



(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: 2006111933/04, 12.04.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.04.2006

(45) Опубликовано: 10.11.2007 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2184767 C1 (ЗАО "НЕФТЕХИМИЯ"), 10.07.2002. WO 2005087901 A2 (THE ASSOCIATED OCTEL COMPANY LIMITED), 22.09.2005. US 4973336 A (GHEYSSENS 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,
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)

(54) ПРОИЗВОДНЫЕ ПАРА-МЕТОКСИАНИЛИНОВ, ПОВЫШАЮЩИЕ СТОЙКОСТЬ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ К ДЕТОНАЦИИ, И ТОПЛИВНАЯ КОМПОЗИЦИЯ (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:

Изобретение относится к применению N-ацетил-пара-метоксианилина, N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина, N-метил-пара-метоксианилина, N,N-диметил-пара-метоксианилина 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.

RU 2 309 944 C1

RU 2 309 944 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 309 944** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

C07C 217/82 (2006.01)

C07C 235/24 (2006.01)

C10L 1/223 (2006.01)

C10L 1/224 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2006111933/04, 12.04.2006**

(24) Effective date for property rights: **12.04.2006**

(45) Date of publication: **10.11.2007 Bull. 31**

Mail address:

**105554, Moskva, ul. Pervomajskaja, 66,
kv.135, T.K. Shirokovo**

(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 ogranichennoj otvetstvenost'ju
"IFOKHIM" (RU),
Kompanija s ogranichennoj otvetstvenost'ju
IFO (US)**

(54) **DERIVATIVES OF PARA-METHOXYANILINES 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-methoxyaniline and/or N-methyl-N-acetyl-para-methoxyaniline, and/or N-methyl-para-methoxyaniline, and/or N,N-dimethyl-para-methoxyaniline or their mixture without or together with oxygenates as components or

additive 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 2 309 944 C1

RU 2 309 944 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 экстралин, 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: ксилол, 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 20%) их содержании, гигроскопичность топлива.

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

Общеизвестно, что свойства соединений (веществ) зависят в основном не только от 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 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 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 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 сенсibiliзованно на всю систему и при этом тормозить другие факторы, преждевременно влияющие на этот процесс, например высокотемпературные воздействия (термическое), на систему, что является определяющим условием оптимальной работы двигателей внутреннего сгорания.

40 Ароматические амины могут в сочетании с углеводородными горючими (топливами), состоящими из смеси различных углеводородов, образовывать межмолекулярные связи с молекулами веществ, входящих в состав топлив, посредством возникновения комплексов с переносом заряда, π - комплексов, σ - комплексов, 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 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.

50 Известно применение метоксианилинов (анизидинов, аминоканолов) для получения фармацевтических препаратов - производных гваякола - и для синтеза азокрасителей (например, триарилметановых) [33, 39].

Известно применение N-ацетил-пара-метоксианилина (N-ацетил-пара-анизидина,

метацетина, пара-метоксиацетанилида) в качестве лекарственного препарата [40].

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 кислородными, причем по своим антидетонационным свойствам они превосходят известные по аналогичному применению ароматические амины и значительно эффективнее оксигенатов, а наличие в составе молекул таких соединений (веществ) 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 горючих (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 как оксигенаты (этил- или метил-трет-бутиловый эфир), так и ароматические амины (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, однако их большое содержание отрицательно влияет на резинотехнические детали, снижает теплотворную способность, увеличивает гигроскопичность топлива и его фазовую нестабильность [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 [17].

Задача эффективного повышения стойкости углеводородных горючих (топлив) к детонации решается использованием (применением) предложенных нами N-ацетил-пара-метоксианилина (N-ацетил-пара-анизидина), и/или N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина (N-метил-N-ацетил-пара-анизидина), и/или N-метил-пара-метоксианилина (N-монометил-пара-метоксианилина, N-метил-пара-анизидина), и/или N,N-диметил-пара-метоксианилина (N,N-диметил-пара-анизидина), индивидуальных или их смесей, или в качестве компонентов или присадок (добавок), и/или синергентов без или с оксигенатами.

Так как периодическая и патентная литература не содержит достаточно полных и убедительных подтверждений, определяющих правильность соответствия приводимых в ней названий и формул заявляемых нами 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-метоксианилина.

21,45 г (0,13 М) N-ацетил-пара-метоксианилина (пара-метоксиацетанилида), полученного согласно методикам, описанным в [34, 36, 37, 38], растворяли в 200 мл ацетона, добавляли 20 г (0,5 М) мелко растертого едкого натра. Смесь доводили до кипения, порциями приливали раствор 12,1 мл (0,195 М) йодистого метила в 50 мл ацетона. После 15 мин кипячения смеси максимально отгоняли ацетон. В реакционную массу добавляли 35 мл воды и перемешивали ее 5 мин при 50°C. Добавляли 100 мл толуола. Органический слой отделяли. Водный слой экстрагировали 50 мл толуола. Объединенный органический слой сушили над КОН и после фильтрации перегоняли в вакууме, собирая фракцию с Т.кип.=113-115°C при 1,5 мм рт.ст. После повторной перегонки в вакууме получили 19 г (81,6% от теор.) светло-желтой жидкости, закристаллизовавшейся на воздухе, N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина, с Т.пл.=52-53°C, $n_D^{60}=1,5187$, $d^{60}=0,92$.

Найдено: С 67,09; Н 7,24; N 7,83%. М+179 (масс-спектром). $C_{10}H_{13}NO_2$.

Вычислено: С 67,02; Н 7,31; N 7,83; О 17,85%. М 179,221.

Получение N-метил-пара-метоксианилина.

В круглодонную колбу на 0,15 л загружали 75 мл дистиллированной воды и при перемешивании прикалывали 14 мл концентрированной серной кислоты, затем добавили 19 г N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина. 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.=85-87°C при 2 мм рт.ст. Получили 15 г (95,86% от теор.) светло-желтой жидкости, закристаллизовавшейся на воздухе, N-метил-пара-метоксианилина, с температурой плавления Т.пл.=27-28°C, $n_D^{40}=1,5500$, $d^{40}=0,97$.

Найдено: С 70,00; Н 8,11; N 10,25%. М+137 (масс-спектром). $C_8H_{11}NO$.

Вычислено: С 70,04; Н 8,08; N 10,22; О 11,66%. М 137,183.

Получение N,N-диметил-пара-метоксианилина.

123 г (1 М) пара-анизидина растворяли в 100 мл сухого толуола. 315 г (2,5 М) диметилсульфата смешивали с 200 мл сухого толуола. 140 г (2,5 М) едкого калия растворяли в 260 мл воды. В колбу приливали треть раствора пара-анизидина и прикапывали треть раствора диметилсульфата и треть раствора щелочи полученный раствор перемешивали 15 мин, затем данную операцию осуществляют дважды. Реакционную массу перемешивали 30 мин при 70°C, затем охладили до 20°C и добавили раствор 20 г едкого калия в 25 мл воды. Полученную реакционную массу нагрели до 80°C, перемешивали в течение 30 мин и охлаждали до комнатной температуры. Отделяли органический слой, промывали его водой и сушили над безводным сульфатом натрия. После фильтрации отгоняли толуол при атмосферном давлении. Остаток перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с Т.кип.=93-97°C (при 3 мм рт.ст.). Дистиллят смешивали с 40 мл гексана. Раствор вымораживали при -5°C в течение 12 ч. Осадок отфильтровывали, промывали 15 мл холодного гексана и сушили в вакууме. Получили 65 г (52,8% от теор.) желтоватых кристаллов N,N-диметил-пара-анизидина с температурой плавления вещества Т.пл.=40-42°C, $n_D^{50}=1,5455$, $d^{50}=0,97$.

