



УДК 663.551.5.086

Кузьмин О.В., канд. техн. наук

Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского, г. Донецк, Украина, e-mail: kuzmin_ovl@mail.ru

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ^1H ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ В ПРОЦЕССЕ СОЗДАНИЯ ВОДОК

Kuzmin O.V., Cand. Sc. (Tech.)

Donetsk National University of Economics and Trade named after Mykhayilo Tugan-Baranovsky, Donetsk, Ukraine, e-mail: kuzmin_ovl@mail.ru

USAGE OF ^1H NMR SPECTROSCOPY IN THE PROCESS OF CREATING VODKAS

Цель. Изучение перспективности использования ^1H ЯМР-спектроскопии для определения стабилизации структуры водно-спиртовых смесей, в зависимости от типа технологической воды в процессе создания сортировок (водок).

Методика. ^1H ЯМР спектроскопия водно-спиртовых смесей, методы оценки физико-химических и органолептических показателей воды, этилового спирта, водно-спиртовых смесей, водок.

Результаты. Теоретически обоснована зависимость и характер установления стабильной структуры водно-спиртовых смесей, а также установления термодинамического равновесия от внешних факторов: природы растворителя, концентрации субстрата, температуры, уровня pH среды. Экспериментально исследованы различные типы технологической воды, этиловый спирт, водно-спиртовые смеси. Для проведения ^1H ЯМР исследований подобрано научное и сертифицированное оборудование, а также необходимые приборы, материалы, реактивы и посуда. Утвержден порядок проведения исследований, а также разработана методика выполнения работ по ^1H ЯМР-спектроскопии.

Научная новизна. На основании проведенного исследования установлены принципиальные различия водно-спиртовых смесей, полученных из этилового спирта и различных типов технологической воды, которые за счет стабильной/нестабильной структуры (установившегося/неустановившегося термодинамического равновесия) влияют на органолептические показатели конечного продукта.

Практическая значимость. Полученные образцы технологической воды напрямую влияют на структуру водно-спиртовых смесей, которые имеют отличительные физико-химические и органолептические показатели. Моделирование структуры водно-спиртовых смесей предполагает производство водок с заданными качественными характеристиками.

Ключевые слова: водка, водно-спиртовые смеси, ^1H ЯМР-спектроскопия, гидроксильные протоны, водородные связи, термодинамическое равновесие.

Постановка проблемы. На сегодняшний день спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) по праву завоевала популярность среди спектроскопических методов исследования за счет своей простоты и полноты информации, тем самым облегчая и ускоряя химические исследования. ЯМР-спектроскопия нашла широкое применение в разных отраслях науки: медицине, биологии, физике, химии, геологии, материаловедении, а также промышленности и сельском хозяйстве.

Особенно трудно переоценить роль ЯМР-спектроскопии в пищевой химии при исследовании комплексных систем, от простейших органических молекул до сложнейших макромолекулярных ансамблей и их комплексов. В литературе есть достаточное



количество публикаций, которые посвящены исследованиям пищевых систем с помощью ЯМР: мясо, рыба, молочные продукты, овощи, фрукты, соки, выпечка, сыр и алкогольная продукция.

Наиболее широкое распространение получила ЯМР-спектроскопия на ядрах самого легкого изотопа водорода 1H – протонах (изотопа протия 1H). Поэтому спектры, измеренные на этих ядрах, называются спектрами протонного магнитного резонанса (ПМР) или просто протонными спектрами. На их долю приходится около 90% всех исследований спектров ЯМР, большинство из них работают в режиме Фурье-преобразования.

Анализ последних исследований и публикаций. Принцип работы ЯМР-спектроскопии основан на изучении магнитных свойств некоторых атомных ядер при помещении их в сильное магнитное, постоянное или переменное высокочастотное (ВЧ) поле, способных резонировать на характеристичных частотах в радиочастотном диапазоне электромагнитного спектра.

Эта способность основана на существовании у некоторых ядер собственного механического момента – ненулевого спина, который определяется суммой спинов (I) всех входящих в него протонов (Z) и нейтронов (N) [1]. Спин ядер изотопов с четным числом протонов и четным числом нейтронов всегда равен нулю (нулевой момент), поэтому на таких ядрах невозможно наблюдать ЯМР [2].

Пусть атомное ядро A_ZX содержит Z протонов и $N = A - Z$ нейтронов (A – массовое число, X – символ химического элемента), тогда I – спиновое квантовое число ядра [2]:

– $I = 0$, если A – четное при четных Z и N (ядра: 4_2He , $^{12}_6C$, $^{16}_8O$, $^{28}_{14}Si$, $^{32}_{16}S$, $^{40}_{20}Ca$, ...);

– $I = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ если A – нечетные (ядра: 1_1H , 3_2He , 7_3Li , $^{13}_6C$, $^{17}_{80}O$, $^{31}_{15}P$, ...);

– $I = 1, 2, 3, \dots$ если A – четное при нечетных Z и N (ядра: 2_1D , $^{10}_5B$, $^{14}_7N$, ...).

Для всех известных в настоящее время стабильных ядер значение I лежит в пределах $0 \dots 6$.

Каждая группа протонов имеет свой химический сдвиг (δ), который определяет положение резонансного сигнала протона в спектре ЯМР [2-4]. Его нельзя измерить по абсолютной шкале, он является безразмерным параметром, за единицу измерения которого принимается 1 млн доля (м.д.) (ppm; parts per million; промилле) либо напряженности поля, либо резонансной частоты, относительно условного нуля – сигнала эталонного соединения [2; 5].

Резонансная частота сигнала зависит от типа ядра и индукции магнитного поля, что позволяет идентифицировать ядра в различном химическом окружении [1].

Значение химического сдвига определяется по формуле [2; 5]:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{f} \cdot 10^6, \quad (1)$$

где ν – резонансная частота сигнала, Гц;

ν_0 – резонансная частота стандарта, Гц;

H – рабочая частота спектрометра, МГц.

Для подавляющего числа органических соединений сигналы протонов в спектрах 1H находятся в интервале $\delta = 0 \dots 15$ ppm (рисунок 1).

Положение компонентов в ЯМР-спектре принято описывать относительно начала безразмерной шкалы [1]:



– при расположении сигналов в левой части – компонента сигнала мультиплета находится в более «слабом поле» («слабосвязанный» спектр; наблюдается эффект дезраширования; парамагнитный сдвиг; более высокая частота сигнала);

– при расположении сигнала в правой части – компонента мультиплета находится в более «сильном поле» («сильносвязанный» спектр; наблюдается эффект экранирования; диамагнитный сдвиг; более низкая частота сигнала).

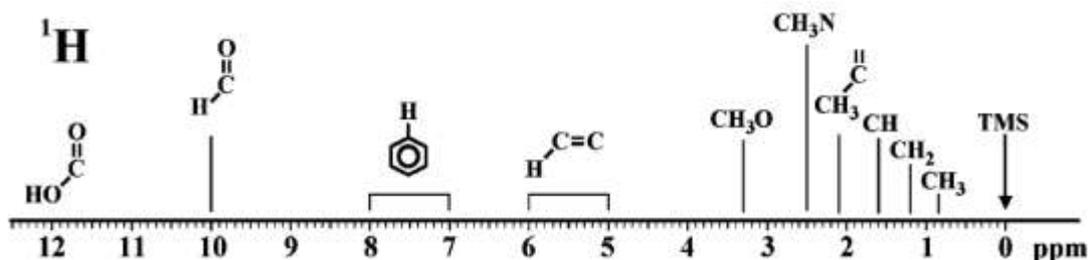


Рисунок 1 – Диапазон ^1H ЯМР химических сдвигов отдельных структурных групп органических соединений [1]

Значения химического сдвига обычно приводят с двумя знаками после запятой. В зависимости от формы протонных мультиплетов, для синглета указывается то значение δ , при котором наблюдается сигнал; для дублета указывается среднее значение δ для двух значений компонентов мультиплета; для триплета, квадруплета и других мультиплетов указывается значение химического сдвига двумя значениями – положением крайнего левого и крайнего правого компонентов мультиплета.

