



(51) МПК
C07C 217/82 (2006.01)
C07C 235/24 (2006.01)
C10L 1/223 (2006.01)
C10L 1/224 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006108236/04, 16.03.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 16.03.2006

(45) Опубликовано: 10.11.2007 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2184767 С1 (ЗАО "НЕФТЕХИМИЯ"), 10.07.2002. BE 893220 A1 (MAROTTA D., ROUSSEAU A.), 17.11.1982. BE 894123 A4 (MAROTTA D., ROUSSEAU A.), 01.12.1982. US 4973336 A (GHEYSENS JEAN-LOUIS G.), 27.11.1990. BROWN J.E. et al. "Mechanism of aromatic amine antiknock action", JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, 47, 2141-2146.

Адрес для переписки:

105554, Москва, ул. Первомайская, 66, кв.135,
 пат.пov. Т.К. Широковой

(72) Автор(ы):

Иванов Юрий Александрович (RU),
 Фролов Александр Юрьевич (RU),
 Осинин Владимир Валерьевич (RU),
 Перевезенцев Владимир Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
 "ИФОХИМ" (RU),
 Компания с ограниченной ответственностью
 ИФО (US)

1
C
1

3
C
3

9
C
9

0
C
0

2
U

(54) ПРИМЕНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПАРА-ЭТОКСИАНИЛИНОВ, ПОВЫШАЮЩИХ СТОЙКОСТЬ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ К ДЕТОНАЦИИ, И ТОПЛИВНАЯ КОМПОЗИЦИЯ (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:

Изобретение относится к применению N-ацетил-пара-этоксианилина, N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилина, N-метил-пара-этоксианилина, N,N-диметил-пара-этоксианилина или их смеси, без или вместе с оксигенатами, в качестве компонентов

или присадок для повышения стойкости углеводородных топлив к детонации для получения высокооктановой топливной композиции. Изобретение также относится к высокооктановым топливным композициям, содержащим указанные соединения. 4 н.п. ф-лы, 15 ил.

R
U
2
3
0
9
9
4
3
C
1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2006108236/04, 16.03.2006

(24) Effective date for property rights: 16.03.2006

(45) Date of publication: 10.11.2007 Bull. 31

Mail address:

105554, Moskva, ul. Pervomajskaja, 66,
kv.135, pat.pov. T.K. Shirokovoj

(72) Inventor(s):

Ivanov Jurij Aleksandrovich (RU),
Frolov Aleksandr Jur'evich (RU),
Osinin Vladimir Valer'evich (RU),
Perevezentsev Vladimir Mikhajlovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Obshchestvo s ogranicennoj otvetstvennost'ju
"IFOKhIM" (RU),
Kompanija s ogranicennoj otvetstvennost'ju
IFO (US)

(54) USING DERIVATIVES OF PARA-ETHOXYANILINES ENHANCING STABILITY OF HYDROCARBON FUEL AGAINST DETONATION AND FUEL COMPOSITION (VARIANTS)

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, fuels.

SUBSTANCE: invention relates to using N-acetyl-para-ethoxyaniline, N-methyl-N-acetyl-paraethoxyaniline, N-methyl-para-ethoxyaniline, N,N-dimethyl-para-ethoxyaniline or their mixture without or together with oxygenates as components

or addition agents for enhancing stability of hydrocarbon fuels against detonation for preparing the high-octane fuel composition. Also, invention relates to high-octane fuel compositions containing indicated compounds.

EFFECT: valuable properties of compounds.

19 cl, 12 ex

RU 2309943 C1

RU 2309943 C1

- Известно, что бензины прямой гонки состоят из устойчивых углеводородов, которые могут храниться в бензохранилищах без заметного смолообразования [1, 4]. Однако использование таких бензинов в двигателях внутреннего сгорания вызывает детонацию, которая способствует преждевременному его износу, уменьшению мощности, увеличению расхода топлива и неполному его сгоранию, что приводит к образованию окиси углерода и водорода, при этом происходит большое выделение дыма [1, 2, 4]. С появлением двигателей внутреннего сгорания, работающих на повышенных степенях сжатия, возникла проблема повышения октанового числа углеводородных горючих (топлив) [1, 2, 4]. Известно, что октановое число топлив возрастает с увеличением в топливе содержания разветвленных и ненасыщенных углеводородов и углеводородов ароматического ряда [1-7]. Так как бензины прямой гонки, или рифайнинг-бензины, сильно обогащены парафиновыми углеводородами нормального строения, их октановые числа обычно не превышают 60 ед. [1-4]. В настоящее время возрос спрос на высокооктановые углеводородные горючие (топлива) и продолжает расти [1-8, 16, 17]. Термический крекинг позволил резко поднять производство бензина и улучшить его качество [1, 4]. Уменьшение тенденций крекинг-бензинов к детонации обусловлено примесью в них олефиновых углеводородов, образующихся при термическом распаде больших молекул [1-7]. Постоянное развитие и совершенствование авиационной и автомобильной техники требует создание новых высокооктановых видов топлив [1-7]. Эту задачу можно решить созданием новых химических процессов риформинга бензинов прямой гонки, каталитического крекинга и каталитического риформинга или добавлением к углеводородным горючим (топливам) специальных антидетонационных добавок и высокооктановых компонентов [1, 4]. При этом может возникнуть эффект синергизма [1-7]. Хотя и считается перспективным получение высокооктановых углеводородных горючих (топлив, бензинов) технологическим путем, однако разработка самих методов и тем более создание и строительство новых технологических установок для получения высокооктановых топлив требует огромных капитальных затрат, что не всегда приемлемо для многих стран. Поэтому самым технологически и экономически выгодным является использование для получения высокооктановых углеводородных горючих (топлив, бензинов) антидетонационных добавок.
- Известно, что для увеличения октанового числа топлив используют (применяют) как зольные, так и беззольные антидетонационные присадки (добавки) [1-17, 35]. Известными, но мало применяемыми в настоящее время зольными антидетонационными присадками (добавками), синергентами, являются органические соединения марганца, железа, меди, хрома, кобальта, никеля, редкоземельных элементов, свинца [1, 4, 5, 17, 35] и др., однако все они обладают высокой токсичностью, особенно органические соединения свинца. Соединения свинца и железа, как сами, так и продукты их сгорания, оказывают отрицательное воздействие на работу двигателей внутреннего сгорания, накапливаясь на электродах свечей зажигания, поршнях и стенках камеры сгорания, значительно сокращая его ресурс [1, 4, 5, 10-17, 35].
- Беззольные антидетонационные добавки (присадки) хотя и менее эффективны, чем зольные, но находят более широкое распространение и применение, особенно в сочетании с другими компонентами [1-15, 17]. Наиболее известными и распространенными беззольными антидетонационными добавками (присадками) являются низкомолекулярные ароматические амины [N-метиланилин (ММА), ксилидин, толуидин]. Так, известна присадка экстраглирин, ТУ 6.02.571-90, содержащая в процентных массовых соотношениях диметиланилин до 4,5%, анилин до 6% и N-метиланилин до 100% [14]. Другой известной присадкой аналогичного типа является присадка АДА, ТУ 38-401-58-61-93, которая дополнительно содержит в своем составе антиокислительную добавку типа ионола [14]. Недостатками такого типа присадок являются ограничение их по содержанию в связи с увеличением продуктов окисления, смолообразования в бензине при хранении и нагарообразование во время эксплуатации в двигателе при повышенной их концентрации, и относительно невысокий прирост октанового числа в топливах [14, 17]. В качестве антидетонаторов известны также гомологи бензола: ксиол, этилбензол, толуол [14, 16],

17], которые весьма незначительно повышают октановое число топлив.

Известно использование в качестве антидетонаторов оксигенатов и их смеси этилового или метилового спирта с более высокомолекулярными спиртами: метил-трет-бутилового эфира и его смесь с изобутиловым спиртом в соотношениях 60-80% и 40-20%

- 5 соответственно [14]. Недостатками таких добавок (присадок) являются незначительное поднятие октанового числа бензинов при высоком (до 25%) их содержании.

До настоящего времени имеется весьма ограниченный ассортимент беззолыных антидетонационных добавок (присадок) в виде индивидуальных соединений (веществ), что не позволяет создавать на их основе новые виды высокооктановых углеводородных

- 10 горючих (топлив) с требуемыми свойствами для каждого конкретного случая в зависимости от поставленных целей или с универсальными свойствами.

Добиться такого результата можно в случае использования в качестве компонентов добавок (присадок) к углеводородным горючим (топливам) предложенных нами веществ.

- Общеизвестно, что свойства соединений (веществ) зависят в основном не только от 15 элементов, входящих в состав их молекул, но и от взаимного расположения этих элементов или групп атомов элементов по отношению друг к другу, а также за счет каких связей проходит их объединение в молекуле вещества, то есть конструкция молекул, их состав и вид связей в них определенным образом влияют на физическое и химическое 20 поведение веществ (соединений) как внутримолекулярное, так и межмолекулярное, включая взаимодействие между молекулами разных веществ (соединений), что в свою очередь может существенно повлиять на свойства всей системы в целом.

- Известно, что углеводородные горючие (топлива) состоят из смеси различных углеводородов, которые могут при определенном сочетании компонентов приобретать нужные свойства в процессе их использования (применения), а именно как углеводородное 25 горючее (топливо) в двигателях внутреннего сгорания, где для их оптимальной работы требуется одновременное достижение максимального давления паровоздушной смеси в момент прохождения поршнем верхней мертвой точки и разложение (возгорание) этой смеси от электрической искры свечи зажигания. Если эти условия не соблюдаются возникает детонация, которая отрицательно влияет на работу двигателя, расход топлива 30 и состав отработанных газов [1-7].

- Для регулирования таких процессов используются (принимаются) такие соединения (вещества), возбуждение молекул которых может происходить только от одного определенного фактора (например, электрической искры) и переносить возбуждение сенсибилизированно на всю систему и при этом тормозить другие факторы, 35 прежде всего влияющие на этот процесс, например высокотемпературные воздействия (термическое) на систему, что является определяющим условием оптимальной работы двигателей внутреннего сгорания.

- Ароматические амины могут в сочетании с углеводородными горючими (топливами), состоящими из смеси различных углеводородов, образовывать межмолекулярные связи с 40 молекулами веществ, входящими в состав топлив, посредством возникновения комплексов с переносом заряда, π - комплексов, σ - коплексов, а также свободных стабильных радикалов и других активных промежуточных продуктов с резонансным обменом энергии или новых образований [18-32], что и определяет возможность проявления синергетического эффекта. Возбуждение системы может осуществляться различными и 45 многочисленными факторами одновременно или избирательно только от какого-нибудь одного фактора, например от электрического разряда, что очень важно при протекании процессов определенной направленности, происходящих при данных условиях.

- Известно применение этоксианилинов (фенетидинов, аминофенетолов) для получения лекарственных препаратов и для синтеза красителей (например, триарилметановых) [33]. 50 Известно применение N-цетил-пара-этоксианилина (N-цетил-пара-фенетидина, фенацетина, ацетфенетидина) в качестве жаропонижающего, болеутоляющего и противовоспалительного средства при невралгиях, головных болях, воспалительных заболеваниях [33, 36].

