

Патент РФ 2 665 039 | Антиоксиданты | Ахмадуллины

 antioxidant.ahmadullins.com/patent-rf-2-665-039/

5 сентября 2018 г.

НОВОЕ ХИМИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ БИС(3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПРОПИЛ)ФОСФОНАТ

Патент Российской Федерации

Суть изобретения:

Изобретение относится к области органической химии, а именно к синтезу фосфорорганических соединений с пространственно-замещенными фенольными фрагментами. Описывается новое химическое соединение бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)-фосфонат формулы:

Технический результат – получено новое химическое соединение, которое может быть использовано в качестве антиоксиданта при стабилизации каучуков и смазочных масел, ловушек радикалов, а также в терапевтических целях в качестве медицинского препарата.

Номер патента:

Класс(ы) патента: C07C 39/06, C07C 2/18

Номер заявки:

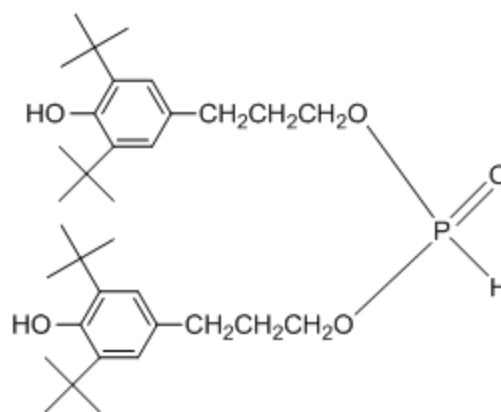
Дата подачи заявки:

Дата публикации:

Заявитель: Ахмадуллин Р.М. и Ахмадуллина А.Г.

Автор(ы): Ахмадуллин Р.М., Ахмадуллина А.Г., Верижников Л.В., Нугуманова Г.Н., Газизов А.С., Галиев М.Ф., Хакимова Г.А.

Патентообладатель(и): **Ахмадуллин Ренат Маратович, Ахмадуллина Альфия Гариповна.**



Описание изобретения:

НОВОЕ ХИМИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ БИС(3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПРОПИЛ)ФОСФОНАТ

Изобретение относится к области органической химии, синтезу фосфорорганических соединений с пространственно-замещенными фенольными фрагментами.

Пространственно-замещенные фенольные соединения являются веществами, способными вступать в реакции с алкильными, пероксидными и алкокси- радикалами. Указанные соединения широко используются в качестве антиоксидантов, стабилизаторов полимеров и ловушек радикалов [1-3], в качестве медицинских препаратов [4, 5].

Нами впервые синтезировано новое химическое соединение — бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфонат. Одним из аспектов применения бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфоната может стать его использование в качестве антиоксиданта для термостабилизации смазочных масел, систем на основе высокомолекулярных соединений, например на основе синтетического или натурального каучуков.

Аналогов по структуре бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфоната или соединений, имеющих два 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропильных фрагмента при атоме фосфора, в литературе не найдено.

Аналогами по назначению бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфоната являются фенольные антиоксиданты 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол, пентаэритрит-тетраокси-(3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат), 4,4'-бис-2,6-ди-трет-бутилфенол, используемые для стабилизации каучуков, пластмасс и смазочных масел.

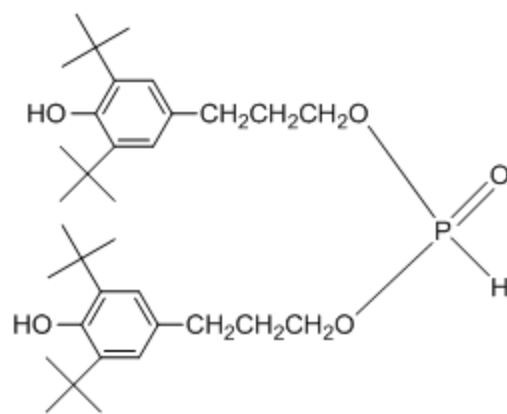
Сравнительным недостатком рассматриваемых аналогов является их низкая эффективность при стабилизации смазочных масел и каучуков.

Целью изобретения является синтез нового химического соединения, имеющего две реакционноспособные пространственно-замещенные алкилфенольные группы, присоединенные к атому фосфора.

Следствием бифункциональности должны стать более высокие антиокислительные характеристики бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфоната в сравнении с существующими аналогами.