Многие исследователи в области ^1H ЯМР-спектроскопии в качестве наглядного примера приводят либо спектры воды, либо спектры этанола [2-4; 6; 7] – как самые понятные с аналитической точки зрения вещества.

Bloch F. и др. [8] впервые получили ^1H ЯМР-спектр «низкого разрешения» H_2O (рисунок 2, а) в 1946 г. В 1951 г. Arnold J.T. и др. [7] впервые получили ^1H ЯМР-спектр «высокого разрешения» этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (рисунок 2, б).



а – H_2O [8]; б – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [7] – (слева направо) протоны гидроксильной (OH), метиленовой (CH_2) и метильной (CH_3) групп

Рисунок 2 – ^1H ЯМР-спектры

Более чем за 60 лет со дня получения первых ЯМР-спектров изучение данного вопроса претерпело ряд внутренних аспектов, которые занимают заслуженное место как в работах выдающихся ученых, так и представляют интерес для наших исследований и уже сегодня требуют детального переосмысления.



На первый взгляд может показаться, что это довольно простые органические молекулы, тогда как выясняется большое многообразие деталей более высокого порядка, таких как химический сдвиг, спин-спиновое взаимодействие, химический обмен, водородные связи [4].

Спектры ^1H ЯМР воды. Вода в жидком виде ($T = 300\text{ K}$; без растворителя) – химический сдвиг H_2O -протонов $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 4,7\text{ ppm}$, вода в газообразном виде – $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 3,4\text{ ppm}$. Для жидкой воды в других растворителях положение сигнала меняется, так, в ацетоне- d_6 $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 2,84\text{ ppm}$.

Такое положение химических сдвигов H_2O протонов воды в большей степени определяется межмолекулярным вкладом вследствие наличия водородных связей, которые дезкранируют протоны воды [5].

Химические сдвиги в водных растворах электролитов вызывают парамагнитные сдвигающие реагенты, которые представлены катионами и анионами: H_2O протоны воды с катионами сдвигаются в слабое поле, а также могут приводить к изменению формы сигналов – уширению/сужению (Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}), анионы уменьшают эффект водородной связи [5].

Спектры ^1H ЯМР этанола. Химические сдвиги этанола имеют следующие характеристики:

– в жидком виде ($T = 300\text{ K}$; безводный; без растворителя) $\delta_{\text{CH}_3} = 1,2 \dots 1,3\text{ ppm}$; $\delta_{\text{CH}_2} = 3,7\text{ ppm}$; $\delta_{\text{OH}} = 5,3 \dots 5,5\text{ ppm}$;

– для безводного (чистого) этанола в ацетоне- d_6 $\delta_{\text{CH}_3} = 1,10 \dots 1,12\text{ ppm}$; $\delta_{\text{CH}_2} = 3,55 \dots 3,57\text{ ppm}$; $\delta_{\text{OH}} = 5,26 \dots 5,39\text{ ppm}$;

– для этанола в присутствии тетраметилсилана (ТМС) $\delta_{\text{CH}_3} = 1,17\text{ ppm}$; $\delta_{\text{CH}_2} = 3,62\text{ ppm}$; $\delta_{\text{OH}} = 5,47\text{ ppm}$;

– для парообразного состояния этанола $\delta_{\text{CH}_3} = 3,6\text{ ppm}$; $\delta_{\text{CH}_2} = 6,0\text{ ppm}$; $\delta_{\text{OH}} = 2,8\text{ ppm}$.

Согласно исследованиям Ferris T.D. и др. [6], химический сдвиг гидроксильного протона (OH) в присутствии растворителей, при заданной концентрации этанола имеет значения: в присутствии тетрахлорметана (CCl_4) – $\delta_{\text{OH}} = 0,7\text{ ppm}$; дейтерохлороформа (CDCl_3) – $\delta_{\text{OH}} = 1,1\text{ ppm}$.

Молекула этанола состоит из 6 протонов, расположенных в трёх протонсодержащих группах – метильной (CH_3), метиленовой (CH_2) и гидроксильной (OH), которые имеют следующие закономерности [1; 3-5; 7]:

– характеристическая относительная интенсивность сигналов $\text{CH}_3:\text{CH}_2:\text{OH}$ пропорциональна числу протонов – 3:2:1;

– группы протонов CH_3 , CH_2 , OH находятся в химически неэквивалентных условиях, т.е. протоны CH_3 -группы не эквивалентны протонам групп CH_2 и OH ;

– благодаря взаимной упорядоченности спинов группы CH_3 , CH_2 , OH входят в резонанс одна за другой в соответствии со значениями констант экранирования этих протонов;

– химические сдвиги групп протонов CH_3 , CH_2 , OH в спектре упорядочены по их электроотрицательности;

– расщепление резонансных сигналов CH_3 , CH_2 , OH на отдельные линии представляет собой структуру спектра, которая упорядочена и представлена в виде мультиплета.

Согласно правилу расщепления резонансного сигнала за счет соседних спинов (спин-спиновое взаимодействие), резонансный сигнал расщепляется на $2J + 1$ линий, где J – спин всех протонов соседней группы, причем $J = nI$, где n – количество протонов в протонных группах; I – спин одного протона.



Поскольку для ^1H спин одного протона $I = 1/2$, то расщепление резонансного сигнала за счет спин-спинового взаимодействия можно определить как n эквивалентных протонов расщепляют протонный резонанс соседней группы на $(n + 1)$ линий с распределением интенсивностей по треугольнику Паскаля (рисунок 3) [1; 4; 5].

Количество соседних протонов n	Интенсивность компонентов системы	Число компонентов системы $n + 1$	Название сигнала
0	1	1	синглет (s)
1	1 1	2	дублет (d)
2	1 2 1	3	триплет (t)
3	1 3 3 1	4	квартет (q)
4	1 4 6 4 1	5	квинтет (qi)
5	1 5 10 10 5 1	6	секстет (sx)
6	1 6 15 20 15 6 1	7	септет (sp)

Рисунок 3 – Треугольник Паскаля при разложении ряда с номером n на относительные интенсивности $(n + 1)$ линий мультиплета [1; 3; 5]

Треугольник Паскаля характеризуется следующими особенностями: на вершине и по бокам треугольника стоят единицы, каждое число равно сумме двух расположенных над ним чисел, строки треугольника Паскаля симметричны относительно вертикальной оси.

Интенсивность компонентов (рисунок 3) дает различные формы сигналов при их отображении, которые представлены на рисунок 4.