Нами предложены соединения (вещества), проявляющие высокоэффективные антидетонационные свойства, в конструкции структур молекул которых имеются одновременно не только первичная или вторичная, или третичная аминогруппа, но и алкоксигруппа, что определяет их сродство как с ароматическими аминами, так и с оксигенатами, причем по своим антидетонационным свойствам они превосходят известные по аналогичному применению ароматические амины и значительно эффективнее оксигенатов, а наличие в составе молекул таких соединений кислородосодержащих групп может частично снизить дефицит кислорода в случае возникновения его недостатка по разным причинам в камере сгорания и тем самым уменьшить вероятность образования (как из веществ, входящих в состав самих бензиновых фракций, так и из компонентов, присадок класса ароматических аминов, добавляемых к топливам для повышения их октанового числа) канцерогенных соединений типа бензпирена, выбрасываемых в атмосферу вместе с выхлопными газами, что может улучшить экологию окружающей среды, а также снизить возможность смоло- и нагарообразования на внутренних деталях двигателей внутреннего сгорания в процессе их работы, а это в свою очередь может значительно увеличить процентное содержание предложенных нами соединений в углеводородных топливах по сравнению с известными ароматическими аминами. Таким образом, предложенные нами соединения (вещества), являющиеся одновременно и оксигенатами, и ароматическими аминами, обладающие совокупными свойствами каждого из них, существенно и выгодно отличаются от всех известных ароматических аминов и оксигенатов, используемых в настоящее время для повышения октанового числа углеводородных горючих (топлив).

Прототипами в данном случае могут быть выбраны как оксигенаты (этил- или метил-трет-бутиловый эфир), так и анилин, ксилидин, толуидин, N-метиланилин, N,N-диметиланилин, которые являются первичными, вторичными и третичными аминами. Недостатками оксигенатов является необходимость их добавления в бензин в больших количествах (10-25%), для поднятия октанового числа на 3-8 единиц, при этом снижается энергетика топлив и отрицательное влияние на резинотехнические детали автомобилей [14, 16, 17].

Недостатками присадок, содержащих анилин и его известные по данному назначению производные, является их нестабильность, ограниченная растворимость некоторых из них в топливах, повышение смолообразования и нагарообразование, вследствие чего их допустимые концентрации ограничены 1-1,3% (мас.), и необходимость их применения в сочетании с антиоксидантами, оксигенатами, моющими присадками.

Эта задача решается использованием (применением) предложенных нами N-ацетил-пара-этоксианилина (N-ацетил-пара-фенетидина, фенацетина), и/или N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилина (N-метил-N-ацетил-пара-фенетидина), и/или N-метил-пара-этоксианилина (N-монометил-пара-этоксианилина, N-метил-пара-фенетидина), и/или N,N-диметил-пара-этоксианилина (N,N-диметил-пара-фенетидина), индивидуальных или их смесей, в качестве компонентов или присадок (добавок) или/и синергентов без или с оксигенатами, для повышения стойкости углеводородных горючих (топлив) к детонации.

Так как периодическая и патентная литература не содержит достаточно полных и убедительных подтверждений, определяющих правильность соответствия приводимых в ней названий и формул веществ, то нами были синтезированы нашим способом соединения и выделены в чистом виде, что позволило исследовать и охарактеризовать их физико-химическими методами, полностью подтвердившими строение предложенных нами соединений, поэтому данные этих исследований приводятся нами в тексте, которые доказывают, что синтезированные нами соединения фактически получены и использованы нами для изучения их антидетонационных свойств.

Получение N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилина.
22,78 г N-ацетил-пара-этоксианилина, полученного согласно методикам, описанным в [34, 36, 37, 38], растворяли в 150 мл ацетона, добавляли 20,36 г мелкорастертого едкого натра. Смесь доводили до кипения, порциями приливали раствор 12 мл йодистого

метила в 50 мл ацетона. После 15 мин кипячения смеси максимально отгоняли ацетон. В реакционную массу добавляли 40 мл воды и перемешивали ее 5 мин при 50°C. Добавляли 150 мл толуола. Органический слой отделяли, сушили над KOH и после фильтрации перегоняли в вакууме, собирая фракцию с Т.кип.=115-117°C при 1 мм рт.ст. Получили 20 г (81,4%) светло-желтой жидкости N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилина, $n_D^{20}=1,5280$; $d=1,03 \text{ г}/\text{см}^3$.

Найдено: С 68,39; Н 7,81; N 7,28%. M+193 (масс-спектром). $C_{11}H_{15}NO_2$.

Вычислено: С 68,37; Н 7,82; N 7,25; O 16,56%. M 193,249.

Получение N-метил-пара-этоксианилина.

В круглодонную колбу на 0,15 л загружали 75 мл дистиллированной воды и при перемешивании при капывали 14 мл концентрированной серной кислоты, затем добавили 20 г N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилина. Полученная при интенсивном перемешивании эмульсия желтого цвета после нагрева до кипения образует гомогенную систему, в которую после 2-часового кипячения и последующего охлаждения добавляли 30 г едкого натра. Смесь переносили в делительную воронку и дважды экстрагировали целевой продукт толуолом по 70 мл. Толуольный раствор сушили, декантировали, толуол отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме, собирая фракцию с Т.кип.=91-94°C при 1 мм рт.ст.

Получили 15 г (95,86% от теор.) светло-желтой жидкости с $n_D^{20}=1,5520$, $d=0,990 \text{ г}/\text{см}^3$ при 20°C.

Найдено: С 71,52; Н 8,70; N 9,23%. M+151 (масс-спектром). $C_9H_{13}NO$.

Вычислено: С 71,49; Н 8,67; N 9,26; O 10,58%. M 151,210.

Получение N,N-диметил-пара-этоксианилина.

В круглодонную колбу на 0,25 л, снабженную эффективно действующим обратным холодильником, загружали смесь 100 мл (106,52 г) (0,775 M) свежеперегнанного паро-этоксианилина (пара-фенетидина) и 61,82 мл (140,89 г) (0,993 M) йодистого метила и эту реакционную массу нагревали до кипения и кипятили в течение двух часов, при этом вся масса затвердевала. Затем реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и при охлаждении к ней небольшими порциями (частями) прибавляли раствор 48,03 г (1,2 M) едкого натра, растворенного в 144,44 мл дистиллированной воды. Выделившийся N-метил-пара-фенетидин отделяли в делительной воронке и снова кипятили в колбе с эффективным обратным холодильником с 61,82 мл (140,89 г) (0,993 M) йодистого метила до затвердевания всей массы. Полученную йодистоводородную соль N,N-диметил-пара-фенетидина растворяли в воде и кипятили этот раствор в течение нескольких минут, охлаждали и осторожно разлагали раствором 48,03 г (1,2 M) едкого натра в 144,44 мл дистиллированной воды. Образовавшийся N,N-диметил-пара-фенетидин переносили в делительную воронку и извлекали из смеси 280 мл (184,8 г) (2,144 M) гексана, прибавляя его небольшими порциями в делительную воронку, и интенсивно встряхивали смесь. Гексановые растворы, содержащие N,N-диметил-пара-фенетидин, отделяли и объединяли. Затем переносили в колбу для перегонки. Гексан упаривали, а остаток перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с Т.кип.=129-131°C при 3 мм рт.ст. Получили 83,39 г (65% от теор.) желтоватых кристаллов с Т.пл.=36,5-39°C, $n_D^{40}=1,5400$.

Найдено: С 72,67; Н 9,18; N 8,51%. M+165 (масс-спектром). $C_{10}H_{15}NO$.

Вычислено: С 72,69; Н 9,15; N 8,48; O 9,68%. M 165,237.

Получение N-метил-пара-этоксианилина и N,N-диметил-пара-этоксианилина.

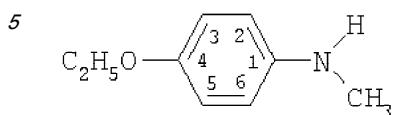
N-Монометил-пара-этоксианилин и N,N-диметил-пара-этоксианилин были получены так же с использованием диметилсульфата, бикарбоната натрия, едкого натрия или калия по методике, описанной в [Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. - Москва: Химия, 1964. - 944 с.] с выходом 50 и 65% от теоретического соответственно.

Показатели преломления, плотности (удельные веса), УФ-, ИК-, ЯМР-, масс-спектры полностью идентичны спектрам этих же веществ (соединений), полученных другими способами. [Ю.К.Юрьев. Практические работы по органической химии. Выпуск первый и второй. 2-ое дополнение издание. - Москва.: Издательство Московского университета.

1961. - 420 с.].

Физико-химические исследования полученных веществ (соединений) полностью подтвердили их строение и идентичность.

Исследование N-метил-пара-этоксианилина методом ЯМР.



I

10 Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C раствора N-метил-пара-этоксианилина (4-этокси-N-метиланилина) в CDCl_3 измерены на спектрометре Bruker AM-360 на частотах 360 и 90 МГц соответственно.

15 В спектре ЯМР ^1H N-метил-пара-этоксианилина (фиг.1) наблюдаются следующие сигналы резонансов протонов молекулы:
триплет метильных протонов этоксигруппы при 1,39 м.д. с $J(\text{H-H})=7,2$ Гц;
синглет протонов метильной группы при атоме N при 2,81 м.д.;
уширенный синглет протона при атоме азота (группы NH) при 3,33 м.д.;

20 квадруплет протонов CH_2 -группы при атоме O при 3,98 м.д. с $J(\text{H-H})=7,2$ Гц;
дублет двух протонов при атомах C6 и C2 при 6,58 м.д. $J(\text{H-H})=9,36$ Гц;
дублет двух протонов при атомах C3 и C5 при 6,82 м.д. $J(\text{H-H})=8,64$ Гц.

25 В спектре ЯМР ^{13}C N-метил-пара-этоксианилина (фиг.2) наблюдаются следующие сигналы резонансов углеродных атомов молекулы:

при 14,80 м.д. - сигнал метильного углерода этоксигруппы;
при 31,34 м.д. - сигнал от метильного атома углерода при атоме N;
при 63,95 м.д. - сигнал метиленового атома углерода этоксигруппы;
при 113,40 м.д. - сигнал от двух атомов углерода C6 и C2;
при 115,62 м.д. - сигнал от двух атомов углерода C3 и C5;
при 143,51 м.д. - сигнал атома углерода при атоме азота в ароматическом кольце;
при 151,12 м.д. - сигнал атома углерода при атоме кислорода в ароматическом кольце.

30 Таким образом, спектры ЯМР ^1H и ^{13}C полностью подтверждают химическую структуру (порядок соединения атомов в молекуле) N-метил-пара-этоксианилина,

Исследования N-метил-пара-этоксианилина методом ИК-спектрофотометрии.

ИК-спектр измерен в капиллярном слое в KBr на спектрофотометре Specord M82.

35 Спектр N-метил-пара-этоксианилина (фиг.3) содержит полосы поглощения с максимумами при 647, 705, 752, 1116, 1152, 1180, 1448, 1480 cm^{-1} (слабой интенсивности),
при 924, 1308, 1396 cm^{-1} (средней интенсивности), при 820, 1048 cm^{-1} (высокой
интенсивности), а также характеристические полосы поглощения валентных колебаний
связи C-O при 1232 cm^{-1} (сильная), C=C при 1620 cm^{-1} (слабая) и связи C-H при 2808,
40 2876, 2935, 2980 и 3028 cm^{-1} . Группа N-H проявляется в спектре интенсивными полосами
деформационных колебаний при 1516 cm^{-1} и валентных колебаний при 3400 cm^{-1} .

Основные характеристические частоты поглощения соответствуют и подтверждают
данную структуру молекулы N-метил-пара-этоксианилина.

Исследования N-метил-пара-этоксианилина методом УФ-спектрофотометрии.

45 УФ-спектры измерены в растворе этанола в кюветах 1 см на приборе SPECORD UV VIS
(Carl Zeiss, Jena).

В УФ-спектрах N-метил-пара-этоксианилина (фиг.4) с характерной концентрационной
зависимостью интенсивности полос поглощения отмечаются максимумы при 242 и 307 нм и
минимумы при 218 и 275 нм.

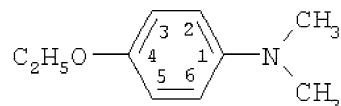
50 Масс-спектрометрические исследования
N-метил-пара-этоксианилина

Масс-спектр измерен на масс-спектрометре Finnigan MAT 95 XL пропусканием через
капиллярную колонку (фаза - полидиметилсилоксан, содержащий 5% фенильных групп) при

энергии ионизирующих электронов 70 эВ.

