

УДК 541.64

НОВЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ БАКТЕРИЦИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИАЛЬДЕГИДЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПРОИЗВОДНЫХ ДИАЛЛИЛГУАНИДИНА

Тлупова З.А., Жанситов А.А., Эльчепарова С.А., Хаширова С.Ю.

ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова», Нальчик, e-mail: azamat-z@mail.ru

Синтезированы новые композиционные материалы путем обработки диальдегидцеллюлозы (ДАЦ) мономерными солями – диаллилгуанидинацетатом (ДАГА), диаллилгуанидинтрифторацетатом (ДАГТФА), с последующей их полимеризацией. С целью изучения характера взаимодействия целлюлозы с ДАГА и ДАГТФА проведен подробный анализ модифицированной целлюлозы методом ИК-спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Показано, что при модифицировании диальдегидцеллюлозы наблюдаются незначительные изменения в ИК-спектрах, что свидетельствует о «мягком» модифицировании без разрушения внутримолекулярных связей целлюлозы. Введение в структуру целлюлозы диаллильных производных гуанидина не приводит к появлению в ИК-спектрах новых пиков ввиду совпадения характеристических частот групп, входящих в состав модификаторов и матрицы. Полученные композиционные материалы хорошо растворяются в воде и обладают выраженными бактерицидными свойствами.

Ключевые слова: ИК-спектры, рентгено-дифрактометрия, модификация, нанокompозиты, целлюлоза

NEW WATER-SOLUBLE BACTERICIDAL MATERIALS BASED ON DIALDEHYDE CELLULOSE AND DERIVATIVES OF DIALLYL GUANIDINE

Tlupova Z.A., Zhansitov A.A., Elcheparova S.A., Hashirova S.Y.

Kabardino-Balkarian State University. a. Kh.M. Berbekov, Nalchik, e-mail: azamat-z@mail.ru

Synthesized new composite materials by processing dialdehyde cellulose (DAC) monomer salt – diallyl guanidine acetate (DAG), diallyl guanidine trifluoroacetates (DAGTFA), with their subsequent polymerization. To study the nature of the interaction of cellulose with DAG and DAGTFA a detailed analysis of the modified cellulose by IR-spectroscopy and X-ray diffractometry. It is shown that the modification of dialdehyde cellulose small changes are observed in the IR spectra, which indicates a «soft» modification without breaking intramolecular bonds of cellulose. The introduction of diallyl derivatives of guanidine in the structure of cellulose does not lead to the appearance in the IR spectra of new peaks due to the coincidence of the characteristic frequencies of the groups included in the composition of the modifier and the matrix. The resulting composite materials are soluble in water and have expressed antibacterial properties.

Keywords: infrared spectra, x-ray diffractometry, modification, nanocomposites, cellulose

Проблема создания биологически активных волокнистых материалов в последние десятилетия вызывает все возрастающий интерес. Широкое развитие исследований по приданию биоцидных свойств именно целлюлозным волокнистым материалам обусловлено тем, что целлюлоза является доступным и распространенным в природе полимерным материалом. Исследования, посвященные синтезу производных целлюлозы, содержащих антимикробные вещества, разработке научных основ получения биоцидных целлюлозных волокнистых материалов с заданными свойствами, методов и технологии их изготовления, а также изучению свойств и наиболее эффективных областей применения указанных материалов имеют большое научное и практическое значение.

В настоящее время описано большое число биоцидных производных целлюлозы и других волокнообразующих полимеров разного строения [2].

Возможность синтеза производных целлюлозы, обладающих антимикробными свойствами путем присоединения антими-

кробного препарата альдиминовой связью $C=N$ была показана в ряде работ, где к модифицированной целлюлозе, содержащей альдегидные группы, присоединяли антимикробные вещества, в молекулах которых имелись ароматические или алифатические аминогруппы [11, 12].

Основной целью получения указанных выше соединений является получение азотсодержащих производных целлюлозы, обладающих биологической активностью. Однако проявление биологически активных свойств данных соединений затруднено, так как они нерастворимы в воде и органических растворителях.

Задачей настоящего исследования является расширение ряда производных целлюлозы, обладающих биологической активностью, а также получение водорастворимых биологически активных производных целлюлозы, для которых действие модифицирующих целлюлозу биологически активных соединений будет иметь более ярко выраженный характер.