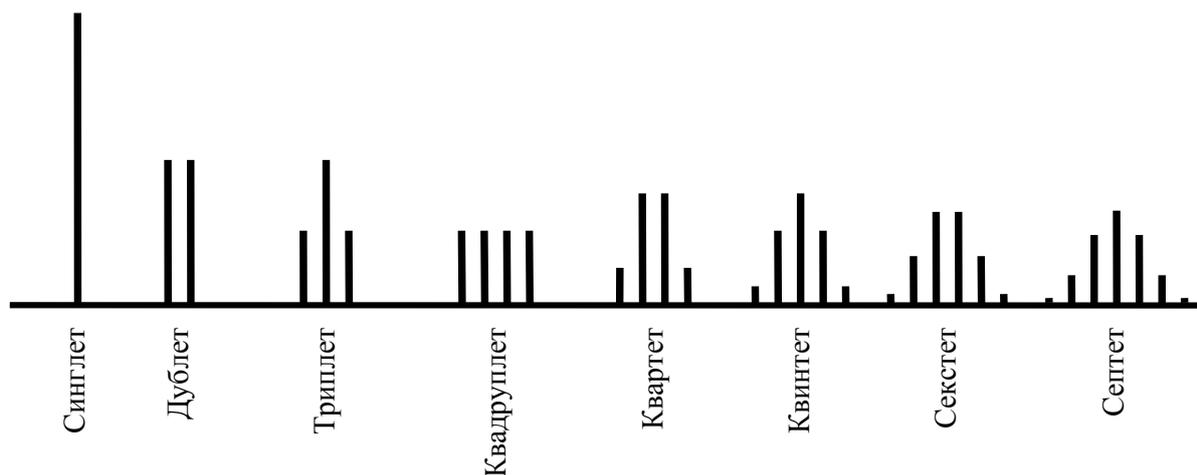


Рисунок 4 – Различные формы протонных мультиплетов [1]

Спин-спиновое взаимодействие ансамблей CH_3 -, CH_2 -, OH - групп может проявляться только в безводном (чистом, сухом) этаноле, из которого удалены все примеси кислот и оснований, в отсутствие межмолекулярного протонного обмена в результате имеет место следующее [2; 4]:

- протоны метильной CH_3 -группы расщепляют сигнал метиленовой CH_2 -группы на четыре компоненты в квартет (q) с соотношением интенсивностей 1:3:3:1;
- протоны метиленовой CH_2 -группы расщепляют сигнал метильной CH_3 -группы на три компоненты в триплет (t) с соотношением интенсивностей 1:2:1 (рисунок 5);

- протон гидроксильной OH -группы расщепляет каждую компоненту квартета метиленовой CH_2 -группы на две компоненты в двойной квартет (рисунок 5);
- протоны метиленовой CH_2 -группы расщепляют сигнал гидроксильной OH -группы на три компоненты в триплет (t) с соотношением интенсивностей (1:2:1) (рисунок 5).

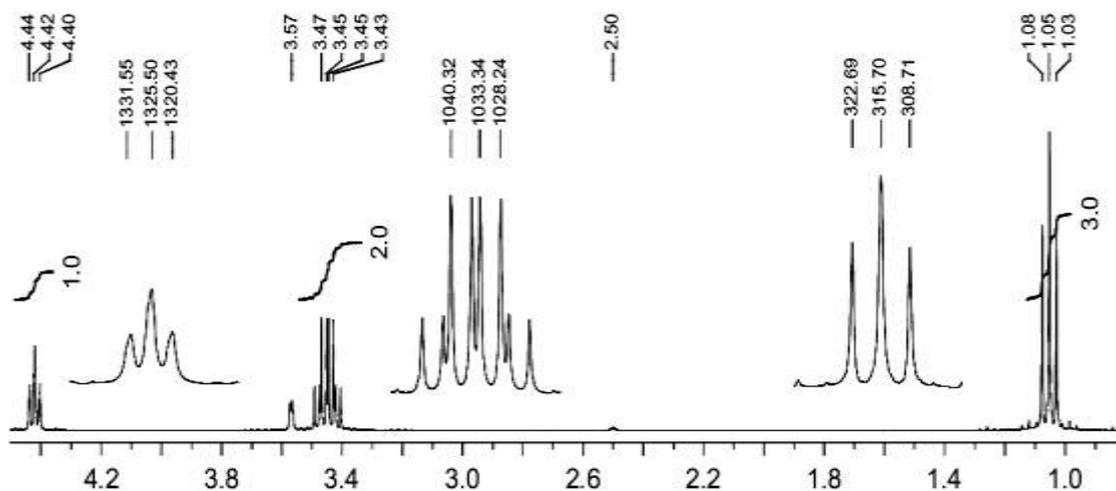


Рисунок 5 – 1H ЯМР-спектр безводного этанола в диметилсульфоксиде- d_6 (DMSO- d_6) в отсутствие протонного обмена, при 300 МГц [3]

Действительно, отсутствие протонного обмена при спин-спиновом взаимодействии можно охарактеризовать тем, что гидроксильный протон долгое время связан с кислородом, а условия для того, чтобы побудить кислород к выделению (обмену), не созданы [4]. Кислород, в силу своей высокой электроотрицательности, притягивает электрон из валентного водорода OH , уменьшая тем самым диамагнитное экранирование ядра и вызывая ее резонанс, который появляется на более высокой частоте по отношению к CH_2 - или CH_3 -группе протонов.

Наличие межмолекулярного протонного обмена (OH -протонов) при спин-спиновом взаимодействии предполагает, что гидроксильный протон (OH) этанола может обмениваться со свободными ионами водорода H^+ в матрице, которые генерируются принесенной водой, либо следовыми количествами добавленной кислоты, щелочи или диссоциированного этанола. Скорость обмена (высокая, низкая) пропорциональна числу свободных ионов в матрице.

Фактическое расположение центра широкого обменного сигнала зависит от того, сколько воды (или альтернативного обменного места) присутствует, а также от разницы в химических сдвигах протонов двух сред [4].

Спин-спиновое взаимодействие ансамблей CH_3 -, CH_2 -, OH -групп при наличии обмена с OH -группой характеризуются следующим [2, 4]:

- протоны метильной CH_3 -группы расщепляют сигнал метиленовой CH_2 -группы на четыре компоненты в квартет (q) с соотношением интенсивностей 1:3:3:1 (рисунок 6);
- протоны метиленовой CH_2 -группы расщепляют сигнал метильной CH_3 -группы на три компоненты в триплет (t) с соотношением интенсивностей 1:2:1 (рисунок 6);
- отсутствие проявления в спектре спин-спинового взаимодействия между метиленовой CH_2 - и гидроксильной OH -группами за счет химического обмена, в результате чего триплетный сигнал гидроксильной OH -группы превращается в один узкий или уширенный сигнал (синглет s) (рисунок 6); сигнал метиленовой CH_2 -группы остается квартетом.

