

ОСОБЕННОСТИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ВЫСШИХ ЛИНЕЙНЫХ И РАЗВЕТВЛЕННЫХ АМИНОВ К АКРИЛОНИТРИЛУ

О.А. Казанцев^{1,2}, К.К. Ширшин^{1,2}, А.Л. Есипович^{1,2}, И.В. Жиганов²

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород

² Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
г. Нижний Новгород

Проведено сравнение нуклеофильного присоединения высших первичных аминов С8-С14 линейного и разветвленного строения к С=C-связи акрилонитрила в метаноле. Для фракций разветвленных аминов определено влияние температуры, соотношения реагентов и их концентрации на выход продуктов цианэтилирования.

Ключевые слова: высшие первичные амины, акрилонитрил, метанол, цианэтилирование.

Введение

Одной из тенденций в современной нефте- и газодобыче является необходимость повышения эффективности мероприятий по борьбе с различными видами коррозии трубопроводов и оборудования. Причиной этого является все более высокое содержание сернистых примесей во многих добываемых нефтях и природных газах. В качестве ингибиторов коррозии в промышленной химии широкое распространение получили различные производных высших линейных аминов [1]. В частности, в работах [2–4] было показано, что высокую эффективность в качестве ингибиторов коррозии на газовых месторождениях, характеризующихся высоким содержанием сероводорода, проявляют алкиламинопропионитрилы, получаемые взаимодействием различных высших линейных аминов (например, диоксиламина) с нитрилом акриловой кислоты (НАК). Одним из важных для промышленного использования преимуществ таких ингибиторов являются мягкие условия их синтеза с высокими выходами по реакции цианэтилирования аминов. В то же время в ряде работ показано, что различные производные высших разветвленных аминов более эффективно ингибируют коррозию в некоторых углеводородных системах по сравнению с производными линейных аминов [5, 6]. Для пропионитрильных производных некоторых разветвленных аминов также показана высокая эффективность в качестве ингибиторов коррозии [7].

Ранее для низших первичных и вторичных аминов было показано [8–11], что скорость реакции их цианэтилирования (уравнение 1) снижается по мере возрастания длины и степени разветвленности алифатического радикала.



Для высших разветвленных первичных аминов – *трет*-нониламина, *трет*-додециламина и *трет*-пентадециламина – в работах [12, 13] описано их взаимодействие с эквимольными количествами НАК в отсутствие растворителей, а также в присутствии добавок воды или смесей воды с солюбилизатором (диметилформаидом, диметилацетаидом, β -*трет*-бутиламинопропионитрилом, β, β' -иминодипропионитрилом) при температуре 78–89 °С. При этом конверсии реагентов по реакции (1) не превышали 66,5 %.

Целью данной работы было сравнение активности в реакции (1) высших разветвленных и линейных аминов в метаноле и определение условий достижения высоких конверсий при использовании промышленных фракций высших первичных разветвленных аминов. В качестве ос-

нового растворителя использовался метанол. Это было обусловлено тем, что нуклеофильное присоединение аминогрупп по двойной связи НАК может значительно ускоряться протонодонорными веществами различных классов [8], а метанол является доступным и относительно дешевым протонодонорным растворителем, который широко применяется на нефтяных и газовых промыслах [14]. Проведенные нами предварительные эксперименты подтвердили, что при температуре 25 °С реакция присоединения исследуемых высших первичных разветвленных аминов протекает в 2–3 раза быстрее в метаноле по сравнению с проведением реакции в ацетонитриле, диметилформамиде или в отсутствие растворителя.

Экспериментальная часть

В работе использовались *n*-октиламин (НОА) и *tert*-октиламин (тОА) фирмы «Aldrich», НАК марки «Ч» (ГОСТ 11097-73), промышленные фракции разветвленных аминов марок «Тетракс-03» (РА-9) и «Тетракс-04» (РА-12) производства ОАО «Дзержинское оргстекло» (ТУ ТУ2413-032-55856863-2004). РА-9 содержит набор изомерных разветвленных аминов фракции С9 – С12, имеющие по два заместителя при α-углеродном атоме; РА-12 являются аналогичными аминами фракции С12 – С14.