Для решения этой задачи в качестве объектов исследования были выбраны диальде-

гидцеллюлоза (микрористаллическая целлюлоза, окисленная периодатом натрия), ДАГА, ДАГТФА.

Материалы и методы исследования

Характеристика объектов исследования:

1) МКЦ – целлюлоза хлопковая микрористаллическая марки «хч», содержание карбонильных групп $\approx 0,65\%$, степень полимеризации (СП, $n \approx 150$);

2) ДАЦ – диальдегидцеллюлоза хлопковая (МКЦ окисленная периодатом натрия) [8];

3) ДАГА и ДАГТФА, полученные по методике, приведенной в работе [10];

4) инициатор радикальной полимеризации ПСА – персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ марки «ч.д.а.» (перекристаллизован из бидистиллированной воды, высушен в вакууме до постоянной массы). Все использованные реактивы по своим характеристикам соответствовали литературным данным. Количество СНО-групп в МКЦ и ДАЦ определяли по методу Соболкса [9] и титриметрически по методике [5]. ИК-спектры образцов сняты на ИК-спектрофотометре SPECORD M82 в области от 4000 до 400 см^{-1} . Образцы для ИК-спектроскопии готовили в виде таблеток с КВг или суспензии в вазелиновом масле.

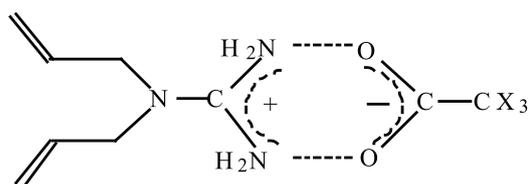
Рентгенодифракционные данные получены при комнатной температуре на автоматизированном дифрактометре ДРОН-6 (36 кВ, 20 мА, $\lambda\text{CuK}\alpha$, графитовый монохроматор на вторичном пучке, съемка по Бреггу-Брентано в интервале углов 2θ от 5 до 75°, шаг 0,05°, скорость сканирования 1 град/мин).

Методика получения

композиционных материалов

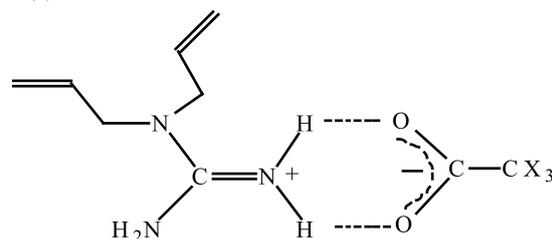
Композиционные материалы получали обработкой ДАЦ мономерными солями – ДАГА и ДАГТФА с последующей их полимеризацией.

К водной суспензии ДАЦ с содержанием альдегидных групп до 33% (максимальное содержание альдегидных групп в элементарном звене 36%) при перемешивании добавляют водный раствор ДАГА или ДАГТФА и ПСА, нагревают смесь до 60°C и проводят полимеризацию в течение 5–20 часов. Соотношение ДАЦ: H_2O = 1:30 масс, концентрация ДАГА (ДАГТФА) в воде – 1,0–3,5%, соотношение ДАГА (ДАГТФА):ПСА = 1:0,001 мас. Полученный продукт отделяют от маточного раствора и сушат.



X = H

ДАГА



X = F

ДАГТФА

При модифицировании диальдегидцеллюлозы ДАГА и ДАГТФА наблюдаются незначительные изменения в ИК спектрах, что свидетельствует о «мягком» модифицировании без разрушения внутримолекулярных связей целлюлозы (рис. 1–3).

Результаты исследования и их обсуждение

Формирование и исследование систем «полимерный носитель – биологически активное вещество» в последнее время приобрели большое значение. Такие системы находят применение в качестве иммобилизованных биокатализаторов, биорегуляторов и активной формы лекарственных веществ пролонгированного действия.

Применение соединений с собственной бактерицидной активностью позволяет решить данную проблему, а именно: значительно увеличить пролонгированность действия, обеспечить заданную кинетику выделения антимикробного вещества путем регулирования химического состава, предложить удобную для использования форму.

Исследования бактерицидной активности синтезированных гомо- и сополимеров на основе ДАГА и ДАГТФА, проведенные лабораторией полиэлектролитов ИХС РАН совместно с Институтом микробиологии и эпидемиологии им. Н.Ф. Гамалеи РАМН, бактериологической лабораторией Государственного санитарно-эпидемиологического надзора Кабардино-Балкарской республики (КБР) и с фармацевтическим объединением «Эльфарми» (КБР, г. Нальчик), показали, что эти препараты весьма активны и обладают биоцидным действием по отношению к грамположительным (*St.Aureus*) и грамотрицательным (*E.coli*) микроорганизмам [6, 13].