В спектре N-метил-пара-этоксианилина (фиг.5) наблюдается пик молекулярного иона $[M]^+$ с m/z 151 (относительная интенсивность 60%), пик иона $[M-C_2H_5]^+$ с m/z 122 (100%), а также малоинтенсивные пики продуктов распада последнего с m/z 108, 94, 77 и 65 с относительной интенсивностью 2-7%.

Исследование N,N-диметил-пара-этоксианилина методом ЯМР.



Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C раствора N,N-диметил-пара-этоксианилина (4-этокси-N,N-диметиланилина) в CDCl_3 измерены на спектрометре Bruker AM-360 на частотах 360 и 90 МГц соответственно.

В спектре ЯМР ^1H N,N-диметил-пара-этоксианилина (фиг.6) наблюдаются следующие сигналы резонансов протонов молекулы:

триплет метильных протонов этоксигруппы при 1,39 м.д. с J (H-H)=7,2 Гц;

синглэт протонов двух метильных групп при атоме N при 2,88 м.д.; квадруплет протонов CH_2 -группы при атоме O при 4,0 м.д. с J (H-H)=7,2 Гц;

дублет двух протонов при атомах C6 и C2 при 6,76 м.д. J (H-H)=8,64 Гц;

дублет двух протонов при атомах C3 и C5 при 6,86 м.д. J (H-H)=8,64 Гц.

В спектре ЯМР ^{13}C N,N-диметил-пара-этоксианилина (фиг.7) наблюдаются следующие сигналы резонансов углеродных атомов молекулы:

при 14,85 м.д. - сигнал метильного углерода этоксигруппы;

при 41,62 м.д. - сигнал от двух метильных атомов углерода при атоме N;

при 63,85 м.д. - сигнал метиленового атома углерода этоксигруппы;

при 114,71 м.д. - сигнал от двух атомов углерода C6 и C2;

при 115,34 м.д. - сигнал от двух атомов углерода C3 и C5;

при 145,56 м.д. - сигнал атома углерода при атоме азота в ароматическом кольце;

при 151,13 м.д. - сигнал атома углерода при атоме кислорода в ароматическом кольце.

Таким образом, спектры ЯМР ^1H и ^{13}C полностью подтверждают химическую структуру (порядок соединения атомов в молекуле) N,N-диметил-пара-этоксианилина.

Исследования N,N-диметил-пара-этоксианилина методом ИК-спектрофотометрии.

ИК-спектр измерен в капиллярном слое в KBr на спектрофотометре Bruker IFS-113.

Спектр N,N-диметил-пара-этоксианилина (фиг.8) содержит полосы поглощения с

35 максимумами при 679, 922, 1090, 1117, 1162, 1185 cm^{-1} (слабой интенсивности), при 705, 948, 1296, 1337, 1446, 1479 cm^{-1} (средней интенсивности), при 816, 1052 cm^{-1} (высокой интенсивности), а также характеристические полосы поглощения валентных колебаний связи C-O при 1239 cm^{-1} (сильная), C=C при 1511 (сильная) и 1616 cm^{-1} (слабая), и связи C-H при 2794, 2876, 2935, 2979 и 3046 cm^{-1} .

40 Основные характеристические частоты поглощения соответствуют и подтверждают данную структуру молекулы N,N-диметил-пара-этоксианилина.

Исследования N,N-диметил-пара-этоксианилина методом УФ-спектрофотометрии.

УФ-спектры измерены в растворе этианола на приборе SPECORD UV VIS (Carl Zeiss, 45 Jena). В УФ-спектрах N,N-диметил-пара-этоксианилина (фиг.9) с характерной концентрационной зависимостью интенсивности полос поглощения отмечаются максимумы при 247 и 308 нм и минимумы при 221 и 283 нм.

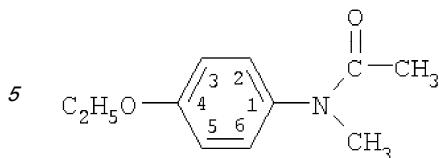
Масс-спектрометрические исследования N,N-диметил-пара-этоксианилина.

50 Масс-спектр измерен на масс-спектрометре Finnigan MAT 95 XL пропусканием через капиллярную колонку (фаза - полидиметилсилоксан, содержащий 5% фенильных групп) при энергии ионизирующих электронов 70 эВ.

В спектре N,N-диметил-пара-этоксианилина (фиг.10) наблюдается пик молекулярного иона $[M]^+$ с m/z 165 (относительная интенсивность 47%), пик иона $[M-C_2H_5]^+$ с m/z 136 (100%), а также малоинтенсивные пики (менее 3%) продуктов распада последнего с m/z

122, 108, 93 и 65.

Исследование N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилина методом ЯМР.



Спектр ЯМР ^1H и ^{13}C раствора N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилина (4-этокси-N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилина) в CDCl_3 измерен на спектрометре Bruker AM-360 на частоте 360 МГц соответственно.

10 В спектре ЯМР ^1H (фиг.11) наблюдаются следующие сигналы резонансов протонов молекулы:

15 триплет метильных протонов этоксигруппы при 1,42 м.д. с $J(\text{H-H})=6,48$ Гц;
синглэт протонов метильной группы ацильного заместителя при 1,84 м.д.;
синглэт протонов метильной группы при атоме азота при 3,21 м.д.;
квадруплет метиленовых протонов этоксигруппы при 4,03 м.д. с $J(\text{H-H})=6,48$ Гц;
дублет двух протонов при атомах C2 и C6 при 6,88 м.д. с $J(\text{H-H})=8,64$ Гц;
дублет двух протонов при атомах C3 и C5 при 7,07 м.д. с $J(\text{H-H})=8,64$ Гц.

20 В спектре ЯМР ^{13}C (фиг.12) наблюдаются следующие сигналы резонансов углеродных атомов молекулы:

25 при 14,52 м.д. - сигнал метильного углерода этоксигруппы;
при 22,06 м.д. - сигнал метильного углерода ацетильной группы;
при 37,01 м.д. - сигнал от метильного атома углерода при атоме N;
при 63,49 м.д. - сигнал метиленового атома углерода этоксигруппы;
при 115,09 м.д. - сигнал от двух атомов углерода C3 и C5;
при 127,86 м.д. - сигнал от двух атомов углерода C2 и C6;
при 137,09 м.д. - сигнал атома углерода при атоме азота в ароматическом кольце;
при 157,98 м.д. - сигнал атома углерода при атоме кислорода в ароматическом кольце;
при 170,67 м.д. - сигнал карбонильного атома углерода.

30 Таким образом, спектры ЯМР ^1H и ^{13}C полностью подтверждают химическую структуру (порядок соединения атомов в молекуле) N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилина.

Исследования N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилина методом ИК-спектрофотометрии. ИК-спектр измерен в капиллярном слое в KBr на спектрофотометре Specord M82.

35 Спектр N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилина (фиг.13) содержит полосы поглощения с максимумами при 808, 924, 976, 1012, 1088, 1116, 1144, 1172, 1420 и 1480 cm^{-1} (слабой интенсивности), при 844, 1048, 1300 и 1380 cm^{-1} (средней интенсивности), при 1248, 1516 и 1664 cm^{-1} (высокой интенсивности). Последняя полоса характерна для амидного карбонила. Характеристические полосы поглощения валентных колебаний связи C-H проявляются при 2900, 2920 и 2980 cm^{-1} .

40 Основные характеристические частоты поглощения соответствуют и подтверждают данную структуру молекулы N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилина.

Исследования N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилина методом УФ-спектрофотометрии. УФ-спектры измерены в растворе этанола в кюветах 1 см на приборе SPECORD UV VIS (Carl Zeiss, Jena).

45 В УФ-спектрах N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилина (фиг.14) с характерной концентрационной зависимостью интенсивности полос поглощения отмечаются максимумы при 228 и 275 нм, плечо при 282 нм и минимумы при 216 и 263 нм.

50 Масс-спектрометрические исследования N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилина. Масс-спектр измерен на масс-спектрометре Finnigan MAT 95 XL пропусканием через капиллярную колонку (фаза - полидиметилсилоксан, содержащий 5% фенильных групп) при энергии ионизирующих электронов 70 эВ.

В спектре N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилина (фиг.15) наблюдается пик

молекулярного иона $[M]^+$ с m/z 193 (относительная интенсивность 50%), пик иона $[M-COCH_3+H]^+$ с m/z 151 (23%), пик иона $[C_6H_5OC_2H_5]^+$, а также малоинтенсивные пики продуктов распада последнего с m/z 108, 94, 77 и 65 с относительной интенсивностью 2-7% и пики иона $[NCOCH_2]^+$ и продуктов его распада с m/z 56 (15%) и 43 (10%).

5 Нами были получены и исследованы спектральными методами и элементным анализом N-метил-пара-этоксианилин, N,N-диметил-пара-этоксианилин и N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилин, а также определены их температуры плавления, кипения, показатели преломления и плотности.

10 Типичные примеры, подтверждающие эффективность указанных соединений, смесей.

Эффективность предложенных нами соединений, определялась по приросту октанового числа, определяемого моторным методом (ОЧМ) и исследовательским методом (ОЧИ), в эталонной топливной смеси изооктана и нормального гептана (70:30 об.% соответственно) и на бензинах прямой гонки из нефти, бензине газовом стабильном (БГС) и др. товарных бензинах.

15 Пример 1. N-Метил-пара-этоксианилин, взятый 1,3 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси дал прирост ОЧ на 6 ед. (ОЧМ) и 8 ед. (ОЧИ).

Пример 2. N-Метиланилин, взятый 1,3 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси дал прирост ОЧ на 5,5 ед. (ОЧМ) и 7 ед. (ОЧИ). Смесь N-метил-пара-этоксианилина и N-метиланилина в соотношении 1:1, взятого 1,3 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси дала прирост ОЧ на 7,2 ед. (ОЧМ) и 8,5 ед. (ОЧИ). Отмечено увеличение стабильности N-метиланилина в топливной смеси. Данный пример показывает эффект синергизма, когда эффективность смеси веществ превосходит их индивидуальную эффективность. Аналогично синергизм был проявлен со многими известными по данному назначению присадками, в том числе и с металлоксодержащими.

20 25 Пример 3. N,N-Диметил-пара-этоксианилин, взятый 1,3 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси, дал прирост ОЧ 3 ед. (ОЧМ) и 5,3 ед. (ОЧИ).

Пример 4. Смесь N-ацетил-пара-этоксианилина и бутанола в соотношении 1:1 соответственно, взятая 5 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси дала прирост ОЧ 3,5 ед. (ОЧМ) и 5 ед. (ОЧИ).

30 Пример 5. Смесь N-метил-пара-этоксианилина и N,N-диметил-пара-этоксианилина в соотношении 1:1, взятая 2 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси, дала прирост ОЧ 6,5 ед. (ОЧМ) и 8 ед. (ОЧИ).

Пример 6. Смесь N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилина, N-метил-пара-этоксианилина и N,N-диметил-пара-этоксианилина в соотношении 1:1:1, взятая 2 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси, дала прирост ОЧ 7 ед. (ОЧМ) и 9 ед. (ОЧИ).

35 Пример 7. Смесь N-метил-пара-этоксианилина и МТБЭ в соотношении 1:1, взятая 3 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси, дала прирост ОЧ 8 ед. (ОЧМ) и 10,5 ед. (ОЧИ).

40 Пример 8. Смесь N,N-диметил-пара-этоксианилина и изопропилового спирта в соотношении 1:1 соответственно, взятая 3 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси, дала прирост ОЧ 7,5 ед. (ОЧМ) и 9,5 ед. (ОЧИ).

