

К.С. Бурмистров, В.Н. Торопин, В.В. Рябенко, Г.Н. Кременчуцкий, А.К. Балалаев

ЭМИССИЯ АКТИВНОГО ХЛОРА ИЗ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ N-ХЛОРСУЛЬФОНАМИДОВ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепрпетровск
ГУ «Днепрпетровская медицинская академия МЗ Украины»
Институт геотехнической механики НАН Украины, г. Днепрпетровск

Изучена эмиссия активного хлора из N-хлорсульфонамидов натрия, иммобилизованных на сополимере стирола с дивинилбензолом макропористой и гелевой структур активаторами аминного типа. Установлено, что содержание активного хлора в растворе зависит от стабильности хлорированных форм активатора. Обсуждены ИК-спектры синтезированных N-хлорсульфонамидов и сульфамидов. На тест-культурах ряда болезнетворных микроорганизмов проведена апробация полученных растворов активного хлора, показана перспектива их использования для нужд медицины.

В последнее десятилетие существенно возрос интерес медицины к растворам хлорноватистой кислоты и ее производным, проявляющим антимикробные, фунгицидные, вируцидные и противоглистные свойства. Это связано с тем, что в медицине наметилась тенденция замены антибиотиков в связи с возросшей резистентностью к ним болезнетворных микроорганизмов. Хлорноватистая кислота и ее производные перспективны для этих целей, т.к. к ним у большинства болезнетворных микроорганизмов нет привыкания.

Широкое применение в медицинской практике для лечения инфицированных ран и приготовления дезинфицирующих растворов находят N-хлорарилсульфонамиды натрия (хлорамин Б, хлорамин Т и др.). Однако существенным недостатком хлораминов является попадание в приготавливаемый антимикробный раствор сульфамидов, загрязняющих его.

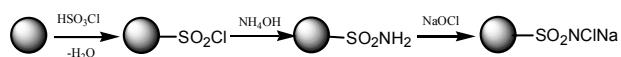
В этой связи представлялось интересным исследовать возможность применения иммобилизованных N-хлорсульфонамидов натрия на полимерной подложке SO_2NCINa для приготовления дезинфицирующих и антимикробных растворов. В отличие от обычных N-хлорарилсульфонамидов натрия, при использовании иммобилизованных N-хлорсульфонамидов, сульфамид остается закрепленным на матрице и не попадает в приготавливаемый раствор. Такой сульфамид после соответствующей подготовки и обработки может быть вновь превращен в N-хлорсульфонамид натрия.

Полимеры с N-хлорсульфонамидными группами в натриевой форме, привитые к различным полимерным матрицам, известны уже

давно [1–4]. Установлено [4], что такого рода полимеры обладают свойствами катионообменников за счет существования их в виде натриевой соли N-хлорсульфимидной кислоты $\text{SO}(\text{NCl})\text{ONa}$. Показано, что процесс обмена катионов у этих катионообменников протекает только для ионов, не обладающих восстановительными свойствами. Обмен катионов происходит без разрушения функциональной группы, реакция обмена обратима. Определена сорбционная способность и селективность катионообменников по отношению к различным катионам [4]. Показана возможность использования полимерных N-хлорсульфонамидов для удаления из воды остаточных количеств ряда токсичных ионов путем окисления их в нетоксичные соединения [5–7].

Целью настоящего исследования явилось изучение эмиссии активного хлора из N-хлорсульфонамидов натрия, иммобилизованных на сополимере стирола с дивинилбензолом в водные растворы с использованием различных активаторов аминного типа. Нами были синтезированы иммобилизованные N-хлорсульфонамиды натрия на полимерной подложке. В качестве исходного материала были использованы сополимеры стирола с дивинилбензолом макропористой и гелевой структур производства ГП «Смоля» г. Днепродзержинск (Украина) с содержанием дивинилбензола 8%, применяющиеся для производства катионитов и анионитов. Синтез осуществлялся по следующей схеме – сульфохлорирование сополимера стирола с дивинилбензолом хлорсульфоновой кислотой, амидирование сульфохлорида аммиачной водой с последующей обработкой раствором гипохлори-

та натрия в щелочной среде с образованием привитого N-хлорсульфонамида натрия:



Синтезированные иммобилизованные N-хлорсульфонамиды натрия имеют следующие характеристики: для макропористого сополимера содержание активного хлора составляет 8,3%, для гелевого – 8,7%; влажность при естественной сушке макропористого сополимера 20,0% и гелевого 22,8%; содержание SO₃H-групп для обоих сополимеров составляет 0,27 мг-экв/г; соединения устойчивы при хранении в закрытых емкостях в защищенном от света месте; потеря активного хлора через 12 месяцев хранения для обоих сополимеров составила 1%.