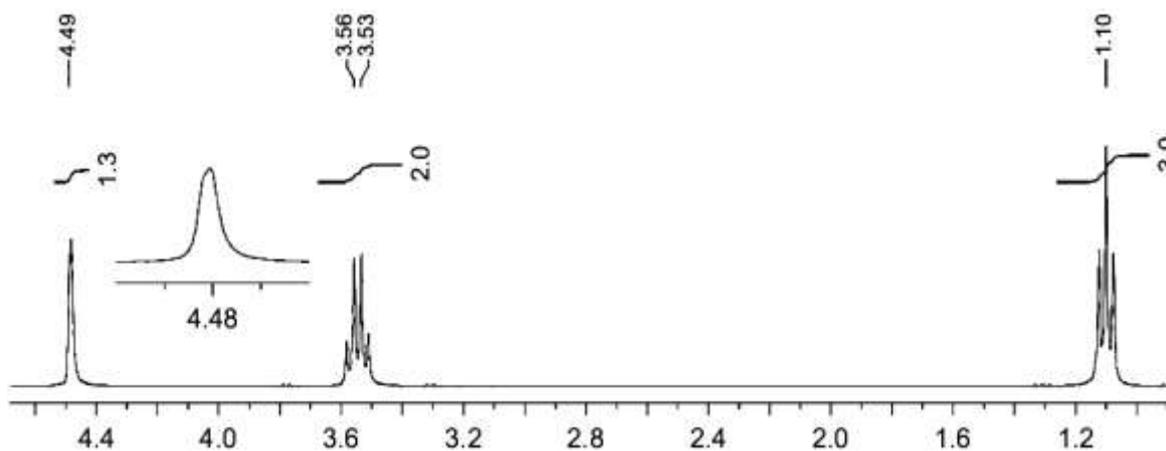


Рисунок 6 – ^1H ЯМР спектр етанолу (300 МГц) в CDCl_3 при наявності протонного обміну [3]

CH_2 -, CH_3 -протони мають суттєво більші енергії зв'язу, в отличие від OH зв'язаних з гетероатомом протонів, завдяки чому CH -протони мають більшу ширину ліній і їх хімічний зсув значно більш стійкий до таких зовнішніх факторів, як природа розчинника, концентрація субстрату, температура, рН середовища [2; 3].

Природа розчинника. Залежність резонансу гідроксильного OH -протона і його хімічного зсуву від природи розчинника (полярний, неполярний, ароматичний) пояснюється утворенням водородних зв'язків [2]. Водородна зв'язь зменшує електронну густоту навколо гідроксильного протона, що призводить до ослаблення екранування і зміщенню сигналу в область слабого поля. Полярні розчинники ускладнюють картину водородної зв'язу, так як самі можуть її утворювати. Внутримолекулярні водородні зв'язу в меншій ступені піддані впливу оточення, ніж міжмолекулярні.

В спектрі чистого етанолу гідроксильний протон проявляється в формі триплету при $\delta_{\text{OH}} = 5,35$ ppm. В неполярному розчиннику (дейтерохлороформ) при концентрації 5-20% хімічний зсув гідроксильного протона знаходиться в діапазоні $\delta_{\text{OH}} = 2 \dots 4$ ppm. При екстраполяції до нескінченно розбавлення або до газової фази цей сигнал зміщується в більш сильне поле до $\delta_{\text{OH}} = 0,5$ ppm.

Концентрація субстрату. Хімічні зсуви CH -протонів, в отличие від OH -протонів, дуже слабо залежать від концентрації, тому мають той же порядок, що і при зміні розчинника. Особливо помітні зміни хімічних зсувів при розбавленні неполярним розчинником речовин, схильних до самоасоціації за рахунок міжмолекулярних водородних зв'язків [2]. При цьому сигнали протонів, безпосередньо учасників в утворенні водородних зв'язків, зміщуються по мірі розбавлення розчину в сильне поле. З збільшенням ступеня асоціації відповідний сигнал зміщується в слабе поле.

Температура. Температура суттєво впливає на хімічний зсув протонів, зв'язаних з електроотрицательними гетероатомами (OH -група) і схильних до асоціації за рахунок водородних зв'язків, які дають зсув на більш високих частотах резонансу [7]. По мірі збільшення температури міжмолекулярні водородні зв'язу ослаблюються, що може призвести до їх розриву, тому сигнал гідроксильного протона зміщується в сильне/високе поле [2].

рН середовища. В водно-спиртових сумісях (ВСС) функціонують групи, знаходячись як в протонізованій, так і депротонізованій формі, а також в хімічному

равновесии, которое определяется концентрацией ионов водорода и связано с протеканием реакций:



В соответствии с законом действующих масс, химическое равновесие представляет собой константу равновесия - pK , которая совместно с уровнем pH влияет на химический сдвиг δ , согласно модифицированного уравнения Хендерсона-Хассельбалха:

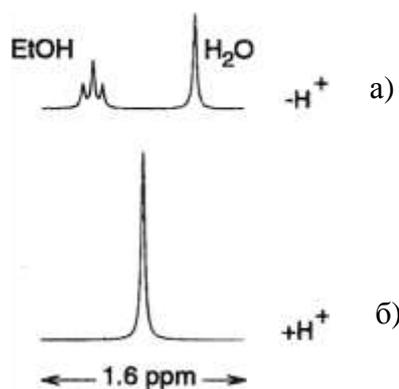
$$\delta = \delta_i + \sum_{i=1}^N (\delta_{i+1} - \delta_i) \frac{10^{\delta i - \delta \hat{E}_i}}{1 + 10^{\delta i - \delta \hat{E}_i}} \quad (2)$$

Различные зарядовые состояния молекул приводят к различию в электронном распределении, что сказывается на значениях химических сдвигов δ_i и δ_{i+1} соответствующих форм. При измерении 1H ЯМР для различных значений pH в области быстрого обмена наблюдается сигнал, химический сдвиг которого изменяется в зависимости от концентрации ионов гидроксония.

Чем меньше значения pH , тем в более слабом поле находится сигнал.

Поэтому протонный обмен можно ускорять либо замедлять, изменяя уровень pH за счет добавления очень небольшого количества воды, кислоты (например HCl) или щелочи (например $NaOH$).

Добавление воды в качестве протонного растворителя в чистый этанол в небольшом количестве приводит к относительно медленному протонному обмену, поэтому можно зарегистрировать отдельные сигналы для протонов OH и H_2O (рисунок 7, а) [3]. При увеличении доли воды OH -обмен ускоряется, отдельные резонансные пики OH сливаются и принимают взвешенное среднее положение, которое определяется химическими сдвигами OH -групп и относительной концентрацией этанола и воды.



а – в отсутствии примесей кислоты; б – в присутствии примесей кислоты

Рисунок 7 – 1H ЯМР спектры резонансов гидроксильных протонов этанола и воды

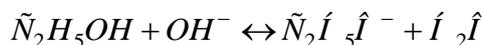
Добавление кислоты (кислотных ионов H^+) даже в малых количествах приводит к исчезновению расщеплений и превращению сигнала OH -группы в синглет (рисунок 7, б) [4]. Этот эффект обусловлен быстрым обменом гидроксильного протона спирта с ионами H^+ из окружения. Теперь протон может протонировать и депротонировать кислород очень быстро по меркам ЯМР (менее 10^{-6} с), так как процесс катализируется кисло-



той [4]. Скорость этого обмена достаточно велика для того, чтобы «усреднить» электронное окружение протона и свести к нулю возможность наблюдения спин-спинового взаимодействия с протонами соседней CH_2 -группы.

Скорость обмена может быть уменьшена обработкой раствора или растворителя кальцинированной содой (Na_2CO_3), окисью алюминия или цеолитами.

Добавление щелочи катализирует протонный обмен OH -группы благодаря равновесию [2]:



Это приводит к тому, что протонный эффект происходит настолько часто, что эффект спин-спинового взаимодействия усредняется, и вместо тонкой структуры наблюдается одиночный пик [2].

Что касается наших исследований, то использование 1H ЯМР-спектроскопии является актуальным при изучении характера и механизма образования водородных связей между молекулами воды и спирта в ВСС и алкогольных системах.

С химической точки зрения водка является довольно простой физико-химической системой – смесью спирта и воды, которая обработана специальными сорбентами с внесением нелетучих ингредиентов либо без них и крепостью от 37,5 до 56,0%. Однако каждый водочный бренд имеет свои отличия как на молекулярном уровне, так и по вкусовому восприятию.

