

Р. Г. Тагашева, С. В. Бухаров, Ю. Н. Олудина,
Е. Ф. Ахметова

СИНТЕЗ АЦИЛГИДРАЗОНОВ ПРОИЗВОДНЫХ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА С ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫМИ ФЕНОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Ключевые слова: 2,4-дигидроксибензальдегид, ацилгидразон, пространственно затрудненный фенольный фрагмент, синтез, строение, ЯМР ¹H-спектроскопия.

Взаимодействие гидразида 3-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксифенил)-пропионовой кислоты с 2,4-дигидроксибензальдегидом и с 2,4-дигидрокси-3,5-ди-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксибензил)бензальдегидом приводит к образованию ацилгидразонов производных салицилового альдегида с пространственно затрудненными фенольными фрагментами. Строение полученных соединений установлено методом ЯМР ¹H.

Keywords: 2,4-dihydroxybenzaldehyde, acylhydrazone, sterically hindered phenolic fragment, synthesis, structure, 1H-NMR spectroscopy.

Interaction hydrazide 3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionic acid with 2,4-dihydroxybenzaldehyde and 2,4-dihydroxy-3,5-di-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxybenzyl)benzaldehyde leads to the formation acylhydrazone derivatives of salicylaldehyde with sterically hindered phenolic fragments. Structure was characterized by the method of NMR ¹H.

Введение

Разнообразные органические вещества, материалы под действием кислорода воздуха подвергаются окислительному старению. Для замедления радикально-цепных процессов окисления применяют антиоксиданты. Пространственно затрудненные фенолы являются высокоэффективными ингибиторами свободно-радикальных процессов, что позволяет их использовать в качестве антиоксидантов различных полимерных материалов, жиров и масел предохраняющих их от окислительной и термической деструкции [1].

Одним из современных подходов к созданию эффективных антиоксидантов является синтез полифункциональных соединений, содержащих различные группировки, способные ингибировать радикально-цепные окислительные процессы. К таким соединениям относятся, в частности, гидразоны гидроксibenзальдегидов [2, 3]. Известно, что основной вклад в антирадикальную активность гидразонов гидроксibenзальдегидов вносит NH-группа гидразонового фрагмента [3].

Настоящая работа посвящена синтезу «гибридных структур» на основе гидразонов гидроксibenзальдегидов и пространственно затрудненных фенолов. Такие соединения могут быть способны к проявлению эффекта внутримолекулярного синергизма антиокислительного действия за счет высокой реакционной способности NH-группы гидразонового фрагмента и повышенной стабильности пространственно затрудненного феноксильного радикала.

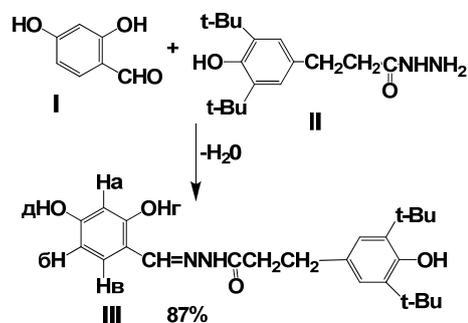
Обсуждение полученных результатов

Ранее [4,5] нами были получены основания Шиффа, содержащие пространственно затрудненные фенольные фрагменты. В работах [5,6] была исследована их стабилизирующая

способность в условиях дегидрогалогенирования хлорбутил- и бромбутилкаучуков.

Введение пространственно затрудненных фенольных фрагментов в молекулы ацилгидразонов может быть осуществлено как в альдегидный, так и в ацилгидразонный фрагменты.

При кипячении спиртового раствора 2,4-дигидроксибензальдегида (I) с гидразидами 3-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксифенил)-пропионовой кислоты (II) был получен с выходом 87% 2,4-дигидроксибензалиденгидразид 3-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксифенил)-пропионовой кислоты (III):



Строение соединения (III) было установлено методом ЯМР ¹H спектроскопии. Двойной набор сигналов ряда протонов в спектре соединения (III) указывает на то, что соединение получено в виде двух изомеров (цис- и транс- по отношению к связи CH=N). Ароматические протоны резорцинового кольца проявляются в спектре ЯМР ¹H в виде АВХ-системы. На рис. 1 можно различить АВХ-системы обоих изомеров.

