

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **033761**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2019.11.22**

(21) Номер заявки  
**201690362**

(22) Дата подачи заявки  
**2015.09.25**

(51) Int. Cl. **B01J 19/00** (2006.01)  
**C10L 1/00** (2006.01)  
**G01N 27/00** (2006.01)  
**C07D 311/30** (2006.01)  
**B01L 3/00** (2006.01)

---

(54) **СПОСОБ АУТЕНТИФИКАЦИИ ЖИДКОСТИ ПУТЕМ ОБНАРУЖЕНИЯ  
ПРОИЗВОДНЫХ ФЛАВОНОИДОВ**

---

(31) **14003374.7; 15159701.0**

(32) **2014.09.30; 2015.03.18**

(33) **EP**

(43) **2016.06.30**

(86) **PCT/EP2015/072109**

(87) **WO 2016/050636 2016.04.07**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**СИКПА ХОЛДИНГ СА (СН)**

(72) Изобретатель:  
**Капалка Агнешка, Урбанеха Ксавьер  
(СН), Дживанола Лючия, Скина  
Паоло, Дизенья Ирма, Балди  
Сильвия, Тори Сильвано (ИТ)**

(74) Представитель:  
**Рыбина Н.А., Рыбин В.Н. (РУ)**

(56) Isidro Hermosin-Gutiérrez et al.:  
"Flavonol Profiles for Grape and Wine  
Authentication" In: "Cellulose Solvents: For  
Analysis, Shaping and Chemical Modification", 1  
January 2011 (2011-01-01), American Chemical  
Society, Washington, DC, XP055198980, ISSN:  
0097-6156 ISBN: 978-0-84-120007-4 vol. 1081,  
pages 113-129, DOI: 10.1021/bk-2011-1081.ch008,  
the whole document

WO-A1-2008086897

US-A-5984983

WAISS A.C. ET AL.: "NMR study of  
trimethylsilyl ethers of flavonoid compounds",  
TETRAHEDRON LETTERS, vol. 5, no. 10,  
1 January 1964 (1964-01-01), pages 513-518,  
XP055227414, GB ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/  
S0040-4039(00)73265-5 page 518

CN-A-102993148

KEIZO HAYASHIYA: "Studies on Flavonoid.  
Part V", NIPPON NOGEI KAGAKUKAISHI -  
JOURNAL OF THE AGRICULTURAL CHEMICAL  
SOCIETY OF JAPAN, vol. 33, no. 12, 1  
January 1959 (1959-01-01), pages 1065-1068,  
XP055227473, JP ISSN: 0002-1407, DOI: 10.1271/  
nogeikagaku1924.33.12\_1065 abstract

Pavel Hanustiak et al.:  
"ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF  
FLAVONOIDS ON A SURFACE OF A  
CARBON PASTE ELECTRODE", Papers, 1  
January 2005 (2005-01-01), XP055243195, Retrieved  
from the Internet: URL: [http://web2.mendelu.cz/  
af\\_239\\_nanotech/data/pub/hanubm.pdf](http://web2.mendelu.cz/af_239_nanotech/data/pub/hanubm.pdf) [retrieved on  
2016-01-20] abstract

US-B1-6699384

JP-A-2006337221

US-A1-2014120521

(57) Жидкая топливная композиция, содержащая маркер аутентификации, представляющий собой производное флавоноида, получаемое путем модифицирования гидроксильных групп флавоноида гидрофобными органическими группами при концентрации производного флавоноида от 1 до 100 м.д. по массе, и органическое вещество, представляющее собой один или более углеводов, содержащих от 6 до 22 атомов углерода, метанол или этанол.

---

**B1****033761****033761 B1**

### Область техники

Областью техники настоящего изобретения является способ обнаружения реакционноспособных молекул, а именно производных флавоноидов в жидкой среде. Эти реакционноспособные молекулы могут выступать в качестве маркера для жидкости, выполняя функцию средств аутентификации для подтверждения аутентичности и/или происхождения жидкости. В настоящем изобретении дополнительно рассматриваются жидкости, в частности виды топлива, содержащие маркер на основе производных флавоноидов, применение флавоноидов в качестве маркера для целей аутентификации, способы аутентификации с применением маркера и соответствующее оборудование и устройства для аутентификации.

### Предпосылки создания изобретения

Во многих случаях желаемым является подтверждение происхождения и аутентичности различного рода жидкостей, как, например, видов топлива (например, дизельное топливо, керосин, бензин и т.д.), с целью обеспечения возможности идентификации поддельных или неподдельных продуктов. Для этой цели маркировочное вещество (маркер), как, например, специфический краситель, часто добавляют в жидкость. Также применяют добавление маркера с целью проведения различий между жидкостями, которые идентичны по химическому составу или очень схожи, но регламентируются по-разному. Одним из примеров является добавление определенного красителя в облагаемое большим налогом дизельное топливо в Германии, в то время как очень схожее по химическому составу или идентичное печное топливо облагается налогом по более низкой ставке и не маркируется специфическим красителем.

Идентичность жидкости в топливном баке автомобиля в таком случае можно оценивать путем анализа жидкости относительно наличия специфического маркерного красителя.

Аутентичность жидкости в таком случае оценивают с помощью детектора, например, детектора цвета, или спектрального анализа в случае определенного красителя. В то же время для обнаружения такого маркера часто требуется громоздкое и дорогостоящее оборудование. Кроме того, часто требуется, чтобы маркер присутствовал в значительных количествах для обеспечения надежного обнаружения.

В еще одном аспекте маркировку можно легко подделать в том случае, если коммерчески доступные вещества (например, красители) применяют в качестве единственных оцениваемых свойств маркера (а не его взаимодействие с устройством обнаружения). Кроме того, в случаях оптических маркеров, таких как красители, их присутствие можно легко определить, иногда даже невооруженным глазом. Следовательно, такой маркер обеспечивает лишь очень низкий уровень защиты, поскольку подделыватель может легко оценить, какого рода видимые маркеры присутствуют, и может затем попытаться легко получить подобный оптический эффект путем применения подобных или коммерчески доступных веществ для добавления в поддельный продукт.

Поэтому представляется желательным иметь маркерное вещество, которое тяжело обнаружить невооруженным глазом. Кроме того, такой маркер предпочтительно подобный по химическому составу жидкости, в которой его применяют, но его по-прежнему можно обнаружить даже при наличии исключительно в небольших количествах. Как известно, такой маркер не должен встречаться в природе в жидкости, подлежащей маркированию.

### Краткое описание изобретения

С учетом вышеизложенного целью настоящего изобретения является обеспечение способа аутентификации происхождения и/или аутентичности жидкости, который решает проблемы предшествующего уровня техники. Дальнейшей целью является обеспечение способа аутентификации происхождения и/или аутентичности жидкости, который не может быть выполнен при оценке невооруженным глазом, но который, тем не менее, можно выполнить на месте с помощью сравнительно простого и компактного оборудования, такого как ручные устройства.

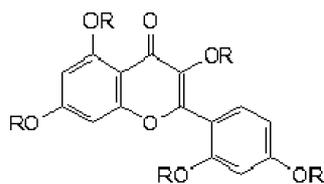
Кроме того, настоящее изобретение направлено на обеспечение жидкости, характеризующейся улучшенным уровнем защиты, т.е. такой, которую сложнее подделать, чем жидкости, содержащие обычный маркер. Настоящее изобретение, кроме того, направлено на обеспечение маркера, который является применимым в таких способах и для таких целей.

Перечисленные проблемы решаются с помощью объекта изобретения, представленного в независимых пунктах формулы настоящего изобретения. Дальнейшие предпочтительные варианты осуществления определены в зависимых пунктах формулы и также описаны ниже.

Настоящее изобретение обеспечивает, в частности, следующее.

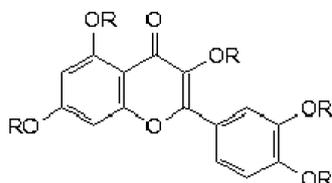
1. Жидкая топливная композиция, содержащая:

а) маркер аутентификации, представляющий собой производное флавоноида, получаемое путем модифицирования гидроксильных групп флавоноида гидрофобными органическими группами при концентрации производного флавоноида от 1 до 100 м.д. по массе, где производное флавоноида представлено любой из следующих формул (A) и (B)



Формула (А)

где четыре R в одной молекуле представляют собой триизопропилсилил или ацетил, а один R представляет собой водород;



Формула (В)

где четыре R в одной молекуле представляют собой трет-бутил, трет-бутилдифенилсилил или ацетил, а один R представляет собой водород, и

b) органическое вещество, представляющее собой один или более углеводов, содержащих от 6 до 22 атомов углерода, метанол или этанол.

2. Композиция по п.1, где органическое вещество, представляющее собой один или более углеводов, содержащих от 6 до 22 атомов углерода, метанол или этанол, присутствует в количестве, равном или больше 95 мас.%.  
3. Композиция по п.1 или 2, где производное флавоноида утрачивает некоторые или все модифицирующие органические группы при нагревании до температуры 50°C.

4. Применение производного флавоноида, получаемого путем модифицирования гидроксильных групп флавоноида гидрофобными органическими группами, в качестве маркера аутентификации подлинности и/или происхождения жидкой топливной композиции по п.1 путем электрохимического анализа.

