

VIII. ОРГАНІЧНА ХІМІЯ ТА ХІМІЯ ВМС

УДК 547.915+547.995:637.133.7

І. В. Шаповал, А. М. Скляр

НОВИЙ МЕТОД ОТРИМАННЯ ЙОДИДУ ХІТОЗОНІЮ

Сумський державний педагогічний університет ім. А.С. Макаренка

Стаття присвячена розробці нового методу отримання йодиду хітозонію. Основна увага приділяється розробці нового, простішого та економічнішого методу отримання йодид хітозонію.

Ключові слова: хітозан, йодидна кислота, йодид хітозонію, модифікат.

Вступ. Зараз багато хто називає хітозан речовиною ХХІ століття і це не випадково. Природні полімери, хітин і хітозан, які одержують з панцирів промислових ракоподібних та інших джерел, мають безліч корисних властивостей, які обумовлюють широке їх застосування [1].

Актуальні проблеми дослідження структури, властивостей, застосування хітину й хітозану та їх похідних розкрито в працях багатьох вчених-дослідників Т.М. Сафронова, В.Д. Богданова, А.М. Склера, Ю.М. Євдокімова, А.І. Гамзазаде, С.Н. Максимова, Л.Р. Алієва та ін.

Серед вже одержаних і в певній мірі вивчених модифікатів хітозану особливу увагу привертають препарати, що містять йод. Вони виявляють високу бактерицидну активність та відсутність будь-якої подразнюючої дії при використанні, а також досить ефективні навіть у малих концентраціях. Все це було виявлено при обробці пошкоджень шкіри (опіки, травми, запальні процеси та ін.).

Мета даної роботи – розробка нової більш простої та економічної методики отримання йодиду хітозонію.

Методи дослідження. Під час проведення дослідження нами були використані: потенціометрія, капілярна віскозіметрія, переосадження та ліофільне висушування.

Темпи і напрямки використання останніми роками унікальних біополімерів хітину хітозану, а також їх різноманітних похідних – це черговий доказ того, що в хімії немає відходів, а є ще не використана сировина. Слід пригадати при цьому, що особливим питанням у застосуванні вказаних відходів рибної галузі є вже доведена раніше можливість одержання на їх основі похідних з яскраво вираженою фізіологічною активністю.

Деякі з таких речовин, одержані хімічною модифікацією хітину та хітозану, фактично можуть слугувати лікарськими препаратами [2], використання яких має ряд суттєвих переваг над синтетичними речовинами.

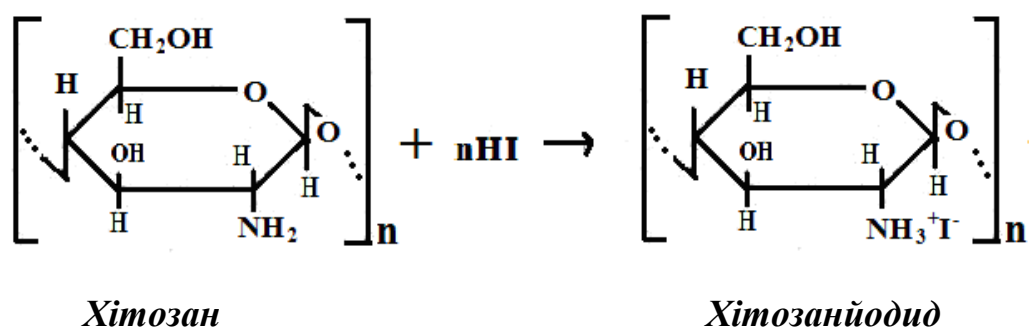
В першу чергу, основою таких препаратів є природний біополімер (хітин чи хітозан), що надзвичайно важливо для вирішення проблеми біосумісності. З останньою тісно пов'язані висока ефективність препарату та практично відсутність побічних негативних ефектів і протипоказань при використанні. Безумовно, вказані питання потребують глибоких і ретельних подальших досліджень, але одержані результати пробних досліджень використання деяких похідних (водорозчинного аспірину на основі хітозану, йодид хітозонію, тощо) свідчать саме про зазначені вище позитивні властивості.

Результати та їх обговорення. Серед існуючих на сьогодні різноманітних модифікатів хітозану з біологічною активністю особливо помітним є солеподібні його похідні з органічними та неорганічними кислотами. Крім цієї властивості, такі похідні є важливими напівпродуктами в синтезах інших модифікатів, оскільки переважна їх кількість є водорозчинними сполуками, що полегшує синтези. Вперше побічний модифікат був одержаний в роботі [3] за наступною методикою.

Наважку ХТЗ з молекулярною масою 150-200 кДж розчиняли протягом 1 год в 0,3 М розчині йодидної кислоти з утворенням 2,5 – 3 %-вого розчину, який витримували протягом 12 годин для гомогенізації, фільтрували крізь скляний фільтр і висаджували тонкою цівкою в семикратний об'єм сухого, свіжеперегнаного висушеного ацетону марки «ХЧ» при інтенсивному перемішуванні останнього. Утворений волокнистий осад залишали в цьому ж ацетоні на 2 години для повного дозрівання.

