

**Р. М. Ахмадуллин, Л. И. Мусин, Н. М. Альбазили, О. В. Семина,
И. Н. Литвинова, А. Г. Ахмадуллина, В. Н. Шилов, Н. А. Мукменева**

АНТИОКСИДАНТ 4,4'-БИС(2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛ) – СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ключевые слова: 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол), 3,3',5,5'-тетра-трет-бутилдифенохинон, дифенохинон, восстановление, дегидрирование, антиоксидантная активность, биологическая активность, полипропилен, каучук, бисфенол-5, агидол-5.

Соединения на основе пространственно-затрудненных фенолов находят широкое применение в качестве ингибиторов и антиоксидантов, предотвращающих термическую и окислительную деструкцию смазочных масел, полимеров и резин, а также защищают полимерные продукты от радиоактивного и УФ-облучения. В развитие традиционных исследований, проводимых на кафедре технологии синтетического каучука (КНИТУ), по синтезу антиоксидантов различных классов (фосфорорганических, элементарноорганических, фенольных и др.) в данной статье представлены результаты разработки эффективных методов синтеза бисфенольного антиоксиданта 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) (бисфенол-5). Данное соединение является малоопасным веществом и допускается для применения в упаковке продуктов питания, в полимерах медицинского назначения, для предотвращения радикальной деструкции и окисления углеводородов в результате воздействия различных физико-химических факторов.

Проведен критический анализ каталитических процессов, используемых при получении бисфенола-5. Показано, что первоначально предлагаемые методы синтеза осуществлялись, в основном, с использованием гомогенных катализаторов, что сопряжено с высоким расходом реагентов, растворителей, и образованием большого количества сточных вод. Наиболее перспективным для получения бисфенола-5 является метод с использованием инкапсулированных в декане калиевой или натриевой соли монофенола 2,6-дитретбутилфенола, которые координируют вокруг частиц оксида титана.

Выпуск бисфенола-5 освоен на опытно-промышленной установке ООО «НТЦ «Ахмадуллины». Методом получения бисфенола-5 является окисление монофенола кислородом воздуха до 3,3',5,5'-тетра-трет-бутилдифенохинона, и далее - стадии дегидрирования с исходным 2,6-дитретбутилфенолом. Стадия дегидрирования проходит в отсутствие катализаторов при температуре выше 200 °С. Щелочные катализаторы позволяют снизить температуру этой стадии до 150 °С. Кроме того, бисфенол-5 можно получить восстановлением ДФХ производными анилина.

Изучение кинетики окисления полипропилена при 130 °С с добавкой бисфенола -5 и его смеси с ДФХ показало, что бисфенол-5 и ДФХ превосходят по антиоксидантным свойствам промышленный антиоксидант Агидол-1. При стабилизации изопренового каучука и полипропилена с добавкой 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) была показана высокая эффективность последнего в реакциях ускоренного старения карбоцепных полимеров. В сравнении с промышленными антиоксидантами Irganox 1098 и Irganox HP2215 бисфенол-5 показал лучшие результаты в 3 и 6 раз соответственно. Установлено, что высокая антиоксидантная активность бисфенола-5 достигается за счет синергического эффекта окисленной формы бисфенола-5 (ДФХ) и его исходной формы. В статье отражены исследования ингибирующего действия бисфенола-5 в экспериментальной биологии, в частности, в области птицеводства и животноводства.

**R. M. Akhmadullin, L. I. Musin, N. M. Albazili, O. V. Semina,
I. N. Litvinova, A. G. Akhmadullina, V. N. Shilov, N. A. Mukmeneva**

SYNTHESIS, CHEMICAL AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF ANTIOXIDANT 4,4'-BIS(2,6-DI-TERT-BUTYLPHENOL)

Keywords: 3,3',5,5'-tetra-tert-butylidiphenoquinone, 4,4'-bis(2,6-di-tert-butylphenol), diphenoquinone, reduction, dehydrogenation, antioxidant activity, bioactivity, polypropylene, rubber, Bisphenol-5, Agidol-5.

Compounds based on hindered phenols are widely used as inhibitors and antioxidants to prevent thermal and oxidative degradation of lubricating oils, polymers, vulcanizates, and also protect polymer products from radioactive and UV irradiation. In the development of traditional research in the field of synthesis of antioxidants of various classes (organophosphorus, organoelement, phenolic, etc.), this article presents the results of the development of effective methods for the synthesis of bisphenol antioxidant 4,4'-bis(2,6-di-tert-butylphenol) (Bisphenol-5). This compound is a low-hazard substance and can be used for food packaging, in polymers for medical purposes, to prevent radical degradation and oxidation of hydrocarbons as a result of various physical and chemical factors.

A critical analysis of the catalytic processes used in the synthesis of Bisphenol-5 has been carried out. It is shown that the originally proposed methods of synthesis were carried out mainly using homogeneous catalysts. These methods were characterized by high consumption of reagents, solvents and the formation of a large amount of wastewater. The most promising method for the synthesis of Bisphenol-5 is the method with the use of potassium or sodium salt of 2,6-di-tert-butylphenol encapsulated in decane and coordinating around titanium oxide particles.