Найдено: С 71,40; Н 8,71; N 9,2%. М+151 (масс-спектром). $C_9H_{13}NO$.

Вычислено: С 71,49; Н 8,67; N 9,26; О 10,58%. М 151,21.

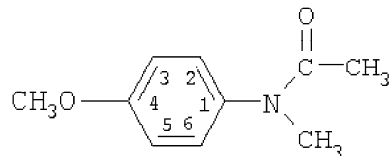
Получение N-метил-пара-метоксианилина и N,N-диметил-пара-метоксианилина.

N-Монометил-пара-метоксианилин и N,N-диметил-пара-метоксианилин 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-N-ацетил-пара-метоксианилина методом ЯМР.



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

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

синглет протонов метильной группы ацильного заместителя при 1,81 м.д.;

синглет протонов метильной группы при атоме азота при 3,19 м.д.;

синглет протонов метоксигруппы при 3,79 м.д.;

дублет двух протонов при атомах С6 и С2 при 6,88 м.д. с J (H-H)=8,64 Гц;

дублет двух протонов при атомах С3 и С5 при 7,07 м.д. с J (H-H)=8,64 Гц.

В спектре ЯМР ^{13}C (фиг.2) наблюдаются следующие сигналы резонансов углеродных атомов молекулы:

при 22,00 м.д. - сигнал метильного углерода ацетильной группы;

при 36,97 м.д. - сигнал от метильного атома углерода при атоме N;

при 55,19 м.д. - сигнал атома углерода метоксигруппы;

при 114,56 м.д. - сигнал от двух атомов углерода С3 и С5;

при 127,85 м.д. - сигнал от двух атомов углерода С6 и С2;

при 137,39 м.д. - сигнал атома углерода при атоме азота в ароматическом кольце;

при 158,78 м.д. - сигнал атома углерода при атоме кислорода в ароматическом кольце;

при 170,67 м.д. - сигнал карбонильного атома углерода.

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

Исследования N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина методом ИК-спектроскопии.

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

Спектр N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина (фиг.3) содержит полосы поглощения с максимумами при 640, 676, 736, 800, 924, 948, 972, 1084, 1108, 1144, 1172, 1192, 1420, 1448, 1468 и 1560 cm^{-1} (слабой интенсивности), при 840, 1028, 1288, 1300 и 1384 cm^{-1} (средней интенсивности), при 1248, 1516, 1648 и 1664 cm^{-1} (высокой интенсивности). Последняя полоса характерна для амидного карбонила. Характеристические полосы поглощения валентных колебаний связи C-H проявляются при 2840, 2900, 2920, 2960, 3010 и 3040 cm^{-1} .

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

Исследования N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина методом УФ-спектроскопии.

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

В УФ-спектрах N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина (фиг.4) с характерной концентрационной зависимостью интенсивности полос поглощения отмечаются максимумы при 203, 230 и 277 нм, плечо при 280 нм и минимумы при 217 и 265 нм.

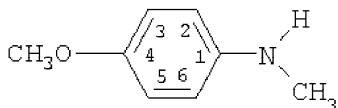
Масс-спектрометрические исследования

N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина.

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.5) наблюдается пик молекулярного иона $[M]^+$ с m/z 179 (относительная интенсивность 52%), пик иона $[M-COCH_3+H]^+$ с m/z 137 (23%), пик иона $[M-CO-2CH_3+H]^+$ с m/z 122, 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 (24%) и 43 (15%).

Исследование N-метил-пара-метоксианилина методом ЯМР.



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

В спектре ЯМР 1H N-метил-пара-метоксианилина (фиг.6) наблюдаются следующие сигналы резонансов протонов молекулы:

синглет протонов метильной группы при атоме N при 2,81 м.д.;

уширенный синглет протона при атоме азота (группы NH) при 3,40 м.д.;

синглет протонов метоксигруппы при 3,76 м.д.;

дублет двух протонов при атомах C2 и C6 при 6,59 м.д. $J(H-H)=8,64$ Гц;

дублет двух протонов при атомах C3 и C5 при 6,82 м.д. $J(H-H)=8,64$ Гц.

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

при 31,46 м.д. - сигнал от метильного атома углерода при атоме N;

при 55,76 м.д. - сигнал атома углерода метоксигруппы;

при 113,52 м.д. - сигнал от двух атомов углерода C2 и C6;

при 114,87 м.д. - сигнал от двух атомов углерода C3 и C5;

при 143,69 м.д. - сигнал атома углерода при атоме азота в ароматическом кольце;

при 152,02 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-метил-пара-метоксианилина.

Исследования N-метил-пара-метоксианилина методом ИК-спектроскопии.

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

Спектр N-метил-пара-метоксианилина (фиг.8) содержит полосы поглощения с максимумами при 724, 1064, 1104, 1156, 1180, 1428, 1440 и 1624 cm^{-1} (слабой интенсивности), при 824, 1032, 1312 cm^{-1} (средней интенсивности), при 1236 и 1516 cm^{-1} (высокой интенсивности). Характеристические полосы поглощения валентных колебаний связи C-H проявляются при 2812, 2832, 2900, 2930, 2955, 2976 и 3000 cm^{-1} .

Полоса 3392 cm^{-1} соответствует поглощению NH-группы.

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

Исследования N-метил-пара-метоксианилина методом УФ-спектроскопии.

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

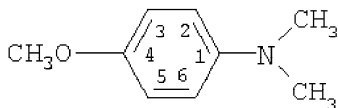
В УФ-спектрах N-метил-пара-метоксианилина (фиг.9) с характерной концентрационной зависимостью интенсивности полос поглощения отмечаются максимумы при 208, 244 и 308 нм и минимумы при 219 и 276 нм.

Масс-спектрометрические исследования
N-метил-пара-метоксианилина.

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-метоксианилина (фиг.10) наблюдается пик молекулярного иона $[M]^+$ с m/z 137 (относительная интенсивность 73%), пик иона $[M-CH_3]^+$ с m/z 122 (100%), пик иона с m/z 94 (14%), а также малоинтенсивные пики продуктов распада с m/z 108, 77, 65 и 52.

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



Спектры ЯМР 1H и ^{13}C раствора N,N-диметил-пара-метоксианилина (4-метокси-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-метоксианилина (фиг.11) наблюдаются следующие сигналы резонансов протонов молекулы:

синглет протонов двух метильных групп при атоме N при 2,88 м.д.;
синглет протонов метоксигруппы при 3,78 м.д.;
дублет двух протонов при атомах C6 и C2 при 6,77 м.д. J (H-H)=9,36 Гц;
дублет двух протонов при атомах C3 и C5 при 6,86 м.д. J (H-H)=9,36 Гц.

В спектре ЯМР ^{13}C N,N-диметил-пара-метоксианилина (фиг.12) наблюдаются следующие сигналы резонансов углеродных атомов молекулы:

при 41,81 м.д. - сигнал от двух метильных атомов углерода при атоме N;
при 55,80 м.д. - сигнал атома углерода метоксигруппы;
при 114,73 м.д. - сигнал от двух атомов углерода C6 и C2;
при 114,93 м.д. - сигнал от двух атомов углерода C3 и C5;
при 145,88 м.д. - сигнал атома углерода при атоме азота в ароматическом кольце;
при 152,09 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-метоксианилина.

Исследования N,N-диметил-пара-метоксианилина методом ИК-спектроскопии.

