

УДК 543.544.5.068.7

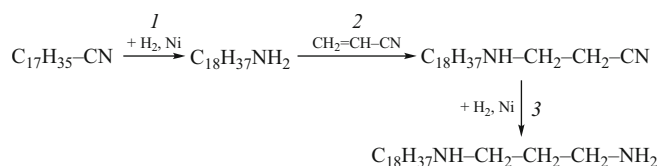
КОНТРОЛЬ ПОЛУЧЕНИЯ N-ОКТАДЕЦИЛ-1,3-ДИАМИНОПРОПАНА МЕТОДОМ ВЭЖХ

© М. А. Солдатов, Е. А. Монин, П. А. Стороженко¹*Статья поступила 10 января 2017 г.*

Разработана методика качественного и количественного контроля всех стадий производства N-октадецил-1,3-диаминопропана методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с рефрактометрическим детектором. В качестве элюента использовали смесь изопропанола с водным раствором триэтиламина и трифторуксусной кислоты. Для определения компонентов смесей «исходный реагент – конечный продукт» построены градуировочные характеристики. Показано, что концентрация компонентов, рассчитанная по хроматограммам, соответствует действительной концентрации компонентов в смеси.

Ключевые слова: обращенно-фазовая ВЭЖХ; октадециламин; стеаронитрил; N-октадецил-3-аминопропионитрил; N-октадецил-1,3-диаминопропан.

Жирные диамины и их соли находят широкое применение в качестве ингибиторов коррозии, присадок для топлив, масел, модификаторов полимеров, отвердителей эпоксидных смол и др. [1, 2]. Одним из таких производных является N-октадецил-1,3-диаминопропан, диолеат которого используют в качестве ингибитора коррозии и компонента смазок при обработке металлов [3]. Данный диаминопропан получают многостадийным нитрильным способом по нижеприведенной схеме.



На первой стадии осуществляют каталитическое гидрирование стеаронитрила с образованием октадециламина (ОДА) [4]. Затем по реакции Михаэля к ОДА присоединяют акрилонитрил с образованием N-октадецил-3-аминопропионитрила [5]. И наконец, полученный аминитрил снова подвергают каталитическому гидрированию, которое приводит к получению N-октадецил-1,3-диаминопропана. Следует отметить, что производство этого продукта в настоящее время в России отсутствует, поэтому в АО ГНИИХТЭОС ведутся работы по созданию установок синтеза N-октадецил-1,3-диаминопропана.

В связи с этим возникает проблема контроля производства данного амина на каждой стадии синтеза. Одним из возможных способов является спектроскопия ЯМР ¹³C. Однако этот метод требует использования дорогих и недоступных для производств спек-

трометров ЯМР, а также непригоден для оперативного контроля синтеза из-за больших затрат времени на накопление малоинтенсивных сигналов ядер ¹³C. Перспективным методом экспресс-контроля данного синтеза может быть высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), поскольку в данном случае сокращается время анализа и снижаются затраты на оборудование [6, 7]. Однако применение этого метода ограничено высокой полярностью аминов и их высокими коэффициентами удерживания на полярных адсорбентах. Кроме того, аминогруппы обладают низкими коэффициентами поглощения, вследствие чего при использовании фотометрического детектора определяемые соединения необходимо подвергать предварительной дериватизации [8, 9]. Это осложняет процесс аналитического контроля синтеза и, самое главное, снижает оперативность анализа, необходимую в процессе промышленного производства. С другой стороны, использование обращенно-фазовой хроматографии и рефрактометрического детектора должно позволять быстро проводить анализ реакционных смесей без получения поглощающих в ультрафиолетовой области спектра производных. Стоит также отметить, что в литературе отсутствуют какие-либо данные по применению метода ВЭЖХ для определения N-октадецил-1,3-диаминопропана и подобных ему жирных диаминов.