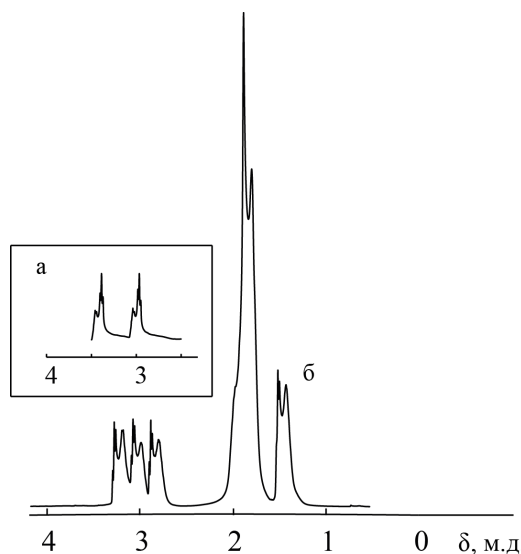


Рис. 1. Фрагменты спектров ЯМР 1H продуктов взаимодействия НАК с тОА (а) или нОА (б). Т=50 °С. Растворитель CH₃OD

Реакцию присоединения высших аминов к НАК проводили при мольных соотношениях реагентов от 2:1 до 1:2 и температуре 25–82 °С. Протекание реакции цианэтилирования в исследуемых системах было подтверждено методом ЯМР-спектроскопии реакционных смесей при проведении реакции в дейтерометаноле. На рис. 1 в качестве примера показаны фрагменты спектров продуктов взаимодействия НАК с тОА (а) или нОА (б), которые соответствуют сигналам групп $\text{CH}_3\text{-C}$ (1,35-1,55 м.д.), $\text{C-CH}_2\text{-C}$ (1,65-2,10 м.д.) $\text{R-CH}_2\text{-N}$ (2,70-2,90 м.д.), $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$ (2,90-3,15 м.д.), $\text{-CH}_2\text{-CN}$ (3,15-3,50 м.д.). Спектры ЯМР 1H получали при температуре 25 °С на спектрометре «Agilent 400/DDR2» при резонансной частоте 400 MHz.

Анализ количественного состава реакционных смесей проводили методом газовой хроматографии с использованием хроматографа «Хромос ГХ-1000» и капиллярной колонки VertiBond 1701 (длина 60 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина плёнки – 0,25 мкм) в программируемом режиме: температура термостата колонок в течение 8 мин составляла 70 °С, затем поднималась до 200 °С, температура испарителя – 200 °С, температура детектора – 200 °С; в качестве газоносителя использовался гелий.

Обсуждение результатов

При цианэтилировании первичных аминов необходимо учитывать, что образующиеся вторичные амины (I) способны присоединяться по C=C -связи не вступившего в реакцию НАК с получением аминодипропионитрила (II) [15]:



Специально проведенный эксперимент показал, что при использовании нОА, двукратного избытка нитрила и температуры 50 °С (5 ч) конверсия исходного амина составила 95,7 %, в то время как конверсия НАК – 76,3 %. Следовательно, кроме эквимольного расхода нитрила и исходного амина по реакции (1), 26 % НАК пошло на образование продукта аминодипропионитрила по реакции (2). Типичная хроматограмма реакционной смеси представлена на рис. 2.