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

Спектр N,N-диметил-пара-метоксианилина (фиг.13) содержит полосы поглощения с максимумами при 804, 948, 1064, 1132, 1184, 1304, 1348, 1444 cm^{-1} (слабой интенсивности), при 820, 1040 cm^{-1} (средней интенсивности), а также характеристические полосы поглощения валентных колебаний связи C-O при 1252 cm^{-1} (сильная), C=C при 1520 cm^{-1} (сильная) и 1620 cm^{-1} (слабая), и связи C-H при 2800, 2832, 2948, 2996 cm^{-1} .

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

Исследования N,N-диметил-пара-метоксианилина методом УФ-спектроскопии.

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

В УФ-спектрах N,N-диметил-пара-метоксианилина (фиг.14) с характерной концентрационной зависимостью интенсивности полос поглощения отмечаются максимумы при 207, 247 и 310.

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

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-метоксианилина (фиг.15) наблюдается пик молекулярного иона $[M]^+$ с m/z 151 (относительная интенсивность 72%), пик иона $[M-CH_3]^+$ с m/z 136 (100%), а также малоинтенсивные пики (менее 10%) продуктов распада последнего с m/z 120, 108, 93 и 65.

5 Впервые нами были получены и исследованы спектральными методами и элементарным анализом N-метил-пара-метоксианилин, N,N-диметил-пара-метоксианилин и N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилин, а также определены их температуры плавления, кипения и пр.

Типичные примеры, подтверждающие эффективность указанных соединений, смесей.

10 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 и бензине газовом стабильном (БГС), др.товарных бензинах.

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

20 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-метоксианилина и N-метиланилина в соотношении 1:1, взятого 1,3 мас.% по отношению к эталонной топливной смеси дал прирост ОЧ на 7,5 ед. (ОЧМ) и 9 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 металлсодержащими.

25 Пример 3. N,N-Диметил-пара-метоксианилин, взятый 1,3 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси, дал прирост ОЧ 1,4 ед. (ОЧМ) и 2,3 ед. (ОЧИ).

Пример 4. Смесь N-ацетил-пара-метоксианилина и ацетона в соотношении 1:1 соответственно, взятую 3 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси дал прирост ОЧ 2,5 ед. (ОЧМ) и 4,5 ед. (ОЧИ).

30 Пример 5. Смесь N-метил-пара-метоксианилина и N,N-диметил-пара-метоксианилина в соотношении 1:1, взятую 2 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси дал прирост ОЧ 6 ед. (ОЧМ) и 7,8 ед. (ОЧИ).

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

Пример 7. Смесь N-метил-пара-метоксианилина, N,N-диметил-пара-метоксианилина, МТБЭ в соотношении 1:1:1, взятую 3 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси дала прирост ОЧ 7,8 ед. (ОЧМ) и 9,5 ед. (ОЧИ).

40 Пример 8. Смесь N,N-диметил-пара-метоксианилина и изопропилового спирта в соотношении 1:1 соответственно, взятую 5 мас.%, по отношению к бензину прямой гонки дала прирост ОЧ 7,5 ед. (ОЧМ) и 8,5 ед. (ОЧИ).

Пример 9. Смесь N,N-диметил-пара-метоксианилина и МТБЭ в соотношении 1:1 соответственно, взятую 3 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси дала прирост ОЧ на 4 ед. (ОЧМ) и 5,6 ед. (ОЧИ).

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

50 Пример 11. Смесь N-метил-пара-метоксианилин и метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) в соотношении 1:1 соответственно, взятую 3%, по отношению к эталонной топливной смеси дала прирост ОЧ на 8,5 ед. (ОЧМ) и 10,2 ед. (ОЧИ).

Пример 12. Смесь N-метил-пара-метоксианилин и метанола в соотношении 1:1 соответственно, взятый 5 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси дала прирост ОЧ на 9 ед. (ОЧМ) и 12 ед. (ОЧИ).

Пример 13. N-Метил-N-ацетил-пара-метоксианилин, взятый 2 мас.%, по отношению к эталонной топливной смеси дал прирост ОЧ 1,2 ед. (ОЧМ) и 3,5 ед. (ОЧИ).

Пример 14. N-Метил-пара-метоксианилин, взятый 5 мас.%, по отношению к бензину прямой гонки дал прирост ОЧ 18 ед. (ОЧМ) и 21 ед. (ОЧИ).

5 В качестве оксигенатов также были использованы, проверены и получены сходные результаты с фенолом, 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, ацетоном и их смесями.

10 Сходные результаты получены на образцах бензина прямой гонки (из нефти), бензина газового стабильного (БГС), авиационного бензина, авиационного керосина, товарных бензинов марок АИ 80, АИ 92, АИ 95, АИ 98.

Источники информации

1. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение.
15 Справочник. / И.Г.Анисимов, К.М.Бадыштова, С.А.Бнатов и др. Под ред. В.М.Школьников. Издание второе, переработанное и дополненное. - Москва.: Издательский центр «Техинформ», 1999. - 596 с., ил.

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

20 3. Е.С.Хотинский. Курс органической химии. - Харьков.: Издательство Харьковского ордена Трудового Красного Знамени государственного университета им. А.М.Горького, 1959. - 724 с.

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

25 5. А.Е.Чичибабин. Основные начала органической химии. Том I. - Москва.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1963. - 912 с.

6. Н.Л.Глинка. Общая химия. Издание двенадцатое. - Москва, Ленинград.: Издательство «Химия», 1965. - 688 с.

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

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.

35 9. А.С. 152526, кл. С10L 1/18; С10L 1/26 (СССР). Присадка к бензинам (В.А.Зайцев, А.Н.Несмеянов, К.И.Анисимов, М.О.Лернер, А.А.Егорова и др. - Оpubл. в БИ, 1963, №1.

10. Патент 2032708, кл. С10L 1/18 (РФ). Антидетонационная присадка к бензину. - Оpubл. 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.

40 12. Патент 2064965, кл. С10L 1/18, 1/20 (РФ). Многофункциональная присадка к бензину «Экстравит-Ф». - Оpubл. в БИ 1996, №22.

13. Патент 461512, кл. С10L 1/18. (СССР). Топливная композиция. Херберт Майерхоффер, Вильгельм Шнайдер, Хардо Нюринг и Вольфганг Экспер.- Оpubл. в БИ 1975, №7.

45 14. Патент 2078118, кл. С10L 1/18, 1/22. Многофункциональная присадка к углеводородным топливам для двигателей внутреннего сгорания и топливная композиция, ее содержащая. Ребров И.Ю. - Оpubл. в БИ 27.04.1997, №12.

15. Патент 2184767, кл. С10L 1/18, С10L 1/22 (РФ). Добавка к бензину и автомобильное топливо, ее содержащее. Аветисян В.Е. Дата публикации: 2002.07.10.

50 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.

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

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

20. Дж.Робертс, 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.

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.

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.

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.

33. Краткая химическая энциклопедия. Ред. кол. И.Л.Кнунянц (отв. ред.) и др. т.1. - М.: Советская энциклопедия, 1961 (Энциклопедии. Словари. Справочники), т.1. А-Е. 1961, 1262 стр. с ил.

34. А.М.Беркенгейм. Химия и технология синтетических лекарственных средств. - Москва.: ОНТИ, Главная редакция химической литературы, 1935. - 642 с.

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. Препаративная органическая химия. Издание 2-е, М.: Госхимиздат, 1964.

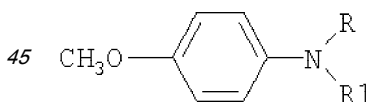
38. Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. Изд. 2-е, пер. и доп. - М.: Химия, 1974. - 376 с., 18 табл., 113 рис.

