

УДК 661.728.89

## **СИНТЕЗ И АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЛЬНЯНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

© *С.В. Бухаров<sup>1</sup>, Ю.М. Садыкова<sup>2</sup>, Т.Э. Умаров<sup>1</sup>, А.Р. Бурилов<sup>2</sup>, Г.Н. Нугуманова<sup>1\*</sup>, К.С. Момзякова<sup>1</sup>, Т.Р. Дебердеев<sup>1</sup>, Р.Я. Дебердеев<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 (Россия), e-mail: guliang1@rambler.ru*

<sup>2</sup> *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КНЦ РАН, ул. Ак. Арбузова, 8, Казань, 420088 (Россия)*

Осуществлена модификация порошковой ультрадисперсной льняной целлюлозы пространственно затрудненными фенольными фрагментами. Модификация проведена путем взаимодействия тозилата целлюлозы с гидразидом 3(3',5'-ди-трет-бутил-4'-гидроксифенил)пропионовой кислоты и с 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензилдиметиламином в среде ДМФА при 100 °С в течение 16–30 ч. Образцы модифицированной целлюлозы охарактеризованы методами ИК- и ЯМР<sup>1</sup> Н спектроскопии. Из данных элементного анализа рассчитана степень замещения производных целлюлозы пространственно затрудненными фенольными фрагментами. Определена антирадикальная активность полученных образцов в их реакциях со стабильным радикалом – 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ). Реакции модифицированной целлюлозы с ДФПГ проводили в ДМСО в условиях псевдопервого порядка по радикалу. Из значений эффективных констант были рассчитаны константы скорости второго порядка. Установлено, что модификация целлюлозы пространственно затрудненными фенольными фрагментами приводит к резкому увеличению ее антирадикальной активности, которая зависит от степени замещения образца и способа замещения. Различие в активности гидразидного и бензильного производных целлюлозы может свидетельствовать об их различной пространственной структуре, обуславливающей разную доступность фенольных фрагментов. Антирадикальная активность гидразидного производного целлюлозы превышает аналогичный показатель антиоксиданта ионола (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола).

*Ключевые слова:* целлюлоза, модификация, пространственно затрудненные фенолы, антирадикальная активность, 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил.

*Работа выполнена в рамках реализации государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ на 2017–2019 гг. (№ 10.1718.2017/4.6).*

### **Введение**

В настоящее время большой интерес вызывают исследования в области модификации целлюлозного носителя биологически активными веществами. Целлюлоза является доступным, распространенным в природе материалом, поэтому исследования, посвященные синтезу производных целлюлозных материалов с заданными свойствами, методов и технологий их изготовления, а также изучению свойств и наиболее эффективных

*Бухаров Сергей Владимирович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии основного органического и нефтехимического синтеза, e-mail: svbukharov@mail.ru

*Садыкова Юлия Масхутовна* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории элементоорганического синтеза, e-mail: jsadykova@mail.ru

*Умаров Тимур Эркинович* – студент, e-mail: Sothasil1042@gmail.com

областей применения указанных материалов имеет большое научное и практическое значение.

Хорошо известно, что возникновение и развитие широкого круга заболеваний и воспалительных процессов сопровождается так называемым «окислительным стрессом» – активацией процессов свободно-радикального (перекисного) окисления липидов, белков, нуклеиновых кислот [1]. Од-

*Окончание на С. 48.*

\* Автор, с которым следует вести переписку.

ним из способов повышения активности и биодоступности антиоксидантов является получение «гибридных» соединений на основе антиоксидантов и водорастворимых полимеров, в частности, полисахаридов – крахмала и его производных, инулина, гиалуроновой кислоты и гиалуроната натрия, декстрана и др. [2–5].

Отдельный интерес вызывает получение целлюлозных материалов с антиоксидантными свойствами, например, для раневых и ожоговых аппликаций, способных ускорять процесс заживления и регенерации поврежденных тканей, а также суспензированных лекарственных форм – гелей, мазей и кремов [6]. В работах [7, 8] показано, что окисленная целлюлоза обладает собственной антиоксидантной активностью. В качестве антиоксидантного биоразлагаемого материала для защиты пищевых продуктов от порчи и повышения сроков их хранения получена композиция на основе микрокристаллической целлюлозы, поливинилового спирта и природного антиоксиданта квертицина [9]. Синтезу и изучению окислительно-восстановительных свойств этилцеллюлозы и ацетата целлюлозы, модифицированных нитроксильными радикалами, также являющимися эффективными антиоксидантами, посвящена работа [10].