The production of Bisphenol-5 has been mastered at the pilot facility of R&D Center «AkhmadullinS – Science & Technology». The method for the synthesis of Bisphenol-5 consists in the oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol with atmospheric oxygen to 3,3',5,5'-tetra-tert-butylidiphenoquinone, and then the dehydrogenation stage with the initial 2,6-di-tert-butylphenol. The dehydrogenation stage takes place in the absence of catalysts at temperatures above 200 °C. Alka-

line catalysts make it possible to reduce the temperature of this stage to 150 °C. In addition, Bisphenol-5 can be obtained by reduction of 3,3',5,5'-tetra-tert-butylidiphenoquinone with aniline derivatives. The study of the kinetics of oxidation of polypropylene with the addition of Bisphenol-5 and its mixture with 3,3',5,5'-tetra-tert-butylidiphenoquinone at 130 °C showed that these additives outweigh the industrial antioxidant Agidol-1 (BHT). The high antioxidant efficiency of 4,4'-bis(2,6-di-tert-butylphenol) has been shown in accelerated aging reactions of isoprene rubber and polypropylene. In comparison with industrial antioxidants Irganox 1098 and Irganox HP2215, Bisphenol-5 showed better results by 3 and 6 times, respectively. It has been established that the high antioxidant activity of Bisphenol-5 is achieved due to the synergetic effect of the oxidized form of Bisphenol-5 (3,3',5,5'-tetra-tert-butylidiphenoquinone) and its original form. The article also presents the results of a study of the inhibitory effect of Bisphenol-5 in experimental biology, in particular, in the field of poultry and livestock industry.

Введение

Соединения на основе пространственно-затрудненных фенолов находят широкое применение в качестве ингибиторов и антиоксидантов от термической и окислительной деструкции полимеров и резин, а также защищают от различных физических воздействий, в частности, радиоактивного и УФ-облучения. Кроме добавок к полимерам, они широко используются и в различных ПАВ, клеях, смолах, лакокрасочных изделиях [1]. Известно применение антиоксидантов и в медицинской практике: в качестве имитаторов ферментов, ловушек радикалов, хелаторов различных металлов [2-3]. Они проявляют ангиопротекторные, гипополидимические, радиопротекторные и противовоспалительные свойства [4]. В целом, подобные антиоксиданты могут выступать как эффективные геропротекторы, улучшая и восстанавливая многие функции организма, а также обладать противоопухолевой активностью [5].

Обеспечение независимости отечественного производства стабилизаторов полимеров, в том числе, каучуков, разработка безотходных способов их получения и улучшение экологической составляющей являются важными и актуальными научными задачами.

В развитие традиционных исследований, проводимых на кафедре технологии синтетического каучука (КНИТУ), по синтезу антиоксидантов различных классов (фосфорорганических, элементарорганических, фенольных и др.) в данной статье представлены результаты разработки эффективных методов синтеза бисфенольного антиоксиданта 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) для широкого круга полимеров, проводимых на кафедре ТСК.

Данное соединение является малоопасным веществом и допускается для применения в упаковке продуктов питания, в полимерах медицинского назначения [6-7], для предотвращения радикальной деструкции и окисления углеводов в результате воздействия различных физико-химических факторов [8-9]. 4,4'-Бис(2,6-ди-трет-бутилфенол) является одним из перспективных антиоксидантов для стабилизации полимеров, каучуков и смазочных масел [10-14].

Результаты исследования

Сырьем для производства 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) является 2,6-ди-трет-бутилфенол, получаемый на Стерлитамакском опытно-промышленном нефтехимическом заводе.

Методы получения 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) на начальном этапе ограничивались небольшим количеством работ, представленных, в

основном, щелочным окислением 2,6-ди-трет-бутилфенола (далее по тексту монофенол) до 3,3',5,5'-тетра-трет-бутилдифенохинона (далее по тексту ДФХ) и дальнейшим его восстановлением до 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) (далее по тексту бисфенол-5).

Один из способов, разработанных на кафедре А.Г. Ликумовичем с сотр., включает получение ДФХ из монофенола с использованием медно-аммиачного комплекса ацетата одновалентной меди [15]. Этот метод некоторое время применялся на опытном производстве Стерлитамакского опытно-промышленного завода нефтехимического синтеза. Однако, несмотря на низкую температуру процесса (60 °C) и полную конверсию исходного монофенола, этот способ оказался недостаточно эффективным. Раствор катализатора мог быть использован в синтезе не более 3-х раз, после чего, ввиду накопления в нем смолистых продуктов, выход ДФХ резко снижался, т.е. требовалась замена отработанного катализатора. Другим недостатком явилось неудовлетворительное качество синтезируемого бисфенола-5 из-за его загрязнения остатками катализатора - солями меди, иницилирующими впоследствии процессы окисления самого полимера, стабилизируемого этим антиоксидантом. Все это послужило основанием для закрытия производства бисфенола-5 в Стерлитамаке.

Продолжение работ по совершенствованию синтеза бисфенола-5 представлено работами Я.Д. Самуилова и В.В. Москвы. При этом, окисление 2,6-ди-трет-бутилфенола осуществлялось без применения металлических катализаторов, в присутствии гидропероксида кумола и краун-эфира или четвертичных аммониевых солей, как катализаторов межфазного переноса. Кроме того, были опробованы методы окисления монофенола каталитическими количествами оксида азота (IV) и растворов азотной кислоты [16].

Группой известных разработчиков синтетических антиоксидантов (А.А. Володькин и др.) был предложен метод получения смеси бисфенола-5 и ДФХ путем смешения тионилхлорида и дипептида 2-(ацетило)-3-[3',5'-ди(третбутил)-4'-гидроксифенил]пропановой кислоты при комнатной температуре [17].