39. Chemistri of carbon compraunds, ed. By E.H. Rodd, v.3, pt. A. Amst. [a.o.], 1954, p.452.

40. Нестероидные обезболивающие противовоспалительные средства. - К.: Вища школа, 1996. - 128 с.

Формула изобретения

1. Применение соединений общей формулы I



I

50 выбранных из N-метил-пара-метоксианилина, N,N-диметил-пара-метоксианилина, N-метил-N-пара-метоксианилина, обладающих антидетонационными свойствами, для получения высокооктановых углеводородных топлив.

2. Применение N-ацетил-пара-метоксианилина, и/или N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилина, и/или N-метил-пара-метоксианилина, и/или N,N-диметил-пара-

метоксианилина, 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.

3. Высокооктановые топливные композиции, отличающиеся тем, что в качестве
5 компонентов или присадок они содержат N-ацетил-пара-метоксианилин, и/или N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилин, и/или N-метил-пара-метоксианилин, и/или N,N-диметил-пара-метоксианилин, или их смеси, взятые в массовых соотношениях 0,1-30% по отношению к углеводородным топливам.

4. Высокооктановые топливные композиции, отличающиеся тем, что в качестве
10 компонентов или присадок для повышения октанового числа углеводородных топлив они содержат N-ацетил-пара-метоксианилин, и/или N-метил-N-ацетил-пара-метоксианилин, и/или N-метил-пара-метоксианилин, и/или N,N-диметил-пара-метоксианилин, или их смеси, и оксигенаты при содержании соответствующих анилинов или их смеси 0-95 мас.% и
15 остальное до 100 мас.% оксигенаты, и их количестве 0,1-30 мас.% по отношению к углеводородным топливам.