Недавно появилось сообщение о модификации целлюлозы 3,5-дипрет-бутил-4-гидроксibenзоатными фрагментами [11]. Полученные образцы дезактивируют свободные радикалы, задерживают ультрафиолетовое излучение, нетоксичны и представляют интерес для изготовления пленок и функциональных спреев с антиоксидантной и УФ-защитной активностью.

В настоящей работе осуществлена модификация ультрадисперсной льняной целлюлозы фрагментами гидразида 3(3',5'-дипрет-бутил-4'-гидроксифенил)пропионовой кислоты и 3,5-дипрет-бутил-4-гидроксibenзилдиметиламина. Производные 3(3',5'-дипрет-бутил-4'-гидроксифенил)пропионовой кислоты (Фенозан-кислоты) – соли, эфиры, амиды и др. проявляют высокую антиоксидантную и другие виды биологической активности [12]. 3,5-дипрет-бутил-4-гидроксibenзилдиметилзамин является промышленным стабилизатором-антиоксидантом, производится на ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод».

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записывали на приборах Bruker MSL-400 с рабочей частотой 400 МГц. В качестве стандарта использовали сигналы остаточных протонов ДМСО- $d_6$ . ИК-спектры снимали на приборе Vector-22 в таблетках KBr. Измерение оптической плотности растворов при  $\lambda=520$  нм в кинетических экспериментах проводили на спектрометре Lambda 35. Исходные концентрации образцов модифицированной целлюлозы –  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л,ДФПГ –  $0.5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. В качестве растворов сравнения использовали растворы исследуемых образцов целлюлозы в ДМСО с концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л. В контрольном эксперименте показано, что поглощение раствора индивидуального ДФПГ в ДМСО при  $\lambda=520$  нм не изменяется в течение 1 ч.

Реакции модифицированной целлюлозы с ДФПГ проводили в ДМСО в условиях псевдопервого порядка по радикалу, эффективную константу скорости определяли по уравнению первого порядка:

$$-\frac{dC_{\text{ДФПГ}}}{dt} = k_{\text{эф}} \cdot C_{\text{ДФПГ}} \quad k_{\text{эф}} = k_2 \cdot C_{\text{целлюлозы}}$$

В работе использована ультрадисперсная льняная целлюлоза (10–80 мкм) со следующими характеристиками: содержание  $\alpha$ -целлюлозы – 73% (ГОСТ 6840-78); содержание лигнина – 1% (ГОСТ 11960-79); со-

*Бурilов Александр Романович* – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией элементоорганического синтеза, e-mail: burilov\_2004@mail.ru

*Нугуманова Гульнара Наиловна* – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии синтетического каучука, e-mail: gulia\_nn@yahoo.com

*Момзякова Ксения Сергеевна* – инженер-исследователь, e-mail: ksunya-fadeeva@yandex.ru

*Дебердеев Тимур Рустамович* – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии переработки полимеров и композиционных материалов, e-mail: deberdeev@mail.ru

*Дебердеев Рустам Якубович* – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии переработки полимеров и композиционных материалов, e-mail: rudeberdeev@mail.ru

держание смол и жиров – 0.15%; зольность – 1.5% (ГОСТ 18461-93); степень полимеризации – 440 (ГОСТ 25438-82). Целлюлозу, полученную по методу [13], обрабатывали смесью 3% NaOH и 0.1%  $\text{H}_2\text{O}_2$  в течение 60 мин при температуре 95 °С и гидромодуле 1 : 10, с последующим измельчением на модифицированной экструзионной установке, отмывкой до pH=7, сушкой и измельчением на роторной ножевой мельнице РМ 120 до порошкообразного состояния.

Растворители сушили и перегоняли перед использованием. Безводный LiCl сушили при 130 °С в течение 2 ч под вакуумом.

Промышленный 3,5-дипрет-бутил-4-гидроксибензилдиметиламин производства ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод» очищали перекристаллизацией из ацетона. Гидразид 3(3',5'-дипрет-бутил-4'-гидроксифенил)пропионовой кислоты получали по методу [14].

Раствор целлюлозы в системе N,N-диметилацетамиде / LiCl и тозилат целлюлозы получали по методу [15], с некоторыми изменениями. Тозилат **1a** получен при перемешивании реакционной смеси в течение 13.5 ч при температуре 8 °С. Тозилат **1б** – 20 ч при 8 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 2.43 (CH<sub>3</sub>), 3.10–5.75 (целлюлоза), 7.47 (ArH-Ts), 7.82 (ArH-Ts).

