

На правах рукописи



ШИРШИН КОНСТАНТИН КОНСТАНТИНОВИЧ

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЛИФАТИЧЕСКИХ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
АМИНОВ И БЕТАИНОВ**

02.00.03 – Органическая химия
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2019

Работа выполнена на кафедре «Химические и пищевые технологии» Дзержинского политехнического института (филиала) ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева»

Научный руководитель: Кандидат химических наук, доцент
Есипович Антон Львович

Официальные оппоненты: **Куропатов Вячеслав Александрович**,
доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник Отделения
фундаментальных исследований, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А.
Разуваева Российской академии наук

Постников Павел Сергеевич, кандидат
химических наук, доцент,
доцент Исследовательской школы химических и
биомедицинских технологий, ФГАОУ ВО
«Национальный исследовательский Томский
политехнический университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева», г. Москва

Защита состоится «25» декабря 2019г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.165.06, созданного при Нижегородском государственном техническом университете им. Р. Е. Алексеева, по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного технического университета им. Р. Е. Алексеева и на сайте https://www.nntu.ru/frontend/web/ngtu/files/org_structura/instit_fakul_kaf_shkoly/fs_vk/dissertacii/2019/shirshin_k_k.pdf.

Автореферат диссертации разослан «14» ноября 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Соколова Т.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Синтез алифатических многофункциональных аминоксодержащих соединений и их аммониевых производных, несмотря на многолетние исследования и большие достижения в этой области, продолжает оставаться перспективным направлением развития современной органической химии. Интерес к алифатическим аминоксидам, аминоксидам, аминокспиртам, аминокнитрилам и их аммониевым производным во многом обусловлен широким спектром фактического или потенциального применения таких соединений. Например, производные аминоксидов низших кислот активно применяются в качестве фармацевтических препаратов или сырья для их получения; соли (мет)акриловых аминоксидов являются крупнотоннажным мономерным сырьем для производства полимерных флокулянтов и добавок в бумагу и картон; аминоксиды жирных кислот и бетаины на их основе широко используются в производстве поверхностно-активных веществ, фунгицидов, ингибиторов коррозии и косметических средств; амины с дополнительными нитрильными группами предложены в качестве эффективных ингибиторов коррозии для газовых месторождений, характеризующихся высоким содержанием сероводорода; аммониевые производные гидроксиэтиламинов используются в качестве компонентов гербицидных композиций и кормовых добавок; синтетические аминоксиды также используются как кормовые добавки и т.д.

Несмотря на многочисленность доведенных до промышленного воплощения технологий производства таких продуктов, имеются большие резервы для развития способов получения как известных, так и новых алифатических многофункциональных аминов и их аммониевых производных. В этом плане важными являются исследования, направленные на поиск новых вариантов повышения эффективности синтеза указанных веществ. В частности, молекулы многофункциональных аминов имеют несколько центров потенциально сильных нековалентных взаимодействий, что обеспечивает разнообразие вариантов таких взаимодействий этих молекул как между собой, так и с сореагентом, растворителем или специально введенной добавкой. Это открывает большие возможности для направленной организации реакционных систем. Поэтому к перспективным вариантам получения многофункциональных аминов и их аммониевых производных можно отнести проведение синтезов в «благоприятно» организованных средах, в которых образование предреакционных ассоциатов способствует более легкому протеканию целевых реакций. Развитие научных основ таких подходов применительно к новым аминоксодержащим системам является одной из важных задач органической химии и в теоретическом, и в практическом плане.

Целью данной работы является разработка методов повышения эффективности синтеза алифатических многофункциональных аминов и их аммониевых производных (с дополнительными амидными, гидроксильными, нитрильными, карбоксильными и карбоксилатными группами) за счет использования контролируемой организации реакционной среды.

Для достижения поставленной цели решаются следующие задачи:

- синтез N-(3-диметиламинопропил)амидов жирных кислот (ДМАПАЖК) амидированием метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) 3-диметиламинопропиламином (ДМАПА) в присутствии солей, оксидов и гидроксидов металлов и определение новых эффективных неорганических катализаторов данной реакции;
- оценка влияния строения и концентрации полифункциональных amino- и гидроксисодержащих добавок на синтез аминокамидов жирных кислот взаимодействием МЭЖК и ДМАПА, и определение на этой основе возможности использования специфического катализа водородными связями для ускорения данной реакции;
- определение возможности использования организации реакционной среды для ускорения реакций нуклеофильного присоединения аминокамидов (мет)акриловой кислоты и гидроксипропиловых аминов к C=C-связи акриловой кислоты (АК) с получением многофункциональных аминокпропионовых кислот и β -пропиобетаинов;
- изучение влияния строения первичных аминов на скорость их нуклеофильного присоединения к акрилонитрилу (АН) и оценка эффективности полученных алкиламинопропионитрилов и их солей в качестве ингибиторов солянокислой коррозии в водно-углеводородных средах;
- синтез и оценка пенообразующих свойств новых бетаинов на основе аминокамидов жирных кислот и акриловой кислоты.

Объекты исследования. В работе рассмотрен синтез ДМАПАЖК общей формулы $RC(O)NHCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$ ($R = C_{16}-C_{18}$) и бетаинов на их основе, аминокислот и бетаинов на основе аминоэтанольных производных или N-(3-диметиламинопропил)(мет)акриламидов, цианэтилированных линейных и разветвленных высших аминов общей формулы $RNHCH_2CH_2CN$ ($R = C_8-C_{12}$).

Методы исследования. В работе использовались газовая хроматография, ЯМР-спектроскопия, вискозиметрия, фотоколориметрия, химические методы анализа, методы квантово-химического моделирования.

Научная новизна:

- впервые проведено систематическое сравнение каталитической активности большого ряда (35 соединений) гидроксидов, оксидов и солей металлов в реакции получения

аминоамидов жирных кислот на основе МЭЖК и ДМАПА, и показано, что эти неорганические катализаторы работают преимущественно в гомогенной фазе, а их активность во многом определяется растворимостью в реакционной смеси;

- на основе полученных кинетических закономерностей синтеза аминоамидов жирных кислот из МЭЖК и ДМАПА в присутствии наиболее активного из рассмотренных неорганических катализаторов - смешанного оксида кобальта (II, III) - построена адекватно описывающая процесс кинетическая модель реакции;

- выявлена возможность ускорения взаимодействия МЭЖК и ДМАПА с получением аминоамидов жирных кислот за счет введения дополнительных полифункциональных амино- и гидроксисодержащих добавок определенного строения и предложен механизм данного эффекта, основанный на образовании хелатоподобных предреакционных комплексов с участием молекул добавок и МЭЖК;

- на основе анализа влияния строения аминов и условий синтеза на кинетические закономерности нуклеофильного присоединения аминоамидов (мет)акриловой кислоты и гидроксипропансодержащих аминов к C=C-связи АК в водных растворах предложена новая модель влияния организации реакционной среды на протекание данной реакции, основанная на образовании псевдополимерных ассоциатов между молекулами реагентов;

- определено влияние длины и разветвленности углеводородного радикала первичных аминов на кинетические закономерности их цианэтилирования акрилонитрилом с образованием алкиламинопропионитрилов.

