

Р. Э. Мухаматдинова, Е. А. Чугунова, Э. М. Гибадуллина,
Р. Г. Тагашева, А. Р. Бурилов, С. В. Бухаров

СИНТЕЗ 2, 2-ДИ-[2', 4'-ДИГИДРОКСИ-5'(3'', 5''-ДИТРЕТБУТИЛ-4''-ГИДРОКСИБЕНЗИЛ)ФЕНИЛ]ЭТИЛДИМЕТИЛДЕЦИЛАММОНИЙ БРОМИДА

Ключевые слова: синтетические антиоксиданты, пространственно затрудненные фенолы, «гибридные структуры».

Создание новых полифункциональных стабилизаторов («гибридных структур») на основе пространственно затрудненных фенолов является на сегодняшний день актуальным и перспективным направлением в области химии стабилизаторов полимеров и лекарственных препаратов антиоксидантного действия. В данной работе мы сообщаем о методе синтеза нового полифенольного соединения, содержащего в своем составе пространственно-затрудненные фенольные фрагменты, длинный углеводородный радикал и аммониевый ион.

Keywords: synthetic antioxidants, sterically hindered phenols, "hybrid structure".

Producing of new polyfunctional stabilizers ("hybrid structures") based on sterically hindered phenols is currently topical and promising direction in the chemistry of polymer stabilizers and medicines antioxidant action. In this paper, we report a new method for the synthesis of polyphenolic compounds containing in the structure of sterically hindered phenolic fragment, the long hydrocarbon radical and the ammonium ion.

Введение

Пространственно затрудненные фенолы (ПЗФ) являются наиболее представительным и популярным классом синтетических антиоксидантов, используемых при решении задач прикладного характера и в фундаментальных исследованиях. Фенольные антиоксиданты первого поколения (2,6-ди(третбутил)фенол, Фенозаны) широко применялись как ингибиторы термоокислительной деструкции полимеров, масел, жиров, топлив и т.д, а также как корректоры окислительных патологий в живых биологических системах. Однако современный подход к созданию биоантиоксидантов требует большей специализации, сочетания в них антиоксидантных свойств со способностью к адресной доставке и структурным взаимодействиям с защищаемым участком биосистемы. Это достигается в гибридных молекулах, отдельные фрагменты которых обеспечивают необходимую полифункциональность. Примером такого рода гибридов являются «поплавковые» ПЗФ, содержащие в своем составе заряженную ониеую группировку (якорь) с липофильным длинноцепным алкильным заместителем (поплавков). Подобная структура антиоксиданта позволяет ему эффективно взаимодействовать с заряженным липидным бислоем клеточных мембран, нуждающихся в антиоксидантной защите для поддержания нормального уровня перекисного окисления липидов [1], [2]. Такие антиоксиданты не обладают местным и общетоксическим действием, не оказывают влияния на эмбриогенез и развитие потомства, регулируют рост клеток растений [3].

В предыдущей нашей статье мы описывали синтез водорастворимых солей аминов пространственно затрудненных фенолов с оксиэтилидендифосфоновой кислотой [4]. В настоящей работе нами осуществлен синтез 2, 2-(2', 4'-дигидрокси-5'(3'', 5''-дитретбутил-4''-гидроксибензил)фенил)этилдиметилдециламмоний бромида (1), содержащего в своем составе

пространственно-затрудненные фенольные фрагменты, длинный углеводородный радикал и аммониевый ион.

Результаты и обсуждения

Синтез полифенольного соединения (1) осуществлен нами в несколько стадий. На первой стадии был получен ацеталь (4) в реакции 1,1-диэтилацеталь-2-N,N-диэтиламина (2) с децилбромидом (3) по следующей схеме:

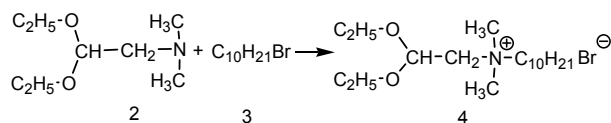


Схема 1 - Синтез 1,1-диэтилацеталь-N,N-диметилдециламина

Известно, что ацетали являются хорошими алкилирующими агентами в кислой среде [5]. По этой причине на следующей стадии было проведено алкилирование резорцина (5) ацеталем (4). В результате данной реакции был получен 2, 2-(2', 4'-дигидроксибензил)этилдиметилдециламмоний бромид (6) (схема 2).