Поставленная цель достигается новым химическим соединением бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфонатом, которая выражается формулой (I):

Представленное соединение синтезировано впервые и в литературе прежде не описывалось. Заявляемое соединение получается реакцией переэтерификации дибутилфосфита с с 2,6-ди-трет-бутил-4-окси-фенилпропиловым спиртом в присутствии металлического натрия и представляет собой прозрачную светло-желтую смолу с температурой размягчения 40-50°C, растворимую при обычной температуре в органических растворителях.



Пример 1. Получение бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфоната.

В круглодонную колбу помещают 22,0 г дибутилфосфита, 59,9 г 2,6-ди-трет-бутил-4-окси-фенилпропилового спирта и 0,05 г металлического натрия. Реакционную смесь постепенно нагревают в бане Вуда (температура в бане Вуда достигает 210°C), следя за тем, чтобы температура отгоняющегося вещества в парах была не выше 75-77 °C. Реакцию завершают после того, как отгоняется близкое к вычисленному количество н-бутилового спирта. Полученную реакционную массу очищают от непрореагировавших легколетучих веществ в вакууме 5 мм.рт.ст. при температуре в бане Вуда 300°C. Все операции проводились в атмосфере аргона. Выход конечного продукта 91,6%.

Элементный анализ бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфоната проводился на спектрометре энергетической дисперсии INCAX-MAX (Oxford Instruments), установленном на микроскопе AURIGA Cross Beam (Carl Zeiss). Данные элементного анализа, %:

Вычислено: С 78,6; О 15,4; Р 5,97

Найдено: С 75,1; О 18,72; Р 5,44

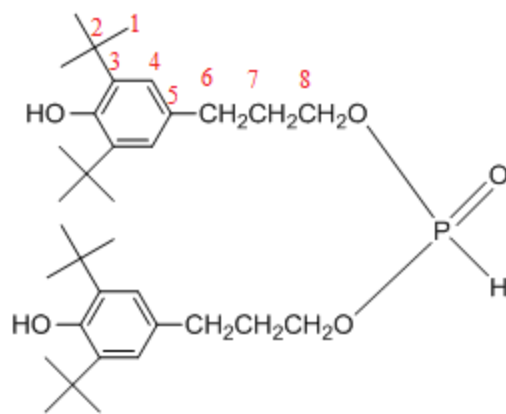
Брутто формула соединения следующая: C₃₄H₅₅O₅P

Исследование бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфоната методом ЯМР спектроскопии (Спектр ЯМР ¹H записан на спектрометре Bruker Avance 600 (600.13 МГц) относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя (CDCl₃). Спектр ЯМР ¹³C записан на спектрометре Bruker Avance 600 (150.90 МГц) относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя (CDCl₃). Спектр ЯМР ³¹P записан на спектрометре Bruker MSL 400 (161.94 МГц) с использованием 85% раствора H₃PO₄ в воде в качестве внешнего стандарта) показало:

— спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 600МГц), δ , м.д.: 1.42 (уш.с., 18Н, C^1H), 1.97-2.01 (м, 2Н, C^7H), 2.61-2.65 (м, 2Н, C^6H), 4.10-4.13 (м, 2Н, C^8H), 5.10 (с, 1Н, ОН), 6.97 (с, 2Н, C^4H).

— спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , 150МГц), δ , м.д.: 30.37 (C^1), 31.70 (C^7), 32.44-32.50 (C^6), 34.33 (C^2), 65.27-65.33 (C^8 , $^2J_{\text{PC}} = 10.4$ Гц), 124.91 (C^4), 131.37 (C^5), 135.96 (C^3), 152.09 (C^9).

— спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , 160 МГц), δ , м.д.: 7.86.



ИК-спектр бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфоната записан в спектре отражения на ИК-фурье спектрометре Perkin Elmer Spectrum Two. В спектре наблюдается характерная полоса в области 3642 см^{-1} , отнесенная к валентным колебаниям и 1213 см^{-1} , отнесенная к деформационным колебаниям ОН группы фенола; 968 см^{-1} , отнесенная к группе P-O-Alk; 1232 см^{-1} , отнесенная к группе P=O; 2872 см^{-1} , 2914 см^{-1} и 3069 см^{-1} отнесенные к валентным колебаниям CH_3 группы; 1434 см^{-1} , отнесенная к деформационным колебаниям CH_3 группы; 1390 см^{-1} , отнесенная к деформационным колебаниям и 1250 см^{-1} , отнесенная к скелетным колебаниям $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ группы.

