

Синтез алкоголята натрия алифатических аминокислот

Алсу М. Ахметшина¹ alsy953@gmail.com

Юлия Н. Чиркова¹ ju.chirkova@mail.ru

¹ Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) КНИТУ, пр. Строителей, 47, Нижнекамск, 423578, Россия

Аннотация. В настоящее время развитие современного материаловедения в области разработки и синтеза новых функциональных материалов для использования в различных отраслях промышленности невозможно без обеспечения набором исходных соединений заданного состава. Введение в состав органических соединений металлов расширило синтетические возможности химии. Известно, что в качестве катализаторов анионной полимеризации можно использовать металлалкилы, алкоксиды (алкоголяты) и амиды металлов. В настоящее время с применением *n*-бутиллития реализованы промышленные процессы получения полибутадиена марки СКД-Л. Основной целью данной работы являлось получение этилендиамин-*N,N'*-диизопропилата натрия и исследование его в качестве модифицирующей добавки к иницирующей системе для получения статистического бутадиен-стирольного каучука. На первоначальном этапе работа важным являлось синтезировать оксипропилированный этилендиамин, определить оптимальные условия процесса, проанализировать состав продуктов, установить оптимальное соотношение исходных продуктов соответствующего наибольшему выходу оксипропилированному продукту, содержащему вторичные аминные группы. В работе синтезирован алкогольат взаимодействием оксипропилированного этилендиамина с металлическим натрием. В работе установлено, что синтезированный продукт проявляет свойства модифицирующей добавки к иницирующей системе сополимеризации стирола с бутадиеном. Бутадиен-стирольный каучук, полученный на основе этилендиамин-*N,N'*-диизопропилата натрия, является строго статистическим и характеризуется от среднего до преимущественного содержания 1,2 звеньев в бутадиеновой части, низким содержанием микроблочного стирола в основной части углеродной цепи.

Ключевые слова: алкогольат, β -оксипропилирование амина, алифатический аминокислота, модификатор полимеризации

Synthesis of alcoholate of sodium aliphatic aminoalcohols

Alsu M. Akhmetshina¹ alsy953@gmail.com

Yuliya N. Chirkova¹ ju.chirkova@mail.ru

¹ Nizhnekamsk Institute for Chemical Technology (branch) KNITU, 47, Stroiteley str., Nizhnekamsk, 423570, Russia

Abstract. At present, the development of modern materials science in the field of development and synthesis of new functional materials for use in various industries is impossible without providing a set of initial compounds of a given composition. Introduction to the composition of organic compounds of metals expanded the synthetic possibilities of organic chemistry. It is known that the catalysts, the polymerization unioneu you can use metallicity, alkoxides (alcoholates), and amides of metals. Currently, with the use of *n*-butyllithium, industrial processes of obtaining SKD-L polybutadiene have been implemented. The Main purpose of this work was to obtain Ethylenediamine-*N,N'*-sodium diisopropylate and study it as a modifying additive to the initiating system for the production of statistical butadiene-styrene rubber. At the initial stage, it was important to synthesize hydroxypropylated Ethylenediamine, to determine the optimal process conditions, to analyze the composition of products, to establish the optimal ratio of the initial products corresponding to the highest yield of the hydroxypropylated product containing secondary amine groups. The work synthesized alcohol interaction oxypropylation of Ethylenediamine with sodium metal. It was found that the synthesized product exhibits the properties of a modifying additive to the initiating system of styrene-butadiene copolymerization. Butadiene-styrene rubber, obtained on the basis of Ethylenediamine-*N, n'*-sodium diisopropylate, is strictly statistical and is characterized by an average to a predominant content of 1.2 links in the butadiene part, low content of microblock styrene in the main part of the carbon chain.

Keywords: alcohol, β -hydroxypropylation of amine, aliphatic amino alcohol, polymerization modifier

Введение

Введение в состав органических соединений металлов расширило синтетические возможности органической химии. Металлоорганические соединения находят практическое применение при получении инсектицидов и фунгицидов, антидетонаторов моторного топлива и т. д. Они привлекают внимание как возможные компоненты ракетных топлив [1, 2]. Алкоголяты щелочных металлов ароматических аминокислот

нашли применения для получения олигомерных стабилизаторов пролонгированного действия для шинной промышленности [3, 4]. Известно, что в качестве катализаторов анионной полимеризации можно использовать металлалкилы, алкоксиды (алкоголяты) и амиды металлов [5–9]. В настоящее время с применением *n*-бутиллития реализованы промышленные процессы получения полибутадиена марки СКД-Л (ПАО "Нижнекамскнефтехим").

