

УДК 544.7

Супрамолекулярні комплекси йод–хітозан у розчині та на поверхні кремнезему

Т.В. Кулик, Т.В. Подуст, Б.Б. Паляниця

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

17, вул. Генерала Наумова, Київ, 03164, Україна; e-mail: tanyakulyk@i.ua

Методами електронної спектроскопії та адсорбційними методами аналізу досліджено процеси супрамолекулярного комплексоутворення між полімерними ланцюгами хітозану та йодом у розчині та на поверхні кремнезему. Отримано ізотерми адсорбції йоду на гідроксильованій та модифікованій хітозаном поверхні кремнезему, встановлено, що сорбційна здатність модифікованого хітозаном кремнезему щодо йоду зростає на порядок порівняно з вихідним кремнеземом. Смуга поглинання $\lambda_{\text{макс}}=500$ нм в електронних спектрах дифузного відбиття зразків йоду на поверхні хітозан-кремнеземного сорбента свідчить, згідно з літературними даними, про утворення на поверхні супрамолекулярних комплексів йод–хітозан у формі агрегатів з двошарових циліндричних структур, складених з внутрішніх полійодидних (I_2) ланцюгів, оточених асоціатами кристалоподібних витягнутих ланцюгів хітозану, зв'язаних сіткою міжмолекулярних водневих зв'язків.

Ключові слова: хітозан, йод, супрамолекулярні комплекси, адсорбція, органічно-неорганічні гібридні матеріали.

Вступ.

Модифікування поверхні мінеральних високодисперсних оксидів полісахаридами дає можливість отримувати нові органічно-неорганічні гібридні матеріали з наперед заданими параметрами адсорбції щодо різних типів органічних і неорганічних сполук. При цьому процес модифікування може відбуватися в м'яких екологічно дружніх умовах: за кімнатної температури, за відсутності органічних розчинників, у водному середовищі. Адсорбційні властивості можуть забезпечуватися як функціональними групами полімеру, так і конформаційною структурою адсорбційного шару полімеру. При адсорбції полісахаридів на поверхні кремнезему в адсорбційному шарі полімерних ланцюгів можна сформувати вторинну пористу структуру, яка може бути використана для іммобілізації лікарських препаратів за рахунок утворення супрамолекулярних комплексів. Передбачається, що такі трикомпонентні матеріали зможуть вдало поєднувати цінні фізико-хімічні та біологічні властивості кожного з трьох компонент. Особливо перспективна розробка таких органічно-неорганічних композитів на основі хітозану. Хітозан є відновлюваним полімером оскільки його отримують з хітину, який за своєю відтворюваністю в природі (близько 10^{10} тонн на рік) поступається лише целюлозі. Крім того він вирізняється високими гіполіпідемічними, гемостатичними, регенеруючими та ранозагоювальними властивостями [1]. Гемостатичні засоби на основі хітозану використовуються в арміях США та Великобританії як препарати невідкладної допомоги

у польових умовах і дають можливість зберегти життя пораненим, значно зменшуючи крововтрату [2]. Крім цього, на сьогодні вже отримані біосумісні покриття для медичних імплантів [3] та системи контролюваного вивільнення лікарських засобів [4] на основі хітозану.

Серед вже отриманих, і в певній мірі вивчених, особливу увагу привертають препарати хітозану, що містять йод. Всі вони, природно, виявляють високу бактерицидну активність, але крім цього вирізняються відсутністю будь-якої подразнюючої дії та високою ефективністю навіть за малих концентрацій [5–7]. У роботі [8] встановлено, що модифікування кремнезему полівінілпіролідом і бичачим сироватковим альбуміном дає змогу досягти збільшення його сорбційної здатності щодо йоду ~ в 4 рази. Тому, вірогідно, завдяки утворенню супрамолекулярних комплексів йоду з іммобілізованим на поверхні кремнезему хітозаном можна значно підвищити концентрацію йоду в таких трикомпонентних матеріалах порівняно з вихідним кремнеземом. Це сприятиме розробці нових комплексних медичних препаратів для аплікаційного лікування ран, опіків та зупинки кровотеч. Такі матеріали можуть поєднувати високі гемостатичні та регенеруючі властивості хітозану, антисептичні та антибактеріальні властивості йоду, протинабрякові та білосорбуючі властивості кремнезему.