5. Способ аутентификации подлинности и/или происхождения жидкой топливной композиции по п.1, содержащей производное флавоноида, получаемое путем модификации гидроксильных групп флавоноида с помощью гидрофобных органических групп, включающий этапы

смешивания указанной жидкой топливной композиции с раствором электролита для получения смеси;

нагревания и затем охлаждения смеси для получения флавоноида или производного флавоноида, который является электрохимически более активным по сравнению с производным флавоноида, содержащимся в указанной жидкой топливной композиции, смешанным с раствором электролита для получения смеси;

отделения указанного полученного электрохимически более активного флавоноида или производного флавоноида от смеси и

электрохимического анализа полученного электрохимически более активного флавоноида или производного флавоноида.

6. Способ по п.5, где концентрация маркера равна или меньше 10 м.д. по массе.

7. Способ по п.5 или 6, где способ осуществляют на портативном устройстве.

8. Способ по любому из пп.5-7, где отделение полученного электрохимически более активного флавоноида или производного флавоноида от смеси осуществляют с помощью параллельного потока в смесительном канале, где также течет раствор электролита.

9. Способ по любому из пп.5-8, который выполняют в устройстве обнаружения "лаборатория на чипе".

10. Устройство обнаружения, выполненное с возможностью полной или частичной дедериватизации производного флавоноида, растворенного в жидкой топливной композиции по п.1, и для отделения указанного частично или полностью дедериватизированного флавоноида от указанной композиции, содержащее

реакционную камеру (100) для хранения реагента и для приема указанной композиции;

первый вход (101) и микрофлюидный канал для введения количества указанной композиции в реакционную камеру (100);

нагревательный элемент (104) для подогрева реакционной камеры (100) до температуры реакции;

камеру раствора электролита для хранения раствора электролита;

второй вход (102) для введения количества указанного раствора электролита в камеру (100) раствора электролита;

смесительный канал (110), выполненный с возможностью обеспечения ламинарного параллельного потока смеси указанной композиции и реагента из реакционной камеры (100) и раствора электролита из

камеры раствора электролита; и

камеру (120) обнаружения, расположенную на конце указанного смесительного канала (110) и содержащую электроды для электрохимического анализа.

11. Устройство обнаружения по п.10, где устройство дополнительно содержит элемент активного охлаждения для охлаждения указанной реакционной камеры (100).

12. Устройство обнаружения по п.10 или п.11, где камера (120) обнаружения содержит гидрофильную поверхность.

13. Устройство обнаружения по любому из пп.10-12, где камера (120) обнаружения содержит рабочий электрод (122), противозлектрод (121) и контрольный электрод (123).

14. Устройство обнаружения по п.13, где рабочий электрод (122) содержит матрицу микроэлектрода.

15. Устройство обнаружения по любому из пп.10-14, дополнительно содержащее контролер, выполненный с возможностью контроля потока текущей среды и температуры для осуществления способа по любому из пп.5-9.

16. Система, содержащая устройство обнаружения по любому из пп.10-15, жидкую топливную композицию и производное флавоноида, получаемое путем модифицирования гидроксильных групп флавоноида гидрофобными органическими группами, растворенное в композиции с концентрацией от 1 до 100 м.д. по массе.

В вариантах осуществления настоящего изобретения используется специфическая дериватизация электрохимически активных соединений (предпочтительно полифенолов, флавоноидов) для придания им растворимости в нефтепродуктах (например, топливе). Производные являются электрохимически неактивными, в частности, в сравнении с соответствующими флавоноидами и полифенолами, и могут, таким образом, рассматриваться как латентный маркер. Они дополнительно обеспечивают признак защиты для жидкостей, в частности видов углеводородного топлива, поскольку они создают условия сопротивления незаконному производству топлива.

Латентный маркер (производное флавоноида) в таком случае можно обнаруживать и анализировать в устройстве "лаборатория на чипе" (MEMS,  $\mu$ -TAS). Устройство выполняет экстрагирование образца с последующей специфической химической реакцией для частичного или полного отщепления защитных групп, введенных в исходную структуру флавоноида, путем дериватизации с целью восстановления таким образом электрохимической активности. Электрохимическое обнаружение флавоноида в ЛОС, объединенной со стабилизатором напряжения и необязательно смартфоном, затем обеспечивает качественный и количественный анализ жидкости относительно присутствия и количества маркера, соответственно флавоноида, полученного из него.

#### **Подробное описание**

Термин "жидкость" применяется для обозначения вещества, которое представляет собой жидкость при комнатной температуре (20°C) и давлении 1 атм. Жидкость предпочтительно представляет собой топливо. Термин "топливо" применяется для обозначения жидких композиций, предпочтительно состоящих главным образом из (т.е. более чем 95 мас.%) углеводородов. Примеры видов топлива включают дизельное топливо, бензин, керосин, сжиженный нефтяной газ (LPG) и другие виды нефтяного топлива, как, например, нефть. Не являясь углеводородным топливом в строгом смысле, термин "топливо" в настоящем изобретении также охватывает метанол и, в частности, этанол.

Термин "органический" имеет свое общеизвестное из уровня техники значение. Органическая группа, следовательно, представляет собой группу, которая относится к органической химии и как таковая содержит по меньшей мере один атом углерода и, как правило, по меньшей мере один атом водорода. В более узком и предпочтительном определении органическое вещество и органическая группа состоят по меньшей мере из 25 мас.% или больше атомов водорода и углерода, более предпочтительно по меньшей мере 50 мас.% и до 100 мас.%. Остальная часть может быть выполнена из любых частиц, но предпочтительно включает атомы, выбранные из группы атомов кислорода, азота, кремния, серы и галогена (F, Cl, Br, I), более предпочтительно выбранных из группы, включающей кислород, азот, кремний и галогены, и еще более предпочтительно выбранных из группы, включающей кислород, азот и кремний.

Термин "содержащий" не является ограниченным и предусматривает наличие дополнительных компонентов, которые не перечислены подробно. В то же время термин "содержащий" также охватывает более ограничительные значения "состоящий из" и "состоящий главным образом из", так что дополнительные компоненты, кроме тех, которые подробно перечислены, могут полностью или в значительной степени отсутствовать.

Термин "один или более" используется для обозначения того, что присутствует по меньшей мере один из следующих материалов или элементов. Обычно этот термин используется для обозначения наличия одного, двух, трех, четырех, пяти или шести из соответствующих материалов или элементов, более предпочтительно одного, двух или трех, еще более предпочтительно одного или двух.

В нижеследующем описании все физические свойства относятся к свойствам, измеренным при стандартных условиях (20°C, давление 1 атм).

Далее будут описаны элементы и материалы, применяемые в настоящем изобретении.

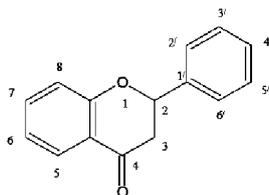
Маркер.

Маркер, применимый в жидкости для аутентификации происхождения и/или аутентичности жидкости, представляет собой производное флавоноида (полифенола). Маркер предпочтительно электрохимически неактивен, в частности, по сравнению с полностью или частично дедериватизированным флавоноидом, который обнаруживают при применении и в способах по настоящему изобретению. Маркер, таким образом, предпочтительно применяют в качестве латентного маркера, который раскрывает свойства, связанные с аутентичностью жидкости, только после химической реакции, поскольку частично или полностью дедериватизированный продукт реакции, полученный из маркера, представляет собой частицу, которую фактически обнаруживают и/или анализируют. Поскольку маркер является индикаторным в отношении аутентичности и/или происхождения жидкости, маркер обычно представляет собой соединение, которое получают отдельно и намеренно добавляют в жидкость. Иными словами, маркер обычно представляет собой соединение, не встречающееся в природе в жидкости, подлежащей тестированию относительно ее аутентичности.

Частица, которую фактически обнаруживают, представляет собой флавоноид или менее дериватизированное производное флавоноида, которое образуется из производного флавоноида, присутствующего в жидкости в ходе или перед процессом обнаружения/аутентификации. Флавоноиды представляют собой природные полифенольные соединения растительного происхождения. Они являются электрохимически активными, это означает что они могут подвергаться реакциям окисления и восстановления в ходе электрохимического процесса. Способ аутентификации по настоящему изобретению основан на данном электрохимическом процессе, и в целях аутентификации в нем используется кинетика реакции (как, например, потенциал окисления, требуемый ток или скорость реакции), которая будет более подробно описана ниже.

К настоящему времени было идентифицировано более чем 5000 структур встречающихся в природе флавоноидов. Их традиционные природные источники в основном представляют собой разные источники фруктов, овощей и злаков (примеры включают черный или зеленый чай, чернику, красное вино, петрушку, луковые овощи и т.д.)

Химическая структура флавона представлена ниже.



Флавоноиды получают из данного гетероциклического кислородного соединения флавона и его родственных форм изофлавона и неофлавона. Во флавоноиде все три кольца, как правило, замещены гидроксильными группами и/или метоксигруппами, и конкретные формы отличаются в основном степенью замещения и окисления.

Дериватизация флавоноидов.

