

УДК 547.495.9.

## НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГУАНИДИНА И АМИНОГУАНИДИНА

Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Киржинова И.Х.

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик,  
e-mail: musaev41@mail.ru*

Статья посвящена синтезу новых моно- и дизамещенных органических соединений на основе 4,4'-диацетилдифенилоксида, 4,4'-дихлордифенилкетона, гуанидина и аминогуанидина. Данные соединения представляют несомненный интерес, так как могут иметь широкий спектр применения. Наличие аминогрупп позволяет путем образования альдиминовых связей C=N с активированной целлюлозой получить препараты, обладающие антимикробными свойствами. Кроме того, они могут быть использованы в качестве нуклеофильных мономеров в реакциях поликонденсации, приводящих к образованию различных типов полигетероариленов, отличительной особенностью которых является сочетание хорошей тепло- и термостойкости и высокого коксового остатка. Все вышесказанное свидетельствует об актуальности синтеза новых органических соединений данного строения. Найдены оптимальные условия синтеза полученных мономеров. С помощью элементного анализа методами ИК- и ЯМР-спектроскопии осуществлена идентификация полученных соединений.

**Ключевые слова:** 4,4'-диацетилдифенилоксид, 4,4'-дихлорбензофенон, гуанидин, аминогуанидин

## NOVEL COMPOSITIONS ON THE BASIS OF GUANIDINE AND AMINO GUANIDINE

Musaev Y.I., Musaeva E.B., Kirzhinova I.K.

*Kh.M.Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, e-mail: musaev41@mail.ru*

This paper is devoted to the synthesis of novel mono- and bi-replaced organic compounds based on 4,4'-diacetylbisphenyloxide, 4,4'-dichlorbisphenylketone, guanidine and aminoguanidine. These compounds are of sure interest due to their possible extensive use. The presence of amino- fragments allows one (via the aldimine bond C=N to activated cellulose) to produce materials of antimicrobial properties. Besides, they can be used as nucleophilic monomers in reactions of polycondensation resulting in formation of various polyheteroarylenes, the distinctive feature of which is the combination of acceptable heat- and thermal resistance and high coke. All mentioned confirms the necessity of production of novel organic compounds of given structure. The optimal conditions for the synthesis of produced monomers have been selected. The identification of the final products has been performed with help of element analysis as well as IR and NMR methods

**Keywords:** 4,4'- diacetylbisphenyloxide, 4,4'-dichlorbenzophenone, guanidine, aminoguanidine

Хорошо известно, что органические соединения, содержащие в своем составе гуанидиновый фрагмент, обладают бактерицидными свойствами и используются в качестве лечебных препаратов и фунгицидов [2]. Они не инактивируются белками и в то же время биоразлагаемы, поэтому находят широкое применение в качестве физиологически активных веществ: лекарств, антисептиков, пестицидов [4]. Гуанидиновая группировка служит началом многих лекарственных веществ (сульгин, исмелин, фарингосепт) и антибиотиков (стрептомицин, бластицидин, мильдомицин).

Благодаря наличию в таких соединениях функциональных аминогрупп, они могут быть использованы в реакциях поликонденсации для синтеза полигетероариленов, отличительной особенностью которых является сочетание высоких тепло- и термостойкостей. Кроме того, для таких полимеров характерны высокие прочностные показатели, хорошие диэлектрические свойства, высокая химическая и радиационная стойкость. Таким образом, они представляют несомненный интерес и применяются в авиации, космической технике,

электронике, машиностроении и других отраслях промышленности [1].

Все вышесказанное свидетельствует об актуальности синтеза и применения новых органических соединений на основе производных гуанидина.

Объектами наших исследований являются процессы синтеза соединений, содержащих гуанидиновые и аминогуанидиновые фрагменты.

Предметом данных исследований являются синтез новых моно- и дизамещенных органических соединений на основе гуанидина, аминогуанидина, 4,4'-диацетилдифенилоксида и 4,4'-дихлордифенилкетона. Для достижения цели были поставлены и решены задачи нахождения оптимальных условий синтеза. С помощью элементного анализа, методами ИК- и ЯМР-спектроскопии осуществлена идентификация полученных соединений.