Враховуючи наведені вище дані, нами проведено дослідження процесів адсорбції–десорбції йоду на

поверхні кремнезему, модифікованого хітозаном, з водних розчинів, спрямоване на створення наукових засад розробки комбінованих медичних препаратів аплікаційного застосування з гемостатичною та рано-загоювальною дією, які стимулюватимуть регенерацію тканин, поєднуюватимуть м'яку антисептичну дію та детоксикаційний ефект.

Експериментальна частина.

У роботі використані високодисперсний кремнезем ВДК (питома поверхня $270 \text{ м}^2/\text{г}$), виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу ІХП ім. О.О.Чуйка НАН України (ГОСТ 14922-77) і хітозан виробництва фірми Fluka низької в'язкості (low-viscous). Ступінь дезацетилювання хітозану був розрахований в нашій попередній роботі за даними термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС) [9] і становив 0,8 (тобто близько 80 % піранозних циклів полімерних ланцюгів хітозану містять у своєму складі аміногрупу і близько 20 % – ацетамідну групу). Кремнезем, модифікований хітозаном, був отриманий за допомогою методу рівноважної адсорбції з вмістом 60 мг/г полімеру на поверхні [10]. Попередньо, за даними ТПД МС, були розраховані величини відношення кількості сегментів полімеру, безпосередньо зв'язаних з поверхнею адсорбента, до загальної кількості сегментів полімеру у вигляді петель, хвостів і зв'язаних сегментів (p) для зразків за різної концентрації хітозану на поверхні кремнезему [10], розраховані величини лежали в межах 0,1–0,4. Для зразка, використаного в цій роботі, розрахована величина параметра p становила 0,1. Це означає, що для такого зразка близько 90 % піранозних кілець адсорбованого полімеру перебувають у вигляді петель і хвостів [10], а отже доступні для подальшої взаємодії з ними молекул йоду. Слід зазначити, що параметр p є однією з основних характеристик, яка описує будову адсорбційного шару полімеру.

Для приготування водних розчинів йоду брали наважку кристалічного йоду і розчиняли в розчині йодиду калію (за співвідношення 1:3). Точну концентрацію розчину йоду встановлювали титриметрично за допомогою тіосульфату натрію. Наважку адсорбента (0,1 г) заливали розчином йоду певної концентрації і витримували до встановлення адсорбційної рівноваги при періодичному перемішуванні. Центрифугували (8000 об/хв) і здекантовували рівноважний розчин. Рівноважну концентрацію йоду у розчині визначали титриметрично за стандартною методикою [11, 12]. Для йодометричного титрування використовували фіксанали 0,1 Н натрій тіосульфату. Як індикатор використовували розчин крохмалю (0,5 %). Величину адсорбції розраховували за різницею концентрації вихідного та рівноважного розчинів. Зразки адсорбованого йоду на поверхні кремнезему були висушені за кімнатної температури та використані для подальших фізико-хімічних досліджень.

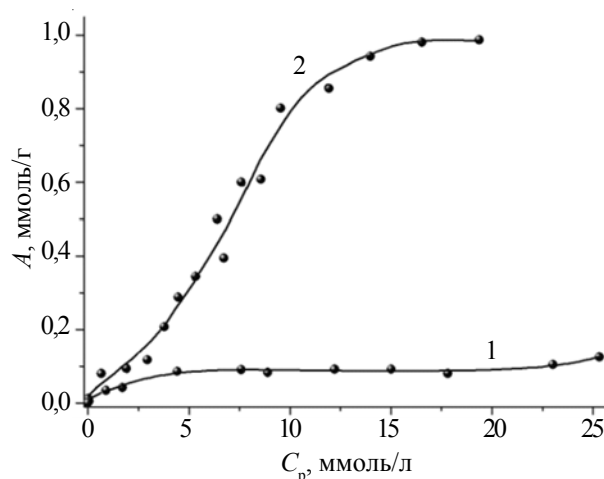


Рис. 1. Ізотерми адсорбції йоду з водного розчину: 1 – на вихідному кремнеземі; 2 – на модифікованому хітозаном кремнеземі ($A_{\text{ХТЗ}}=60 \text{ мг/г}$)

Для дослідження стабільності йодованих зразків у часі були отримані зразки, які зберігали у чашках Петрі на повітрі за кімнатної температури протягом 1 міс. Для цих зразків були отримані електронні спектри дифузного відбиття в УФ і видимій областях до зберігання на відкритому повітрі та через місяць.