20

25

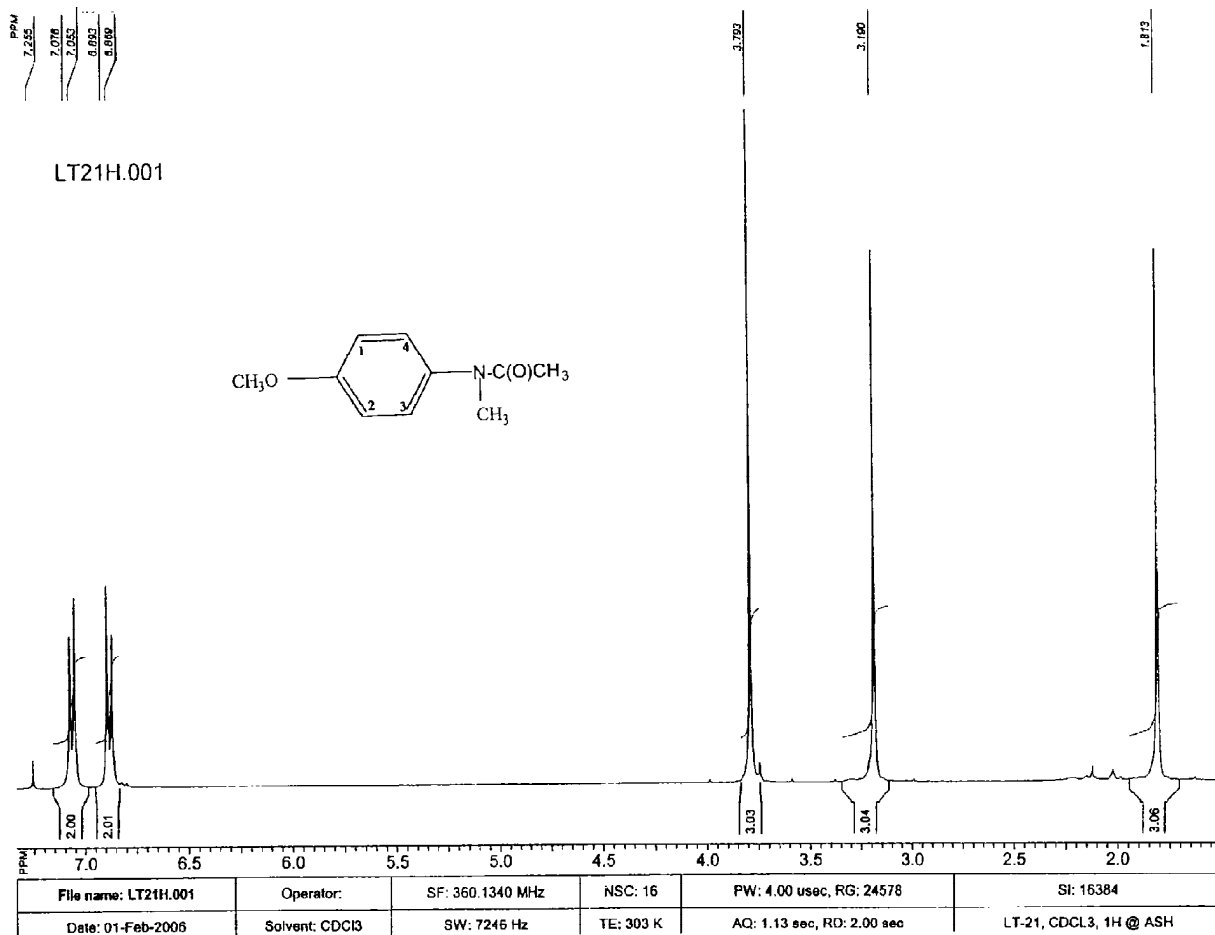
30

35

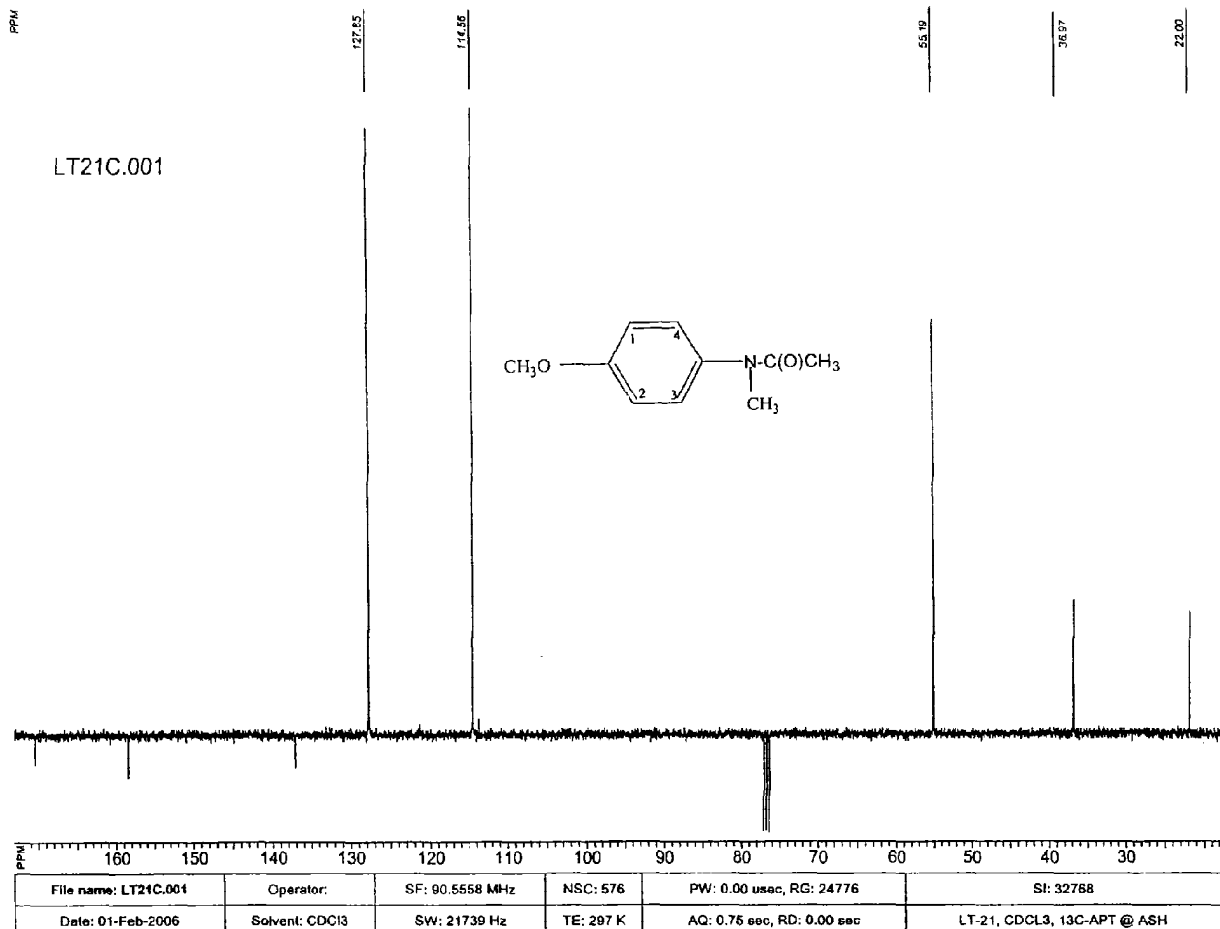
40

45

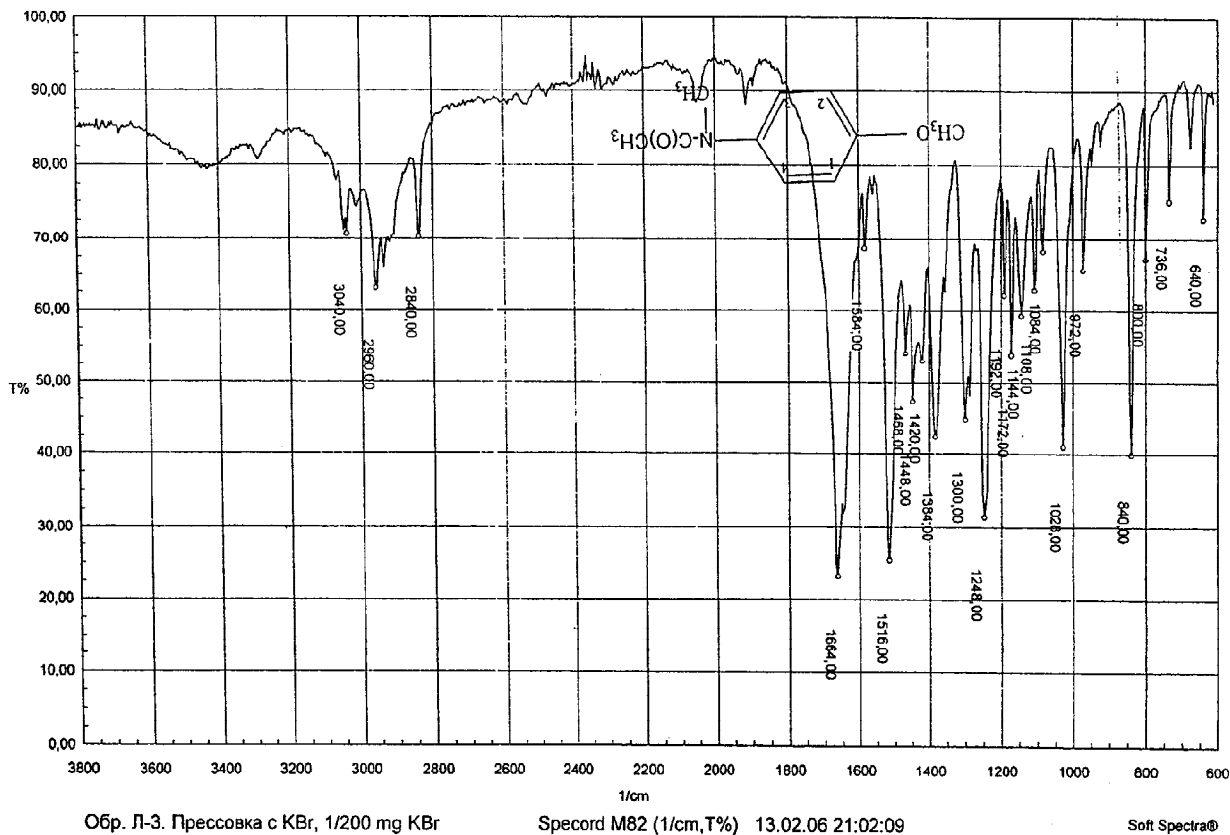
50



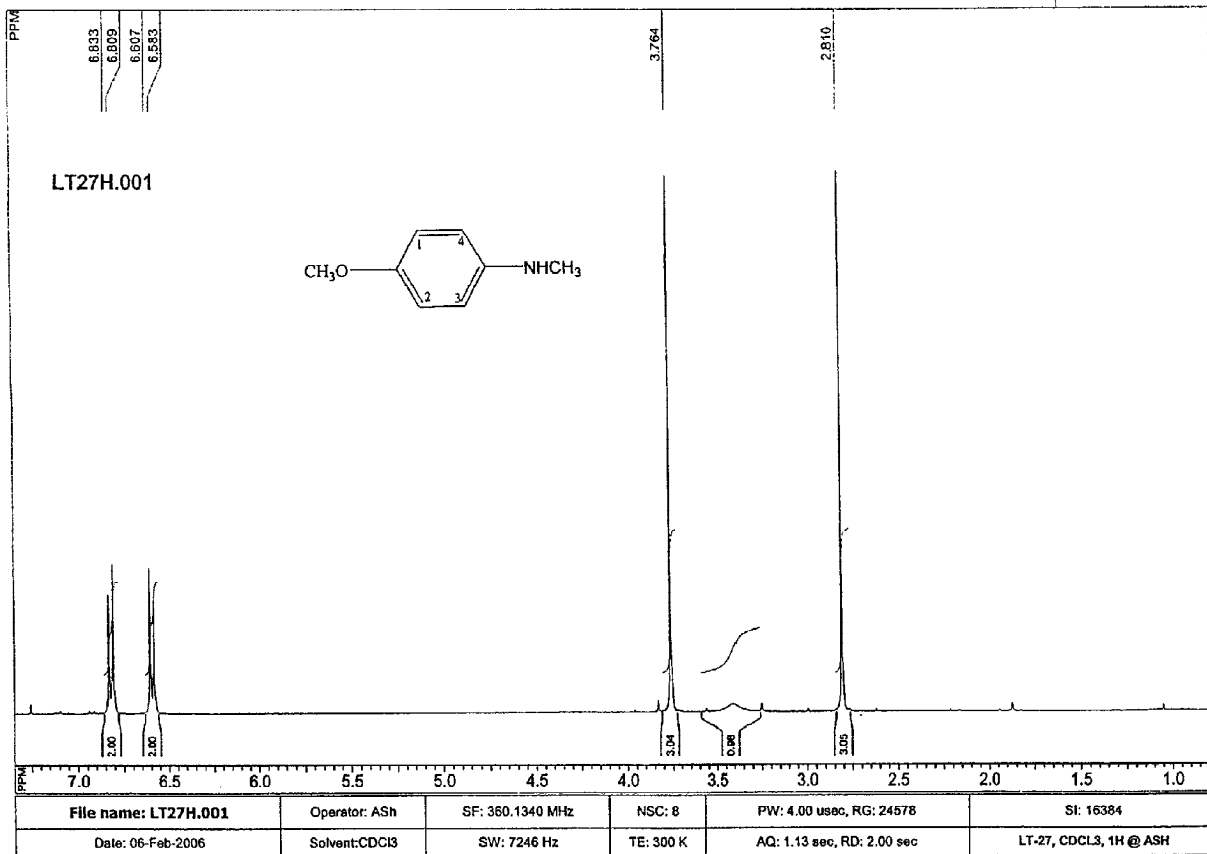
Фиг. 1



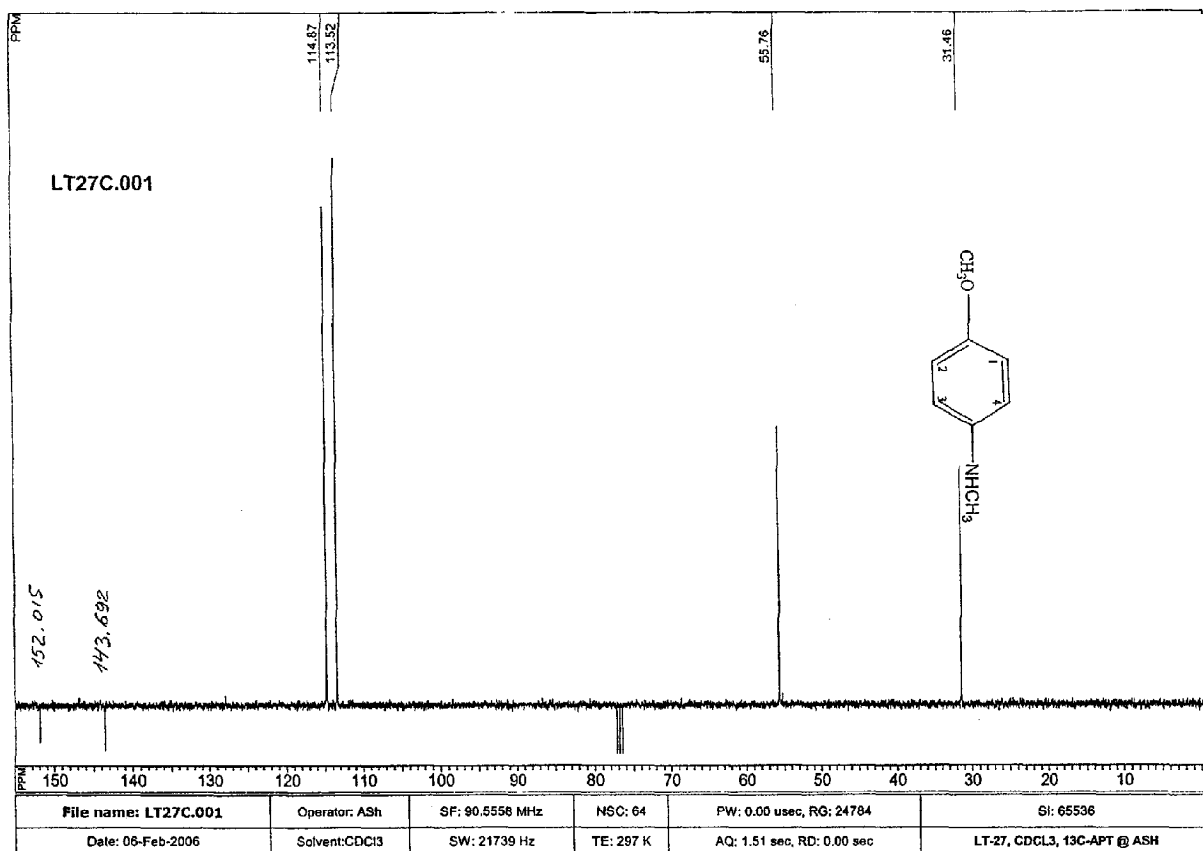
Фиг. 2



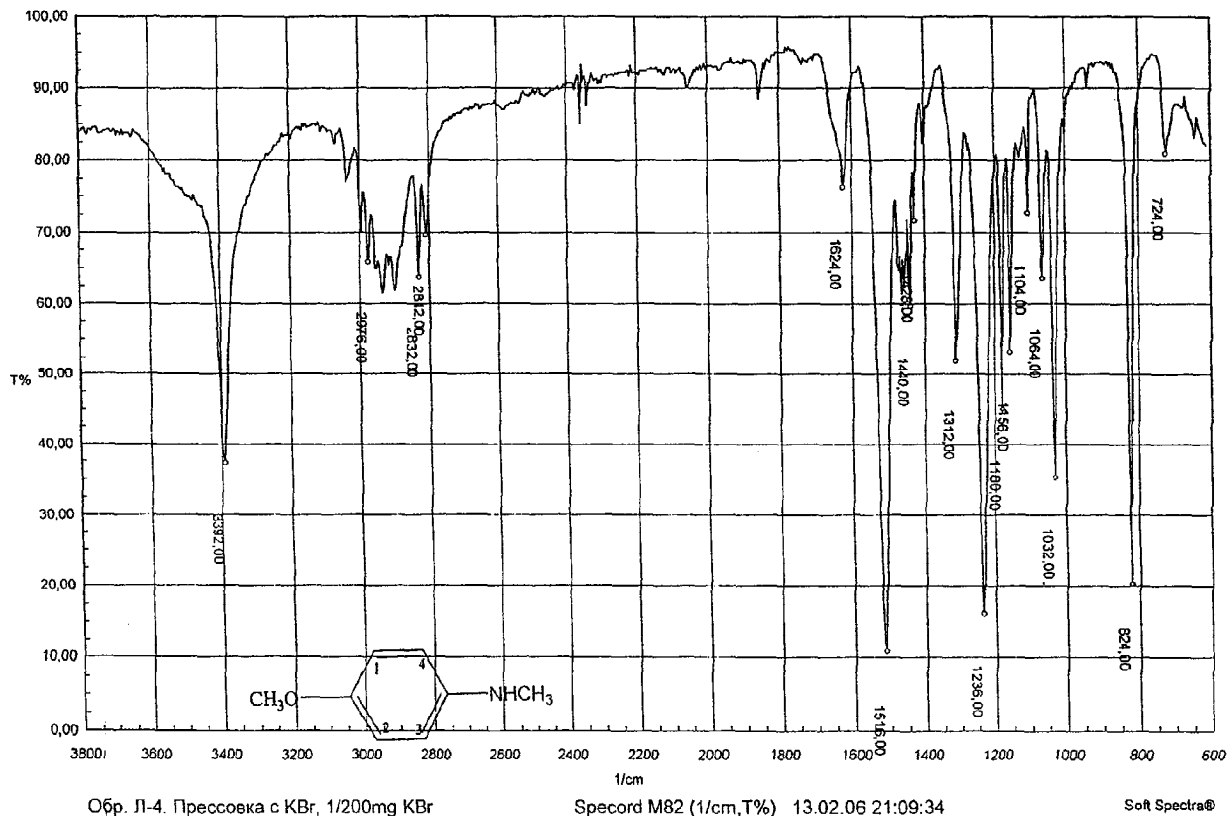
