

УДК 577.164.2+547.345

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.2.4

СИНТЕЗ СИЛОКСИПРОИЗВОДНЫХ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© М. И. Шатирова

Институт полимерных материалов Министерства науки и образования Азербайджанской Республики
Азербайджанская Республика, AZ5004 г. Сумгаит, ул. С. Вургуна, 124.

Email: mshatirova@mail.ru

Разработаны методы синтеза силоксипроизводных аскорбиновой кислоты на основе реакций взаимодействия аскорбиновой кислоты и ее бром- и диоксалансодержащих производных с триалкил(фенил)этоксисиланами в присутствии четыреххлористого кремния в среде этилового спирта. Выходы целевых продуктов достаточно высокие и составляют 75–85%. Структуры синтезированных соединений подтверждены методами ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. Синтезированные соединения являются оптически активными, обладают положительным знаком (+) вращения.

Ключевые слова: аскорбиновая кислота, силоксипроизводные, бром- и диоксалансодержащие производные, триалкил(фенил)этоксисиланы.

Введение

Были описаны способы получения 2,3,5,6-тетра-о-(триметилсилил)аскорбината [1] и 2,6-бис-о-(трет-бутилдиметил)аскорбината [2] с использованием алкил-алкоксисиланов, которые служат полупродуктами для синтеза ряда биологически ценных полиорганосилоксанов [3–5]. Как известно, модификация биологически активных органических соединений введением в их молекулы кремнийсодержащих групп повышает их растворимость в липидах, способствует лучшей проницаемости лекарственных препаратов через клеточные мембраны, а в отдельных случаях пролонгирует их действие и усиливает фармакологический эффект [6]. Аскорбиновая кислота (АК) обладает выраженными антиоксидантными свойствами, поддерживает коллоидное состояние межклеточного вещества и нормальную проницаемость капилляров, участвует в образовании тетрагидрофолиевой кислоты и регенерации тканей, оказывает противовоспалительное и противоаллергическое действие, снижает потребность в витаминах В₁, В₂, А, Е, фолиевой и пантотеновой кислоте. Недостаточность АК приводит к развитию гиповитаминоза, в тяжелых случаях – авитаминоза (скорбут, цинга) [7–19]. Силоксипроизводные АК служат промежуточными соединениями при синтезе ряда биологически активных соединений [1–5; 20–21].

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на ИК Фурье-спектрометре Alpha «FT-IR» Bruker на кристалле ZnSe в диапазоне волновых чисел 400–4 000 см⁻¹. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на спектрометре «Bruker FT-300» (300.13 и 75.45 МГц). Химические сдвиги определены относительно тетраметилсилана ($\delta = 0.00$ м.д.), в качестве растворителя использован дейтерохлороформ (CDCl₃). Температура плавления определена на приборе Stuart SMP 30. Чистоту исходных соединений, индивидуальность полученных веществ контролировали методами ТСХ на пластинках «Silufol UV-254» (элюент – бензол:диэтиловый эфир, 3:1) и газовой хроматографией на хроматографе «ЛХМ-8МД-5» (колонка 200×0.4 см неподвижная фаза SE-30, Chromaton-W (3%), скорость газа-носителя (гелия) 30 мл/мин). Элементный анализ проводился с помощью Perkin Elmer. Оптическое вращение $[\alpha]_D^{20}$ измеряли на автоматическом поляриметре марки «Autopol-3» (США).

Получение силоксиэфиров аскорбиновой кислоты (общая методика). Смесь, состоящую из 0.05 моля триалкил(фенил)этоксисилана, 8.8 г (0.05 моль) АК в 30 мл этилового спирта и 3 капли четыреххлористого кремния, нагревают в кубе ректификационной колонны в течение 2 ч., проводя одновременно отгонку этилового спирта. После удаления этанола и избытка исходных реагентов, не вступившего в реакцию, при пониженном давлении (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С в течение 1 ч. в остатке получены кристаллы. Затем остаток перекристаллизовывали из абсолютного C₂H₅ОН.

