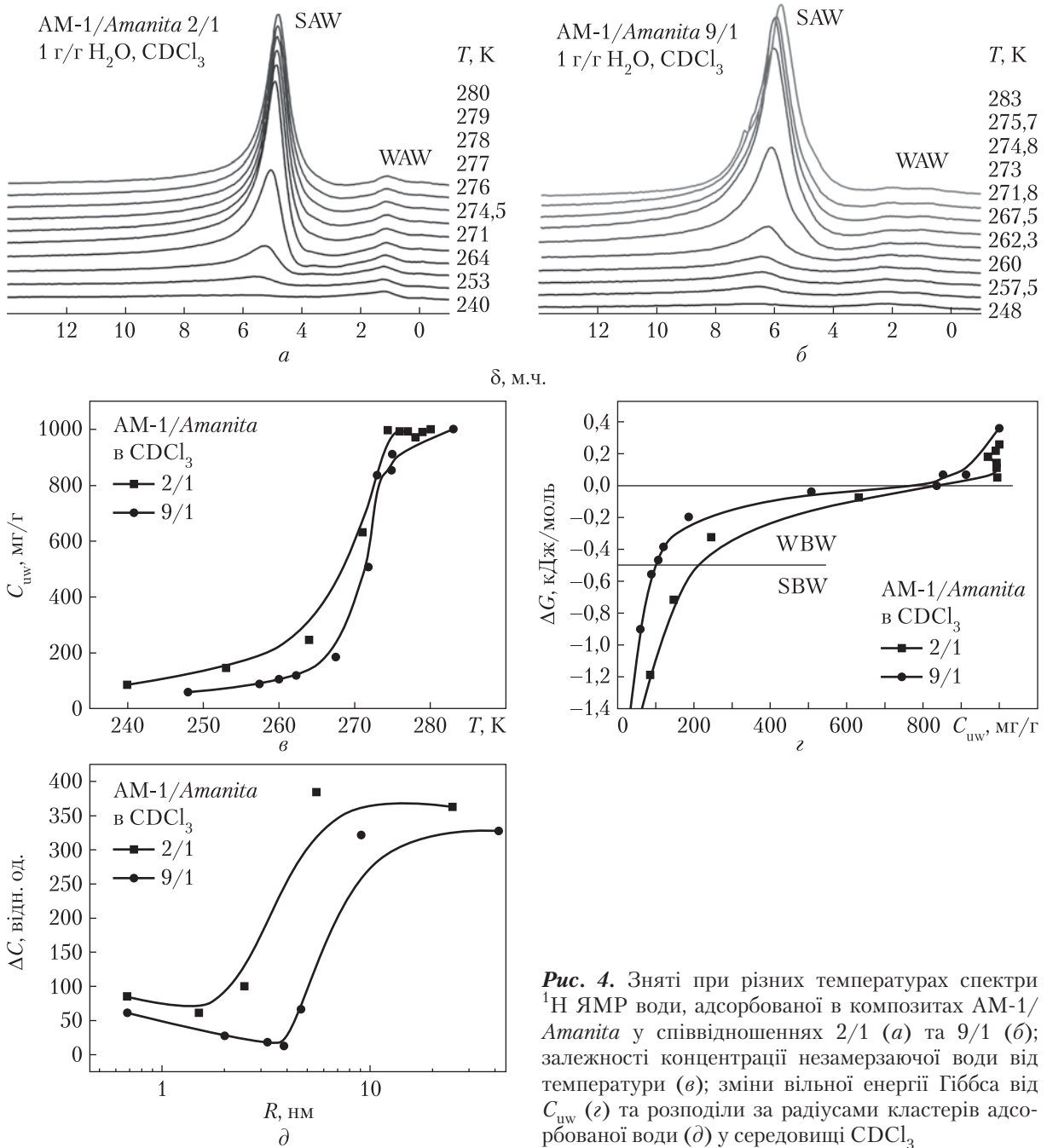
шляхом екстраполяції залежності  $\Delta G(T)(C_{uw})$  до осі ординат ( $\Delta G$ ), а також величина міжфазної енергії, розрахована відповідно до рівняння (2). Сильнозв'язаною вважали ту частину міжфазної води, для якої зниження вільної енергії Гіббса  $\Delta G < 0,5$  кДж/моль [11–13]. Наведені в таблиці характеристики шарів води розраховані на основі залежностей, зображених на рис. 3, б. Для визначення впливу рідкого гідрофобного середовища на параметри зв'язаної води для двох композитів зі співвідношеннями АМ-1/*Amanita* 2/1 і 9/1 вимірювання проводили також у середовищі дейтерохлороформу. Результати наведено на рис. 4.