Реакция тозилатов целлюлозы **1a, б** с гидразидом 3(3',5'-дипрет-бутил-4'-гидроксифенил)пропионовой кислоты **2**. 0.2 г (0.96 ммоль) Тозилата целлюлозы **1a** растворяли при перемешивании в 15 мл N,N-диметилформамида и добавляли 0.6 г (2.05 ммоль) гидразида **2**. Реакционную смесь нагревали при перемешивании до 100 °С в течение 19 ч. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, выливали в 50 мл ацетона, выпавший осадок промывали водой, затем ацетоном до отсутствия в смывах гидразида **2**. Контроль вели методом ТСХ и ЯМР <sup>1</sup>H. Получили 0.21 г (74%) гидразида целлюлозы **3a**. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 1.35 (СMe<sub>3</sub>) 2.40 (CH<sub>3</sub>), 3.15–5.60 (целлюлоза), 6.65 (ОН-фен), 6.93 (ArH-фен), 7.42 (ArH-Ts), 7.76 (ArH-Ts).

Гидразид целлюлозы **3б** получали из тозилата **1б** аналогично, время реакции 30 ч, получили 0.24 г (75%) продукта.

Реакция тозилата целлюлозы **1б** с 3,5-дипрет-бутил-4-гидроксифенилдиметиламино **4**. 0.2 г (0.84 ммоль) Тозилата целлюлозы **1б** растворяли при перемешивании в 15 мл N,N-диметилформамида, добавляли 0.49 г (1.86 ммоль) амина **4**. Реакционную смесь нагревали при перемешивании до 100° С в течение 16 ч. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, выливали в 50 мл ацетона, выпавший осадок отфильтровывали, промывали 200 мл ацетона. Получили 0.18 г (59%) продукта **5**. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 1.35 (СMe<sub>3</sub>) 2.20 (CH<sub>3</sub>), 3.10–5.60 (целлюлоза), 7.09 (ArH-фен), 7.43 (ArH-Ts), 7.77 (ArH-Ts).

Степень замещения тозилатов целлюлозы **1a, б** рассчитана из данных элементного анализа по формуле [15]:

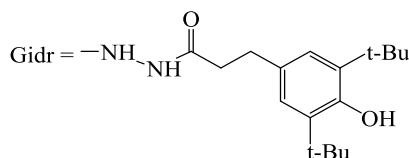
$$C3_{Tos} = \frac{M_{cel} \cdot S(\%)}{M_S \cdot 100\% - M_{Tos} \cdot S(\%)},$$

где M – молекулярная (атомная) масса элементарного звена целлюлозы (cel), серы (S) и тозилатного фрагмента (Tos).

Степень замещения пространственно затрудненными фенольными фрагментами производных целлюлозы **3a,б** рассчитана из данных элементного анализа по формуле:

$$C3_{Gidr} = \frac{M_{cel} \cdot N(\%) + M_{Tos} \cdot DS_{Tos} \cdot N(\%)}{2M_N \cdot 100\% - M_{Gidr} \cdot N(\%)},$$

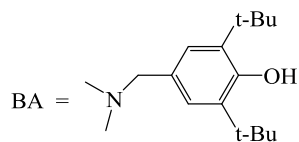
где M – молекулярная (атомная) масса элементарного звена целлюлозы (cel), азота (N) и гидразидного фрагмента (Gidr).



Для производного **5** использовалась формула:

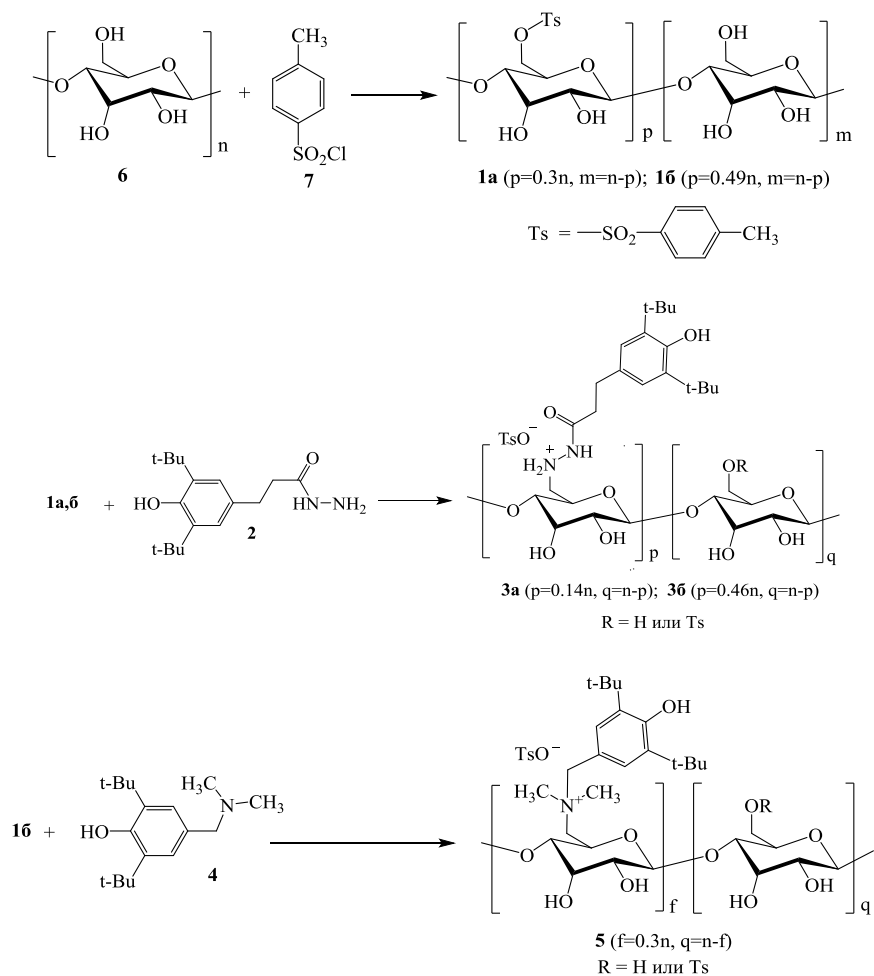
$$C3_{BA} = \frac{M_{cel} \cdot N(\%) + M_{Tos} \cdot DS_{Tos} \cdot N(\%)}{M_N \cdot 100\% - M_{BHA} \cdot N(\%)},$$

где M – молекулярная (атомная) масса элементарного звена целлюлозы (cel), азота (N), тозилатного (Tos) и бензиламинного (BA) фрагментов.



### Обсуждение результатов

В данной работе для ковалентного связывания фрагментов пространственно затрудненного фенола с целлюлозой использован способ, широко применяющийся для получения различных ее производных [16]. Целлюлозу **6** растворяли в диметилацетамиде в присутствии хлористого лития, добавляли *para*-толуолсульфохлорид **7** и выделяли тозилат целлюлозы **1a, б** – исходное соединение для получения многих ее производных. Реакцией тозилата **1a, б** с гидразидом 3(3',5'-ди-*tert*-бутил-4'-гидроксифенил)пропионовой кислоты **2** и с 3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксибензилдиметиламином **4** были получены пространственно затрудненные фенольные производные целлюлозы **3a, б** и **5**:



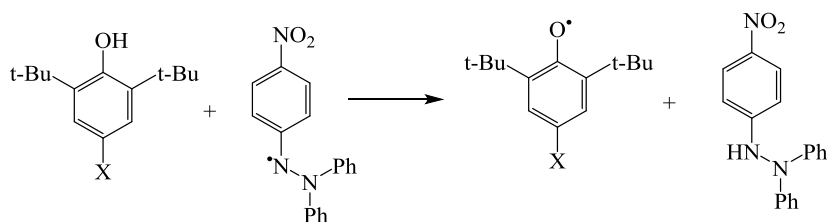
Соединения **1a, б** и **3a, б** отличаются условиями проведения реакций и степенью замещения. Соединение **5** получено из тозилата **1b**, характеризующегося большей степенью замещения (см. таблицу и экспериментальную часть). Судя по данным элементного анализа (большое содержание серы), соединения **3a, б** получены в виде солей с *para*-толуолсульфокислотой.

