

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202291744** (13) **A1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**(43) Дата публикации заявки
2022.09.30(51) Int. Cl. *C10L 1/00* (2006.01)
G01N 33/28 (2006.01)
C10L 1/18 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2020.11.26(54) **СПОСОБ МАРКИРОВКИ НЕФТЯНОГО УГЛЕВОДОРОДА**

(31) 19213176.1

(72) Изобретатель:

(32) 2019.12.03

Цюльке Мартин, Рибе Даниель, Байтц
Торальф (DE), Тиллер Томас, Лопес
Гехо Хуан, Ласкай Юниге (CN)

(33) EP

(86) PCT/EP2020/083471

(87) WO 2021/110526 2021.06.10

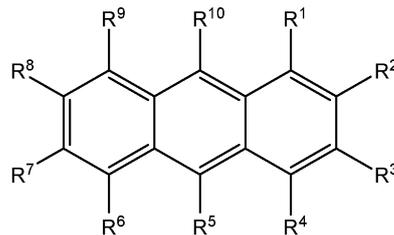
(74) Представитель:

(71) Заявитель:

Абильманова К.С. (KZ)

СИКПА ХОЛДИНГ СА (CN)

(57) Изобретение относится к способу маркировки нефтяного углеводорода путем добавления к и однородного смешивания с указанным нефтяным углеводородом химического маркера общей формулы (I)



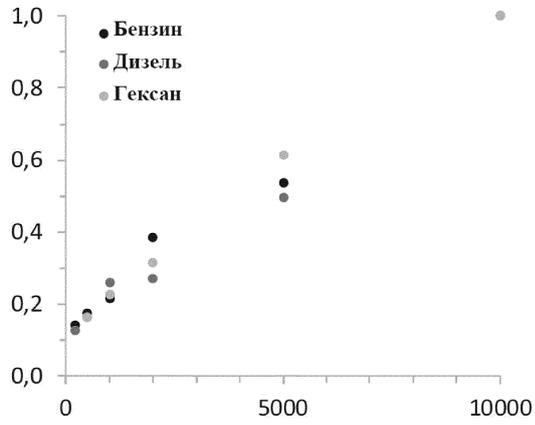
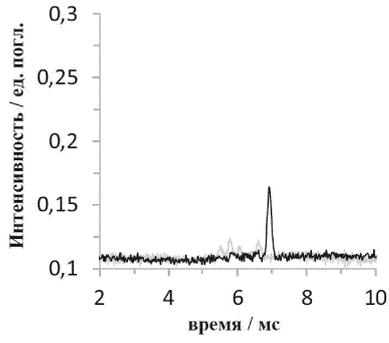
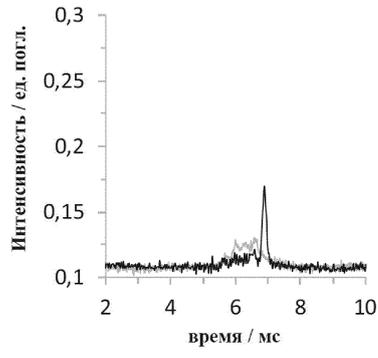
где два из остатков R¹-R¹⁰ независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкокси и восемь из остатков R¹-R¹⁰ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C₁-C₄-алкила, а также к композиции нефтяного углеводорода, содержащей нефтяной углеводород и по меньшей мере один химический маркер общей формулы (I). Присутствие и концентрацию химического маркера общей формулы (I) в композиции нефтяного углеводорода можно преимущественно определять путем лазерной ионизации в сочетании с масс-спектрометрией или путем лазерной ионизации в сочетании со спектрометрией подвижности ионов.

A1

202291744

202291744

A1



СПОСОБ МАРКИРОВКИ НЕФТЯНОГО УГЛЕВОДОРОДА

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к области техники способов маркировки нефтяного углеводорода химическим маркером и химически маркированных нефтяных углеводородов.

Предпосылки создания изобретения

Маркировка нефтяных углеводородов с целью проверки приемки таких продуктов для предотвращения и/или доказательства хищения и/или подделки имеет большое значение для нефтяной промышленности. Кроме того, данное решение можно также использовать для контроля того, продавал ли дистрибьютор дешевый нефтяной углеводород как более дорогой нефтяной углеводород или использовал дешевый нефтяной углеводород для разбавления дорогого нефтяного углеводорода.

Кроме того, национальные правительства заинтересованы в технических решениях, позволяющих определить, были ли уплачены применимые налоги за нефтяные углеводороды, продаются ли освобожденные от налогообложения нефтяные углеводороды как уплаченные налогом нефтяные углеводороды или они используются для разбавления уплаченных налогом нефтяных углеводородов, и был ли нефтяной углеводород, отвечающий экологическим требованиям, разбавлен продуктом, который не соответствует таким требованиям.

Описано ограниченное количество химических маркеров для маркировки нефтяных углеводородов и способы обнаружения указанных маркеров в маркированных продуктах.

Описано использование галогенированных соединений, таких как галогенированные алканы, галогенированные олефины и галогенированные

ароматические соединения (WO02098199A2), перфторированных C₉-C₁₈ полициклических углеводородов (EP0120641A2), хлорированных углеводородов и хлоруглеродов (US4141692), а также бромированных или фторированных производных бензола и нафталина (WO2032A215), в качестве индикаторов для маркировки углеводородной жидкости, а также их обнаружение посредством газовой хроматографии – масс-спектрометрии (WO2012153132A1), газовой хроматографии – обнаружения захвата электронов (EP0120641A2, US4141692) или рентгеновской флуоресценции (WO02098199A2).

Ариловые эфиры, включая производные бис(алкилокси)-1,1'-бифенила (WO2013003573A1), производные бис(феноксиметил)-1,1'-бифенила (US20120090225A1), алкилариловые эфиры и алкенилариловые эфиры (WO2014081556A1), *орто*-фенилфеноловые эфиры (WO2012154646A1), тритилерованные алкилариловые эфиры (WO2014008164A1), замещенные бисфенол-А бензиловые эфиры (US20140179955A1), дейтерированные производные бис(4-(алкилокси)фенил)сульфана (US9366661B1) и дейтерированные производные 4,4'-оксибис((алкилокси)бензола (US9366661B1) также известны как химические маркеры для нефтяных углеводородов. Обнаружение такого типа химических маркеров включает газовую хроматографию – пламенно-ионизационную детекцию (WO2013003573A1), газовую хроматографию – масс-спектрометрию (US20120090225A1, WO2012154646A1, WO2014008164A1, US20140179955A1, US9366661B1) и двумерную газовую хроматографию в сочетании с масс-спектрометрией (WO2014081556A1).

Кроме того, в публикации заявки на патент США под номером US2014008164A1 описано использование производных 4,4'-бис(бензил)-1,1'-бифенила в качестве химических маркеров для жидких углеводородов и газовой хроматографии в качестве метода обнаружения таких химических маркеров.

В публикации заявки на патент США под номером US2011290997A1 раскрыто использование производных 1,3-дифенил-2-бутен-1-она для маркировки

нефтяного углеводорода и газовой хроматографии – масс-спектрометрии для обнаружения таких химических маркеров.

В публикации международной патентной заявки под номером WO2004068113A2 описан способ маркировки топлива химическим маркером общей формулы $RCAR'$, где R представляет собой соединение, выбранное из группы, состоящей из алкила, олефина, арила, гетероцикла и водорода; R' представляет собой соединение, выбранное из группы, состоящей из алкила, олефина, арила, гетероцикла и водорода; и где A представляет собой соединение, выбранное из группы, состоящей из кетонов, спирта, аминов, циано, сульфата, нитрила, нитрата, галогена, органической кислоты, меркаптана, альдегида, формила, тиоциано и изотиоциано, и использование спектрометрии подвижности ионов для обнаружения указанного химического маркера. В методе обнаружения спектрометрии подвижности ионов, описанном в документе WO2004068113A2, в качестве источника ионизации используется никель 63 (^{63}Ni), что приводит к неселективной ионизации пробы, что приводит к затруднению идентификации маркерного ионного пика среди ионных пиков топливной матрицы.

Основной недостаток, связанный с использованием химических маркеров, обнаружение и последующее количественное определение которых зависит от использования газовой хроматографии (GC), заключается в том, что колонку GC, используемую для разделения компонентов маркированного нефтяного углеводорода, приходится часто заменять в результате большого количества компонентов нефтяного углеводорода по сравнению с химическим маркером, анализируемым указанным методом. Для химических маркеров, методы обнаружения и количественного определения которых основаны на использовании газовой хроматографии – масс-спектрометрии (GC-MS), дополнительно требуется частая очистка и/или замена источника ионизации масс-спектрометра.

В публикации европейской патентной заявки под номером EP0201368A1 описано использование производных антрахинона для маркировки дизельного

топлива и аналогичных нефтепродуктов. Обнаружение присутствия производного антрахинона в дизельном топливе основано на визуальном наблюдении красного цвета, который можно получить путем обработки маркированного дизельного топлива щелочным раствором дитионита натрия с последующим перемешиванием и десятиминутной декантацией. Количественное определение производного антрахинона в маркированном дизельном топливе дополнительно требует стадии экстракции, за которой следует измерение интенсивности цвета посредством спектрофотометрии. Способы обнаружения и количественного определения, раскрытые в EP0201368A1, требуют много времени и не позволяют идентифицировать производное антрахинона, используемое для маркировки дизельного топлива.

Из-за ограниченного количества доступных в настоящее время химических маркеров для маркировки нефтяных углеводородов и различных недостатков, связанных с некоторыми из них, таких как свето- и тепловая нестабильность в маркированном нефтяном углеводороде, нерастворимость в маркированном нефтяном углеводороде, токсичность, неудовлетворительная стойкость к подделкам, неудовлетворительная стойкость к отмыванию, длительные методы обнаружения и количественного определения, существует постоянная потребность в разработке дополнительных химических маркеров для удовлетворения высокого спроса со стороны государственных органов и нефтяной промышленности.

При выборе подходящего химического маркера необходимо учитывать несколько факторов. Среди основных: стоимость, простота обнаружения, идентификации и количественное определение, стабильность, растворимость и совместимость с нефтяным углеводородом, инертность к воздуху, воде и обычным компонентам почвы, коррозионная активность, летучесть и токсичность. Кроме того, химические маркеры нефтяных углеводородов, подлежащих малому налогообложению, не следует отмывать с помощью экономически выгодного процесса.

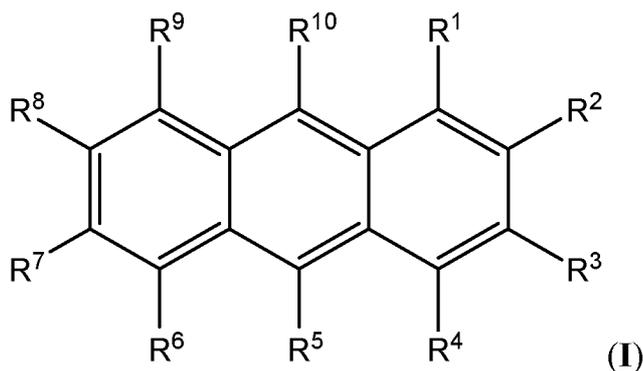
Задача, решаемая настоящим изобретением, состоит в обеспечении дополнительных химических соединений для маркировки нефтяных углеводородов для предотвращения подделки указанных нефтяных углеводородов.