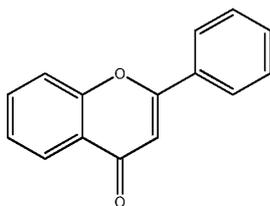
Маркер, применимый в настоящем изобретении, представляет собой производное флавоноида, где гидрофильная группа (гидроксильная группа) флавоноида вступает в реакцию с реагентом, который вводит гидрофобный фрагмент в соответствующее положение, тем самым образуя производное флавоноида, где гидрофильная (гидроксильная) группа преобразована в более гидрофобную группу. Гидрофильную (гидроксильную) группу затем восстанавливают в процессе обнаружения, и присутствие флавоноида обнаруживают с использованием электрохимического процесса.

Данные производные, присутствующие в жидкости, можно получать путем дериватизации синтетических или встречающихся в природе флавоноидов, в том числе известных специалисту в данной области.

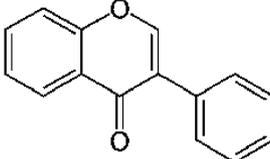
Дериватизацию гидрофильных групп (гидроксильных групп) флавоноида с помощью гидрофобных молекул выполняют с целью повышения их растворимости и устойчивости в топливе. Данная специфическая дериватизация делает полученные производные флавоноидов более устойчивыми к процессам незаконного производства топлива (например, химическое воздействие сильными кислотами, основаниями и т.д.) и делает их электрохимически менее реакционноспособными по сравнению с недериватизированным флавоноидом (латентный маркер).

Предпочтительные маркеры, применимые в настоящем изобретении, представляют собой производные флавоноидов, которые могут быть получены из флавоноидов, содержащих следующие основные структуры:

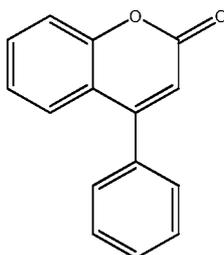
(i) флавоноиды, полученные из флавона



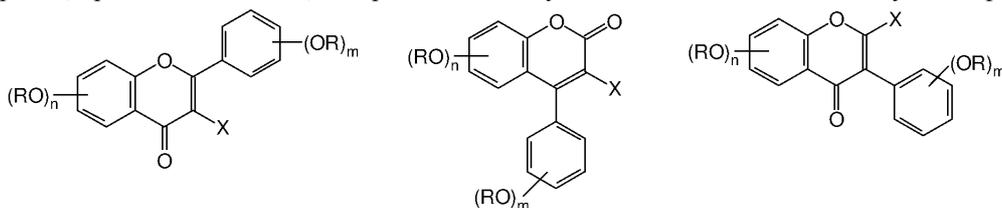
(ii) изофлавоноиды, полученные из изофлавона (3-фенилхромен-4-он; 3-фенил-1,4-бензопирон)



(iii) неофлавоноиды, полученные из неофлавона (4-фенилкумарин-(4-фенил-1,2-бензопирон))



Во флавоноиде все три кольца, как правило, замещены гидроксильными группами и/или метоксигруппами. Маркерами (производными флавоноидов), применимыми в настоящем изобретении, являются, таким образом, предпочтительно те, которые соответствуют какой-либо одной из следующих формул:



где X представляет собой H или OR, предпочтительно OR;

n представляет собой целое число от 0 до 4, а m представляет собой целое число от 0 до 5, при условии, что сумма m и n составляет 2 или больше, предпочтительно три или больше, более предпочтительно 4 или больше, как, например, 5, 6, 7 или 8, но предпочтительно 7 или меньше, более предпочтительно 6 или меньше;

несколько R в одной молекуле могут быть одинаковыми или разными, а каждая R может представлять собой H, разветвленную, линейную или циклическую алкильную группу, содержащую 1-50, предпочтительно 2-30 атомов углерода, более предпочтительно 3-15 атомов углерода,

C(=O)-алкильную группу, где алкильная группа определена выше,

триалкилсилильную группу, где каждая из алкильных групп независимо представляет собой разветвленную, линейную или циклическую алкильную группу, содержащую 1-50, предпочтительно 2-30 атомов углерода, более предпочтительно 3-15 атомов углерода,

диарилалкилсилильную группу, содержащую две арильные группы и одну алкильную группу, где алкильная группа представляет собой разветвленную, линейную или циклическую алкильную группу, содержащую 1-50, предпочтительно 2-30 атомов углерода, более предпочтительно 3-15 атомов углерода, а каждая из арильных групп независимо представляет собой ароматическое кольцо, содержащее 6-10 атомов углерода, предпочтительно обе арильные группы представляют собой фенильные группы,

диалкиларилсилильную группу, содержащую одну арильную группу и две алкильные группы, где алкильные группы и арильные группы определены выше для диарилалкилсилильной группы,

аллильную группу, метилалкилэфирную группу, где алкильная группа определена выше, или тетрагидропиранильную группу, при условии, что по меньшей мере одна из групп R не представляет собой H. Предпочтительно две или больше из R-групп, при наличии, не представляют собой H.

Дополнительные группы, представленные R, могут представлять собой известные защитные группы для гидроксильной группы, образующие вместе с атомом кислорода, с которым связана R, например, метоксиметилэфир, аллиловый эфир, бензиновый эфир, бутилдифенилсилильный эфир, трифенилсилильный эфир, триизопропилсилильный эфир, ацетил, тозилную группу или сложный эфир бензойной кислоты. Такие защитные группы хорошо известны специалисту в данной области и перечислены, например, в W. Green, P.G.M. Wuts, Protective Groups in Organic Synthesis, Wiley-Interscience, New York,

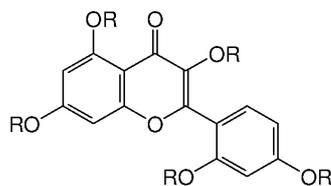
1999, 76-86, 708-711. Предпочтительными группами, представленными R, являются трет-бутилдиметилсилил, трет-бутилдифенилсилил, трет-бутил и изопропил.

Поскольку соединения, применимые в качестве маркера, являются производными флавоноидов, требуется, чтобы по меньшей мере одна из групп, представленных R, не представляла собой H. Предпочтительно две или больше и более предпочтительно три или больше, как, например, 4 или 5, из групп, представленных R, не представляют собой водород, конечно, при условии, что присутствуют по меньшей мере три или больше, как, например, 4 или 5, групп, представленных R (т.е. при условии, что сумма n и m составляет 2 или больше или 3 или больше, как, например, 4 или 5 соответственно).

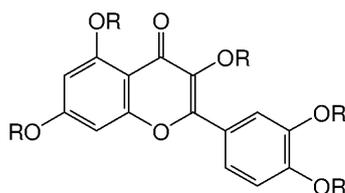
В одном варианте осуществления ни одна из групп R не представляет собой алкильную группу. В другом варианте осуществления ни одна из групп R не образует вместе с атомом O, к которому она присоединена, остаток сложного эфира жирной кислоты.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение обеспечивает новые соединения, которые являются применимыми в качестве маркеров в жидкостях, таких как виды топлива, как описано выше. В одном варианте осуществления соединения представляют собой производные морина, выбранные из тех, которые представлены следующей формулой (A), и производные кверцетина, представленные следующей формулой (B):

Формула (A):



Формула (B):



В данном документе R является такой, как определено выше. Предпочтительно три или четыре из групп R в формулах (A) и (B) не представляют собой водород и являются идентичными группами, отличными от водорода, выбранными из значений R, описанных выше. Например, в одном варианте осуществления предпочтительно, что все три или четыре из групп R представляют собой ацетил (-C(O)CH<sub>3</sub>) или все представляют собой триизопропилсилил (TIPS, -Si[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>).

В одном предпочтительном варианте осуществления формулы (A) четыре из пяти групп R являются идентичными, и каждая из них представляет собой либо ацетильную, либо синильную группу, которая предпочтительно выбрана из триизопропилсилила и дифенил-трет-бутилсилила, и в одном предпочтительном варианте осуществления формулы (B) четыре из пяти групп R являются идентичными, и каждая представляет собой ацетил. В данных вариантах осуществления единственная оставшаяся группа R, которая не представляет собой ни ацетил, ни триизопропилсилил или которая не представляет собой ацетил соответственно, предпочтительно представляет собой H. Группа R, которая не представляет собой ни ацетил, ни триизопропилсилил, или которая не представляет собой ацетил соответственно, и которая представляет собой предпочтительно H, предпочтительно представляет собой R, присутствующую на кольце, содержащем только одну группу OR (пирановое кольцо).

В одном варианте осуществления ни одна из групп R не представляет собой алкильную группу. В другом варианте осуществления ни одна из групп R не образует вместе с атомом O, к которому она присоединена, остаток сложного эфира жирной кислоты.

Количество маркера в жидкости, как правило, составляет 100 м.д. (по массе) или меньше, предпочтительно 50 м.д. (по массе) или меньше и наиболее предпочтительно 10 м.д. (по массе) или меньше. Оно, однако, может составлять также всего лишь 1 м.д. или меньше. Пригодная концентрация может быть определена специалистом в данной области с учетом чувствительности используемого оборудования для аутентификации, легкости удаления дериватизирующих групп в нем, применяемых дериватизирующих агентов и электрохимической реакционной способности полученных частиц.

Процедуры для получения производных флавоноидов.

#### Примеры

Специалисту в данной области хорошо известен химизм, который можно применять для трансформирования гидроксильной группы флавоноида, например, в группу формулы OR, как определено выше. Такие способы могут быть применимы в настоящем изобретении без ограничения. Исключительно для иллюстративных целей в следующих процедурах 1-6 описаны специфические процессы, которые не предназначены для ограничения настоящего изобретения каким-либо образом.