Для цитирования

Ахметшина А.М., Чиркова Ю.Н. Синтез алкогольата натрия алифатических аминокислот // Вестник ВГУИТ. 2019. Т. 81. № 1. С. 1–2. doi:10.20914/2310-1202-2019-1-1-2

For citation

Akhmetshina A.M., Chirkova Yu.N. Synthesis of alcoholate of sodium aliphatic aminoalcohols. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2019. vol. 81. no. 1. pp. 1–2. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2019-1-1-2

Использование металлоорганических соединений в процессах полимеризации позволяет повысить скорость процесса, снижает вклад побочных процессов гелеобразования (структурирование полимерной цепи), обеспечивает синтез полимера с необходимой микроструктурой [10–12].

В то же время все больший интерес начинают приобретать иницирующие системы, способные функционализировать полимерную цепь. Наличие функциональных групп в составе каучука придает интересный комплекс свойств конечному продукту на его основе (в частности, резина) [13].

Цель работы – синтез алкоголята натрия на основе оксипропилированного этилендиамина, оценка эффективности в качестве модификатора анионной полимеризации, а также изучение физико-химических свойств синтезированных алкоголятов.

Материалы и методы

Оксипропилирование этилендиамина осуществляли на периодической установке (рисунок 1). Изотермический реактор 1 оксипропилирования снабжен мешалкой 2 и рубашкой, в которую подается теплоноситель из термостата 5.

Подачу окиси пропилена в реактор производили со скоростью 30–100 см³/ч, обеспечивающей давление в реакторе не выше 0,49 МПа. На установке предусмотрен аварийный сброс избыточного давления из реактора 1 через вентиль 13. Время реакции 5–6 ч. Выгрузка продуктов реакции и отбор проб происходит через вентиль 11.

После выгрузки реакционной массы из реактора, ее подвергали разделению на установке вакуумной перегонки.

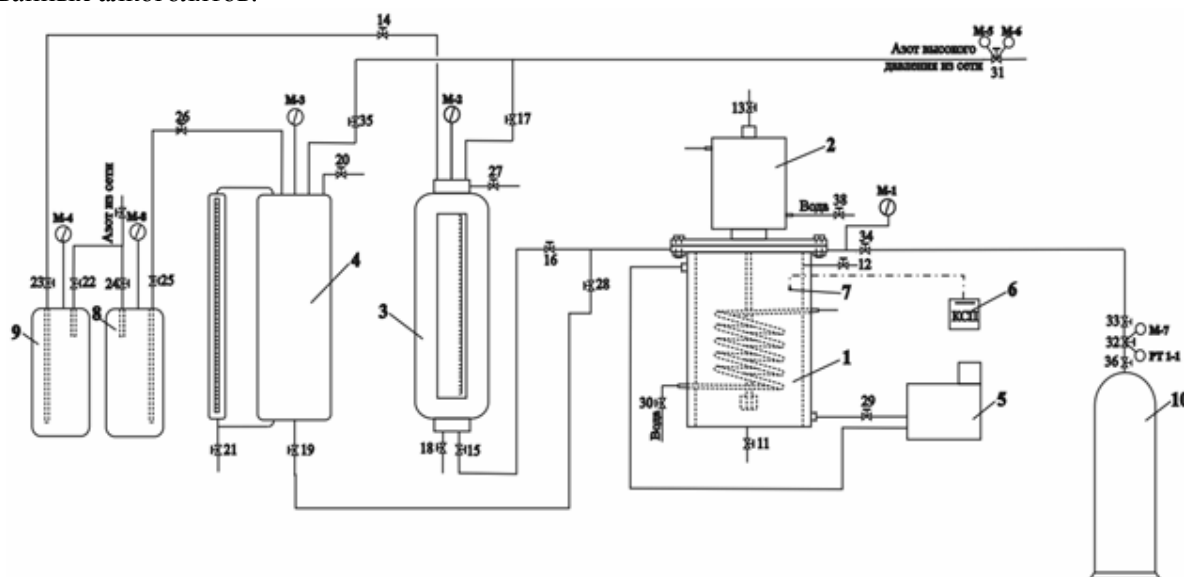


Рисунок 1. Схема лабораторной установки синтеза простых полиэфиров: 1 – реактор; 2 – электропривод мешалки; 3 – дозировочная емкость для окиси пропилена; 4 – дозировочная емкость для окиси этилена; 5 – термостат; 6 – потенциометр; 7 – термопара; 8 – контейнер для окиси этилена; 9 – контейнер для окиси пропилена; 10 – баллон с инертным газом