Все вышесказанное свидетельствует о перспективности и принципиальной возможности использования в качестве биоцидных препаратов синтезированных нами новых гуанидинсодержащих мономеров ДАГА и ДАГТФА, структура которых приведена на схеме.

Введение в структуру целлюлозы диаллильных производных гуанидина не приводит к появлению в ИК-спектрах новых пиков ввиду совпадения характеристических частот групп, входящих в состав модификаторов и матрицы.

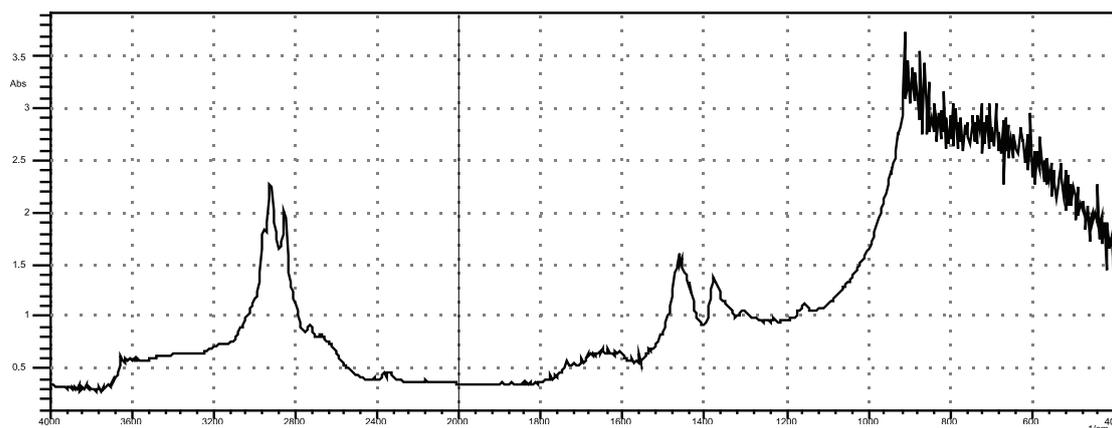


Рис. 1. ИК-спектр ДАЦ

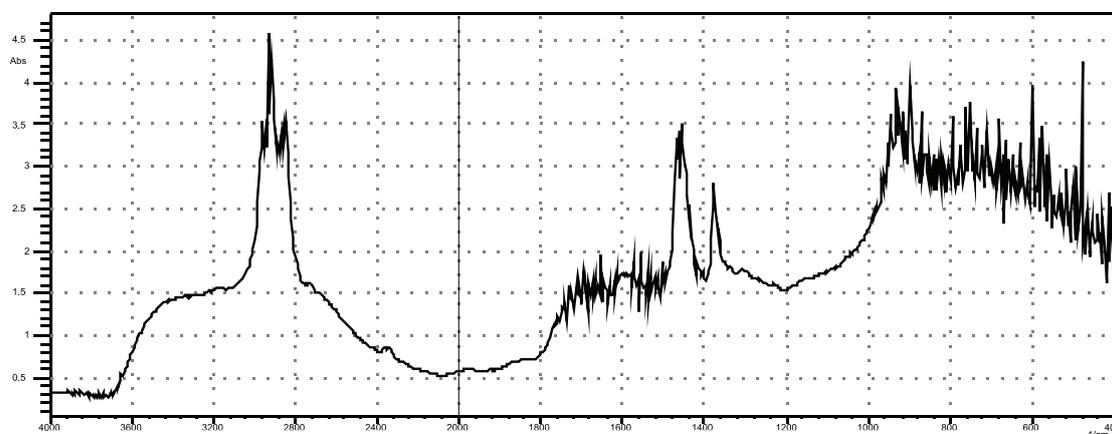


Рис. 2. ИК-спектр ДАЦ, модифицированной ДАГА

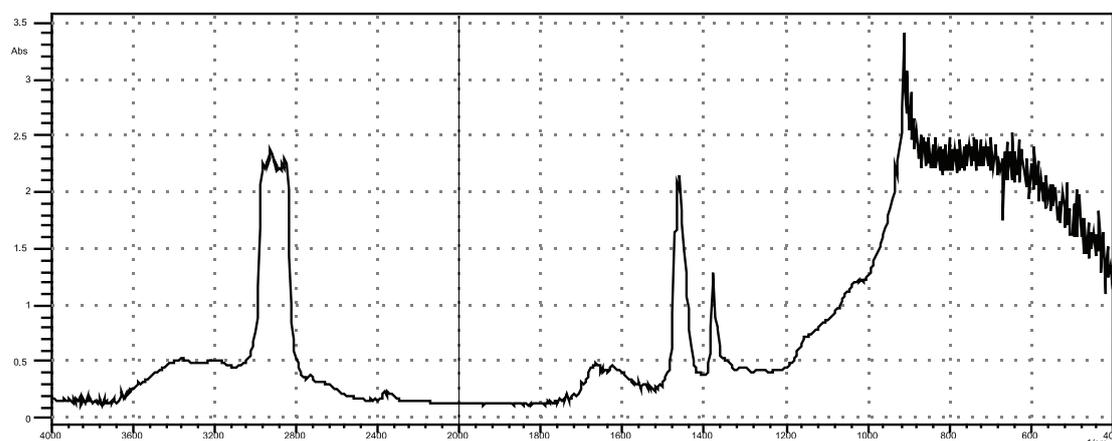


Рис. 3. ИК-спектр ДАЦ, модифицированной ДАГТФА

Широкая полоса поглощения $3700\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ связана с валентными колебаниями гидроксильных групп, вовлеченных в водородные связи. Известно, что низкочастотная область полосы ν_{OH} характеризует гидроксилы, включенные в более сильные водородные связи (внутримолекулярные), а высокочастотная – в более слабые (межмолекулярные) [7].

В спектрах модифицированной ДАЦ наблюдается увеличение поглощения ν_{OH} со стороны высоких частот, особенно в спектре ДАЦ, модифицированной ДАГА. Согласно литературным данным [3] это связано с увеличением доли гидроксидов, вовлеченных в слабые водородные связи. Валентные колебания С-Н связей метиленовых и метановых групп ДАЦ проявляются

в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ [1]. В спектрах модифицированных ДАГА и ДАГТФА диальдегидцеллюлозы эти валентные колебания накладываются на поглощение групп CH_2 , входящих в состав диаллильных соединений. Это приводит к увеличению интенсивности полос поглощения частотой $\sim 2900\text{ см}^{-1}$, так как при модифицировании происходит привитие на поверхность образцов целлюлозы производных, содержащих дополнительные группы CH_2 .