С.В. Бухаровым [18] предложено получение бисфенола-5 без применения катализаторов дегидрированием в среде апротонных растворителей (диметилформамиде, диметилацетамиде, ацетонитриле) и дегидрированием в среде одноатомных спиртов при атмосферном давлении или под давлением нагрева-

нием в атмосфере азота при температуре $160 \div 180$ °С в течение $5 \div 7$ часов.

Р.М. Ахмадуллин и др. разработана технология сопряженного получения 4,4'-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенола) и полихинона в результате щелочного окислительного дегидрирования гидрохинона 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутилдифено-хиноном [19]. Синтез протекает в автоклаве, в который предварительно загружают гидрохинон, ДФХ и водный раствор гидроксида натрия различной концентрации. Оптимальными условиями синтеза бисфенола-5 с высоким выходом и полной конверсией ДФХ являются температура 160 °С и концентрация щелочи 5-7 моль/л.

В работах, проводимых Н.А. Мукменево с сотр. [20], представлен метод получения бисфенола-5 путем смешения исходного монофенола с его инкапсулированной в декане калиевой солью в стальном автоклаве и добавления эквимольного количества ДФХ в качестве дегидрирующего компонента. Реакционная смесь нагревается до 170 °С при давлении, не превышающем 0,5 МПа, в течении 120 мин.

В последующих работах предложены новые подходы к созданию щелочных гетерогенных катализаторов в окислительно-восстановительных реакциях пространственно-затрудненных фенолов путем формирования гидрофобизирующего защитного слоя на поверхности твердого гидроксида натрия с использованием 2,6-ди-*трет*-бутилфенола и оксидов металлов переменной валентности.

Наиболее перспективным для получения бисфенола-5 является метод, представляющий собой модификацию описанного выше способа [20] с использованием инкапсулированных в декане калиевой или натриевой соли монофенола, которые координируют вокруг частиц оксида титана [21].

Выпуск бисфенола-5 освоен на опытно-промышленной установке ООО «НТЦ «Ахмадуллины».

Основным методом получения бисфенола-5 [15, 18, 22] является окисление монофенола кислородом воздуха до ДФХ, и далее – стадии дегидрирования с исходным 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом. Стадия дегидрирования проходит в отсутствие катализаторов при температуре выше 200 °С. Щелочные катализаторы позволяют снизить температуру этой стадии до 150 °С. Кроме того, бисфенол-5 можно получить восстановлением ДФХ производными анилина [18].

ДФХ можно получить при жидкофазном окислении 2,6-ди-*трет*-бутилфенола кислородом в присутствии сернистых кислородсодержащих органических соединений (диметилсульфоксида и диметилсульфона) в щелочной среде [23], а также и в бесщелочной среде в растворе ДМФА [24]. В первом исследовании была показана эффективная способность катализатора в окислении меркаптанов, в основе которого лежит самоорганизованная супрамолекулярная структура, состоящая из суперосновных бимолекулярных соединений из ДМСО и различных сульфонов, окруженных молекулами 2,6-ди-*трет*-бутилфенола. Были также проведены исследования для изучения процесса окисления бисфено-

ла-5 в ДФХ в каталитической системе монофенола, гидроксида калия и ДМСО [25]. Основываясь на полученных данных, был синтезирован новый катализатор на основе оксида титана для гидрофобизации и упрощения процесса окисления ди-*трет*-бутилфенола в ДФХ [26].

Окисление 4,4'-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенола) также возможно и при каталитической добавке тетрахлорфталоцианина кобальта в щелочной среде. В работе были представлены кинетические данные окисления ди-*трет*-бутилфенола и его димера до ДФХ и принципиальная технологическая схема [27].

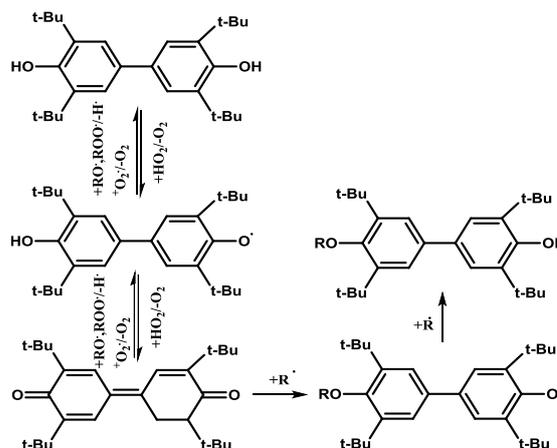
Химические свойства 4,4'-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенола) проявляются, в основном, в его способности окисляться до ДФХ. Подробные исследования бисфенола-5 и ДФХ представлены в работах [15, 18, 22, 28, 29].

Основываясь на свойствах бисфенола-5 ингибировать радикальное окисление были исследованы его возможности в качестве эффективной антиоксидантной добавки для резин, пластмасс и полимеров.

Кинетика окисления полипропилена при 130 °С с добавкой бисфенола-5 и его смеси с ДФХ была изучена в работе [30] Показано, что бисфенол-5 и ДФХ превосходят по антиоксидантным свойствам промышленный антиоксидант Агидол-1 [31].

При стабилизации изопренового каучука и полипропилена с добавкой 4,4'-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенола) была показана высокая эффективность последнего в реакциях ускоренного старения карбоцепных полимеров. В сравнении с промышленными антиоксидантами Irganox 1098 и Irganox HP2215 бисфенол-5 показал лучшие результаты в 3 и 6 раз, соответственно. При этом бисфенол-5 обуславливает высокие индексы пластичности в сравнении с бисфенольным антиоксидантом Агидол-2 и сопоставим с аминным антиоксидантом С-789.