Figure 1. Scheme of laboratory plant for the synthesis of polyethers: 1 – reactor; 2 – electric stirrer; 3 – dosing tank for propylene oxide; 4 – dosing tank for ethylene oxide; 5 – thermostat; 6 – potentiometer; 7 – thermocouple; 8 – container for ethylene oxide; 9 – container for propylene oxide; 10 – cylinder with inert gas

Для определения количественного и качественного состава продуктов оксипропилирования этилендиамина используется хроматографический метод. Пробу исследовали на хроматографе «Кристалл-2000», тип хроматографа АЦП Мета-Хром, модуль детекторов-ПВД-ЭЗД-ПФДС/Ф.

Капиллярная колонка CP-WAX-52 CB длиной 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм, жидкая фаза 1,2 мкм.

Определение общего содержания азота в полученных продуктах осуществляли методом Кьельдаля.

Влагу определяли методом Фишера. Минимальная определяемая масса воды в навеске анализируемого препарата 0,0005 г.

Синтез модификатора проводят путем взаимодействия металлического натрия с оксипропилированным этилендиамином на установке, изображенной на рисунке 2.

Синтез модифицирующей добавки проводили в толуоле, так как он является высокотемпературным растворителем, что позволяет достичь высокого превращения натрия. Синтез модифицирующей добавки проводили при температуре 110 °С и продолжительности процесса 7 ч.

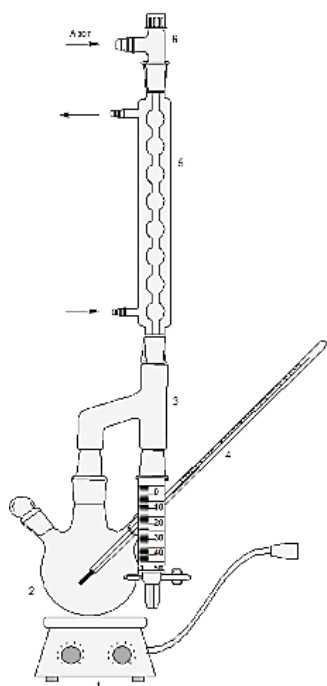


Рисунок 1. Лабораторная установка для синтеза модификатора: 1 – электрическая плитка; 2 – круглодонная трёхгорлая колба объёмом 500 см³; 3 – насадка Дина–Старка; 4 – термометр со шкалой от 0 до 150 °С; 5 – обратный холодильник; 6 – насадка для подачи азота в системы

Figure 1. Laboratory setup for modifier synthesis 1 – electric tile; 2 – round-bottom three-neck flask of 500 cm³; 3 – nozzle of Dean–Stark; 4 – thermometer with a scale from 0 to 150 °C; 5 – reverse refrigerator; 6 – nozzle for nitrogen supply to systems

Концентрацию модифицирующей добавки определяли путем измерения общей щелочности (О.Щ.). Метод основан на реакции взаимодействия модифицирующей добавки с водой, взятой в избыточном количестве, с образованием гидроксидов щелочных, щелочноземельных металлов и аминспирта с последующей нейтрализацией продуктов реакции раствором соляной кислоты в присутствии индикатора – бромтимолового синего.

Результаты и обсуждение

На первоначальном этапе важным являлось синтезировать оксипропилированный этилендиамин, определить оптимальные условия процесса и проанализировать состав продуктов. Следующий этап исследования – определение оптимального соотношения исходных продуктов, соответствующего наибольшему выходу оксипропилированного продукта.

Для изучения влияния соотношения исходных реагентов на процесс оксипропилирования этилендиамина выбраны следующие мольные соотношения: этилендиамин:окись пропилена

(ЭДА:ОП) : 1,00:0,25; 1,0:0,5; 1,00:0,75; 1:1. Все образцы были синтезированы при одинаковых условиях за исключением соотношений исходных реагентов (таблица 1).

Таблица 1.

Результаты анализа синтезированных образцов

Table 1.