Електронні спектри в видимій та УФ-областях реєстрували у діапазоні довжин хвиль $\lambda=200\text{--}900 \text{ нм}$ за допомогою спектрофотометра Specord M-40 (Carl Zeiss, Єна, Німеччина). Для розчинів записували спектри у режимі пропускання. Для порошоків записували спектри у режимі дифузного відбиття. Були використані водні розчини йоду за $C=0,75 \text{ ммоль/л}$ і хітозану за $C=1 \text{ г/л}$. Кислотність розчинів контролювали за допомогою скляного електрода універсального іонміра И 160М.

Результати дослідження та їх обговорення.

Отримана ізотерма адсорбції йоду на поверхні вихідного кремнезему належить до L -типу за класифікацією Джайлса [13, 14], рис. 1. А ізотерма на поверхні модифікованого хітозаном кремнезему має більш складну форму, зокрема, за низьких рівноважних концентрацій (0–5 ммоль/л) ізотерма має невелику ввігнуту до осі абсцис початкову ділянку і випуклу L -подібну гілку в широкому інтервалі концентрацій (5–20 ммоль/л) (рис. 1). Ізотерми було лінеаризовано з застосуванням лінійної форми рівняння Ленгмюра з високими коефіцієнтами кореляції: $R=0,9896$ – для вихідного кремнезему і $R=0,9785$ – для модифікованого хітозаном кремнезему. За цими даними було розраховано фізико-хімічні параметри адсорбції (табл. 1). Порівняння отриманих величин вільної енергії Гіббса дає змогу припустити, що початкова гілка ізотерми на модифікованому кремнеземі зумовлена адсорбцією на гідроксильованих ділянках поверхні, яка характеризується більш сильною взаємодією ($-\Delta G=15 \text{ кДж/моль}$), а L -подібна гілка пов'язана з формуванням комплексів йод-хітозан, які утворюються завдяки слабшим супрамоле-

Таблиця 1. Фізико-хімічні параметри адсорбції йоду на поверхні вихідного та модифікованого хітозаном кремнезему, отримані з застосуванням лінійної форми рівняння Ленгмюра з коефіцієнтом кореляції для лінійної регресії (R): гранична адсорбція (A_{∞}), константа адсорбційної рівноваги (K), вільна енергія Гіббса ($-\Delta G$), ступінь заповнення поверхні (α)

Адсорбент	A_{∞} , ммоль/г	K , л/моль	$-\Delta G$, кДж/моль ¹	α , $\mu\text{моль/м}^2$	R
Кремнезем	0,126	870	15	0,45	0,9896
Хітозан-кремнезем	1,029	124	11	4,05	0,9785

кулярним взаємодіям ($-\Delta G=11$ кДж/моль). Показано, що модифікування ВДК хітозаном дає змогу досягти збільшення адсорбції йоду на порядок порівняно з вихідним ВДК.

Було досліджено десорбцію йоду в водний розчин за статичних умов. Виявлено, що у випадку йоду, адсорбованого на кремнеземі, рівновага встановлюється протягом 20 хв, а у випадку кремнезему, модифікованого хітозаном, спостерігається зростання концентрації десорбованого йоду в розчині протягом доби і рівновага встановлюється значно повільніше. Десорбція йоду з поверхні кремнезему за статичних умов становить 0,11 ммоль/л, тобто 11 % від адсорбованої кількості, а з поверхні хітозан-кремнеземного сорбенту – 0,38 ммоль/л, тобто 4,2 % від адсорбованої кількості (рис. 2).

Дослідженню структури комплексів йоду з хітозаном присвячено роботи [15, 16]. Більшість дослідників таку взаємодію пояснюють утворенням комплексу з переносом заряду між аміногрупами хітозану та молекулами йоду, що характеризується появою додаткового $\lambda_{\text{макс}}$ за 500 нм [16]. На користь такого твердження слугує низька адсорбційна здатність йоду щодо хітину, ацетильованого аналога хітозану. Однак, відомо, що для глюкозаміну, який є елементарною ланкою полімерного ланцюга хітозану, комплексу з переносом заряду не зафіксовано. Це свідчить про певну роль у процесі комплексоутворення просторової будови полімеру. Не