Установлено, что высокая антиоксидантная активность бисфенола-5 достигается за счет синергического эффекта окисленной формы бисфенола-5 (ДФХ) и его исходной формы согласно схеме [32]:



В сравнении с промышленным антиоксидантом Агидолом-2 бисфенол-5, а также смесь ДФХ и бисфенола-5, значительно превосходят его в стабилизирующем действии в каучуках [33]. Также была показана перспективность использования дисперсии антиоксиданта бисфенола-5 в качестве замены им-

портного антиоксиданта Вулканокс ВКФ в бутадиен-нитрильных каучуках [34].

Стабилизирующее антиоксидантное действие бисфенола-5 было исследовано и при воздействии ионизирующего излучения на полипропилен медицинского назначения. Введение исследуемого антиоксиданта в полипропилен повышает устойчивость к деструкции последнего практически в 5 раз согласно показателям текучести расплава [35].

Термостабилизирующий эффект бисфенола-5 для изготовления высокотемпературного теплозащитного напыляемого покрытия был описан в патенте [36]. Согласно ему, композиция, в составе которой находится бисфенол-5, позволяет повысить физико-механические свойства теплозащитного покрытия, увеличить прочность межслоевого сцепления при нанесении, возможность нанесения покрытия в увеличенных толщинах для изделий, увеличить адгезию покрытия к металлам, а также увеличить термоокислительную устойчивость в условиях воздействия высоких температур и кислорода воздуха.

ДФХ был также впервые исследован в качестве катализирующей добавки в реакции циклизации Аза-Михаэля ненасыщенных альдегидов в процессе добавки триазониевых солей к кето-енольным структурам и генерации N-гетероциклических карбенов. В процессе восстановления ДФХ образуется бисфенол-5 [37].

Развитие концепции о значении свободно-радикальных состояний в биологических системах и об активной роли типичных ингибиторов свободно-радикальных реакций в регулировании некоторых биохимических процессов привело к широкому использованию ПЗФ и их производных в различных областях экспериментальной биологии.

Р.М. Ахмадуллин с сотрудниками была исследована активность бисфенола-5 в биологических системах, в частности, в области птицеводства и животноводства.

Выявлено, что при введении жирорастворимого антиоксиданта бисфенола-5 в виде добавки в рацион питания уток приводит к повышению яичной продуктивности и увеличению вывода утят, улучшению процессов переваривания и усвоения питательных веществ из комбикорма [38-40], повышению гематологических показателей крови уток [41-44], показателей роста [45-47]. Исследованы также процессы обмена веществ [48], питательная ценность мяса цыплят [49], иммунные процессы [50].

Исследования биоактивности бисфенола-5 были распространены на изучение животных, в том числе, крыс и мышей [51,52], кроликов [53,54] и телят [55-57].

В целом, в обзоре представлены методы получения, исследования химических и биологических свойств 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) - бисфенола-5 - перспективного отечественного антиоксиданта для стабилизации карбоцепных полимеров, каучуков и резин, биологических систем.

Литература

1. G. Wypych. *Handbook of Antioxidants*, ChemTec Publishing, 2020. 244 p.
2. Lyn Patrick, *Altern. Med. Rev.*, **8** (2),106-28 (2003).
3. K. Halake et al., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **35**, 1-7 (2016).
4. Пат. РФ 2246301 (2005).
5. М.Р. Сабитов, Р.М. Ахмадуллин, Р.С. Мухаммадиев, И.И. Идиятов, Л.Р. Валиуллин, *Ученые записки Казанской государственной академии ветеринарной медицины им. Н.Э. Баумана*, **4**, 159-164 (2018).
6. L.W. Wattenberg, J.B. Coccia, L.K.T. Lam, *Cancer Research*, **40**, 8 (1), 2820-2823 (1980).
7. H.B. Kim, A. Shanu, S. Wood, S.N. Parry, M. Collett, A.C. McMahon, P.K. Witting, *Free Radical Research.*, **45** (9), 1000-1012 (2011).
8. Jan Pospisil, *Polymer Degradation and Stability*, **20**, 181-202 (1988).
9. S. Al-Malaika, *Antioxidants: an Overview*, In "Polymer Science and Technology". Springer, **1**, 1998. p. 55-72.
10. R.M. Akhmadullin, G.N. Nugumanova, N.A. Mukmeneva, S.V. Bukharov, N.M. Evtishina, O.V. Sofronova, N.P. Boreiko, *Polymer Science and Technology*, **34** (1), 41-44 (2007).
11. E.L. Shanina, G.E. Zaikov, N.A. Mukmeneva, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 2226-2229 (2003).
12. M.V. Borisova, L.K. Fazlieva, Zh. Fokkho, M.A. Promyshlennikova, E.N. Cherezova, A.D. Khusainov, and N.A. Mukmeneva, *Russ. J. Appl. Chem.*, **74** (9), 1546-1550 (2001).
13. Пат. США 2013/0157916 (2013).
14. Д.И. Бежан. Автореф. дис. канд. хим. наук, Уфимский гос. нефтяной технический ун-т, Уфа, 2002, 24с.
15. Г.И. Харламова. Автореф. дис. канд. хим. наук, Казанский государственный технологический университет, Казань, 1982, 16 с.
16. М.В. Журавлева. Автореф. дис. канд. хим. наук. Казанский государственный технологический университет, Казань, 1994, 16 с.
17. А.А. Volod'kin, L.N. Kurkovskaya, G.E. Zaikov, S.M. Lomakin, *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, **62** (10), 2265 (2013).
18. С.В. Бухаров, Дис. докт. хим. наук, Казанский государственный технологический университет, Казань, 2003. 332 с.
19. Р.М. Ахмадуллин, Д.Р. Гатиятуллин, А.Г. Ахмадуллина, Л.В. Верижников, Н.А. Мукменева, *Вестник казанского технологического университета*, **17** (6), 160-163 (2014).
20. B.D. Nhi, M.T. Thao, V.D. Ngo, R.M. Akhmadullin, T. Juzsakova, L.P. Cuong. *Chem. Pap.*, **73** (12), 3115-3121 (2019).
21. R.M. Akhmadullin, H.Y. Hoang, N.A. Mukmeneva, V. T. Le, A.G. Akhmadullina, C. H. Ly, D.T. Phan, A. K. Tran, Y. Vasseghian, M. U. Dao, *International Journal of Hydrogen Energy*, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.155>.
22. Л.К. Фазлиева. Автореф. дис. канд. хим. наук. Казанский государственный технологический университет, Казань, 2000, 16 с.
23. Р.М. Ахмадуллин, Д.Р. Гатиятуллин, А.Г. Ахмадуллина, Л.В. Верижников, Т.Ф. Нигматуллин, Н.А. Мукменева, И.А. Каримов, *Бутлеровские сообщения*. **45** (1), 125-129, (2016).
24. S.V. Bukharov, L.K. Fazlieva, N.A. Mukmeneva, R.M. Akhmadullin, V.I. Morozov, *Russian Journal of General Chemistry*, **72** (1), 1805-1807 (2002).
25. Р.М. Ахмадуллин, Д.Р. Гатиятуллин, А.Г. Ахмадуллина, Л.В. Верижников и Н.А. Мукменева, *Вестник Ка-*