В области $\sim 1650\text{ см}^{-1}$ проявляются пики адсорбированной воды. При увеличении содержания воды максимум полосы поглощения несколько смещается в сторону больших волновых чисел [4]. Привитие полярных аминогрупп, входящих в состав модификаторов, увеличивает полярность подложки, что способствует удержанию у поверхности модифицированных образцов целлюлозы большего количества адсорбционной воды за счет водородных связей. Увеличение интенсивности полосы поглощения $\text{—}1630\text{--}1655\text{ см}^{-1}$ позволяет сделать предположения о наличии аминогрупп -NH_2 и -NH в составе модифицированной диальдегидцеллюлозы [4]. Кроме того, увеличение интенсивности пика 1655 см^{-1} в спектре ДАЦ–ДАГА и ДАЦ–ДАГТФА может указывать на образование альдиминовой связи, дающей сигнал в этой области. При полимеризации ДАГА и ДАГТФА в ДАЦ *in situ* пик в области 1140 см^{-1} , присутствующий в ДАЦ исчезает. Очевидно, что концевые СНО-группы ДАЦ и гуанидинсодержащих диаллильных модификаторов прореагировали между собой.

Таким образом, при иммобилизации ДАГА и ДАГТФА в ДАЦ между компонентами образуются различные типы связей: за счет ван-дер-ваальсовых сил; внутри- и межмолекулярные координационные и водородные связи; С–С связи, образующиеся при радикальной полимеризации *in situ* иммобилизованных ДАГА и ДАГТФА, связи, образующиеся в ходе привитой радикальной сополимеризации ДАГА и ДАГТФА с ДАЦ, а также лабильные ковалентные альдиминовые С = N связи, образующиеся при взаимодействии альдегидных групп ДАЦ с аминогруппами гуанидинсодержащих диаллильных соединений.