Строение синтезированных соединений доказано методом ИК-спектроскопии.

В ИК-спектрах синтезированных иммобилизованных сульфамидов присутствуют интенсивные полосы поглощения, соответствующие связи S=O сульфамидного фрагмента – ножничные антисимметричные валентные колебания в области 1337 см⁻¹, 1231 см⁻¹ и 1196 см⁻¹ и симметричные валентные колебания в области 1040 см⁻¹ и 1010 см⁻¹ [8]. По литературным данным у сшитого полистиролсульфамида связь S=O проявляется в виде валентных колебаний в области 1327 см⁻¹ и 1155 см⁻¹ [9]. Колебания группы NH₂ сульфамидного фрагмента проявляются в виде диффузных полос поглощения в области 3382 см⁻¹ и 3285 см⁻¹. В спектрах синтезированных иммобилизованных N-хлорсульфонамидов натрия наблюдаются характерные для гидратированных форм интенсивные полосы поглощения связи S=O фрагмента SO(NCl)ONa, ножничные ассиметричные валентные колебания – при 1250 см⁻¹, 1230 см⁻¹ и 1191 см⁻¹ и симметричные валентные колебания – при 1044 см⁻¹ и 1012 см⁻¹ [8]. Наличие в молекуле адсорбированной воды подтверждается диффузной полосой средней интенсивности в области 3474 см⁻¹, которая остается даже после длительной выдержки образцов над серной кислотой. Валентные колебания одинарной связи S–O в фрагменте SO(NCl)ONa проявляются в виде полосы поглощения средней интенсивности при 947 см⁻¹. Полосы поглощения в области 1138 см⁻¹ и 1095 см⁻¹ относятся к плоскостным скелетным колебаниям СН-связей бензольного кольца с сильным участием электроноакцепторной группы SO(NCl)ONa. Подтверждением нахождения этой группы в *para*-положении бензольного ядра является полоса при 834 см⁻¹, относящаяся к внеплоскостным деформационным колебаниям СН-групп бензольного кольца. Доказательством того, что при сульфохлорирова-

нии сополимера в значительных количествах не образуются сульфоны, является отсутствие полос поглощения в области 1380–1350 см⁻¹. В ИК-спектрах, приведенных в работах [10,11] для сшитого N-хлор-полистиролсульфонамида натрия, связь S=O фрагмента –SO(NCl)ONa проявляется в виде полос валентных колебаний в области 1380 см⁻¹ (антисимметричные) и 1126 см⁻¹, (симметричные), характерные для негидратированных молекул.

При внесении в воду иммобилизованных на полимерном носителе N-хлорсульфонамидов натрия происходит медленный процесс гидролиза, сопровождающийся выделением хлорноватистой кислоты. Содержание активного хлора составляет 3–8 мг/дм³, что достаточно для очистки воды от *E.coli* – бактерий и других болезнетворных микроорганизмов и может найти применение для хранения воды технического назначения [2,4]. Однако такие концентрации активного хлора недостаточны для их применения в качестве антимикробных и дезинфицирующих растворов. Для увеличения концентрации активного хлора в растворах обычных N-хлорсульфонамидов применяют активаторы – соли аммония (хлористый аммоний, сульфат аммония, нитрат аммония), взятые в количестве, эквивалентом содержанию активного хлора в N-хлорамине или 10% раствор аммиака, взятый в 8 раз меньшем количестве [12]. Однако по данным [4] при действии на полимерную форму N-хлорсульфонамида натрия хлористого аммония происходит окисление аммоний катиона до азота. В то же время известно, что при действии на аммиак гипохлорита натрия, хлорноватистой кислоты или хлора, основным процессом является реакция хлорирования, в результате которой образуются нестабильные хлорамины [13]. Учитывая эти данные, нами детально изучено действие аммоний катиона на иммобилизованные N-хлорсульфонамиды натрия. Были выбраны следующие активаторы: аммоний хлористый, катионит КУ2-8 в аммониевой форме, водный аммиак, сульфаминовая кислота и 2-аминоэтансульфонокислота (таурин). Выбор в качестве активаторов сульфаминовой кислоты и таурина обусловлен имеющимися данными об использовании хлорированных форм этих соединений в качестве антимикробных и дезинфицирующих растворов [14].