У повітряному середовищі кількість слабоасоційованої води незначна (див. рис. 2), і вона спостерігається переважно при температурах  $T > 273$  К. У середовищі хлороформу її кількість зростає, і вона стає максимальною при низьких температурах. Існує температурний інтервал, в якому кількість слабоасоційованої води перевищує кількість сильноасоційованої (рис. 4, а, б). На залежностях  $\Delta G(C_{uw})$  при  $T > 273$  К спостерігається ділянка, на якій  $\Delta G > 0$ . Це може бути обумовлено двома причинами: стабілізацією поверхнею льодоподібного стану води або існуванням у композитній матриці метастабільних ділянок з температурою, меншою, ніж в основному об'ємі зразка. Раніше ефект існування твердого стану при температурах, вищих за температуру об'ємного танення, було зафіксовано для молекулярних кристалів органічних речовин [14]. Метастабільний стан льоду існує також і у випадку заповнення міжчастинкових зазорів композита дейтерохлороформом (див. рис. 4, в).

У відповідності з даними таблиці, міжфазна енергія ( $\gamma_s$ ), яка характеризує сумарну енергію зв'язування води для гідрофобного АМ-1 і гідрофільного порошку гриба *Amanita muscaria*, близька за величиною. У міжчастинкових зазорах АМ-1 вода знаходиться у вигляді кластерів, що взаємодіють з поверхнею переважно за рахунок ван-дер-ваальсових зв'язків, тоді як у гідрофільному біоматеріалі кластери води формуються на гідрофільних ділянках і утворюють з поверхневими групами стійкі водневозв'язані комплекси. Подібність величин міжфазної енергії обумовлена насамперед близькістю розмірів кластерів води, що утворюються в гідрофобній та гідрофільній системах. Проте для гідрофільної системи це енергетично вигідний, спонтанний процес, тоді як для гідрофобного кремнезему

#### Характеристики шарів незамерзаючої води у вихідних матеріалах і композитах АМ-1/*Amanita* з різним співвідношенням компонентів

Склад	$C_{H_2O}$ , мг/г	Середовище	$C_{uw}^S$ , мг/г	$C_{uw}^W$ , мг/г	$\Delta G^S$ , кДж/моль	$\gamma_s$ , Дж/г
<i>Amanita</i>	775	Повітря	75	700	-1,7	6,7
АМ-1	1000	Повітря	50	950	-2	5,8
АМ-1/ <i>Amanita</i>						
9/1	1000	Повітря	125	875	-2	12,8
2/1	1000	Повітря	225	775	-2	16,4
1/1	1000	Повітря	260	740	-2	17,8
2,7/1	1000	Повітря	300	700	-2	18,4
2/1	1000	CDCl <sub>3</sub>	210	790	-2,5	18,1
9/1	1000	CDCl <sub>3</sub>	100	900	-2,5	10,4



**Рис. 4.** Зняті при різних температурах спектри <sup>1</sup>H ЯМР води, адсорбованої в композитах AM-1/*Amanita* у співвідношеннях 2/1 (а) та 9/1 (б); залежності концентрації незамерзаючої води від температури (в); зміни вільної енергії Гіббса від C<sub>uw</sub> (г) та розподіли за радіусами кластерів адсорбованої води (д) у середовищі CDCl<sub>3</sub>

для кластеризації води потрібні значні механічні навантаження. Тобто вода в гідрофобному оточенні знаходиться в термодинамічно не вигідному стані з низькою ентропією.