В ИК-спектре тозилата целлюлозы **1b** присутствуют полосы поглощения  $\text{SO}_2$  группы при  $1362 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$ ) и  $1177 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$ ) и полоса валентных колебаний атомов углерода ароматического кольца при  $1599 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu \text{ C-C}_{\text{arom}}$ ). В ИК-спектре соединения **3b** присутствует полоса валентных колебаний ароматического кольца  $1600 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu \text{ C-C}_{\text{arom}}$ ) и  $\text{SO}_2$  группы при  $1366 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$ ) и  $1177 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$ ) тозилатного фрагмента. Полоса валентных колебаний карбонильной группы гидразидного фрагмента закрыта интенсивной полосой с максимумом около  $1640 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащей деформационным колебаниям OH группы воды в целлюлозе

[17]. Указанные полосы поглощения имеют соединения **1a** и **3a**. В ИК-спектре соединения **5** также присутствуют полосы поглощения при  $1602\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{ C-C}_{\text{аром}}$ ) и  $1369\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{ас}}\text{ SO}_2$ ),  $1178\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{с}}\text{ SO}_2$ ) (рис. 1).

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  тозилатов **1a**, **б** в растворе ДМСО- $d_6$  присутствуют сигналы ароматических протонов тозилатной группы – уширенные синглеты при 7.46 и 7.80 м.д. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **3a**, **б** в растворе ДМСО- $d_6$  присутствуют сигналы протонов пространственно затрудненного фенольного фрагмента – 1.35 м.д. ( $\text{СMe}_3$ ), 6.65 м.д. (ОН), 6.91 м.д. (ArH) и ароматических протонов тозилатной группы – 7.45 и 7.78 м.д. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **5** также присутствуют сигналы протонов  $\text{СMe}_3$  (1.35 м.д.) и ArH (7.09 м.д.) групп.

Для оценки антирадикальной активности синтезированных образцов модифицированной целлюлозы исследована кинетика их реакций со стабильным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ).



Известно, что реакционная способность фенольных антиоксидантов по отношению к этому радикалу хорошо коррелирует с их антиоксидантной активностью [18, 19]. Анаморфоза кинетической кривой реакции гидраза целлюлозы **3б** с ДФПГ приведена на рисунке 2.

Для расчета констант скоростей второго порядка реакций соединений **3a**, **б** и **5** с ДФПГ (табл.) в качестве условной молекулярной массы модифицированной целлюлозы использовалось сумма масс  $M_{\text{cel}}+M_{\text{Tos}}\cdot\text{DS}_{\text{Tos}}+M_{\text{Gidr}}\cdot\text{DS}_{\text{Gidr}}$  и  $M_{\text{cel}}+M_{\text{Tos}}\cdot\text{DS}_{\text{Tos}}+M_{\text{BA}}\cdot\text{DS}_{\text{BA}}$  соответственно.

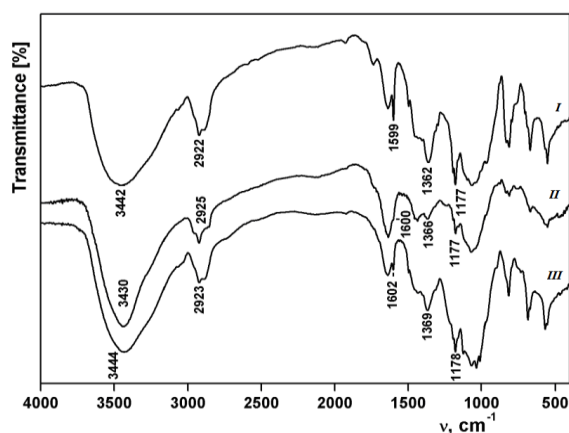


Рис. 1. ИК-спектры соединений **16** (I), **36** (II) и **5** (III)

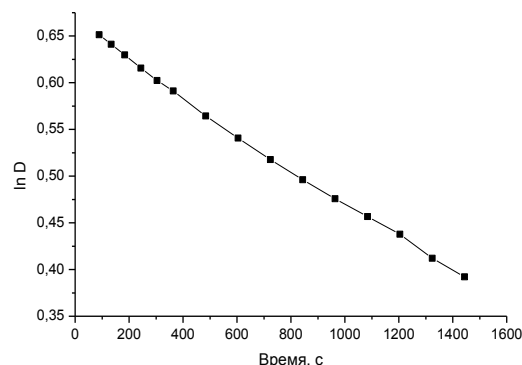


Рис. 2. Анаморфоза кинетической кривой реакции гидраза целлюлозы **3б** с ДФПГ,  $R=0.9987$

Данные анализа и константы скоростей реакций производных целлюлозы с ДФПГ в ДМСО при 25 °С