Краткое описание изобретения

Соответственно, целью настоящего изобретения является обеспечение композиции нефтяного углеводорода, содержащей:

нефтяной углеводород и

по меньшей мере один химический маркер общей формулы (I), однородно смешанный с нефтяным углеводородом



где два из остатков $R^1 - R^{10}$ независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_4 -алкокси, и восемь из остатков $R^1 - R^{10}$ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 -алкила.

Минимальные количества химических маркеров общей формулы (I) в нефтяном углеводороде легко обнаруживать, идентифицировать и количественно определять посредством лазерной ионизации с длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм в сочетании с масс-спектрометрией или посредством лазерной ионизации с длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Испарение пробы с последующей лазерной ионизацией с длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм в сочетании с масс-

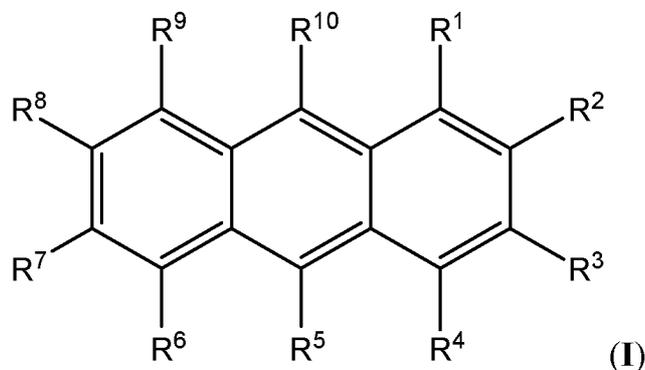
спектрометрией или с последующей лазерной ионизацией с длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов, позволяет идентифицировать и количественно определять диалкоксиантрацен общей формулы (I) в нефтяном углеводороде, и, тем самым, подтверждать подлинность указанного нефтяного углеводорода и/или определять фальсификацию указанного нефтяного углеводорода. Обнаружение пика, соответствующего иону (M^+) диалкоксиантрацена общей формулы (I), в масс-спектре или спектре подвижности ионов (т. е. идентификация диалкоксиантрацена общей формулы (I)) указывает на подлинность указанного нефтяного углеводорода. Для некоторых применений, таких как химическая маркировка нефтяных углеводородов, подлежащих малому налогообложению, обнаружение присутствия диалкоксиантрацена общей формулы (I) в нефтяном углеводороде, как правило, считается достаточным условием для подтверждения подлинности указанного нефтяного углеводорода. Аналогичным образом, обнаружение присутствия диалкоксиантрацена общей формулы (I), используемого для химической маркировки нефтяного углеводорода, подлежащего малому налогообложению, в предполагаемом нефтяном углеводороде, подлежащем большому налогообложению (т. е. нефтяном углеводороде, который не должен содержать указанный химический маркер), является достаточным условием для признания того, что нефтяной углеводород, подлежащий большому налогообложению, не является подлинным. Как хорошо известно специалисту в данной области техники, термин «фальсификация» нефтяного углеводорода относится к изменению, смешиванию, разбавлению, отмыванию и т. д. нефтяного углеводорода. В некоторых случаях нефтяной углеводород (например, нефтяной углеводород, облагаемый налогом по более высокой ставке) может быть объединен (например, незаконно) с другим нефтяным углеводородом (например, необлагаемым нефтяным углеводородом или нефтяным углеводородом, облагаемым по более низкой ставке) или растворителем для образования фальсифицированного (например, измененного, смешанного, разбавленного, отмывого и т. д.) нефтяного углеводорода.

Например, нефтяной углеводород можно смешивать с одним или более другими нефтяными углеводородами, растворителями и т. п. или их комбинациями. Если его не обнаружить, фальсифицированный нефтяной углеводород может быть продан, иногда незаконно, по цене нефтяного углеводорода, облагаемого налогом по более высокой ставке, для получения прибыли. В некоторых случаях фальсифицированный нефтяной углеводород может быть потенциально опасным для пользователя, как, например, когда для фальсификации нефтяного углеводорода используется опасный растворитель. В других случаях нефтяной углеводород может быть обработан или отмыт в попытке удалить идентифицирующие признаки, такие как химические маркеры, с нефтяного углеводорода (например, чтобы скрыть происхождение нефтяного углеводорода, сумму налога, уплаченного за нефтяной углеводород, и т. д.) до смешивания нефтяного углеводорода с другим нефтяным углеводородом с образованием фальсифицированного нефтяного углеводорода. Химическая маркировка нефтяного углеводорода соединением общей формулы (I) затрудняет вышеописанные действия по фальсификации и представляет собой чрезвычайно полезный инструмент для доказательства и/или предотвращения подделки указанного нефтяного углеводорода.

Диалкоксиантрацены общей формулы (I) инертны по отношению к компонентам воздуха, воды и почвы, а также к обычным компонентам нефтяного углеводорода и не вызывают коррозии. Кроме того, они коммерчески доступны по низкой цене или могут быть синтезированы хорошо зарекомендовавшими себя методами органической химии, а их методы обнаружения и количественного определения не имеют недостатков, присущих методам обнаружения и количественного определения на основе GC-MS. Кроме того, химические маркеры общей формулы (I) относительно нетоксичны, не образуют вредных продуктов при сгорании и демонстрируют превосходную стойкость к отмыванию химическими реагентами, такими как кислоты и щелочи.

Дополнительный аспект настоящего изобретения направлен на способ маркировки нефтяного углеводорода для предотвращения подделки указанного

нефтяного углеводорода, при этом указанный способ включает добавление к и однородное смешивание с указанным нефтяным углеводородом по меньшей мере одного химического маркера общей формулы (I)



где два из остатков $R^1 - R^{10}$ независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_4 -алкокси, и восемь из остатков $R^1 - R^{10}$ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 -алкила.

Краткое описание чертежей

На **фиг. 1a** проиллюстрирован масс-спектр композиции дизеля, содержащей химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, полученный посредством лазерной ионизации при 308 нм в сочетании с масс-спектрометрией. Пик, соответствующий иону (M^+) химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (*масса/заряд* 266), указан как «*».

На **фиг. 1b** проиллюстрирован масс-спектр композиции дизеля, содержащей химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, полученный посредством лазерной ионизации при 337 нм в сочетании с масс-спектрометрией. Пик, соответствующий иону (M^+) химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (*масса/заряд* 266), указан как «*».

На **фиг. 1c** проиллюстрирован масс-спектр композиции дизеля, содержащей химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, полученный посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании с масс-спектрометрией. Пик,

соответствующий иону (M^+) химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (*масса/заряд* 266), указан как «*».

На **фиг. 1d** проиллюстрировано изменение интенсивности пика, соответствующего молекулярному иону (M^+) химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, с концентрацией химического маркера в композиции бензина, композиции дизеля и композиции гексана, соответственно. Композиции дизеля, содержащие химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен в различных концентрациях, анализировали посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании с масс-спектрометрией.

На **фиг. 2a** проиллюстрированы наложенные спектры подвижности ионов композиции дизеля, содержащей химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (спектр черного цвета), и соответствующего немаркированного дизеля (спектр серого цвета), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен характеризуется временем пролета приблизительно 7,0 мс.

На **фиг. 2b** проиллюстрированы наложенные спектры подвижности ионов композиции бензина, содержащей химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (спектр черного цвета), и соответствующего немаркированного бензина (спектр серого цвета), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен характеризуется временем пролета приблизительно 7,0 мс.

На **фиг. 2c** проиллюстрировано изменение интенсивности пика времени пролета, соответствующего химическому маркеру 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, с концентрацией химического маркера в композиции бензина, композиции дизеля и композиции гексана, соответственно. Композиции, содержащие химический маркер, анализировали посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов.

Подробное описание

Определения

Для трактовки значения терминов, рассмотренных в описании и изложенных в формуле изобретения, должны использоваться следующие определения.

В контексте настоящего документа форма единственного числа объекта указывает на один объект или более и необязательно ограничивает его единственным числом.

В контексте настоящего документа термин «приблизительно» означает, что указанное количество или значение может иметь конкретное определенное значение или некоторое иное значение, соседнее с ним. В целом, термин «приблизительно», обозначающий определенное значение, предназначен для обозначения диапазона в пределах $\pm 5\%$ значения. В качестве одного примера, фраза «приблизительно 100» обозначает диапазон 100 ± 5 , т. е. диапазон от 95 до 105. Предпочтительно, диапазон, обозначенный термином «приблизительно», означает диапазон в пределах $\pm 3\%$ значения, более предпочтительно, $\pm 1\%$. В целом, при использовании термина «приблизительно» можно ожидать, что подобные результаты или эффекты согласно настоящему изобретению могут быть получены в диапазоне в пределах $\pm 5\%$ указанного значения.

В контексте настоящего документа термин «и/или» означает, что могут присутствовать либо все, либо только один из элементов указанной группы. Например, «А и/или В» означает «только А или только В, или как А, так и В». В случае «только А» этот термин охватывает также возможность отсутствия В, т. е. «только А, но не В».

Термин «содержащий» в контексте настоящего документа является неисключительным и допускающим изменения. Таким образом, например, раствор, содержащий соединение А, может помимо А содержать другие соединения. Вместе с тем термин «содержащий» также охватывает, как и его конкретный вариант осуществления, более ограничительные значения

«состоящий по существу из» и «состоящий из», так что, например, «раствор, содержащий А, В и необязательно С» также может (в основном) состоять из А и В или (в основном) состоять из А, В и С.

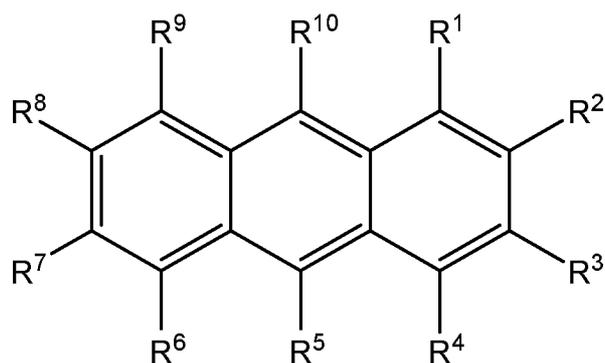
Когда настоящее описание касается «предпочтительных» вариантов осуществления/признаков, комбинации этих «предпочтительных» вариантов осуществления/признаков также следует рассматривать как раскрытые до тех пор, пока конкретная комбинация «предпочтительных» вариантов осуществления/признаков имеет значение с технической точки зрения.