Композитні системи характеризуються значно більшими значеннями міжфазної енергії, яка переважно визначається кількістю сильнозв'язаної води (див. таблицю). Максимальні значення міжфазної енергії спостерігаються для композита, в якому співвідношення AM-1/*Amanita* становить 2,7/1. Порівняно з вологим AM-1 збільшення вмісту гідро-

фільної компоненти, як і слід було очікувати, зумовлює монотонне збільшення величини  $\gamma_S$  (див. рис. 3, з). Однак у випадку, коли як вихідний використовується зразок порошку гриба *Amanita*, додавання гідрофобної компоненти спричиняє зростання величини міжфазної енергії. Це може свідчити про перерозподіл води в системі в процесі утворення композита. Ймовірно, це відбувається за рахунок зміни розмірів кластерів адсорбованої води (див. рис. 3, в). У вологому порошку АМ-1 переважно присутні кластери з радіусом понад 5 нм. Із зростанням кількості гідрофільної компоненти збільшується відносна кількість кластерів меншого розміру. Вода, що входить до невеликих кластерів, згідно з рівнянням (3), замерзає при більш низьких температурах, а отже, здійснює більший внесок у зниження міжфазної енергії, обумовлене адсорбційними взаємодіями.

Зміна повітряного середовища на  $\text{CDCl}_3$  певним чином впливає на енергію зв'язування води (див. таблицю, рис. 4), проте зміна величини  $\gamma_S$  не перевищує 20 % і є різноспрямованою для обох досліджених композитів. Ймовірно, заміщення повітря хлороформом супроводжується не тільки зміною взаємного розташування гідрофобної та гідрофільної компонентів, а й певним впливом середовища на структуру міжфазної води. Зокрема, в зразку АМ-1/*Amanita* зі співвідношеннями 2/1 та 9/1 спостерігаються різні сигнали слабоасоційованої води (див. рис. 4, а, б), що утворюється на границі гідратованих поверхонь з органічним середовищем.

**Висновки.** Встановлено, що композитні системи АМ-1/*Amanita* характеризуються значно більшою енергією зв'язування води, ніж вихідні речовини АМ-1 або *Amanita muscaria*. Це може бути використано для створення лікарських композитів зі збільшеним часом утримування біологічно активних речовин, що входять до складу *Amanita muscaria*.

У спектрах композитних систем фіксуються сильно- та слабоасоційовані форми міжфазної води, причому кількість слабоасоційованої на порядок менша і спостерігається лише при високих ( $T > 270$  К) температурах. У середовищі хлороформу кількість слабоасоційованих форм води зростає, і вона реєструється у всьому діапазоні температур.

Виявлено, що при температурах понад 273 К в гідрофобно-гідрофільних системах АМ-1/*Amanita* можливе існування метастабільного твердого стану води.

*Публікація містить результати досліджень, проведених за грантової підтримки цільової програми наукових досліджень НАН України "Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва" за договором № 19-20.*

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Чуйко А.А., Погорельый В.К., Барвинченко В.Н., Липковская Н.А., Ковтюхова Н.И., Туров В.В. Физико-химическое и клиническое обоснование эффективности лекарственных препаратов семейства фитосил. *Химия, физика и технология поверхности*. 1999. **3**. С. 3–9.
2. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния: Чуйко А.А. (ред.). Киев: Наук. думка, 2003. 415 с.
3. Туров В.В., Крупська Т.В., Головань А.П., Андрійко Л.С., Картель М.Т. Композитні системи пролонгованої дії на основі подрібнених лікарських рослин та нанокремнеземів. *Наука та інновації*. 2017. **13**, № 2. С. 59–67 <https://doi.org/10.15407/scin13.02.059>
4. Туров В.В., Крупская Т.В., Головань А.П., Андрійко Л.С., Цапко М.Д., Островская Г.В., Калмыкова О.А., Картель Н.Т. Влияние кремнезема на гидратированность цветов *Hibiscus sabdariffa* в нейтральной и кислой средах. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2016. **14**, № 4. С. 643–660.