Для проведения исследований брались навески смол массой около 1,0 г, соответствующие содержанию в них примерно 2,0 ммоль активного хлора. Количество активаторов, обеспечивающих максимальное выделение активного хлора из смол, определялось экспериментальным путем. На рис. 1 и 2 приведены полученные результаты исследований в виде зависимости концентрации выделившегося активного

хлора от времени.

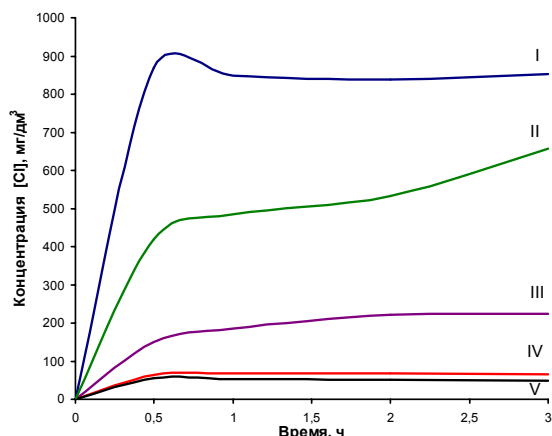


Рис. 1. N-Хлорсульфонамид натрия, иммобилизованный на сополимере стирол дивинилбензол макропористой структуры. Зависимость концентрации активного хлора от времени выдержки и используемого активатора: I – таурин концентрация 4,6 ммоль; II – сульфаминовая кислота концентрация 4,1 ммоль; III – аммиак водный концентрация 6,0 ммоль (в пересчете на 100%); IV – аммоний хлористый концентрация 4,0 ммоль; V – КУ2-8 аммонийная форма концентрация 5,0 ммоль

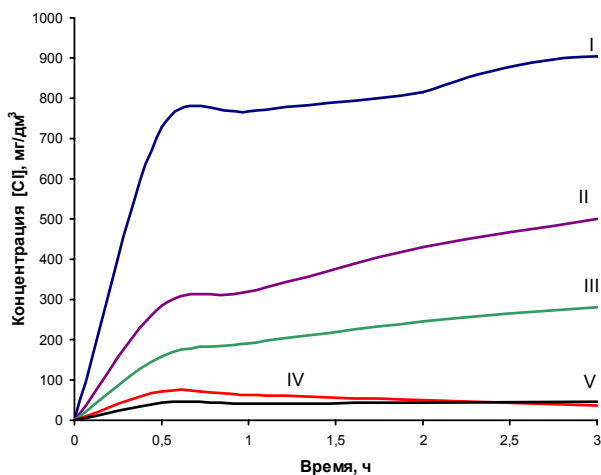
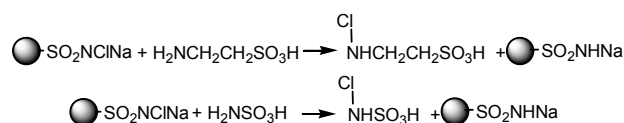


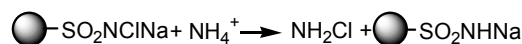
Рис. 2. N-Хлорсульфонамид натрия, иммобилизованный на сополимере стирол дивинилбензол гелевой структуры. Зависимость концентрации активного хлора в растворе от времени выдержки и используемого активатора: I – таурин, концентрация 4,6 ммоль; II – сульфаминовая кислота, концентрация 4,1 ммоль; III – аммиак водный концентрация 6,0 ммоль (в пересчете на 100%); IV – аммоний хлористый, концентрация 4,0 ммоль; V – КУ2-8 аммонийная форма, концентрация 5,0 ммоль

Как видно из рис. 1 и 2, для иммобилизованных N-хлорсульфонамидов натрия, как на макропористой, так и на гелевой подложке, наи-

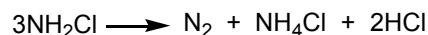
большая концентрация активного хлора в растворе достигается при активации таурином (кривая I). Несколько меньшая концентрация активного хлора получается при активации сульфаминовой кислотой (кривая II). Эти активаторы обеспечивают высокое содержание активного хлора за счет образования стабильных в растворе соединений – N-хлортаурина и N-хлорсульфаминовой кислоты, строение которых подтверждается присутствием в УФ спектрах полос поглощения с максимумом 250 нм, указывающих на наличие в молекулах монохлораминовых фрагментов (для дихлораминовых производных максимум поглощения находится при 300 нм) [15].