Практическая значимость:

- для синтеза аминоамидов жирных кислот взаимодействием МЭЖК и ДМАПА предложен новый эффективный катализатор - смешанный оксид кобальта (II, III), позволяющий синтезировать в мягких условиях целевой продукт с выходом не менее 95 %;

- определены условия синтеза алкиламинопропионитрилов на основе разветвленных высших аминов и АН с высокими выходами и показано, что соли таких продуктов и талловых кислот в стандартных условиях на 95 % ингибируют солянокислую коррозию в водно-нефтяных средах и по эффективности значительно превосходят аналогичные соли высших линейных первичных аминов или алкиламинопропионитрилов на их основе;

- на основе аминоамидов жирных кислот и акриловой кислоты синтезирован с выходом 96 % новый β -пропиобетаин с высокой пенообразующей способностью.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на всероссийских и международных конференциях: Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка-2015» (Уфа, 2015); Девятнадцатая

всероссийская конференция молодых учёных химиков (Нижний Новгород, 2016); XV Международная молодежная научно-техническая конференция «Будущее технической науки» (Нижний Новгород, 2016); Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Инновационные технологии в промышленности: образование, наука и производство» (Стерлитамак, 2016); Девятнадцатая всероссийская конференция молодых учёных химиков (Нижний Новгород, 2017); Международная научно-техническая конференция «Нефть и газ Западной Сибири» (Тюмень, 2017); XVI Международная молодежная научно-техническая конференция «Будущее технической науки» (Нижний Новгород, 2017); Двадцать первая всероссийская конференция молодых учёных химиков (Нижний Новгород, 2018).

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке задач данной диссертационной работы; самостоятельно собирал и систематизировал информацию, представленную в научной литературе; самостоятельно получал или участвовал в получении всех экспериментальных данных; самостоятельно проводил математическую обработку полученных результатов; совместно с научным руководителем и другими соавторами публикаций принимал участие в интерпретации экспериментальных данных. В работе использованы полученные к.х.н. Румянцевым М.С. данные компьютерного моделирования, обсуждение которых проведено совместно с автором диссертации.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, 8 тезисов докладов конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложения. Работа изложена на 137 страницах и включает 14 таблиц, 46 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 213 наименований.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания №10.2326.2017/ПЧ Минобрнауки России и Программы развития ФГБОУ ВО НГТУ им. Р.Е. Алексеева как Опорного университета Нижегородского региона.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы диссертации, приведено обоснование цели работы и определены основные задачи, обоснованы научная новизна и практическая значимость работы.

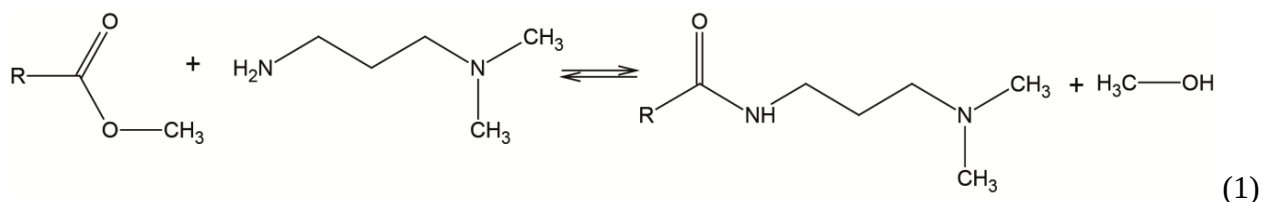
В первой главе приведен критический анализ литературных данных по способам получения алифатических multifunctional аминосодержащих соединений. Показаны некоторые недостатки промышленных способов синтеза, рассмотрены известные подходы к

объяснению специфичных эффектов, характерных для используемых способов. На основании проведенного анализа сделаны выводы и поставлены задачи научного исследования.

Во второй главе описаны исходные вещества, методики проведения экспериментов и анализов.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В третьей главе рассмотрены новые методы повышения скорости реакции (1) – синтеза амидов жирных кислот взаимодействием МЭЖК и ДМАПА:



Проведено сравнение активности и особенностей действия 35 неорганических и органических катализаторов различной природы, включая и традиционные катализаторы реакций амидирования. Показано, что ключевым фактором, влияющим на активность оксидов, гидроксидов и солей металлов в исследуемой реакции, является их растворимость в реакционной смеси. Как видно из рис. 1-3, зависимость скорости реакции (1) от концентрации катализатора наблюдается лишь в области его растворимости в реакционной среде (в прямоугольниках указаны пределы растворимости катализатора в реакционной массе в условиях синтезов, % масс.).

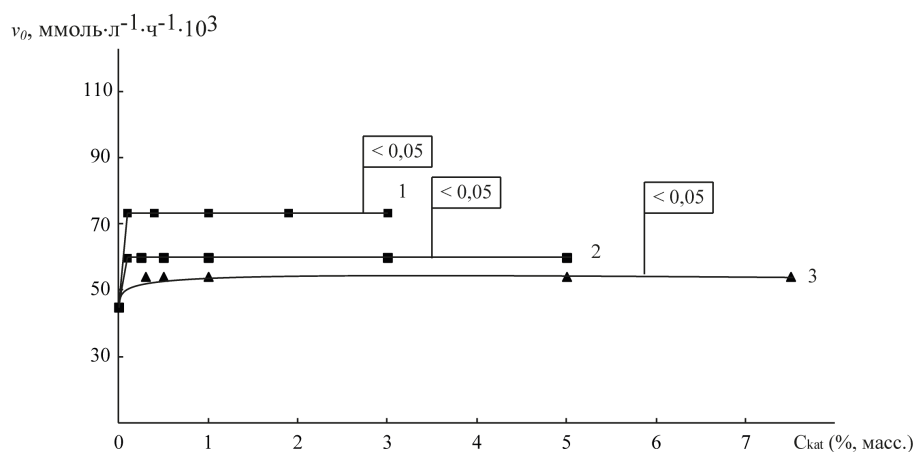


Рис.1. Влияние концентрации катализаторов на начальную скорость реакции (1). Катализаторы: NaOH (1), KOH (2), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (3); $T=80^\circ\text{C}$; соотношение реагентов 1:1 мол.

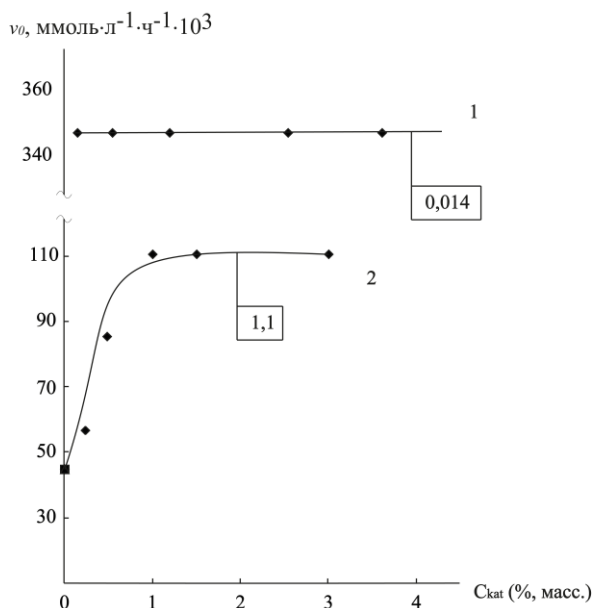


Рис. 2. Влияние концентрации катализатора на начальную скорость реакции (1). Катализаторы: Co_3O_4 (1), CaO (2); $T=80^\circ\text{C}$; соотношение реагентов 1:1 мол.