Неожиданно, было обнаружено, что минимальные количества производного диалкоксиантрацена общей формулы (I) в нефтяном углеводороде можно обнаруживать, идентифицировать и количественно определять посредством лазерной ионизации с длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм в сочетании с масс-спектрометрией или посредством лазерной ионизации с длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Кроме того, было обнаружено, что производные диалкоксиантрацена общей формулы (I) растворимы в различных нефтяных углеводородах в концентрациях маркировки, представляющих коммерческий интерес, проявляют превосходную стойкость к отмыванию химическими реагентами, такими как кислоты и щелочи, и, следовательно, они являются применимыми для химической маркировки нефтяных углеводородов.

В настоящем изобретении предусмотрена композиция нефтяного углеводорода, содержащая:

нефтяной углеводород и

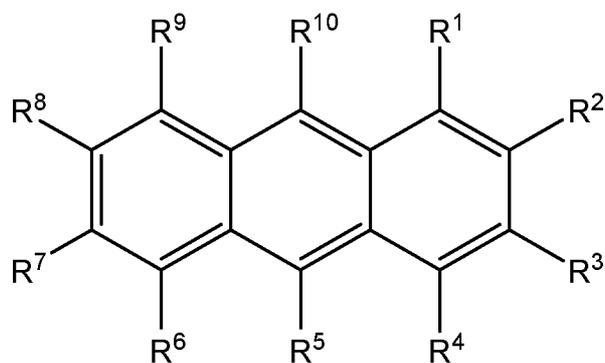
по меньшей мере один химический маркер общей формулы (I), однородно смешанный с нефтяным углеводородом



(I)

где два из остатков $\mathbf{R}^1 - \mathbf{R}^{10}$ независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_4 -алкокси, и восемь из остатков $\mathbf{R}^1 - \mathbf{R}^{10}$ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 -алкила.

В другом аспекте настоящего изобретения предусмотрен способ маркировки нефтяного углеводорода для предотвращения подделки указанного нефтяного углеводорода, при этом указанный способ включает добавление к и однородное смешивание с указанным нефтяным углеводородом по меньшей мере одного химического маркера общей формулы (I)



(I)

где два из остатков $\mathbf{R}^1 - \mathbf{R}^{10}$ независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_4 -алкокси, и восемь из остатков $\mathbf{R}^1 - \mathbf{R}^{10}$ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 -алкила.

Термин «нефтяной углеводород» относится к продуктам, имеющим преимущественно углеводородный состав, хотя они могут содержать незначительные количества кислорода, азота, серы или фосфора. В контексте настоящего документа термин «нефтяной углеводород» включает сырую нефть, а также продукты, полученные в результате процессов нефтепереработки. Предпочтительно «нефтяной углеводород» включает, без ограничения, сырую нефть, смазочное масло, гидравлическую жидкость, тормозную жидкость, бензин, дизельное топливо, керосин, топливо для реактивных двигателей, печное топливо и мазут. Более предпочтительно, нефтяной углеводород выбран из группы, состоящей из бензина, дизельного топлива, керосина и топлива для реактивных двигателей, и даже более предпочтительно из группы, состоящей из бензина и дизельного топлива.

Термин «C₁-C₄-алкил» в контексте настоящего документа относится к насыщенному линейному или разветвленному одновалентному углеводородному радикалу, содержащему от одного до четырех атомов углерода (C₁-C₄). Примеры C₁-C₄-алкильных групп включают метил (Me, -CH₃), этил (Et, -CH₂CH₃), 1-пропил (*n*-Pr, *n*-пропил, -CH₂CH₂CH₃), 2-пропил (*изо*-Pr, *изо*-пропил, -CH(CH₃)₂), 1-бутил (*n*-Bu, *n*-бутил, -CH₂CH₂CH₂CH₃), 2-метил-1-пропил (*изо*-Bu, *изо*-бутил, -CH₂CH(CH₃)₂), 2-бутил (*втор*-Bu, *втор*-бутил, -CH(CH₃)CH₂CH₃) и 2-метил-2-пропил (*трет*-Bu, *трет*-бутил, -C(CH₃)₃). Термин «C₁-C₄-алкилокси» означает C₁-C₄-алкильную группу, где C₁-C₄-алкил является таким, как определено в данном документе, который связан с остальной частью молекулы или с другой группой посредством атома кислорода. Иллюстративные примеры C₁-C₄-алкилокси включают метокси, этокси, *n*-пропокси, *изо*-пропокси, *n*-бутокси, *изо*-бутокси, *втор*-бутокси и *трет*-бутокси.

Предпочтительно, по меньшей мере один химический маркер общей формулы (I) характеризуется температурой кипения ниже приблизительно 600°C при 760 мм. рт. ст., более предпочтительно ниже 500°C при 760 мм. рт. ст, и даже более предпочтительно ниже 450°C при 760 мм. рт. ст. Такой химический маркер особенно применим для маркировки субсидированных нефтяных

углеводородов, таких как субсидированный керосин и субсидированный дизель, поскольку это делает экономически нецелесообразным удаление химического маркера из субсидированной нефти путем перегонки, которая известна как один из наиболее часто используемых методов устранения химических маркеров из субсидированных нефтяных углеводородов.

Как свидетельствуют, например, **фиг. 1a - фиг. 1d**, производные диалкоксиантрацена общей формулы (I) легко обнаруживать, идентифицировать и количественно определять в минимальных количествах посредством лазерной ионизации с длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм в сочетании с масс-спектрометрией. Более того, как проиллюстрировано, например, **фиг. 2a – фиг. 2c**, производные диалкоксиантрацена общей формулы (I) легко обнаруживать, идентифицировать и количественно определять в минимальных количествах также посредством лазерной ионизации с длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Как показано **фиг. 1a - фиг. 1c, фиг. 2a и фиг. 2b**, производные диалкоксиантрацена общей формулы (I) можно селективно ионизировать в композиции нефтяного углеводорода, с последующим испарением пробы, путем освещения импульсным лазерным светом с длиной волны 308 нм, 337 нм и 355 нм, соответственно. Селективной ионизации производных диалкоксиантрацена общей формулы (I) в композиции нефтяного углеводорода можно достичь путем освещения летучей пробы указанной композиции импульсным лазерным светом с любой длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм, как, например, приблизительно 308 нм, 337 нм и 355 нм. Как проиллюстрировано **фиг. 2c**, обнаружение, идентификация и количественное определение химического маркера общей формулы (I) не зависят от нефтяного углеводорода, в который добавляют указанный химический маркер. Таким образом, производное диалкоксиантрацена общей формулы (I) может служить химическим маркером для различных нефтяных углеводородов.

Кроме того, производные диалкоксиантрацена общей формулы (I) инертны по отношению к компонентам воздуха, воды и почвы, а также к обычным компонентам нефтяного углеводорода и не вызывают коррозии. Более того, они коммерчески доступны по относительно низкой цене или могут быть получены хорошо зарекомендовавшими себя методами органической химии, а их методы обнаружения и количественного определения не имеют недостатков, присущих методам обнаружения и количественного определения на основе GC-MS. Более того, производные диалкоксиантрацена общей формулы (I) относительно нетоксичны, не образуют вредных продуктов при сгорании, растворимы в различных нефтяных углеводородах в концентрациях маркировки, представляющих коммерческий интерес, проявляют превосходную стойкость к отмыванию химическими реагентами, такими как кислоты и щелочи, и, следовательно, они являются применимыми химическими маркерами для нефтяных углеводородов.

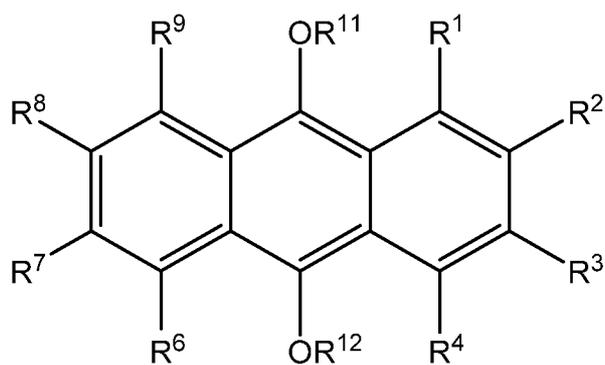
Предпочтительно, концентрация по меньшей мере одного химического маркера общей формулы (I) в композиции, заявленной и описанной в данном документе, и способе маркировки, заявленном и описанном в данном документе, составляет по меньшей мере 1 мкМ (микромоль). В зависимости от нефтяного углеводорода, подлежащего маркировке, и метода, используемого для обнаружения, идентификации и количественного определения химического маркера, а именно лазерной ионизации с длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм в сочетании с масс-спектрометрией или лазерной ионизации с длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов, может потребоваться более высокая концентрация по меньшей мере одного химического маркера общей формулы (I) в композиции нефтяного углеводорода. Благодаря высокой растворимости химического маркера общей формулы (I) в различных нефтяных углеводородах можно рассматривать даже высокую концентрацию маркера приблизительно 1 мМ (миллимоляр). Квалификация специалиста в области маркировки нефтяного углеводорода заключается в том, чтобы путем рутинной работы определить адекватную концентрацию

маркировки для конкретного химического маркера общей формулы (I), принимая во внимание тип нефтяного углеводорода, подлежащего маркировке, метод, используемый для обнаружения и количественного определения указанного конкретного химического маркера, а именно лазерную ионизацию с длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм в сочетании с масс-спектрометрией или лазерную ионизацию с длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов, а также стоимость химического маркера.

В общей формуле (I) два заместителя C₁-C₄-алкокси могут быть расположены в любом положении на ядре антрацена. Другими словами, производные диалкоксиантрацена общей формулы (I), где остатки R¹ и R² независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкокси, или где остатки R¹ и R³ независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкокси, или где остатки R¹ и R⁴ независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкокси, или где остатки R¹ и R⁵ независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкокси, или где остатки R¹ и R⁶ независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкокси, или где остатки R¹ и R⁷ независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкокси, или где остатки R¹ и R⁸ независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкокси, или где остатки R¹ и R⁹ независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкокси, или где остатки R¹ и R¹⁰ независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкокси, или где остатки R² и R³ независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкокси, или где остатки R² и R⁵ независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкокси, или где остатки R² и R⁷ независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкокси, или где остатки R² и R⁸ независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкокси, или где остатки R² и R¹⁰ независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкокси, или где остатки R⁵ и R¹⁰ независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкокси, являются применимыми химическими маркерами для нефтяных углеводородов.

Предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению направлен на композицию и способ маркировки нефтяного углеводорода, как заявлено и описано в данном документе, где остатки R⁵ и R¹⁰ независимо друг от

друга выбраны из C₁-C₄-алкокси. Следовательно, предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению направлен на композицию и способ маркировки нефтяного углеводорода, как заявлено и описано в данном документе, при этом по меньшей мере один химический маркер имеет общую формулу (II)

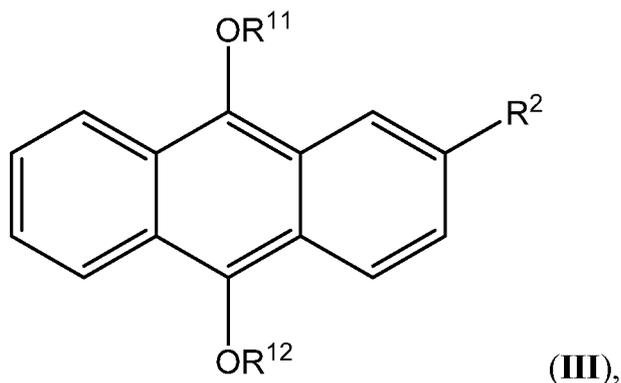


(II)

где остатки $R^1 - R^4$ и $R^6 - R^9$ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C₁-C₄-алкила, и остатки R^{11} и R^{12} независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкила.

