

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 антиокис-лительного действия за счет высокой реакционной способности NH-группы гидразонного 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-дигидроксibenзальдегида (I) с гидразидом 3-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксифенил)-пропионовой кислоты (II) был получен с выходом 87% 2,4-дигидроксibenзалиденгидразид 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 $\text{CH}=\text{N}$). Ароматические протоны резорцинового кольца проявляются в спектре ЯМР ^1H в виде ABX-системы. На рис. 1 можно различить ABX-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'-гидроксibenзил)бензилиденгидразид 3-(3'',5''-ди-трет-бутил-4''-гидроксibenзил)пропионовой кислоты (IV) был получен кипячением спиртового раствора 2,4-дигидрокси-3,5-ди-(3'5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксibenзил)бензальдегида (V) и соединения (II) с выходом 70%: Рис. 1 – ABX-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'-ди-трет-бутил-4'-гидроксифенил)бензальдегид (V) был получен при взаимодействии 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилацетата (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. $T_{\text{плав}}=240\text{ }^{\circ}\text{C}$ с разложением. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 1.43 с, 1.44 с (18H, CMe $_3$), 2.55 т, 2.81 т, 2.84 т, 2.92 т (4H, -CH $_2$ -CH $_2$ -), 5.80 с, 5.82 с (1H, OH), 6.40 с ушир.(1H, Ha), 6.42 дд, 6.46 дд, 5.84 с (1H, Hб, J $_3$ 8.4 Гц, J $_4$ 2.4 Гц), 7.07 с, 7.13 с (2H, ArH), 7.13 д, 7.20 д (1H, Hв, J $_3$ 8.4 Гц), 8.16 с (1H, HC=N), 8.79 (1H, OHд), 10.07с, 10.45с (1H, OHг), 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'-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'-дитретбутил-4'-гидроксифенил)-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). $T_{\text{плав}}=205\text{ }^{\circ}\text{C}$ с разложением. Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м.д.: 1.23 с, 1.26 с, 1.28 с (54H, CMe $_3$), 2.63 т, 2.76 т (4H, -CH $_2$ -CH $_2$), 3.72 с, 3.90 с (2H, CH $_2$), 5.53 с, 5.64 с, 5.66 с (3H, OHa), 6.72-7.58 м (8H, ArH+OHв),

7.96 c, 8.05 c (1H, CH=N), 9.87 c, 10.22 c (1H, OH6), 10.79 c, 11.69 c (1 H, NH).