



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C07F 9/40 (2006.01); C09K 15/32 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2018116499, 03.05.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
03.05.2018

Дата регистрации:  
27.08.2018

Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: 03.05.2018

(45) Опубликовано: 27.08.2018 Бюл. № 24

Адрес для переписки:  
420139, г. Казань, а/я 88, Ахмадуллину Ренату  
Маратовичу

(72) Автор(ы):  
Ахмадуллина Альфия Гариповна (RU),  
Ахмадуллин Ренат Маратович (RU),  
Верижников Лев Владимирович (RU),  
Нугуманова Гульнара Наиловна (RU),  
Газизов Альмир Сабирович (RU),  
Галиев Марат Фанавиевич (RU),  
Хакимова Гузалия Азатовна (RU)

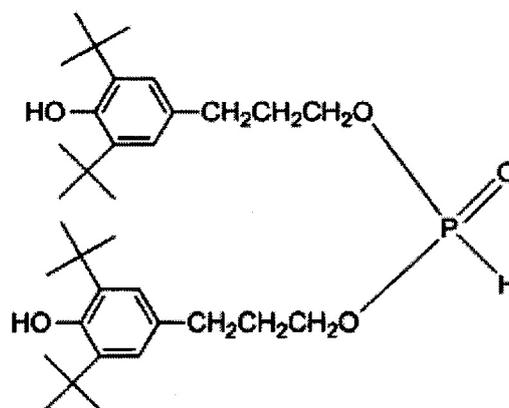
(73) Патентообладатель(и):  
Ахмадуллина Альфия Гариповна (RU),  
Ахмадуллин Ренат Маратович (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: Ахмадуллин Р.М. и др., Журнал  
прикладной химии, 2015, т. 88, вып. 5, с. 792-  
797. RU 2527494 С2, 10.09.2014. RU 2564027  
С2, 27.09.2015.

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

(57) Реферат:

Изобретение относится к новому соединению, которое может быть использовано в качестве антиоксиданта при стабилизации каучуков и смазочных масел, бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)-фосфонат формулы:



Технический результат - получено новое химическое соединение, являющееся эффективным антиоксидантом. 2 табл., 6 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C07F 9/40* (2006.01)  
*C09K 15/32* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C07F 9/40* (2006.01); *C09K 15/32* (2006.01)

(21)(22) Application: 2018116499, 03.05.2018

(24) Effective date for property rights:  
03.05.2018

Registration date:  
27.08.2018

Priority:

(22) Date of filing: 03.05.2018

(45) Date of publication: 27.08.2018 Bull. № 24

Mail address:

420139, g. Kazan, a/ya 88, Akhmadullinu Renatu  
Maratovichu

(72) Inventor(s):

Akhmadullina Alfiya Garipovna (RU),  
Akhmadullin Renat Maratovich (RU),  
Verizhnikov Lev Vladimirovich (RU),  
Nugumanova Gulnara Nailovna (RU),  
Gazizov Almir Sabirovich (RU),  
Galiev Marat Fanavievich (RU),  
Khakimova Guzaliya Azatovna (RU)

(73) Proprietor(s):

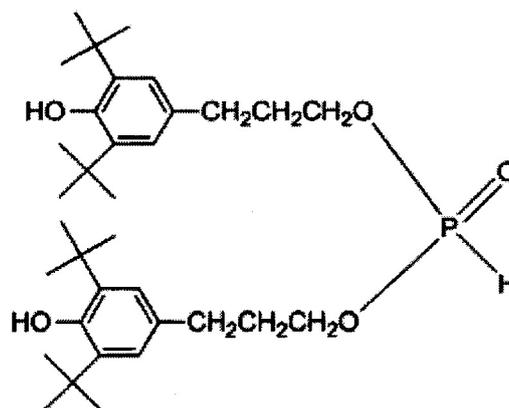
Akhmadullina Alfiya Garipovna (RU),  
Akhmadullin Renat Maratovich (RU)

(54) **NEW BIS(3,5-DI-TERT-BUTYL-4-HYDROXYPHENYL)PROPYL)PHOSPHATE CHEMICAL COMPOUND**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a novel compound which can be used as an antioxidant in the stabilization of rubbers and lubricating oils, bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propyl)-phosphonate of formula:



EFFECT: new chemical compound is obtained, which is an effective antioxidant.