При использовании в качестве активаторов разложения N-хлорсульфонамидов натрия водного аммиака, аммония хлористого и катионита КУ2-8 в аммониевой форме наблюдается дальнейшее снижение содержания активного хлора (кривые III–V). Это связано с уменьшением стабильности хлорированных форм активатора. Так, при действии выше указанных активаторов на N-хлорсульфонамиды происходит хлорирование аммоний катиона с образованием преимущественно монохлорамина:



Известно [13], что монохлорамин является нестабильным соединением и способен разлагаться по схеме:



Протекание реакции по этому направлению можно оценить по пузырькам выделяющегося азота [4]. Также известно, что монохлорамин в холодной воде [13] находится в равновесии с хлорноватистой кислотой и аммиаком:



Хлорноватистая кислота, в свою очередь, нестабильна и разлагается с выделением кислорода и соляной кислоты. В результате протекания этих реакций рН раствора снижается до 3,15 [4]. При таком рН как монохлорамин, так и хлорноватистая кислота претерпевают превращения с образованием молекулярного хлора, который в этих условиях слабо накапливается в растворе [13]. Всем этим и объясняются низкие концентрации активного хлора в растворах (60–

70 мг/дм³), полученных при активации иммобилизованных N-хлорсульфонамидов натрия аммонием хлористым и аммониевой формой катионита КУ2-8. При активации же водным аммиаком происходит стабилизация активного хлора за счет образования достаточно устойчивого гипохлорита аммония, в результате чего содержание активного хлора в растворе возрастает до 200–230 мг/дм³.

После измерения концентраций активного хлора в растворах образцы отработанных смол проверены на наличие в них остаточных N-хлорсульфонамидных групп. Анализ показал, что в них не содержатся эти группы, т.е. активаторы в выбранных концентрациях обеспечили полную эмиссию активного хлора из смол. На основании полученных данных можно заключить, что испытанные активаторы быстро диффундируют в гранулу, адсорбируются на ее поверхности и вызывают разложение N-хлорсульфонамидных групп. В результате образуются хлорированные формы активаторов, отличающиеся различной степенью устойчивости. Следует также отметить, что иммобилизованный N-хлорсульфонамид натрия макропористой структуры быстрее выделяет активный хлор, чем гелевой, что вполне объяснимо различиями в их структурах. Этот факт может свидетельствовать, что лимитирующей стадией процесса является диффузия активатора к месту нахождения N-хлорсульфонамидного фрагмента.

Нами проведена микробиологическая апробация раствора хлорноватистой кислоты концентрацией 30 мг/дм³, полученного активацией хлористым аммонием иммобилизованного N-хлорсульфонамида натрия макропористой структуры. Испытания проводились на тестовых культурах условно патогенных микроорганизмов, взятых из фонда музея культур кафедры микробиологии, вирусологии, иммунологии и эпидемиологии ГУ «Днепропетровская медицинская академия» МЗ Украины. В раствор хлорноватистой кислоты вносились тест-культуры микроорганизмов в концентрации 10⁸ кл./мл. Культуры выдерживались в растворе хлорноватистой кислоты в течение 0, 1, 5, 10 и 20 мин,

после чего проводилось определение жизнеспособных клеток методом разведений и посева на плотные питательные среды в чашках Петри. Последние инкубировались в термостате при +37⁰С в течение 24 ч, а затем производился подсчет колониеобразующих единиц (КОЕ) на 1 мл и перерасчет концентрации выживших клеток тест-культур. Результаты приведены в таблице.

Из приведенных данных следует, что уже через 5 мин микроорганизмы тест-культур *E. coli* и *K. Pneumoniae* полностью инактивированы. Через 10 мин в растворе обнаруживаются только микроорганизмы тест-культур *A. viridans* (2,3×10²) и *B. subtilis* (10⁶), а через 20 мин инактивируются полностью все испытываемые микроорганизмы. Полученные результаты подтверждают высокую антимикробную активность низко концентрированных растворов хлорноватистой кислоты. Так компания «NovaBay Pharmaceuticals» (США) разработала состав и освоила выпуск препарата «NeutroPhase®» – стабилизированного раствора хлорноватистой кислоты концентрацией 100 мг/дм³, успешно применяющегося для лечения труднозаживающих инфицированных ран в США, странах Европы и Азии [16].