Полученные спектры ЯМР и ИК спектроскопии так же, как и данные элементного анализа, подтверждают представленные строение и состав синтезированного бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфоната.

Эффективность использования бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфоната в качестве антиоксиданта для стабилизации смазочных масел демонстрируется примером 2.

Пример 2. Стабильность минерального масла марки И-40А к окислению, стабилизированного бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфонатом, определяли по ГОСТ 981-75. Исходная концентрация бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-пропил)фосфоната в минеральном масле 0,25 %масс.

Условия испытания окисления масла в примерах 2-6 приведены в табл. 1.

Результаты испытаний стойкости минерального масла марки И-40А к окислению в присутствии испытуемых антиоксидантов приведены в табл. 2.

Пример 3. По примеру 2 с заменой антиоксиданта бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфоната на антиоксидант пентаэритрит-тетраокси-(3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат). Исходная концентрация пентаэритрит

пентаэритрит-тетраокси-(3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионата) в минеральном масле 0,25 %масс.

Пример 4. По примеру 2 с заменой антиоксиданта бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфоната на антиоксидант 2,6-ди-третбутил-4-метилфенол. Исходная концентрация 2,6-ди-третбутил-4-метилфенола в минеральном масле 0,25 %масс.

Пример 5. По примеру 2 с заменой антиоксиданта бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфоната на антиоксидант 4,4'-бис-2,6-ди-трет-бутилфенол. Исходная концентрация 4,4'-бис-2,6-ди-трет-бутилфенола в минеральном масле 0,25 %масс.

Пример 6. По примеру 2 без антиоксиданта.

Из таблицы 2 видно, что предлагаемый антиоксидант бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфонат при стабилизации минерального масла марки И-40А превосходит по эффективности аналоги по назначению по всем показателям: содержанию легколетучих молекулярных кислот, кислотному числу и содержанию осадка.

Источники информации:

1. Эффективность 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол)а при стабилизации изопренового каучука и полипропилена / Р.М. Ахмадуллин, Д.Р. Гатиятуллин, Л.А. Васильев, А.Г. Ахмадуллина, Н.А. Мукменёва, Е.Н. Черезова, Мингшу Йанг (Mingshu Yang) // Журнал прикладной химии, 2015.- Т. 88.- Вып. 5.- С. 792-797.
2. Маслова И.П. Библиотечное дело: Химические добавки к полимерам. Справочник./И.П. Маслова, К.А. Золотарева, Н.А. Глазунова // М.: Химия, 1973. – 83 с.
3. Н.А. Мукменева, С.В. Бухаров, Е.Н. Черезова, Г.Н. Нугуманова. Фосфорорганические Антиоксиданты и цветостабилизаторы полимеров. Монография. Казань, КГТУ, 2010, 287 с.
4. Фенольные биоантиоксиданты / Н.К. Зенков, Н.В. Кандалинцева, В.З. Ланкин, Е.Б. Меньщикова, А.Е. Просенко. – Новосибирск: СО РАМН, 2003. – 328 с.
5. Carbonic anhydrase inhibitors. Inhibition of human erythrocyte isozymes I and II with a series of antioxidant phenols. / M. Şentürk, İ. Gülçin, A. Daştan, Ö.İ. Küfrelioğlu, C.T. Supuran // Bioorganic and Medicinal Chemistry, 2009.- № 17.- С. 3207–3211.

Таблица 1

Наименование параметра	Значение параметра
Температура, °С	170
Время окисления, ч	5
Скорость подачи кислорода, мл/мин	120
Катализатор	Медная пластинка с надетой на нее стальной спиралью

Таблица 2

При-мер	Антиоксидант	Содержание лету-чих низкомолеку-лярных кислот, мг	Кислот-ное число, мг	Содержа-ние осадка, г
2	бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифе-нил)пропил)фосфонат	$1,0 \times 10^{-3}$	0,5	0,0180
3	пентаэритрит-тетраокси-(3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат)	$1,6 \times 10^{-3}$	0,7	0,1945
4	2,6-ди-третбутил-4-метилфенол	$19,0 \times 10^{-3}$	3,8	0,9275
5	4,4'-бис-2,6-ди-трет-бутилфенол	$2,9 \times 10^{-3}$	1,1	0,0487
6	без антиоксиданта	$46,6 \times 10^{-3}$	6,9	4,2227

Формула изобретения:

Новое химическое соединение бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)-фосфонат формулы