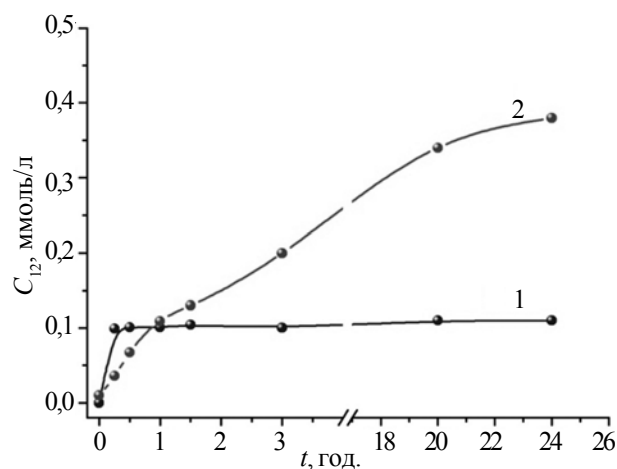


Рис. 2. Кінетика десорбції йоду з поверхні SiO_2 ($A_{12}=0,1$ ммоль/г) (1) та з поверхні SiO_2 , модифікованого хітозаном ($A_{12}=0,9$ ммоль/г) (2) у водний розчин за статичних умов

виключається й участь гідроксильних груп [16]. Експериментальні дані, наведені в роботі [16], не підтверджують думку про те, що забарвлення комплексу йод-хітозан пов'язане з утворенням комплексів з переносом заряду між йодом та аміногрупами хітозану, а навпаки: за даними ¹³C ЯМР аміногрупа не бере участі у зв'язуванні йоду. Згідно з [16], комплекси йод-хітозан представляють собою агрегати полісахаридних ланцюгів, які формують двохшарові циліндричні структури, що складаються з внутрішніх полійодидних (I_3^-) ланцюжків, оточених асоціатами витягнутих ланцюгів хітозану, зв'язаних сіткою міжмолекулярних водневих зв'язків.

Водний розчин йоду в діапазоні 200–400 нм має 3

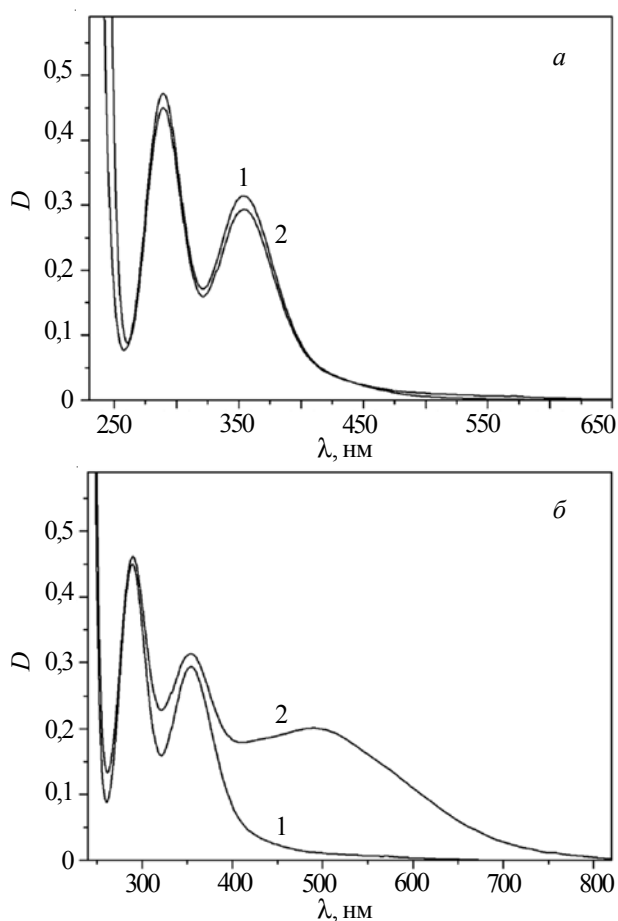


Рис. 3. Електронні спектри в УФ і видимій областях: 1 – розчин йоду ($C=0,75$ ммоль/л); 2 – розчин хітозану (1 г/л) з йодом (0,75 ммоль/л) за pH=2 (а) та pH=8,3 (б)