Полосы поглощения (полосы кристалличности) частотой $\sim 1431\text{ см}^{-1}$ (полоса кристалличности) и $\sim 900\text{ см}^{-1}$ (полоса аморфности) в спектре исходной ДАЦ соответствуют ножничным колебаниям метиленовой группы и колебаниям атома С¹ и четырех окружающих его атомов в спектрах р-гликозидных структур. При увеличении степени кристалличности (СК) целлюлозы в результате механической или химической модификации интенсивность полосы 1431 см^{-1} увеличивается, а 900 см^{-1} – уменьшается [1], что и наблюдается в спектрах ДАЦ, модифицированных ДАГА и ДАГТФА. Такое изменение интенсивности полос поглощения указанных частот свидетельствует об увеличении СК у образцов модифицированной целлюлозы. Причем более выражено повышение СК наблюдается у образцов ДАЦ, модифицированных ДАГА.

Об увеличении СК образцов свидетельствует и дифрактограмма модифицированной ДАЦ (рис. 4).

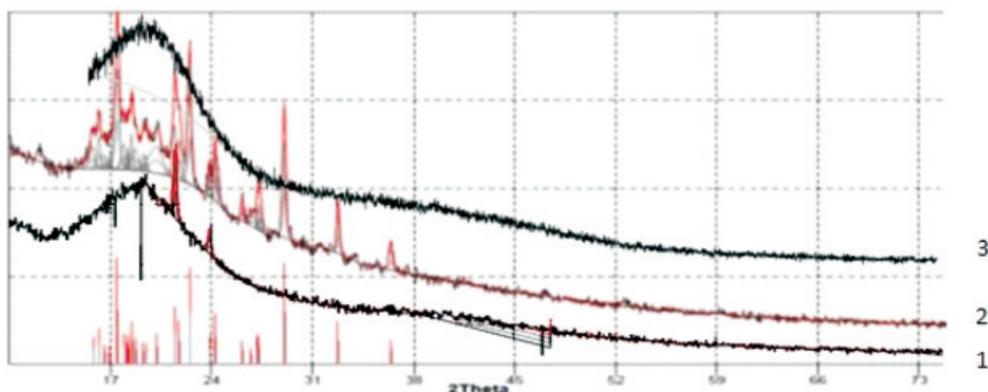


Рис. 4. Дифрактограмма;
1 – ДАЦ модифицированной ДАГТФА; 2 – ДАЦ модифицированной ДАГА;
3 – не модифицированная ДАЦ

Композиционные материалы, полученные при полимеризации ДАГА и ДАГТФА *in situ* в меж- и внутрифибриллярных порах ДАЦ, хорошо растворяются в воде и обладают выраженными бактерицидными свой-

ствами. Бактериологическими исследованиями установлено, что ДАЦ/ДАГА и ДАЦ/ДАГТФА эффективны против протея vulgaris (Proteus vulgaris), синегнойной палочки (Ps. aureginosa), золотистого стафи-

лококка (*Staph. Aureus*), кишечной палочки (*E-coli*). Разработанные материалы могут иметь широкий спектр применения. Например, могут быть использованы в медицине как антисептические средства наружного применения, как альтернативный антибиотикам лекарственный препарат, а также в качестве компонентов бактерицидных покрытий с пролонгированным действием.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ в рамках выполнения госконтракта № 16.552.11.7074.