Нами также апробирован раствор N-хлортаурина, полученный из иммобилизованного N-хлорсульфонамида натрия гелевой структуры концентрацией 450 мг/дм³ на подавление микроорганизмов тест-культуры *Staphylococcus aureus* (*MRSA*). Найдено, что раствор N-хлортаурина через 30 мин экспозиции подавляет микроорганизмы этого вида на 85%. Полученные нами результаты хорошо согласуются с данными, полученными учеными компании «NovaBay Pharmaceuticals» при испытаниях аналогов N-хлортаурина (88% подавления микроорганизмов *MRSA*) [17]. В отличие от хлорноватистой кислоты N-хлортаурин проявляет антимикробную активность при более высоких концентрациях, что объясняется его меньшей окислительной способностью. В то же время, N-хлортаурин не оказывает негативного воздействия на здоровые ткани организма и обладает дополнительным свойством – способностью ингибиро-

Антимикробная активность раствора, содержащего активный хлор

Вид микроорганизма	Экспозиция τ, мин				
	0	1	5	10	20
	Количество микроорганизмов после экспозиции в растворе активного хлора, кл./мл, t=+4 ⁰ С				
<i>A. viridans</i>	10 ⁸	10 ⁷	2,9×10 ⁴	2,3×10 ²	0
<i>E. coli</i>	10 ⁸	10 ⁸	0	0	0
<i>B. Subtilis</i>	10 ⁸	10 ⁸	3,4×10 ⁶	10 ⁶	0
<i>C. albicans</i>	10 ⁸	10 ⁸	2×10 ⁴	0	0
<i>P. aeruginosa</i>	10 ⁸	10 ⁸	2×10 ⁴	0	0
<i>S. aureus</i>	10 ⁸	10 ⁸	2×10 ⁴	0	0
<i>K. pneumoniae</i>	10 ⁸	10 ⁶	0	0	0

вать коллагеназу и эластазу [18]. Все это обуславливает широкие возможности применения растворов N-хлортаурина в медицинской практике [14].

Таким образом, нами показано, что для приготовления дезинфицирующих растворов с использованием N-хлорсульфонамидов натрия целесообразно применение таурина или сульфаминовой кислоты.

Экспериментальная часть

ИК-спектры синтезированных соединений записаны на ИК-Фурье спектрометре Thermo Scientific Nicolet iS10 в виде мелкодисперсных порошков методом диффузного отражения и обработаны в программе OMNIC 8.

УФ спектры растворов N-хлортаурина и N-хлорсульфаминовой кислоты записаны на спектрофотометре СФ-2000 в кюветах К10, раствор сравнения – дистиллированная вода.

Синтез иммобилизованных N-хлорсульфонамидов натрия

К гелевому или макропористому сополимеру стирола с дивинилбензолом массой 110 г (1,0 моль) прибавляют 800 мл 1,2-дихлорэтана, перемешивают и оставляют на 12 ч для набухания. Затем к сополимеру из капельной воронки при перемешивании прибавляют 132 мл (2,0 моля) хлорсульфоновой кислоты с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше +45°C. Реакционную массу перемешивают при указанной температуре 3 ч, затем охлаждают до +20°C и отфильтровывают сульфохлорид на фильтре Шотта, промывают его 1,2-дихлорэтаном, выгружают в выпарную чашу и выдерживают при периодическом перемешивании 1 ч для частичного удаления растворителя и хлористого водорода. Сульфохлорид порциями при перемешивании прибавляют к 800 мл охлажденного до 0°C 15% водного аммиака и оставляют на 12 ч. Затем сульфамид отфильтровывают под вакуумом, промывают на фильтре водой и вносят в 600 мл 20% раствора NaOH, перемешивают и оставляют на 2 ч. Декантацией сливают раствор щелочи, а к натриевой соли сульфамида прибавляют небольшими порциями 800 мл 12% раствора гипохлорита натрия, перемешивают и оставляют на 12 ч. Отфильтровывают N-хлорсульфонамид натрия под вакуумом, промывают на фильтре водой. Переносят в дистиллированную воду и оставляют на 12 ч для удаления хлоридов и сульфатов. Отфильтровывают смолу под вакуумом, промывают дистиллированной водой и сушат на воздухе до постоянного веса. Получают 260 г иммобилизованного N-хлорсульфонамида натрия, представляющего собой гранулы (для макропористого сополимера) или зерна (для гелевого сополимера) светло желтого цвета с легким запахом хлора. Выход – 83% (в пересче-

те на безводный продукт).