1 cl, 2 tbl, 6 ex

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.

5 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  
10 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.  
15

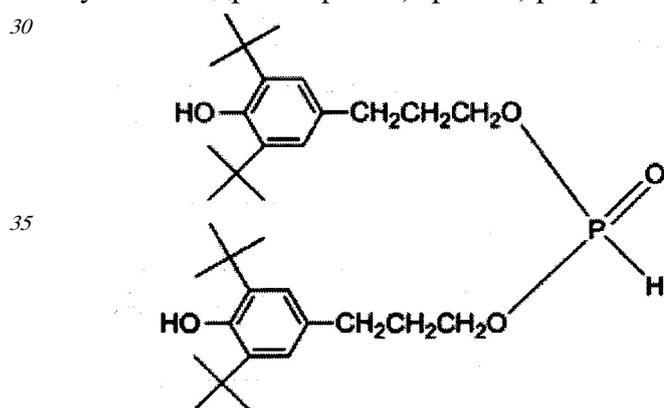
Аналогами по назначению бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфоната являются фенольные антиоксиданты 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол, пентаэритрит-тетраокси-(3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат), 4,4'-бис-2,6-ди-трет-бутилфенол, используемые для стабилизации каучуков, пластмасс и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

20 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.

25 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):



(I)

Представленное соединение синтезировано впервые и в литературе прежде не описывалось. Заявляемое соединение получается реакцией переэтерификации  
45 дибутилфосфита 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.

5 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%.

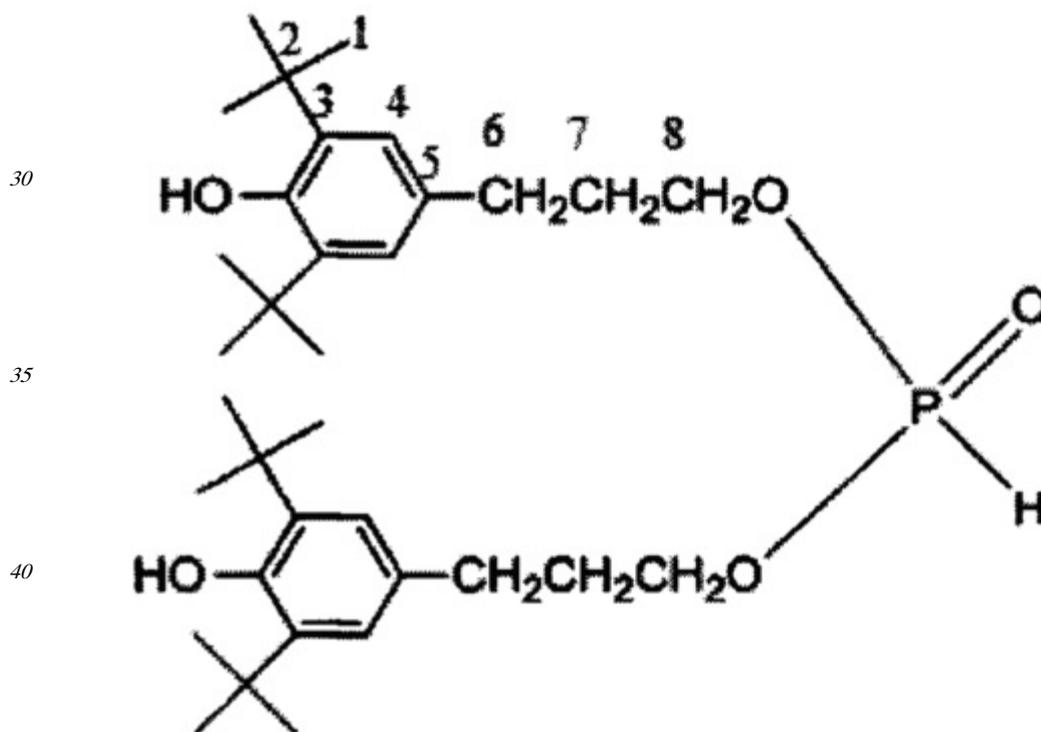
10 Элементный анализ бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфоната проводился на спектрометре энергетической дисперсии INCA X-MAX (Oxford Instruments), установленном на микроскопе AURIGA Cross Beam (Carl Zeiss). Данные элементного анализа, %:

Вычислено: С 78,6; О 15,4; Р 5,97

Найдено: С 75,1; О 18,72; Р 5,44

15 Брутто формула соединения следующая:  $C_{34}H_{55}O_5P$

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 20 растворителя ( $CDCl_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$  записан на спектрометре Bruker Avance 600 (150.90 МГц) относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя ( $CDCl_3$ ). Спектр ЯМР  $^{31}P$  записан на спектрометре Bruker MSL 400 (161.94 МГц) с использованием 85% раствора  $H_3PO_4$  в воде в качестве внешнего стандарта) 25 показало:



- спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 600 МГц),  $\delta$ , м.д.: 1.42 (уш.с, 18H,  $C^1H$ ), 1.97-2.01 (м, 2H,  $C^7H$ ), 2.61-2.65 (м, 2H,  $C^6H$ ), 4.10-4.13 (м, 2H,  $C^8H$ ), 5.10 (с, 1H, OH), 6.97 (с, 2H,  $C^4H$ ).  
- спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 150 МГц),  $\delta$ , м.д.: 30.37 ( $C^1$ ), 31.70 ( $C^7$ ), 32.44-32.50 ( $C^6$ ),

34.33 (C<sup>2</sup>), 65.27-65.33 (C<sup>8</sup>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 10.4 Гц), 124.91 (C<sup>4</sup>), 131.37 (C<sup>5</sup>), 135.96 (C<sup>3</sup>), 152.09 (C<sup>9</sup>).

- спектр ЯМР <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>, 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<sup>-1</sup>, отнесенная к валентным колебаниям и 1213 см<sup>-1</sup>, отнесенная к деформационным колебаниям ОН группы фенола; 968 см<sup>-1</sup>, отнесенная к группе Р-О-Alk; 1232 см<sup>-1</sup>, отнесенная к группе Р=О; 2872 см<sup>-1</sup>, 2914 см<sup>-1</sup> и 3069 см<sup>-1</sup> отнесенные к валентным колебаниям СН<sub>3</sub> группы; 1434 см<sup>-1</sup>, отнесенная к деформационным колебаниям СН<sub>3</sub> группы; 1390 см<sup>-1</sup>, отнесенная к деформационным колебаниям и 1250 см<sup>-1</sup>, отнесенная к скелетным колебаниям С(СН<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 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 пента-эритрит-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, Минину Ыанг (Mingshu Yang) // Журнал прикладной химии, 2015. - Т. 88. - Вып. 5. - С. 792-797.

5 2. Маслова И.П. Библиотечное дело: Химические добавки к полимерам. Справочник. / И.П. Маслова, К.А. Золотарёва, 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.

10 4. Фенольные биоантиоксиданты / Н.К. Зенков, Н.В. Кандалинцева, В.З. Ланкин, Е.Б. Меньшикова, 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. Küfrevioğlu, C.T. Supuran // Bioorganic and Medicinal Chemistry, 2009.- №17.- С. 3207-3211.

15

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

20

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

25

30

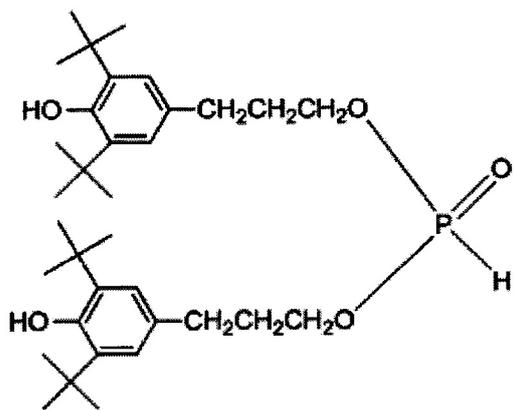
35

40

(57) Формула изобретения

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

5



10

15

20

25

30

35

40

45