5,6-Дигидроксиэтил-3-гидрокси-2-триметилсилокси-4H-фуран-1-он (1a). Выход 10.5 г (84.5%), белые кристаллы, т.пл. 175–178 °С (из EtOH), $[\alpha]_D^{20} + 20.6^\circ$ (с 1.65, H₂O). Найдено, %: С 43,32; Н 6,54; Si 11,72. C₉H₁₆O₆Si. Вычислено, %: С 43,54; Н 6,45; Si 11,29. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 755, 842, 1260 (SiMe₃), 1115 (Si–O), 1214 (C–O–C), 1673 (C=C), 1765 (>C=O), 3512–3600 (ОН).

Спектр ЯМР ^1H (300 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 8,45 (1H, с, ОН), 5,64 (1H, с, ОН), 5,48 (1H, с, ОН), 4,85 (1H, д, J = 2,4, H-4), 4,20 (1H, дд, J = 9,0, H-6), 4,39 (1H, дт, J = 7,2, 4,9H-5), 4,06 (1H, дд, J 4,9, H-6), 0,05 (9H, с, 3CH₃).

Спектр ЯМР ^{13}C (75 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 171,3 (C-1), 152,9 (C-3), 118,0 (C-2), 75,9 (C-4), 67,3 (C-5), 60,4 (C-6), 22,41 (3CH₃).

5,6-Дигидроксиэтил-3-гидрокси-2-триэтилсилокси-4H-фуран-1-он (1в). Выход 11.9 г (81.8%), белые кристаллы, т.пл. 184–187 °С (из EtOH), $[a]_D^{20} + 21,92^\circ$ (с 1,6 H₂O). Найдено, %: С 49,38; Н 7,24; Si 9,82. C₁₂H₂₂O₆Si. Вычислено, %: С 49,65; Н 7,58; Si 9,65. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 755, 846, 1262 (SiEt₃), 1116 (Si–O), 1186 (C–O–C), 1673 (C=C), 1778 (>C=O), 3510–3615 (OH).

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 8,40 (1H, с, OH), 5,60 (1H, с, OH), 5,46 (1H, с, OH), 4,80 (1H, д, J = 2,3, H-4), 4,42 (1H, дт, J = 7,1, 5,0, H-5), 4,21 (1H, дд, J = 8,9, H-6), 4,08 (1H, дд, J = 5,0, H-6), 1,26 (6H, к, J = 6,8, 3CH₂), 0,79 (9H, т, J = 6,8, 3CH₃).

Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 172,0 (C-1), 153,2 (C-3), 117,8 (C-2), 76,0 (C-4), 71,3 (C-5), 66,37 (3CH₂), 60,0 (C-6), 20,1 (3CH₃).

5,6-Дигидроксиэтил-3-гидрокси-2-трифенилсилокси-4H-фуран-1-он (1с). Выход 15.6 г (78.9%), белые кристаллы, т.пл. 195–197 °С (из EtOH), $[a]_D^{20} + 22,03^\circ$ (с 1,56 H₂O). Найдено, %: С 66,13; Н 5,31; Si 6,72. C₂₄H₂₂O₆Si. Вычислено, %: С 66,35; Н 5,06; Si 6,45. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 756, 845, 1261 (SiPh₃), 1096 (C–O–C), 1115 (Si–O), 1673 (C=C), 1776 (>C=O), 3514–3610 (OH).

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 8,49 (1H, с, OH), 7,32–6,70 (15H, м, 3Ph), 5,68 (1H, с, OH), 5,40 (1H, с, OH), 4,82 (1H, д, J = 2,3, H-4), 4,45 (1H, дт, J = 7,0, 4,9, H-5), 4,22 (1H, дд, J = 8,9, H-6), 4,10 (1H, дд, J = 4,9, H-6).

Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 171,2 (C-1), 152,9 (C-3), 131,12 (CH_{аром}), 129,30 (2CH_{аром}), 126,16 (2CH_{аром}), 118,0 (C-2), 75,8 (C-4), 68,0 (C-5), 60,0 (C-6).