В общей формуле (II) остатки $R^6 - R^9$ могут представлять собой водород, или остатки $R^1 - R^4$ и $R^6 - R^9$ могут независимо друг от друга представлять собой C₁-C₄-алкил, или остатки $R^1 - R^4$ и $R^6 - R^9$ могут представлять собой водород.

Дополнительный предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению направлен на композицию и способ маркировки нефтяного углеводорода, как заявлено и описано в данном документе, при этом по меньшей мере один химический маркер имеет общую формулу (III)



где остаток R^2 выбран из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 -алкила, и остатки R^{11} и R^{12} независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_4 -алкила.

Предпочтительно, в общей формуле (II), а также в общей формуле (III) остатки R^{11} и R^{12} являются одинаковыми.

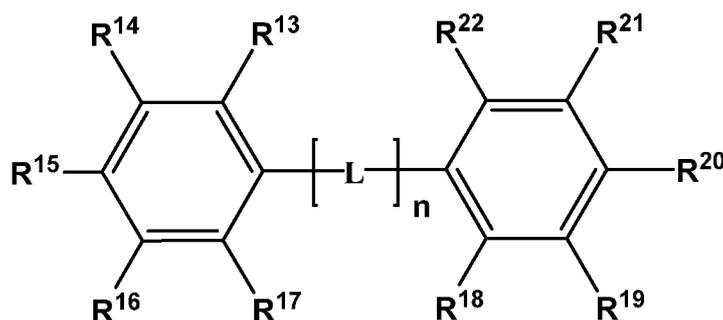
Примеры по меньшей мере одного химического маркера общей формулы (I), который можно использовать в композиции и способе маркировки нефтяного углеводорода, заявленного и описанного в данном документе, включают, но без ограничения, 2-метил-9,10-диметоксиантрацен (CAS № 26708-05-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (CAS № 26708-04-3; поставщик Aldrich); 2-(1,1-диметилэтил)-9,10-диметоксиантрацен (CAS № 62770-63-2; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2-этил-9,10-диэтоксиантрацен (CAS № 205515-07-7; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-диметоксиантрацен (CAS № 2395-97-3; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-диэтоксиантрацен (CAS № 68818-86-0; поставщик ASW MedChem); 9,10-бис(1-метилэтокси)-антрацен (CAS № 134767-44-5; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-бис(1,1-диметилэтокси)-антрацен (CAS № 873914-42-2; поставщик Shanghai Chemhere Co.); 9,10-дибутоксиантрацен (CAS № 76275-14-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9-этокси-10-метоксиантрацен (CAS № 106500-38-3; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-диметокси-1,4,5,8-тетраметилантрацен (CAS № 76466-58-5; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-диметокси-1,2,3,4,5,6,7,8-октаметилантрацен (CAS № 75670-41-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-диметокси-1,2,3,4-тетраметилантрацен (CAS № 72049-50-4; поставщик Chemieliva

Pharmaceutical Co.); 2,6-диметил-9,10-диметоксиантрацен (CAS № 1221786-94-2; поставщик Rare Chemicals GmbH); 1,2-диметоксиантрацен (CAS № 132814-35-8; поставщик Shanghai Chemhere Co.); 1,3-диметоксиантрацен (CAS № 144493-74-3; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,4-диметокси-9-этилантрацен (CAS № 107328-77-8; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,4-диэтоксиантрацен (CAS № 75830-00-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,5-диметоксиантрацен (CAS № 16294-32-9; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,5-диэтоксиантрацен (CAS № 75829-95-7; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,8-диметоксиантрацен (CAS № 16294-34-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,8-диэтоксиантрацен (CAS № 75829-96-8; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,8-диметокси-3-метилантрацен (CAS № 144493-77-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,8-диметокси-2,7-диметилантрацен (CAS № 1202400-23-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,3-диметоксиантрацен (CAS № 51790-19-3; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,3-диэтоксиантрацен (CAS № 863889-35-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-диметоксиантрацен (CAS № 36319-03-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-диэтоксиантрацен (CAS № 75830-05-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-диметокси-9-метилантрацен (CAS № 110038-59-0; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-диметокси-9,10-диметилантрацен (CAS № 105858-59-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-дипропоксиантрацен (CAS № 1395499-89-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-дибутоксиантрацен (CAS № 134277-70-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); и 2,7-диметоксиантрацен (CAS № 55360-36-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.).

Композиция, заявленная и описанная в данном документе, может содержать дополнительный химический маркер, который структурно отличается от производного диалкоксиантрацена общей формулы (I), описанного в данном документе. Использование нескольких химических маркеров упрощает включение в нефтяной углеводород закодированной информации, которую можно использовать для идентификации происхождения и других характеристик нефтяного углеводорода. Код включает тождества и относительные количества,

например, фиксированные целочисленные соотношения химических маркеров. Одно, два, три или более соединений химических маркеров, которые можно также обнаруживать, идентифицировать и количественно определять посредством лазерной ионизации с длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм (например, 308 нм, 337 нм, 355 нм) в сочетании с масс-спектрометрией или посредством лазерной ионизации с длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм (например, 308 нм, 337 нм, 355 нм) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов, можно использовать для создания кода. По меньшей мере одно производное диалкоксиантрацена общей формулы (I) можно объединять с химическими маркерами, такими как:

i) производное дифенилполиена общей формулы (IV)

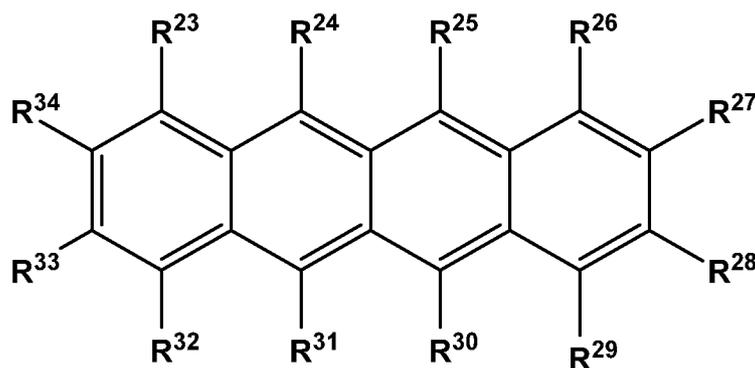


(IV)

где остатки $R^{13} - R^{22}$ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 алкила; остаток $-L-$ представляет собой $-CR^a=CR^b-$, где R^a и R^b независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и метила; и n представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6;

ii) ароматическое соединение, замещенное одной или более N,N -двузамещенными аминогруппами, где заместители одной или более N,N -двузамещенных аминогрупп независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_6 -алкила; или

iii) производное нафтацена общей формулы (V)



(V)

где остатки $R^{23} - R^{34}$ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода, C_1 - C_4 -алкила и фенила, необязательно замещенного одной или более группами, выбранными из C_1 - C_4 -алкила, при условии что по меньшей мере два из остатков $R^{23} - R^{34}$ представляют собой фенил, необязательно замещенный одной или более группами, выбранными из C_1 - C_4 -алкила.

Предпочтительно, дифенилполиен общей формулы (IV) характеризуется температурой кипения ниже приблизительно 600°C при 760 мм. рт. ст., более предпочтительно ниже приблизительно 500°C при 760 мм. рт. ст, и даже более предпочтительно ниже 450°C при 760 мм. рт. ст. Примеры дифенилполиена общей формулы (IV) включают, но без ограничения, 6-дифенил-1,3,5-гексатриен (CAS № 1720-32-7; поставщик Sigma Aldrich); (1E,3E)-1,4-дифенилбута-1,3-диен (CAS № 538-81-8; поставщик ASW MedChem); ((1E,3E)-пента-1,3-диен-1,4-диил)добензол (CAS № 23637-42-5; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1-метил-4-((1E,3E)-4-фенилбута-1,3-диен-1-ил)бензол (CAS № 37985-11-8; поставщик Chemileva Pharmaceutical); ((1E,3E)-2-метилбута-1,3-диен-1,4-диил)добензол (CAS № 23637-43-6; поставщик Chemileva Pharmaceutical); ((2E,4E)-гекса-2,4-диен-2,5-диил)добензол (CAS № 16914-12-8; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1-метил-2-((1E,3E)-4-фенилбута-1,3-диен-1-ил)бензол (CAS № 93333-38-1; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1-метил-3-((1E,3E)-4-фенилбута-1,3-диен-1-ил)бензол (CAS № 82102-26-9; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (1E,3E)-1,4-ди-*o*-толилбута-1,3-диен (CAS № 848354-92-7; поставщик Shanghai Chemhere Co.); (1E,3E)-1,4-ди-*m*-толилбута-1,3-диен (CAS

№ 1261146-08-0; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (*1E,3E*)-1,4-ди-*n*-толилбута-1,3-диен (CAS № 72033-82-0; поставщик Chemileva Pharmaceutical); ((*1E,3E*)-2-метилпента-1,3-диен-1,4-диил)добензол (CAS № 117847-11-7; поставщик Chemileva Pharmaceutical); ((*1E,3E*)-2,3-диметилбута-1,3-диен-1,4-диил)добензол (CAS № 54631-95-7; поставщик Shanghai Chemhere Co.); 1-метил-4-((*1E,3E*)-3-метил-4-фенилбута-1,3-диен-1-ил)бензол (CAS № 916764-21-1; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (*1E,3E*)-1,4-ди-*m*-толилбута-1,3-диен (CAS № 1261146-10-4; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 4,4'-((*1E,3E*)-2-метилбута-1,3-диен-1,4-диил)бис(метилбензол) (CAS № 102080-29-5; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (*1E,3E*)-1,4-димеситилбута-1,3-диен (CAS № 1261146-09-1; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 4,4'-((*2E,4E*)-гекса-2,4-диен-2,5-диил)бис(метилбензол) (CAS № 110746-28-6; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1,2,4,5-тетраметил-3-((*1E,3E*)-4-фенилбута-1,3-диен-1-ил)бензол (CAS № 39117-47-0; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (*1E,3E*)-1,4-бис(2,4,5-триметилфенил)бута-1,3-диен (CAS № 96214-75-4; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (*1Z,3Z*)-1,4-дифенилбута-1,3-диен (CAS № 5807-76-1; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (*1Z,3Z*)-1,4-ди-*o*-толилбута-1,3-диен (CAS № 1006055-80-6; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (*1Z,3E*)-1,4-дифенилбута-1,3-диен (CAS № 5808-05-9; поставщик Chemileva Pharmaceutical); ((*1E,3Z*)-пента-1,3-диен-1,4-диил)добензол (CAS № 40391-41-1; поставщик Chemileva Pharmaceutical); ((*1Z,3E*)-2-метилбута-1,3-диен-1,4-диил)добензол (CAS № 83897-70-5; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1-метил-4-((*1Z,3E*)-4-фенилбута-1,3-диен-1-ил)бензол (CAS № 57668-27-6; поставщик Chemileva Pharmaceutical); ((*2Z,4E*)-гекса-2,4-диен-2,5-диил)добензол (CAS № 84174-09-4; поставщик Chemileva Pharmaceutical); ((*1E,3E*)-2,3-диметилбута-1,3-диен-1,4-диил)добензол (CAS № 38023-36-8; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (*1E,3E,5E,7E*)-1,8-дифенилокта-1,3,5,7-тетраен (CAS № 22828-29-1; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (*1E,3E,5E*)-1,6-дифенилгекса-1,3,5-триен (CAS № 17329-15-6; поставщик ASW MedChem); ((*1E,3E,5E*)-3-метилгекса-1,3,5-триен-1,6-диил)добензол (CAS № 155337-76-1; поставщик Aurora Fine Chemicals LLC); ((*1E,3E,5E*)-гепта-1,3,5-триен-1,6-диил)добензол (CAS № 140654-06-4;

поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1-метил-4-((1E,3E,5E)-6-фенилгекса-1,3,5-триен-1-ил)бензол (CAS № 36288-10-5; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1-метил-3-(6-фенилгекса-1,3,5-триен-1-ил)бензол (CAS № 95278-12-9; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1-метил-2-(6-фенилгекса-1,3,5-триен-1-ил)бензол (CAS № 95278-13-0; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1,6-ди-*n*-толилгекса-1,3,5-триен (CAS № 31382-31-7; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 3,4-диметилгекса-1,3,5-триен-1,6-диил)добензол (CAS № 1295646-09-1; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1,3-диметил-5-(6-фенилгекса-1,3,5-триен-1-ил)бензол (CAS № 63296-77-5; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1-изопропил-4-(6-(*n*-толил)гекса-1,3,5-триен-1-ил)бензол (CAS № 558453-19-3; поставщик Shanghai Chemhere Co.); 2,4-диметил-1-(6-фенилгекса-1,3,5-триен-1-ил)бензол (CAS № 63296-78-6; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (1Z,3E,5Z)-1,6-дифенилгекса-1,3,5-триен (CAS № 170080-16-7; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (1Z,3Z,5E)-1,6-дифенилгекса-1,3,5-триен (CAS № 205808-71-5; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (1Z,3Z,5Z)-1,6-дифенилгекса-1,3,5-триен (CAS № 170080-17-8; поставщик Chemileva Pharmaceutical); ((1E,3E,5E)-2,3-диметилгекса-1,3,5-триен-1,6-диил)добензол (CAS № 57833-31-5; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (1E,3E,5E,7E)-1,8-ди-*p*-толилокта-1,3,5,7-тетраен (CAS № 82720-17-0; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1-метил-4-((1E,3E,5E,7E)-8-фенилокта-1,3,5,7-тетраен-1-ил)бензол (CAS № 94871-35-9; поставщик Chemileva Pharmaceutical); ((1E,3Z,5E,7E)-2,7-диметилокта-1,3,5,7-тетраен-1,8-диил)добензол (CAS № 82720-21-6; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (1E,3E,5E,7E,9E)-1,10-дифенилдека-1,3,5,7,9-пентаен (CAS № 20576-64-1; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (3,8-диметилдека-1,3,5,7,9-пентаен-1,10-диил)добензол (CAS № 1884-48-6; поставщик Chemileva Pharmaceutical); и (1E,3E,5E,7E,9E,11E)-1,12-дифенилдодека-1,3,5,7,9,11-гексаен (CAS № 20576-65-2; поставщик Shanghai Chemhere Co.).

Кроме того, предпочтительным является то, что ароматическое соединение, замещенное одной или более *N,N*-двузамещенными аминогруппами, характеризуется также температурой кипения ниже приблизительно 600°C при 760 мм. рт. ст., предпочтительно ниже 500°C при 760 мм. рт. ст., и более

предпочтительно ниже 450°C при 760 мм. рт. ст. Примеры ароматического соединения, замещенного одной или более *N,N*-двузамещенными аминогруппами, включают, но без ограничения, *N,N*-диметилбензоламин (CAS № 121-69-7; поставщик ASW MedChem); *N¹,N¹,N⁴,N⁴*-тетраметил-1,4-бензолдиамин (CAS № 100-22-1; поставщик ASW MedChem); *N¹,N¹*-диэтил-*N⁴,N⁴*-диметил-1,4-бензолдиамин (CAS № 5775-53-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N¹,N¹,N⁴,N⁴*-тетраэтил-1,4-бензолдиамин (CAS № 18996-77-5; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N¹,N¹,N⁴,N⁴*,2,5-гексаметил-1,4-бензолдиамин (CAS № 858341-35-2; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N¹,N¹,N⁴,N⁴*-тетраakis(1-метилэтил)-1,4-бензолдиамин (CAS № 6864-03-5; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N¹,N¹,N⁴,N⁴*,2,3,5,6-октаметил-1,4-бензолдиамин (CAS № 66907-63-9; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,3,5-тетраметилбензоламин (CAS № 4913-13-7; поставщик ASW MedChem); 3,5-диэтил-*N,N*-диметилбензоламин (CAS № 99052-31-0; поставщик Milestone Pharmtech); 3,5-бис(1,1-диметилэтил)-*N,N*-диэтилбензоламин (CAS № 94042-96-3; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N¹,N¹,N³,N³*-тетраметил-1,3-бензолдиамин (CAS № 22440-93-3; поставщик ABClatory Scientific Co.); *N¹,N¹,N³,N³*-тетраэтил-1,3-бензолдиамин (CAS № 64287-26-9; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N¹,N¹,N³,N³*,4-пентаметилбензол-1,3-диамин (CAS № 65198-15-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N¹,N¹,N³,N³*-тетраметил-5-пропил-1,3-бензолдиамин (CAS № 1586869-62-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-диметилнафталин-1-амин (CAS № 86-56-6; поставщик Alchem Pharmtech); *N*-этил-*N*-метилнафталин-1-амин (CAS № 83777-94-0; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,4-триметилнафталин-1-амин (CAS № 4523-52-8; поставщик ASW MedChem); *N,N*,5-триметилнафталин-1-амин (CAS № 847449-78-9; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,2-триметилнафталин-1-амин (CAS № 57585-25-8; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-диэтилнафталин-1-амин (CAS № 84-95-7; поставщик ASW MedChem); *N*-изопропил-*N*-метилнафталин-1-амин (CAS № 110014-41-0; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,4,5-тетраметилнафталин-1-амин (CAS № 4619-41-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N*-этил-*N*-изопропилнафталин-1-

амин (CAS № 114326-20-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N*-этил-*N*,2-диметилнафталин-1-амин (CAS № 130523-07-8; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-бис(1-метилэтил)-нафталин-1-амин (CAS № 4960-24-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N*-(1,1-диметилэтил)-*N*-метилнафталин-1-амин (CAS № 110014-43-2; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N*¹,*N*¹,*N*⁵,*N*⁵-тетраметилнафталин-1,5-диамин (CAS № 10075-69-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N*¹,*N*¹,*N*⁴,*N*⁴-тетраметилнафталин-1,4-диамин (CAS № 13764-14-2; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N*-(1-этилпропил)-*N*-метилнафталин-1-амин (CAS № 110014-42-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N*,2-диметил-*N*-(1-метилэтил)-нафталин-1-амин (CAS № 130523-08-9; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N*¹,*N*¹,*N*⁸,*N*⁸-тетраметилнафталин-1,4-диамин (CAS № 20734-58-1; поставщик ASW MedChem); *N,N*-диэтил-2-метилнафталин-1-амин (CAS № 21614-05-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-диэтил-8-метилнафталин-1-амин (CAS № 130523-22-7; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N*-(2,2-диметилпропил)-*N*-метилнафталин-1-амин (CAS № 110014-40-9; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N*-(2,2-диметилпропил)-*N*-этилнафталин-1-амин (CAS № 114326-22-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N*,2-диэтил-*N*-метилнафталин-1-амин (CAS № 130523-10-3; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-дибутилнафталин-1-амин (CAS № 204126-63-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N*-этил-2-метил-*N*-(1-метилэтил)-нафталин-1-амин (CAS № 130523-09-0; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 2-этил-*N*-метил-*N*-(1-метилэтил)-нафталин-1-амин (CAS № 130523-12-5; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N*¹-этил-*N*¹,*N*⁸,*N*⁸-триметилнафталин-1,8-диамин (CAS № 79687-92-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N*-этил-*N*-(1-этилпропил)-нафталин-1-амин (CAS № 114326-21-5; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N*-этил-*N*-метил-2-(1-метилэтил)-нафталин-1-амин (CAS № 130523-14-7; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 8-бутил-*N,N*-диметилнафталин-1-амин (CAS № 1469538-06-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-бис(2-метилпропил)-нафталин-1-амин (CAS № 109556-56-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,2-триэтилнафталин-1-амин (CAS № 130523-11-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N*,2-диэтил-*N*-

(1-метилэтил)-нафталин-1-амин (CAS № 130523-13-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N*-метил-*N*,2-бис(1-метилэтил)-нафталин-1-амин (CAS № 130523-16-9; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-диэтил-2-(1-метилэтил)-нафталин-1-амин (CAS № 130523-15-8; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 2-(1,1-диметилэтил)-*N*-этил-*N*-метилнафталин-1-амин (CAS № 130523-18-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N^1, N^1, N^8, N^8 -тетраэтилнафталин-1,8-диамин (CAS № 53463-80-2; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин (CAS № 861347-34-4); N^1, N^5 -диметил- N^1, N^5 -бис(1-метилэтил)-нафталин-1,5-диамин (CAS № 110971-36-3; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N*-этил-*N*,2-бис(1-метилэтил)-нафталин-1-амин (CAS № 130523-17-0; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 2-(1,1-диметилэтил)-*N*-метил-*N*-(1-метилэтил)-нафталин-1-амин (CAS № 130523-20-5, поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 2-(1,1-диметилэтил)-*N,N*-диэтилнафталин-1-амин (CAS № 130523-19-2, поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 3-бутил-*N,N*-диэтилнафталин-1-амин (CAS № 398458-74-7, поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 2-(1,1-диметилэтил)-*N*-этил-*N*-(1-метилэтил)-нафталин-1-амин (CAS № 130523-21-6, поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N^1 -бутил- N^1, N^8, N^8 -триметилнафталин-1,8-диамин (CAS № 852630-17-2, поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N^1, N^8 -дибутил- N^1, N^8 -диметилнафталин-1,8-диамин (CAS № 852630-27-4, поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-диметилнафталин-2-амин (CAS № 2436-85-3, поставщик ASW MedChem); *N*-этил-*N*-метилнафталин-1-амин (CAS № 68172-51-0, поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,4-триметилнафталин-2-амин (CAS № 4523-53-9, поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,1-триметилнафталин-2-амин (CAS № 5672-92-4, поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-диэтилнафталин-2-амин (CAS № 13672-17-8, поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N*-метил-*N*-(1-метилэтил)-нафталин-2-амин (CAS № 110014-44-3, поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,4,5-тетраметилнафталин-2-амин (CAS № 4536-94-1, поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N*-бутил-*N*-метилнафталин-2-амин (CAS № 872801-93-9, поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-бис(1-метилэтил)-нафталин-2-амин (CAS № 92596-72-0, поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-

дибутилнафталин-2-амин (CAS № 97943-52-7, поставщик Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-бис(2-метилпропил)-нафталин-2-амин (CAS № 109554-95-2, поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 1-(нафталин-1-ил)пиперидин (CAS № 62062-39-9, поставщик Chemieliva Pharmaceutical); и *N,N*-дибутил-1-метилнафталин-2-амин (CAS № 92834-61-2, поставщик Chemieliva Pharmaceutical).