## Процедура 1.

В круглодонной колбе соединение флавоноида растворяли в пригодном растворителе, таком как DMF (диметилформамид). К данному раствору при комнатной температуре медленно добавляли  $t\text{-BuPh}_2\text{SiCl}$  и имидазол. Реакционную смесь перемешивали в течение требуемого времени, например 3 ч, поддерживая ту же температуру. Полученное таким образом производное флавоноида выделяли из реакционной смеси, например, путем добавления в реакционную смесь насыщенного раствора NaCl в воде и затем экстрагирования производного флавоноида с применением, например, петролейного эфира.

## Процедура 2.

В раствор флавоноида и изобутилена в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  по каплям добавляли концентрированную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Реакционную смесь перемешивали при  $25^\circ\text{C}$  в течение 8 ч с последующим добавлением воды. Флавоноид экстрагировали петролейным эфиром и его можно было применять без дальнейшей очистки.

## Процедура 3.

Флавоноид и трет-бутилхлорид добавляли, соответственно, к пиридину при  $25^\circ\text{C}$ . Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч. Затем реакционную смесь осторожно выливали в водный раствор 2M HCl. Требуемое производное флавоноида получали путем экстрагирования пригодным растворителем, таким как петролейный эфир.

## Процедура 4.

В круглодонной колбе соединение флавоноида,  $\text{Me}_2\text{CHBr}$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , растворяли в ацетоне при  $20^\circ\text{C}$ . Реакционную смесь оставляли для перемешивания в течение 19 ч. Затем под вакуумом удаляли растворитель и в неочищенную реакционную смесь добавляли воду. Требуемое производное флавоноида затем можно было экстрагировать путем добавления пригодного растворителя, такого как петролейный эфир.

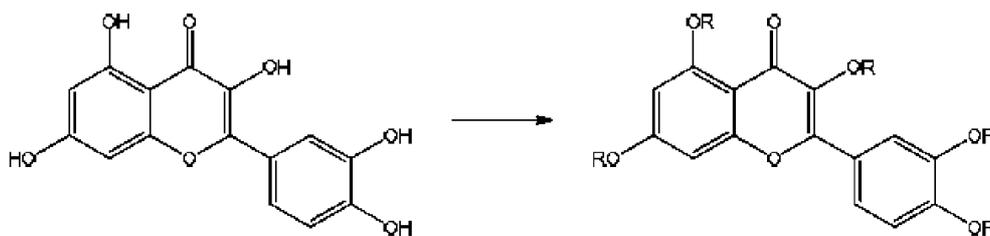
## Процедура 5.

В круглодонной колбе при комнатной температуре в дихлорметане растворяли соединение флавоноида, TIPSCL (триизопропилсилилхлорид), и имидазол. Реакционную смесь оставляли для перемешивания в течение 24 ч. Затем под вакуумом удаляли растворитель и в неочищенный продукт реакции добавляли воду. Производное флавоноида затем можно было получать путем экстрагирования пригодным растворителем, таким как петролейный эфир.

## Процедура 6.

В круглодонной колбе соединение флавоноида, ангидрид уксусной кислоты и триэтиламин растворяли в дихлорметане при комнатной температуре. Реакционную смесь оставляли для перемешивания в течение 3 ч. Затем под вакуумом удаляли растворитель и в неочищенный продукт реакции добавляли воду. Требуемое производное флавоноида можно было получать путем экстрагирования пригодным растворителем, таким как петролейный эфир.

Исходный материал флавоноидов можно было получать с помощью рутинной технологии, и многие являются коммерчески доступными. Как один из примеров, производные флавоноидов можно получать с применением кверцетина (номер согласно CAS 117-39-5) в качестве исходного материала



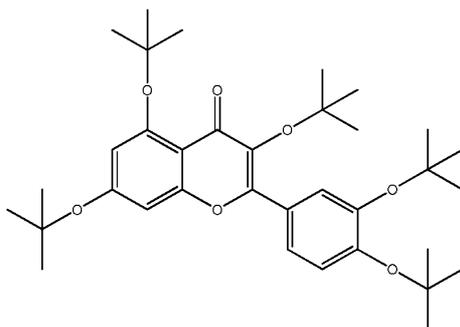
Другим коммерчески доступным флавоноидом, применимым в качестве исходного материала, является морин гидрат (номер согласно CAS 654055-01-3).

Следующие примеры описывают синтез некоторых конкретных производных флавоноидов, которые предпочтительно применимы в качестве маркера в настоящем изобретении.

## Пример 1.

С применением одной из процедур, описанных выше, можно синтезировать производное кверцетина (3,5,7-три-трет-бутокси-2-(3,4-ди-трет-бутоксифенил)-4H-хромен-4-он).

033761



Конкретная химическая информация.

Химическая формула:  $C_{35}H_{50}O_7$ .

Точная масса: 582,36.

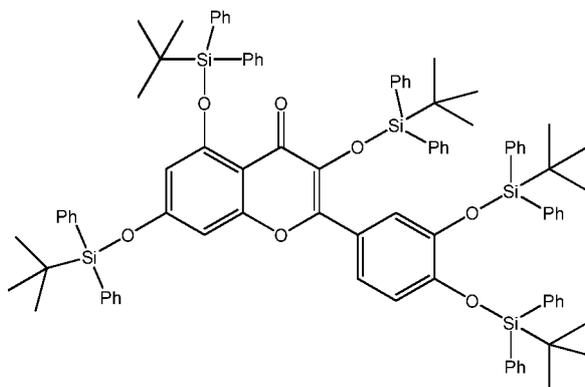
Молекулярная масса: 582,77.

Масса/заряд: 582,36 (100,0%), 583,36 (38,7%), 584,36 (8,5%).

Элементный анализ: C, 72,13; H, 8,65; O, 19,22.

Пример 2.

С применением одной из процедур, описанных выше, можно синтезировать производное кверцетина (2-(3,4-бис(трет-бутилдифенилсилил)окси)фенил)-3,5,7-трис((трет-бутилдифенилсилил)окси)-4Н-хромен-4-он)



Конкретная химическая информация.

Химическая формула:  $C_{95}H_{100}O_7Si_5$ .

Точная масса: 1492,63.

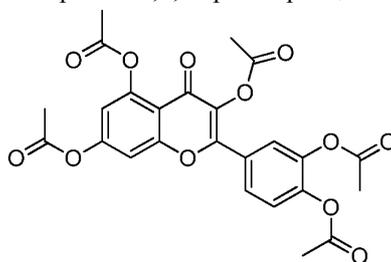
Молекулярная масса: 1494,23.

Масса/заряд: 1493,63 (100,0%), 1492,63 (78,0%), 1494,64 (43,3%), 1494,63 (35,4%), 1495,64 (26,4%), 1495,63 (18,4%), 1496,64 (16,0%), 1496,63 (4,2%), 1497,64 (4,1%), 1497,63 (2,6%), 1498,64 (1,3%), 1493,64 (1,1%).

Элементный анализ: C, 76,36; H, 6,75; O, 7,50; Si, 9,40.

Пример 3.

С применением одной из процедур, описанных выше, можно синтезировать производное кверцетина 2-(3,4-диацетоксифенил)-4-оксо-4Н-хромен-3,5,7-триил триацетат



Конкретная химическая информация.

Химическая формула:  $C_{25}H_{20}O_{12}$ .

Точная масса: 512,10.

Молекулярная масса: 512,42.

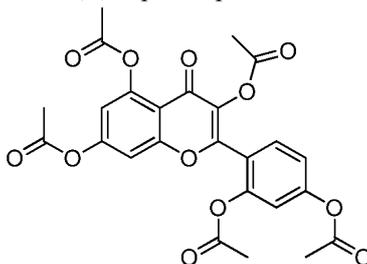
Масса/заряд: 512,10 (100,0%), 513,10 (27,7%), 514,10 (6,1%).

Элементный анализ: C, 58,60; H, 3,93; O, 37,47.

Пример 4.

С применением одной из процедур, описанных выше, можно синтезировать производное морина 2-

(2,4-диацетоксифенил)-4-оксо-4Н-хромен-3,5,7-триил триацетат



Конкретная химическая информация.

Химическая формула:  $C_{25}H_{20}O_{12}$ .

Точная масса: 512,10.

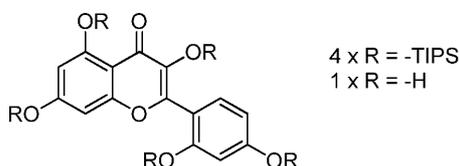
Молекулярная масса: 512,42.

Масса/заряд: 512,10 (100,0%), 513,10 (27,7%), 514,10 (6,1%).

Элементный анализ: С, 58,60; Н, 3,93; О, 37,47.

Пример 5.

С применением одной из процедур, описанных выше, можно синтезировать производное морины, содержащее четыре группы триизопропилсилила (TIPS)



Конкретная химическая информация.

Химическая формула:  $C_{51}H_{90}O_7Si_4$ .

Точная масса: 926,58.

Молекулярная масса: 927,60.

Масса/заряд: 926,58 (100,0%), 927,58 (76,8%), 928,58 (29,5%), 928,57 (13,4%), 929,58 (12,6%), 930,58 (3,9%), 929,59 (3,0%), 929,57 (2,0%), 930,59 (1,2%).