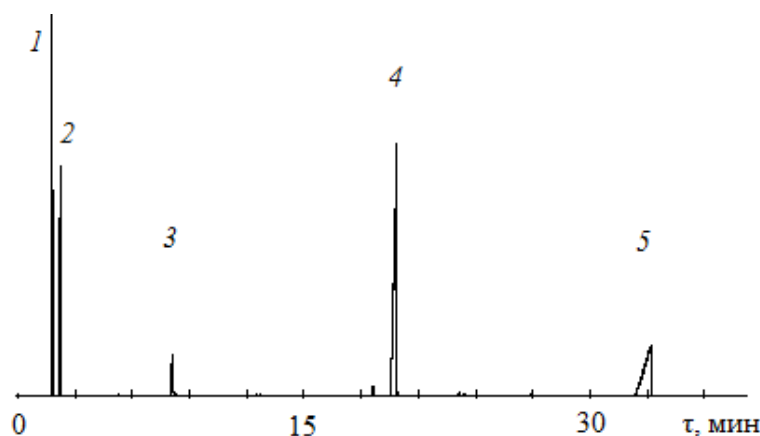


Рис. 2. Хроматограмма реакционной смеси при следующих условиях реакции:
[нОА]₀ : [НАК]₀ = 1:2; содержание СН₃ОН 40 % масс.; 50 °С; 5 ч.
Сигналы: СН₃ОН (1), НАК (2), нОА (3), продукт I (4), продукт II (5)

При использовании эквимольных количеств нОА и НАК или при замене нОА на исследуемые в работе разветвленные амины появление продукта диприсоединения не наблюдалось. Поэтому в дальнейших расчетах учитывалось только протекание реакции (1). Для сравнения реакционной способности высших первичных линейных и разветвленных аминов были проведены сравнительные опыты с использованием нОА и тОА (рис. 3). В первом случае уже за 30 мин при температуре 25 °С достигалась 95%-ная конверсия реагентов, в то время как во втором случае за 5 ч она составила 52 %, а при повышении температуры до 65 °С – 69 %.

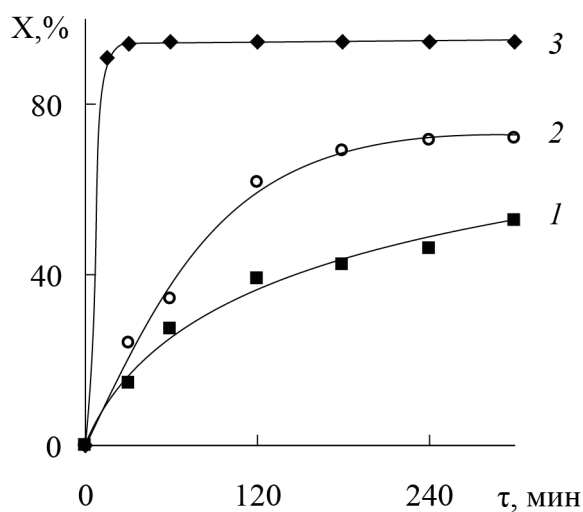


Рис. 3. Зависимость конверсии (X, %) тОА (1, 2) и нОА (3) от времени (t, мин). [Амин]₀ : [НАК]₀ = 1:1; содержание СН₃ОН 40% масс.; T = 25 °С (1, 3), 65 °С (2)

Далее были проведены серии экспериментов по присоединению фракций аминов Р-9 и Р-12 к АН при эквимольных соотношениях реагентов или избытке амина и варьировании температуры и концентраций реагентов в метаноле. На рис. 4, а и 5 представлены данные, показывающие влияние содержания метанола на кинетику реакции при использовании аминов РА-9, на рис. 4, б и в табл. 1 – аналогичные эксперименты с участием аминов Р-12. Для аминов РА-9 при повышении содержания метанола с 10 до 40 % конверсия за 5 ч возрастает с 40 до 74 %; для амина РА-12 – с 35 до 69 %. Кроме значительного ускорения реакции (1) по мере возрастания содержания метанола в реакционных смесях, из полученных результатов следует также, что при повышении молекулярной массы используемых высших разветвленных аминов их активность в реакции цианэтилирования (при эквимольном соотношении с НАК) снижается, но незначительно.