Производное нафтацена общей формулы (V) предпочтительно характеризуется температурой кипения ниже приблизительно 650°C при 760 мм. рт. ст. Примеры производного нафтацена общей формулы (V) включают, но без ограничения, 1,11-дифенилнафтацен (CAS № 927669-50-9; поставщик Advanced Organic Synthesis); 5,12-дифенилнафтацен (CAS № 27130-32-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co); 5,6,11,12-тетрафенилнафтацен (CAS № 517-51-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co); и 5,12-бис[4-(1,1-диметилэтил)фенил]-нафтацен (CAS № 478799-46-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co).

Примеры

Настоящее изобретение далее будет описано более подробно в соответствии с неограничивающими примерами.

Общая часть

Маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (CAS № 26708-04-3) (97%) был реализован у Sigma Aldrich и использован без дополнительной очистки.

I. УСТРОЙСТВО И АНАЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ

Строили две разные, но сопоставимые установки: первую, описанную в пункте I.a ниже, использовали для проведения измерений лазерной ионизации – масс-спектрометрии, а вторую, описанную в пункте I.b ниже, использовали для проведения измерений лазерной ионизации – спектрометрии подвижности ионов. В обеих установках для ионизации проб использовали оптический

параметрический генератор (ОРО) с накачкой Nd:YAG-лазером (NT342A-SH, Ekspla).

I.a Описание прибора и способа для анализа посредством лазерной ионизации - масс-спектрометрии.

Установка, используемая для проведения анализа лазерной ионизации – масс-спектрометрии, содержит блок термической десорбции (Thermo desorber TC-13.006 от PAS Technology), оптический параметрический генератор (ОРО) с накачкой Nd:YAG-лазером (NT342A-SH, Ekspla) и коммерческий масс-спектрометр (LTQ XL™, Thermo Fisher Scientific), оснащенный самодельным источником ионов (*J. Mass Spectrom.* (2016), 51, 566–577) с двумя кварцевыми окнами, прозрачными для лазерного луча. Блок термической десорбции соединен металлическим капилляром (трубка из нержавеющей стали с внешним диаметром 1/8 дюйма и внутренним диаметром 2,0 мм, длиной приблизительно 60 мм от Ziemer Chromatographie) с источником ионов масс-спектрометра.

Композиции нефтяного углеводорода анализировали следующим методом:

2 мкл жидкой пробы вводили с помощью шприца (Hamilton, 10 мкл) в блок термической десорбции, нагретый до 250°C. После испарения газообразную пробу переносили через металлический капилляр, нагретый до 200°C (длиной приблизительно 60 мм), с помощью потока N₂ (600 мл/мин) в ионизационную камеру, нагретую до 120°C (длиной приблизительно 18 мм, внутренний диаметр 20 мм), источника ионов, где газообразную пробу подвергали воздействию лазерной ионизации. Затем ионизированную пробу переносили в масс-спектрометр (поток N₂: 1000 мл/мин; V: 50 вольт), и масс-спектр измеряли по относительным интенсивностям в зависимости от отношения массы к заряду (*масса/заряд*).

I.b Описание прибора и способа для анализа посредством лазерной ионизации – спектрометрии подвижности ионов.

Установка, используемая для проведения анализа лазерной ионизации – спектрометрии подвижности ионов, содержит инжектор коммерческого газового хроматографа (HP 5890 SII, Hewlett Packard, в настоящее время: Agilent), используемый только для испарения пробы, самодельный спектрометр подвижности ионов (*Anal. Bional. Chem.* 405, 7019) с кварцевыми окнами, прозрачными для лазерного луча, и оптический параметрический генератор (ОРО) с накачкой Nd:YAG-лазером (NT342A-SH, Ekspla). Инжектор газового хроматографа соединен капилляром (деактивированный капилляр из плавленого кварца, внутренний диаметр 0,18 мм, длиной 400 мм от Perkin Elmer) с источником ионов спектрометра подвижности ионов. Пролетная трубка спектрометра подвижности ионов имеет длину 100 мм и внутренний диаметр 25 мм. Токи ионов на пластине Фарадея усиливали (1 GV/A усилитель, ISAS Dortmund) и записывали на USB-осциллографе (Handyscope HS3, 5 МГц, Tierpe Engineering).

Композиции нефтяного углеводорода анализировали следующим методом:

2 мкл жидкой пробы вводили с помощью шприца (Hamilton, 10 мкл) в инжектор (газ на входе: N₂; поток газа на входе: 200 мл/мин), нагретый до 250°C, коммерческого газового хроматографа. После испарения газообразную пробу переносили с помощью потока N₂ со скоростью 15 мл/мин через непокрытый металлический капилляр, нагретый до 200°C (длиной 400 мм) в ионизационную камеру, нагретую до 180°C (длиной приблизительно 18 мм, внутренний диаметр 20 мм), спектрометра подвижности ионов, где газообразную пробу подвергали воздействию лазерной ионизации. Ионизированную пробу вводили в нагретую пролетную трубку (150°C) спектрометра подвижности ионов. В качестве пролетного газа использовали азот (поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 4,5 кВ) или гелий (поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 2,5 кВ). Токи ионов на пластине Фарадея усиливали (1 GV/A усилитель, ISAS Dortmund) и записывали на USB-осциллографе (Handyscope HS3, 5 МГц, Tierpe Engineering).

II. Маркировка нефтяных углеводородов

Для маркировки нефтяного углеводорода концентрат **2-этил-9,10-диметоксиантрацена** в гексане получали в концентрации 5 ммоль/л и добавляли в дизель, бензин или гексан с получением на выходе проб маркированного дизеля (концентрация **2-этил-9,10-диметоксиантрацена**: 1 мкМ, 2,5 мкМ, 5 мкМ, 10 мкМ, 20 мкМ, 25 мкМ, 50 мкМ, 100 мкМ, 200 мкМ, 500 мкМ, 1 мМ), проб маркированного бензина (концентрация **2-этил-9,10-диметоксиантрацена**: 5 мкМ, 10 мкМ, 20 мкМ, 50 мкМ, 100 мкМ, 200 мкМ, 500 мкМ, 1 мМ) и проб маркированного гексана (концентрация **2-этил-9,10-диметоксиантрацена**: 50 мкМ, 100 мкМ, 200 мкМ, 500 мкМ, 1 мМ).

III. РЕЗУЛЬТАТЫ

Пробы маркированного дизеля, маркированного бензина и маркированного гексана анализировали посредством лазерной ионизации с различными длинами волн – масс-спектрометрии с помощью метода, описанного в пункте **I.a**, проводимого на приборе, описанном в пункте **I.a** (см., например, **фиг. 1a – 1d**), а также посредством лазерной ионизации при 355 нм – спектрометрии подвижности ионов с помощью метода, описанного в пункте **I.b**, проводимого на приборе, описанном в пункте **I.b** (см., например, **фиг. 2a – 2c**).

На **фиг. 1a** проиллюстрирован масс-спектр композиции дизеля, содержащей химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, полученный посредством лазерной ионизации при 308 нм (плотность импульсной энергии 0,30 мДж/мм²) в сочетании с масс-спектрометрией. Для минимизации загрязнения масс-спектрометра композицию дизеля согласно настоящему изобретению разбавляли в гексане (1 : 100, объем / объем) перед анализом. После разбавления концентрация химического маркера в пробе составляла 250 нМ. Пик, соответствующий иону (M^+) химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (*масса/заряд* 266), указан как «*». Как свидетельствует спектр масс-спектрометрии, преимущество химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен заключается в его селективной ионизации посредством

лазерной ионизации при 308 нм (плотность импульсной энергии 0,30 мДж/мм²), демонстрируя самую высокую интенсивность в спектре масс-спектрометрии. Таким образом, химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен легко обнаруживать и идентифицировать даже при использовании в низкой концентрации для маркировки нефтяного углеводорода.

На **фиг. 1b** проиллюстрирован масс-спектр композиции дизеля, содержащей химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, полученный посредством лазерной ионизации при 337 нм (плотность импульсной энергии 0,05 мДж/мм²) в сочетании с масс-спектрометрией. Для минимизации загрязнения масс-спектрометра композицию дизеля согласно настоящему изобретению разбавляли в гексане (1 : 100, объем / объем) перед анализом. После разбавления концентрация химического маркера в пробе составляла 250 нМ. Пик, соответствующий иону (M^+) химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (*масса/заряд* 266), указан как «*». Как свидетельствует спектр масс-спектрометрии, преимущество химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен заключается в его селективной ионизации посредством лазерной ионизации при 337 нм (плотность импульсной энергии 0,05 мДж/мм²), демонстрируя самую высокую интенсивность в спектре масс-спектрометрии. Таким образом, химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен легко обнаруживать и идентифицировать даже при использовании в низкой концентрации для маркировки нефтяного углеводорода.

На **фиг. 1c** проиллюстрирован масс-спектр композиции дизеля, содержащей химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, полученный посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии 0,63 мДж/мм²) в сочетании с масс-спектрометрией. Для минимизации загрязнения масс-спектрометра композицию дизеля согласно настоящему изобретению разбавляли в гексане (1 : 100, объем / объем) перед анализом. После разбавления концентрация химического маркера в пробе составляла 250 нМ. Пик, соответствующий иону (M^+) химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (*масса/заряд* 266), указан как «*». Как свидетельствует

спектр масс-спектрометрии, преимущество химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен заключается в его селективной ионизации посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии 0,63 мДж/мм²), демонстрируя самую высокую интенсивность в спектре масс-спектрометрии. Таким образом, химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен легко обнаруживать и идентифицировать даже при использовании в низкой концентрации для маркировки нефтяного углеводорода.