Элементный анализ: С, 66,04; Н, 9,78; О, 12,07; Si, 12,11.

Все полученные соединения тестировали в отношении их растворимости в смеси растворителей, содержащей 76% изооктана, 16% толуола, 5% ТВМЕ, 3% EtOH, которая является характерной для топлива. Все компоненты могли быть растворенными в количестве по меньшей мере 10 м.д.

Возобновление электрохимической активности флавоноида.

Для обнаружения присутствия маркера в жидкости, подлежащей анализу, маркер затем снова трансформировали в флавоноид путем удаления некоторых и предпочтительно всех групп модификации (защитных групп). Это означает для производных флавоноидов, описанных выше, что некоторые или все группы R трансформировали на водород, так что образовывалась частично или полностью дедериватизированная частица. Поскольку дедериватизированная частица или флавоноид является электрохимически более активной(ым) по сравнению с производным флавоноида, применимым в качестве маркера, обнаружение дедериватизированной частицы или флавоноида может быть выполнено электрохимическим способом.

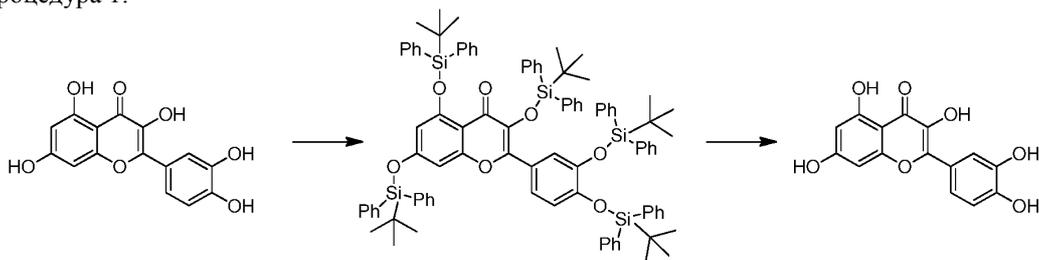
Для этой цели возможным является получение маркера в топливе и преобразование его снова в более электрохимически активную частицу, такую как флавоноид. Это можно осуществлять, например, в ручном устройстве, таком как "лаборатория на чипе" (LOC). В LOC путем специфической химической реакции частично или полностью отщепляются защитные группы, введенные в структуру флавоноида, с целью восстановления его электрохимической активности и обеспечения электрохимического обнаружения. Предпочтительно дедериватизированные частицы или флавоноиды участвуют в ходе процесса, т.е. отделяют от топлива компоненты, в связи с увеличением гидрофильности дедериватизированной частицы или флавоноида по сравнению с менее гидрофильным производным флавоноида.

В качестве иллюстративных способов для получения частично дедериватизированной, более электрохимически активной частицы или полностью дедериватизированного флавоноида из маркера (производное флавоноида) можно использовать следующие четыре процедуры для восстановления электрохимической активности маркера в реакционной камере LOC, как представлено на фиг. 1-4.

Процедура 1.

В реакционной камере дериватизированный флавоноид (показан в примере 2) подвергали химической реакции в присутствии пригодных реагентов: основания (например,  $K_2CO_3$ , Kryptofix 222 (4,7,13,16,21,24-гексаокса-1,10-диазабигло[8.8.8]гексакозан) и растворителя, такого как  $CH_3CN$ . В пригодных условиях реакции, таких как при температуре  $55^\circ C$ , структурную модификацию устраняли в течение короткого времени (например, 10 мин или меньше), приводя к образованию флавоноида.

## Процедура 1.



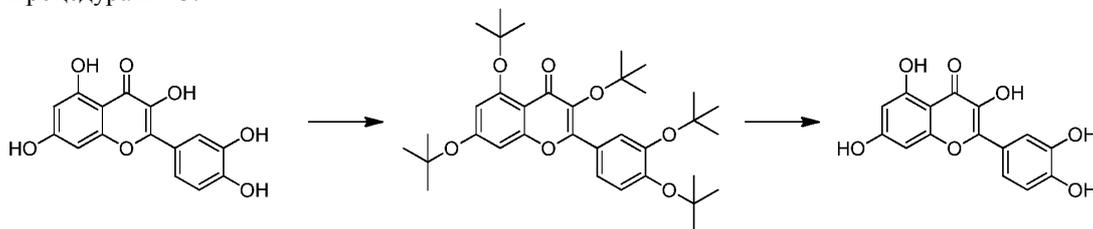
## Процедура 2.

В реакционной камере производное флавоноида (как показано, например, в примере 1) подвергли химической реакции в присутствии пригодных реагентов: безводного  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  при подходящей температуре, например  $25^\circ\text{C}$ , в течение требуемого времени, как, например, в ходе 5 мин, приводя к отщеплению защитной группы.

## Процедура 3.

В реакционной камере производное флавоноида (например, как показано в примере 1) подвергли химической реакции в присутствии реагентов  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  при температуре, например,  $-5^\circ\text{C}$ , в течение периода времени, например, 1 мин, приводя к отщеплению защитной группы.

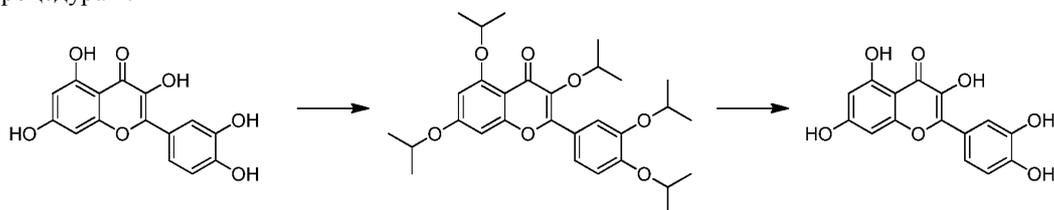
## Процедура 2 и 3.



## Процедура 4.

В реакционной камере производное флавоноида (например, одно из показанных в примере 1) подвергли химической реакции в присутствии пригодных реагентов, таких как  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , при температуре, например,  $0^\circ\text{C}$ , приводя к отщеплению защитной группы за достаточный период времени (например, 5 мин).

## Процедура 4.



Как известно, можно применять также другие известные методы для удаления защитных групп, как, например, использование фторидных солей (например, TBAF, тетрабутиламмоний фторид) в комбинации с водной обработкой и экстрагированием органическим растворителем для удаления силильных групп.

Поскольку такие методы являются частью общеизвестных знаний в области органической химии, специалист в данной области может легко подобрать подходящие реакции и условия реакции с учетом производного флавоноида, у которого нужно удалить защитные группы.

## Процедура 5.

В круглодонной колбе производное флавоноида (например, показанное в примерах 3 и 4) подвергли химической реакции в присутствии пригодных реагентов, таких как карбонат калия, в смеси тетрагидрофуран-вода при нагревании с обратным холодильником в течение 2 ч, приводя к отщеплению защитной группы.

## Процедура 6.

В круглодонной колбе производное флавоноида (например, показанное в примере 5) подвергли химической реакции в присутствии пригодных реагентов, таких как тетрабутиламмоний фторид, в тетрагидрофуране при нагревании с обратным холодильником в течение 2 ч, приводя к отщеплению защитной группы.

## Обнаружение.

Маркер в топливе обнаруживали путем трансформирования маркера (производное флавоноида) в флавоноид или менее гидрофобное производное флавоноида посредством удаления некоторых или всех структурных модификаций, как указано выше, и полученные частицы затем обнаруживали с помощью

пригодного устройства. Этого можно было достигнуть, например, следующим образом.

В "лаборатории на чипе" (LOC) специфическая химическая реакция приводила к частичному или полному отщеплению защитных групп, введенных в структуру флавоноида, с целью восстановления его электрохимической активности. За химической реакцией следовало отделение флавоноида, например, путем осаждения (этап отделения). В LOC затем выполняли обнаружение флавоноида (качественный и/или количественный анализ), например, на рабочем электроде на основе углерода или металла (предпочтительно матрица микроэлектрода), с применением одного из стандартных электрохимических способов.

Обнаружение можно было контролировать с помощью смартфона, объединенного с портативным стабилизатором напряжения, или компоновки стабилизатора напряжения/гальваностата и LOC. При необходимости результаты теста можно было затем отправлять в центральную систему управления.

Электрохимическое обнаружение флавоноидов, например, в LOC.

Обнаружение (качественный и/или количественный анализ) электрохимически активных флавоноидов или производных флавоноидов (т.е. способных подвергаться окислению и/или восстановлению) выполняли в трехэлектродной электрохимической ячейке с применением одного из стандартных электроаналитических способов (вольтамперометрический, амперометрический или потенциометрический).

Электроаналитические способы представляют собой класс методов в аналитической химии, которые изучают аналит путем измерения потенциала (вольты) и/или тока (амперы) в электрохимическом элементе. Как качественный, так и количественный анализ можно осуществлять путем анализа сигнала (ток или потенциал), полученного в ходе измерения. Интенсивность сигнала сильно зависит от концентрации анализируемой частицы (полученной из маркера), ее реакционной способности, а также от поверхности рабочего электрода и может варьировать от наноамперов до миллиамперов для диапазона потенциала от -3 В до +3 В.

