

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 оксидантных 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 ониевую группировку (якорь) с липофильным длинноцепным алкильным заместителем (поплавок). 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'-дигидроксифенил)этилдиметилдециламмоний бромид (6) (схема 2). Схема 2 - Синтез 2, 2-(2', 4'-дигидрокси-фенил)этилдиметилдециламмоний бромида Третья стадия синтеза заключалась во взаимодействии соединения (6) с 4-гидрокси-3,5-ди-трет-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)фе-нил]этилдиметилдециламмоний бромида Интересно отметить, что в резорциновый фрагмент удастся 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 пролётном масс-спектрометре DYNAMO MALDI TOF фирмы «Finnigan», США.

1,1-диэтилацеталь-N,N-диметилдецил-амин (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 оС 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_3h); 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, CHf). Бромид 1,1-ди-(2,4-ди-гидрокси)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 оС до постоянной массы. Получили 0.71 г (63 %) порошкообразного осадка бежевого цвета 6. Тпл 157-160 оС. Масс-спектр MALDI-TOF, m/z : 430 (M-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, OHe); 9.59 шир.с (2H, OHf). Синтез 2, 2-[2', 4'-дигидрокси-5'(3'', 5''-дитретбутил-4''-гидроксибензил)фенил]этилдими-тилдециламмоний 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 оС 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 оС до постоянной массы. Получили 0.24 г (60 %) порошкообразного осадка бежевого цвета 1. Тпл 149-151 оС. Масс-спектр MALDI-TOF, m/z: 891 (M+K-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.