На **фиг. 1d** проиллюстрировано изменение интенсивности пика, соответствующего молекулярному иону (M^+) химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, с концентрацией химического маркера в композиции бензина, композиции дизеля и композиции гексана, соответственно. Композиции, содержащие химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен в различных концентрациях, анализировали посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии 0,63 мДж/мм²) в сочетании с масс-спектрометрией. Для минимизации загрязнения масс-спектрометра композиции дизеля согласно настоящему изобретению разбавляли в гексане (1 : 100, объем / объем) перед анализом. Как свидетельствует **фиг. 1d**, химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен легко обнаруживать, идентифицировать и количественно определять даже при низкой концентрации 1 мкМ посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии 0,63 мДж/мм²) в сочетании с масс-спектрометрией.

На **фиг. 2a** проиллюстрированы наложенные спектры подвижности ионов композиции дизеля, содержащей химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (спектр черного цвета), и соответствующего немаркированного дизеля (спектр серого цвета), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: гелий; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 2,5 кВ). Как композицию дизеля, содержащую химический маркер, так и немаркированный дизель разбавляли в гексане (1 : 100, объем/объем) перед анализом для минимизации загрязнения

спектрометра. После разбавления концентрация химического маркера в пробе составляла 10 мкМ. Химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен характеризуется временем пролета приблизительно 7,0 мс. Как показано на **фиг. 2а**, поскольку дизель создает незначительный фоновый шум при подвергании его воздействию лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов, химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен легко обнаруживать и идентифицировать даже при низкой концентрации 1 мМ в композиции дизеля.

На **фиг. 2b** проиллюстрированы наложенные спектры подвижности ионов композиции бензина, содержащей химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (спектр черного цвета), и соответствующего немаркированного бензина (спектр серого цвета), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: гелий; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 2,5 кВ). Как композицию бензина, содержащую химический маркер, так и немаркированный бензин разбавляли в гексане (1 : 100; объем/объем) перед анализом для минимизации загрязнения спектрометра. После разбавления концентрация химического маркера в пробе составляла 10 мкМ. Химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен характеризуется временем пролета приблизительно 7,0 мс. Как свидетельствует **фиг. 2b**, бензин создает незначительный фоновый шум при подвергании его воздействию лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов, и, следовательно, химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен легко обнаруживать и идентифицировать даже при низкой концентрации 1 мМ в композиции бензина.

На **фиг. 2c** проиллюстрировано изменение интенсивности пика времени пролета, соответствующего химическому маркеру 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, с концентрацией химического маркера в композиции бензина, композиции дизеля и композиции гексана, соответственно. Композиции, содержащие химический

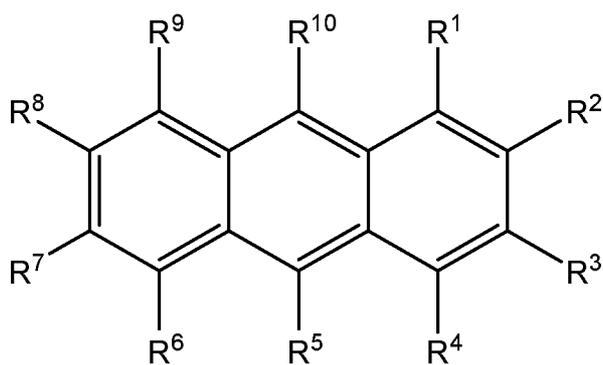
маркер, анализировали посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: гелий; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 2,5 кВ). Для минимизации загрязнения спектрометра композиции дизеля и бензина согласно настоящему изобретению разбавляли в гексане 1 : 100 (объем / объем) перед анализом. Идеальная линейность и перекрытие трех калибровочных кривых доказывают, что химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен является подходящим для маркировки различных нефтяных углеводородов, включая дизель и бензин. Преимущество химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен заключается в его селективной ионизации при лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии 0,63 мДж/мм²). Таким образом, даже низкие концентрации химического маркера поддаются обнаружению, идентификации и количественному определению в сложных нефтяных углеводородах путем сочетания лазерной селективной ионизации с длиной волны 355 нм со спектрометрией подвижности ионов.

Формула изобретения

1. Композиция нефтяного углеводорода, содержащая:

нефтяной углеводород и

по меньшей мере один химический маркер общей формулы (I), однородно смешанный с нефтяным углеводородом

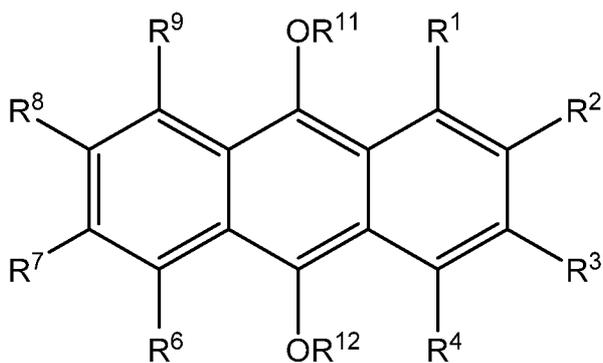


(I)

где два из остатков $R^1 - R^{10}$ независимо друг от друга выбраны из C_1-C_4 -алкокси, и восемь из остатков $R^1 - R^{10}$ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1-C_4 -алкила.

2. Композиция по п. 1, где по меньшей мере один химический маркер общей формулы (I) имеет концентрацию по меньшей мере 1 мкМ.

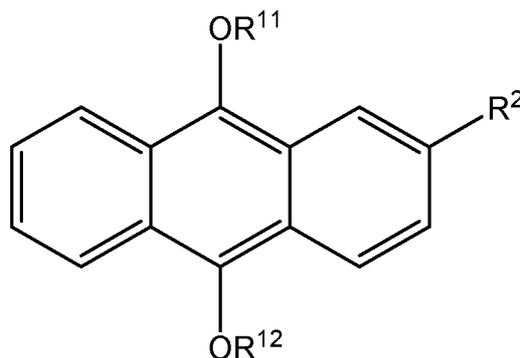
3. Композиция по п. 1 или 2, где по меньшей мере один химический маркер имеет общую формулу (II)



(II)

где остатки $R^1 - R^4$ и $R^6 - R^9$ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 -алкила, и остатки R^{11} и R^{12} независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_4 -алкила.

4. Композиция по п. 3, где остатки $R^6 - R^9$ представляют собой водород.
5. Композиция по п. 3, где остатки $R^1 - R^4$ и $R^6 - R^9$ независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_4 -алкила.
6. Композиция по п. 3, где остатки $R^1 - R^4$ и $R^6 - R^9$ представляют собой водород.
7. Композиция по любому из пп. 1, 2 и 3, где по меньшей мере один химический маркер имеет общую формулу (III)



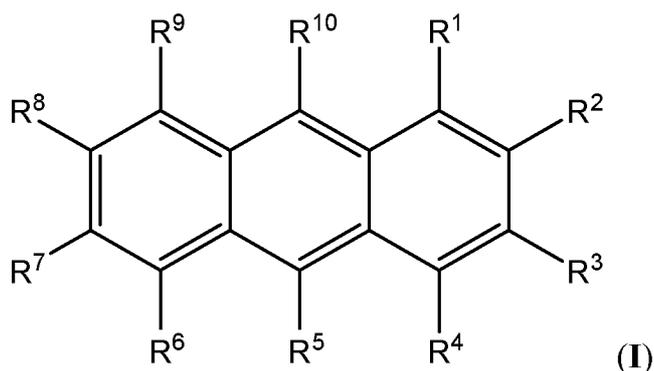
(III)

где остаток R^2 выбран из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 -алкила, и остатки R^{11} и R^{12} независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_4 -алкила.

8. Композиция по любому из пп. 3–7, где остатки R^{11} и R^{12} являются одинаковыми.
9. Композиция по любому из пп. 1–8, где нефтяной углеводород выбран из сырой нефти, смазочного масла, тормозной жидкости, бензина, дизельного

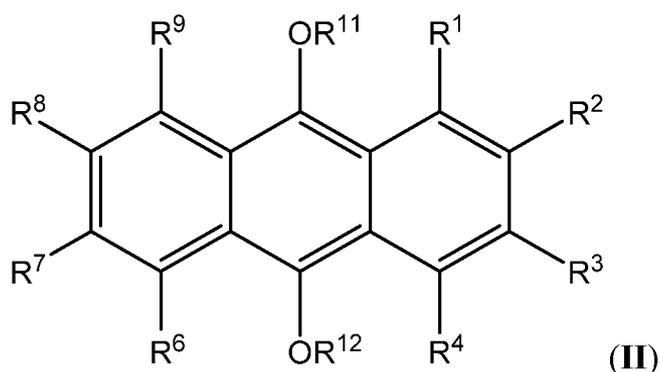
топлива, керосина, топлива для реактивных двигателей, печного топлива и мазута.

10. Способ маркировки нефтяного углеводорода, отличающийся тем, что указанный способ включает добавление к и однородное смешивание с указанным нефтяным углеводородом по меньшей мере одного химического маркера общей формулы (I)



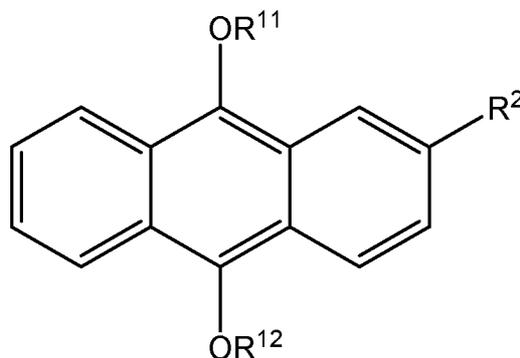
где два из остатков **R**¹ – **R**¹⁰ независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкокси, и восемь из остатков **R**¹ – **R**¹⁰ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C₁-C₄-алкила.

11. Способ по п. 10, отличающийся тем, что по меньшей мере один химический маркер имеет общую формулу (II),



где остатки **R**¹ – **R**⁴ и **R**⁶ – **R**⁹ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C₁-C₄-алкила, и остатки **R**¹¹ и **R**¹² независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкила.

12. Способ по п. 10 или 11, отличающийся тем, что по меньшей мере один химический маркер имеет общую формулу (III)



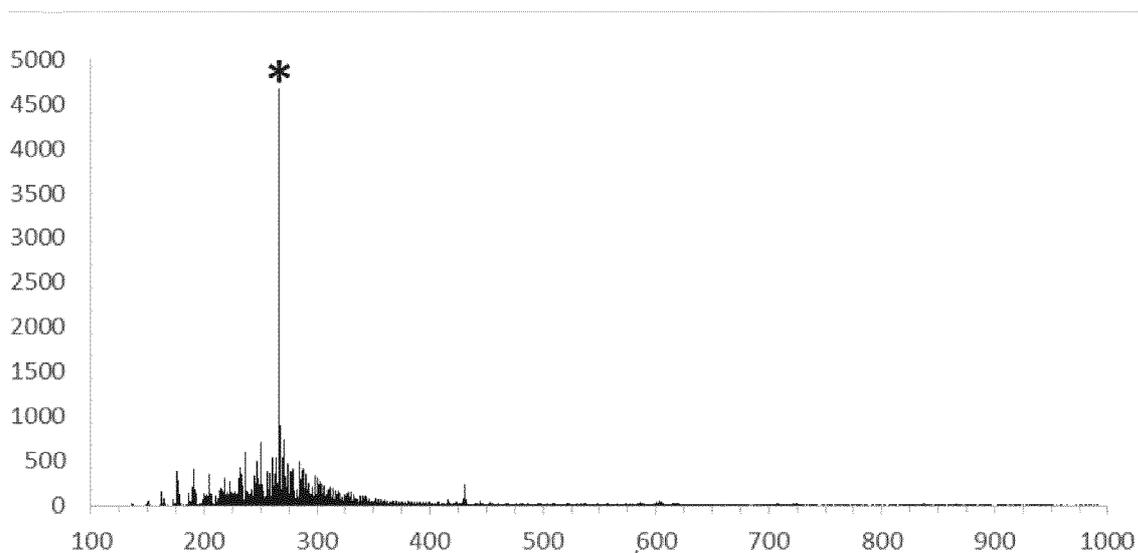
(III)

где остаток R^2 выбран из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 -алкила, и остатки R^{11} и R^{12} независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_4 -алкила.