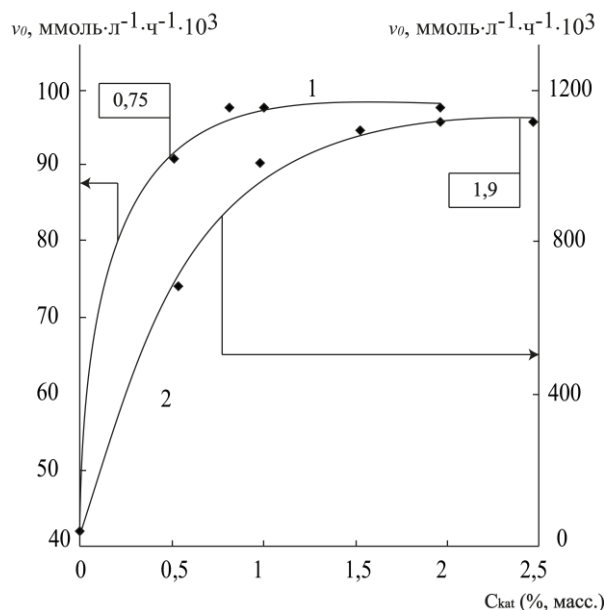


Рис. 3. Влияние концентрации катализатора на начальную скорость реакции (1). Катализаторы: NaCl (1), $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ (2); $T=80^\circ\text{C}$; соотношение реагентов 1:1 мол.

Из этого следует, что катализ реакции (1) перечисленными соединениями является гомогенным, т.е. за непосредственное каталитическое ускорение процесса ответственна лишь растворимая часть катализатора. К наиболее активным катализаторам реакции (1) относятся соли свинца, смешанный оксид железа, смешанный оксид кобальта.

Для реакции с использованием наиболее перспективного катализатора - Co_3O_4 - построена кинетическая модель, основанная на следующей системе уравнений:

$$r = \frac{d[\text{МЭЖК}]}{dt} = -k_1[\text{МЭЖК}][\text{ДМАПА}] + k_2[\text{ДМАПАЖК}][\text{МС}],$$

$$r = \frac{d[\text{ДМАПА}]}{dt} = -k_1[\text{МЭЖК}][\text{ДМАПА}] + k_2[\text{ДМАПАЖК}][\text{МС}],$$

$$r = \frac{d[\text{ДМАПАЖК}]}{dt} = k_1[\text{МЭЖК}][\text{ДМАПА}] - k_2[\text{ДМАПАЖК}][\text{МС}],$$

$$r = \frac{d[\text{МС}]}{dt} = k_1[\text{МЭЖК}][\text{ДМАПА}] - k_2[\text{ДМАПАЖК}][\text{МС}],$$

где МС – метиловый спирт.

Для математической обработки экспериментальных данных и оценки кинетических констант, входящих в обобщенную модель реакции, использовали метод Рунге-Кутты, реализованный в программном продукте MATLAB R2009a. Результаты математической обработки экспериментальных данных представлены в табл. 1.

Расчетные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя

Параметр	Значение
E_{a1} , кДж/моль	17,39±0,36
E_{a2} , кДж/моль	39,13±0,39
k_{01} , л/(моль•мин)	0,278±0,005
k_{02} , л/(моль•мин)	58,79±0,57

Значения параметров и их доверительные интервалы, представленные в табл. 1, определены при уровне значимости 0,05 (доверительная вероятность 95 %). Адекватность полученной кинетической модели подтверждена с помощью критерия Фишера.

Проведена сравнительная оценка активностей, а также определён механизм каталитического действия на реакцию (1) хорошо растворимых в реакционной смеси моно- и полифункциональных amino- и гидроксисодержащих соединений. В табл. 2 представлены вещества, использованные в качестве добавок, а также степень их ускоряющего действия на реакцию (1) - отношение начальных скоростей в присутствии и в отсутствие добавок ($V_{0к}/V_{0нк}$). Показано, что введение в систему моно-, ди- и трифункциональных аминов не оказывает влияния на скорость, в то время как добавление моноэтаноламина и N,N-диметилаэтанолamina, а также таких спиртов, как н-бутанол, этиленгликоль, глицерин, способствует повышению скорости на 10-20 %. Гораздо более высокую активность (повышение скорости на 50-80 %) проявили 1,5-диола разного строения (ДЭГ, ДЭА, ТЭЛА, МДЭА). Этот эффект наибольшего ускорения амидирования такими соединениями, имеющими однотипное расположение гидроксильных групп, был рассмотрен с точки зрения возможности их участия в формировании благоприятных предреакционных комплексов в системе МЭЖК-ДМАПА-диол, косвенно влияющих на скорость протекания реакции (1). Для этого были проведены квантово-химические расчёты различных вариантов гипотетических комплексов.

В результате моделирования, среди возможных предреакционных тройных комплексов, в которых молекулы связаны между собой различными вариантами водородных связей, методом m062x / 6-31 + G (d,p) были выявлены две конфигурации (типы А и Б на рис. 4), локальные минимумы которых имеют наиболее низкие потенциальные энергии системы. Поэтому для этих комплексов далее были проведены более подробные расчеты предреакционных комплексов и переходных состояний.

Таблица 2

Влияние моно- и полифункциональных амино- и гидроксисодержащих добавок на начальную скорость реакции амидирования (1)

Обозначение	Структура добавки	$V_o \cdot 10^3$, ммоль $\cdot$ л $^{-1}\cdot$ ч $^{-1}$	$V_{o_K}/V_{o_{HK}}$
-	-	42,1	-
ДЭТА	$\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_2\text{H}$	42,1	1,0
ТЭА	$(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{N}$	42,1	1,0
ДАБЦО	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	42,1	1,0
Имидазол	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$	42,1	1,0
ДМП	$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$	42,1	1,0
ДБА	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$	42,1	1,0
н-Бутанол	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	44,6	1,1
ЭГ	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	44,9	1,1
Глицерин	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	48,9	1,2
ДЭГ	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	62,0	1,5
МЭА	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	46,1	1,1
ДЭА	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$	75,9	1,8
ТЭлА	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	69,5	1,7
МДЭА	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$	75,9	1,8
ДМЭА	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	47,0	1,1

$T = 80^\circ\text{C}$. $C_{\text{ОН}} = 0,5$ мэкв/л; $C_{\text{NR3}} = 0,5$ мэкв/л (для ТЭА, ДАБЦО, имидазол, ДМП); $C_{\text{NH}} = 0,5$ мэкв/л (для ДЭТА, ДБА).

В образовании комплексов типа А участвуют две водородные связи одной функциональной группы добавки, связывающие ее и с молекулой МЭЖК, и с молекулой ДМАПА. При таком типе ассоциации другие функциональные группы добавки (например, вторые ОН-группы молекул ДЭА, ДЭГ) не участвуют в ассоциативных взаимодействиях, влияющих на образование и превращения данного реакционного комплекса. Другой тип стабильной конфигурации (тип Б) характеризуется специфической хелатоподобной ассоциацией с участием МЭЖК и двух гидроксильных групп длинноцепочных диолов (ДЭА, ДЭГ), при этом молекула ДМАПА не участвует в ассоциации с активирующей молекулой. Короткоцепочные диолы (например, ЭГ), согласно расчетам, оказались неспособными к образованию хелатоподобных ассоциатов типа Б из-за ограничений конформации.

