

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АКРИЛАТА ГУАНИДИНА С ИОНАМИ МАГНИЯ

З.Ю. Исупова, С.А. Эльчепарова, А.А. Жанситов, С.Ю. Хаширова, М.Х. Лигидов, С.И. Пахомов

Залина Юрьевна Исупова, Азамат Асланович Жанситов *

Управление научных исследований и инновационной деятельности, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, Нальчик, Российская Федерация, 360004

E-mail: zalinais80@gmail.com, azamat-z@mail.ru *

Светлана Анатольевна Эльчепарова

Кафедра неорганической и физической химии, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, Нальчик, Российская Федерация, 360004.

E-mail: elcheparova.lana@mail.ru

Светлана Юрьевна Хаширова, Мухамед Хусенович Лигидов

Кафедра органической химии и высокомолекулярных соединений, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, ул. Чернышевского, 173, Нальчик, Российская Федерация, 360004.

E-mail: new_kompozite@mail.ru, ligidov1953@mail.ru

Сергей Иванович Пахомов

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Каширское шоссе, 31, Москва, Российская Федерация, 115409.

E-mail: pakhomov@mon.gov.ru

Ионы металлов в составе полимерных соединений могут служить модельными объектами биологических систем и проявлять ряд важнейших биофункций. Особый практический интерес представляют полимерные материалы, содержащие стабилизированные ионы таких металлов как серебро, медь, железо, кобальт, никель и магний. Известно, что гуанидинсодержащие полимеры обладают собственными бактерицидными свойствами. Поэтому совмещение свойств полигуанидинов (биологическая активность, бактерицидные и гидродинамические свойства) и ионов металлов (оптические, биологические, теплофизические, электрические свойства) обуславливает перспективно-новые характеристики получаемых на их основе полимерных металлокомплексов. Синтез новых комплексных соединений осуществляли в процессе радикальной полимеризации акрилата гуанидина в присутствии соли $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (in situ). Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа исследована структура полученного полимерного комплексного соединения. ИК-спектральные исследования показали, что введение ионов магния в структуру полиакрилата гуанидина приводит к значительным изменениям их ИК спектров. Установлено, что ионы Mg^{2+} активно взаимодействуют как с атомом кислорода карбоксилат-иона, так и с атомом азота аминной группы полиакрилата гуанидина, образуя новое координационное соединение. Исходя из рентгеновских данных выявлено, что исходный полимер ПАГ имеет дифракционную картину кристаллического вещества. Комплексный полимер ПАГ/ Mg^{2+} обладает более аморфным строением, о чем свидетельствуют характерные широкие линии (гало) на рентгенограмме. Выявлено, что полученное комплексное соединение ПАГ/ Mg^{2+} не сохраняет признаков исходного полимера. Это, возможно, связано с тем, что ионы магния, проникая в матрицу полимера, частично разрушают ее и образуют новое комплексное соединение.

Ключевые слова: акрилат гуанидина, полимеризация, ИК-спектроскопия, ионы магния, комплексные соединения

INVESTIGATION OF COMPLEX COMPOUNDS OF GUANIDINE ACRYLATE WITH MAGNESIUM IONS

Z.Yu. Isupova, S.A. Elcheparova, A.A. Zhansitov, S.Yu. Khashirova, M.Kh. Ligidov, S.I. Pakhomov

Zalina Y. Isupova, Azamat A. Zhansitov *

Department of Scientific Researches and Innovation Activities, H.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Chernyshevskogo st., 173, Nalchik, 360004, Russia.

E-mail: zalinais80@gmail.com, azamat-z@mail.ru *

Svetlana A. Elcheparova

Department of Inorganic and Physical Chemistry, H.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Chernyshevskogo st., 173, Nalchik, 360004, Russia.

E-mail: elcheparova.lana@mail.ru

Svetlana Yu. Khashirova, Mohamed Kh. Ligidov

Department of Organic Chemistry and Macromolecular Compounds, H.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Chernyshevskogo st., 173, Nalchik, 360004, Russia.