Пример 9. Смесь N,N-диметил-пара-этоксианилина и МТБЭ в соотношении 1:1 соответственно, взятая 3 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси, дала прирост ОЧ на 4,5 ед. (ОЧМ) и 7 ед. (ОЧИ).

45 Пример 10. Смесь N,N-диметил-пара-этоксианилина и изопропилового спирта в соотношении 1:1 соответственно, взятая 3 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси, дала прирост ОЧ на 4 ед. (ОЧМ) и 6,5 ед. (ОЧИ).

Пример 11. N-Метил-N-ацетил-пара-этоксианилин, взятый 2 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси, дал прирост ОЧ 1 ед. (ОЧМ) и 1,5 ед. (ОЧИ).

50 Пример 12. N-Метил-пара-этоксианилин, взятый 5 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси, дал прирост ОЧ 18 ед. (ОЧМ) и 21 ед. (ОЧИ).

В качестве оксигенаторов также были использованы, проверены и получены сходные результаты с фенетолом, анизолом, метил-трет-амиловым, метил-втор-пентиловым, этил-

трет-бутиловым, диизопропиловым и др. эфирами, метиловым, этиловым, бутиловыми и др. спиртами, различными эфирными фракциями и кубовыми остатками, в том числе бутиловых спиртов и их смесями.

Сходные результаты получены на образцах бензина прямой гонки (из нефти), бензина

- 5 газового стабильного (БГС), авиационного бензина, авиационного керосина, товарных бензинов марок АИ 80, АИ 92, АИ 95, АИ 98.

Источники информации, принятые во внимание.

1. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение.

Справочник. / И.Г.Анисимов, К.М.Бадыштова, С.А.Бнатов и др. Под ред. В.М.Школьникова.

- 10 Издание второе, переработанное и дополненное. - Москва.: Издательский центр «Техинформ», 1999. - 596 с., ил.

15 2. Б.А.Павлов и А.П.Терентьев. Курс органической химии. - Москва.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1961. - 592 с.

3. Е.С.Хотинский. Курс органической химии. - Харьков.: Издательство Харьковского

- 15 ордена Трудового Красного Знамени государственного университета им. А.М.Горького, 1959. - 724 с.

20 4. Э.Г.Розанцев. Разрушение и стабилизация органических материалов. - Москва.: Издательство «Знание», 1974. - 64 с.

5. А.Е.Чичибабин. Основные начала органической химии. Том I. - Москва.:

- 25 Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1963. - 912 с.
6. Н.Л.Глинка. Общая химия. Издание двенадцатое. - Москва, Ленинград.: Издательство «Химия», 1965. - 688 с.

7. Б.Н.Степаненко. Курс органической химии. Часть I. Алифатические соединения. - Москва.: Издательство «Высшая школа», 1976. - 448 с.

- 25 8. Г.И.Шор, В.А.Винокуров, И.А.Голубева. Производство и применение присадок к нефтепродуктам в новых условиях хозяйствования. Под ред. И.Г.Фукса. - Москва.: Издательство «Нефть и газ», 1996. - 44 с.

9. А.С. 152526, кл. C10L 1/18; C10L 1/26 (СССР). Присадка к бензинам (В.А.Зайцев, А.Н.Несмелянов, К.И.Анисимов, М.О.Лернер, А.А.Егорова и др. - Опубл. в БИ, 1963, №1.

- 30 10. Патент 2032708, кл. C10L 1/18 (РФ). Антидетонационная присадка к бензину. - Опубл. в БИ 1995, №10.

11. К.К.Панок, И.А.Рагозин. Словарь по топливам, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям. - Москва.: Издательство «Химия», 1975. - 326 с.

- 35 12. Патент 2064965, кл. C10L 1/18, 1/20 (РФ). Многофункциональная присадка к бензину «Экстравит-Ф». - Опубл. в БИ 1996, №22.

13. Патент 461512, кл. C10L 1/18 (СССР). Топливная композиция. Херберт Майерхоффер, Вильгельм Шнайдер, Хардо Нюринг и Вольфганг Экспер.- Опубл. в БИ 1975, №7.

- 40 14. Патент 2078118, кл. C10L 1/18, 1/22. Многофункциональная присадка к углеводородным топливам для двигателей внутреннего сгорания и топливная композиция, ее содержащая. Ребров И.Ю. - Опубл. в БИ 27.04.1997, №12.

15. Патент 2184767, кл. C10L 1/18, C10L 1/22 (РФ). Добавка к бензину и автомобильное топливо, ее содержащее. Аветисян В.Е. Дата публикации: 2002.07.10.

- 45 16. С.Н.Онойченко. Применение оксигенатов при производстве перспективных автомобильных бензинов. - Москва.: Издательство «Техника» ООО «Тума Групп». 2003. - 64 с.

17. А.М.Данилов. Применение присадок в топливах. - Москва.: Издательство «Мир», 2005. - 288 с., ил.

- 50 18. А.Н.Несмелянов, Н.А.Несмелянов. Начала органической химии. Книга первая. - Москва.: Издательство «Химия», 1974. - 624 с.

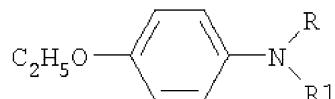
19. А.Н.Несмелянов, Н.А.Несмелянов. Начала органической химии. Книга вторая. - Москва.: Издательство «Химия», 1974. - 744 с.

20. Дж.Роберте, М.Касерио. Основа органической химии. Том 1. - Москва.:

- Издательство «Мир», 1978. - 848 с.
21. Дж.Робертс, М.Касерио. Основа органической химии. Том 2. - Москва.: Издательство «Мир», 1978. - 888 с.
22. Ф.Керн, Р.Сандберг. Углубленный курс органической химии. Книга 1. Структура и механизмы. - Москва.: Издательство «Химия», 1981. - 520 с.
- 5 23. Дж.Марч. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Том 1. - Москва.: Издательство «Мир», 1987. - 384 с.
24. Дж.Марч. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Том 3. - Москва.: Издательство «Мир», 1987. - 464 с.
- 10 25. К.Ингольд. Теоретические основы органической химии. - Москва.: Издательство «Мир», 1973. - 1056 с.
26. Ж.Матье, Р.Панико. Курс теоретических основ органической химии. - Москва.: Издательство «Мир», 1975. - 556 с.
27. Изв. АН СССР. Сер. Хим., 1978, №9, с. 2134-2136.
- 15 28. Изв. АН СССР. Сер. Хим., 1980, №2, с. 421-424.
29. Изв. АН СССР. Сер. Хим., 1980, №4, с. 942-943.
30. Изв. АН СССР. Сер. Хим., 1981, №9, с. 2008-2014.
31. Изв. АН СССР. Сер. Хим., 1993, №7, с. 1321.
32. Координационная химия, 1994, том 20, №4, с.311-317.
- 20 33. Краткая химическая энциклопедия. Ред. кол. И.Л.Кунянц (отв. ред.) и др. т.5, М.: Советская энциклопедия, 1967 (Энциклопедии. Словари. Справочники), т.5. Т-Я. 1967, 1184 стр. с ил.
34. А.М.Беркенгейм. Химия и технология синтетических лекарственных средств. - Москва.: ОНТИ. Главная редакция химической литературы, 1935. - 642 с.
- 25 35. Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Железоорганические соединения. Ферроцен. - М.: Наука, 1983. - 544 с. (Серия «Методы элементоорганической химии»).
36. Швицер Ю. Производство химико-фармацевтических и технохимических препаратов, пер. с нем., М.-Л., 1934.
37. Препартивная органическая химия. Издание 2-е, М.: Госхимиздат.1964.
- 30 38. Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. Изд. 2-е, пер. и доп. М.: Химия, 1974. 376 с., 18 табл., 113 рис.

Формула изобретения

1. Применение соединений общей формулы I



I

- 40 выбранных из N-метил-пара-этоксианилина, N,N-диметил-пара-этоксианилина, N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилина, обладающих антидетонационными свойствами, для получения высокооктановых углеводородных топлив.
2. Применение N-ацетил-пара-этоксианилина, и/или N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилина, и/или N-метил-пара-этоксианилина, и/или N,N-диметил-пара-этоксианилина, или их смеси, без или вместе с оксигенатами, в качестве компонентов или присадок для повышения стойкости углеводородных топлив к детонации для получения высокооктановой топливной композиции.
- 45 3. Высокооктановые топливные композиции, отличающиеся тем, что в качестве компонентов или присадок для повышения октанового числа углеводородных топлив они содержат N-ацетил-пара-этоксианилин, и/или N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилин, и/или N-метил-пара-этоксианилин, и/или N,N-диметил-пара-этоксианилин, или их смеси, взятые в массовых соотношениях 0,1-30% по отношению к углеводородным топливам.
- 50 4. Высокооктановые топливные композиции, отличающиеся тем, что в качестве

компонентов или присадок для повышения октанового числа углеводородных топлив они содержат N-ацетил-пара-этоксианилин, и/или N-метил-N-ацетил-пара-этоксианилин, и/или N-метил-пара-этоксианилин, и/или N,N-диметил-пара-этоксианилин, или их смеси, и оксигенаты при содержании соответствующих анилинов или их смеси 0,1-95 мас.% и 5 остальное до 100 мас.% оксигенаты, и их количестве 0,1-50 мас.% по отношению к углеводородным топливам.