Список литературы

1. Методы исследования древесины и ее производных / Н.Г. Базарнова, Е.В. Карпова, И.Б. Катраков и др. / под ред. Н.Г. Базарновой. – Барнаул, 2002. – 160 с.
2. Варник А.Д. Антимикробные целлюлозные волокнистые материалы / Итоги науки и техники. Серия «Химия и технология высокомолекулярных соединений». – Т. 21. – М., 1986.
3. Карпова Е.В. Изучение модифицированной древесины методом ИК-Фурье спектроскопии: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Красноярск, 2002. – 19 с.
4. Котенёва И.В., Сидоров В.И., Котлярова И.А. Анализ модифицированной целлюлозы методом ИК-спектроскопии // Химия растительного сырья. – 2011. – №1. – С. 21–24.
5. Кузнецов Н.К., Захарова И.М. Лабораторный практикум по курсу «Физико-химия полимеров» / Ивановский государственный химико-технологический университет. – 2007. – С. 96.
6. Бицидные и токсикологические свойства гуанидинсодержащих (co) полимеров / Ю.А. Малкандуев, С.Ю. Хаширова, А.И. Сарбашева, М.Х. Байдаева, Н.А. Сивов // Актуальные вопросы современного естествознания. – 2006. – Вып. 4. – С. 46–54.
7. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. – Л., 1988. – 298 с.
8. Сюткин В.Н., Николаев А.Г., Сажин С.А., Попов В.М., Заморянский А.А. // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 91.
9. Оболенская А.Д., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – С. 320.
10. Синтез новых мономеров на основе диаллилгуанидина и их способность к радикальной полимеризации / С.Ю. Хаширова, Н.А. Сивов, Н.И. Попова, Е.Ю. Кабанова, А.И. Мартыненко, Ю.А. Малкандуев, Д.А. Топчиев // Известия вузов. Сев.-Кавк. Регион. Сер. Естеств. науки. – 2002. – № 3. – С. 82–85.
11. Патент РФ №2152402. Способ получения азометиновых производных целлюлозы Б.Ф. Куковицкий, В.А. Демин (2000).
12. Патент РФ № 2169736. Водорастворимые карбоксиметилазометиновые производные целлюлозы и способ их получения / Б.Ф. Куковицкий, В.А. Демин, И.А. Разманова (2001).
13. Sivov N.A., Khashirova S.Yu., Martinenko A.I., Popova N.I., Kabanova E.Yu. Biocide and toxic properties of polymers on the base of vinyl and diallyl monomers // European Polymer Congress. – Moscow, 2005. June 27 – July 1. Ref 5880.

References

1. Bazarnova N.G., Karpova E.V., Catrack I.B., etc. Methods of wood and its derivatives. Ed. Bazarnova N.G. Barnaul, 2002. 160 p.
2. Varnik A.D. Antimicrobial cellulosic fiber materials. Results of science and technology. Series «Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds». Vol. 21. M. 1986.
3. Karpova E.V. The study of the modified wood by IR spectroscopy: summary of. dis. candidate of chem. sciences. Krasnoyarsk, 2002. 19 p.
4. Koteneva I.V., Sidorov V.I., Kotlyarova I.A. Analysis of modified cellulose by infrared spectroscopy. Chemistry of plant raw materials. 2011, no. 1, p. 21–24/
5. Kuznetsov N.K., Zakharova I.M. Laboratory workshop on the course «Physical Chemistry of Polymers». Ivanovo State University of Chemical Technology. 2007. 96 p.
6. Malkanduev Yu.A., Khashirova S.Yu., Sarbasheva A.I., Baidavev M.Kh., Sivov N.A. Biocide and toxicological properties of the guanidine-containing (co) polymers. Actual problems of modern science. 2006. Vol. 4. pp. 46–54;
7. Petropavlovski G.A. Hydrophilic partially substituted cellulose ethers and their modification by chemical crosslinking. L., 1988, 298 p.
8. Syutkin V.N., Nikolaev A.G., Sazhin S.A., Popov V.M., Zamoryansky A.A. Chemistry of plant raw materials. 1999. no. 2. p. 91.
9. Obolenskaya A.D., Yelnitskiy Z.P., Leonovich A.A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose. M.: Ecology, 1991. 320 p.
10. Russian Federation patent no. 2152402. 2000. A method of producing azomethine derivatives of cellulose. B.F. Kukovitsky, V.A. Demin.
11. Russian Federation patent no. 2169736. 2001. Water-soluble carboxy methyl azomethine derivatives of cellulose and the way they are received. B.F. Kukovitsky, V.A. Demin, I.A. Razmanova.
12. Khashirova S.Yu., Sivov N.A., Popova N.I., Kabanova E.Yu., Martynenko A.I., Malkanduev Yu.A., Topchiev D.A. Synthesis of new monomers based on diallyl guanidine and their ability to radical polymerization. Trans. North-Caucasian region. Series. Natural science. 2002. no. 3. pp. 82-85.
13. Sivov N.A., Khashirova S.Yu., Martinenko A.I., Popova N.I., Kabanova E.Yu. Biocide and toxic properties of polymers on the base of vinyl and diallyl monomers. European Polymer Congress. Moscow, 2005. June 27 July 1. Ref 5880.

Рецензенты:

Борукаев Т.А., д.х.н., профессор, зав. лабораторией ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», г. Нальчик;

Лигидов М.Х. д.х.н., профессор, декан химического факультета ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», г. Нальчик.

Работа поступила в редакцию 01.11.2012.