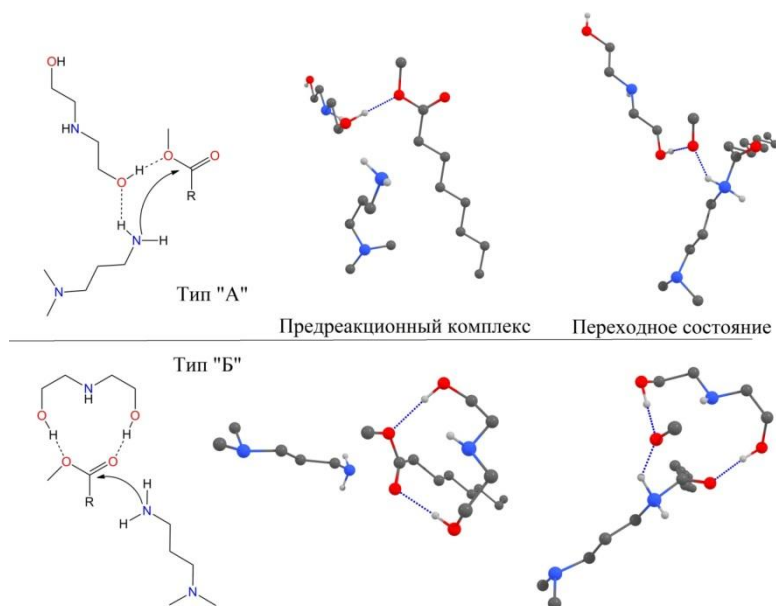


Рис. 4 Схематичное изображение предреакционных комплексов и переходных состояний, рассчитанных методом m062x/6-31+G(d,p)/PCM. Водородные связи обозначены пунктирными линиями.

Таблица 3

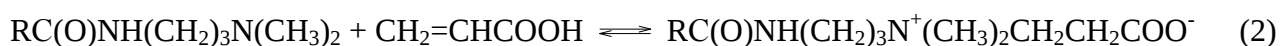
Расчётные параметры реакции амидирования МЭЖК ДМАПА, определенные методом m062x/6-31+G(d,p)/PCM

Добавка и тип комплекса	$E_{\text{pre-TS}}$, Хартри	E_{TS} , Хартри	E_{Prod} , Хартри	E_a , ккал/моль	E_{stab} , ккал/моль
ДЭА-Б	-1175,86422	-1175,81356	-1175,87364	31,8	37,7
ДЭА-А	-1175,85768	-1175,80334	-1175,86300	34,1	37,4
ДЭГ-Б	-1195,73800	-1195,68597	-1195,74589	32,6	37,6
ДЭГ-А	-1195,72991	-1195,67601	-1195,74125	33,8	40,9
МЭА-А	-1022,14159	-1022,08728	-1022,14393	34,1	35,5
ЭГ-А	-1042,01719	-1041,96323	-1042,01864	33,9	34,8
Без добавок	-811,924909	-811,861986	-811,923392	39,5	38,5

В табл. 3 представлены расчетные параметры реакции для комплексов двух типов, которые образованы с участием различных добавок. Установлено, что для тройных предреакционных комплексов типа А отсутствуют заметные отличия в значениях E_a для добавок различного строения. Следовательно, образование стабилизированных

предреакционных комплексов и переходных состояний типа А не может объяснить различий в степени активирующего действия добавок. В то же время для комплексов типа Б, в которых длинноцепочная добавка с двумя гидроксильными группами в положениях 1 и 5 образует хелатоподобные предреакционные комплексы с исходным эфиром, зафиксирован наибольший выигрыш в энергии Еа. Таким образом, реакции, катализируемые 1,5-диолами (ДЭА и ДЭГ) и протекающие через образование хелатоподобных комплексов, характеризуются выигрышем энергии по сравнению с другими вариантами, что позволяет объяснить полученные экспериментальные данные.

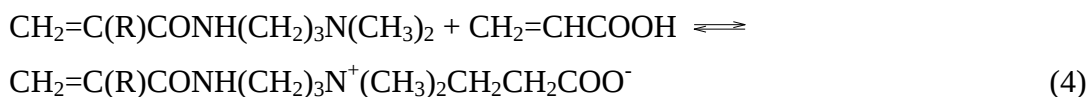
Аминоамиды жирных кислот применяются в основном в качестве сырья для получения пенообразователей бетаинового типа. Поэтому в главе 3, с учетом представленных ниже исследований синтеза бетаинов на основе третичных аминов и акриловой кислоты, описан также новый вариант получения бетаина на основе ДМАПАЖК – его N-алкилирование путем нуклеофильного присоединения к акриловой кислоте (реакция 2). Для сравнения для того же аминоамида был проведен широко применяемый на практике вариант N-алкилирования хлоруксусной кислотой (реакция 3).



где R=C16-C18.

Во втором случае для достижения высокой конверсии реагентов требуются более мягкие условия и меньшая продолжительность синтеза, но в первом случае образуется продукт с несколько лучшими характеристиками – по показателям ГОСТ 22567.1-77 пенообразующая способность составила соответственно 26,6 и 26,3 мм, устойчивость пены – 96 и 94 %.

Представленные **в четвёртой главе** исследования направлены на выявление возможностей использования предреакционных нековалентных ассоциативных взаимодействий для повышения скорости нуклеофильного присоединения вторичных и третичных аминов, содержащих дополнительные амидные или гидроксильные группы, к акриловой кислоте в водных растворах с образованием аминопропионовых кислот и β-пропиобетаинов. В частности, проведено исследование условий реакции на кинетические особенности присоединения N-(3-диметиламинопропил)(мет)акриламида (ДМАПМАА) и N-(3-диметиламинопропил)акриламида (ДМАПАА) к акриловой кислоте (реакция 4).



где R=H (ДМАПАА), CH₃ (ДМАПМАА).

При отсутствии влияния дополнительных взаимодействий, кинетика реакция (4), подобно другим реакциям нуклеофильного присоединения аминов к активированным $C=C$ -связям, должна подчиняться уравнению второго порядка, которое при равных текущих концентрациях реагентов (C) можно представить в виде $V/C^2 = \text{const}$ (где V – скорость реакции). Степень отклонения от данного уравнения можно использовать в качестве параметра, отражающего влияние на реакцию дополнительных факторов. Ассоциация органических веществ в растворах сильно зависит от их концентрации и температуры. Поэтому для оценки степени влияния ассоциации реагентов на реакцию (4) исследования проводили при варьировании начальных концентраций исходных аминоксидов и АК (при их эквимольном соотношении), а также температуры. Полученные первичные экспериментальные данные были преобразованы в зависимость:

$$V_0/C_0^2 = f(C_{H_2O}) \quad (5)$$

где V_0 – начальная скорость реакции, C_0 – начальная концентрация реагентов (ммоль/г), C_{H_2O} – концентрация воды в системе (ммоль/г).