E-mail: new_kompozite@mail.ru, ligidov1953@mail.ru

Sergey I. Pakhomov

National Research Nuclear University MIPhI, Kashirskoye Highway, 31, Moscow, 115409, Russia.

Metal ions in a composition of the polymer compounds can serve as model objects of biological systems and show a number of important biological functions. Particular practical interest are represent polymeric materials containing stabilized metal ions such as silver, copper, iron, cobalt, nickel and magnesium. It is known that the guanidine-containing polymers have intrinsic antibacterial properties. Therefore, the combination of properties polyguanidines (biological activity, bactericidal and hydrodynamic properties) and metal ions (optical, biological, thermal, electrical properties) causes the forward-received new features based on these polymeric metal complexes. By IR spectroscopy and X-ray diffraction the structure of resulting polymer complex compound was studied. Infrared spectral studies have shown that the addition of magnesium ions to the structure of the polyacrylate guanidine leads to significant changes in their IR spectra. It was found that the Mg^{2+} ions actively interact with the oxygen atom of a carboxylate ion, and the nitrogen atom of the amino group of guanidine polyacrylate forms a new coordination compound. X-ray data showed that the initial polymer polyacrylate guanidine has diffraction pattern of the crystalline substance. The complex polymer of polyacrylate guanidine/ Mg^{2+} has a more amorphous structure, as indicated by characteristic broad lines (halo) on the X-ray pattern. It was found that the obtained complex compound of polyacrylate guanidine/ Mg^{2+} does not preserve the original features of the polymer. This is possible due to the fact that magnesium ions penetrating into the polymer matrix partially destroy it and form a new complex compound.

Key words: acrylate guanidine, polymerization, IR spectroscopy, magnesium ions, complex compounds

Для цитирования:

Исупова З.Ю., Эльчепарова С.А., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю., Лигидов М.Х., Пахомов С.И. Исследование комплексных соединений акрилата гуанидина с ионами магния. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 5. С. 63–67.

For citation:

Isupova Z.Yu., Elcheparova S.A., Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu., Ligidov M.Kh., Pakhomov S.I. Investigation of complex compounds of guanidine acrylate with magnesium ions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 5. P. 63–67.

ВВЕДЕНИЕ

Ионы металлов в составе полимерных соединений могут служить модельными объектами биологических систем и проявлять ряд важнейших биофункций, поэтому исследования в области синтеза, изучения структуры и свойств металлосодержащих полимеров современны и значимы для науки и практики. Особый практический интерес представляют полимерные материалы, содержащие стабилизированные ионы таких металлов как серебро, медь, железо, кобальт, никель и магний.

Учитывая исключительную роль магния в жизнедеятельности организма и его безусловную необходимость для процессов регенерации тканей, можно предположить, что этот металл в какой-либо форме может обладать ранозаживляющими свойствами, ускоряя регенерацию поврежденной кожи. Тем не менее, в литературе имеются лишь отдельные данные по влиянию экзогенного магния на заживление ран [1-4]. Применение ионов металлов для лечения ран, ожогов, трофических язв, как правило, ограничивается серебром, которое используют в нанокристаллической форме [5, 6].

В работе [7] имеются данные о применении ионов магния в составе ранозаживляющих композиций на основе вазелинового масла, гелей и мазей.

Известно, что гуанидинсодержащие полимеры обладают собственными бактерицидными свойствами. Поэтому совмещение свойств полигуанидинов (биологическая активность, бактерицидные и гидродинамические свойства) и ионов металлов (оптические, биологические, теплофизические, электрические свойства) обуславливает новые перспективные характеристики получаемых на их основе полимерных металлокомплексов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез акрилата гуанидина (АГ)

а) Получение этилата натрия. В трехгорлую колбу (объемом 2л), снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 500 мл абсолютного этилового спирта и понемногу добавляли металлический натрий (1 моль) при непрерывном перемешивании в течение 2 ч. После добавления всего натрия реакционную массу перемешивали еще около 1 ч до полного растворения натрия.