- занского технологического университета, **17** (2), 23-26 (2014).
26. Р.М. Ахмадуллин, Д.Р. Гатиятуллин, А.А. Момзяков, С.И. Агаджанян, А. Г. Ахмадуллина, Н.А. Мукменева, *Бутлеровские сообщения*, **30** (6), 89-63 (2012).
 27. А.Г. Ахмадуллина, Р.М. Ахмадуллин, С.И. Агаджанян, Н.А. Мукменева, *Вестник технологического университета*, **2**, 64-70 (2009).
 28. Р.М. Ахмадуллин. Автореф. дис. канд. хим. наук, Казанский государственный технологический университет, Казань, 2009, 16 с.
 29. Д.Р. Гатиятуллин. Автореф. дис. канд. хим. наук. Казанский государственный технологический университет, Казань, 2015, 16 с.
 30. E.L. Shanina, G.E. Zaikov, N.A. Mukmeneva. *Polymer Degradation and Stability*, **51**, 51-56 (1996).
 31. E.L. Shanina, G.E. Zaikov, N.A. Mukmeneva, *Can. J. Chem.*, **73**, 2011-2014 (1995).
 32. 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*, **88** (5), 792-797 (2015).
 33. Р.М. Ахмадуллин, Г.Н. Нугуманова, Н.А. Мукменева, С.В. Бухаров, Н.М. Евтишина, О.В. Софронова, Н.Л. Борейко, *Каучук и резина*, **10**, 12-14 (2006).
 34. Р.М. Ахмадуллин, И.А. Каримов, И.Ф. Ахметшин, Е.А. Котырев, Д.В. Алиманов, К.Л. Надеяев, *Каучук и резина*, **76** (4), 210-213 (2017).
 35. Э.Р. Рахматуллина, М.С. Лисаневич, Р.Ю. Галимзянова, А.И. Шамбазова. *Современная наука: актуальные вопросы, достижения и инновации*: сб. статей II Международной научно-практической конференции, Пенза, 25-27 (2018).
 36. Патент РФ 2705081 (2019).
 37. S. De Sarkar, A. Studer *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 9266-9269 (2010).
 38. В.Н. Шилов, Л.К. Фахртдинова, О.В. Семина, Р.М. Ахмадуллин, А.Г. Ахмадуллина, *Птицеводство*, **4**, 26-30 (2021).
 39. Л.К. Фахртдинова, Автореф. дис. канд. с.-хоз. наук. Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, 2022, 24 с.
 40. В.Н. Шилов, Л.К. Фахртдинова, О.В. Семина, Р.М. Ахмадуллин. *Птицеводство*, **4**, 38-42 (2022).
 41. В.Н. Шилов, Л.К. Фахртдинова, О.В. Семина, Р.М. Ахмадуллин. *Синергетика сбалансированного развития аграрной отрасли и сельских территорий страны*: сб. материалов международной научно-практической конференции, Казань, 221-224 (2020).
 42. В.Н. Шилов, Г.А. Хакимова, О.В. Семина, Р.М. Ахмадуллин, А.Г. Ахмадуллина. *Сельское хозяйство и продовольственная безопасность: технологии, инновации, рынки, кадры*: сб. научн. трудов международной научно-практической конференции, посвященной 100-летию аграрной науки, образования и просвещения в Среднем Поволжье, Казань, 622-630 (2019).
 43. Г.А. Хакимова, В.Н. Шилов, Р.М. Ахмадуллин, А.Г. Ахмадуллина, О.В. Семина, *Птицеводство*, **8**, 42-46 (2018).
 44. В.Н. Шилов, Г.А. Хакимова, О.В. Семина, Р.М. Ахмадуллин, А.Г. Ахмадуллина, *Достижения науки и техники АПК*, **31** (12), 53-56 (2017).
 45. В.Н. Шилов, Г.А. Хакимова, О.В.Семина, Р.М. Ахмадуллин, *Проблемы инновационного развития АПК: кадры, технологии, эффективность*. Вып. 11. Казань. 320-324 (2017).
 46. В.Н. Шилов, Г.А. Хакимова, О.В. Семина, А.Г. Ахмадуллина, *Вестник Казанского ГАУ*, **4** (47), 107-110 (2017).
 47. V.N. Shilov, O.V. Semina, G.A. Khakimova, D.F. Minnebaev and R.M. Akhmadullin. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 852 (2021).
 48. Г.А. Хакимова, Автореф. дис. канд. с.-хоз. наук. Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, 2021, 22 с.
 49. Г.А. Хакимова, В.Н. Шилов, Р.М. Ахмадуллин, А.Г. Ахмадуллина, О.В. Семина. *Актуальные проблемы устойчивого развития сельских территорий и кадрового обеспечения АПК*: сб. материалов Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 145-летию Академии, Казань, 314-317 (2018).
 50. В.Н. Шилов, Г.А. Хакимова, О.В. Семина, Р.М. Ахмадуллин. *Точки роста эффективности АПК в условиях нестабильного рынка*: сб. материалов международной научно-практической конференции, Казань, 265-271 (2018).
 51. R.M. Ahmadullin, R.S. Muhammadiev, L.R. Valiullin, *BIO Web of Conferences*, **27**, 00063 (2020).
 52. О.В. Семина, Г.А. Гараева, Р.М. Ахмадуллин, В.Н. Шилов, *Продовольственная самодостаточность региона в условиях импортозамещения: вопросы теории и практики: сб. статей*, Казань, 326-329 (2016).
 53. М.Р. Сабитов, Р.С. Мухаммадиев, Д.М. Шарипова, Л.Р. Валиуллин, Г.А. Хакимова, Р.М. Ахмадуллин, *Ученые записки КГАВМ им. Н.Э.Баумана*, **243**, 211-214 (2020).
 54. А.Р. Кашаева, Ш.К. Шакиров, Ф.К. Ахметзянова, Д.Д. Хайруллин, Д. Ндайкенгурукийе, *Ученые записки казанской государственной академии ветеринарной медицины им. Н.Э. Баумана*, **242** (2), 80-84 (2020).
 55. Р.З. Хабибуллин, Автореф. дис. канд. с.-хоз. наук. Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, 2020, 23 с.
 56. В.Н. Шилов, Р.З. Хабибуллин, О.В. Семина, Р.М. Ахмадуллин. *Синергетика сбалансированного развития аграрной отрасли и сельских территорий страны*: сб. материалов международной научно-практической конференции, Казань, 198-202 (2020).
 57. В.Н. Шилов, Р.З. Хабибуллин, О.В. Семина, Р.М. Ахмадуллин, *Ресурсосберегающие экологически безопасные технологии производства и переработки сельскохозяйственной продукции*: сб. материалов XIV международной научно-практической конференции, посвященной памяти проф. С.А. Лапшина, Саранск, 84-89 (2018).