Results of the analysis of the synthesized samples

Образцы Samples	Содержание аминов, % масс. Amine content, % by weight.		
	Первичные Primary	Вторичные Secondary	Третичные Tertiary
ЭДА:ОП EDA:OP 1,00:0,25	35,2	11,9	52,9
ЭДА:ОП EDA:OP 1,0:0,5	23,7	15,3	61
ЭДА:ОП EDA:OP 1,00:0,075	8,7	29	62,3
ЭДА:ОП EDA:OP 1:1	1,5	50,9	47,6
ЭДА:ОП: МОПЭДА EDA:OP: MOPEDA 6: 3:11	0,3	64,3	35,4

Согласно ранее проведенным исследованиям использование оксипропилированного этилендиамина с двумя вторичными аминогруппами в составе в качестве модификатора анионной полимеризации позволяет формировать макромолекулы с функциональными группами, расположенными в середине полимерной цепи. Это достигается за счет формирования амида лития при взаимодействии бутиллития с исследуемым модификатором на стадии иницирования [14].

Как видно из данных таблицы 1, при синтезе оксипропилированного этилендиамина образуется смесь соединений с аминогруппами различного строения (первичные, вторичные, третичные). Вместе с тем, как в последнем образце ОПЭДА-5, содержание соединений с вторичной аминогруппой превышает 64%.

Результат дифференциальной сканирующей калориметрии синтезированных продуктов представлен на рисунке 3.

На рисунке 3 можно наблюдать три точки фазового перехода, которые свидетельствуют о присутствии в исследуемой пробе трех продуктов с разными температурами замерзания ($t = 73,2; 90,0; 118,3$ °C), что доказывает наличие смеси продуктов.

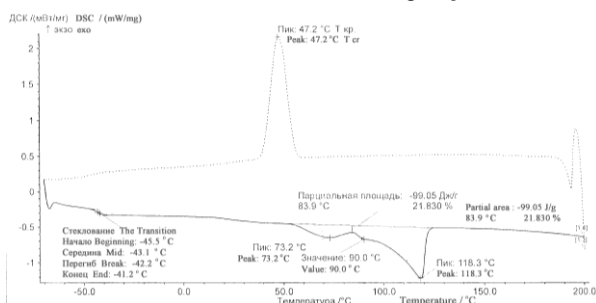


Рисунок 3. Кривая ДСК синтезированного образца ОПЭДА-5

Figure 3. DSC curve of the synthesized sample OPEDA-5

Результаты исследования синтезированных продуктов методом ИК-спектроскопии представлены на рисунке 4.

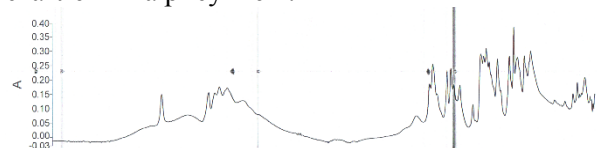


Рисунок 4. ИК-спектроскопический анализ синтезированного образца ОПЭДА-5

Figure 4. IR spectroscopic analysis of the synthesized sample OPEDA-5

Наличие на ИК-спектре одного большого пика в области $3270,88 \text{ см}^{-1}$ и отсутствие двойного пика указывает на то, что в образце в основном присутствуют вторичные аминные группы. А доля первичных (монозамещенные и дизамещенные при одном атоме азота) аминных групп в исследуемом продукте мала. На ИК-спектре присутствует группа сигналов, характерных для третичных аминов ($1230\text{--}1030 \text{ см}^{-1}$).

Результаты исследования показателей модифицирующей добавки приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Результаты анализа модифицирующей добавки

Table 2.

Results of the analysis of the modifying additive

Показатель Indicator	Значение Value
Общая щёлочность, моль/л Total alkalinity, mol/l	0,68
Гидроксильное число, моль/л Hydroxyl number, mol/l	0,30
Содержание натрия, % масс. Sodium content, % by weight.	0,51
Содержание азота, % масс. Nitrogen content, % by weight.	0,76
Содержание влаги, % масс. Moisture content, % by weight.	0,42

Эффективность синтезированного продукта ОПЭДА-5 в качестве модификатора анионной полимеризации исследовали в процессе сополимеризации бутадиена и стирола в присутствии катализатора н-бутиллития (таблица 3).

Таблица 3.

Условия и результаты сополимеризации бутадиена и стирола

Table 3.