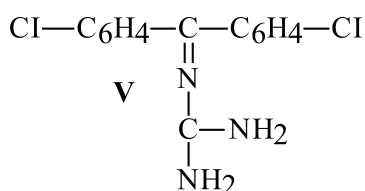
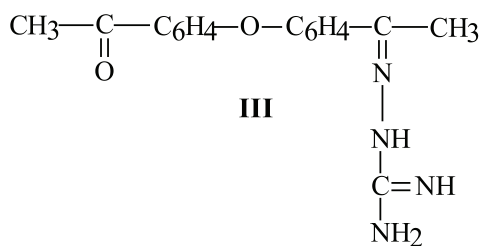
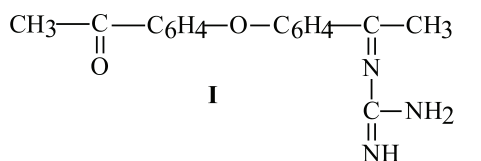
Синтез моно- и дизамещенных производных 4,4'-дихлордифенилкетона и 4,4'-диацетилдифенилоксида. Согласно мольному соотношению взаимодействием гуанидина или аминогуанидина с 4,4'-дихлорбензофеноном и 4,4'-диацетилдифенилоксидом,

синтезированы новые органические соединения химической структуры I–VI.

Пример. В реакционную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, трубкой для подачи азота, загружали 40 мл абсолютного этанола, 2 г карбоната гуанидина (0,01 моль), 2,51 г 4,4'-дихлордифенилкетона (0,01 моль). Реакционную смесь подкисляли соляной кислотой до pH = 3. Реакцию проводили 4 часа при температуре кипения реакционной смеси. Продукт высаждали в дистиллированную воду, промывали и высушивали. После перекристаллизации из этанола  $T_{\text{пл}} = 194^\circ\text{C}$ .

Аналогично были получены остальные органические соединения химической структуры II–VI. Концентрация реакционного раствора по кетонам – 0,5 моль/л. Мольное соотношение 4,4'-диацетилдифенилоксид: гуанидин или аминогуанидин = 1:1 или 1:2. Температуры плавления равны: I =  $194^\circ\text{C}$ , II =  $201^\circ\text{C}$ , III =  $224^\circ\text{C}$ , IV =  $246^\circ\text{C}$ , V =  $194^\circ\text{C}$ , VI =  $200^\circ\text{C}$ .

Строение и чистоту исходных соединений и конечных продуктов определяли с помощью элементного анализа методами ИК-спектроскопии на спектрофотометре SPECORD M82. Образцы для ИК-спектроскопии готовили в виде таблеток с KBr или суспензии в вазелиновом масле.



Для получения данных соединений были изучены зависимости выхода конечных продуктов от температуры и времени синтеза и определены оптимальные условия синтеза, которые приведены в примере 1-й экспериментальной части.

Чистоту и строение полученных соединений определяли с помощью элемент-

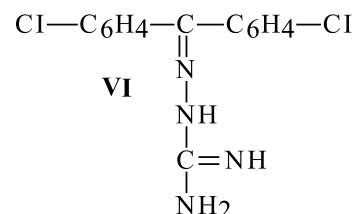
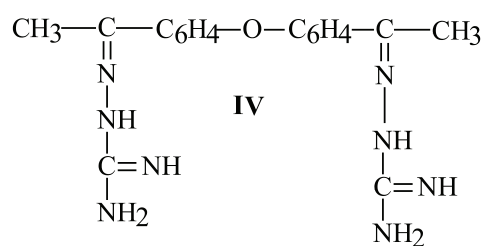
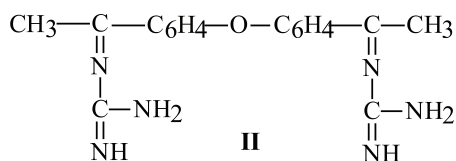
Элементный анализ проводили методом пиролизной хроматографии на приборе «Carlo Erba CHN-1108» (Италия) Спектры ЯМР были измерены на приборе Bruker DRX500 (500,13 MHz для  $^1\text{H}$ ) в  $\text{DMSO-d}_6$ .

Задача настоящей работы – создание новых органических соединений на основе гуанидина, аминогуанидина, 4,4'-дихлордифенилкетона и 4,4'-диацетилдифенилоксида, которые мы предполагаем в дальнейшем использовать как мономеры и биоцидные вещества [3].

Возможность присоединения к целлюлозным материалам соединений с аминогруппами с помощью альдиминовой связи  $\text{C}=\text{N}$  дает возможность синтеза препаратов, обладающих антимикробными свойствами [5].