Вольтамперометрия представляет собой разновидность электроаналитических способов, в которых информацию об аналите получают путем измерения тока, поскольку потенциал изменяется. Полученные кривые (ток в зависимости от потенциала) дают информацию о химических процессах (например, окисление, восстановление), встречающихся в ходе обнаружения. Интенсивность сигнала, форма пиков и их положение обеспечивают качественный и количественный анализ частиц, представляющих интерес.

В ходе вольтамперометрического обнаружения потенциал изменяется либо в зависимости от этапа, либо непрерывно, и фактическое значение тока измеряется как зависимая переменная величина. Существует несколько вольтамперометрических способов в зависимости от того, как применяют потенциал: вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала, циклическая вольтамперометрия, квадратно-волновая вольтамперометрия, дифференциальная импульсная вольтамперометрия, нормально-импульсная вольтамперометрия, дифференциальная нормально-импульсная вольтамперометрия и т.д.

Амперометрия представляет собой разновидность электроаналитических способов, в которых информацию об аналите получают путем измерения тока в зависимости от независимой переменной величины, которая, как правило, представляет собой время или потенциал электрода. В зависимости от режима работы существует несколько амперометрических методов: хроноамперометрия, быстрая амперометрия, импульсная амперометрия и т.д.

Потенциометрия представляет собой разновидность электроаналитических способов, в которых информацию об аналите получают путем измерения потенциала электрохимического элемента в статических условиях. В зависимости от режима работы существует несколько потенциометрических методов: хронопотенциометрия, потенциометрия с линейной разверткой потенциала, циклическая потенциометрия, быстрая потенциометрия и т.д.

Технические подробности вышеупомянутых стандартных электрохимических способов можно найти в книге Allen J. Bard and Larry R. Faulkner (авторы), *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; ISBN-13: 978-0471043720.

Потенциометрические способы требуют использования гальваностата, в то время как вольтамперометрические и амперометрические способы требуют использования стабилизатора напряжения.

В LOC (фиг. 1, 2, 3, 4) электрохимическое обнаружение маркера (электрохимически активный флавоноид) выполняли в камере [120] обнаружения, в то время как электрохимическое обнаружение сигнала фона выполняли в камере [220] обнаружения.

Электрохимические реакции (и вышеупомянутые электрохимические способы) контролировали с применением стабилизатора напряжения или стабилизатора напряжения/гальваностата, предпочтительно ручного, портативного устройства (т.е. стабилизатор напряжения EmStat3 PalmSens или двойной стабилизатор напряжения/гальваностат  $\mu$ Stat400 DropSens).

Стабилизатор напряжения представляет собой электронную аппаратуру, требуемую для контроля трехэлектродного электрохимического элемента (включая рабочий электрод, контрольный электрод и противоэлектрод). Другими словами, стабилизатор напряжения представляет собой устройство для контроля и измерения, используемое для большинства электрохимических экспериментов, связанных с окислительно-восстановительной химией (окисление/восстановление) и другими химическими явлениями.

Двойной стабилизатор напряжения или множественный стабилизатор напряжения представляют собой стабилизаторы напряжения, способные контролировать более 1 рабочего электрода в ходе электрохимического эксперимента.

Стабилизатор напряжения содержит электрический контур, который контролирует потенциал по всему элементу посредством восприятия изменений в его сопротивлении, варьирования таким образом тока, подаваемого в систему: более высокое сопротивление будет приводить к снижению тока, в то время как более низкое сопротивление будет приводить к повышению тока, с целью сохранения константы напряжения, как описано законом Ома.

Гальваностат (или амперостат) представляет собой устройство для контроля и измерения, способное поддерживать ток в электрохимическом элементе.

Следовательно, стабилизатор напряжения/гальваностат в своем потенциостатическом режиме контролирует потенциал противоиэлектрода в отношении рабочего электрода, так что разность потенциалов между рабочим электродом и контрольным электродом четко выражена и соответствует значению, определенному пользователем. В гальваностатическом режиме контролируется поток тока между рабочим электродом и противоиелектродом. Разность потенциалов между контрольным электродом и рабочим электродом и протекание тока между противоиелектродом и рабочим электродом непрерывно отслеживаются.

Электрохимическая ячейка типа электрохимический элемент содержит контрольный электрод, противоиелектрод и рабочий электрод.

Рабочий электрод представляет собой электрод электрохимической системы, в которой протекает реакция, представляющая интерес. Рабочий электрод может представлять собой плоский электрод обычного размера (как правило, радиусом 1 мм или больше) или микроэлектрод (как правило, радиусом меньше 50 мкм). Предпочтительно рабочий электрод представляет собой матрицу микроэлектродов, состоящую из многих отдельных, но электрически связанных микроэлектродов, распределенных в случайном порядке или расположенных в периодической (например, шестиугольной или квадратной) решетке.

Необязательно рабочий электрод может характеризоваться встречно-гребенчатой конфигурацией. В данном случае рабочий электрод состоит из двух отдельно доступных матриц микроэлектродов со встречно-гребенчатым вариантом исполнения. Такая конфигурация требует применения двойного стабилизатора напряжения для контроля электрохимических реакций.

Рабочий электрод может быть выполнен из металла (платина, золото, серебро, палладий, медь, никель и т.д.) или материала на основе углерода (стеклоуглерод, графит, мезопористый углерод, легированный алмаз и т.д.). Поверхность рабочего электрода может быть наноструктурированной (например, с применением нанотрубок, нановолокон, нанопроводов, наночастиц и т.д.) или функционализированной электрохимическими медиаторами с целью увеличения электрохимической активной площади и/или свойств электронного переноса.

Противоиелектрод (или вспомогательный электрод) представляет собой электрод, который применяют для закрытия токовой цепи в электрохимическом элементе. Как правило, его изготавливают из инертного материала (например, платина, золото или графит), и, как правило, он не участвует в электрохимической реакции.

Контрольный электрод представляет собой электрод, который обладает стабильным и хорошо известным потенциалом электрода и применим в качестве точки отсчета в электрохимическом элементе для контроля и измерения потенциала.

Раствор электролита в LOC.

Раствор электролита (находится в камере 203 на фиг. 1 и 2 и 220 на фиг. 3) для измерения сигнала фона содержит проводящий агент, введенный для обеспечения электрохимического обнаружения. Как правило, раствор электролита должен содержать соль, кислоту или основание, например хлорид натрия NaCl, азотнокислый натрий  $\text{NaNO}_3$ , хлорид калия KCl, хлорнокислый натрий  $\text{NaClO}_4$ , перхлорную кислоту  $\text{HClO}_4$ , гидроксид натрия NaOH, гидроксид калия, хлорноватую кислоту  $\text{HClO}_3$  и т.д., как правило, при концентрации в диапазоне от 0,01 до 1M.

Раствор электролита (находится в камере 102 на фиг. 1, 103 на фиг. 2, 120 на фиг. 3 и 100 на фиг. 4) содержит проводящий агент (указан выше) и дополнительно содержит реагенты для восстановления электрохимической активности флавоноидов.

Далее будут описаны предпочтительные варианты осуществления конструкций LOC в сочетании с фиг. 1-4. На фиг. 1 показан первый вариант осуществления конструкции "реакционной камеры" LOC, где размер MEMS составляет приблизительно 20 мм × 17 мм. Обнаружение маркера можно выполнять следующим образом.

На первой стадии топливо и реагент можно вводить в реакционную камеру 100 через впускное отверстие 101 и раствор электролита можно вводить в камеру 102 раствора электролита через впускное отверстие 102. Если реагент уже находится внутри реакционной камеры 100, через впускное отверстие 101 нужно вводить только топливо. На стадии 2 реакционную камеру 100 можно нагреть до температуры реакции, а затем охладить (активно или пассивно путем выключения любого источника тепла) для восстановления электрохимической активности маркера. На стадии 3 давление можно прикладывать к впу-

скому отверстию 301 для перемещения как топлива, так и раствора электролита через смесительный канал 110. В условиях ламинарного потока двух текучих сред "параллельно" в смесительном канале 110 гидрофильные флавоноиды могут перемещаться от топлива к раствору электролита. На конце смесительного канала 110 раствор электролита можно вводить в камеру 120 обнаружения, которая обладает гидрофильной поверхностью дна. На стадии 4 электрохимическое обнаружение флавоноидов можно проводить в электрохимической ячейке типа электрохимический элемент, содержащей противоэлектрод 121, рабочий электрод (матрица микроэлектрода) 122 и контрольный электрод 123, с применением одного из стандартных электроаналитических способов. Температуру элемента можно поддерживать в пределах требуемого диапазона с помощью нагревательного элемента 224.

Холостой анализ можно выполнять в фазах 1-3 следующим образом.

На стадии 1 топливо вводят в камеру 200 сгорания через впускное отверстие 201 и раствор электролита вводят в камеру 203 раствора электролита через впускное отверстие 202. На стадии 2а давление прикладывают к впускному отверстию 301 для перемещения как топлива, так и раствора электролита через смесительный канал 210. На конце смесительного канала 210 раствор электролита будет вводиться в камеру 220 обнаружения. На стадии 3 фоновый электрохимический анализ можно проводить в электрохимической ячейке типа электрохимический элемент, содержащей противоэлектрод 221, рабочий электрод (матрица микроэлектрода) 222 и контрольный электрод 223, с применением одного из стандартных электроаналитических способов. Температуру элемента можно поддерживать в пределах требуемого диапазона с помощью нагревательного элемента 224.