10

15

20

25

30

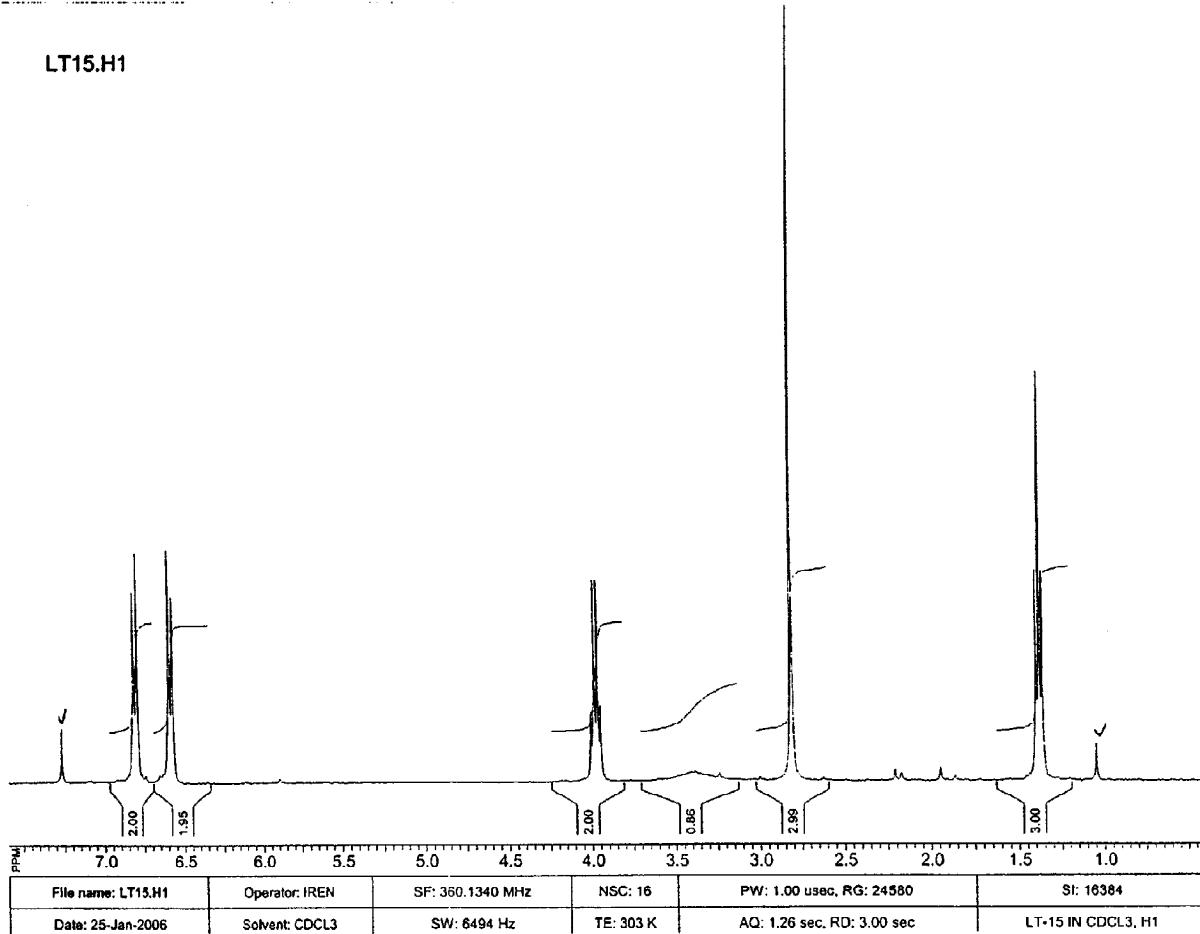
35

40

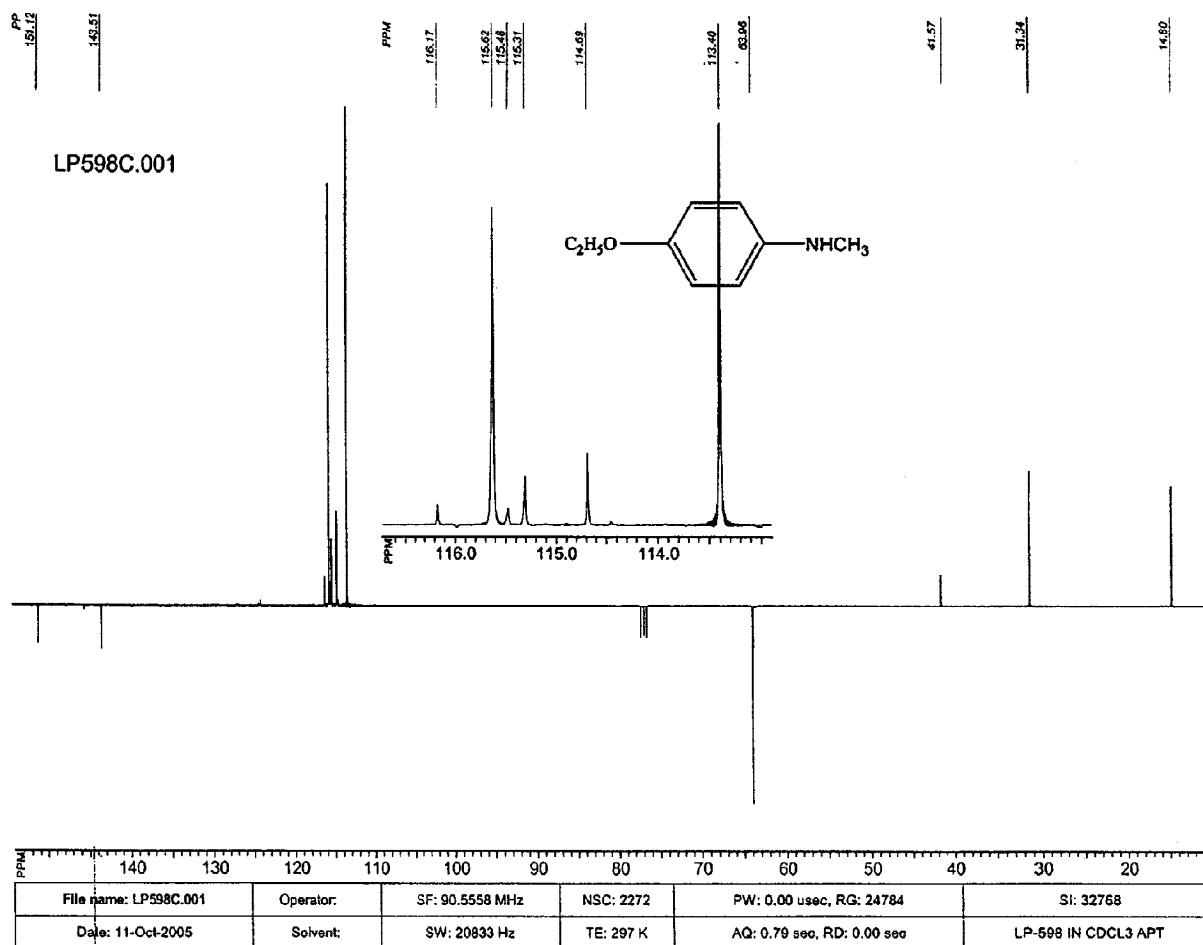
45

50

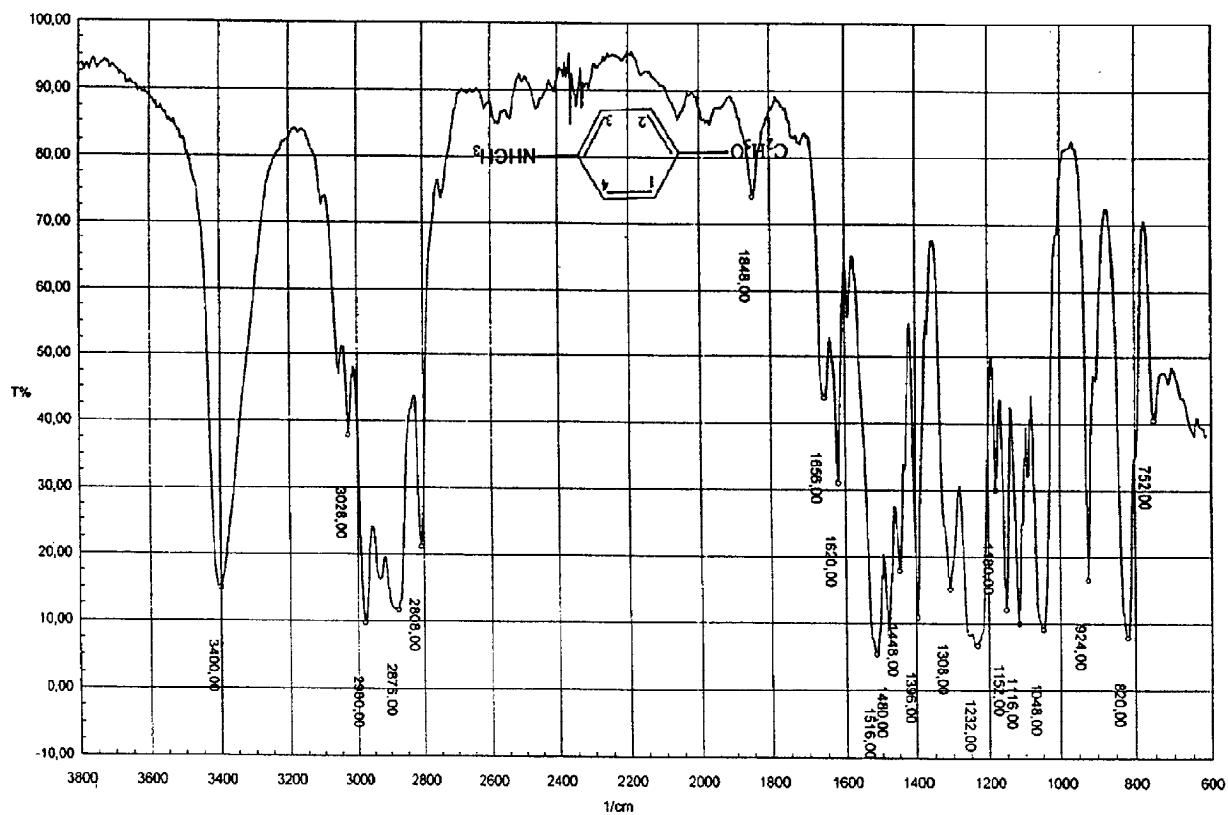
LT15.H1



Фиг. 1



Фиг. 2

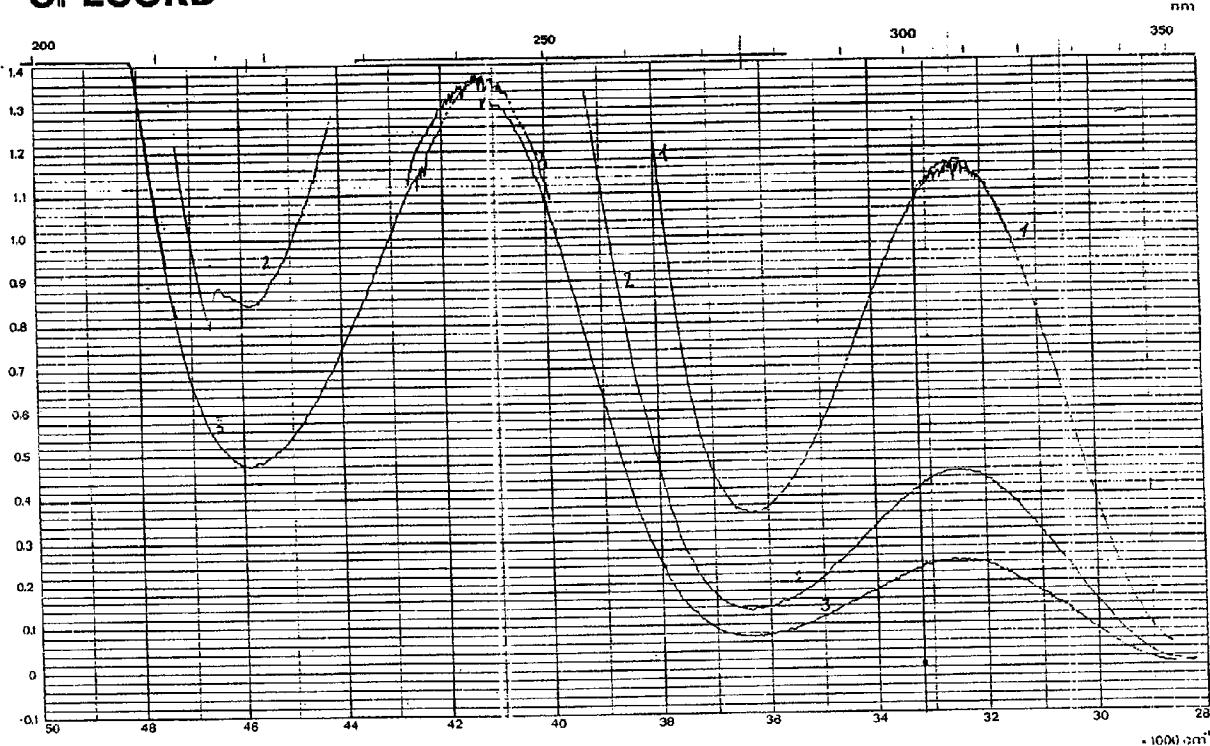


Образец Л-1. Жидкая пленка между пл. КВр.

Specord M82 (1/cm, T%) 30.01.06 19:37:12

Soft Spectra®

Фиг. 3

SPECORDProbe L1

1 - 1 mm

Konzentration:

1 - 3: *последовательные
разбавления.*

Меßbereich

Nr.