Определение влажности иммобилизованных N-хлорсульфонамидов натрия

Навеску смолы массой 1–2 г (точный вес) помещают в эксикатор с концентрированной серной кислотой и выдерживают до постоянного веса. По потере массы определяют влажность.

Определение содержания –SO₃H групп в иммобилизованных N-хлорсульфонамидах натрия

Иммобилизованный N-хлорсульфонамид натрия обрабатывают 1 н. раствором HCl для перевода его в H-форму, продукт промывают водой до нейтральной реакции фильтрата и сушат в эксикаторе над серной кислотой до постоянного веса. Навеску N-хлорсульфонамида в H-форме массой 0,3–0,5 г (точный вес) помещают в 50 мл дистиллированной воды и выдерживают 24 ч, затем потенциометрически титруют 0,1 н. раствором NaOH со стеклянным электродом до pH 7,0. По кривой титрования определяют содержание –SO₃H групп в мг-экв/г.

Определение содержания активного хлора в иммобилизованных N-хлорсульфонамидах натрия

Навеску N-хлорсульфонамида натрия массой около 1,0 г (точная навеска), помещают в конус на 250 мл, приливают 100 мл дистиллированной воды, добавляют 10 мл 10% раствора KI и 10 мл 10% H₂SO₄, перемешивают после добавления каждого реактива. Содержимое нагревают на водяной бане до начала выделения йода. Выделившийся йод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Периодически повторяют нагрев и титрование анализируемого образца до момента прекращения выделения йода в раствор. Обработку результатов определения активного хлора проводят в соответствии с ГОСТ 18190-72.

Определение эмиссии активного хлора из иммобилизованных N-хлорсульфонамидов натрия

Навеску иммобилизованного N-хлорсульфонамида натрия массой около 1,0 г (точная навеска) помещают в конус на 250 мл, прибавляют 100 мл дистиллированной воды и расчетное количество активатора (массы приведены на рис. 1 и 2). Содержимое термостатируют при температуре +20°C в темном месте, периодически перемешивая. Через определенные промежутки времени (30 мин, 1 ч, 2 ч, 3 ч) из раствора отбирают аликвоту объемом 10 мл и помещают ее в конус, добавляют 30 мл дистиллированной воды, 10 мл 10% раствора KI и 10 мл 10% раствора серной кислоты. Перемешивают после добавления каждого реактива, и выдерживают 3 мин в темном месте. Затем титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия (при использовании в качестве активаторов таурина, сульфаминовой кислоты и водного аммиака) или 0,01 н. раствором тиосульфата натрия (при использовании в качестве активаторов аммония хлорис-

того и катионита КУ2-8 в аммониевой форме). Обработку результатов определения активного хлора проводят в соответствии с ГОСТ18190-72.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakamura Y. High polymers containing free functional groups. VII. Insoluble resins containing sulfonamide, sulfochloramide, or sulfodichloramide group // *J. Chem. Soc. Japan: Ind. Chem. Sect.* – 1954. – Vol.57. – P.818-819.

2. Emerson D.W., Shea D.T., Sorensen E.M. Functionally Modified Poly (styrene-divinylbenzene) . Preparation, Characterization and Bactericidal Action // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* – 1978. – Vol.17. – № 3. – P.269.

3. Bogoczek R., Kociolek-Balawejder E. N-Monohalogeno- and N,N-dihalogeno (styrene-co-divinylbenzene) sulfonamide // *Polymer Comm.* – 1986. – Vol.27. – P.286.

4. Богочек Р., Коциолек-Балавейдер Э. Катиониты с хлорирующими, окислительными и бактерицидными свойствами // *Высокомолекулярное соединение*. – 1987. – Т.29А. – № 11. – С.2346-2352.

5. Kociolek-Balawejder E. A macromolecular N-chlorosulfonamide as oxidant for thiocyanates // *React. Funct. Polym.* – 1999 – Vol.41. – № 1-3. – P.227-233.

6. Kociolek-Balawejder E., Ocieski D., Stanislawska E. Poly(styrene-divinylbenzene) copolymers with N-chlorosulfonamide functional groups as oxidants for arsenite ions in aqueous media-redox studies // *Polimery.* – 2012. – Vol.57. – № 2. – P.101-105.