б) Получение гуанидина. В полученный раствор этилата натрия при перемешивании порциями добавляли эквимольное количество (1 моль) гуанидингидрохлорида. Реакционный раствор перемешивали в течение 4 ч и оставляли в холодиль-

нике на ночь. На следующий день раствор гуанидина отфильтровывали от выпавшего осадка хлорида натрия.

в) Получение акрилата гуанидина (АГ). Полученный накануне реакционный раствор гуанидина помещали в колбу, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой. После охлаждения раствора гуанидина до $-6 - 10$ °С при непрерывном перемешивании прикапывали эквимольное количество акриловой кислоты. Скорость подачи регулировали так, чтобы температура в реакционной массе не превышала $-5 - 0$ °С. Для отвода избыточного тепла применяли охлаждающую баню из смеси ацетона и сухого льда. После добавления всего количества акриловой кислоты, pH реакционного раствора был близок к 7. Раствор перемешивали еще 4 ч при комнатной температуре, после чего колбу с продуктом реакции помещали в холодильник на несколько суток. Полученный прозрачный раствор мономерной соли в этаноле высаживали в 10 кратный избыток абсолютного эфира. Выпавшие белые игольчатые кристаллы АГ отфильтровывали через плотный стеклянный фильтр, промывали несколько раз абсолютным эфиром и высушивали в вакууме при комнатной температуре. Выход АГ 80-85%. Затем синтезированную соль подвергали двукратной перекристаллизации из смеси абсолютного изопропилового спирта и этанола 90:10.

Синтез полимерных металлокомплексов осуществляли в процессе радикальной полимеризации. 1 моль/л АГ в 0,04% водном растворе $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л инициатора персульфата аммония.

Спектры исследуемых образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum Two фирмы Perkin Elmer в средней инфракрасной области $4000-450$ cm^{-1} со спектральным расширением $0,4$ cm^{-1} . Рентгенофазовый анализ образцов осуществлялся на настольном порошковом дифрактометре D2 PHASER (Bruker).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектральные исследования показали, что введение ионов магния в полиакрилат гуанидина (ПАГ) приводит к значительным изменениям их ИК-спектров (рис. 1).

Образование комплекса полиакрилата гуанидина с ионами магния сопровождается расщеплением и расширением полосы $C=O$ связей ПАГ в области 1092 cm^{-1} , а также перераспределением интенсивностей в области $1260-1500$ cm^{-1} . Это гово-

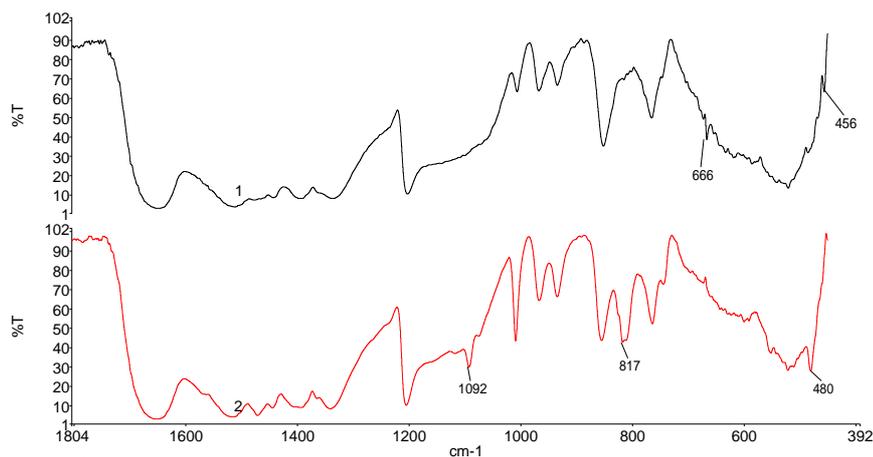
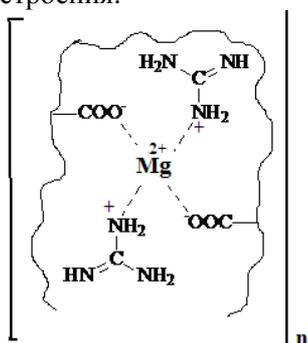