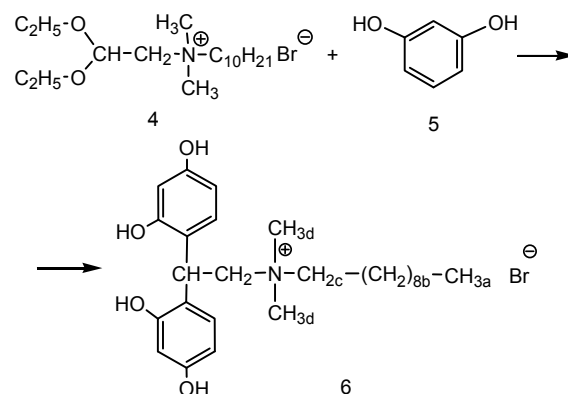


Схема 2 - Синтез 2, 2-(2', 4'-дигидроксибензил)этилдиметилдециламмоний бромида

Третья стадия синтеза заключалась во взаимодействии соединения (6) с 4-гидрокси-3,5-дитрет-бутил-бензилацетатом (7), в результате было получено полифенольное соединение (1) (схема 3):

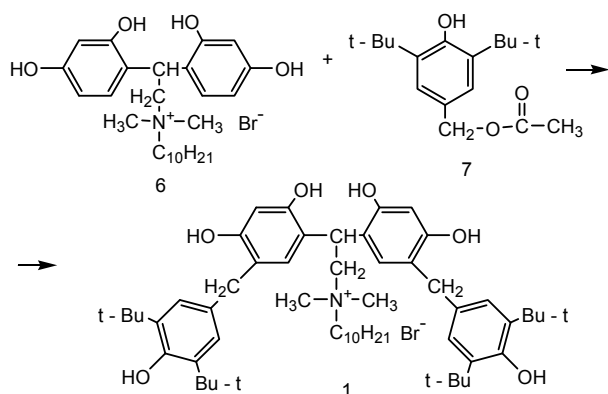


Схема 3 - Синтез 2, 2-[2', 4'-дигидрокси-5'(3'', 5''-дитретбутил-4''-гидроксибензил)фенил]этилдиметилдециламмоний бромида

Интересно отметить, что в резорциновый фрагмент удается ввести только два гидроксibenзильных заместителя, что, по-видимому, связано со стерической загруженностью молекулы соединения (6).

Таким образом, нами было получено полифенольное соединение (1), содержащее длинный углеводородный радикал и четвертичный аммониевый ион. Данное соединение интересно еще и тем, что может быть способно к проявлению эффекта внутримолекулярного синергизма по механизму регенерации более активных ингибиторов пероксидных радикалов – резорцинольного гидроксила с возникновением более стабильного пространственно затрудненного феноксильного радикала (схема 4) [6].

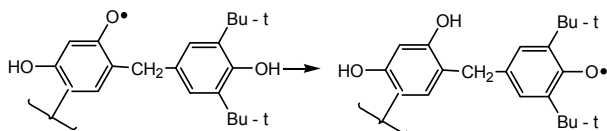


Схема 4 - Образование стабильного пространственно затрудненного фенольного радикала

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.

Спектры ЯМР ^1H записывали на приборах Bruker AVANCE-600 с рабочей частотой 400 МГц. В качестве стандартов использовали сигналы остаточных протонов дейтерированных растворителей.

Масс-спектры матрично активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) получены на время пролётом масс-спектрометре DYNAMO MALDI TOF фирмы «Finnigan», США.

1,1-диэтилацеталь-N,N-диметилдецил-амина (4). 0,40 г 95%-го 1,1-диэтилацеталь-2-N,N-диэтиламина (2) (0,002 моль) и 0,5 мл децилбромид (3) (0,002 моль) кипятили с обратным холодильником в 2 мл этанола 4 часа. Отгоняли растворитель в вакууме водоструйного насоса. Получили прозрачное масло. Сушили в вакууме (0,06 мм. рт. ст.) при температуре 40 °С до постоянной массы. Получили 0,85 г (93 %) соединения 4. Спектр ЯМР ^1H (D_2O), δ , м.д. (J, Гц): 0,91 т (3H, CH_{3a}); 1,23-1,41 м (22H, CH_{2b} , CH_{3b}); 1,83 т (2H, CH_{2c}); 3,23 с (6H, CH_{3d}); 3,52 д (2H, CH_{2i}); 3,78 кв (4H, CH_{2g}); 5,06 т (1H, CH_f).

