



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 108264

(13) C2

(51) МПК

C07C 251/24 (2006.01)

C07F 1/08 (2006.01)

C10L 10/08 (2006.01)

C10L 1/228 (2006.01)

C10L 1/30 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2013 05750

(22) Дата подання заявки: 07.05.2013

(24) Дата, з якої є чинними
права на винахід: 10.04.2015(41) Публікація відомостей
про заявку: 25.11.2013, Бюл.№ 22(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: 10.04.2015, Бюл.№ 7

(72) Винахідник(и):

Божко Олена Олександрівна (UA),
Полункін Євген Васильович (UA),
Пилявський Володимир Степанович
(UA),
Пільо Степан Григорович (UA),
Кондратюк Костянтин Михайлович (UA)

(73) Власник(и):

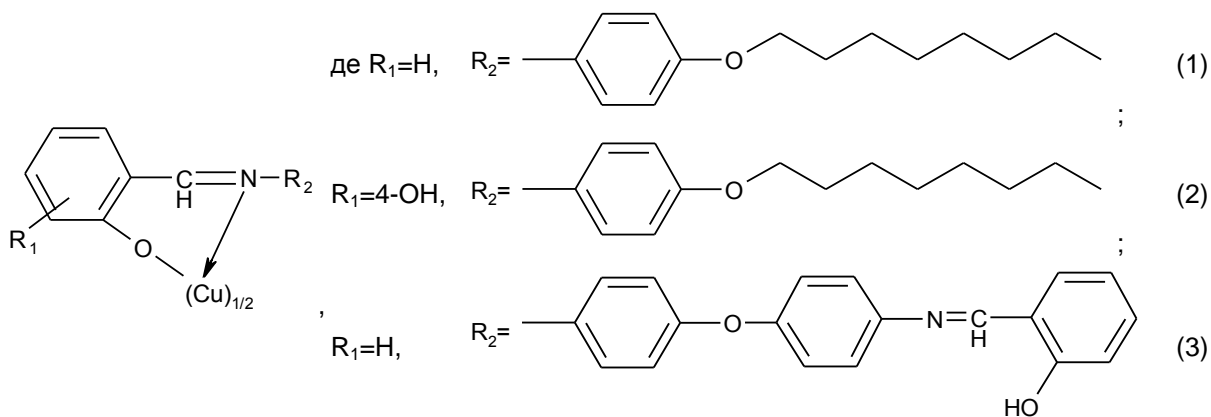
ІНСТИТУТ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА
НАФТОХІМІЇ НАН УКРАЇНИ,
вул. Мурманська, 1, м. Київ-94, 02660 (UA)(56) Перелік документів, взятих до уваги
експертизою:

US 3296130 A, 03.01.1967

(54) БІС(САЛІЦИЛАЛЬДІМІНАТИ) МІДІ ЯК ПРИСАДКИ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ НЕСУЧОЇ ЗДАТНОСТІ
МОТОРНИХ ПАЛИВ ТА ЇХ КОМПОНЕНТІВ

(57) Реферат:

Даний винахід належить до нових хімічних сполук, зокрема до біс(саліцилальдімінатів) міді загальної формули:



як присадок для підвищення несучої здатності біодизеля та компонентів спиртобензинових сумішей.