2 - 1 mm

Schichtdicke:

Маßstab

Datum,Name

3 - 2 mm

Vergleichsprobe:

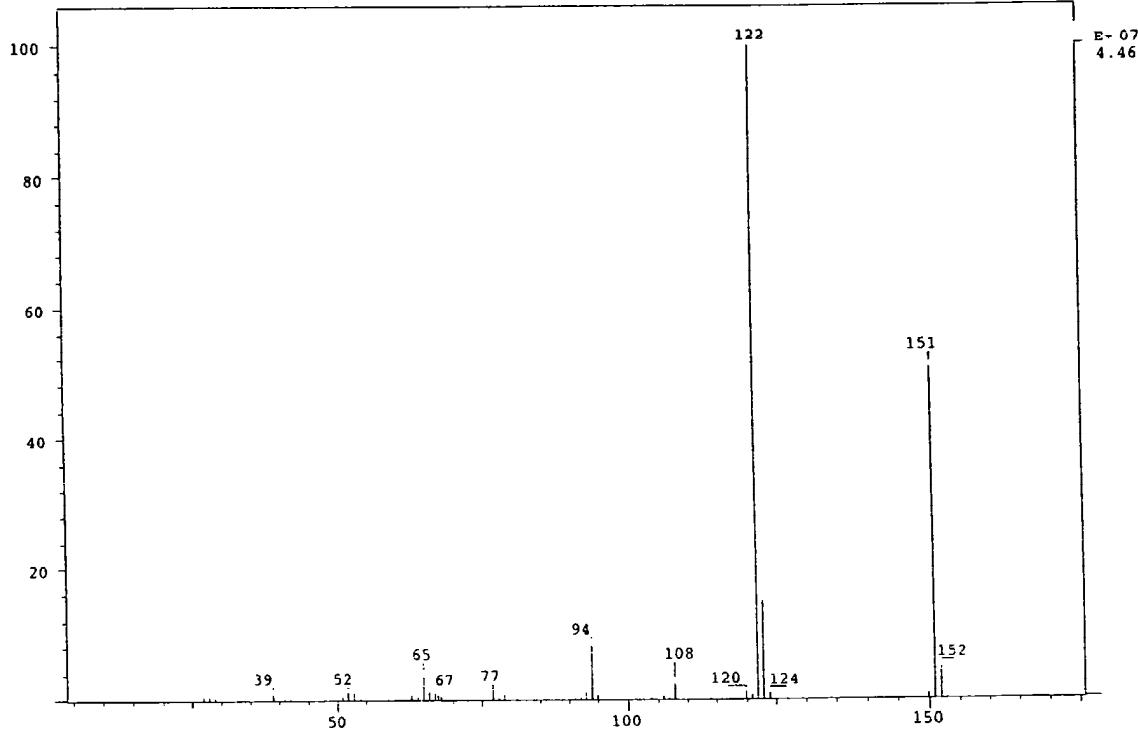
Registrierzeit

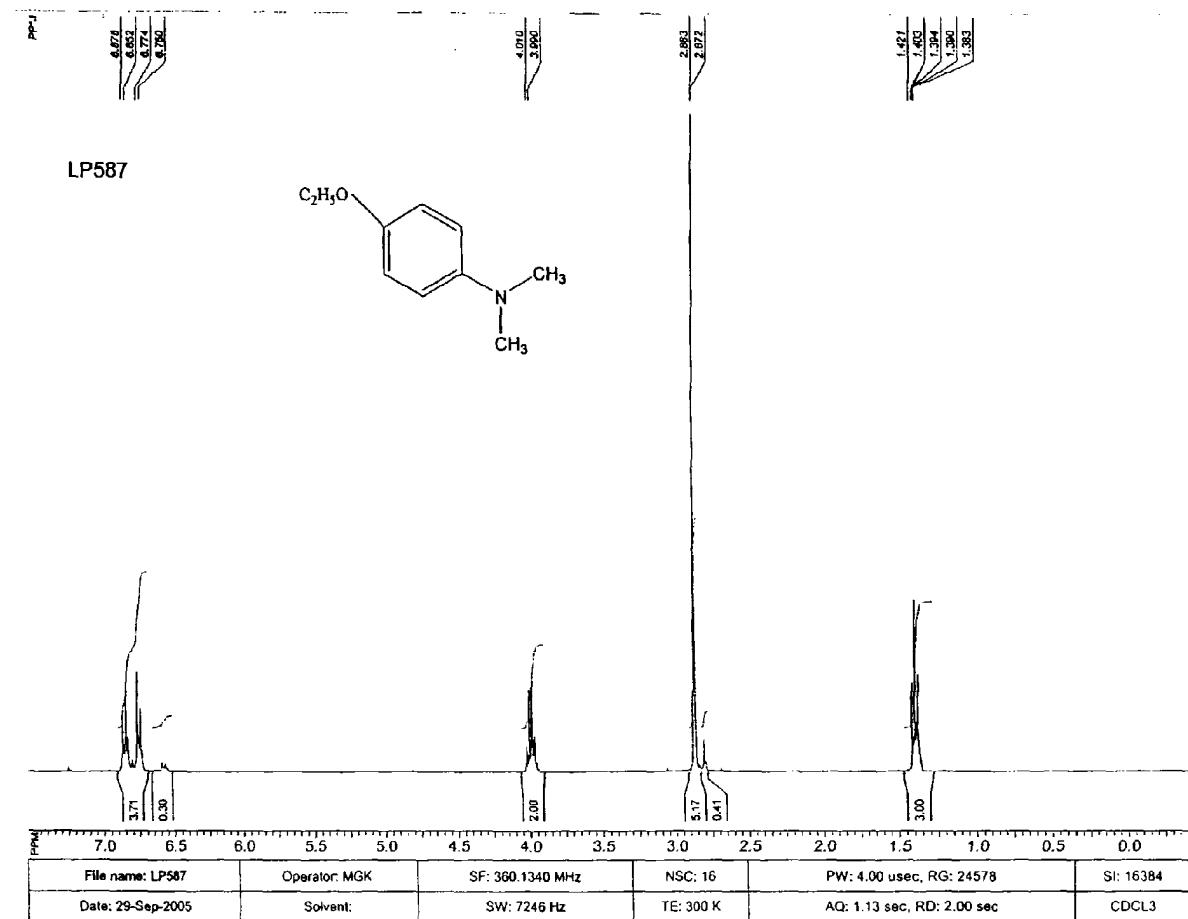
1

Фиг. 4

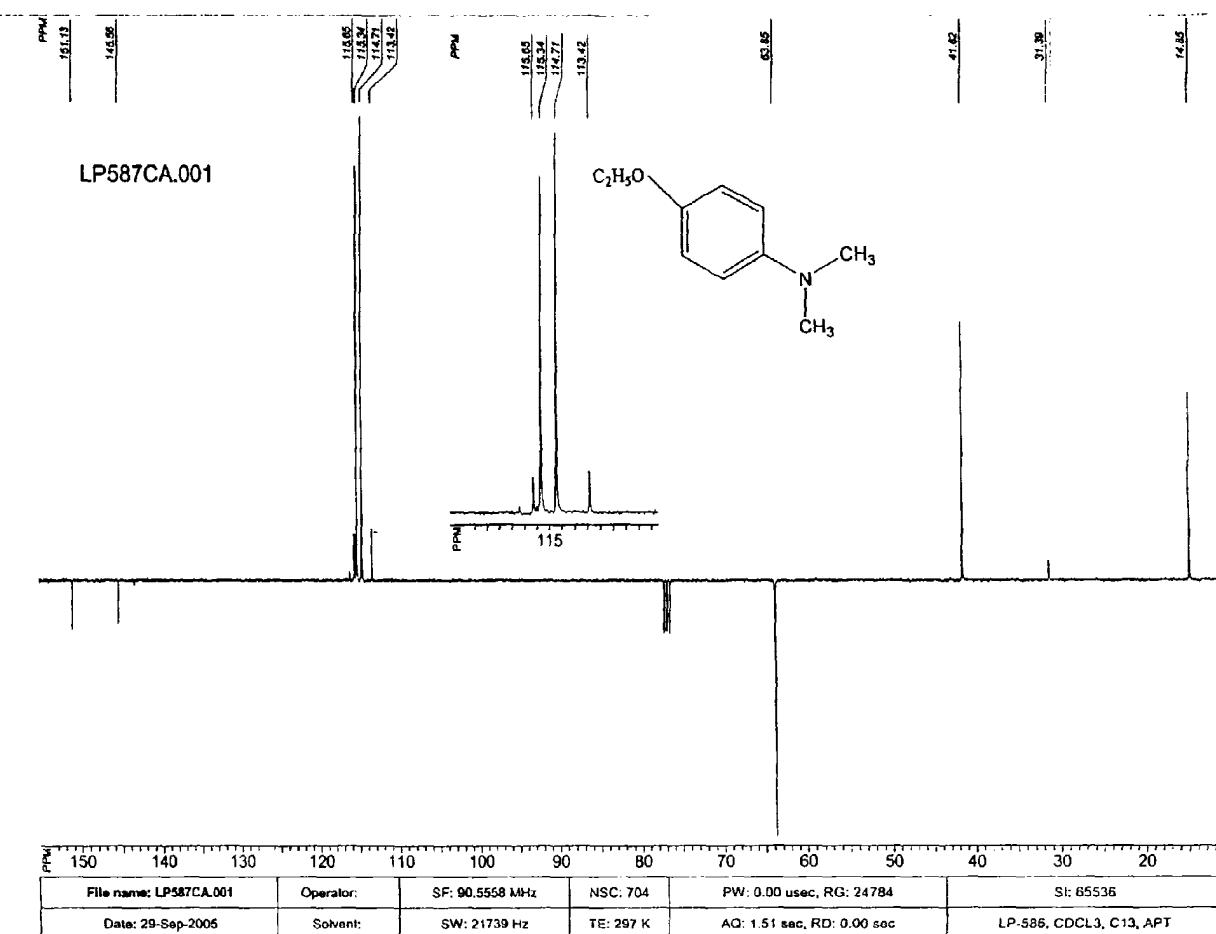
SPEC: anzor6785
 Samp: L1
 Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
 Oper: Luzhnov V. Client: Egorov
 Base: 121.8 Inten : 44587264 Inlet : GC
 Norm: 121.8 RIC : 96049876 Masses: 20 > 800
 Peak: 1000.00 mmu