Соединение	S, %	N, %	СЗ <sub>Tos</sub>	СЗ <sub>Gidr</sub>	СЗ <sub>BA</sub>	$k_2^{\text{услов}}$ (л/моль·с)
<b>1a</b>	4.65	–	0.30	–	–	–
<b>16</b>	6.65	–	0.49	–	–	$3.33 \cdot 10^{-4} \pm 9.3 \cdot 10^{-6}$
<b>3a</b>	4.20	1.6	–	0.14	–	$1.23 \cdot 10^{-2} \pm 1.3 \cdot 10^{-4}$
<b>3б</b>	4.72	3.50	–	0.46	–	$3.14 \cdot 10^{-2} \pm 5.9 \cdot 10^{-4}$
<b>5</b>	5.45	1.34	–	–	0.30	$1.99 \cdot 10^{-3} \pm 5.0 \cdot 10^{-5}$
<b>Ионол</b>	–	–	–	–	–	$1.35 \cdot 10^{-2} \pm 2.1 \cdot 10^{-4}$

### Выводы

1. Получены новые производные целлюлозы, модифицированные пространственно затрудненными фенольными фрагментами.

2. Модификация целлюлозы пространственно затрудненными фенольными фрагментами приводит к резкому увеличению ее антирадикальной активности по отношению к ДФПГ, которая зависит от степени замещения. Антирадикальная активность производного **3б** превышает аналогичный показатель антиоксиданта Ионол (2,6-дитрет-бутил-4-метилфенола).

3. Различие в активности производных **3а**, **б** и **5** может свидетельствовать об их различной пространственной структуре, обуславливающей разную доступность фенольных фрагментов.

### Список литературы

1. Меньщикова Е.Б., Ланкин В.З., Зенков Н.К., Бондарь И.А., Круговых Н.Ф., Труфакин В.А. Окислительный стресс. Проксиданты и антиоксиданты. М., 2006. 554 с.
2. Арефьев Д.В., Белостоцкая И.С., Вольева В.Б., Домнина Н.С., Комиссарова Н.Л., Сергеева О.Ю., Хрусталева Р.С. Гибридные макромолекулярные антиоксиданты на основе гидрофильных полимеров и пространственно затрудненных фенолов // Известия Академии наук, сер. хим. 2007. №4. С. 751–761. DOI: 10.1007/s11172-007-0117-x.
3. Торлопов М.А., Чукичева И.Ю., Кучин А.В. Синтез производных инулина и крахмала с фрагментом 2,6-диизоборнил-4-метилфенола (диборнола) // Химия природных соединений. 2011. Т. 47. №6. С. 761–763.
4. Патент №2497828 (РФ). Гидрофильный конъюгат гидроксиэтилкрахмала и 2,6-диизоборнил-4-метилфенола / М.А. Торлопов, И.Ю. Чукичева, Е.В. Буравлев, А.В. Кучин, П.С. Власов, О.Ю. Сергеева, Н.С. Домнина. 2013.
5. Патент №2619934 (РФ). Гидрофильный конъюгат производного крахмала и 2,6-диизоборнил-4-метилфенола и способ его получения / М.А. Торлопов, И.Ю. Чукичева, Е.В. Удрина, А.В. Кучин. 2017.
6. Аутлов С.А., Базарнова Н.Г., Кушнир Е.Ю. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения // Химия растительного сырья. 2013. №3. С. 33–41. DOI: 10.14258/jserpm.1303033.
7. Савельева Е.Е., Досадина Э.Э., Белов А.А. Антиоксидантная активность целлюлозных перевязочных материалов в модельной среде // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. №9. С. 16–18.
8. Савельева Е.Е., Досадина Э.Э., Белов А.А. Деструкция полисахаридных носителей под действием среды. Антиоксидантная активность продуктов деструкции целлюлозы // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. №9. С. 14–16.
9. Патент №2554629 (РФ). Способ получения композита на основе микрокристаллической целлюлозы для производства биоразлагаемых пленочных материалов с высокими антиоксидантными свойствами / М.Н. Левин, М.И. Белозерских, А.М. Левина. 2015.
10. Qu J., Khan F. Z., Satoh M., Wada J., Hayashi H., Mizoguchi K., Masuda T. Synthesis and charge/discharge properties of cellulose derivatives carrying free radicals // Polymer. 2008. Vol. 49. Pp. 1490–1496. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.01.065.
11. Yang T., Xiao P., Zhang J.M., Jia R., Nawaz H., Chen Zh., Zhang J. Multifunctional Cellulose Ester Containing Hindered Phenol Groups with Free-Radical-Scavenging and UV-Resistant Activities // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. Vol. 11. N4. Pp. 4302–4310. DOI: 10.1021/acsami.8b15642.
12. Бурлакова Е.Б. Биоантиоксиданты // Российский химический журнал. 2007. Т. LI. №1. С. 3–12.
13. Патент №2343240 (РФ). Способ получения полуцеллюлозы / О.К. Нугманов, Н.П. Григорьева, Н.А. Лебедев, В.Н. Хлебников, Р.Н. Яруллин. 2009.
14. Kramer J.B., Boschelli D.H., Connor D.T. Synthesis of 2,6-di-*tret*-butylphenols linked to 1,3,4-oxadiazoles and 1,3,4-thiadiazoles // J. Heterocyclic. Chem. 1994. Vol. 31. Pp. 1439–1443. DOI: 10.1002/jhet.5570310625.
15. Rahn K., Diamantoglou M., Klemm D., Berghmans H., Heinze T. Homogeneous synthesis of cellulose p-toluenesulfonates in N,N-dimethylacetamide/LiCl solvent system // Angewandte Makromolekulare Chemie. 1996. Vol. 238. N1. Pp. 143–163. DOI: 10.1002/apmc.1996.052380113.
16. Ткачева Н.И., Морозов С.В., Григорьев И.А., Могнонов Д.М., Колчанов Н.А. Модификация целлюлозы – перспективное направление в создании новых материалов // Высокомолекулярные соединения, серия Б. 2013. Т. 55. №8. С. 1086–1107. DOI: 10.7868/S0507547513070179.
17. Шипина О.Т., Гараева М.Р., Александров А.А. ИК-спектроскопические исследования целлюлозы из травяных растений // Вестник КТУ. 2009. №6. С. 148–152.
18. Арзаманова И.Г., Логвиненко Р.М., Гуревич Я.А. Влияние *para*-заместителей на реакционную способность бифенолов // Журнал физической химии. 1973. Т. 47. №3. С. 707–708.