UA 108264 C2

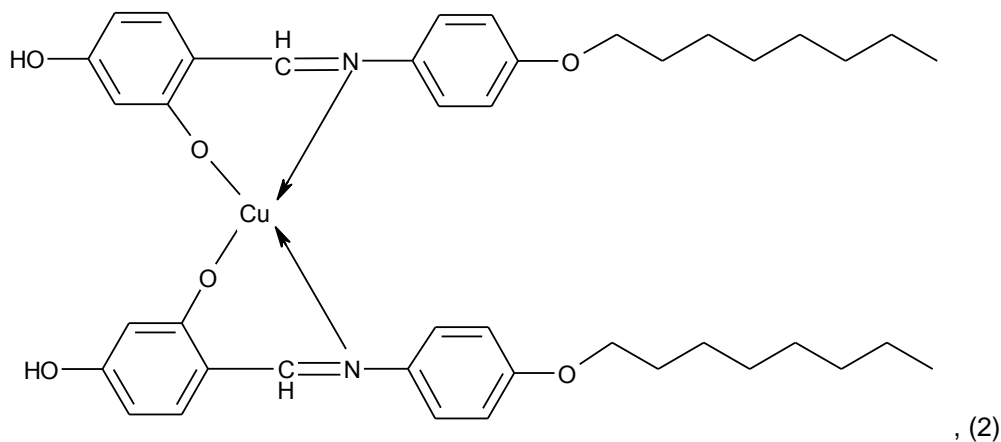
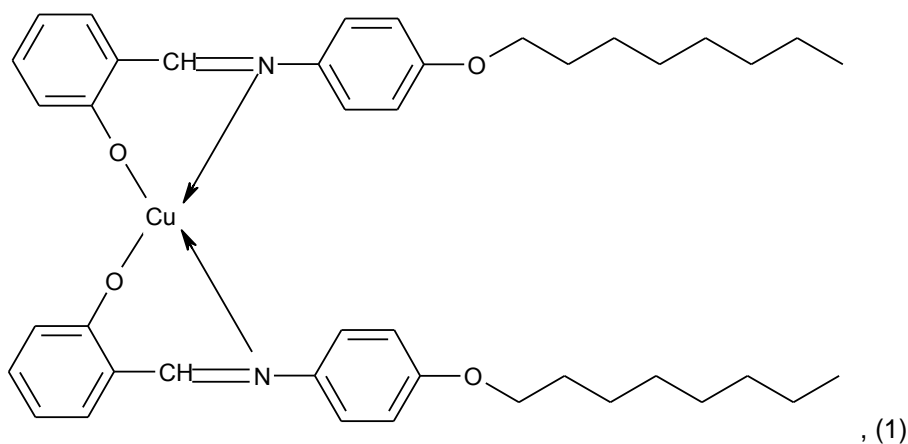
Даний винахід належить до застосування комплексів міді з основами Шиффа як присадок для підвищення несучої здатності моторних палив.

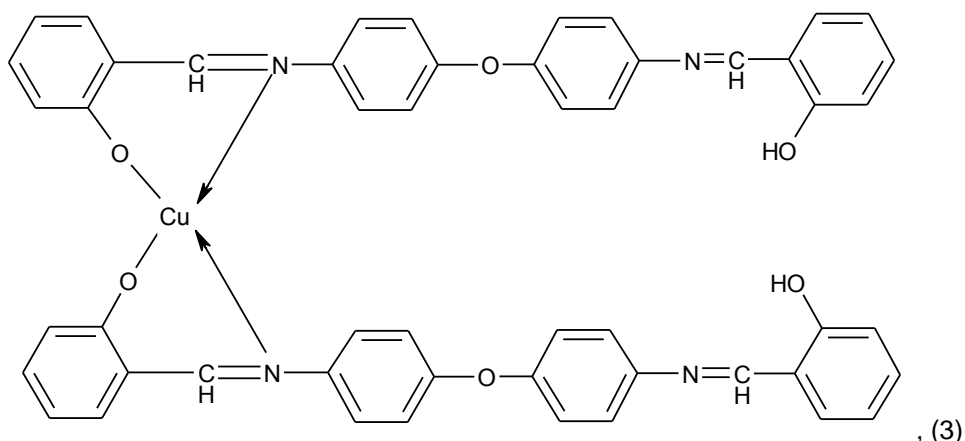
В літературі відомі комплекси основ Шиффа з металами (наприклад Cu) [1, 2], які були використані як каталізатори багаторазового обриву ланцюгів окиснення циклогексиламіну, або як стабілізатори при окисненні органічних сполук. В літературі наведено також приклади застосування основ Шиффа на основі аміну з нітросильним замісником для інгібування окиснення полімерів [3]. Найбільш близьким за будовою до сполуки, що заявляється, є фторовані металокомплекси - біс(саліцилальдімінати) міді [2], які були вивчені як стабілізатори окиснення органічних сполук, а саме бензилового спирту.

Як присадки до моторних палив для підвищення їх несучої здатності такі сполуки не використовувались. У наш час проблема підвищення трибологічних характеристик моторних палив, а саме несучої здатності, набуває все більшого значення.