7. Kociolek-Balawejder E. A redox copolymer having N-chlorosulfonamide groups for cyanide ion decomposition in dilute aqueous solutions // *React. Funct. Polym.* – 1997 – Vol.33 – № 2-3. – P.159-165.

8. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие: Пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 390 с.

9. Infrared spectrum feature of the sulfonyl group bound to crosslinked polystyrenes / R. Qisheng, H. Wenqiang, Z. Fenzhi, H. Binglin // *Acta Polymerica Sinica.* – 1990. – Vol.1. – № 1. – P.7-12.

10. Bogoczek R., Kociolek-Balawejder E. Synthesis and main properties of uniformly chlorosulfonyl-substituted styrene-divinylbenzene resins // *React. Polym.* – 1986. – P.311-316.

11. Neran K., Najat Zainab S. Desulfurization of Light Diesel Fuel Using Chloramine T and Polymer Supported Imidation Agent // *11th Scientific Conf. on Modern Techn. In Oil and Gaz Refining.* – 2011. – P.67.

12. МУ 1359-75. Методические указания по применению хлорамина для дезинфекционных целей. Утвержд. Нач. Гл. сан.-эпид. упр. МОЗ СССР. – № 1359-75 от 21.10.1975.

13. White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants / Black and Veatch Corporation. – 5th ed. – New Jersey: John Wiley and Sons, 2011. – 1062 p.

14. Gottardi W., Debabov D., Nagl M. N-Chloramines, a Promising Class of Well-Topical Anti-Infectives // *J. Antimicrob. Agents Chemother.* – 2013. – Vol.7. – № 3. – P.1107-1113.

15. Савельева Е.Л. Механизм угнетения начальной агрегации тромбоцитов гипохлоритом натрия и N,N-дихлортаурином: Автореф. Дис...канд. биол. наук: 03.01.02 / Рос.

гос. мед. ун-т. – М., 2011. – 26 с.

16. *NeutroPhase®* in chronic non-healing wounds / Crew J., Varilla R., Rocas T.A. et al. // *Int. J. Burn Trauma.* – 2012. – Vol.2(3). – P.126-134.

17. *NVC-422* Inactivates *Staphylococcus aureus* Toxins / Jekle A., Yoon J., Zuck M. et al. // *J. Antimicrob. Agents Chemother.* – 2013. – Vol.57. – № 2. – P.924-929.

18. Fitzgerald D.J., Fitzgerald G.A. Role of thrombin and thromboxane A2 in reocclusion following coronary thrombolysis with tissue-type plasminogen activator. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 1989. – Vol.86. – P.7585-7589.

Поступила в редакцию 25.03.2014

EMISSIONS OF THE ACTIVE CHLORINE FROM IMMOBILIZED N-CHLORSULFONAMIDES

K.S. Burmistrov^a, V.N. Toropin^a, V.V. Ryabenko^a, G.N. Kremenchutskiy^b, A.K. Balalae^c

^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

^b Dnepropetrovsk Medical Academy, Dnepropetrovsk, Ukraine

^c Institute of Geotechnical Mechanics of NASU, Dnepropetrovsk, Ukraine

The communication deals with the emission of the «active chlorine» from sodium N-chlorosulfonamides immobilized in the copolymer of styrene-divinylbenzene into aqueous solutions using various activators of amine type, such as ammonium chloride, KU2-8 cation exchanger in an ammonium form, aqueous ammonia, sulfaminic acid, and taurine. The highest «active chlorine» concentration of 500–900 mg/dm³ is achieved through the activation by sulfaminic acid and taurine. These activators provide the high active chlorine content due to the formation of stable compounds in the solution, viz. N-chlorotaurine and N-chlorosulfamine acid. Some of the obtained solutions (with concentration of 30 mg/dm³) are tested for antimicrobial properties. The tests are conducted on the test cultures of opportunistic pathogens taken from the funds of the Culture Museum at the Department of Microbiology, Virology, Immunology and Epidemiology at Dnepropetrovsk Medical Academy. These results confirm the high antimicrobial activity of solutions.

Keywords: N-chlorosulfonamide; polymers; hypochlorite; activation; antimicrobial activity.

REFERENCES

1. Nakamura Y. High polymers containing free functional groups. VII. Insoluble resins containing sulfonamide, sulfochloramide, or sulfodichloramide group. *J. Chem. Soc. Japan: Ind. Chem. Sect.*, 1954, vol. 57, pp. 818-819.