References

1. G. Wypych. *Handbook of Antioxidants*, ChemTec Publishing, 2020. 244 p.
2. Lyn Patrick, *Altern. Med. Rev.*, **8** (2), 106-28 (2003).
3. K. Halake et al., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **35**, 1-7 (2016).
4. Pat. RF 2246301 (2005).
5. M.R. Sabitov, R.M. Akhmadullin, R.S. Mukhammadiev, I.I. Idiyatov, L.R. Valiullin, *Scientific Notes of the Kazan State Academy of Veterinary Medicine named after N.E. Bauman*. N.E. Bauman, **4**, 159-164 (2018).
6. L.W. Wattenberg, J.B. Coccia, L.K.T. Lam, *Cancer Research*, **40**, **8** (1), 2820-2823 (1980).
7. H.B. Kim, A. Shanu, S. Wood, S.N. Parry, M. Collett, A.C. McMahon, P.K. Witting, *Free Radical Research.*, **45** (9), 1000-1012 (2011).
8. Jan Pospisil, *Polymer Degradation and Stability*, **20**, 181-202 (1988).
9. S. Al-Malaika, *Antioxidants: an Overview*, In *Polymer Science and Technology*. Springer, 1, 1998. p. 55-72.
10. R.M. Akhmadullin, G.N. Nugumanova, N.A. Mukmeneva, S.V. Bukharov, N.M. Evtishina, O.V. Sofronova, N.P.