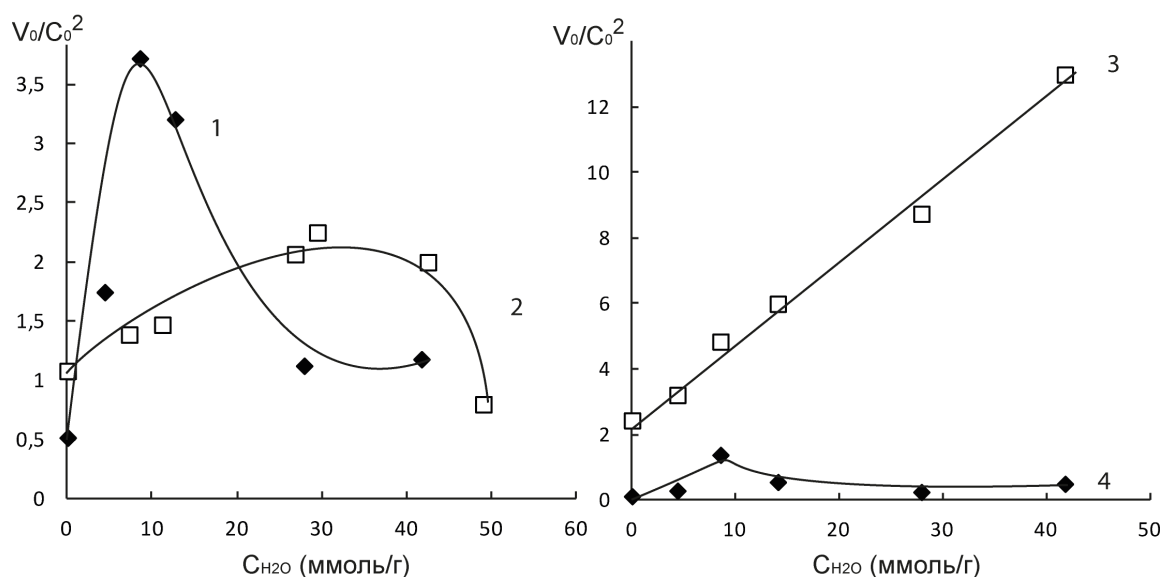
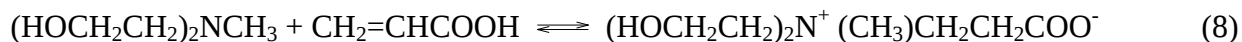
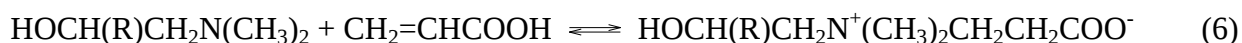


Рис. 6. Зависимость начальной приведенной скорости присоединения ДМАПМАА (1,3,4) и ДМАПАА (2) к акриловой кислоте от концентрации воды в системе. $T=50$ °C (1,2), 70 °C (3), 30 °C (4).

Представленные на рис. 6 соответствующие концентрационные зависимости, полученные для систем ДМАПАА-АК и ДМАПМАА-АК при температуре 50 °C, имеют явные максимумы. При этом положение максимумов значительно сдвинуто для двух аминоксидов, которые отличаются лишь наличием не участвующей в реакции метильной группы в положении 6 от реакционного центра. Из полученных зависимостей следует, что при данной температуре существует концентрация воды (или связанные с этим показателем

исходные концентрации реагентов), при которой специфические для данного аминоксида дополнительные взаимодействия оказывают наибольшее ускоряющее действие на реакцию. При этом в сильно разбавленных растворах и в отсутствие воды для обоих аминоксидов получены довольно близкие значения V_0/C_0^2 (аналогичная картина наблюдается и при температуре 30 °С). Это говорит о наименьшем влиянии дополнительных взаимодействий в таких условиях. Однако при повышении температуры до 70 °С характер концентрационной зависимости принципиально изменяется (кр. 3) – она не имеет максимума, и приведенная скорость возрастает по мере разбавления исходных растворов.

В другой серии экспериментов в аналогичной реакции нуклеофильного присоединения в качестве нуклеофильных агентов были использованы другие многофункциональные амины, содержащие 1 или 2 гидроксигруппы, и отличающиеся также наличием или отсутствием метильного заместителя при атомах азота и углерода (уравнения 6-8).



где R=H (ДМЭА); CH₃ (ДМИА).

Для таких систем также были получены кинетические данные при разных начальных концентрациях реагентов и температуре. Представленные на рис. 7 и 8 данные показывают, характер зависимостей $V_0/C_0^2 = f(C_{\text{H}_2\text{O}})$ принципиально отличается для аминоксидов разного строения - для систем N-метилдиэтанолламин (МДЭА)-АК и диэтанолламин (ДЭА)-АК они являются экспоненциальными, а при использовании N,N-диметилэтанолламина (ДМЭА) и N,N-диметилизопропанолламина (ДМИА) - проходят соответственно через минимум и максимум. При этом повышение температуры с 50 до 60 или 70 °С приводит к противоположному виду параболической зависимости, которая проходит не через минимум, а через максимум приведенной скорости при повышении концентрации воды в системе. Таким образом, экспериментальные данные показали большое разнообразие видов влияния начальных концентраций аминоксидов и аминоксидов на приведенную скорость их присоединения к акриловой кислоте и сильную зависимость этого влияния от строения амина и от температуры.

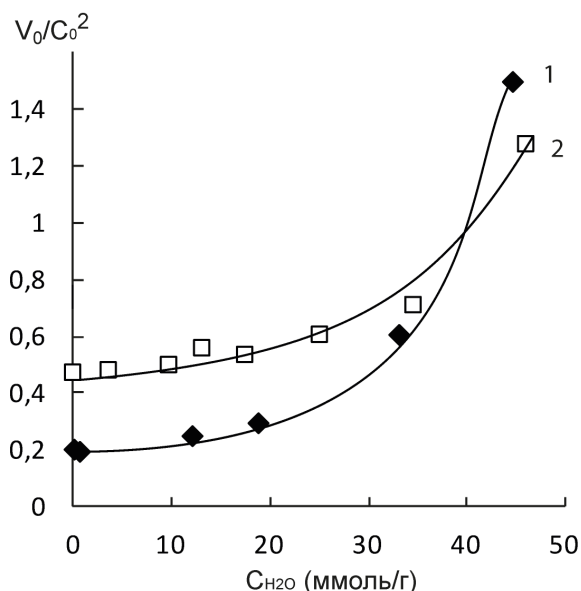


Рис. 7. Влияние концентрации воды на скорость присоединения МДЭА (1) и ДЭА (2) к акриловой кислоте. $T=50^\circ\text{C}$.

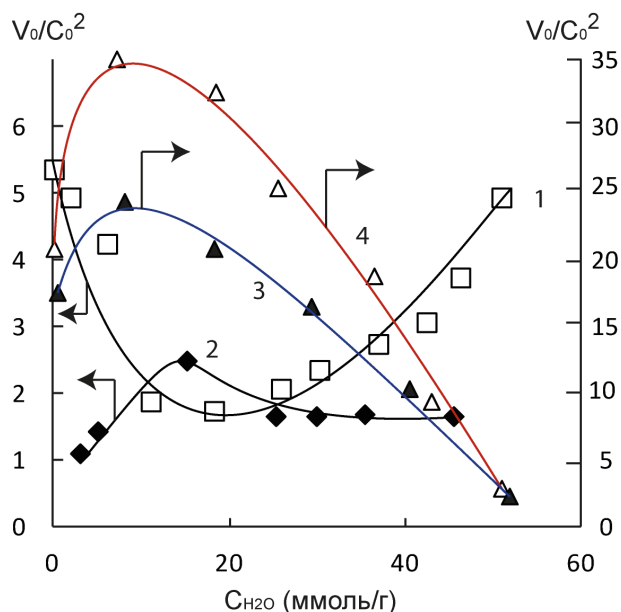


Рис. 8. Влияние концентрации воды на скорость присоединения ДМЭА (1, 3, 4) и ДМИА (2) к акриловой кислоте. $T=50^\circ\text{C}$ (1,2), 60°C (3), 70°C (4).