Получение силоксиэфиров диоксолана аскорбиновой кислоты (общая методика). Смесь, состоящую из 0.01 моля триметил(этил, фенил)этоксисилана и 2.5 г (0.1 моль) бромаскорбиновой кислоты в 25 мл этилового спирта и 2 каплей четыреххлористого кремния, нагревают в кубе ректификационной колонны в течение 1.5 ч, проводя одновременно отгонку этилового спирта. После удаления этанола и избытка исходных реагентов, не вступившего в реакцию, при пониженном давлении (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С в течение 1 ч в остатке получены кристаллы. Затем остаток перекристаллизовывали из абсолютного C₂H₅OH и отделяли соответствующие соединения **2а-с**.

6-Бром-3-гидрокси-5-гидроксиэтил-2-триметилсилокси-4H-фуран-1-он (2а). Выход 2.5 г (78.8 %), белые кристаллы, т.пл. 159–161 °С (из EtOH), $[a]_D^{20} + 20,11^\circ$ (с 1,65 H₂O). Найдено, %: С 34,57; Н 4,76; Br 25,59; Si 9,22. C₉H₁₅BrO₅Si. Вычислено, %: С 34,72; Н 4,82; Br 25,72; Si 9,00. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 600 (C–Br), 754, 843, 1258 (SiMe₃), 1070 (Si–O), 1157 (C–O–C), 1668 (C=C), 1776 (C=O), 3500–3600 (OH).

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 8,52 (1H, с, OH), 5,42 (1H, с, OH), 4,81 (1H, д, J = 2,0, H-4), 4,60 (1H, дд, J = 8,8, H-6), 4,46 (1H, д, J = 7,2, H-5), 4,07 (1H, дд, J = 5,1, H-6), 0,08 (9H, с, 3CH₃).

Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 171,8 (C-1), 153,3 (C-3), 117,8 (C-2), 76,0 (C-4), 68,9 (C-5), 57,8 (C-6), 23,08 (3CH₃).

6-Бром-3-гидрокси-5-гидроксиэтил-2-триэтилсилокси-4H-фуран-1-он (2в). Выход 2.8 г (76.7%), белые кристаллы, т.пл. 168–70 °С (из EtOH), $[a]_D^{20} + 20,05^\circ$ (с 1,62 H₂O). Найдено, %: С 41,05; Н 5,67; Br 22,25; Si 7,45. C₁₂H₂₁BrO₅Si. Вычислено, %: С 40,79; Н 5,94; Br 22,66; Si 7,93. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 590 (C–Br), 756, 842, 1258 (SiEt₃), 1169 (C–O–C), 1086 (Si–O), 1768 (C–O), 1674 (C=C), 3509–3590 (OH).

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 8,46 (1H, с, OH), 5,49 (1H, с, OH), 4,86 (1H, д, J = 2,3, H-4), 4,45 (1H, дт, J = 7,0, 4,9, H-5), 4,27 (1H, дд, J = 8,9, H-6), 4,06 (1H, дд, J = 4,9, H-6), 0,58 (6H, к, J = 7,0, 3CH₂), 0,09 (9H, т, J = 7,0, 3CH₃).

Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 170,9 (C-1), 153,0 (C-3), 117,9 (C-2), 76,6 (C-4), 70,2 (C-5), 64,84 (3CH₂), 60,8 (C-6), 16,81 (3CH₃).

6-Бром-3-гидрокси-5-гидроксиэтил-2-трифенилсилокси-4H-фуран-1-он (2с). Выход 3.9 г (74.8%), белые кристаллы, т.пл. 177–179 °С (из EtOH), $[a]_D^{20} + 20,6^\circ$ (с 1,7 H₂O). Найдено, %: С 57,34; Н 4,62; Br 16,59; Si 5,36. C₂₄H₂₁BrO₅Si. Вычислено, %: С 57,94; Н 4,22; Br 16,09; Si 5,63. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 595 (C–Br), 756, 845, 1262 (SiPh₃), 1106 (Si–O), 1225 (C–O–C), 1664 (C=C), 1765 (C=O), 3510–3610 (OH).

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 8,54 (1H, с, OH), 7,97–7,35 (15H, м, 3Ph), 5,46 (1H, с, OH), 4,78 (1H, д, J = 2,4, H-4), 4,41 (1H, дт, J = 6,9, 5,0, H-5), 4,26 (1H, дд, J = 9,1, H-6), 4,09 (1H, дд, J = 5,0, H-6).

Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 173,0 (C-1), 154,0 (C-3), 131,09 (CH_{аром}), 129,17 (2CH_{аром}), 126,08 (2CH_{аром}), 118,1 (C-2), 76,6 (C-4), 68,8 (C-5), 60,0 (C-6).

Получение силоксиэфира диоксолана аскорбиновой кислоты (общая методика). Смесь, состоящую из 0.01 моля триметил(этил, фенил)этоксисилана и 2.2 г (0.01 моль) диоксолана АК в 30 мл этилового спирта и 2 каплей четыреххлористого кремния, нагревают в кубе ректификационной колонны в течение 1.5 ч, проводя одновременно отгонку этилового спирта. После удаления этанола и избытка исходных реагентов, не вступившего в реакцию, при пониженном давлении (0.5 мм рт. ст.) при 40 °С в течение 1 ч в остатке получены кристаллы. Затем остаток перекристаллизовывали из абсолютного C₂H₅OH и отделяли соответствующие соединения **3а-с**.

2',2'-Диметил-1',3'-диоксолано-5-гидрокси-6-триметилсилоксиэтил-[2,3-с]-4H-фуран-1-он (3а). Выход 2.6 г (88.4%), белые кристаллы, т.пл. 164–165 °С (из EtOH), $[a]_D^{20} + 21,82^\circ$ (с с 1,6 H₂O). Найдено, %: С 50,54; Н 6,49; Si 9,92. C₁₂H₂₀O₆Si. Вычислено, %: С 50,00; Н 6,94; Si 9,72. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 755, 842, 1255 (SiMe₃), 1152 (C–O–C), 1060 (Si–O), 1665 (C=C), 1770 (>C=O), 3494–3590 (ОН).

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 5,40 (1H, с, ОН), 4,78 (1H, д, J = 2,2, H-5), 4,46 (1H, дт, J = 7,3, 4,8, H-5), 3,86 (1H, дд, J = 8,8, H-6), 3,69 (1H, дд, J = 4,9, H-6), 1,55 (3H, с, CH₃), 1,48 (3H, с, CH₃), 0,56 (9H, с, 3CH₃).

Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 170,9 (C-1), 146,2 (C-3), 137,8 (C-2), 116,8 (C-2'), 76,9 (C-5), 69,2 (C-5), 62,4 (C-6), 32,6 (CH₃), 32,0 (CH₃), 20,6 (3CH₃).

2',2'-Диметил-1',3'-диоксолано-5-гидрокси-6-триэтилсилоксиэтил-[2,3-с]-4H-фуран-1-он (3в). Выход 2.9 г (86.1%), белые кристаллы, т.пл. 173–175 °С (из EtOH), $[a]_D^{20} + 22,03^\circ$ (с с 1,65 H₂O). Найдено, %: С 54,11; Н 7,47; Si 8,80. C₁₅H₂₆O₆Si. Вычислено, %: С 54,54; Н 7,87; Si 8,48. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 755, 846, 1258 (SiEt₃), 1156 (C–O–C), 1059 (Si–O), 1660 (C=C), 1770 (>C=O), 3496–3585 (ОН).

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 5,43 (1H, с, ОН), 4,74 (1H, д, J = 2,4, H-4), 4,48 (1H, дт, J = 7,1, 4,9, H-5), 3,90 (1H, дд, J = 9,2, H-6), 3,62 (1H, дд, J = 4,9, H-6), 1,61 (3H, с, CH₃), 1,50 (3H, с, CH₃), 1,46 (6H, к, J = 7,1, 3CH₂), 0,79 (9H, т, J = 7,1, 3 CH₃).

Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 171,3 (C-1), 147,8 (C-3), 137,0 (C-2), 116,4 (C-2'), 76,8 (C-4), 69,0 (C-5), 65,76 (3CH₂), 61,4 (C-6), 32,9 (CH₃), 32,0 (CH₃), 19,6 (3CH₃).