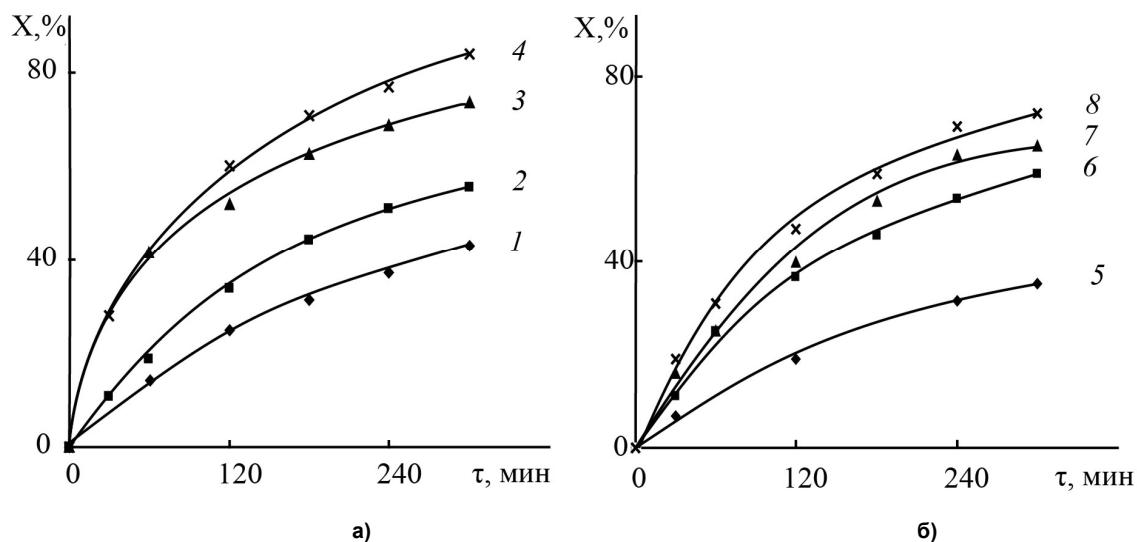


Рис. 4. Зависимость конверсии НАК (X, %) от времени (t, мин) при взаимодействии с РА-9 (а) и РА-12 (б).
 [Амин]₀ : [НАК]₀ = 1:1; содержание СН₃ОН, % масс.: 10 (1, 5), 20 (2, 6, 8), 30 (3, 4, 7);
 Т, °С: 65 (1, 2, 3, 5, 6, 7), 82 (4, 8)

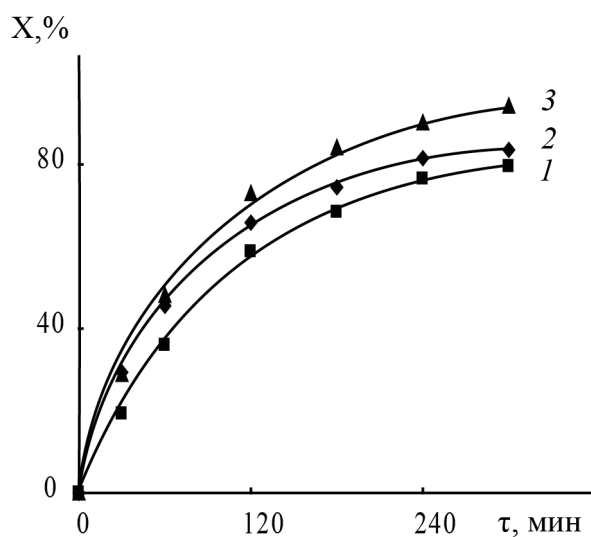


Рис. 5. Зависимость конверсии НАК (X, %) от времени (τ, мин) при взаимодействии с РА-9 при 65 °С. [Амин]₀ : [НАК]₀ = 1:1 (1, 2), 2:1 (3);
 содержание СН₃ОН, % масс.: 40 (1, 3), 50 (2)

Таблица 1
 Конверсия НАК в реакции с РА-12 при изменении соотношения реагентов, содержания метанола и температуры

№	РА-12 НАК	Т, °С	Метанол, % масс.	Конверсия, %					
				0,5 ч	1 ч	2 ч	3 ч	4 ч	5 ч
1	0,5*	65	40	39	43	69	82	88	93
2	1,0	65	40	25	34	47	57	62	69
3	1,5	65	40	27	40	57	64	73	78
4	2,0	65	40	27	46	60	72	76	84
5	2,0	65	20	17	26	41	53	63	70
6	2,0	75	20	21	39	59	72	80	83

* Дана конверсия аминов.