Для получения дополнительной информации была проведена еще одна серия экспериментов, в которой в качестве нуклеофильных агентов использовались третичные амины, не содержащие дополнительных функциональных групп (N-метилморфолин, N-метилпиперидин, пиридин). Концентрационные зависимости для таких аминов имеют общий характер и проходят через достаточно плавные максимумы, которые соответствуют концентрации воды 20-35 ммоль/г. При повышении температуры с 50 до 70 °C для монофункциональных третичных аминов характер концентрационной зависимости также изменяется – приведенная скорость возрастает по мере разбавления исходных растворов (аналогично кр. 3 на рис. 6). Такие зависимости связаны, вероятно, с особенностями таких кислотно-основных и других взаимодействий в системах типа амин-кислота, которые должны влиять и на поведение всех исследуемых систем. Поэтому вид концентрационной зависимости, полученной для монофункциональных аминов, был принят за «базовый» для оценки влияния дополнительных амидных или гидроксильных групп на присоединение аминов к АК.

С учетом хорошо известной высокой активности гидроксильных и амидных групп в образовании водородных связей, логично сделан вывод, что причиной резких различий в концентрационных зависимостях, полученных для аминокамидов и аминокспиртов разного строения, являются ассоциативные взаимодействия с участием реагентов (в которых могут

участвовать и молекулы воды). Анализ совокупности полученных результатов показал, что различия в структуре гипотетических низкомолекулярных (димерных, тримерных) ассоциатов, которые могут образовываться аминспиртами и аминоксидами, не могут объяснить ряда эффектов - например, сильного влияния на реакцию введения в молекулу аминоксида метильной группы, очень удаленной от реакционного центра и не способной повлиять на структуру низкомолекулярных ассоциатов.

Ранее в работах Тигера Р.П., Энтелеса С.Г. и др. было показано сильное влияние на кинетику некоторых реакций спиртов их участия в образовании псевдополимерных ассоциатов, состав и молекулярная масса которых зависит от концентрации реагентов. В исследуемых системах и многофункциональные амины, и акриловая кислота, аналогично спиртам, также способны к образованию нескольких водородных связей. С учетом этого, выдвинута гипотеза об образовании этими реагентами псевдополимерных ассоциатов, в которых могут участвовать молекулы амина, кислоты, а также воды (см. рис. 9, 10). Хорошо известно, что для «истинных» полимерных макромолекул с ковалентно-связанными звеньями цепи преобладающие конформации в водных растворах (более свернутые или более развернутые) зависят от концентрации полимеров, наличия и строения заряженных звеньев, гидрофобных заместителей, от ионной силы и полярности растворов, температуры. Именно эти факторы меняются при изменении строения аминов и варьировании условий реакции (1) для исследуемых в данной работе систем.

На рис. 10 дана иллюстрация возможного влияния конформации псевдополимерного ассоциата на вероятность сближения и последующего взаимодействия участвующих в ассоциировании аминных и винильных групп – соседних или приблизившихся за счет движения разных участков гибкой псевдополимерной цепочки. Слева показан вариант более развернутой цепочки, справа – вариант с преимущественным расположением аминогрупп в ядре более свернутой цепи, при котором снижается возможность контакта реакционноспособных групп. Представленная гипотеза позволяет объяснить многообразие полученных концентрационных зависимостей и сильное влияние на них строения реагентов и температуры. Например, наличие или отсутствие метильной группы в молекулах ДМАПАА и ДМАПМАА в положении 6 от реакционного центра не может непосредственно влиять на нуклеофильное присоединение аминогруппы, но способно повлиять на конформационные изменения псевдополимерного ассоциата.

Таким образом, описанные в главе 4 результаты показывают, что на синтез пропиобетаноинов или аминопропионовых кислот из многофункциональных аминов и акриловой кислоты в водных растворах можно эффективно воздействовать, учитывая влияние ассоциативных взаимодействий с участием реагентов. Оптимизация концентрации

реагентов и температуры позволяет повысить скорость реакции в несколько раз, не вводя в систему посторонних каталитических добавок.

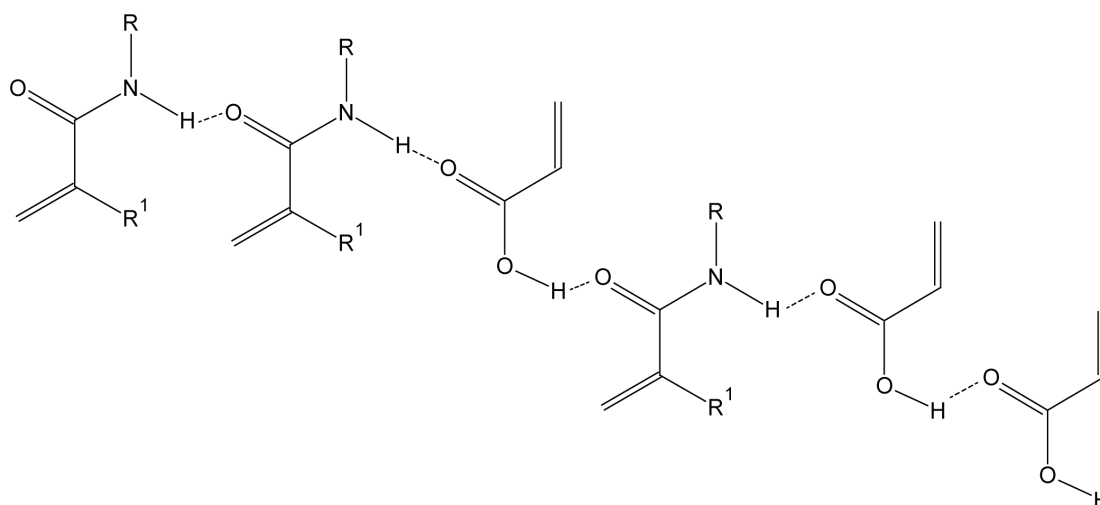


Рис. 9. Псевдополимерный ассоциат, образованный молекулами ненасыщенного аминокотида и АК. R = CH₂CH₂CH₂N(CH₃)₂; R₁ = H (ДМАПАА), CH₃ (ДМАПМАА).

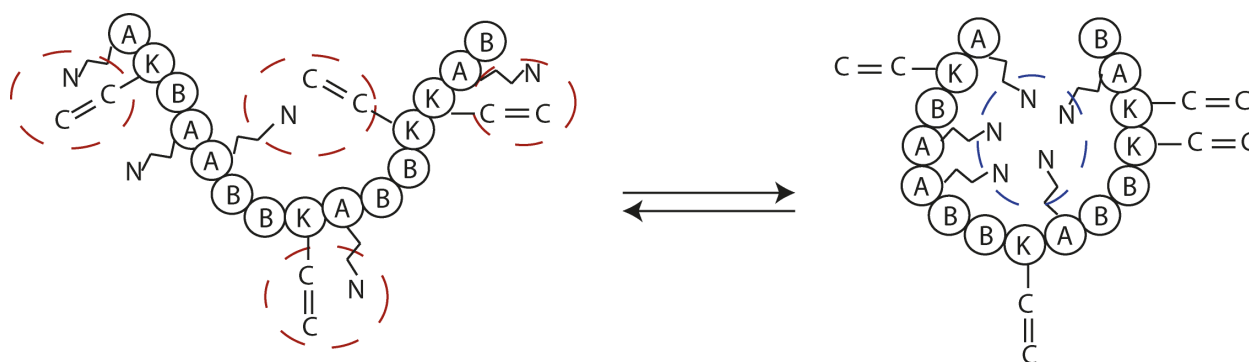


Рис. 10. Схематичное изображение псевдополимерного ассоциата амин-кислота-вода. А^N – амин; К-С≡С – кислота; В – вода.