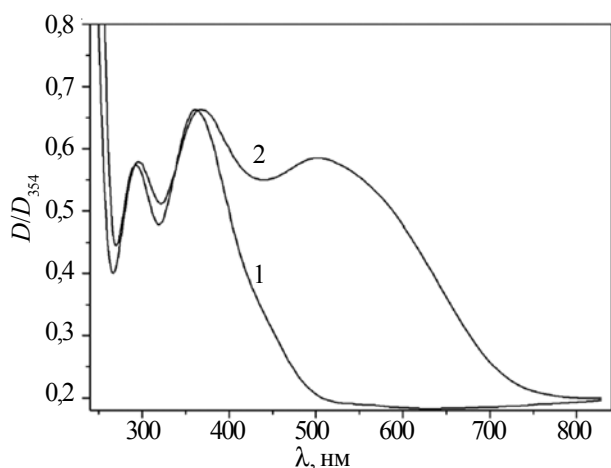


Рис. 4. Електронні спектри в УФ і видимій областях порошоків, що містять йод: 1 – кремнезем ($A_{12}=0,1$ ммоль/г); 2 – кремнезем, модифікований хітозаном ($A_{ХТЗ}=60$ мг/г, $A_{12}=0,9$ ммоль/г)

смуги поглинання з $\lambda_{\text{макс}}=226$ нм (I^-), $\lambda_{\text{макс1}}=290$ нм і $\lambda_{\text{макс2}}=354$ нм (I_3^-), (рис. 3). Утворення сольватованого комплексного аніону $[I_3 \cdot (H_2O)_n]^-$ у водному розчині підтверджується наявністю відповідної смуги поглинання в електронному спектрі з $\lambda_{\text{макс}}=354$ нм. Нами зафіксовано зменшення інтенсивності цієї смуги при додаванні розчину хітозану за $pH > 7$ і появу нової смуги $\lambda_{\text{макс}}=500$ нм. Очевидно, це є свідченням комплексоутворення між аніонами I_3^- та полімерними ланцюгами хітозану (рис. 3б). Для розчину, що містить йод і хітозан,

наявна смуга поглинання за $\lambda=500$ нм у лужному середовищі ($pH=8,3$; рис. 3б), у той час як у кислому середовищі комплексоутворення не зафіксовано ($pH=2$; рис. 3а), оскільки відсутня смуга поглинання за $\lambda=500$ нм. З літератури відомо [17], що у хітозанів з високим ступенем дезацетилювання за значень pH вище 6,5 відбувається депротонування аміногруп. Вірогідно, саме депротоновані аміногрупи відіграють вирішальну роль у процесі формування певної просторової будови полімерного ланцюга хітозану.

На рис. 4 наведені електронні спектри для порошоків SiO_2 -хітозан з адсорбованим йодом, зняті у режимі дифузного відбиття. Адсорбція хітозану кремнеземом відбувалася у кислому середовищі, однак смуга комплексу за $\lambda=500$ нм наявна. Це може свідчити про те, що впорядкована структура хітозану на поверхні кремнезему формується навіть за низьких значень pH . У розчині впорядковані структури полісахариду формуються лише в лужному середовищі, в той час як за наявності кремнезему впорядковані структури можуть формуватись за низьких pH . Можливим поясненням може бути те, що полімерні ланцюги хітозану, зв'язуючись з поверхнею кремнезему, формують конформери певної просторової будови, наприклад, видовжені циліндричні структури з витягнутих ланцюгів хітозану, що утворюють сітку міжмолекулярних водневих зв'язків. Це також пояснює отримані низькі значення параметра p [10]. Наявність таких конформерів хітозану на поверхні кремнезему зумовлює формування