Исследования, проведенные Ну Н. и др. в работе [9], подтверждают, что эти различия существенны как на этапе создания ВСС, так и в конечном продукте – коммерческой водке. Основные различия обусловлены водородными связями, то есть их прочностью, что подтверждается различными методами исследования, такими как 1H ЯМР-спектроскопия, ИК-Фурье-спектроскопия, спектроскопия КРС. Результаты исследования 1H ЯМР и ИК-Фурье-спектроскопии показывают наличие в воде гидратов структуры $EtOH^*(5,3 \pm 0,1)H_2O$, которые наблюдаются как в ВСС, так и в водке. Авторы [9] связывают долю гидратов $EtOH^*(5,3 \pm 0,1)H_2O$ в водке и восприятие её органолептических показателей.

В работе Nose A. и др. [10] изучено влияние примесей, таких как соли, кислоты, фенолы на укрепление водородных связей в ВСС а также в готовом продукте, в данном случае саке. В работе [9] установлено, что примесные соединения влияют на молекулярную динамику в процессе гидратации этанола, предположительно на прочность водородных связей. В ней вводится понятие «structurability», дословно «способность к структурированию» – параметр, который определяет способность водки (алкогольной продукции) к упорядочению в своей структуре молекул воды.

Большое внимание в работе [9] уделено 1H ЯМР-спектрам гидроксильного протона воды и спирта. H_2O -протоны воды во всех образцах представлены в виде узкого синглета с химическим сдвигом на уровне 5 ppm. Спектры показывают в некоторых образцах появление второго уширенного пика OH сигнала, который находится на уровне 5,5 ppm. Это слабopольный пик OH -этанола, который разделен с сигналом протона воды, что свидетельствует о наличии слабых водородных связях этанола.

Формирование целей статьи. Целью наших исследований является изучение перспективности использования 1H ЯМР-спектроскопии для определения стабилизации структуры ВСС, в зависимости от типа технологической воды в процессе создания сортировок (водок).

Исследования проводили в рамках научно-исследовательской работы «Оптимизация технологических процессов производства водки с использованием электрохимической активации и методов контроля показателей качества».

Изложение основного материала исследования. Для проведения экспериментов и измерений использовано научное и сертифицированное оборудование предприятий: ООО «Донецкий ликеро-водочный завод «Лик»; ИнФОРУ им. Л.М. Литвиненко НАН Украины (г. Донецк); Донецкий региональный испытательный центр воды коммунального предприятия «Компания «Вода Донбасса», а также необходимые приборы, материалы, реактивы и посуда:

– Фурье-ЯМР-спектрометр Bruker Avance II (400 МГц) (рисунок 8): напряженность магнитного поля – 9,4 Тл; рабочая частота на ^1H – 400 МГц; погрешность измерения химических сдвигов для $^1\text{H} \pm 0,0005$ ppm; датчик широкополосный, инверсный с автоматической настройкой и Z-градиентом; 5 мм ампулы; термостатирующая система (+25°C ÷ +100°C);



а)



б)

а – блок магнита; б – консоль электронного оборудования

Рисунок 8 – Внешний вид Фурье-ЯМР-спектрометра Bruker Avance II (400 MHz)

– капилляр специальной формы с дейтерорастворителем – $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (ацетон-d₆, дейтероацетон, ДАЦ; атомная доля дейтерия – 99,88%; содержание влаги – 0,018%; $t_{\text{кун}} = +56,2 \dots +57^\circ\text{C}$; $t_{\text{пл}} = -94 \dots -95,4^\circ\text{C}$; химический сдвиг при $^1\text{H} \delta = 2,05 \dots 2,07$ ppm. Растворитель, который содержит в молекуле только один тип протонов – дейтерий;

– ампулы №507-HP (рисунок 9) высокой точности для ЯМР-спектроскопии высокого разрешения (частота 400 МГц): стандартная длина – 178 мм; внешний диаметр – $4,97 \pm 0,006$ мм; внутренний диаметр – $4,20 \pm 0,012$ мм; кривизна $\pm 0,0006$ мм;

– мерная пипетка;

– дозатор;

– спирт этиловый ректификованный (СЭР) класса «Люкс» по ДСТУ 4221:2003 «Спирт этиловый ректификований. Технічні умови»: содержание альдегидов в безводном спирте (б.с.), в пересчете на уксусный альдегид – 1,3 мг/дм³; содержание сивушных масел в б.с.: пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый и изоамиловый – 1,5 мг/дм³; содержание сложных эфиров в б.с., в пересчете на уксусно-этиловый эфир – 1,3 мг/дм³; содержание метанола в б.с. – 0,0022 об. %;



1 – дозаторы; 2 – мерная пипетка; 3 – колба с дейтерорастворителем;
4 – ампулы 5 мм; 5 – ампула 10 мм; 6 – колпачки

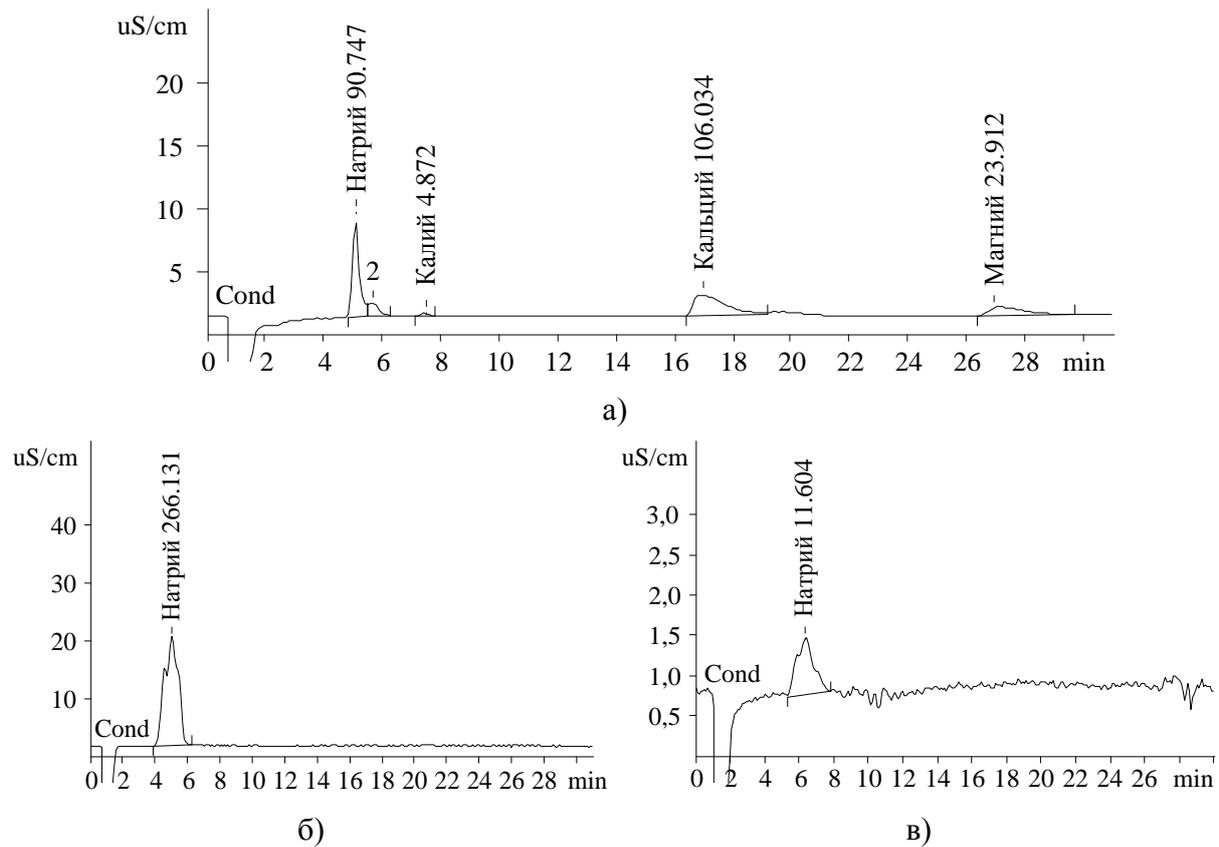
Рисунок 9 – Материалы для пробоподготовки при использовании жидкостного датчика