Conditions and results of copolymerization of butadiene and styrene

Показатель Indicator	Значение Value
Тип модификатора Modifier type	ОПЭДА-5 (Толуол) OPED-5 (Toluene)
Дозировка инициатора, моль/г The dosage of initiator, mol/g	$2,4 \times 10^{-5}$
Соотношение модификатор: инициатор, мол Ratio modifier: initiator, mol	1/1,35
Конверсия мономеров, % масс. Conversion of monomers, % by weight. 30 мин (min) 60 мин (min) 120 мин (min)	47,5 70,8 95,0
Содержание 1,2-зв., % масс. The content of 1,2-links, % by weight.	44,4
Содержание стирола, % масс. Styrene content, % by weight.	25,3

Как видно из таблицы 3, в присутствии модификатора при продолжительности процесса 2 ч достигается конверсия мономеров 95%. Полимеризационная активность модификатора объясняется иницированием процесса сополимеризации с участием амидов лития, которые образуются при взаимодействии молекул н-бутиллития со вторичными аминогруппами в составе модификатора.

Заключение

Модификатор этилендиамин-N,N'-ди-изопропилата натрия, являющийся продуктом синтеза на основе оксипропилированного этилендиамина, проявляет свойства модифицирующей добавки к иницирующей системе «сополимеризация стирола с бутадиеном». Вторичные аминогруппы, содержащиеся в синтезированном модификаторе, при взаимодействии с катализатором н-бутиллитием образуют функционализированный инициатор, представляющий собой амид лития.

Функционализация может осуществляться как на стадии синтеза и выделения сополимера, так и в процессе его переработки. Можно сделать вывод, что бутадиен-стирольный каучук, полученный на основе этилендиамин-N,N'-диизопропилата натрия, является строго статистическим и характеризуется от среднего до преимущественного содержания 1,2 звеньев в бутадиеновой части, низким содержанием микроблочного стирола в основной части углеродной цепи. Регулирование 1,2 звеньев в бутадиеновой части полимера достигается изменением концентрации модифицирующей добавки.

ЛИТЕРАТУРА

1 Туревская Е.П., Яновская М.И., Турова Н.Я. Исследование алкоксидов металлов для получения оксидных материалов // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 3. С. 265–274.

2 Туревская Е.П., Козлова Н.И., Турова Н.Я. Применение алкоксотехнологии для получения порошков и пленок // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1989. Т. 2. № 9. С. 30–37.

3 Земский Д.Н., Дорофеева Ю.Н. Влияние состава олигомерных аминных стабилизаторов на термоокислительное старение вулканизатов // Каучук и резина. 2009. № 6. С. 12–13.

4 Земский Д.Н., Чиркова Ю.Н. Новые ингредиенты резиновых смесей // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 12. С. 143–145.

5 Novokshonova L.A., Meshkova I.N., Ushakova T.M., Kudinova O.I. et al. Immobilized organometallic catalysts in the catalytic polymerization of olefins // Polymer Science. Series A. 2008. V. 50. № 11. P. 1136–1150.

6 Wieser U., Schaper F., Brintzinger H.-H. Methylalumoxane (MAO) – Derived MeMAO' Anions in Zirconocene-Based Polymerization Catalyst Systems A UV-Vis Spectroscopic Study // Macromolecular Symposia. 2006. V. 236. № 63. doi: 10.1002/masy.200690068

7 Pedetour J.-N., Radhakrishnan K., Cramail H., Deffieux A. Use of “TMA-depleted” MAO for the activation of zirconocenes in olefin polymerization // Molecular Catalysis. 2002. V. 185. № 1. P. 119–125. doi: 10.1016/S1381-1169(02)00071-7

8 Вагизов А.М., Хусаинова Г.Р., Ахметов И.Г., Сахабудинов А.Г. Сополимеризация бутадиена – 1,3 и стирола в присутствии иницирующей системы на основе н-бутиллития, аминоксодержащего модификатора и 2,2'-бис(дитетрагидрофурилпропан)а // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. № 1. С. 68–75.

9 Глуховской В.С., Литвин Ю.А., Ситникова В.В., Блинов Е.В. и др. Полиметаллические алкоксиды – модификаторы бутиллития // Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии: материалы IX международной научно-практической конференции. 2016. С. 35–36.

10 Вагизов А.М., Хусаинова Г.Р., Ахметов И.Г. Сополимеризация бутадиена-1, 3 и стирола под действием н-бутиллития в присутствии аминоксодержащего модификатора в гексане // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 1. С. 95.