Аминогуанидин  $\text{NH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}_2$ , в отличие от гуанидина  $\text{NH}_2-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}_2$ , наряду с амино- и иминогруппой содержит гидразиновую группу. Данный фрагмент в силу своего химического строения расширяет возможности химической модификации и способен дополнительно выполнять ту или иную специфическую функцию, в частности, введение такого фрагмента приводит к усилению биоцидных свойств [4].

Задача реализуется получением соединений I–VI следующего строения:



ного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии. Данные элементного анализа соединений на основе 4,4'-диацетилдифенилоксида, 4,4'-дихлордифенилкетона, гуанидина или аминогуанидина (соединения I–VI) представлены в табл. 1.

ИК-спектры синтезированных органических соединений содержат сигналы, со-

ответствующие предполагаемым структурам. Две широкие расщепленные полосы в области 3450–3070 см<sup>-1</sup> соответствуют валентным колебаниям N–H в ассоциированных и неассоциированных группах NH<sub>2</sub> и –NH–. Имеются полосы поглощения в области 1658 и 1570 см<sup>-1</sup> (валентное колебание связей N = C), 1597 и 1500 см<sup>-1</sup> – γ<sub>as</sub> и γ<sub>s</sub> (соответственно) для связей C = C в

ароматических кольцах, 1266 см<sup>-1</sup> Ph–O–Ph, 844 см<sup>-1</sup> для *para*-замещенных фенильных колец. Полоса 1676 см<sup>-1</sup>, характерная для метилфенилкетона, присутствует в диацетилдифенилоксиде, монокетимидах и отсутствует в дикетимидах. Остальные полосы хорошо согласуются с гуанидиновым и аминогуанидиновым фрагментами.

Таблица 1

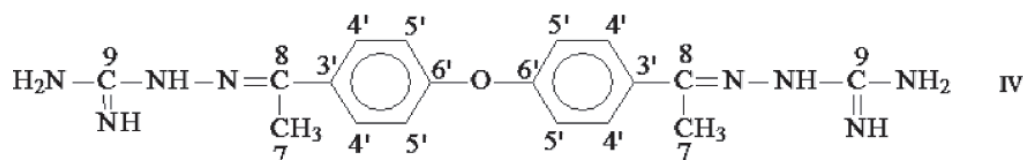
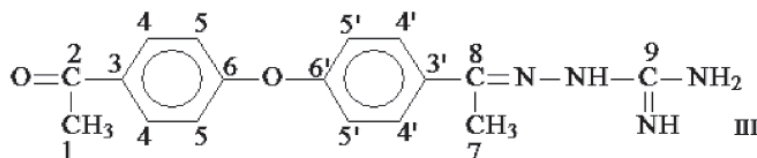
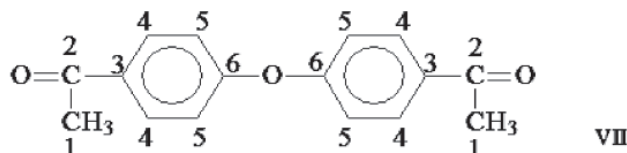
Данные элементного анализа полученных соединений

Номер соединения	Брутто-формулы	Элементный анализ*			
		C, %	H, %	N, %	Cl, %
I	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	65,95/65,80	5,67/5,80	18,20/18,06	-
II	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> ON <sub>6</sub>	64,16/64,28	5,86/5,95	24,96/25,04	-
III	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	65,28/64,38	6,36/6,41	17,92/17,94	-
IV	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> ON <sub>8</sub>	58,63/58,69	6,49/6,52	30,40/30,43	-
V	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	57,52 /57,53	3,72/3,76	14,33/14,38	24,30/24,31
VI	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	54,70/ 54,72	3,72/3,76	18,21/18,24	23,08/23,12

Примечание. \*В числителе – найдено, а в знаменателе – вычислено.

Спектры ЯМР были измерены на приборе Bruker DRX500 (500,13 МГц для <sup>1</sup>H) в DMSO-d<sub>6</sub>. Отнесение сигналов (химические сдвиги в м.д.) проводилось относительно остаточных сигналов растворителя (для ДМСО 2,50 м.д.). Ниже приведены структуры 4,4'-диацетилдифенилоксида, моно- и дикетимида на основе аминогуанидина и

4,4'-диацетилдифенилоксида с обозначением углеродных атомов, чтобы сопоставлять полученные ЯМР-спектральные данные со структурой. Одинаковыми номерами обозначены атомы углерода, имеющие одинаковый хим. сдвиг в углеродных спектрах; протоны, связанные с ними, также имеют одинаковые хим. сдвиги в протонном спектре.