2',2'-Диметил-1',3'-диоксолано-5-гидрокси-6-трифенилсилоксиэтил-[2,3-с]-4H-фуран-1-он (3с). Выход 4.0 г (82.7%), белые кристаллы, т.пл. 182–184 °С (из EtOH), $[a]_D^{20} + 22,14^\circ$ (с с 1,7 H₂O). Найдено, %: С 68,84; Н 5,92; Si 5,67. C₂₇H₂₆O₆Si. Вычислено, %: С 68,35; Н 5,48; Si 5,90. ИК-спектр (ν , см⁻¹): 757, 845, 1257 (SiPh₃), 1068 (Si–O), 1160 (C–O–C), 1667 (C=C), 1774 (>C=O), 3495–3595 (ОН).

Спектр ЯМР ¹H (300 МГц, CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 7,90–7,25 (15H, м, 3Ph), 5,46 (1H, с, ОН), 4,81 (1H, д, J = 2,2, H-4), 4,51 (1H, дт, J = 6,9, 4,9, H-5), 3,88 (1H, дд, J = 6,9, H-6), 3,60 (1H, дд, J = 9,1, H-6), 1,56 (3H, с, CH₃), 1,45 (3H, с, CH₃).

Спектр ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 172,3 (C-1), 151,0 (C-3), 136,5 (C-2), 130,5 (CH_{аром}), 128,9 (2CH_{аром}), 125,9 (2CH_{аром}), 117,0 (C-2'), 76,0 (C-4), 68,2 (C-5), 61,0 (C-6), 22,8 (CH₃), 21,9 (CH₃).

Результаты и их обсуждение

С целью получения новых биологически активных производных аскорбиновой кислоты в данной работе синтезированы некоторые новые кремнийпроизводные (силоксиэфиры) АК, которые также представляют интерес в синтетическом плане. Селективная модификация групп С₂- и С₃-ОН L-аскорбиновой кислоты обеспечивает эффективный путь к различным производным аскорбата с огромным потенциалом в виде хиральных синтонов. Исследование показало, что взаимодействие АК и ее бром- и диоксолансодержащих производных с триалкил(фенил)этоксисиланами в присутствии четыреххлористого кремния в среде этилового спирта в течение 1.5–2 ч. при 75–80 °С приводит к образованию соответствующих силоксиэфиров (1–3) указанных выше соединений (молярное соотношение реагирующих компонентов – 1:1) по схеме, приведенной на рис.

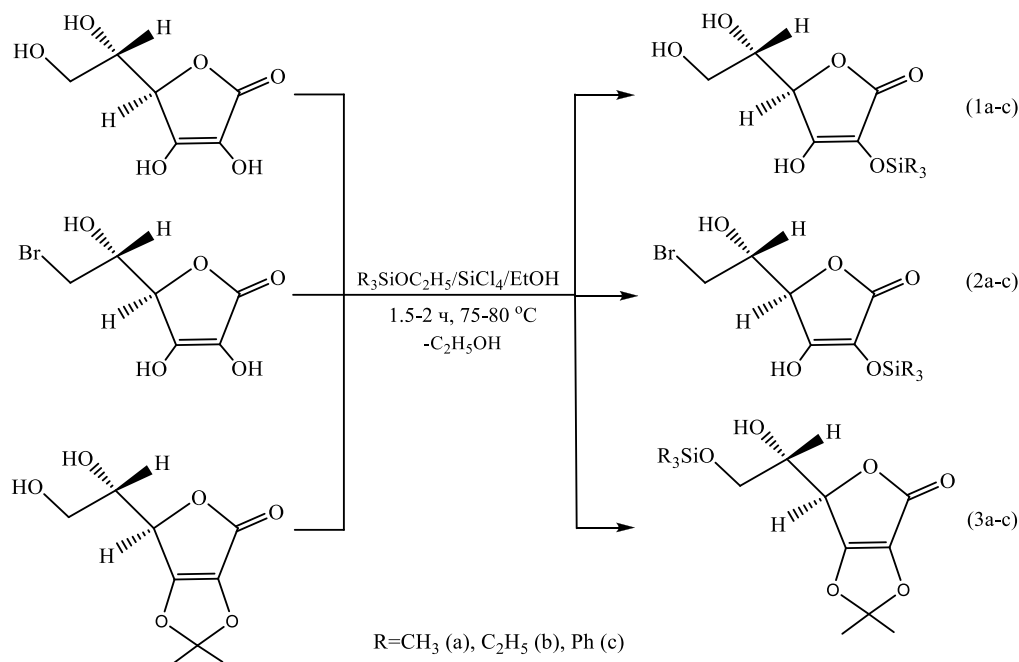


Рис. Схема получения силоксиэфиров при взаимодействии аскорбиновой кислоты и ее бром- и диоксолансодержащих производных с триалкил(фенил)этоксисиланами в присутствии четыреххлористого кремния.