Индексами 1 и 2 обозначены протоны, относящиеся к разным изомерам.

2,4-дигидрокси-3,5-ди-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксибензил)бензалиденгидразид 3-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксибензил)пропионовой кислоты (IV) был получен кипячением спиртового раствора 2,4-дигидрокси-3,5-ди-(3',5'-ди-трет-бутил-

4'-гидроксибензил)бенальдегида (V) и соединения (II) с выходом 70%:

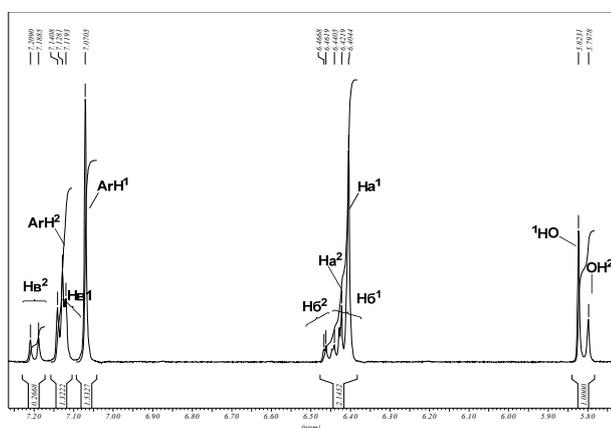
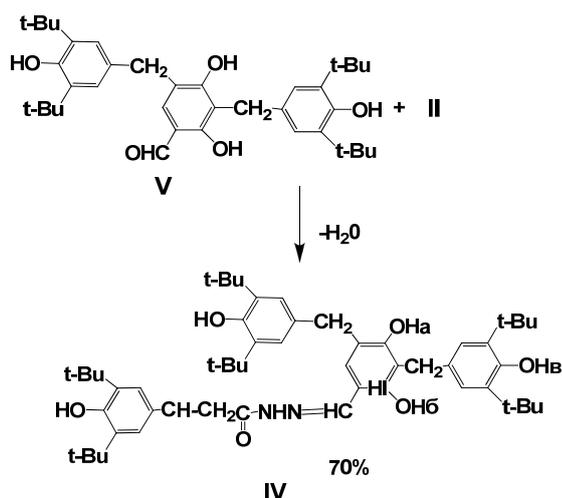
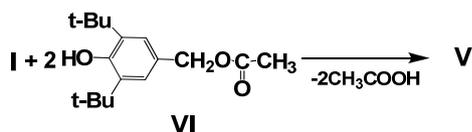


Рис. 1 – АВХ-система спектра ЯМР ¹H соединения (III)

Строение соединения (IV) было установлено методом ЯМР ¹H спектроскопии. Как и ацилгидразон (III) соединение (IV) выделено из реакционной смеси в виде двух изомеров в соотношении 2:1.

Исходный 2,4-дигидрокси-3,5-ди-(3',5'-дитрет-бутил-4'-гидроксифенил)бенальдегид (V) был получен при взаимодействии 3,5-дигидроксибензилацетата (VI) с 2,4-дигидроксибензальдегидом (I) по известной методике [12]:



Экспериментальная часть

Растворители и реагенты перед применением очищали по известным методикам.

Чистоту веществ контролировали методом ТСХ на пластинках "Silufol UV 254" с использованием ультрафиолетовой лампы, а также проявляли парами йода в йодной камере.

Спектры ЯМР ¹H записывали на приборах Bruker AVANCE-600 с рабочими частотами 600 МГц, а также Bruker MSL-400 с рабочими частотами 400 МГц. В качестве стандартов использовали сигналы остаточных протонов дейтерированных растворителей.