Задачею даного винаходу є застосування комплексів міді з основами Шиффа за новим призначенням, а саме як біфункціональних присадок для підвищення несучої здатності моторних палив.

Поставлена задача вирішується синтезом металокомплексів наступних формул:

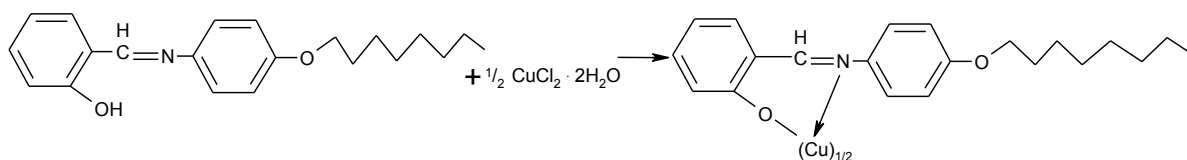




і застосуванням їх як присадок для підвищення несучої здатності моторних палив.

У практичному відношенні запропоновані сполуки можуть знайти застосування як присадки до існуючих моторних палив, а також для альтернативних палив (біодизель, спиртобензинові суміші).

Запропоновані комплекси одержують в одну стадію шляхом взаємодії основи Шиффа з дигідратом хлориду міді ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) у метиловому спирті в присутності гідроксиду натрію. Нижче, на прикладі першого комплексу, наведена схема синтезу запропонованих присадок:



Спосіб одержання комплексу ілюструється прикладом.

Приклад

У тригорлий реактор з мішалкою, холодильником та термометром розміщують (0,314 г, 0,00965 моль) N-(саліциліден)-4-октилоксанілін, додають 10 мл етилового спирту та перемішують протягом 20 хв для одержання розчину. При постійному перемішуванні додають порціями 4 мл спиртового розчину NaOH (0,0373 г, 0,000933 моль). Нагрівають до температури 40-50 °C та частинами додають 5 мл спиртового розчину $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,0794 г, 0,000467 моль). Кип'ячать протягом 6 годин, суміш охолоджують та виливають у дистильовану воду. Осад фільтрують, промивають дистильованою водою та сушать під вакуумом до постійної маси. Вихід: 0,25 г (87,025 %). Після перекристалізації із етилового спирту $T_{\text{пл}} = 108^\circ\text{C}$. Склад та будова отриманого ліганду підтверджені даними елементного аналізу, УФ- та ІЧ-спектроскопії. Елементний аналіз. Знайдено (%): N - 5,38; Cu - 9,28; $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu}$. Обчислено (%): N - 4,62; Cu - 8,92. Даний комплекс повільно розчиняється у толуолі, бензиловому спирті, гексані, альтернативному моторному паливі (біодизель), амідних розчинниках (ДМФА, ДМАА, НМП), частково в етиловому спирті.

За аналогічною методикою були отримані комплекси 2 і 3.

Склад та будову отриманих продуктів підтверджено даними елементного аналізу ІЧ- та УФ-спектроскопії.

З ІЧ-спектрів видно, що при хелатуванні спостерігається низькочастотний зсув смуги поглинання азометинового фрагмента з 1623 до 1611 cm^{-1} і високочастотний з 1280 до 1294 cm^{-1} , характерний для валентних коливань феноксигрупи ν Ph-O у хелатному кільці. Відсутня смуга поглинання -ОН групи при утворенні комплексу і з'являються піки при 463 cm^{-1} та 563 cm^{-1} , характерні для зв'язків Me-N та Me-O відповідно у хелатному кільці.

З електронних спектрів видно, що пік при 356 нм, який характеризує $\pi-\pi^*$ перехід, характерний для азометинової групи, зсувається у довгохвильову область ($\lambda = 390$ нм), що також підтверджує утворення хелатного кільця.

Одержані результати свідчать про відповідність синтезованих сполук структурним формулам.

Динамічну міцність (несучу здатність) вибраних середовищ оцінювали за методикою ASTM D2783 (ГОСТ 9490-75) на чотирикульовій машині тертя по показнику критичного навантаження.