2. Emerson D.W., Shea D.T., Sorensen E.M. Functionally modified poly (styrene-divinylbenzene). Preparation, characterization and bactericidal action. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1978, vol. 17, no. 3, p. 269.

3. Bogoczek R., Kociolek-Balawejder E. N-Monohalogeno- and N,N-dihalogeno (styrene-co-divinylbenzene) sulfonamide. *Polymer Commun.*, 1986, vol. 27, p. 286.

4. Bogochek R., Kociolek-Balawejder E., Kationity s khloriruyushchimi, okislitel'nymi i bakteritsidnymi svoystvami [Cations with chlorinating, oxidizing and bactericidal properties]. *Vysokomol. Comm.*, 1987, vol. 29A, no. 11, pp. 2346-2352. (in Russian).

5. Kociolek-Balawejder E. A macromolecular N-chlorosulfonamide as oxidant for thiocyanates. *Reactive and Functional Polymers*, 1999, vol. 41, no. 1, pp. 227-233.

6. Kociolek-Balawejder E., Ocieski D., Stanislawska E. Poly(styrene-divinylbenzene) copolymers with N-chlorosulfonamide functional groups as oxidants for arsenite ions in aqueous media-redox studies. *Polymer Journal*, 2012, vol. 57, no. 2,

pp. 101-105.

7. Kociolek-Balawejder E. A redox copolymer having N-chlorosulfonamide groups for cyanide ion decomposition in dilute aqueous solutions. *Reactive and Functional Polymers*, 1997, vol. 33, no. 2, pp. 159-165.

8. Zundel G., *Gidratatsiya i mezhmolekulyarnoye vzaimodeystviye* [Hydration and intermolecular interaction]. Wiley, New York, 1972. 390 p.

9. Qisheng R., Wenqiang H., Fenzhi Z., Binglin H. Infra-red spectrum feature of the sulfonyl group bound to crosslinked polystyrenes. *Acta Polymerica Sinica*, 1990, vol. 1, no. 1, pp. 7-12.

10. Bogoczek R., Kociolek-Balawejder E. Synthesis and main properties of uniformly chlorosulfonyl-substituted styrene-divinylbenzene resins. *Reactive Polymers*, 1986, no. 4, pp. 311-316.

11. Neran K., Najat Zainab S. Desulfurization of light diesel fuel using chloramine T and polymer supported imidation agent. *Proc. 1th Scientific Conf. on Modern Techn. In Oil and Gaz Refining*. 2010, 67 p. Available at: <http://www.uotechnology.edu.iq/dep-chem-eng>.

12. *Metodicheskiye ukazaniya po primeneniyu khloramina dlya dezinfektsionnykh tseley* [Methodical instructions for use chloramines for disinfection purposes]. Ministry of Health of the USSR, no. 1359-75, 1975. (in Russian).

13. *White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*, Fifth Edition. John Wiley and Sons, New Jersey, 2011, 1062 p.

14. Gottardi W., Debabov D., Nagl M. N-Chloramines, a promising class of well-topical anti-infectives. *Journal of Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2013, vol. 7, no. 3, pp. 1107-1113. Available at: <http://aac.asm.org/content/57/3/1107#ref-list-1>.

15. Savelyeva E.L., *Mekhanizm ugneteniya nachal'noy agregatsii trombositov gipokhloritom natriya i N,N-dikhlorotaurinom* [The mechanism of inhibition of platelet aggregation initial sodium hypochlorite and N, N-dichlorotaurine]: thesis for the degree of Candidate of Biology Sciences, Russian State Medical University, Moscow, 2011, 26 p. (in Russian).

16. Crew J., Varilla R., Rocas T.A., Debabov D., Wang L., Najafi A., Rani S.A., Najafi R., Anderson M. NeutroPhase® in chronic non-healing wounds. *International Journal of Burns and Trauma*, 2012, vol. 2, no. 3, pp.126-134. Available at: http://www.ijbt.org/IJBT_V4N1.html.

17. Jekle A., Yoon J., Zuck M., Najafi R., Wang L., Shiau T. et al. NVC-422 Inactivates staphylococcus aureus toxins. *Journal of Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2013, vol. 57, no. 2, pp. 924-929. Available at: <http://aac.asm.org/content/57/2/924>.

18. Fitzgerald D.J., Fitzgerald G.A. Role of thrombin and thromboxane A2 in reocclusion following coronary thrombolysis with tissue-type plasminogen activator. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1989, vol. 86, no. 19, pp. 7585-7589. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC298110>.