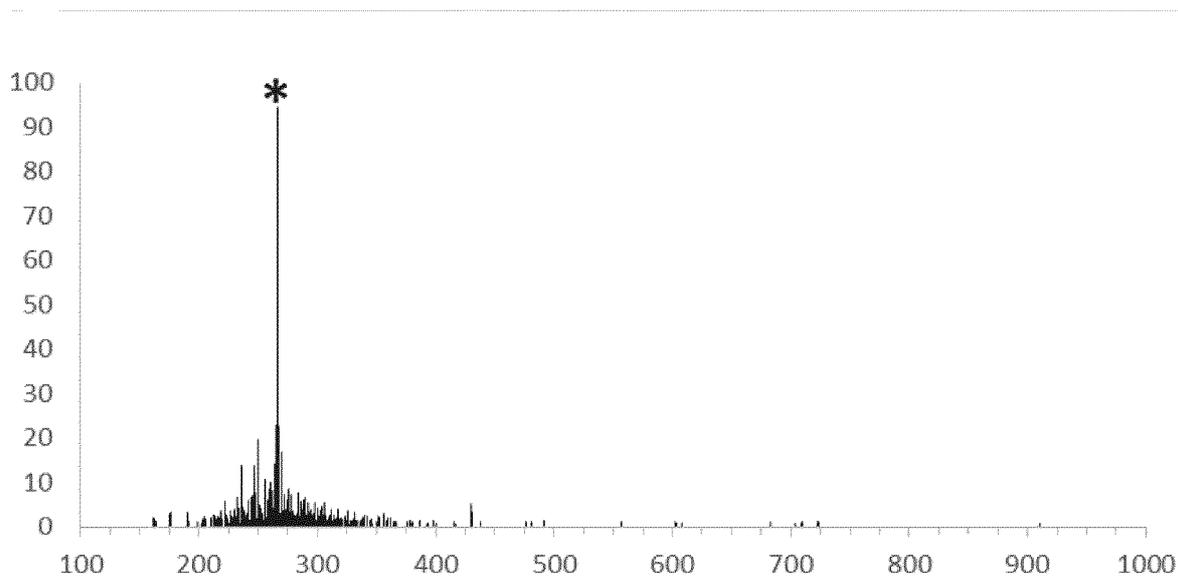
13. Способ по любому из пп. 10–12, отличающийся тем, что остатки R^{11} и R^{12} являются одинаковыми.

14. Способ по любому из пп. 10–13, отличающийся тем, что нефтяной углеводород выбран из сырой нефти, смазочного масла, тормозной жидкости, бензина, дизельного топлива, керосина, топлива для реактивных двигателей, печного топлива и мазута.

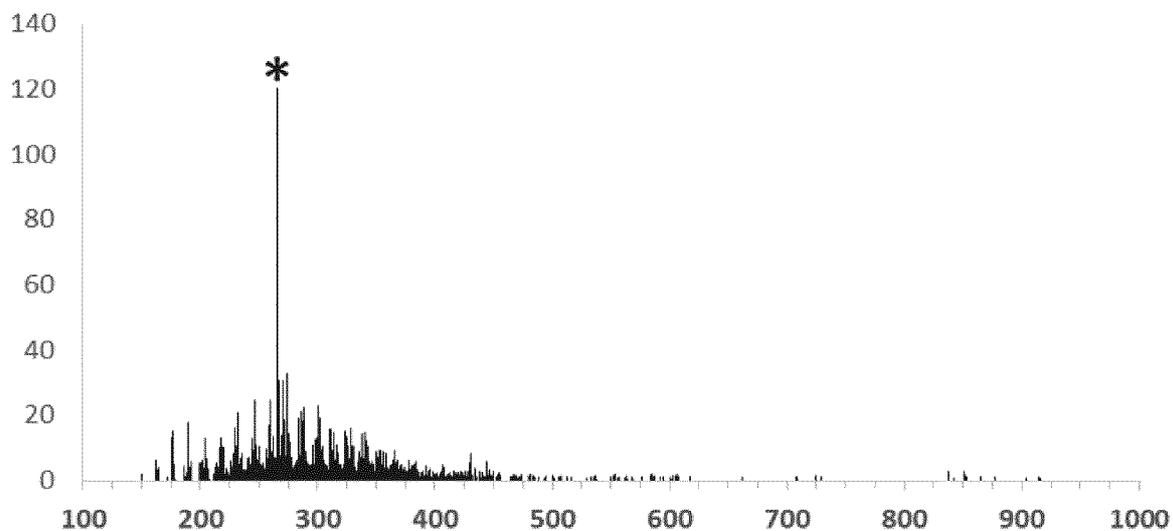
Фиг. 1а



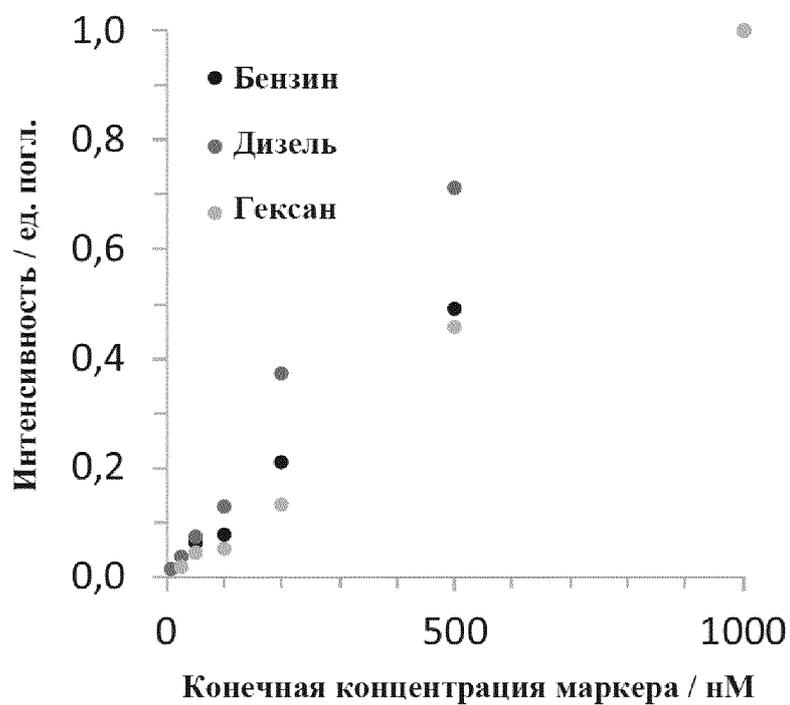
Фиг. 1б



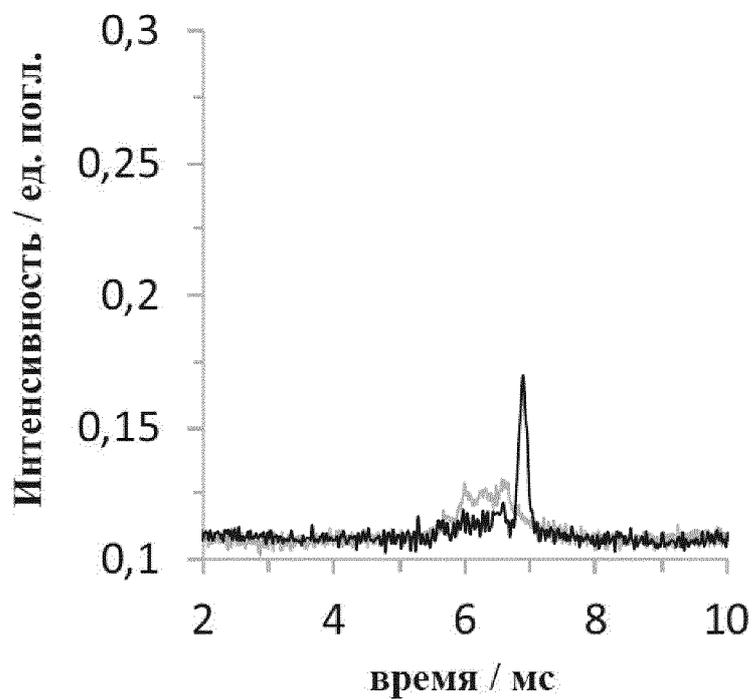
Фиг. 1с



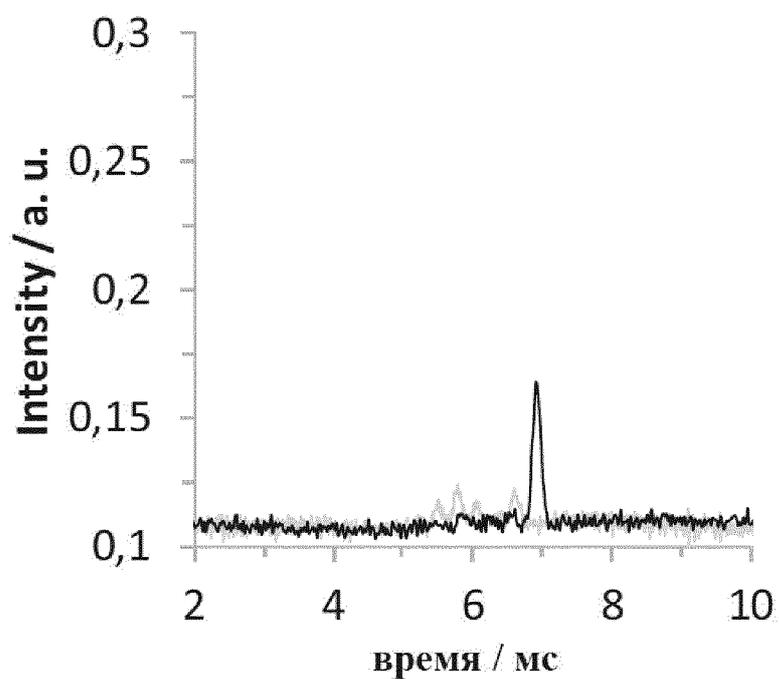
Фиг. 1d



Фиг. 2а



Фиг. 2b



Фиг. 2с