– питьевая вода по ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством» с исходной характеристикой: сухой остаток – 867 мг/дм³; удельная электрическая проводимость – 1150 мкСм/см; pH – 7,01; окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) – «+» 271 мВ; общая жёсткость – 7,93 ммоль/дм³; окисляемость перманганатная – 4,27 мг O₂/дм³; массовая концентрация (МК) натрия – 90,75 мг/дм³; МК калия – 4,87 мг/дм³; МК аммония – <2,0 мг/дм³; МК кальция – 106,03 мг/дм³; МК магния – 23,91 мг/дм³; общая щёлочность – 5,38 ммоль/дм³. На рисунке 10, а представлена хроматограмма ионного состава питьевой воды, полученная на ионном хроматографе «Metrohm 792» с погрешностью измерения ±0,1 мг/дм³;

– вода, умягченная за счет Na-катионитного обмена, по СОУ 15.9-37-237:2005 «Вода підготовлена для лікєро-горілочного виробництва. Технічні умови», с характеристикой: сухой остаток – 695 мг/дм³; удельная электрическая проводимость 1070 мкСм/см; pH – 6,71; ОВП – «+» 288 мВ; общая жёсткость – <0,05 ммоль/дм³; окисляемость перманганатная – 2,36 мг O₂/дм³; МК натрия – 266,1 мг/дм³; МК калия – <2,0 мг/дм³; МК аммония – <2,0 мг/дм³; МК кальция – <2,0 мг/дм³; МК магния – <2,0 мг/дм³; общая щёлочность – 4,12 ммоль/дм³. Хроматограмма ионного состава воды представлена на рисунке 10 б;

– вода технологическая – деминерализованная посредством обратного осмоса по СОУ 15.9-37-237:2005 «Вода підготовлена для лікєро-горілочного виробництва. Технічні умови», с характеристикой: сухой остаток – 15 мг/дм³; удельная электрическая проводимость – 20,7 мкСм/см; pH – 5,05; ОВП – «+» 393 мВ; общая жёсткость – <0,05 ммоль/дм³; окисляемость перманганатная – 0,46 мг O₂/дм³; МК натрия – 11,60 мг/дм³; МК калия – <2,0 мг/дм³; МК аммония – <2,0 мг/дм³; МК кальция – <2,0 мг/дм³; МК магния – <2,0 мг/дм³; общая щёлочность – 0,15 ммоль/дм³. Хроматограмма ионного состава деминерализованной воды представлена на рисунке 10 в;

– модельные ВСС с заданной крепостью (40,0 ± 0,2) % об. (хроматограммы ВСС представлены на рисунке 11):

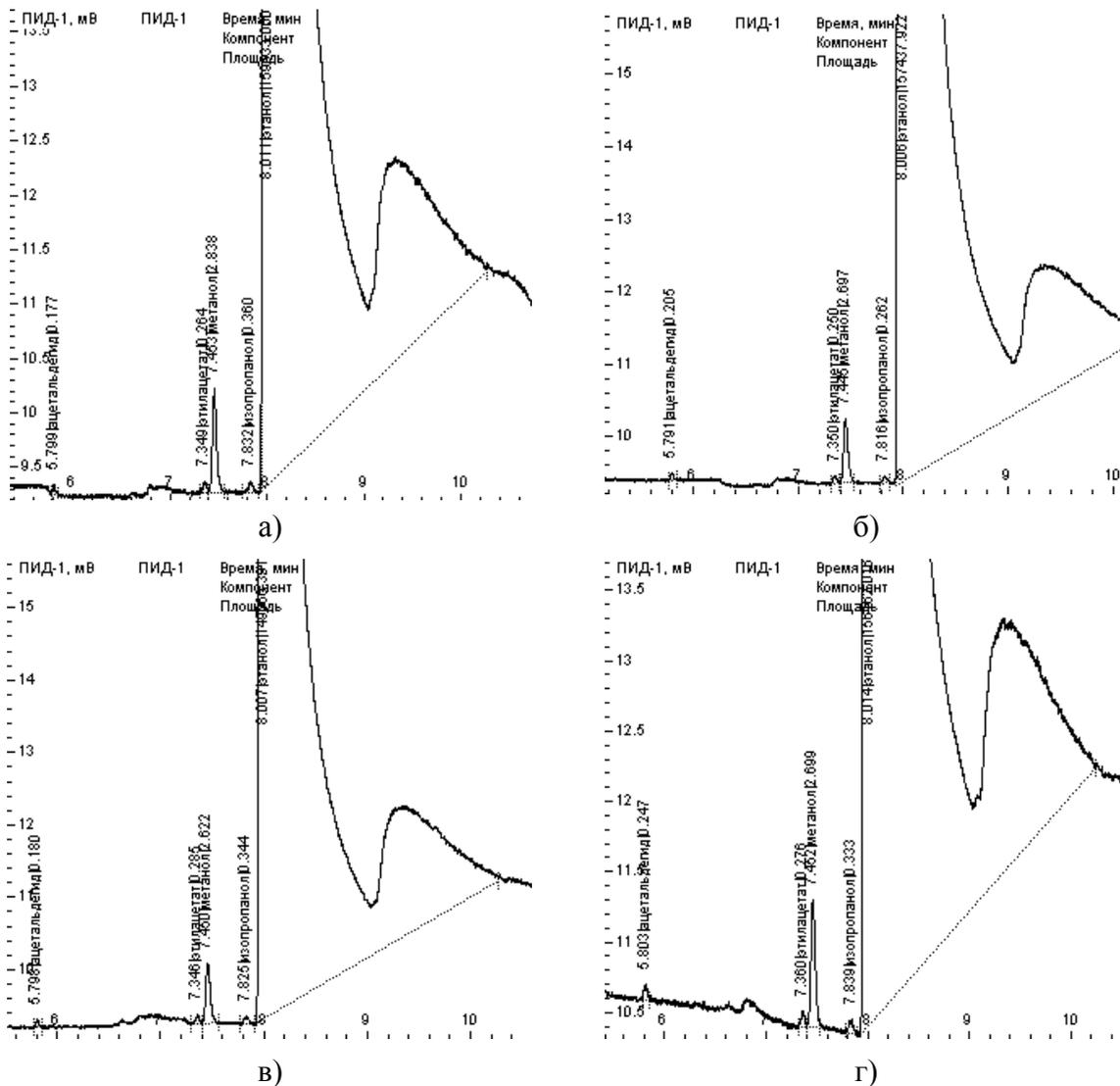


а) питвевой; б) умягченной, за счет *Na*-катионитного обмена;
в) деминерализованной, посредством обратного осмоса