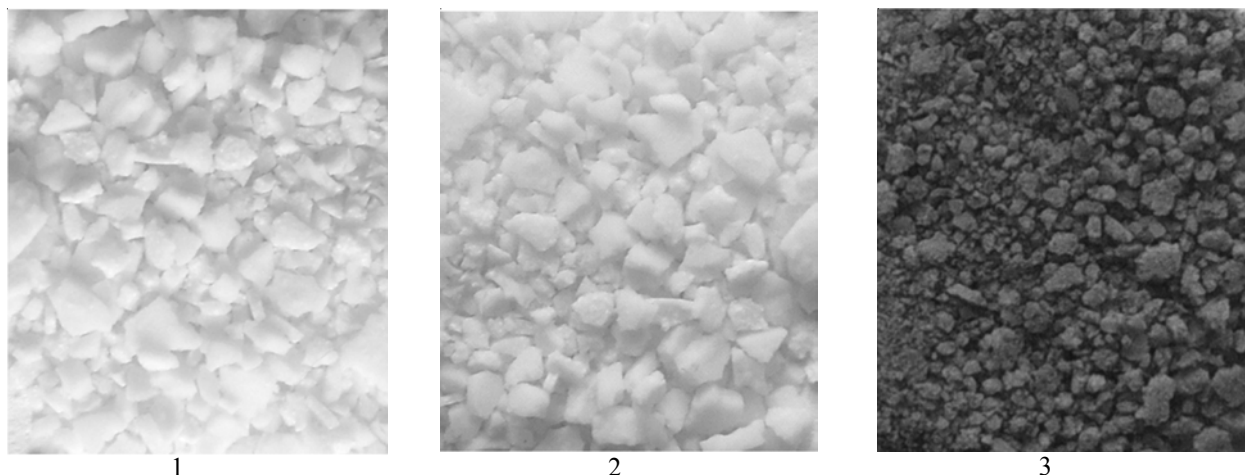


Рис. 5. Фотографії зразків: 1 – кремнезем; 2 – кремнезем з адсорбованим йодом ($A_{12}=0,1$ ммоль/г); 3 – кремнезем, модифікований хітозаном, з адсорбованим йодом ($A_{ХТЗ}=60$ мг/г, $A_{12}=0,9$ ммоль/г)

Таблиця 2. Смуги поглинання електронних спектрів йоду в розчині та на поверхні гідроксильованого та модифікованого хітозаном кремнезему, що характеризують утворення супрамолекулярних комплексів йод-хітозан

Зразок	$\lambda_{\text{макс1}}$, нм	$\lambda_{\text{макс2}}$, нм	$\lambda_{\text{макс3}}$, нм
Розчин йоду ($pH=8,3$)	290	354	–
Розчин йоду з хітозаном ($pH=8,3$)	290	354	500
Йод, адсорбований на вихідному кремнеземі	294 $\Delta_1=4$	362 $\Delta_2=8$	–
Йод, адсорбований на модифікованому хітозаном кремнеземі	297 $\Delta_1=7$	368 $\Delta_2=14$	500

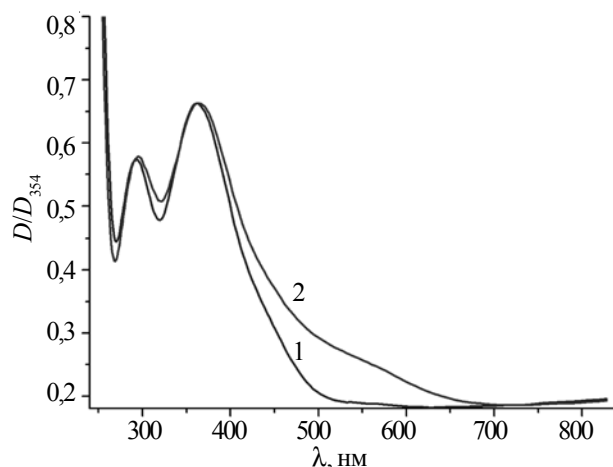


Рис. 6. Нормовані УФ/вид спектри зразків SiO_2 з адсорбованим йодом (1) і SiO_2 -ХТЗ з адсорбованим йодом (2) після зберігання на повітрі протягом 1 міс.

супрамолекулярних поверхневих комплексів хітозану з йодом.

Для зразків з йодом, адсорбованим на поверхні вихідного кремнезему (0,1 ммоль/г) та на поверхні модифікованого хітозаном кремнезему (0,9 ммоль/г), були отримані електронні спектри в ультрафіолетовій та видимій областях, зняті у режимі дифузного відбиття. Спектри були пронормовані до $\lambda_{\text{макс}2}$ (рис. 4). В спектрах зразків адсорбованого йоду спостерігаються батохромні зсуви смуг поглинання відносно смуг поглинання в розчині. На поверхні вихідного кремнезему зсуви становлять $\Delta\lambda_{\text{макс}1}=4$ нм і $\Delta\lambda_{\text{макс}2}=8$ нм, а на поверхні модифікованого хітозаном кремнезему – $\Delta\lambda_{\text{макс}1}=7$ нм і $\Delta\lambda_{\text{макс}2}=14$ нм відповідно (табл. 2). Цей ефект можна пояснити поляризуючою дією поверхні. У спектрах зразків йоду, адсорбованого на поверхні модифікованого хітозаном кремнезему, наявна смуга поглинання комплексу йод-хітозан з $\lambda_{\text{макс}3}=500$ нм (рис. 4). Супрамолекулярне комплексоутворення в системі кремнезем-хітозан-йод спостерігається візуально