Добиться роста скорости реакции (1) можно также повышением температуры, хотя влияние этого фактора является менее значительным. Так, при 20%-ной концентрации спирта конверсия РА-9 за 5 ч составила 56 % при температуре 65 °С и 62 % – при температуре 75 °С (соотношение реагентов 1:1). Если температуру поднять еще выше, то можно добиться и более значительного прироста скорости (см., например, рис. 4, кр. 4 и 8). Однако необходимо учитывать, что при повышении температуры при практическом применении исследуемой реакции существенно возрастут энергозатраты на конденсацию паров метанола (температура кипения 64,7 °С) и НАК (77 °С) с последующим их возвратом в реакционную зону.

Еще одним вариантом повышения конверсии является использование начального избытка одного из реагентов. На рис. 5 (кр. 1 и 3) показано, что увеличение начального соотношения РА-9 : НАК с 1,0 до 2,0 повышает конверсию за 5 ч (65 °С) с 74 до 84 %. В случае РА-12 эти показатели составили соответственно 69 и 84 % (табл. 1, № 2 и № 4), а 1,5-кратный избыток амина дал промежуточный результат – 78 % (№ 3). Можно попутно отметить, что при значительном избытке амина разница в реакционной способности двух фракций аминов практически нивелируется. При использовании начального двукратного избытка НАК была достигнута более высокая конверсия по сравнению с вариантом аналогичного избытка РА-12 – 93 % против 84 % (табл. 1, № 1 и № 4).

Сочетание роста температуры и начального избытка амина дает, как и следовало ожидать, более значительное увеличение конверсии по сравнению с действием одного фактора. Так, для цианэтилирования РА-12 при 20%-ном содержании метанола повышение соотношения амин : НАК с 1,0 до 2,0 при одновременном росте температуры с 65 до 75 °С дает прирост конверсии 14 % (табл. 1, № 2 и № 6). Следует отметить, что такого же результата (увеличение конверсии на 14 %) можно добиться, если вместо повышения температуры ввести в реакционную смесь больше метанола (табл. 1, № 5 и № 4). Аналогичные выводы следуют и из анализа других данных, полученных для обеих фракций аминов и представленных на рис. 4, 5 и в табл. 1.

Таким образом, полученные данные показали, что при использовании промышленных фракций высших первичных разветвленных аминов можно достигать высоких выходов продуктов в реакции (1), что открывает хорошие перспективы получения эффективных ингибиторов коррозии на основе цианэтилированных производных таких аминов.

Статья подготовлена по результатам НИР, проводимой в рамках выполнения государственного задания №10.1686.2014/К Минобрнауки России.

Литература

1. Kelland, M.A. Production chemicals for the oil and gas industry. Second edition / M.A. Kelland. – CRC Press, Taylor & Francis Group, 2014. – 412 p. DOI: 10.1201/b16648
2. Мельников, В.Г. Защита от коррозии оборудования в газовой промышленности / В.Г. Мельников. – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 1999. – 66 с.
3. Фролова, Л.В. Исследование механизма защитного действия некоторых производных аминов в минерализованных средах, содержащих сероводород / Л.В. Фролова, К.М. Алиева, В.М. Брусникина // Защита металлов. – 1985. – Т. 21, № 6. – С. 926–930.
4. Аминопроизводные сим-триазина как добавки к турбинным маслам для ингибирования сероводородной коррозии / В.И. Келарев, В.Г. Спиркин, О.Г. Грачёва, И.А. Голубева // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39, № 3. – С. 221–225.
5. Патент 5030385 США. Process of inhibiting corrosion / L. Philip. – 09.07.1991.
6. Патент 2034932 РФ. Ингибитор сероводородной коррозии / А.В. Болдырев, В.И. Киркач, Н.А. Мизина, Е.С. Хохлова, У.А. Мамедов, А.Г. Базанов. – 10.05.1995.
7. Патент 3230173 А США. Method and compositions for inhibiting corrosion / J.D. Spivack. – 18.01.1966.
8. Суминов, С.И. Нуклеофильное присоединение аминогруппы к активированной двойной углерод-углерод связи / С.И. Суминов, А.Н. Кост // Успехи химии. – 1969. – Т. 38. – Вып. 11. – С. 1933–1963.