- Boreiko, *Polymer Science and Technology*, 34 (1), 41-44 (2007).
11. E.L. Shanina, G.E. Zaikov, N.A. Mukmeneva, J. Appl. Polym. Sci., 87, 2226-2229 (2003).
 12. M.V. Borisova, L.K. Fazlieva, Zh. Fokkho, M.A. Promyshlennikova, E.N. Cherezova, A.D. Khusainov, and N.A. Mukmeneva, *Russ. J. Appl. Chem.*, 74 (9), 1546-1550 (2001).
 13. Pat. USA 2013/0157916 (2013).
 14. D.I. Bejan. Ph.D. in Chemistry, Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, 2002, 24p.
 15. G.I. Kharlamova. D. in Chemistry, Kazan State Technological University, Kazan, 1982, 16 p.
 16. M.V. Zhuravleva. Autoref. of Ph.D. in Chemistry. Kazan State Technological University, Kazan, 1994, 16 p.
 17. A.A. Volod'kin, L.N. Kurkovskaya, G.E. Zaikov, S.M. Lomakin, *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 62 (10), 2265 (2013).
 18. S.V. Bukharov, Ph.D. in Chemistry, Kazan State Technological University, Kazan, 2003. 332 c.
 19. R.M. Akhmadullin, D.R. Gatiyatullin, A.G. Akhmadullina, L.V. Verizhnikov, N.A. Mukmeneva, *Vestnik of Kazan Technological University*, 17 (6), 160-163 (2014).
 20. B.D. Nhi, M.T. Thao, V.D. Ngo, R.M. Akhmadullin, T. Juzsakova, L.P. Cuong. *Chem. Pap.*, 73 (12), 3115-3121 (2019).
 21. R.M. Akhmadullin, H.Y. Hoang, N.A. Mukmeneva, V. T. Le, A.G. Akhmadullina, C. H. Ly, D.T. Phan, A. K. Tran, Y. Vasseghian, M. U. Dao, *International Journal of Hydrogen Energy*, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.155>.
 22. L.K. Fazlieva. Cand. in Chem. Kazan State Technological University, Kazan, 2000, 16 p.
 23. R.M. Akhmadullin, D.R. Gatiyatullin, A.G. Akhmadullina, L.V. Verizhnikov, T.F. Nigmatullin, N.A. Mukmeneva, I.A. Karimov, *Butler Communications*. 45 (1), 125-129, (2016).
 24. S.V. Bukharov, L.K. Fazlieva, N.A. Mukmeneva, R.M. Akhmadullin, V.I. Morozov, *Russian Journal of General Chemistry*, 72 (1), 1805-1807 (2002).
 25. R.M. Akhmadullin, D.R. Gatiyatullin, A.G. Akhmadullina, L.V. Verizhnikov, and N.A. Mukmeneva, *Bulletin of Kazan Technological University*, 17 (2), 23-26 (2014).
 26. R.M. Akhmadullin, D.R. Gatiyatullin, A.A. Momzyakov, S.I. Agadzhanian, A.G. Akhmadullina, N.A. Mukmeneva, *Butler Communications*, 30 (6), 89-63 (2012).
 27. A.G. Akhmadullina, P.M. Akhmadullin, S.I. Agadzhanian, N.A. Mukmeneva, *Bulletin of Technological University*, 2, 64-70 (2009).
 28. R.M. Akhmadullin. Ph.D. in Chemistry, Kazan State Technological University, Kazan, 2009, 16 p.
 29. D.R. Gatiyatullin. Autoref. dissertation of Candidate of Chem. Kazan State Technological University, Kazan, 2015, 16 p.
 30. E.L. Shanina, G.E. Zaikov, N.A., Mukmeneva. *Polymer Degradation and Stability*, 51, 51-56 (1996).
 31. E.L. Shanina, G.E. Zaikov, N.A. Mukmeneva, *Can. J. Chem.*, 73, 2011-2014 (1995).
 32. R.M. Akhmadullin, D.R. Gatiyatullin, L.A. Vasilyev, A.G. Akhmadullina, N.A. Mukmeneva, E.N. Cherezova, *Mingshu Yang, Journal of Applied Chemistry*, 88 (5), 792-797 (2015).
 33. R.M. Akhmadullin, G.N. Nugumanova, N.A. Mukmeneva, S.V. Bukharov, N.M. Evtishina, O.V. Sofronova, N.L. Boreiko, *Rubber and Rubber*, 10, 12-14 (2006).
 34. P.M. Akhmadullin, I.A. Kartzmov, I.F. Akhmetshin, E.A. Komirev, D.V. Alimanov, K.L. Nadeliev, *Rubber and Rubber*, 76 (4), 210-213 (2017).
 35. E.R. Rakhmatullina, M.S. Lisanevich, R.Yu. Galimzyanova, A.I. Shambazova. *Modern science: current issues, achievements and innovations: collected articles of the II International Scientific and Practical Conference, Penza*, 25-27 (2018).
 36. Patent of the Russian Federation 2705081 (2019).
 37. S. De Sarkar, A. Studer *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 9266-9269 (2010).
 38. V.N. Shilov, L.K. Fakhrtidinova, O.V. Semina, R.M. Akhmadullin, A.G. Akhmadullina, *Poultry Science*, 4, 26-30 (2021).
 39. L.K. Fakhrtidinova, Ph. National Research Mordovian State University named after N.P. Ogarev. N.P. Ogarev, Saransk, 2022, 24 p.
 40. V.N. Shilov, L.K. Fakhrtidinova, O.V. Semina, R.M. Akhmadullin. *Poultry Breeding*, 4, 38-42 (2022).
 41. V.N. Shilov, L.K. Fakhrtidinova, O.V. Semina, R.M. Akhmadullin. *Synergetics of Balanced Development of the Agrarian Sector and Rural Areas of the Country: Proceedings of the International Scientific-Practical Conference, Kazan*, 221-224 (2020).
 42. V.N. Shilov, G.A. Khakimova, O.V. Semina, R.M. Akhmadullin, A.G. Akhmadullina. *Agriculture and food security: technologies, innovations, markets, personnel: collection of scientific papers of the international scientific-practical conference dedicated to the 100th anniversary of agrarian science, education and enlightenment in the Middle Volga region, Kazan*, 622-630 (2019).
 43. G.A. Khakimova, V.N. Shilov, R.M. Akhmadullin, A.G. Akhmadullina, O.V. Semina, *Poultry Science*, 8, 42-46 (2018).
 44. V.N. Shilov, G.A. Khakimova, O.V. Semina, R.M. Akhmadullin, A.G. Akhmadullina, *Achievements of Science and Technology of the Agricultural Complex*, 31 (12), 53-56 (2017).
 45. V.N. Shilov, G.A. Khakimova, O.V. Semina, R.M. Akhmadullin, *Problems of innovation development of agroindustrial complex: personnel, technology, efficiency. Vol. 11. Kazan*. 320-324 (2017).
 46. V.N. Shilov, G.A. Khakimova, O.V. Semina, A.G. Akhmadullina, *Vestnik of Kazan GAU*, 4 (47), 107-110 (2017).
 47. V.N. Shilov, O.V. Semina, G.A. Khakimova, D.F. Minnebaev and R.M. Akhmadullin. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 852 (2021).
 48. G.A. Khakimova, Ph. National Research Mordovian State University named after N.P. Ogarev. N.P. Ogarev, Saransk, 2021, 22 p.
 49. G.A. Khakimova, V.N. Shilov, R.M. Akhmadullin, A.G. Akhmadullina, O.V. Semina. *Actual problems of sustainable development of rural areas and staffing of the agroindustrial complex: collection of materials of the All-Russian Scientific-Practical Conference dedicated to the 145th anniversary of the Academy, Kazan*, 314-317 (2018).
 50. V.N. Shilov, G.A. Khakimova, O.V. Semina, R.M. Akhmadullin. *Growth points of agroindustrial complex efficiency in unstable market conditions: Proceedings of the International Scientific and Practical Conference, Kazan*, 265-271 (2018).
 51. R.M. Ahmadullin, R.S. Muhammadiev, L.R. Valiullin, *BIO Web of Conferences*, 27, 00063 (2020).
 52. O.V. Semina, G.A. Garaeva, R.M. Ahmadullin, V.N. Shilov, *Food self-sufficiency of the region in the conditions of import substitution: issues of theory and practice: collected articles, Kazan*, 326-329 (2016).
 53. M.R. Sabitov, R.S. Mukhammadiev, D.M. Sharipova, L.R. Valiullin, G.A. Khakimova, R.M. Akhmadullin, *Scientific Notes of the N.E. Bauman KSAVM*, 243, 211-214 (2020).
 54. A.R. Kashayeva, Sh.K. Shakirov, F.K. Akhmetzyanova, D.D. Khayrullin, D. Ndayikengurukiye, *Scientific Notes of Kazan State Academy of Veterinary Medicine named after N.E. Bauman. N.E. Bauman*, 242 (2), 80-84 (2020).