Фиг. 3



Фиг. 6

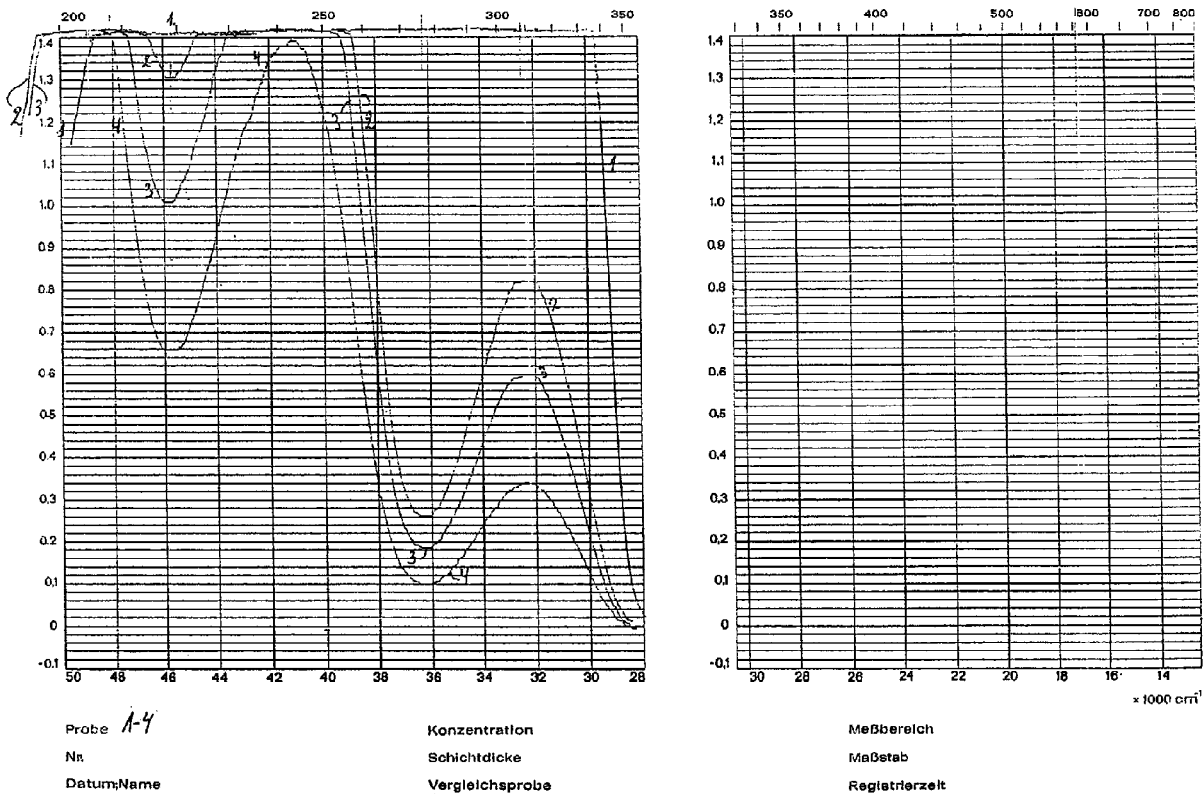


Фиг. 7

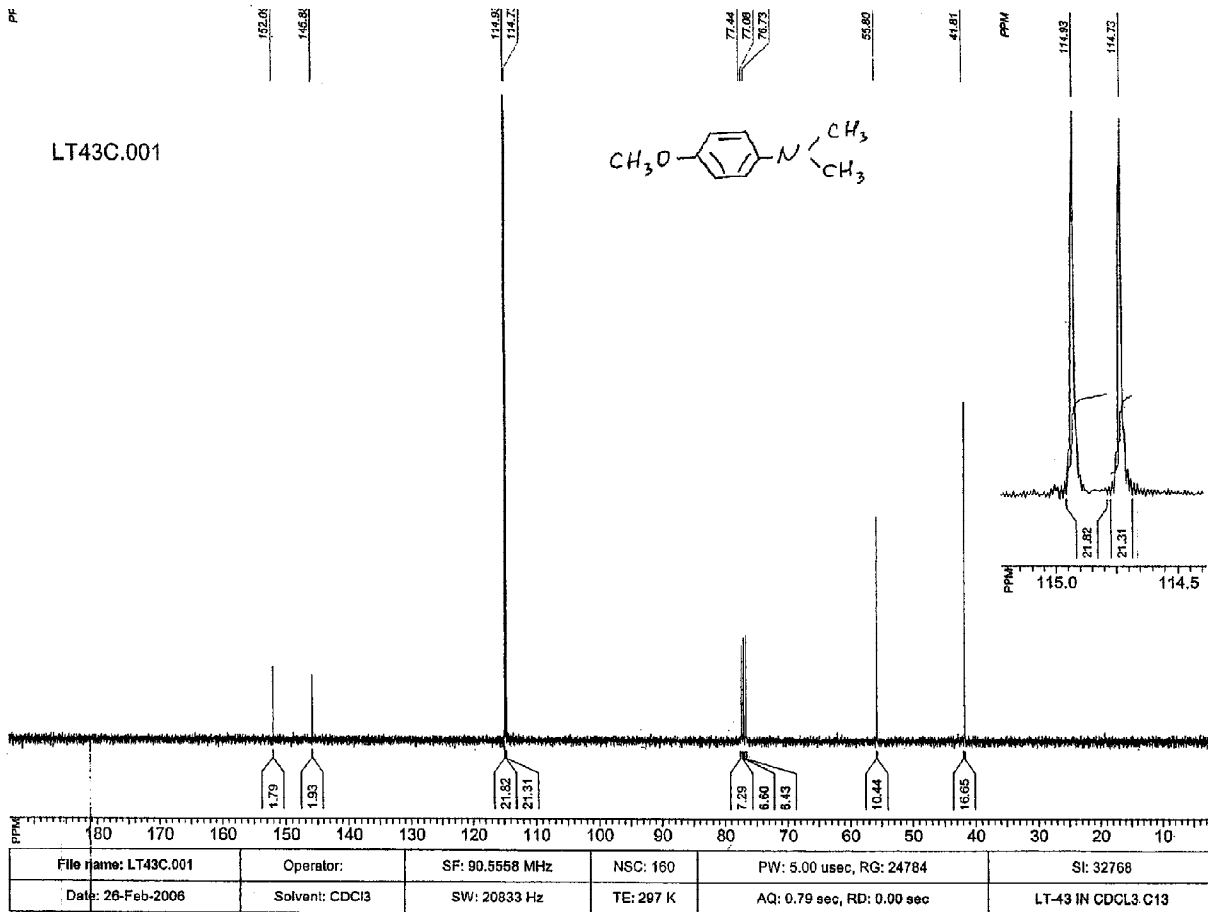


Фиг. 8

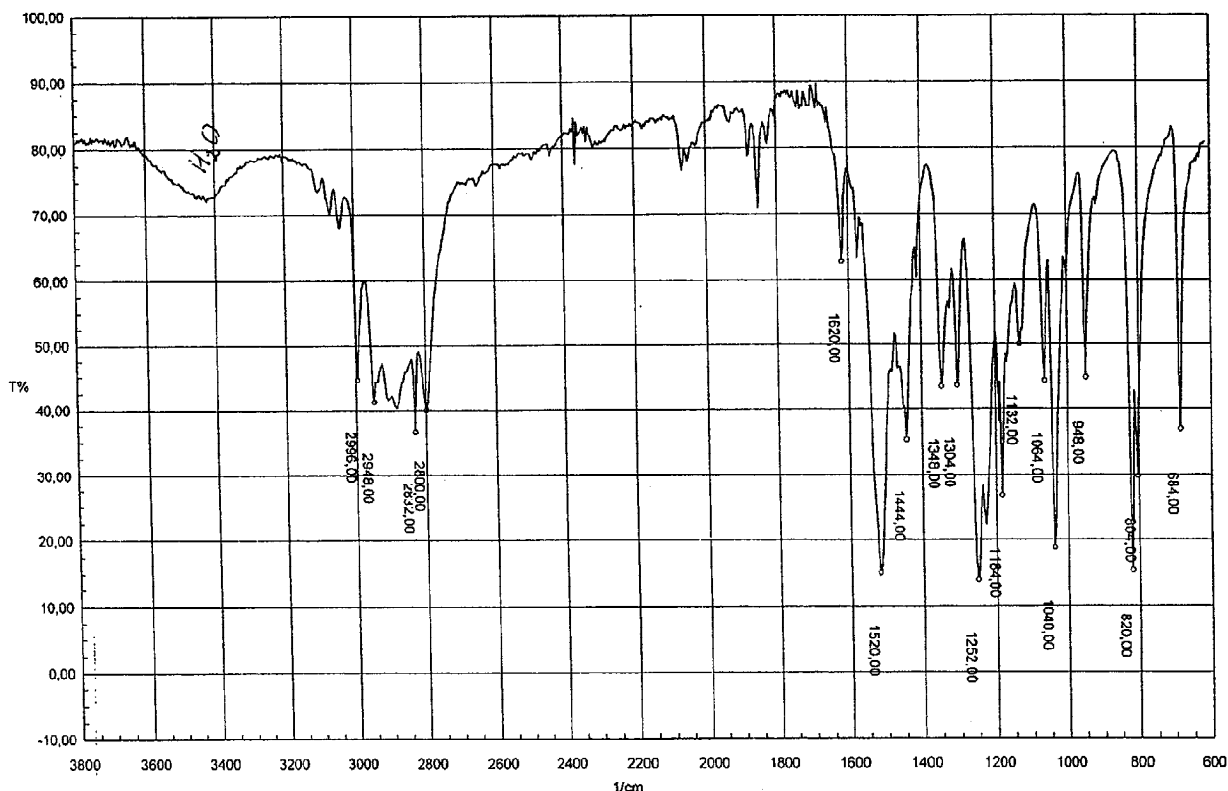
SPECORD



Фиг. 9



Фиг. 12



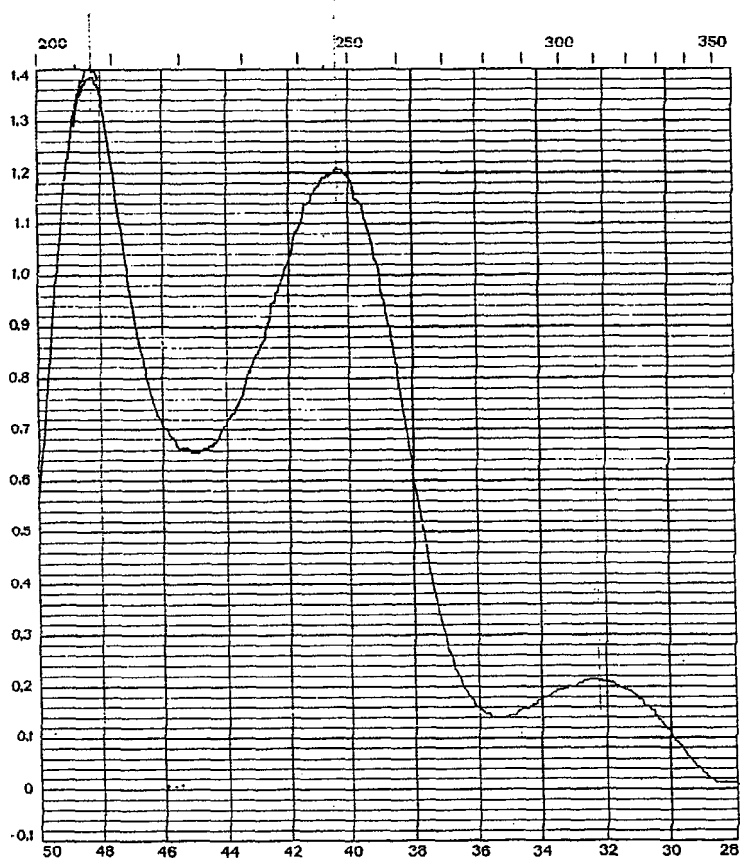
Обр. Л-5. Прессовка с KBr, 2/200 mg KBr