19. Арзаманова И.Г., Найман М.И., Гуревич Я.А. Реакционная способность и строение 4,4'-метиленисбисфенолов // Журнал физической химии. 1979. Т. 53. №4. С. 1007–1009.

*Поступила в редакцию 24 июля 2019 г.*

*После переработки 10 января 2020 г.*

*Принята к публикации 1 февраля 2020 г.*

**Для цитирования:** Бухаров С.В., Садыкова Ю.М., Умаров Т.Э., Бурилов А.Р., Нугуманова Г.Н., Момзякова К.С., Дебердеев Т.Р., Дебердеев Р.Я. Синтез и антирадикальная активность пространственно затрудненных фенольных производных льняной целлюлозы // Химия растительного сырья. 2020. №2. С. 47–54. DOI: 10.14258/jcrpm.2020026278.

*Bukharov S.V.<sup>1</sup>, Sadykova Yu.M.<sup>2</sup>, Umarov T.E.<sup>1</sup>, Burilov A.R.<sup>2</sup>, Nugumanova G.N.<sup>1\*</sup>, Momzyakova K.S.<sup>1</sup>, Deberdeev T.R.<sup>1</sup>, Deberdeev R.Ya.<sup>1</sup> SYNTHESIS AND ANTIRADICAL ACTIVITY OF HINDERED PHENOLIC DERIVATIVES OF FLAX CELLULOSE*

<sup>1</sup> *Kazan National Research Technological University, ul. K. Marksa, 68, Kazan, 420015 (Russia),  
e-mail: guliang1@rambler.ru*

<sup>2</sup> *Institute of Organic and Physical Chemistry named after A.E. Arbusova FIC KSC RAS, ul. Ak. Arbuzova, 8, Kazan,  
420088 (Russia)*

The modification of powdered ultradisperse cellulose by hindered phenol fragments was carried out. The modification was carried out by reacting cellulose tosylate with 3-(3',5'-ditert-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionic acid hydrazide and 3,5-ditert-butyl-4-hydroxybenzyl dimethylamine in DMF at 100 °C for 16–30 hours. Samples of modified cellulose were characterized by spectroscopy IR and <sup>1</sup>H NMR. From the of elemental analysis data, the degree of substitution of cellulose derivatives by hindered phenol units was calculated. The antiradical activity of the obtained samples in their reactions with a stable radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) was determined. The reactions of modified cellulose with DPPH were carried out under the pseudo first-order conditions with respect to the radical. From the values of the effective constants, the second-order rate constants were calculated. It was established that the modification of cellulose by hindered phenol fragments leads to a sharp increase in its antiradical activity, which depends on the degree of substitution of the sample and the method of substitution. The difference in the activity of hydrazide and benzyl derivatives of cellulose may indicate their different spatial structure, resulting in different availability of phenol fragments. The antiradical activity of the hydrazide derivative of cellulose exceeds that of the antioxidant Ionol (2,6-ditert-butyl-4-methylphenol).