Рис. 1. ИК спектры ПАГ/Mg²⁺ (1) и ПАГ (2)
Fig. 1. IR spectra of PAG/Mg²⁺ (1) and PAG (2)

рит о сильном влиянии ионов магния на ПАГ и свидетельствует об образовании комплексного соединения. Образование комплекса ПАГ/Mg²⁺ приводит также к исчезновению пика, присущего маятниковому колебанию связей N-H при 817 см⁻¹ ПАГ, то есть ионы магния разрушают эту связь и связываются с ионами азота (Mg-N). Об этом говорит также исчезновение пика при 480 см⁻¹, который тоже отвечает за N-H связь.

Пик в области 666 см⁻¹ относится к валентным колебаниям SO₄²⁻ группы, входящей во внешнюю координационную сферу комплекса. Узкий пик, образующийся при 456 см⁻¹ на спектре ПАГ/Mg²⁺, говорит о новой связи Me-O.

Таким образом, анализ ИК спектров показал, что ионы Mg²⁺ активно взаимодействуют как с атомом кислорода карбоксилат-иона, так и с атомом азота аминной группы полиакрилата гуанидина, образуя новое координационное соединение следующего строения:



Результаты рентгенографических исследований свидетельствуют о структурных различиях образцов ПАГ и его комплекса с ионами магния (рис. 2, 3).

Как видно из рис. 2, 3, кривые рассеяния рентгеновских лучей исследованных образцов отличаются друг от друга положением, количеством

рефлексов, относительной интенсивностью, что указывает на значительные структурные изменения ПАГ при взаимодействии с ионами магния и свидетельствует об образовании нового комплексного соединения.

Таким образом, полученные результаты имеют научно-практическое значение для развития представлений о процессах создания металлосодержащих полимеров и фармацевтических препаратов пролонгированного действия.

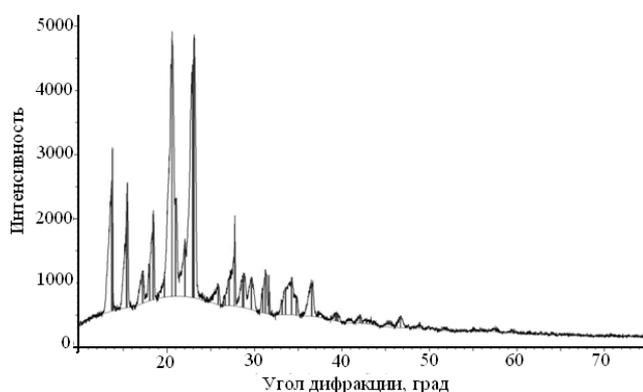


Рис. 2. Дифрактограмма ПАГ
Fig. 2. The XRD pattern of PAG

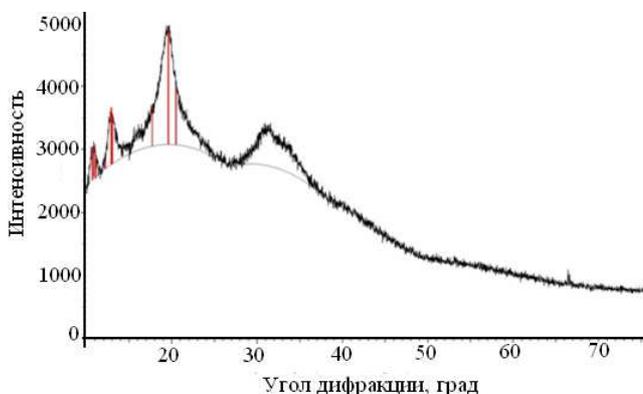


Рис. 3. Дифрактограмма ПАГ/Mg²⁺
Fig. 3. The XRD pattern of PAG/Mg²⁺

ВЫВОДЫ

Синтезированы и исследованы новые координационные соединения полиакрилата гуанидина с ионами магния.