Elapse: 10:14.7 168
 Start : 278
 #peaks: 94

**Фиг. 5**



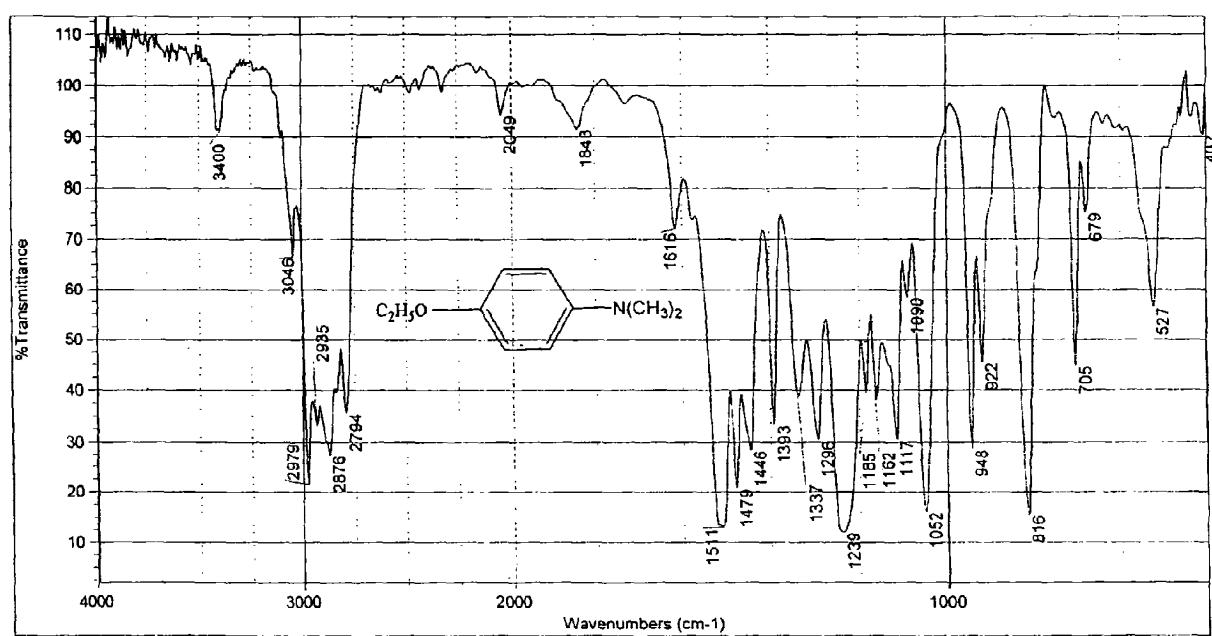
Фиг. 6



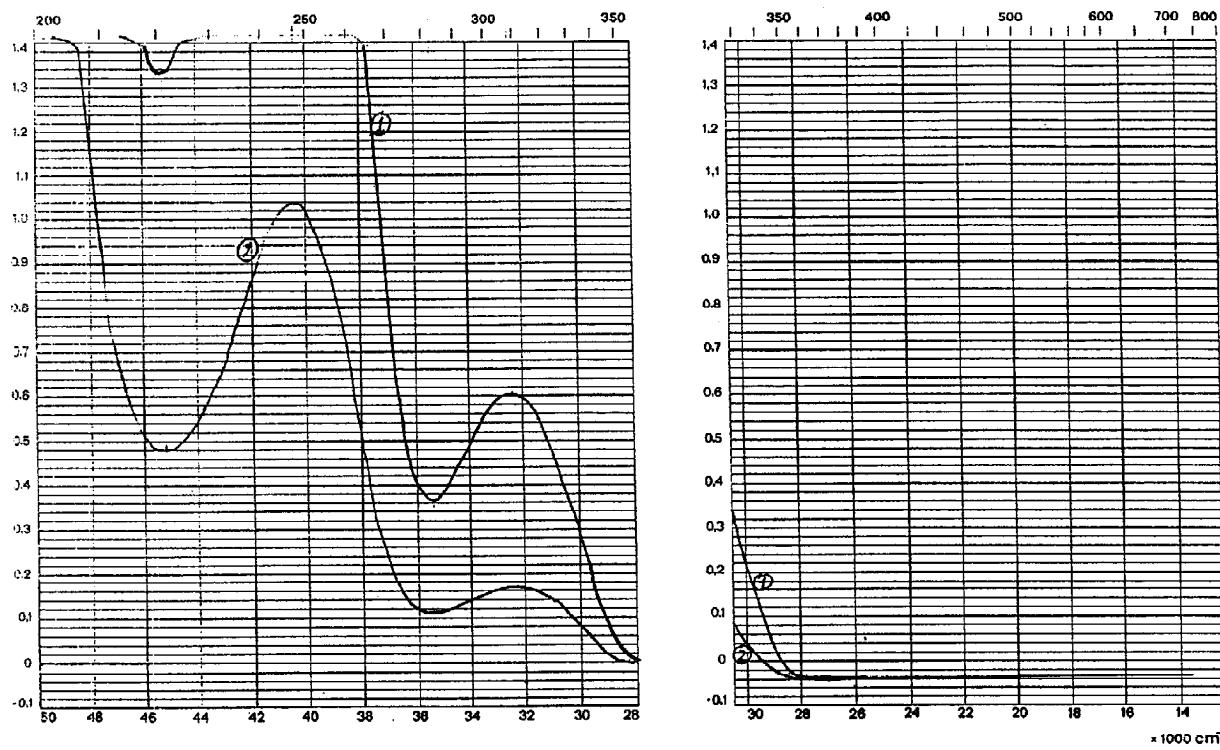
Фиг. 7

Tue Oct 11 14:27:50 2005

*11-10-05 LP 587. kapilar



Фиг. 8

SPECORD

Probe LP-587

Nr.