В пятой главе представлены результаты исследования закономерностей еще одного варианта синтеза многофункциональных алифатических аминов с использованием реакции нуклеофильного присоединения – присоединения высших первичных аминов к С=С-связи акрилонитрила (АН) в среде метанола (реакция 9).



Синтез алкиламинопропионитрилов на основе низших аминов ранее был описан, но закономерности реакции (9) для высших аминов ранее не изучались. Установлено, что практически не протекает присоединение двух молекул высших первичных аминов к акрилонитрилу (что характерно для низших аминов). Сравнение результатов, полученных

при использовании *трет*-октиламина (тОА), *н*-октиламина (нОА) и разветвлённых аминов фракций С9-С12 (РА-9) и С12-С14 (РА-12) показало, что скорость присоединения линейных аминов значительно выше, чем разветвленных (рис. 11), а повышение молекулярной массы высших аминов заметно не влияет на скорость присоединения (см. кривые 1 и 5, 2 и 6, 3 и 7 на рис. 12а и 12б). Снижение концентрации реагентов при проведении реакции в метаноле приводит к ускорению реакции (см. кривые 1-3 на рис. 12а и кривые 5-7 на рис. 12б).

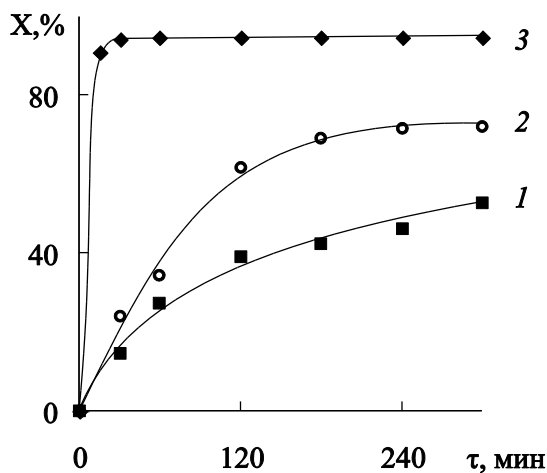


Рис. 11. Зависимость конверсии (X, %) тОА (1, 2) и нОА (3) от времени (τ, мин). [Амин]₀: [АН]₀ = 1:1; содержание СН₃ОН 40% масс.; Т = 25 °С (1, 3), 65 °С (2).

На основе проведенных исследований (при варьировании соотношения реагентов, их концентрации и температуры) были определены условия получения высших алкиламинопропионитрилов с высокими выходами. Эти вещества и их соли с эквимольными количествами дистиллированных талловых масел (ДТМ) были испытаны в качестве ингибиторов солянокислой коррозии стали Ст3 в водно-нефтяных средах в соответствии с ГОСТ 9-905-82. Сравнение проводилось с известными промышленными ингибиторами коррозии – *н*-додециламином (нДА) и его эквимольной солью с ДТМ. Из табл. 4 видно, что высшие аминопропионитрилы (ниже обозначены Амин-АН) проявляют более высокую ингибирующую способность по сравнению с нДА, причем по мере увеличения длины и степени разветвленности углеводородного радикала эффективность аминопропионитрилов повышается. Аналогичные закономерности зафиксированы и для солей этих аминов с ДТМ, которые для исследуемых сред оказались гораздо более активными ингибиторами по сравнению со свободными аминами и с солью нДА. В наибольшей степени (на 94,5 %) коррозию снижают добавки соли ДТМ и алкиламинопропионитрилов, полученных на основе высших разветвленных аминов фракции Р12.

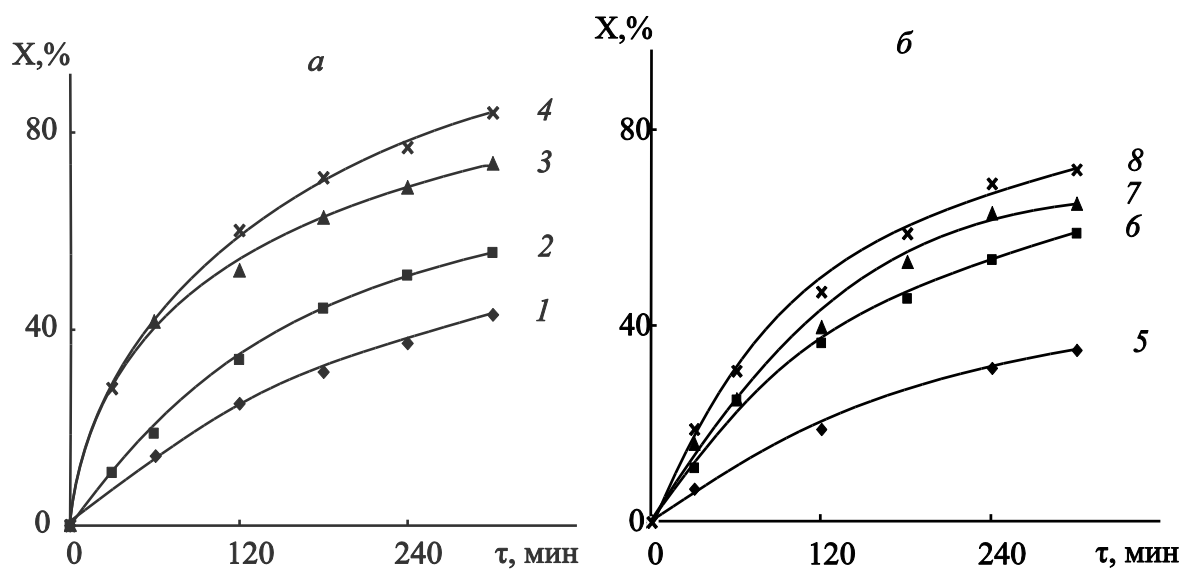


Рис. 12. Зависимость конверсии АН (X, %) от времени (τ, мин) при взаимодействии с РА-9 (а) и РА-12 (б). $[Амин]_0 : [АН]_0 = 1:1$; содержание CH_3OH , % масс.: 10 (1, 5), 20 (2, 6, 8), 30 (3, 4, 7); T, °C: 65 (1, 2, 3, 5, 6, 7), 82 (4, 8).