Синтез 2,4-дигидроксибензилиден-гидразида 3-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксифенил)-пропионовой кислоты (III)

Раствор 1 г (0.007 моль) 2,4-дигидроксибензальдегида (I), 2.12 г (0.007 моль) гидразида 3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-пропионовой кислоты (II) в 20 мл этанола перемешивали при кипячении в течении 1.5 ч. В ходе реакции выпал осадок. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, выпавший осадок №1 продукта (III) отфильтровывали. Получили 2.3 г. осадка продукта (III). Из фильтрата выделили еще 0.3 г. осадка №2 продукта (III). По ТСХ определили, что оба осадка - один продукт. Объединенный продукт промывали этанолом, сушили на воздухе до постоянной массы. Получили 2.6 г (87%) продукта белого цвета. Тплав=240 °С с разложением. Спектр ЯМР ¹H (ацетон-d₆), δ, м.д.: 1.43 с, 1.44 с (18H, CMe₃), 2.55 т, 2.81 т, 2.84 т, 2.92 т (4H, -CH₂-CH₂-), 5.80 с, 5.82 с (1H, OH), 6.40 с ушир. (1H, H_a), 6.42 дд, 6.46 дд, 5.84 с (1H, H_б, J³ 8.4 Гц, J⁴ 2.4 Гц), 7.07 с, 7.13 с (2H, ArH), 7.13 д, 7.20 д (1H, H_в, J³ 8.4 Гц), 8.16 с (1H, HC=N), 8.79 (1H, OH_д), 10.07с, 10.45с (1H, OH_г), 10.60с, 11.65с (1H, NH). Двойной набор сигналов ряда протонов указывает на то, что соединение получено в виде двух изомеров (цис- и транс- по отношению к связи CH=N).

Синтез 2,4-дигидрокси-3,5-ди-(3',5'-дигидрокси-3,5-ди-трет-бутил-4'-гидроксифенил)-бензилиден-гидразида 3-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксифенил)-пропионовой кислоты (IV)

Раствор 2 г (0.003 моль) 2,4-дигидрокси-3,5-ди-(3',5'-дигидрокси-3,5-ди-трет-бутил-4'-гидрокси-фенил)-бензальдегида (V), 1.017 г (0.003 моль), гидразида 3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-пропионовой кислоты (II), 1-2 капли уксусной кислоты (в качестве катализатора) в 30 мл изопропилового спирта перемешивали при кипячении в течении 6 ч. В ходе реакции выпал осадок продукта (IV). Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывали, промывали изопропиловым спиртом и сушили на воздухе до постоянной массы. Получили 2.1 г (70%) продукта белого цвета (IV). Тплав=205 °С с разложением. Спектр ЯМР ¹H (ацетон-d₆), δ, м.д.: 1.23 с, 1.26 с, 1.28 с (54H, CMe₃), 2.63 т, 2.76 т (4H, -CH₂-CH₂), 3.72 с, 3.90 с (2H, CH₂), 5.53 с, 5.64 с, 5.66 с (3H, OH_а), 6.72-7.58 м (8H, ArH+OH_в), 7.96 с, 8.05 с (1H, CH=N), 9.87 с, 10.22 с (1H, OH_б), 10.79 с, 11.69 с (1 H, NH).

Литература

1. В.В. Ершов, Г.А. Никифоров, А.А. Володькин, *Пространственно-затрудненные фенолы*. Химия, Москва, 1972. 352 с.
2. А.Б. Томчин, В.С. Вележева, Е.Б. Шустов, *Хим.-фарм. журнал*, 32, 2, 7–10 (1998)
3. Е.И. Хижан, В.В. Виноградов, В.В. Моренко, А.Н. Николаевский, А.И. Хижан, О.М. Заречная, А.Ф. Дмитрук, *Журнал общей химии*, 83, 8, 1298-1305 (2013)
4. С.В. Бухаров, Г.Н. Нугуманова, Н.А. Мукменева, А.Р. Бурилов, Э.М. Касымова, М.А. Пудовик, А.И. Коновалов, *Журн. орг. Химии*, 40, 3, С.327-334 (2004)
5. Р.Г. Тагашева, Г.Н. Нугуманова, С.В. Бухаров, *Вестник Казанского технологического университета*, 15, 9, 135-137 (2012)
6. Г.Н. Нугуманова, С.В. Бухаров, Р.Г. Тагашева, В.С. Попова, *Вестник Казанского технологического университета*, 15, 7, 26-28 (2012)

© **Р. Г. Тагашева** - к.х.н., доц. каф. технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ, roza-ta1982@yandex.ru; **С. В. Бухаров** - д.х.н., проф. той же кафедры; **Ю. Н. Олудина** – асп. той же кафедры; **Е. Ф. Ахметова** – магистр той же кафедры.