Сочетанием ИК-спектрального и рентгеноструктурного анализа показано, что полиакрилат гуанидина и ионы магния активно взаимодействуют друг с другом, образуя новое координационное соединение. Установлена их структура и строение.

Методом ИК-спектроскопии показано, что металлосодержащие комплексные соединения образуются за счет внутри- и межмолекулярной ко

ординации ионов металлов с атомами кислорода карбоксилат-иона и азота аминной группы гуанидинового фрагмента.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Alesenko A.V., Burlakova E.B., Pantaz E.A.** Effect of sphingomyelin on RNA-polymerase activity in the cell nucleus of normal and regenerating rat liver. *Biokhimiia*. 1984. V. 49. N 4. P. 621-628.
2. **Alessenko A.V., Burlakova E.B.** Functional role of phospholipids in the nuclear events. *Bioelectrochemistry*. 2002. V. 58. N 1. P. 13-21.
3. **Hutten A., Sudfeld D., Ennen I., Reiss G., Hachmann W., Heinzmann U., Wojczykowski K., Jutzi P., Saikaly W., Thomas G.** New magnetic nanoparticles for biotechnology. *J. Biotechnol.* 2004. V. 112. N 1-2. P. 47-63.
4. Полимеры в фармации. Под ред. Тенцовой А.Н., Алюшина М.Т. М.: Медицина. 1985. 256 с.
5. **Привалова Э.Г., Никитюк В.Г.** К вопросу технологии получения высококаротиноидного препарата шиповника. *Провизор*. 1999. № 11. С. 43-45.
6. **Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И.** Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. 2001. Т. 42. N 5. С. 332-338.
7. **Байтукалов Т.А., Лобаева Т.А., Глущенко Н.Н., Богословская О.А., Ольховская И.П., Орехова О.И.** Исследование регенерирующей активности ультрадисперсного порошка магния в составе лекарственных форм. *Вестн. РУДН. Сер. Медицина*. 2004. Т. 1. N 25. С. 20-26.

REFERENCES

1. **Alesenko A.V., Burlakova E.B., Pantaz E.A.** Effect of sphingomyelin on RNA-polymerase activity in the cell nucleus of normal and regenerating rat liver. *Biokhimiia*. 1984. V. 49. N 4. P. 621-628.
2. **Alessenko A.V., Burlakova E.B.** Functional role of phospholipids in the nuclear events. *Bioelectrochemistry*. 2002. V. 58. N 1. P. 13-21. DOI: 10.1016/S1567-5394(02)00135-4.
3. **Hutten A., Sudfeld D., Ennen I., Reiss G., Hachmann W., Heinzmann U., Wojczykowski K., Jutzi P., Saikaly W., Thomas G.** New magnetic nanoparticles for biotechnology. *J. Biotechnol.* 2004. V. 112. N 1-2. P. 47-63. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2004.04.019.
4. Polymers in pharmacy. Ed. by Tentsova A.N., Alyushina M.T. M.: Meditsina. 1985. 256 p. (in Russian).
5. **Privalova E.G., Nikityuk V.G.** On the obtaining technology of high carotenoid rosehip drug. *Provizor*. 1999. N 11. P. 43-45 (in Russian).
6. **Egorova E.M., Revina A.A., Rostovshchikova T.N., Kiseleva O.I.** Bactericidal and catalytic properties of stable metal nanoparticles in reverse micelles. *Vestn. MGU. Ser. 2. Khimiya*. 2001. V. 42. N 5. P. 332-338 (in Russian).
7. **Baiytukalov T.A., Lobaeva T.A., Glushchenko N.N., Bogoslovskaya O.A., Olkhovskaya I.P., Orekhova O.I.** Research of regenerating activity of ultrafine magnesium powder in the composition of dosage forms. *Vestn. RUDN. Ser. Meditsina*. 2004. V. 1. N 25. P. 20-26 (in Russian).

Поступила в редакцию 14.02.2017

Принята к опубликованию 23.03.2017

Received 14.02.2017

Accepted 23.03.2017