Силоксиэфиры АК могут быть селективно синтезированы реакцией АК, ее 6-бром- и 2,3-диоксипроизводных с триалкил(фенил)этоксисиланами в присутствии SiCl_4 . При наличии свободной 2-ОН-группы АК реакция идет по этой функции, в случае защищенной 2-ОН и 3-ОН- группы АК образуется 6-силоксипроизводное.

Структуры синтезированных соединений (1–3) подтверждены данными элементного анализа, их ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектров. В ИК- спектрах силоксипроизводных (1–3) имеются полосы поглощения в областях 760–790, 1 090, 1 235 и 1 560 cm^{-1} , характерных для Si–O–, C–O–C, Si–C–, Si–Alk– фрагментов соответственно. Появление этих полос свидетельствует об образовании связи O–Si–C_{алк}.

Заключение

Проведено исследование взаимодействия аскорбиновой кислоты (АК) и ее бром- и диоксолансодержащих производных с триалкил(фенил)этоксисиланами в присутствии четыреххлористого кремния в среде этилового спирта в течение 1.5–2 ч. при 75–80 °С и показано, что реакция гидросилилирования АК и ее 6-бромпроизводных протекает по свободной C₂-ОН-группе и приводит к образованию соответствующих оптически активных силоксиэфиров с высокими выходами. Установлено, что в случае защиты C₂- и C₃-ОН-группы АК образуется 6-силоксипроизводное.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sekine M., Futatsugi T., Hata T., Cramer F. Silyl phosphites 21. A new method for the synthesis of L-ascorbic acid 2-O-phosphate by utilizing phosphoryl rearrangement // *J. Org. Chem.* 1982. Vol. 47. No. 18. P. 3453–3456.
2. Seib P. A. Oxidation, monosubstitution and industrial synthesis of ascorbic acid // *Int. J. Vitam. Nutr. Res. Suppl.* 1985. No. 27. P. 259–306.
3. Андрианов К. А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968. 699 с.
4. Юрьев В. П., Салимгареева И. М. Реакция гидросилилирования олефинов. М.: Наука, 1982. 224 с.
5. Weber W. Silicon Reagents for Organic Synthesis. Berlin: Springer Verlag, 1983. 430 p.
6. Воронков М. Г., Зелчан Г. И., Лукевич Э. Я. Кремний и жизнь. Рига: Зинатне, 1978. 588 с.
7. Blaszcak W., Barczak W., Masternak J., Korczyński P., Zhitkovich A., Rubiś B. Vitamin C as a Modulator of the Response to Cancer Therapy // *Molecules*. 2019. Vol. 24. No. 3. P. 453–463.
8. Tripathi R., Singh B., Bisht S. S., Pandey J. L-Ascorbic acid in organic synthesis: an overview // *Curr. Org. Chem.* 2009. No. 13. P. 99–122.
9. Naidu K. A. Vitamin C in human health and disease is still a mystery? An overview // *Nutrition Journal*. 2003. No. 2. P. 7.
10. Liao M. L., Seib P. A. Chemistry of L-ascorbic acid related to foods // *Food chemistry*. 1988. Vol. 30. No. 4. P. 289–312.
11. Ryan M. J., Dudash H. J., Docherty M. Geronilla K. B., Baker B. A., Haff G. G., Cutlip R. G., Stephen E., Alway S. E. Vitamin E and C supplementation reduces oxidative stress, improves antioxidant enzymes and positive muscle work in chronically loaded muscles of aged rats // *Exp. Gerontol.* 2010. No. 45. P. 882–895.
12. Monacelli F., Acquarone E., Giannotti C., Borghi R., Nencioni A. Vitamin C, aging and Alzheimer's disease // *Nutrients*. 2017. Vol. 27. No. 9. P. 670–696.
13. Fang Y.-Z., Yang S., Wu G. Free radicals, antioxidants, and nutrition // *Nutrition*. 2002. No. 18, P. 872–879.
14. Padayatty S. J., Katz A., Wang Y., Eck P., Kwon O., Lee J. H., Chen Sh., Corpe Ch., Levine M., Dutta A., Dutta S. K. Vitamin C as an Antioxidant: Evaluation of Its Role in Disease Prevention // *J. Am. Coll. Nutr.* 2003. Vol. 22. No. 1. P. 18–35.
15. Mešćic Macan A., Gazivoda Kraljevic T., Raic-Malic S. Therapeutic Perspective of Vitamin C and Its Derivatives // *Antioxidants*. 2019. Vol. 8. No. 8. P. 247–283.
16. Uetaki M., Tabata S., Nakasuka F., Soga T., Tomita M. Metabolomic alterations in human cancer cells by vitamin C-induced oxidative stress // *Sci. Rep.* 2015. No. 5. P. 1–9.
17. Burger M., Steinitz A., Geurts J., Pippenger B. E., Schaefer D. J., Martin I., Barbero A., Peltari K. Ascorbic Acid Attenuates Senescence of Human Osteoarthritic Osteoblasts // *Int. J. Mol. Sci.* 2017. No. 18. P. 2517–2525.
18. Chow C.-W., Herrera Abreu M. T., Suzuki T., Downey G. P. Oxidative stress and acute lung injury // *Am. J. Respir. Cell Mol. Biol.* 2003. No. 29. P. 427–431.
19. Kim C., Debesa O., Nicolato P., Fisher B., Natarajan R., Fowler A. A. Vitamin C infusion for gastric acid aspiration-induced acute respiratory distress syndrome (ARDS) // *Pulm. Res. Respir. Med. Open J.* 2017. No. 4. P. 33–37.
20. Vilaca G., Rubio C., Susperregui J., Latxague L. Synthesis of L-ascorbic acid derivatives as potential bone remodeling agents taking advantage of the Mitsunobu reaction // *Tetrahedron*. 2002. No. 58. P. 9249–9256.
21. Cyril R., Jacques S., Laurent L., Gérard D. Synthesis of 3-Sila Derivatives of L-Ascorbic Acid via Mitsunobu Reaction // *Synlett*. 2002. No. 11. P. 1910–1912.