Цей показник являє собою максимальну величину навантаження, при якому ще не виникає металевого контакту (задиру) при терті у досліджуваній рідині стандартизованих металевих кульок, виготовлених зі сталі ШХ15 (мікротвердість 64-66 HRC, параметр шорсткості $R_a < 0,25$ мкм).

5 Умови експерименту - частота обертання верхньої навантаженої кульки відносно трьох нерухоливих нижніх кульок - 1500 хв^{-1} , температура розчину 20°C , час випробувань при кожному навантаженні - 10 с.

У таблиці наведена несуча здатність етилового спирту при додаванні Ме-комплексів міді. Етиловий спирт був вибраний як середовище, яке моделює спиртобензинові суміші.

10 Дані, наведені у таблиці показують, що додавання Ме-комплексу у різних концентраціях підвищує несучу здатність палива (біодизель) та їх компонентів (спирти). Несуча здатність при цьому збільшується у 1,6 разу. Такі присадки можуть бути застосовані як у альтернативному виді палива (біодизель), так і в паливах на основі спиртобензинових сумішей.

Таблиця

Критичне навантаження етанолу, бензилового спирту та біодизелю у присутності Ме-комплексів

Металокомплекс	Концентрація, %	Субстрат	Несуча здатність P_k , (Н)	
			Субстрат	Субстрат з комплексом
1	0,1	Етиловий спирт	50	80
2	0,1	Етиловий спирт	50	80
3	0,038	Етиловий спирт	50	80

15 Таким чином, синтезовані металокомплекси 1-3 можуть бути ефективно використані як присадки для підвищення несучої здатності палива (біодизель) та компонентів спиртобензинових сумішей.

Перелік посилань:

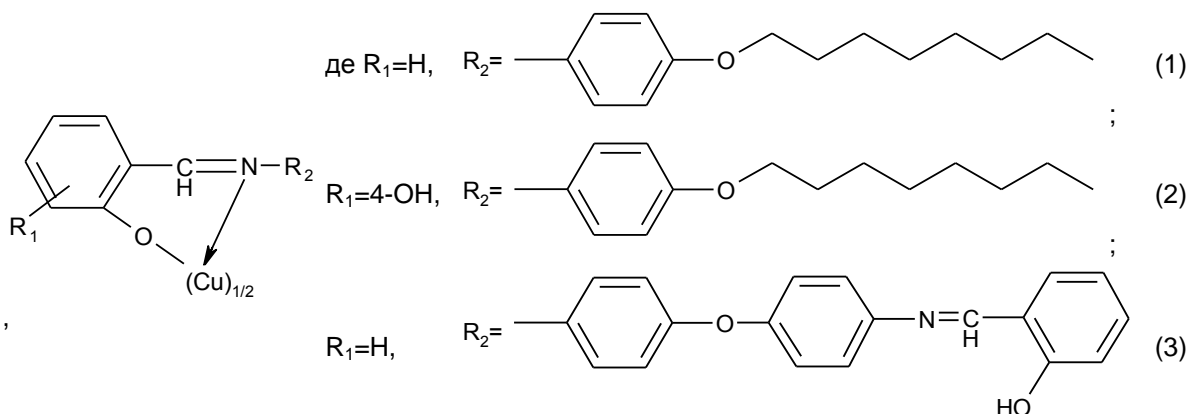
20 1. Ковтун Г.А., Плужников В.А. Химия ингибиторов окисления органических соединений. - Киев: Наук. думка, 1995. - 296 с.

2. Патент на кор. модель 80079 / Є.В. Шелудько, О.М. Ципіна, Г.О. Ковтун. - Опубл. 10.08.2007 // Бюл. № 12.

25 3. Темчин Ю.И., Бурмистров Е.Ф., Скрипко Л.А. и др. Исследование эффективности светостабилизаторов полимеров ускоренными методами // Высокомогл. соедин. - 1973. - Т. 15А, № 5. - С. 1038-1048.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

30 Комплексна сполука біс(саліцилальдімінати) міді загальної формули:



як присадка для підвищення несучої здатності моторного палива (біодизель) та компонентів спиртобензинових сумішей.

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601