5. Surface chemistry in biomedical and environmental science: Blitz J.P., Gun'ko V.M. (Eds.). Dordrecht: Springer, 2006. 443 p. (NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, vol. 228).
6. Younes M., Aggett P., Aguilar F., Crebelli R., Dusemund B., Filipič M., Frutos M.J., Galtier P., Gott D., Gundert-Remy U., Kuhnle G.G., Leblanc J.-C., Lillegaard I.T., Moldeus P., Mortensen A., Oskarsson A., Stankovic I., Waalkens-Berendsen I., Woutersen R.A., Wright M., Boon P., Chrysafidis D., Gürtler R., Mosesso P., Parent-Massin D., Tobbac P., Kovalkovicova N., Rincon A.M., Tard A., Lambré C. Re-evaluation of silicon dioxide (E 551) as a food additive. *EFSA Journal*. 2018. **16**, № 1. P. 1–70. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5088>
7. Oganosilicon chemistry VI: From molecules to materials: Auner N., Weis J. (Eds.). Weinheim: Wiley, 2005. <https://doi.org/10.1002/9783527618224>
8. Takemoto T., Nakajima T., Sakuma R. Isolation of a flycidal constituent ibotenic acid from *Amanita muscaria* and *A. pantherina*. *J. Pharmacol. Soc. Japan*. 1964. **84**. P. 1233–1234.
9. Michelot D., Melendez-Howell L.M. *Amanita muscaria*: chemistry, biology, toxicology and ethnomycology. *Mycol. Res*. 2003. **107**, № 2. P. 131–146.
10. Gun'ko V.M., Turov V.V., Pakhlov E.M., Krupska T.V., Borysenko M.V., Kartel M.T., Charmas B. Water inter actions with hydrophobic versus hydrophilic nanosilica. *Langmuir*. 2018. **34**, № 40. P. 12145–12153. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03110>
11. Туров В.В., Гунько В.М. Кластеризованная вода и пути ее использования. Киев: Наук. думка, 2011. 313 с.
12. Gun'ko V.M., Turov V.V. Nuclear magnetic resonance studies of interfacial phenomena. New York: Taylor & Francis, 2013. 1040 p.
13. 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**, № 1–3. P. 125–172.
14. Gun'ko V.M., Turov V.V., Krupska T.V., Ruban A.N., Kazanets A.I., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J. Interfacial behavior of silicone oils interacting with nanosilica and silica gels. *J. Colloid Interface Sci*. 2013. **394**. P. 467–474. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.026>