9. The catalytic effect of water on cyanoethylation of t-carbinamines / K. Taylor, W. Selcer, P. Montgomery, R. Hughes // J. Am. Chem. Soc. – 1959. – V. 81. – P. 5333–5335. DOI: 10.1021/ja01529a023
10. t-Carbinamines, RRR^1CNH_2 II. Cyanoalylations and related reactions / L. Luskin, M. Culver, G. Gantert, W. Craig // J. Am. Chem. Soc. – 1956. – V. 78. – P. 4042–4044. DOI: 10.1021/ja01597a049
11. Fulmer, R.W. Cyanoethylation of Fatty Amines Using Acidic Ion Exchange Catalysis / Fulmer // Journal of organic chemistry. – 1962. – V. 27. – I. 11. – P. 4115–4116. DOI: 10.1021/jo01058a544
12. Патент 2982781 А США. Process for producing beta-aminonitriles and- beta-aminoesters / R.A. Hudges, P.D. Montgomery. – 02.05.1961.
13. Патент 2982782 А США. Process for producing beta-aminonitriles and beta-aminoesters / W.H. Selcer. – 02.05.1961.
14. Грунвальд, А.В. Использование метанола в газовой промышленности в качестве ингибитора гидратообразования и прогноз его потребления в период до 2030 г. / А.В. Грунвальд // Нефтегазовое дело. – 2007. – № 2. – URL: http://ogbus.ru/authors/Grunvald/Grunvald_1.pdf.
15. Буцкус, П.Ф. β-Элиминирование в ряду β-замещенных пропионовых кислот / П.Ф. Буцкус, Г.И. Денис // Успехи химии. – 1966. – Т. 35, вып. 11. – С. 1999–2019.

Казанцев Олег Анатольевич – с.н.с. лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23; профессор кафедры «Химическая технология», Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24. E-mail: altalen@yandex.ru

Ширшин Константин Константинович – ведущий инженер кафедры «Химическая технология», Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24; аспирант, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23. E-mail: kkshirshin@mail.ru

Есипович Антон Львович – с.н.с. лаборатории нефтехимии НИИ химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Ю.А. Гагарина, 23; доцент кафедры «Химическая технология», Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24. E-mail: margyn@ya.ru

Жиганов Иван Валентинович – ведущий инженер кафедры «Химическая технология», Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24. E-mail: zhiganoff@bk.ru

Поступила в редакцию 15 мая 2016 г.

NUCLEOPHILIC ADDITION OF HIGH LINEAR AND BRANCHED AMINES TO ACRYLONITRILE

O.A. Kazantsev^{1,2}, altalen@yandex.ru

K.K. Shirshin^{1,2}, kkshirshin@mail.ru

A.L. Esipovich^{1,2}, margyn@ya.ru

I.V. Zhiganov², zhiganoff@bk.ru

¹ Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

² Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alexeev, Nizhny Novgorod, Russian Federation

Comparison of the nucleophilic addition of high primary amines C8-C14 with linear and branched structure to the C = C bond of acrylonitrile in methanol was conducted. The influence of temperature, ratio of reactants and their concentration on the product yield was defined for fractions of branched amines in reaction of cyanoethylation.

Keywords: high primary amines, acrylonitrile, methanol, cyanoethylation.