Бромид 1,1-ди-(2,4-дигидрокси)фенил-этилен-2-N,N-диметилдециламина (6). В раствор 0,85 г 1,1-диэтилацеталь-N,N-диметилдециламина (0,002 моль) в 5 мл этанола добавили 2 мл 40%-ной бромоводородной кислоты и при перемешивании прилили 0,48 г резорцина (5) (0,004 моль) в 2 мл этанола. Реакционную массу кипятили с обратным холодильником 4 часа, затем охладили. Растворитель отгоняли в вакууме водоструйного насоса. Полученный осадок промыли диэтиловым эфиром, затем водой. Сушили в вакууме (0,06 мм. рт. ст.) при температуре 40 °С до постоянной массы. Получили 0,71 г (63 %) порошкообразного осадка бежевого цвета 6. $T_{\text{пл}}$ 157-160 °С. Масс-спектр MALDI-TOF, m/z: 430 ($\text{M}-\text{Br}$) $^+$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ м.д. (J, Гц): 0,88 т (3H, CH_{3a}); 0,90-1,70 м (16H, CH_{2b}); 2,94 с (6H, CH_{3d}); 3,14 т (2H, CH_{2c}); 3,80 д (2H, $\text{CH}_2\text{-N}$); 4,86 уш.с (1H, CH); 6,00-7,20 м (6H, ArH); 9,15 шир.с (2H, OH_e); 9,59 шир.с (2H, OH_f).

Синтез 2, 2-[2', 4'-дигидрокси-5'(3'', 5''-дитретбутил-4''-гидроксибензил)фенил]этилдиметилдециламмоний бромида (1). В раствор 0,22 г полученной соли (6) (0,0005 моль) в 5 мл муравьиной кислоты прилили 0,5 г 3,5-дитретбутил-4-гидроксибензилацетата (7) (0,0023 моль) в 5 мл ацетона. Реакцию вели при температуре 45 °С при постоянном перемешивании 4 часа. Реакционную массу охладили и высадили в воду. Осадок отфильтровали, промыли гексаном, сушили в вакууме (0,06 мм. рт. ст.) при температуре 40 °С до постоянной массы. Получили 0,24 г (60 %) порошкообразного осадка бежевого цвета 1. $T_{\text{пл}}$ 149-151 °С. Масс-спектр MALDI-TOF, m/z: 891 ($\text{M}+\text{K}-\text{Br}$) $^+$.

Таким образом, в ходе проделанной работы осуществлен синтез 2, 2-[2', 4'-дигидрокси-5'(3'', 5''-дитретбутил-4''-гидроксибензил)фенил]этилдиметилдециламмоний бромида (1) – новой гибридной структуры, представляющей интерес для изучения ее антиоксидантных свойств в различных средах.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», Государственный контракт № П837.

Литература

- [1] Д. В. Арефьев, Известия Академии наук. Серия химическая, №4, 751-760 (2007).
- [2] Г.Н. Нугуманова, С.В. Бухаров, Р.Г. Тагашева, В.С. Попова, Вестн. КГТУ, №7, 26-28 (2012).
- [3] Н. М. Сторожок, Известия Академии наук. Серия химическая, №2, 323-328 (2002).
- [4] Р.Г. Тагашева, С.В. Бухаров, Р.Э. Тимашева, Ю.Н. Олудина, Г.Н. Нугуманова, Вестн. КГТУ, №16, 48-52 (2011).
- [5] Л. А. Яновская, С. С. Юфит, В. Ф. Кучеров. Химия ацеталей, Химия, Москва, 1975. 275 с.
- [6] С.В. Бухаров. Дисс. докт. хим. наук, Казанский Государственный Технологический Университет, Казань, 2004. 332 с.

© Р. Э. Мухаматдинова - асп. каф. технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ, rezadat89@mail.ru; Е. А. Чугунова – канд. хим. наук, доц. каф. химии и технологии органических соединений азота КНИТУ, elena-chugunova@list.ru; Э. М. Гибадуллина – канд. хим. наук, асс. той же кафедры, elmirak_1978@mail.ru; Р. Г. Тагашева – канд. хим. наук, доц. каф. технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ, roza-ta1982@yandex.ru; А. Р. Бурилов – д-р хим. наук, проф., гл. науч. сотр. той же кафедры, burilov_2004@mail.ru; С. В. Бухаров – д-р хим. наук, проф., зав. каф. технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ, svbukharov@mail.ru.