11 Ткачев А.В., Седых В.А. Современные технологии анионной полимеризации мономеров // Вестник ВГУИТ. 2013. № 3. С. 143.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Алсу М. Ахметшина магистрант, кафедра химической технологии органических веществ, Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) КНИТУ, пр. Строителей, 47, Нижнекамск, 423578, Россия, alsy953@gmail.com

Юлия Н. Чиркова к.т.н., зав. кафедрой, кафедра химии, Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) КНИТУ, пр. Строителей, 47, Нижнекамск, 423578, Россия, ju.chirkova@mail.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Алсу М. Ахметшина обзор литературных источников по исследуемой проблеме, провела эксперимент, выполнила расчёты
Юлия Н. Чиркова написала рукопись, корректировала её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 15.01.2019

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 18.02.2019

REFERENCES

1 Turevskaya E.P., Yanovskaya M.I., Turova N.Ya. The study of metal alkoxides to obtain oxide materials. *Neorganicheskiye materialy* [Inorganic materials]. 2000. vol. 36. no. 3. pp. 265–274. (in Russian).

2 Turevskaya E.P., Kozlova N.I., Turova N.Ya. Use of alkoxotechnology for producing powders and films. *Sverkhprovodimost': fizika, khimiya, tekhnika* [Superconductivity: physics, chemistry, technology]. 1989. vol. 2. no. 9. pp. 30–37. (in Russian).

3 Zemskiy D.N., Dorofeyeva Yu.N. Influence of the composition of oligomeric amine stabilizers on the thermooxidative aging of vulcanizates. *Kauchuk i rezina* [Rubber and rubber]. 2009. no. 6. pp. 12–13. (in Russian).

4 Zemskiy D.N., Chirkova Yu.N. New ingredients of rubber compounds. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University]. 2013. vol. 16. no. 12. pp. 143–145.

5 Novokshonova L.A., Meshkova I.N., Ushakova T.M., Kudinova O.I. et al. Immobilized organometallic catalysts in the catalytic polymerization of olefins. *Polymer Science. Series A*. 2008. vol. 50. no. 11. pp. 1136–1150.

6 Wieser U., Schaper F., Brintzinger H.-H. Methylalumoxane (MAO) – Derived MeMAO' Anions in Zirconocene-Based Polymerization Catalyst Systems A UV-Vis Spectroscopic Study. *Macromolecular Symposia*. 2006. vol. 236. no. 63. doi: 10.1002/masy.200690068

7 Pedetour J.-N., Radhakrishnan K., Cramail H., Deffieux A. Use of “TMA-depleted” MAO for the activation of zirconocenes in olefin polymerization. *Molecular Catalysis*. 2002. vol. 185. no. 1. pp. 119–125. doi: 10.1016/S1381-1169(02)00071-7

8 Vagizov A.M., Khusainova G.R., Akhmetov I.G., Sakhabutdinov A.G. Copolymerization of butadiene - 1,3 and styrene in the presence of an initiating system based on n-butyllithium, an amino-containing modifier and 2,2'-bis (ditetrahydrofurylpropane). *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry]. 2017. vol. 90. no. 1. pp. 68–75. (in Russian).

9 Glukhovskoy V.S., Litvin Yu.A., Sitnikova V.V., Blinov E.V. et al. Polymetallic alcoholates – butyllithium modifiers. *Sovremennoye sostoyaniye i perspektivy innovatsionnogo razvitiya neftekhimii* [Current state and prospects of innovative development of petrochemistry: materials of the IX International Scientific and Practical Conference]. 2016. pp. 35–36. (in Russian).

10 Vagizov A.M., Khusainova G.R., Akhmetov I.G. Copolymerization of butadiene 1, 3 and styrene under the action of n-butyllithium in the presence of an amino-containing modifier in hexane. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry]. 2016. vol. 89. no. 1. pp. 95. (in Russian).

11 Tkachev A.V., Sedykh V.A. Modern technologies of anionic polymerization of monomers. *Vestnik VGUET* [Proceedings of VSUET]. 2013. no. 3. pp. 143. (in Russian).

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Alsu M. Akhmetshina master student, chemical technology of organic substances department, Nizhnekamsk Institute for Chemical Technology (branch) KNITU, 47, Stroiteley str., Nizhnekamsk, 423570, Russia, alsy953@gmail.com

Yuliya N. Chirkova Cand. Sci. (Engin.), chemistry department, Nizhnekamsk Institute for Chemical Technology (branch) KNITU, 47, Stroiteley str., Nizhnekamsk, 423570, Russia, ju.chirkova@mail.ru

CONTRIBUTION

Alsu M. Akhmetshina review of the literature on an investigated problem, conducted an experiment, performed computations

Yuliya N. Chirkova wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 1.15.2019

ACCEPTED 2.18.2019