Specord M82 (1/cm, T%) 22.03.06 19:31:03

Soft Spectra®

Фиг. 13

SPECORD

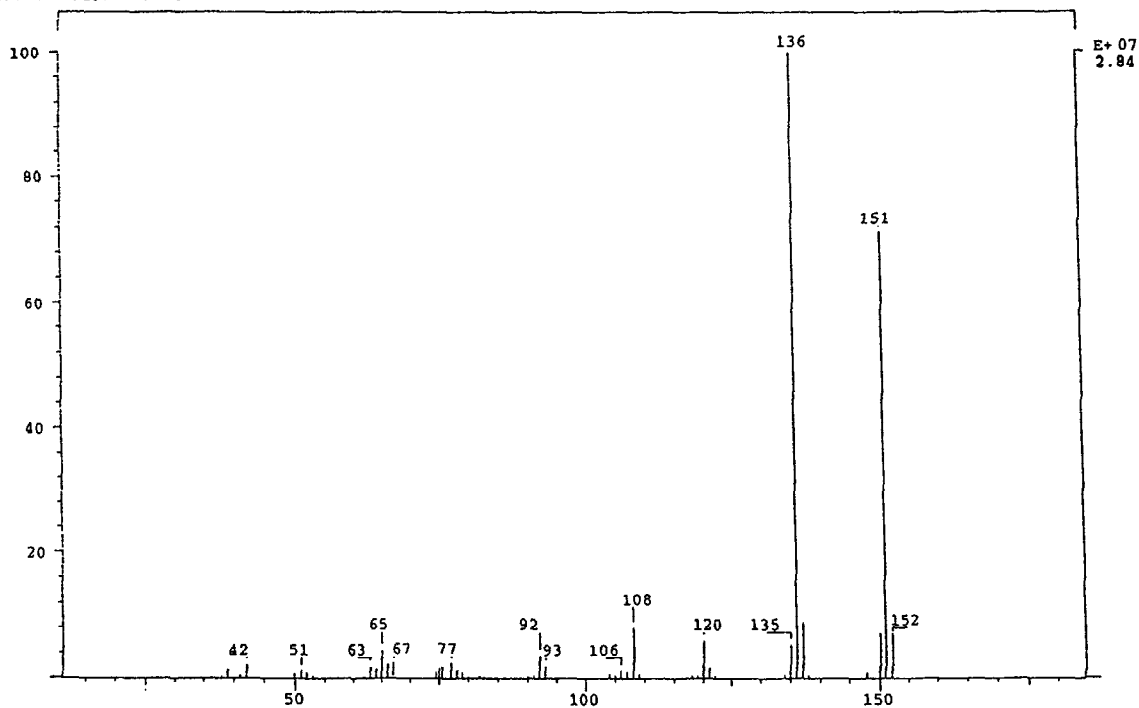


Probe *Л-5*
 №
 Datum: Name 20.03.06

Konzentration
 Schichtdicke *1cm*
 Vergleichsprobe *ЭТАНДА*

Фиг. 14

SPEC: an2or7101 17-Mar-06 REG : 09:05.9 #9
 Samp: L5 Start : 10:24:05 985
 Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
 Oper: Luzhnov V. Client: Nahaev Inlet : GC
 Base: 136.0 Inten : 28424704 Masses: 20 > 800
 Norm: 136.0 RIC : 75345286 #peaks: 92
 Peak: 1000.00 mmu
 Data: +/131 - /126



Фиг. 15