*Keywords:* cellulose, modification, hindered phenols, antiradical activity, 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl.

\* Corresponding author.

**References**

1. Men'shchikova Ye.B., Lankin V.Z., Zenkov N.K., Bondar' I.A., Krugovykh N.F., Trufakin V.A.. *Okislitel'nyy stress. Prooksidanty i antioksidanty*. [Oxidative stress. Prooxidants and antioxidants]. Moscow, 2006, 554 p. (in Russ.).
2. Aref'yev D.V., Belostotskaya I.S., Vol'yeva V.B., Domnina N.S., Komissarova N.L., Sergeyeva O.Yu., Khrustaleva R.S. *Izvestiya Akademii Nauk, seriya khimiya*, 2007, no. 4, pp. 751–761. DOI: 10.1007/s11172-007-0117-x. (in Russ.).
3. Torlopov M.A., Chukicheva I.Yu., Kuchin A.V. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 2011, vol. 47, no. 6, pp. 761–763. (in Russ.).
4. Patent 2497828 (RU). 2013. (in Russ.).
5. Patent 2619934 (RU). 2017. (in Russ.).
6. Autlov S.A., Bazarnova N.G., Kushnir Ye.Yu. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2013, no. 3, pp. 33–41. DOI: 10.14258/jcprm.1303033. (in Russ.).
7. Savel'yeva Ye.Ye., Dosadina E.E., Belov A.A. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2016, vol. 30, no. 9, pp. 16–18. (in Russ.).
8. Savel'yeva Ye.Ye., Dosadina E.E., Belov A.A. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2017, vol. 31, no. 9, pp. 14–16. (in Russ.).
9. Patent 2554629 (RU). 2015. (in Russ.).
10. Qu J., Khan F. Z., Satoh M., Wada J., Hayashi H., Mizoguchi K., Masuda T. *Polymer*, 2008, vol. 49, pp. 1490–1496. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.01.065.
11. Yang T., Xiao P., Zhang J.M., Jia R., Nawaz H., Chen Zh., Zhang J. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, no. 4, pp. 4302–4310. DOI: 10.1021/acsami.8b15642.
12. Burlakova Ye.B. *Rossiyskiy khimicheskij zhurnal*, 2007, vol. LI, no. 1, pp. 3–12. (in Russ.).
13. Patent 2343240 (RU). 2009. (in Russ.).
14. Kramer J.B., Boschelli D.H., Connor D.T. *J. Heterocyclic. Chem.*, 1994, vol. 31, pp. 1439–1443. DOI: 10.1002/jhet.5570310625.
15. Rahn K., Diamantoglou M., Klemm D., Berghmans H., Heinze T. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1996, vol. 238, no. 1, pp. 143–163. DOI: 10.1002/apmc.1996.052380113.
16. Tkacheva N.I., Morozov S.V., Grigor'yev I.A., Mogonov D.M., Kolchanov N.A. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya, seriya B*, 2013, vol. 55, no. 8, pp. 1086–1107. DOI: 10.7868/S0507547513070179. (in Russ.).
17. Shipina O.T., Garayeva M.R., Aleksandrov A.A. *Vestnik KTU*, 2009, no. 6, pp. 148–152. (in Russ.).
18. Arzamanova I.G., Logvinenko P.M., Gurevich Ya.A. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 1973, vol. 47, no. 3, pp. 707–708. (in Russ.).
19. Arzamanova I.G., Nayman M.I., Gurevich Ya.A. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 1979, vol. 53, no. 4, pp. 1007–1009. (in Russ.).

Received July 24, 2019

Revised January 10, 2020

Accepted February 1, 2020

**For citing:** Bukharov S.V., Sadykova Yu.M., Umarov T.E., Burilov A.R., Nugumanova G.N., Momzyakova K.S., Deberdeev T.R., Deberdeev R.Ya. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 2, pp. 47–54. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020026278.