References

1. Kelland M.A. Production chemicals for the oil and gas industry. Second edition. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2014. 412 p. DOI: 10.1201/b16648
2. Mel'nikov V.G. *Zashita ot korrozii oborudovaniya v gazovoy promyshlennosti* [Corrosion protection of equipment in gas industry], Moscow, OOO «IRC Gazprom», 1999. 66 p.
3. Frolova L.V., Alieva K.M., Brusnikina V.M. [Investigation of the mechanism of the protective action of some amine derivatives in mineralized environments containing hydrogen sulfide]. *Metalls' protection [Zashita metallov]*, 1985, vol. 21, no. 6, pp. 926–930. (in Russ.)
4. Kelarev V.I., Spirkin V.G., Gracheva O.G., Golubeva I.A., Bocharov A.A., Silin M.A. [Amino derivatives of s-triazines as additives for turbine oils to inhibit hydrogen sulphide corrosion]. *Petroleum chemistry [Neftekhimia]*, 1999, vol. 39, no. 3, pp. 221–225. (in Russ.)
5. Philip L. Patent 5030385 US. *Process of inhibiting corrosion*. 09.07.1991.
6. Blodyrev A.V., Kirkach V.I., Misina N.A., Khokhlova E.S., Mamedov U.A., Bazanov A.G. Patent 2034932 RF [patent 2034932 RU]. Inhibitor serovodorodnoy korrozii [Sulphide corrosion inhibitor]. 10.05.1995.
7. Spivack J.D. Patent 3230173 A US. *Method and compositions for inhibiting corrosion*. 18.01.1966.
8. Suminov S.I., Kost A.N. Nucleophilic Addition of Amino-groups to an Activated Carbon–Carbon Double Bond, *Russ Chem Rev*, 1969, **38** (11), pp. 884–899. DOI: 10.1070/rc1969v038n11abeh001860
9. Taylor K., Selcer W., Montgomery P., Hughes R. The catalytic effect of water on cyanoethylation of t-carbinamines. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, vol. 81, pp. 5333–5335. DOI: 10.1021/ja01529a023
10. Luskin L., Culver M., Gantert G., Craig W., Cook R. t-Carbinamines, RR'R''CNH₂ II. Cyanoalylations and related reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, vol. 78, pp. 4042–4044. DOI: 10.1021/ja01597a049
11. Fulmer R.W. Cyanoethylation of Fatty Amines Using Acidic Ion Exchange Catalysis. *Journal of organic chemistry*, 1962, vol. 27, iss. 11, pp. 4115–4116. DOI: 10.1021/jo01058a544
12. Huges R.A., Montgomery P.D. Patent 2982781 A US. Process for producing beta-aminonitriles and- beta-aminoesters. 02.05.1961.
13. Selcer W.H. Patent 2982782 A US. Process for producing beta-aminonitriles and beta-aminoesters. 02.05.1961.
14. Grunvald A.V. The use of methanol in the gas industry as a hydrate inhibitor and the forecast on its consumption in the period up to 2030 [Ispol'zovaniye metanola v gazovoy promyshlennosti v kachestve ingibitora gidratoobrazovaniya i prognoz ego potrebleniya v period do 2030 g.]. *Oil and gas*

bussines. [Neftegazovoye delo], 2007, no. 2. Available at: http://ogbus.ru/authors/Grunvald/Grunvald_1.pdf.

15. Butskus P.F., Denis G.I. β -elimination in the β -substituted Propionic Acid Series, *Russ Chem Rev*, 1966, **35** (11), pp. 839–850. DOI: 10.1070/rc1966v035n11abeh001543

Received 15 May 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Особенности нуклеофильного присоединения высших линейных и разветвленных аминов к акрилонитрилу / О.А. Казанцев, К.К. Ширшин, А.Л. Есипович, И.В. Жиганов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 3. – С. 5–12. DOI: 10.14529/chem160301

FOR CITATION

Kazantsev O.A., Shirshin K.K., Esipovich A.L., Zhiganov I.V. Nucleophilic Addition of High Linear and Branched Amines to Acrylonitrile. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 3, pp. 5–12. DOI: 10.14529/chem160301