Рисунок 10 – Хроматограммы воды

– ВСС (контроль) из СЭР класса «Люкс» и деионизированной воды за счет дистилляции: крепость – 40,03 % об.; удельная электрическая проводимость – 1,0 мкСм/см; ОВП – «-»30 мВ; уровень *pH* – 6,28; содержание альдегидов в б.с., в пересчете на уксусный альдегид – 1,3 мг/дм³; содержание сивушных масел в б.с.: пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый и изоамиловый – 1,5 мг/дм³; содержание сложных эфиров в б.с., в пересчете на уксусно-этиловый эфир – 1,3 мг/дм³; содержание метанола в б.с. – 0,0022 об. %; щелочность – <0,1 см³ 0,1 М соляной кислоты на титрование 100 см³ сортировки; проба на окисляемость – 10,5 мин; дегустационная оценка – 9,30 бал. (внешний вид – бесцветная жидкость без осадка; запах – резкий спиртовый; вкус – кислоторький, жгучий). На рисунку 11, а представлена хроматограмма ВСС, полученная на газовом хроматографе «Хроматэк Кристалл 5000.1» с погрешностью измерения по метанолу ±0,002 об. %, по остальным позициям ±0,5 мг/дм³;

– ВСС из СЭР класса «Люкс» и питвевой воды: крепость – 39,94 % об.; удельная электрическая проводимость – 183 мкСм/см; ОВП – «+»37 мВ; уровень *pH* – 8,32; содержание альдегидов в б.с., в пересчете на уксусный альдегид (рисунку 11, б) – 1,5 мг/дм³; содержание сивушных масел в б.с.: пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый и изоамиловый – 1,1 мг/дм³; содержание сложных эфиров в б.с., в пересчете на уксусно-этиловый эфир – 1,2 мг/дм³; содержание метанола в б.с. – 0,0022 об. %; щелочность – 2,5 см³ 0,1 М соляной кислоты на титрование 100 см³ сортировки; проба на окисляемость – 13,5 мин; дегустационная оценка – 9,43 бал. (внешний вид – бесцветная жидкость с осадком; запах – резкий спиртовый; вкус – тяжелый);



а) дистиллированной (контроль); б) питьевой; в) умягченной, за счет *Na*-катионитного обмена; г) деминерализованной, посредством обратного осмоса

Рисунок 11 – Хроматограммы ВСС, приготовленных на СЭР класса «Люкс» и воде

– ВСС из СЭР класса «Люкс» и воды технологической – умягченной за счет *Na*-катионитного обмена: крепость – 39,85 % об.; удельная электрическая проводимость – 255 мкСм/см; ОВП – «-»35 мВ; уровень *pH* – 7,84; содержание альдегидов в б.с., в пересчете на уксусный альдегид (рисунок 11, в) – 1,3 мг/дм³; содержание сивушных масел в б.с.: пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый и изоамиловый – 1,4 мг/дм³; содержание сложных эфиров в б.с., в пересчете на уксусно-этиловый эфир – 1,4 мг/дм³; содержание метанола в б.с. – 0,0020 об. %; щелочность – 2,4 см³ 0,1 *M* соляной кислоты на титрование 100 см³ сортировки; проба на окисляемость – 9 мин; дегустационная оценка – 9,49 бал. (внешний вид – бесцветная жидкость без осадка; запах – резкий спиртовый; вкус – горьковатый, смягченный);

– ВСС из СЭР класса «Люкс» и воды технологической – деминерализованной, посредством обратного осмоса: крепость – 39,92 % об.; удельная электрическая прово-



димість – 3,5 мкСм/см; ОВП – «-»98 мВ; уровень pH – 7,60; содержание альдегидов в б.с., в пересчете на уксусный альдегид (рисунок 11, г) – 1,8 мг/дм³; содержание сивушных масел в б.с.: пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый и изоамиловый – 1,4 мг/дм³; содержание сложных эфиров в б.с., в пересчете на уксусно-этиловый эфир – 1,4 мг/дм³; содержание метанола в б.с. – 0,0021 об. %; щелочность – 0,4 см³ 0,1 М соляной кислоты на титрование 100 см³ сортировки; проба на окисляемость – 9 мин; дегустационная оценка – 9,30 бал. (внешний вид – бесцветная жидкость без осадка; запах – резкий спиртовый; вкус – кисло-горький, жгучий).

Порядок проведения работ:

- подготовка раствора спиртосодержащей жидкости в дейтероацетоне;
- регистрация спектра ЯМР ¹H спиртосодержащей жидкости;
- вывод и интерпретация полученных результатов.

Методика выполнения работы заключалась в следующем:

– с помощью мерной пипетки (дозатора) готовили ВСС с заданной крепостью (40,0 ± 0,2) % об. (0,3 мл). Необходимый для работы системы LOCK'a – дейтериевой стабилизации ЯМР спектрометра дейтерорастворитель (ацетон-d₆) – внешний стандарт, который отделен от исследуемого вещества, вносили в ампулу в капилляре специальной формы. Очевидным преимуществом использования внешнего стандарта является то, что молекулы стандартного вещества и исследуемого раствора не взаимодействуют;

Количество воды в образце определяется по соотношению воды и этанола по формуле:

$$\frac{G(H_2O)}{G(EtOH)} = \frac{F(H_2O) \cdot N(EtOH) \cdot M(H_2O)}{F(CH_2) \cdot N(H_2O) \cdot M(EtOH)}, \quad (3)$$

где $G(H_2O)$ и $G(EtOH)$ – массовые части воды и этанола соответственно;

$F(H_2O)$ и $F(CH_2)$ – площади сигналов (интегральной интенсивности) воды и протонов CH_2 -группы этилового спирта (для повышения точности результата величины принимаются в сотнях единиц);

$N(H_2O)$ и $N(EtOH)$ – число атомов водорода, соответствующее этим сигналам;

$M(H_2O)$ и $M(EtOH)$ – молекулярные массы воды и этанола;

– записываются спектры ¹H ЯМР исследуемых образцов ВСС в дейтероацетоне;

– полученные данные обрабатываются в соответствии с методическими указаниями по использованию программного комплекса MestRe-C 2.3a или TopSpin Bruker™. Для исследований, проведенных на Фурье-ЯМР-спектрометре Bruker Avance II с частотой 400 МГц, 1 ppm = 400 Гц.

Выводы. Таким образом, в работе рассмотрена перспективность использования ¹H ЯМР-спектроскопии для определения стабилизации структуры ВСС, в зависимости от типа технологической воды в процессе создания водок. Подобрано научное и сертифицированное оборудование, а также необходимые приборы и материалы. Утвержден порядок проведения исследований, а также разработана методика выполнения работ по ¹H ЯМР-спектроскопии.

На основании проведенного исследования, теоретически обоснована зависимость и характер установления стабилизации структуры ВСС и термодинамического равновесия от внешних факторов: природы растворителя; концентрации субстрата; температуры; уровня pH. Экспериментально исследованы различные типы технологической воды, этиловый спирт, ВСС и установлены принципиальные отличия в ВСС,



которые за счет стабильной/нестабильной структуры влияют на органолептические показатели конечного продукта.

Дальнейшие исследования по моделированию структуры ВСС позволят производить водку с заданными качественными характеристиками.