В целом, устройство обнаружения варианта осуществления настоящего изобретения может дополнительно содержать контроллер, который выполнен с возможностью контроля потока текучей среды и температуры для осуществления любого способа варианта осуществления в качестве части настоящего изобретения. В частности, контроллер может управлять клапанами, насосами, компенсаторами давления, нагревательными элементами, охлаждающими элементами и т.п. для (1) смешивания производного флавоноида с раствором электролита с получением смеси; (2) нагревания и затем охлаждения смеси с изменением электрохимической активности и получением электрохимически более активного флавоноида или производного флавоноида; (3) отделения указанного полученного электрохимически более активного флавоноида или производного флавоноида от жидкости и (4) выполнения электрохимического анализа полученного электрохимически более активного флавоноида или производного флавоноида. Последнее можно, в частности, выполнять для того, чтобы получить выход, указывающий на аутентичность жидкости на основании содержания соответствующих производных флавоноидов.

На фиг. 2 показан второй вариант осуществления конструкции "канала реакции" ЛОС, где размер MEMS составляет приблизительно 20 мм × 17 мм. Обнаружение маркера можно выполнять следующим образом.

На стадии в одно и то же время можно вводить топливо с реагентом в канал 100 реакции через впускное отверстие 101 и раствор электролита в канал 103 раствора электролита через впускное отверстие 102 и можно прикладывать давление для перемещения текучих сред вдоль их каналов 100 и 103 к смесительному каналу 110 и камере 120 обнаружения. На стадии 2 канал 100 реакции можно нагревать до температуры реакции, а затем можно охлаждать (активно или пассивно путем выключения любого источника тепла). Маркер электрохимической активности можно восстанавливать во время его течения через канал 100 реакции. На стадии 3 топливо с реактивированным маркером и раствором электролита могут достигать в одно и то же время впускного отверстия смесительного канала 110, и во время их "параллельного" потока гидрофильные флавоноиды могут перемещаться от топлива к раствору электролита. На конце смесительного канала 110 раствор электролита будет вводиться в камеру 120 обнаружения, которая характеризуется гидрофильной поверхностью дна. На стадии 4 может проходить электрохимическое обнаружение флавоноидов в электрохимической ячейке типа электрохимический элемент, содержащей противоэлектрод 121, рабочий электрод (матрица микроэлектрода) 122 и контрольный электрод 123, с применением одного из стандартных электроаналитических способов. Температуру элемента можно поддерживать в пределах требуемого диапазона с помощью нагревательного элемента 224.

Холостой анализ можно выполнять на стадиях 1-3 следующим образом.

На стадии 1 можно вводить в одно и то же время топливо в топливный канал 200 через впускное отверстие 201 и раствор электролита в электролитический канал 203 через впускное отверстие 202 и можно прикладывать давление для перемещения текучих сред вдоль каналов 200 и 203 к смесительному каналу 210 и камере 220 обнаружения. На стадии 2 раствор электролита можно вводить на конце смесительного канала 210 в камеру 220 обнаружения. На стадии 3 фоновый электрохимический анализ может проходить в электрохимической ячейке типа электрохимический элемент, содержащей противоэлектрод 221, рабочий электрод (матрица микроэлектрода) 222 и контрольный электрод 223, с применением одного из стандартных электроаналитических способов. Температуру элемента можно поддерживать в пределах требуемого диапазона с помощью нагревательного элемента 224.

На фиг. 3 показан третий вариант осуществления конструкции "рабочая камера" ЛОС, где размер MEMS составляет приблизительно 10 мм × 17 мм. Обнаружение маркера можно выполнять следующим образом.

На стадии 1 раствор электролита можно вводить в камеру 120 обнаружения через впускное отверстие 102. Гидрофильная поверхность дна камеры 120 обнаружения и гидрофобная поверхность дна соседней рабочей камеры 130 могут удерживать раствор электролита в камере 130 обнаружения. На стадии 2 топливо с реагентом можно вводить в канал 100 реакции через впускное отверстие 101 и можно прикладывать давление для перемещения текучей среды вдоль канала 100 реакции к рабочей камере 130. На стадии 3 канал 100 реакции можно нагревать до температуры реакции, а затем можно охлаждать (активно или пассивно путем выключения любого источника тепла). Маркер электрохимической активности можно восстанавливать во время его течения через канал 100 реакции. На одной из стадий топливо с реактивированным маркером может достигать рабочей камеры 130, где оно может оставаться в контакте с раствором электролита при условии, что гидрофильные флавоноиды будут перемещаться из топлива в раствор электролита. На стадии 4 может проходить электрохимическое обнаружение флавоноидов в электрохимической ячейке типа электрохимический элемент, содержащей противозлектрод 121, рабочий электрод (матрица микроэлектрода) 122 и контрольный электрод 123, с применением одного из стандартных электроаналитических способов. Температуру элемента можно поддерживать в пределах требуемого диапазона с помощью нагревательного элемента 224.

Холостой анализ можно выполнять на стадиях 1-3 следующим образом.

На стадии 1 раствор электролита можно вводить в камеру 220 обнаружения через впускное отверстие 202. Гидрофильная поверхность дна камеры 220 обнаружения и гидрофобная поверхность дна соседней рабочей камеры 230 могут удерживать раствор электролита в камере 220 обнаружения. На стадии 2 топливо можно вводить в топливный канал 200 через впускное отверстие 201 и можно прикладывать давление для перемещения текучей среды вдоль канала 200 к рабочей камере 230. На стадии 3 топливо может достигать рабочей камеры 230 и может оставаться в контакте с раствором электролита в камере 220 обнаружения в течение времени, в ходе которого гидрофильные молекулы могут перемещаться из топлива в раствор электролита. На стадии 4 фоновый электрохимический анализ может проходить в электрохимической ячейке типа электрохимический элемент, содержащей противозлектрод 221, рабочий электрод (матрица микроэлектрода) 222 и контрольный электрод 223, с применением одного из стандартных электроаналитических способов. Температуру элемента можно поддерживать в пределах требуемого диапазона с помощью нагревательного элемента 224.

На фиг. 4 и 5 показан четвертый вариант осуществления конструкции "поток на воде" LOC. Обнаружение маркера можно выполнять следующим образом.

На стадии 1 топливо можно вводить с реагентом в канал 100 реакции через впускное отверстие 101 и можно прикладывать давление для перемещения текучей среды вдоль канала 100 реакции к камере 120 обнаружения. На стадии 2 канал 100 реакции можно нагревать до температуры реакции, а затем его можно охлаждать (активно или пассивно путем выключения любого источника тепла). Электрохимическую активность можно восстанавливать во время течения через канал 100 реакции. На стадии 3 топливо с реактивированным маркером (т.е. частично или полностью дедериватизированный маркер) может достигать камеры 120 обнаружения и может перетекать через ее специализированный канал в раствор электролита. Данный эффект обусловлен как более низким удельным весом топлива относительно раствора электролита, так и смачиваемыми свойствами поверхностей камер обнаружения: гидрофобные в верхней части (верх и стенки канала) и гидрофильные в нижней части (раствор электролита). В условиях потока топлива в раствор электролита гидрофильный дедериватизированный маркер (например, флавоноид) будет перемещаться из топлива в раствор электролита. На стадии 4 электрохимическое обнаружение частично или полностью дедериватизированного маркера (например, флавоноида) может проходить в электрохимической ячейке типа электрохимический элемент, содержащей противозлектрод 123, рабочий электрод (матрица микроэлектрода) 121 и контрольный электрод 122, с применением одного из стандартных электроаналитических способов. Температуру элемента можно поддерживать в пределах требуемого диапазона с помощью нагревательного элемента 224. Схематический вид поперечного сечения камеры 120 обнаружения показан на фиг. 5.

В соответствии с дополнительным вариантом осуществления настоящего изобретения предусмотрено сопряжение мобильного телефона или, в большинстве случаев, комбинация с мобильным электронным устройством, таким как смартфон, карманный персональный компьютер (PDA) или т.п. В таких вариантах осуществления для обеспечения обнаружения флавоноида LOC связывают со стабилизатором напряжения/гальваностатом и мобильным телефоном(смартфоном) или устройством. Соответствующее применение (программное обеспечение, работающее на телефоне/устройстве) может быть выполнено с возможностью взаимодействия со стабилизатором напряжения через USB или беспроводное соединение, такое как Bluetooth (TM) или WLAN dongle, и для контроля процесса обнаружения в LOC в соответствии, например, с вышеописанными стадиями обработки. Результаты обнаружения (результаты качественного и количественного анализов) можно затем также отправлять в центральную систему управления/на сервер с помощью сетевых возможностей и возможностей обмена данными упомянутых мобильных телефонов/устройств. В целом, устройство обнаружения может быть выполнено, по меньшей мере частично, как устройство обнаружения "лаборатория на чипе" (LOC).



Обнаружение маркера.

101 - впускное отверстие (топливо + реагент),

102 - выпускное отверстие (топливо + реагент),

100 - канал реакции, канал реакции нагревательного элемента для контроля температуры реакции,

120 - камеры обнаружения, раствор электролита на дне камеры обнаружения,

121 - рабочий электрод матрицы микроэлектрода (WE),

122 - противозлектрод (CE),

123 - контрольный электрод (RE),

124 - нагревательный элемент.

Фиг. 5. Схема вида поперечного сечения камеры обнаружения 120 на фиг. 4.