Література

1. Kumar M.N.V.R., Muzzarelli R.A., Muzzarelli C., Holcomb J.B. Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives. Chem. Rev., 2004, **104**, N 12: 6017–6084.
2. Wedmore I., McManus J.G., Pusater A.E., Holcomb J.B. The chitosan-based hemostatic dressing: Experience in current combat operations. J. Trauma, 2006, **60**, N 3: 655–658.
3. Shi C., Zhu Z., Ran X., Wang M., Su Y., Cheng T. Therapeutic potential of chitosan and its derivatives in regenerative medicine. J. Surg. Res., 2006, **133**, N 2: 185–192.
4. Agnihotri S.A., Mallikarjuna N.N., Aminabhavi T.M. Recent advances on chitosan-based micro- and nanoparticles in drug delivery. J. Control. Release, 2004, **100**, N 1: 5–28.
5. Yasuyuki T., Tatsuyuki Y. Antibacterial effect of chitosan-

за появою у таких зразків пурпурового забарвлення (рис. 5).

Цікаве питання стабільності йодованих зразків у часі. З метою дослідження стабільності зразків для йодованих порошків, які зберігали відкритими на повітрі протягом 1 міс., були зняті електронні спектри дифузного відбиття в ультрафіолетовій і видимій областях. Нормовані електронні спектри до $\lambda_{\text{макс}2}$ наведені на рис. 6. Для зразків SiO_2 та SiO_2 -ХТЗ з адсорбованим йодом після зберігання наявні смуги поглинання $\lambda_{\text{макс}1}$ і $\lambda_{\text{макс}2}$. Для зразка йоду, адсорбованого на SiO_2 -ХТЗ, спостерігаємо істотне зниження смуги поглинання з $\lambda_{\text{макс}3}=500$ нм, що пов'язане з поступовим вивільненням йоду з супрамолекулярних комплексів хітозану на поверхні кремнезему (рис. 6). Візуально ми спостерігали поступове зниження інтенсивності забарвлення зразка, зумовлене вивільненням адсорбованого йоду.

Висновки.

Встановлено, що сорбційна здатність модифікованого хітозаном кремнезему щодо йоду зростає на порядок порівняно з вихідним кремнеземом. Виявлено, що адсорбований на поверхні кремнезему хітозан здатний утворювати супрамолекулярні комплекси з йодом, які, вірогідно, складаються з внутрішніх полійодидних ланцюжків, оточених агрегатами витягнутих ланцюгів хітозану, зв'язаних сіткою водневих зв'язків [9]. Значення параметра p та електронні спектри в ультрафіолетовій і видимій областях для трикомпонентної системи кремнезем-хітозан-йод свідчать про структуроутворюючу роль наночастинок кремнезему у процесі адсорбції хітозану та про утворення впорядкованих структур хітозану на поверхні кремнезему. Гібридні матеріали йод-хітозан-кремнезем перспективні для створення комплексних аплікаційних медичних препаратів з пролонгованою дією, що зможуть поєднувати антимікробні властивості йоду, гемостатичні та регенеруючі – хітозану, протинабрякові та білоксорбуючі – кремнезему.

iodine complex. Chitin and Chitosan Res., 2005, **11**, N 2: 190–191.

6. Pat. 005538955 USA, Process for the preparation of iodinated biopolymers having disinfectant and cicatrizing activity, and the iodinated biopolymers obtainable thereby /De Rosa, A. Rossi, and P. Affaitati (Italia); Development Biotechnological Processes S.N.C Di Pelliccia Maria Teresa, IMS-International Medical Service SRL (Italia). – N PCT/IT1994/00052; заявл. 28.04.94.; опубл. 24.11.94; НКІ W094/26788, Int. Search Report.

7. Shigeno Y., Kondo K., Takemoto K. Functional monomers and polymers, LXX. On the adsorption of iodine onto chitosan. J. Appl. Polym. Sci., 1980, **25**, N 5: 731.

8. Voronina O.E., Guzenko N.V. Investigation of adsorption of iodine on the surface of silica, modified by polyvinylpyrrolidone and protein. Chemistry, Physics and

Surface Technology. Chuiko Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine, K.: Nauk. Dumka, 2003, 9: 128–133.

9. *Borodavka T.V., Kulik T.V., Palyanytsya B.B.* Application of temperature programmed desorption mass spectrometry for the determination of the deacetylation degree of chitosan. *J. of Analytical Chemistry*, 2010, **65**, No. 13: 1377–1381.