Список литературы / References:

1. Jacobsen N.E. NMR spectroscopy explained: Simplified theory, applications and examples for organic chemistry and structural biology / Neil E. Jacobsen. – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007. – 668 p.
Jacobsen, N.E. (2007), NMR spectroscopy explained: Simplified theory, applications and examples for organic chemistry and structural biology, John Wiley & Sons, New Jersey, The USA, 668 p.
2. Ионин Б.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии / Б.И. Ионин, Б.А. Ершов, А.И. Кольцов; под ред. Б.А. Ершова [2-ое изд., перераб.]. – Л.: Химия, 1983. – 272 с.
Ionin, B.I., Yershov, B.A. and Koltsov, A.I. (1983), JaMR-spectrometrija v organicheskoj himii [NMR spectroscopy in organic chemistry], Himija, Leningrad, USSR, 272 p.
3. Meusinger R. NMR-Spektren richtig ausgewertet: 100 Übungen für Studium und Beruf / Reinhard Meusinger. – Heidelberg, Dordrecht, London, New York: Springer, 2010. – 191 p.
Meusinger, R. (2010), NMR-Spektren richtig ausgewertet: 100 Übungen für Studium und Beruf, Reinhard Meusinger, Heidelberg, Dordrecht, London, New York: Springer, 191 p.
4. Richards S.A. Essential practical NMR for organic chemistry / S.A. Richards, J.C. Hollerton. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2011. – 216 p.
Richards, S.A. and Hollerton, J.C. (2011), Essential practical NMR for organic chemistry, Chichester, John Wiley & Sons, Ltd, 216 p.
5. Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической и координационной химии. Растворы и жидкости / Федотов Мартин Александрович. – М.: Физматлит, 2009. – 384 с.
Fedotov, M.A. (2009), Jadernyj magnitnyj rezonans v neorganicheskoj i koordinacionnoj himii. Rastvory i zhidkosti [Nuclear magnetic resonance in inorganic and coordination chemistry. Solutions or liquids], Fizmatlit, Moscow, Russia, 384 p.
6. Ferris T.D. The concentration dependence of the proton chemical shift and the deuterium quadrupole coupling parameter for binary solutions of ethanol / Thomas D. Ferris, Manfred D. Zeidler, Thomas C. Farrar // Molecular physics. – 2000. – Vol. 98, №11. – pp. 737-744.
Ferris T.D., Zeidler, M.D. and Farrar, T.C. (2000), The concentration dependence of the proton chemical shift and the deuterium quadrupole coupling parameter for binary solutions of ethanol, Molecular physics, Vol. 98, No. 11, pp. 737-744.
7. Arnold J.T. Chemical effects on nuclear induction signals from organic compounds / Arnold J.T., Dharmatti S.S., Packard M.E. // The journal of chemical physics. – 1951. – № 19. – P. 507.
Arnold, J.T., Dharmatti, S.S. and Packard M.E. (1951), *Chemical effects on nuclear induction signals from organic compounds*, The journal of chemical physics, No. 19, p. 507.
8. Bloch F. Nuclear induction / F. Bloch, W.W. Hansen, M. Packard // Physical review. – 1946. – Vol. 69. – P. 127.
Bloch, F., Hansen, W.W. and Packard, M. (1946), *Nuclear induction*, Physical review. Vol. 69, p. 127.
9. Structurability: A collective measure of the structural differences in vodkas / N. Hu, D. Wu, K. Cross [and other] // Journal of agricultural and food chemistry. – 2010. – № 58. – P. 7394-7401.
Hu, N., Wu, D. and Cross, K. (2010), *Structurability: A collective measure of the structural differences in vodkas*, Journal of agricultural and food chemistry, No. 58, pp. 7394-7401.



10. Hydrogen bonding in alcoholic beverages (distilled spirits) and water-ethanol mixture / A. Nose, T. Hamasaki, M. Hojo [and other] // Journal of agricultural and food chemistry. – 2005. – № 53 – P. 7074-7081.

Nose, A., Hamasaki, T. and Hojo, M., (2005) *Hydrogen bonding in alcoholic beverages (distilled spirits) and water-ethanol mixture*, Journal of agricultural and food chemistry, No. 53, pp. 7074-7081.

Мета. Вивчення перспективності використання ^1H ЯМР-спектроскопії для визначення стабілізації структури водно-спиртових сумішей, залежно від типу технологічної води в процесі створення сортівок (горілок).

Методи. ^1H ЯМР-спектроскопія водно-спиртових сумішей, методи оцінки фізико-хімічних і органолептичних показників води, етилового спирту, водно-спиртових сумішей.

Результати. Теоретично обґрунтовано залежність і характер встановлення стабілізації структури водно-спиртових сумішей і встановлення термодинамічної рівноваги від зовнішніх чинників: природи розчинника, концентрації субстрату, температури, рівня рН середовища. Експериментально досліджені різні типи технологічної води, етиловий спирт, водно-спиртові суміші. Для проведення ^1H ЯМР досліджень підібрано наукове і сертифіковане обладнання, а також необхідні прилади, матеріали, реактиви і посуд. Затверджено порядок проведення досліджень, а також розроблено методіку виконання робіт із ^1H ЯМР-спектроскопії.

Наукова новизна. На підставі проведеного дослідження встановлено принципову відмінність водно-спиртових сумішей, отриманих з етилового спирту і різних типів технологічної води, які, за рахунок стабільної/нестабільної структури (сталі/несталі термодинамічної рівноваги), впливають на органолептичні показники кінцевого продукту.

Практична значущість. Отримані зразки технологічної води безпосередньо впливають на структуру водно-спиртових сумішей, які мають відмітні фізико-хімічні і органолептичні показники. Моделювання структури водно-спиртових сумішей дає можливість виробляти горілки із заданими якісними характеристиками.

Ключові слова: горілка, водно-спиртові суміші, ^1H ЯМР-спектроскопія, гідроксильні протони, водневі зв'язки, термодинамічна рівновага.

Objective. To study the prospects of determining stabilization of aqueous alcohol mixtures' structure, depending on processed water nature during the process of sorting (vodka) creation with the help of ^1H NMR spectroscopy.

Methods. ^1H NMR spectroscopy of aqueous alcohol mixtures, valuation of physicochemical and organoleptic characteristics of water, ethyl alcohol, aqueous alcohol mixtures and vodkas.

Results. The dependency and character of stabilized structure of aqueous alcohol mixtures' establishment as well as thermodynamic equilibrium of external factors: nature of solvent, substrate concentration, temperature, pH were theoretically justified. Various types of process water, ethyl alcohol, aqueous alcohol mixture were experimentally investigated. Scientific and certified equipment along with the necessary equipment, materials, reagents and utensils were picked up to conduct ^1H NMR research. Order of research has been approved. Methodology of works for ^1H NMR spectroscopy has been developed.

Scientific novelty. Based on the study, fundamental difference of aqueous alcohol mixtures obtained from ethyl alcohol and various types of process water, which due to their stable/unstable structure (steady/unsteady thermodynamic equilibrium) affect the organoleptic characteristics of the final product has been identified.

Practical value. Obtained processed water samples directly affect structure of aqueous alcohol mixtures. These mixtures have distinctive physicochemical and organoleptic characteristics. Modeling of aqueous alcohol mixtures' structure supposes production of vodkas with desired quality characteristics.

Key words: vodka, aqueous alcohol mixtures, ^1H NMR spectroscopy, hydroxyl protons, hydrogen bonds, thermodynamic equilibrium.

Рекомендовано к публикации д-ром хим. наук, проф.
Богзой С.Л. Дата поступления рукописи 05.06.2013 р.