Далі осад відділяли, промивали на скляному фільтрі спочатку ацетоном до рН = 7 промивної рідини, далі діетиловим етером. Потім промитий осад віджимали на фільтрі і сушили спочатку під водогінним насосом у вакуумному ексікаторі, далі у сушильній шафі за 60°C до сталої маси. Кінцевий продукт подрібнювали до утворення пухкого аморфного порошку.

Хімізм процесу:



Як видно, даний спосіб доволі тривалий в часі, потребує великої кількості дефіцитних та екологічно активних рідин.

В роботі [4] вищеописаний спосіб був суттєво модифікований. Автори роботи також отримували 2 – 3 %-вий розчин хітозану в НІ, але в більш розведених 0,2 М НІ. Такий розчин після фільтрування піддавали ліофільному висушуванню на установці з допомогою рідкого азоту. Внаслідок цього отримували високопористу масу (своєрідний «пінопласт»), яку можна було після досушування при 60°C, також подрібнити до порошкоподібного стану.

Отже, безсумнівно перевагою цього способу є простота, малі витрати часу, а головне, відсутність в цій методиці вищевказаних органічних осаджувачів – ацетону і діетилового етеру. Проте, присутність в розчині надлишку леткої кислоти НІ вимагала наявності додаткового її нейтралізатора – колонки з твердим лугом (NaOH) в установці для ліофільного висушування.

Нами був розроблений новий спосіб одержання йодиду хітозонію, який має ряд переваг і позбавлений вищевказаних недоліків, які мали місце у перших двох методах одержання хітозанового модифікату.

Нова методика осадження йодиду хітозонію

Вивчивши літературу та врахувавши вади попередніх методик отримання йодиду хітозонію нами був розроблений новий метод його одержання, який включав такі етапи нової розробки:

1) Брали певну масу хітозану, будь якої молекулярної маси (100 – 700 кДА).

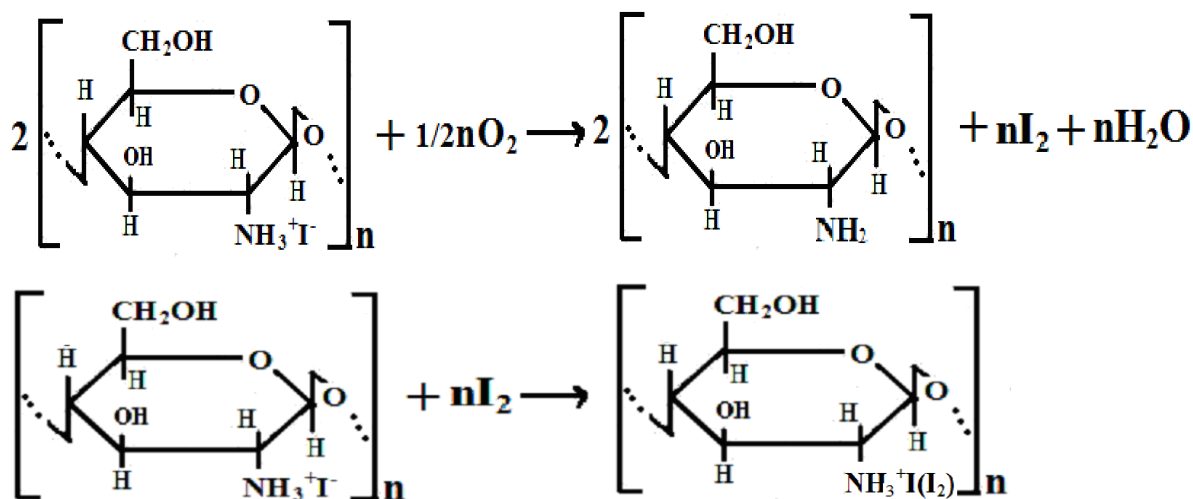
2) До взятої наважки хітозану в хімічному стакані додавали дистильованої води в масооб'ємному співвідношенні хітозан - вода (1:15): утворену після перемішування суміш хітозану з водою залишали на добу для намокання полімеру.

3) До витриманої в часі суміші додавали краплями концентрований розчин йодидної кислоти ($W = 55\%$) при інтенсивному перемішуванні вмісту хімічного стакану, до розчинення полімеру при контролі рН розчину, що утворювався. Додавання розчину кислоти припиняли при $pH = 6,5$, перемішування продовжували ще протягом 30 хв. При цьому утворюється гомогенний, прозорий в'язкий концентрований розчин, подібний до гелю. На нашу думку, цей розчин може бути першою лікарською формою для використання. За необхідності, в цей розчин можна вводити до 10% етанолу (70 – 90 %-вого), або розбавляти його водою, що надає розчину меншої в'язкості, а присутність спирту посилює дезінфікуючу здатність препарату, при цьому прискорюється також і висихання розчину та утворення плівки при використанні для загоювання ран.