10. *Kulyk T.V., Palyanytsya B.B., Borodavka T.V., Borysenko M.V.* Supramolecular structures of chitosan on the surface of fumed silica. *Nanomaterials and Supramolecular Structures, Physics, Chemistry and Application*. Eds. A.P. Shpak, P.P. Gorbyk. Springer, 2010: 259–269.

11. The course of analytical chemistry. Quantitative analysis. Ed. Kreshkov A.P. M: Chemistry, 1982: 312.

12. *Babko A.K., Piatnytskyi I.V.* Quantitative analysis. M: Higher school, 1962: 544.

13. *Giles C.H., Smith D., Huitson A.* A General Treatment

and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical, *J. Colloid Inter. Sci.*, 1974, **47**: 755–765.

14. *Parfitt G.D., Rochester C.H.* Adsorption From Solution at the Solid/Liquid Interface. Academic Press, 1983: 416.

15. *Shigeno Y., Kondo K., Takemoto K.* Functional monomers and polymers, LXX. On the adsorption of iodine onto chitosan. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1980, **25**, N 5: 731.

16. *Yajima H., Morita M., Hashimoto M.* Complex Formation of Chitosan with Iodine and Its Structure and Spectroscopic Properties. *Molecular Assembly and Thermal Hysteresis Behavior*. *Int. J. Thermophys.*, 2001, **22**, N4: 1265–1283.

17. *Varum K.M., Ottyand M.H., Smidsrod O.* Water-solubility of partially N-acetylated chitosans as a function of pH: Effect of chemical composition and depolymerization. *Carbohydr. Polym.*, 1994, **25**, N 2: 65–70.

Надійшла до редакції 26 липня 2017 р.

Супрамолекулярные комплексы йод–хитозан в растворе и на поверхности кремнезема

Т.В. Кулик, Т.В. Подуст, Б.Б. Паляница

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйка НАН Украины
17, ул. Генерала Наумова, Киев, 03164, Украина

Методами електронної спектроскопії та адсорбційними методами аналізу дослідовані процеси супрамолекулярного комплексоутворення між полімерними ланцюгами хітозану та йодом в розчині та на поверхні кремнезема. Отримані ізотерми адсорбції йоду на гідроксилюваній та модифікованій хітозаном поверхні кремнезема. Встановлено, що сорбційна здатність модифікованого хітозаном кремнезема по відношенню до йоду зростає на порядок порівняно з вихідним кремнеземом. Полоса поглинання $\lambda_{\text{макс}} = 500$ нм в електронних спектрах дифузного відбиття зразків йоду на поверхні хітозан-кремнеземного сорбента свідчить, згідно літературним даним, про утворення на поверхні супрамолекулярних комплексів йод–хітозан у формі агрегатів із двохшарових циліндричних структур, що складаються з внутрішніх полійодидних (I_3^-) ланцюгів, оточених асоціатами кристаллоподібних витягнутих ланцюгів хітозану, зв'язаних сіткою міжмолекулярних водородних зв'язків.

Ключевые слова: хитозан, йод, супрамолекулярные комплексы, адсорбция, органо-неорганические гибридные материалы.

Supramolecular complexes of iodine-chitosan in solution and on the surface of silica

T.B. T.V.Kulik, T.V.Podust, B.B.Palianytsia

Chuiko Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine
17, General Naumov str., Kyiv, 03164, Ukraine

The processes of supramolecular complexation between polymer chains of chitosan and iodine in solution and on the surface of silica were studied by electron spectroscopy and adsorption methods of analysis. Isotherms of iodine adsorption on hydroxylated and chitosan-modified silica surfaces are obtained. It has been established that the sorption capacity of chitosan-modified silica with respect to iodine increases by an order of magnitude in comparison with the initial silica. The absorption band $\lambda_{max} = 500$ nm in electronic spectra of diffuse reflection of iodine samples on the surface of chitosan-silica sorbent indicates, according to the literature data, the formation of iodine-chitosan on the surface of supramolecular complexes in the form of aggregates with 2-layer cylindrical structures composed of internal polyiodide (I_3^-) chains surrounded by associates of crystal-like elongated chains of chitosan bound by a network of intermolecular hydrogen bonds.

Key words: chitosan, iodine, supramolecular complexes, adsorption, organo-inorganic hybrid materials.