Таблица 4

Ингибирование коррозии стали Ст3 аминами и их солями в смесях 3 %-ного водного раствора NaCl и реактивного топлива ТС-1 (80:20 % об.) при температуре 60 °C

№	Ингибитор коррозии	Степень ингибирования коррозии, %
1	нДА*	65,3
2	нОА-АН**	69,0
3	нДА- АН	72,0
4	тОА- АН	74,1
5	РА9-АН	75,0
6	РА12-АН	87,8
7	Соль ДТМ и нДА	80,1
8	Соль нОА-АН**	74,0
9	Соль нДА-АН**	86,1
10	Соль тОА-АН**	89,4
11	Соль РА9-АН**	90,2
12	Соль РА12-АН**	94,5

* н-Додециламин

** Здесь и ниже указаны исходные реагенты, из которых получен аминопропионитрил,

ВЫВОДЫ

1. Разработаны эффективные методы синтеза многофункциональных аминов и бетаинов, основанные на нуклеофильном присоединении и каталитическом замещении; выявлены роль катализатора в активировании реакционных систем и специфические зависимости скорости реакции от концентрации реагентов; изучена роль каталитических систем разных классов (гидроксиды, оксиды, соли металлов, органические основания) в синтезе амидов жирных кислот; с использованием методов квантово-химического моделирования предложен механизм действия органических оснований в реакциях амидирования.
2. Определен гомогенный характер катализа синтеза аминокамидов жирных кислот из МЭЖК и ДМАПА малорастворимыми в реакционных смесях гидроксидами, оксидами и солями металлов; предложен новый эффективный катализатор - смешанный оксид кобальта (II, III), позволяющий синтезировать целевой продукт с выходом 95 % в мягких условиях; построена кинетическая модель, адекватно описывающая процесс при использовании данного катализатора.
3. Определена возможность ускорения синтеза аминокамидов жирных кислот взаимодействием МЭЖК и ДМАПА путем введения дополнительных полифункциональных гидроксилсодержащих добавок определенного строения; на основании квантово-химических расчетов реагентов и добавок спиртов предложены системы с водородными связями, которые, в соответствии с литературными данными, можно рассматривать как предреакционные основания, косвенным образом влияющие на E_a реакции.
4. Для реакции нуклеофильного присоединения амидо- или гидроксилсодержащих вторичных и третичных аминов к акриловой кислоте в водных растворах определены условия, способствующие ускорению синтеза многофункциональных аминокпропионовых кислот и β -пропиобетаинов; предложена гипотеза образования псевдополимерных реагентных ассоциатов, преимущественные конформации которых определяют наблюдаемые нестандартные эффекты влияния на приведенную скорость реакции концентрации реагентов, их строения, температуры.
5. Определены условия синтеза с высоким выходом новых β -пропиобетаина нуклеофильным присоединением аминокамидов жирных кислот к акриловой кислоте; показано, что по пенообразующей способности этот бетаин несколько превосходит применяемый ацетобетаин, синтезированный на основе аминокамидов аналогичного строения и хлоруксусной кислоты.
6. Определено влияние длины и разветвленности углеводородного радикала высших первичных аминов на кинетические закономерности их цианэтилирования акрилонитрилом с образованием алкиламинопропионитрилов; показано, что соли талловых кислот и

алкиламинопропионитрилов с высшими разветвленными углеводородными радикалами (C12-C14) являются высокоэффективными ингибиторами солянокислой коррозии стали Ст3 в водно-нефтяных средах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ

1. Shirshin K.K. Amidation of fatty acid methyl ester using metal oxides and hydroxides as catalysts / **K.K. Shirshin**, A.L. Esipovich, O.A. Kazantsev, A.V. Gushchin // Chemical Papers. - 2019. – V. 73. – I. 6. – P. 1571-1574.
2. Казанцев О.А. Влияние ассоциации на нуклеофильное присоединение (мет)акриловых аминоксидов к акриловым кислотам в водных растворах / О.А. Казанцев, Д.С. Барута, Д.М. Каморин, **К.К. Ширшин**, А.П. Сивохин // Журнал общей химии. - 2018. - Т. 88. - №. 4. - С. 556-560.
3. Казанцев О.А. Кинетические особенности синтеза мономерных бетаинов в водных растворах / О.А. Казанцев, Д.С. Барута, Д.М. Каморин, К.В. Ширшин, **К.К. Ширшин**, Е.С. Колосова // Журнал физической химии. - 2016. - Т. 90. - №. 5. - С. 703-709.
4. Казанцев О.А. Концентрационные эффекты при синтезе аминоксидов и бетаинов присоединением гидроксиэтиламинов к кислотам акрилового ряда в водных растворах / О.А. Казанцев, **К.К. Ширшин**, Д.М. Каморин, Д.С. Барута, Е.С. Колосова // Химическая промышленность сегодня. – 2016. - №.2. - С.31-37.
5. Казанцев О.А. Концентрационные эффекты при нуклеофильном присоединении циклических третичных аминов к кислотам акрилового ряда в водных растворах / О.А. Казанцев, Д.С. Барута, **К.К. Ширшин**, Д.М. Каморин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. - 2016. - Т. 8. - №. 2. - С.21-28.
6. Казанцев О.А. Особенности нуклеофильного присоединения высших линейных и разветвлённых аминов к акрилонитрилу / О.А. Казанцев, **К.К. Ширшин**, А.Л. Есипович, И.В. Жиганов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. - 2016. - Т. 8. - №. 3. - С. 5-12.

Тезисы докладов конференций

7. Ширшин К.К. Синтез алкиламинопропионитрилов на основе нитрила акриловой кислоты и высших первичных линейных и разветвлённых алифатических аминов / **К.К. Ширшин**, О.А. Казанцев, А.Л. Есипович, Е.С. Колосова// НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКА -2015.

Материалы Международной научно-практической конференции. ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ». - 2015. - С. 239-240.

8. Ширшин К.К. Особенности синтеза амидов жирных кислот / **К.К. Ширшин**, Е. А. Канаков, А.В. Гущин // Девятнадцатая всероссийская конференция молодых учёных химиков. Нижний Новгород. – 2016. - С. 124.

9. Сафонов А.Н. Исследование закономерностей процесса амидирования биодизеля / А.Н. Сафонов, **К.К. Ширшин**, Д.А. Ершов, Е.А. Канаков // Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Инновационные технологии в промышленности: образование, наука и производство» Стерлитамак. – 2016. - С. 168-169.

10. Сафонов А.Н. Разработка технологии получения ингибиторов коррозии для нефтеперерабатывающей промышленности / А.Н. Сафонов, **К.К. Ширшин** // XVI Международная молодежная научно-техническая конференция «Будущее технической науки». – 2017. - С. 727.

11. Ширшин К.К. Ингибиторы коррозии на основе амидов жирных кислот / **К.К. Ширшин**, А.Н. Сафонов, Д.А. Ершов // Научное издание НЕФТЬ И ГАЗ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ Том II. Сборник материалов Международной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири». 2017 с.267-268.

12. Ширшин К.К. Разработка технологии получения поверхностно-активных веществ из растительного сырья / **К.К. Ширшин**, А.В. Гущин // XV Международная молодежная научно-техническая конференция «Будущее технической науки». - 2016. – С. 597-598.

13. Ширшин К.К. Изучение процесса каталитического амидирования биодизеля диметиламинопропиламином / **К.К. Ширшин**, А.Н. Сафонов, Д.А. Ершов, А.В. Гущин // Девятнадцатая всероссийская конференция молодых учёных химиков. Нижний Новгород. – 2017. - С. 219-220.

14. Ширшин К.К. Амидирование метиловых эфиров жирных кислот N,N-диметиламинопропиламином в присутствии аминоспиртов / **К.К. Ширшин**, Д.А. Ершов, А.В. Гущин // Двадцать первая всероссийская конференция молодых учёных химиков. Нижний Новгород. – 2018. - С. 198.