Datum/Name 5.10.1995

Konzentration

Schichtdicke

Vergleichsprüfung 35%anol

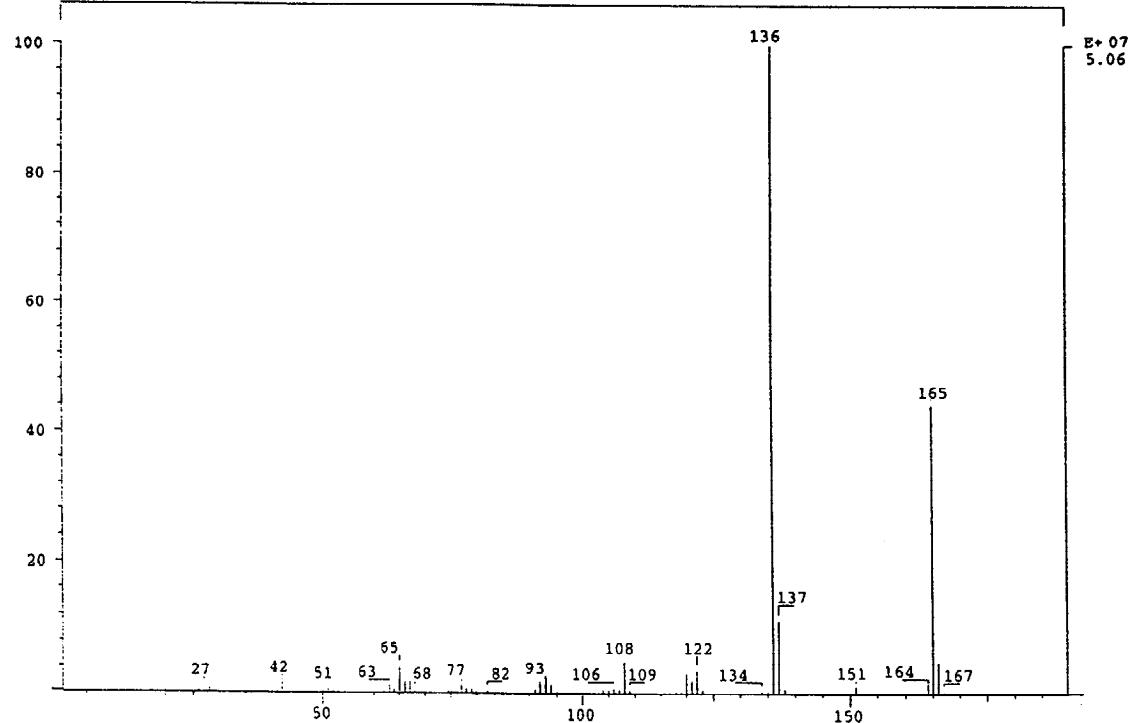
Meßbereich

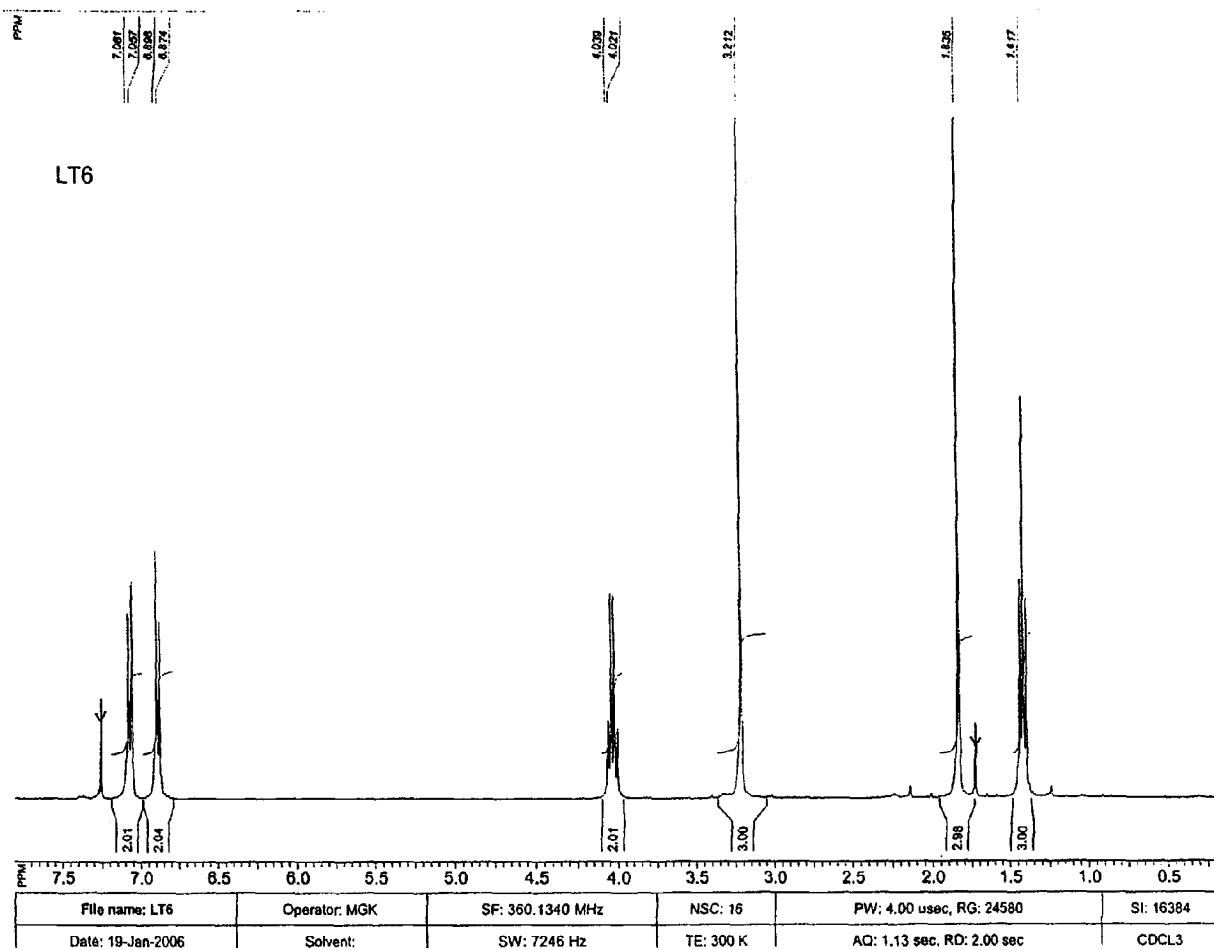
Maßstab

Registrierzeit

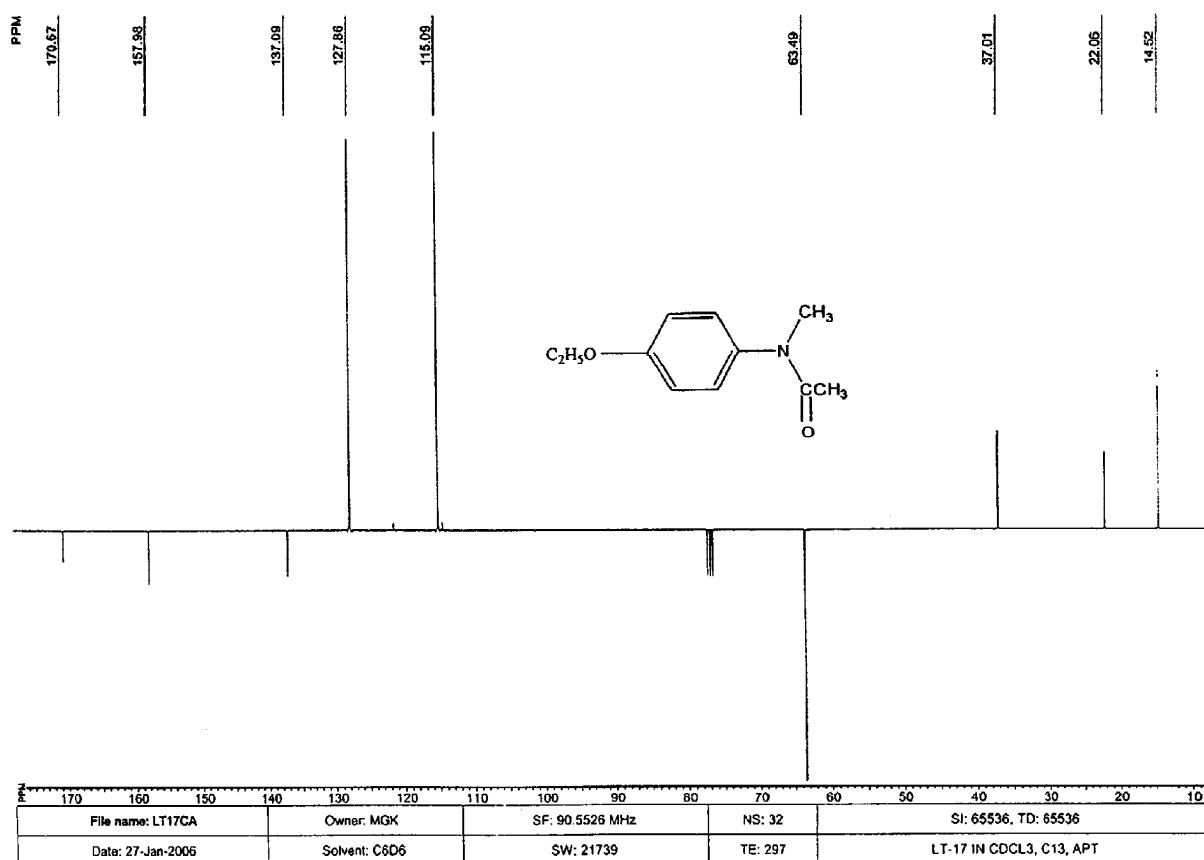
Фиг. 9

SPEC: anizor6062
 Samp: lp 587
 Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
 Oper: Luzhnov V. Client: Egorov
 Base: 136.0 Inten : 50648320 Inlet : GC
 Norm: 136.0 RIC : 109569570 Masses: 20 > 800
 Peak: 1000.00 mmu #peaks: 115

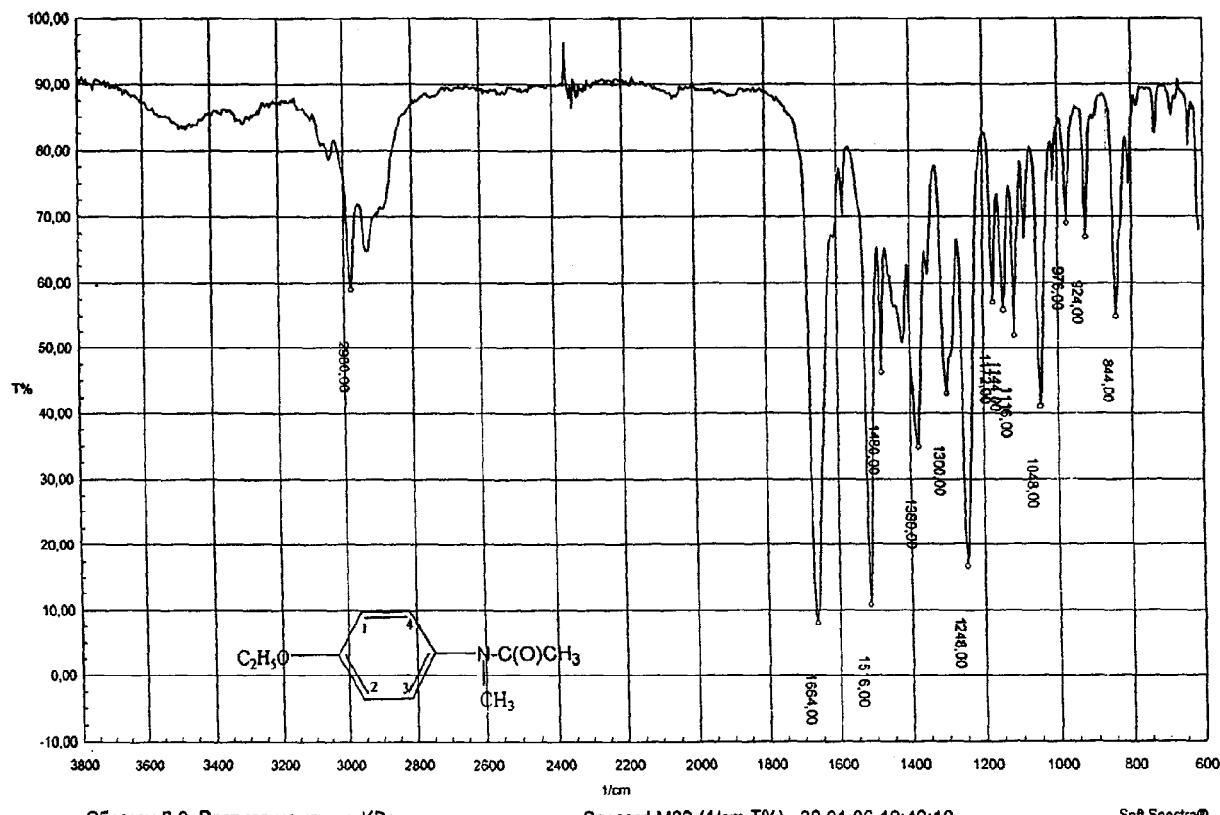
**Фиг. 10**



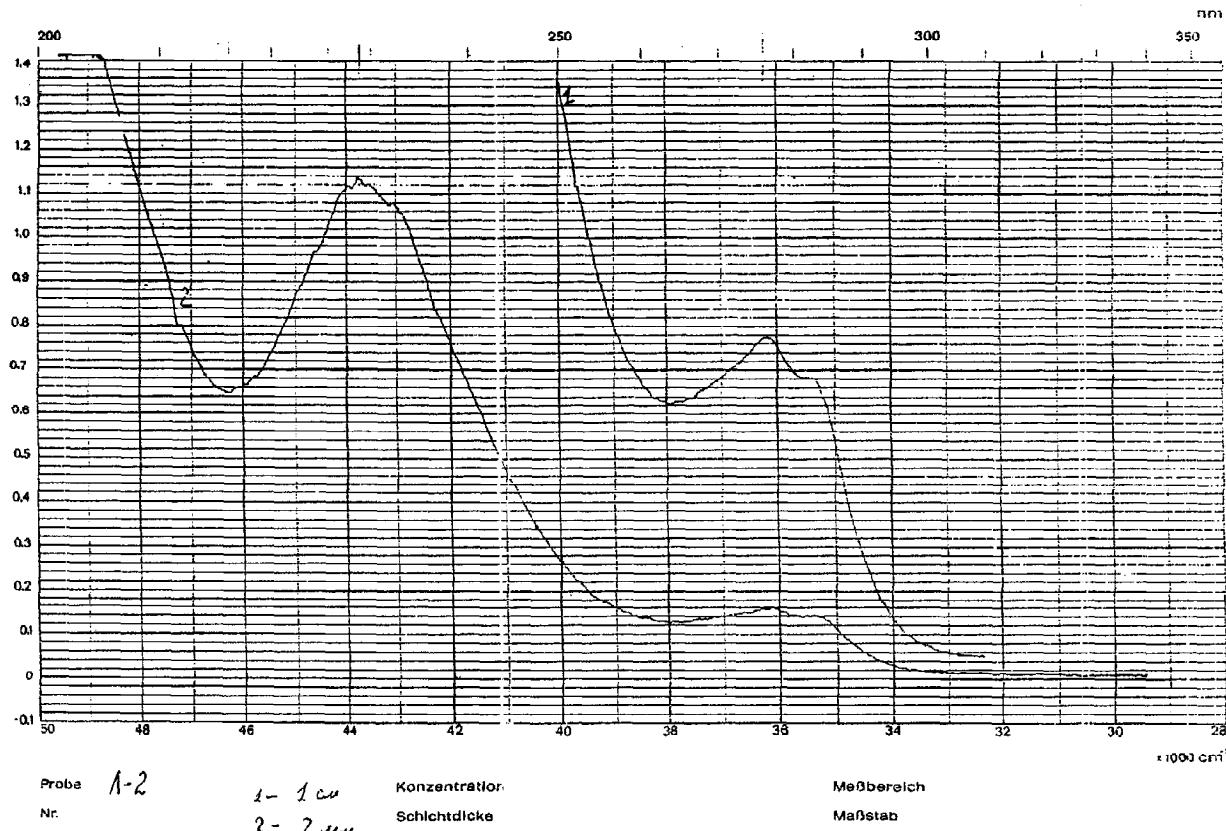
Фиг. 11



Фиг. 12



Фиг. 13

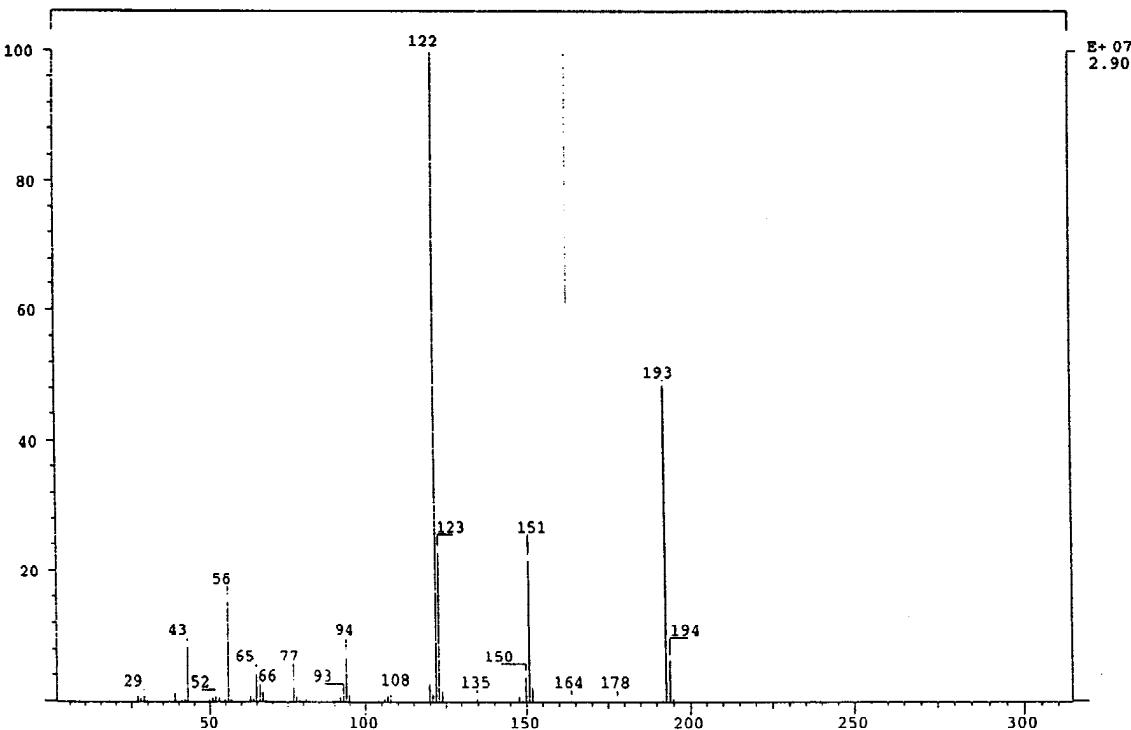
SPECORD

Фиг. 14

```

SPEC: anzor6786          Elapse: 13:24.2      272
Samp: L2                   Start : 548
Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
Oper: Luzhnov V.           Client: Egorov
Base: 121.9                 Inten : 28975872
Norm: 121.9                 RIC   : 80476085
Peak: 1000.00 mmu           Masses: 20 > 800
                           #peaks: 99

```



Фиг. 15