55. R.Z. Khabibullin, Ph. National Research Mordovian State University named after N.P. Ogarev. N.P. Ogarev, Saransk, 2020, 23 p.
56. V.N. Shilov, R.Z. Khabibullin, O.V. Semina, R.M. Akhmadullin. Synergetics of Balanced Development of the Agrarian Sector and Rural Territories of the Country: Proceedings of the International Scientific and Practical Conference, Kazan, 198-202 (2020).

57. V.N. Shilov, R.Z. Khabibullin, O.V. Semina, R.M. Akhmadullin, Resource-saving environmentally safe technologies of production and processing of agricultural products: Proceedings of the XIV International Scientific and Practical Conference in Memory of Prof. S.A. Lapshin, Saransk, 84-89 (2018).

© **Р. М. Ахмадуллин** – к.х.н., директор ООО НТЦ «Ахмадуллины», ahmadullinr@gmail.com; **Л. И. Мусин** – к.х.н., с.н.с. ООО НТЦ «Ахмадуллины», 777lenar@list.ru; **Н. М. Альбазили** – сотрудник ООО НТЦ «Ахмадуллины»; **О. В. Семина** - к.б.н., директор ООО «Биомир»; **И. Н. Литвинова** – заведующая лабораторией ООО НТЦ «Ахмадуллины»; **А. Г. Ахмадуллина** – к.х.н., собственник ООО НТЦ «Ахмадуллины»; **В. Н. Шилов** – д.б.н., проф. ФГБОУ ДПО «ТИПКА»; **Н. А. Мукменева** – д.х.н., проф. каф. технологии синтетического каучука ФГБОУ ВО «КНИТУ», nmukmeneva@mail.ru.

© **R. M. Akhmadullin** – PhD in Chemistry, Director of R&D Center «AhmadullinS – Science & Technology», ahmadullinr@gmail.com; **L. I. Musin** – PhD in Chemistry, senior researcher of R&D Center «AhmadullinS – Science & Technology», 777lenar@list.ru; **N. M. Albazili** - an employee of R&D Center «AhmadullinS – Science & Technology»; **O. V. Semina** - Ph.D., director of company “Biomir”; **I. N. Litvinova** - head of the laboratory R&D Center «AhmadullinS – Science & Technology»; **A. G. Akhmadullina** - PhD in Chemistry, owner R&D Center «AhmadullinS – Science & Technology»; **V. N. Shilov** – PhD in Biology, professor of Tatar Institute for Retraining of Agribusiness Personnel; **N. A. Mukmeneva** - Doctor of Chemical Sciences, professor of Kazan National Research Technological University, nmukmeneva@mail.ru.