Крім цього, нам вдалося посилити лікувальний (бактерицидний) ефект цієї форми введенням в розчин AgNO_3 в дуже малій концентрації 0,00001 моль/л, що виключає утворення в системі осаду AgI , адже при цьому не досягається величина добутку розчинності (ДР) AgI , і отже, розчин містить активні йони Ag^+ , бактерицидна дія яких добре відома.

При потребі можна ліофілізувати наш розчин і одержати порошкоподібну форму, яку можна використовувати як присипку та речовину для одержання нових розчинів різної концентрації.

Зазначимо, що внаслідок поступового окиснення йодиду хітозонію (відповідно, що йодиди чутливі до кисню та повітря) при його контакті з повітрям, може утворюватись, імовірно, невелика кількість вільного йоду, який посилює антимікробний ефект і зв'язується йодидом хітозонію (що також характерно йодидам) з утворенням гомогенного полігалогеніду за схемами:



Таким чином, кінцевий продукт, очевидно, має дві форми йоду – аніонну I^- та молекулярну I_2 , що, безумовно, лише підвищує його антимікробну ефективність та певну кількість структурних ланок хітозану в макромолекулах після часткового окиснення йодиду хітозонію.

Попередні клінічні дослідження одержаного нами препарату показали високу ефективність гелеподібної форми йоду хітозонію при лікуванні ран різного походження, в тому числі і опікових. Безумовно, цьому в значній мірі сприяє висока його біосумісність з шкірою, адже рН нашої форми практично нейтральний, а основна дія підсилюється бактерицидними ефектами етанолу (за потреби) та йонів Ag^+ .

Як показали попередні дослідження, в гелеподібну форму препарату можна вводити інші різноманітні добавки, як вітамін С, який сприяє регенерації тканин, стимулює окисно-відновні процеси, зменшує проникність кровоносних капілярів різні антибіотики, що, безумовно суттєво посилить бактерицидні властивості нашого модифікату.

Висновки.

1. Розроблена нова методика одержання йодиду хітозонію, яка дозволяє одержувати продукт значно швидше і економічніше.
2. В отриманий препарат за необхідності можна вводити в процесі його одержання інші лікарські засоби (етанол, антибіотики, вітаміни, тощо).
3. Проведені попередні клінічні дослідження (м. Харків, м. Суми) одержаної лікарської форми показали високу її ефективність і перспективність в медичній практиці.
4. Йодовмісний модифікат хітозану може бути рекомендований як вихідна речовина для одержання інших біологічно активних речовин.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Гамзазаде А.И., Скляр А.М., Павлова С.А., Рогожин С.В. // Высокомолекулярные соединения. 1985.Т.А27.№6, С. 1179-1183.
2. Писаренко Л.В., Игнатов Г.Г., Анфалов В.В. О некоторых медико-биологических свойствах хитозана. // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана: Материалы VII Международной конференции. Санкт-Петербург - Репино, 15-18 сентября 2003г.- С.187-189.
3. Скляр А.М. Синтез і властивості йодид хітозану // Тези доповідей наук. конфер. «Проблеми орг.. синтезу» - м. Львів, ЛДУ, листопад 1994 р.
4. Скляр А.М., Солодовник А.А. Про деякі екологічні аспекти використання хітозану // Актуальні проблеми дослідження довкілля: Матеріали III регіональної конференції студентів та молодих учених. Травень, Суми, 2010 р. с. 126.

РЕЗЮМЕ

Шаповал И.В., Скляр А.М. Новый метод получения йодида хитозония.

Статья посвящена разработке нового метода получения йодида хитозония. Основное внимание уделено нахождению более простого и экономичного метода получения йодида хитозония.

Ключевые слова: хитозан, йодидная кислота, йодид хитозония, модификат.

SUMMARY

Shapoval I.V., Sklyar A.M. New method of chitosan iodide synthesis.

The article is devoted to the development of a new method of obtaining chitosan iodide. The focus is on finding a simple and economical method of obtaining chitosan iodide.

Key words: chitosan, acid iodide, chitosan iodide, modifiers.

УДК 54-31:661.8:66.093.48:547.636.5

М. М. Юхоменко, Ю. М. Кульченко

ОКСИДИ МЕТАЛІВ В РЕАКЦІЯХ ДЕГІДРУВАННЯ СПИРТІВ

Сумський державний педагогічний університет ім. А.С. Макаренка

Стаття присвячена вивченню дегідруючої властивості оксидів металів (CuO, PbO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, CrO₃, MnO₂, CaO, V₂O₅, Bi₂O₃) на метанол.

Ключові слова: оксиди металів, спирти, каталізатор, дегідрування.