301 - верхняя часть LOC,

302 - нижняя часть LOC,

303 - раствор электролита внутри камеры обнаружения,

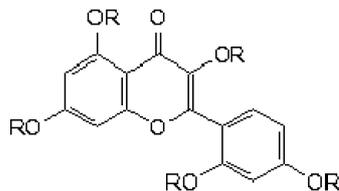
304 - топливо внутри канала,

305 - контактная поверхность между топливом и раствором электролита.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

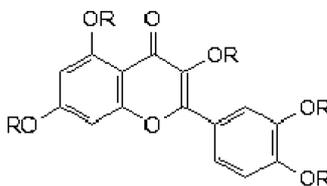
1. Жидкая топливная композиция, содержащая:

а) маркер аутентификации, представляющий собой производное флавоноида, получаемое путем модифицирования гидроксильных групп флавоноида гидрофобными органическими группами при концентрации производного флавоноида от 1 до 100 м.д. по массе, где производное флавоноида представлено любой из следующих формул (А) и (В):



Формула (А)

где четыре R в одной молекуле представляют собой триизопропилсиллил или ацетил, а один R представляет собой водород;



Формула (В)

где четыре R в одной молекуле представляют собой трет-бутил, трет-бутилдифенилсиллил или ацетил, а один R представляет собой водород, и

б) органическое вещество, представляющее собой один или более углеводородов, содержащих от 6 до 22 атомов углерода, метанол или этанол.

2. Композиция по п.1, где органическое вещество, представляющее собой один или более углеводородов, содержащих от 6 до 22 атомов углерода, метанол или этанол, присутствует в количестве, равном или больше 95 мас.%.

3. Композиция по п.1 или 2, где производное флавоноида утрачивает некоторые или все модифицирующие гидрофобные органические группы при нагревании до температуры 50°C.

4. Применение производного флавоноида, получаемого путем модифицирования гидроксильных групп флавоноида гидрофобными органическими группами, в качестве маркера аутентификации подлинности и/или происхождения жидкой топливной композиции по п.1 путем электрохимического анализа.

5. Способ аутентификации подлинности и/или происхождения жидкой топливной композиции по п.1, содержащей производное флавоноида, получаемое путем модификации гидроксильных групп флавоноида с помощью гидрофобных органических групп, включающий этапы

смешивания указанной жидкой топливной композиции с раствором электролита для получения смеси;

нагревания и затем охлаждения смеси для получения флавоноида или производного флавоноида, который является электрохимически более активным по сравнению с производным флавоноида, содержащимся в указанной жидкой топливной композиции, смешанным с раствором электролита для получения смеси;

отделения указанного полученного электрохимически более активного флавоноида или производ-

ного флавоноида от смеси и

электрохимического анализа полученного электрохимически более активного флавоноида или производного флавоноида.

6. Способ по п.5, где концентрация маркера равна или меньше 10 м.д. по массе.

7. Способ по п.5 или 6, где способ осуществляют на портативном устройстве.

8. Способ по любому из пп.5-7, где отделение полученного электрохимически более активного флавоноида или производного флавоноида от смеси осуществляют с помощью параллельного потока в смесительном канале, где также течет раствор электролита.

9. Способ по любому из пп.5-8, который выполняют в устройстве обнаружения "лаборатория на чипе".

10. Устройство обнаружения, выполненное с возможностью полной или частичной дедериватизации производного флавоноида, растворенного в жидкой топливной композиции по п.1, и для отделения указанного частично или полностью дедериватизированного флавоноида от указанной композиции, содержащее

реакционную камеру (100) для хранения реагента и для приема указанной композиции;

первый вход (101) и микрофлюидный канал для введения количества указанной композиции в реакционную камеру (100);

нагревательный элемент (104) для подогрева реакционной камеры (100) до температуры реакции;

камеру раствора электролита для хранения раствора электролита;

второй вход (102) для введения количества указанного раствора электролита в камеру (100) раствора электролита;

смесительный канал (110), выполненный с возможностью обеспечения ламинарного параллельного потока смеси указанной композиции и реагента из реакционной камеры (100) и раствора электролита из камеры раствора электролита; и

камеру (120) обнаружения, расположенную на конце указанного смесительного канала (110) и содержащую электроды для электрохимического анализа.

11. Устройство обнаружения по п.10, где устройство дополнительно содержит элемент активного охлаждения для охлаждения указанной реакционной камеры (100).

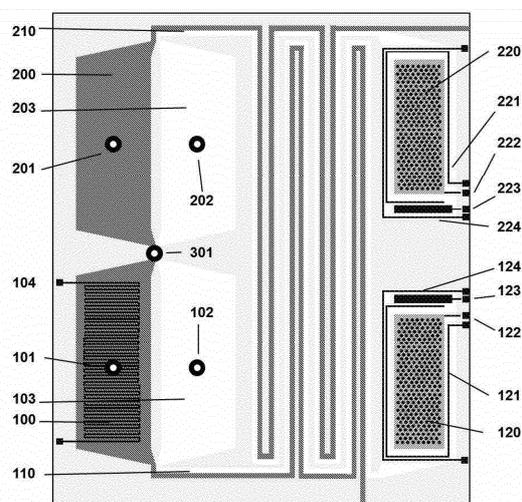
12. Устройство обнаружения по п.10 или 11, где камера (120) обнаружения содержит гидрофильную поверхность.

13. Устройство обнаружения по любому из пп.10-12, где камера (120) обнаружения содержит рабочий электрод (122), противозлектрод (121) и контрольный электрод (123).

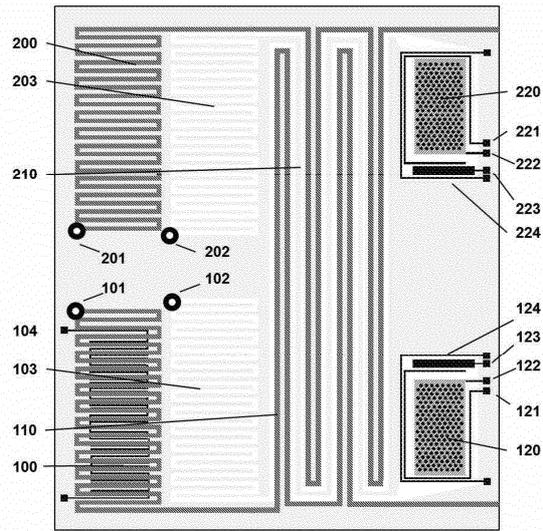
14. Устройство обнаружения по п.13, где рабочий электрод (122) содержит матрицу микроэлектрода.

15. Устройство обнаружения по любому из пп.10-14, дополнительно содержащее контроллер, выполненный с возможностью контроля потока текучей среды и температуры для осуществления способа по любому из пп.5-9.

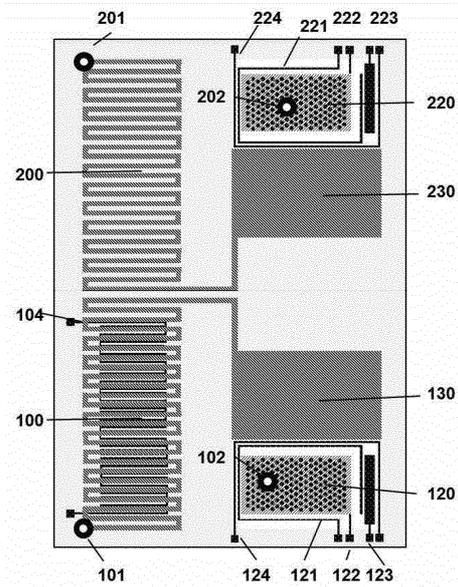
16. Система, содержащая устройство обнаружения по любому из пп.10-15, жидкую топливную композицию и производное флавоноида, получаемое путем модифицирования гидроксильных групп флавоноида гидрофобными органическими группами, растворенное в композиции с концентрацией от 1 до 100 м.д. по массе.



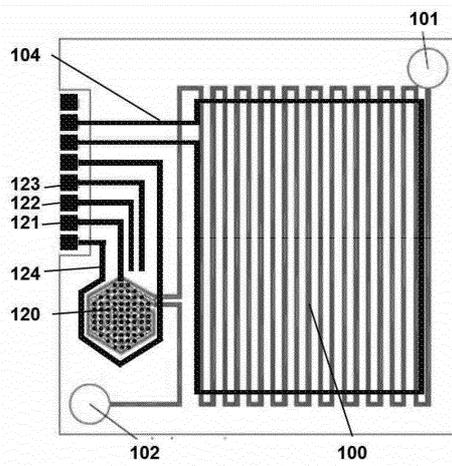
Фиг. 1



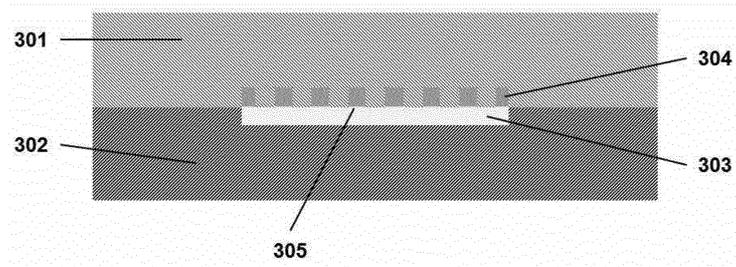
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