Таким образом, доказано образование моно- и дикетиминов на основе гуанидина или аминогуанидина и 4,4'-диацетилдифенилоксида.

Полученные нами соединения I–VI представляют собой перспективный ряд мономеров для получения (со)полимеров с помощью реакций поликонденсации, при этом образу-

ющиеся полимеры могут сохранять комплекс ценных свойств исходного мономера. В то же время модифицированные виниловыми кислотами они могут войти в состав композитов и нанокомпозитов на базе природных алю-

мосиликатов и полисахаридов, являющихся удобными полимерными матрицами, который представляют собой носители данных биологически активных веществ, способных к пролонгированной деиммобилизации.

Таблица 2

Данные ЯМР<sup>1</sup>H спектроскопии моно- и дикетиминов на основе аминокетимина и 4,4'-диацетилдифенилоксида.

Соединение	<sup>1</sup> H	<sup>7</sup> H	<sup>5</sup> H	<sup>5</sup> H	<sup>4</sup> H	<sup>4</sup> H	"NH"
VII	2,57 с	-	-	7,17 д	8,03 д	-	-
III	2,54 с	2,4 с	7,05 д		7,87 д	7,97 д	5,88
IV	-	1,22 с	6,96 д	-	-	7,81 д	5,49

В табл. 2: с – синглет, д – дублет.

### Заклучение

Найдены оптимальные условия синтеза целевых продуктов на основе 4,4'-диацетилдифенилоксида, 4,4'-дихлордифенилкетона и производных гуанидина. С помощью элементного анализа, методами ИК- и ЯМР-спектроскопии подтверждены чистота и строение полученных соединений. Данные соединения могут иметь широкий спектр применения, а именно, их иммобилизация за счет образования альдиминовой связи C=N с активированной целлюлозой дает возможность получить различные изделия, обладающие антимицробными свойствами, кроме того синтезированные нами соединения могут быть использованы в качестве мономеров в реакциях поликонденсации с образованием полигетероариленов различного химического строения.

### Список литературы

1. Виноградова С.В., Васнев В.А. Поликонденсационные процессы и полимеры. – М.: Наука, МАИК «Наука/Интерпериодика», 2000. – 373 с.
2. Кнуныанц И.Л. Химическая энциклопедия / под ред. И.Л. Кнуныанца. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 1209 с.
3. Синтез, структура и свойства гибридных нанокомпозитов на основе мономерного и полимерного метакрилата

гуанидина и слоистых алюмосиликатов / С.Ю. Хаширова, Ю.И. Мусаев, А.К. Микитаев, Ю.А. Малкандуев, М.Х. Лигидов // Высокомолекулярные соединения, серия А. – 2009. – Т. 51, №9. – 1–6 с.

4. Новые гибридные нанокомпозиты на основе слоистых силикатов и ионогенных мономер/полимерных акрилат- и метакрилатгуанидинов / С.Ю. Хаширова, Ю.И. Мусаев, Ю.А. Малкандуев, М.Х. Лигидов, Э.Б. Мусаева, Н.А. Сивов, А.К. Микитаев // Нанотехника. – 2009. – №3. – С. 58–65.

5. Водорастворимые карбоксиметилазотининовые производные целлюлозы и способ их получения: патент РФ № 2169736 / Б.Ф. Куковицкий, В.А. Демин, И.А. Разманова. – БИ № 5, 2009.

6. Отчет филиала №5 института биофизики Минздрава СССР. – Ангарск, 1991.

7. Norman Joseph, Mattioda Georges, Loisean Gerard – Новые лекарственные средства, обладающие анальгетическим, спазмолитическим и противовоспалительным действием: Французский патент, кл. А 61 К., с 07 с, № 7858 М., заявл. 30.12.68., опубл. 20.04.70.

### Рецензенты:

Алоев В.З., д.х.н., профессор ФГОУ ВПО «Кабардино-Балкарская государственная сельскохозяйственная академия», г. Нальчик;

Газаев М.А., д.х.н., профессор, директор Кабардино-балкарского института высокогорного пчеловодства и апитерапии, г. Нальчик.

Работа поступила в редакцию 30.06.2011.