Поступила в редакцию 10.01.2025 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.2.4

SYNTHESIS OF SILOXY DERIVATIVES OF ASCORBIC ACID

© M. I. Shatirova

*Institute of Polymer Materials of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan
124 S. Vurgun st., AZ5004 Sumgait, Republic of Azerbaijan.*

Phone: (+994 50) 452 64 03.

The methods of the synthesis of siloxy-derivatives of ascorbic acid are developed, based on the interaction reactions of ascorbic acid and its bromine- and dioxolane-containing derivatives with trialkyl(phenyl) ethoxysilanes in the presence of silicon tetrachloride in a medium of ethyl alcohol. The yields of the purposeful products are quite high and are 75–85%. The structures of the synthesized compounds are confirmed by IR and NMR ^1H and ^{13}C spectroscopy. The synthesized compounds are optically active and have a positive (+) rotation sign.

Keywords: *ascorbic acid, siloxy-derivatives, bromine- and dioxolane-containing derivatives, trialkyl(phenyl)ethoxysilanes.*

Received 10.01.2025.

Об авторах/About the authors

ШАТИРОВА Махруза Исмаиловна

Институт полимерных материалов Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики, Республика Азербайджан.

Зав. лаб. «Гетероциклические мономеры», доцент, канд. хим. наук.

Email: mshatirova@mail.ru

SHATIROVA Mahruza Ismailovna

Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences, Republic of Azerbaijan.

Head of Laboratory “Heterocyclic Monomers”, docent, PhD in Chemical Sciences.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7305-9981>

Email: mshatirova@mail.ru