Надійшло до редакції 03.09.2020

## REFERENCES

1. Chuiko, A. A., Pogorely, V. K., Barvinchenko, V. N., Lipkovskaya, N. A., Kovtyukhova, N. I. & Turov, V. V. (1999). Physicochemical and clinical substantiation of the effectiveness of drugs of the Phytosil family. Chemistry, physics, and technology of surface, 3, pp. 3-9 (in Russian).
2. Chuiko, A. A. (Ed.). (2003). Medical chemistry and clinical applications of silica dioxide. Kiev: Naukova Dumka (in Russian).
3. Turov, V. V., Krupskaya, T. V., Golovan, A. P., Andriyko, L. S. & Kartel, M. T. (2017). Prolonged composite systems based on crushed medicinal plants and nanosilica. *Nauka innov.*, 13, No. 2, pp. 59-67 (in Russian). <https://doi.org/10.15407/scin13.02.059>
4. Turov, V. V., Krupskaya, T. V., Golovan, A. P., Andriyko, L. S., Tsapko, M. D., Ostrovskaya, G. V., Kalmykova, O. A. & Kartel, M. T. (2016). The effect of silica on the hydration of *Hibiscus sabdariffa* flowers in neutral and acidic environments. *Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies*, 14, No. 4, pp. 643-660 (in Russian).
5. Blitz, J. P. & Gun'ko, V. M. (Eds.). (2006). Surface chemistry in biomedical and environmental science, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry (vol. 228). Dordrecht: Springer.
6. Younes, M., Aggett, P., Aguilar, F., Crebelli, R., Dusemund, B., Filipič, M., Frutos, M.J., Galtier, P., Gott, D., Gundert-Remy, U., Kuhnle, G.G., Leblanc, J.-C., Lillegaard, I.T., Moldeus, P., Mortensen, A., Oskarsson, A., Stankovic, I., Waalkens-Berendsen, I., Woutersen, R.A., Wright, M., Boon, P., Chrysafidis, D., Gürtler, R., Mosesso, P., Parent-Massin, D., Tobbac, P., Kovalkovicova, N., Rincon, A.M., Tard, A. & Lambré, C. (2018). Re-evaluation of silicon dioxide (E 551) as a food additive. *EFSA Journal*, 16, No. 1, pp. 1-70. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5088>
7. Auner, N. & Weis, J., (Eds.) (2005). Oganosilicon chemistry VI: From molecules to materials. Weinheim: Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527618224>

8. Takemoto, T, Nakajima, T. & Sakuma, R. (1964). Isolation of a flycidal constituent ibotenic acid from *Amanita muscaria* and *A. pantherina*. J. Pharmacol. Soc. Japan, 84, pp. 1233-1234.
9. Michelot, D. & Melendez-Howell, L. M. (2003). *Amanita muscaria*: chemistry, biology, toxicology and ethnomycology. Mycol. Res., 107, No. 2, pp. 131-146.
10. Gun'ko, V. M., Turov, V. V., Pakhlov, E. M., Krupська, T. V., Borysenko, M. V., Kartel, M. T. & Charnas, B. (2018). Water inter actions with hydrophobic versus hydrophilic nanosilica. Langmuir, 34, No. 40, pp. 12145-12153. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03110>
11. Turov, V. V. & Gun'ko, V. M. (2011). Clustered water and ways of using it. Kiev: Naukova Dumka (in Russian).
12. Gun'ko, V.M. & Turov, V.V. (2013). Nuclear magnetic resonance studies of interfacial phenomena. New York: Taylor & Francis.
13. 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, No. 1-3, pp. 125-172.
14. Gun'ko, V. M., Turov, V. V., Krupська, T. V., Ruban, A. N., Kazanets, A. I., Leboda, R. & Skubiszewska-Zieba, J. (2013). Interfacial behavior of silicone oils interacting with nanosilica and silica gels. J. Colloid Interface Sci., 394, pp. 467-474. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.026>

Received 03.09.2020

T.V. Krupська, N.V. Yelahina,  
I.S. Protsak, V.V. Turov

Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv  
E-mail: krupська@ukr.net

#### INTERPHASE PHENOMENA IN A COMPOSITE SYSTEM BASED ON METHYLSILICA AND CRUSHED MUSHROOMS *AMANITA MUSCARIA*

<sup>1</sup>H NMR spectroscopy revealed that AM-1/*Amanita* composite systems are characterized by the significantly higher water binding energy than the starting materials, which can be used to create drug composites with increased retention time of biologically active substances that are a part of the fungus *Amanita muscaria*. It is investigated that the amount of weakly associated water is an order of magnitude smaller and is observed only at high temperatures ( $T > 270$  K), whereas, in the chloroform medium, the number of weakly associated forms of water increases, and it is registered in the whole temperature range. It was found that, at temperatures  $T > 273$  K in hydrophobic-hydrophilic systems AM-1/*Amanita*, the existence of a metastable solid state of water is possible.

**Keywords:** methylsilica, *Amanita muscaria* fungus, composite system, weakly associated water.