Таким образом, целью настоящей работы является разработка методики оперативного качественного и количественного контроля получения N-октадецил-1,3-диаминопропана на каждой стадии синтеза методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием рефрактометрического детектора. В работе представлены результаты подбора смесей растворителей для хроматографического определения исходных реагентов,

¹ Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, Россия; e-mail: soldat89.89@gmail.com

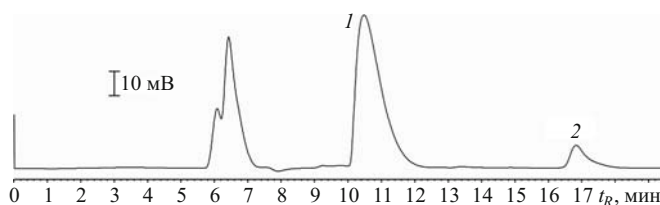


Рис. 1. Хроматограмма смеси октадециламина и стеаронитрила (элюент — смесь изопропанол — водный раствор ТФУК (5 %) и ТЭА (5 %) в объемном отношении 70:30)

промежуточных и конечных продуктов и построены градуировочные характеристики для определения всех соединений в смесях.

Для приготовления элюентов использовали изопропанол, триэтиламин (ТЭА) и трифторуксусную кислоту (ТФУК) степени чистоты для ВЭЖХ. Особо чистая вода была получена с использованием системы очистки воды Simplicity (MilliPore).

Для контроля первой стадии получения N-октадецил-1,3-диаминопропана растворы готовили путем растворения вещества в элюенте и последующего разбавления для получения раствора определенной концентрации. Для остальных стадий смешивали вещества в различных соотношениях и затем растворяли в элюенте. Все вещества взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,00001 г.

Использовали октадециламин (Alfa Aesar) и стеаронитрил (Sigma Aldrich). Остальные соединения были синтезированы по известным методикам [10].

Для анализа использовали ВЭЖХ-систему Shimadzu (Германия), состоящую из насоса высокого давления LC-20AT, системного контроллера CBM-20A, рефрактометрического детектора RID-20A и термостата колонки CTO-20A.

Анализ проводили в изократическом режиме. В качестве элюента использовали смесь изопропанола с водным раствором трифторуксусной кислоты (5 % об.) и триэтиламина (5 % об.). Разделение продуктов осуществляли на колонке для обращенно-фазовой хроматографии (250 × 4,6 мм), наполненной сорбентом SUPELCOSIL™ LC-18 с размером частиц 5 мкм. Во время анализа колонку термостатировали при 50 °С. Скорость потока элюента составляла 0,5 мл/мин, а объем вводимой пробы — 20 мкл.

Концентрации веществ по хроматограммам рассчитывали с использованием программного обеспечения LabSolutions 5.73.

Триэтиламин и трифторуксусная кислота служили модификаторами подвижной фазы. Известно, что добавка триэтиламина способствует сужению пиков органических оснований (аминов), в то время как трифторуксусная кислота способствует уменьшению времени выхода пика [11 – 13].

Для решения поставленной задачи предстояло разделить на хроматограммах пики стеаронитрила и октадециламина на 1-й стадии, октадециламина и N-октадецил-3-аминопроионитрила на 2-й стадии, N-октадецил-3-аминопропионитрила и конечного продукта на 3-й стадии получения N-октадецил-1,3-диаминопропана.

На рис. 1 представлены хроматограммы смеси октадециламина и стеаронитрила. Было показано, что наилучшее разделение пиков в данном случае произошло при соотношении «изопропанол: водный раствор ТФУК (5 %) и ТЭА (5 %), равном 70:30. Стоит отметить, что на 6-й минуте во всех случаях наблюдался системный пик, вызванный нарушениями адсорбционных равновесий и никак не влияющий на количественные результаты.

С использованием растворов различной концентрации (1 – 20 мг/мл) для определения октадециламина и стеаронитрила были получены градуировочные характеристики, аппроксимированные линейными зависимостями $S = kC$, где S — площадь пика на хроматограмме (мкВ · мин), C — концентрация растворенного вещества (мг/мл), k — коэффициент пропорциональности. При использовании для аппроксимации линейной зависимости при концентрациях выше 10 мг/мл происходит отклонение градуировочной характеристики от линейной, поэтому для аппроксимации использовали также квадратичные зависимости вида $S = k_1C + k_2C^2$, которые более точно описывают экспериментальные данные.

Значения коэффициентов регрессии градуировочных характеристик для определения октадециламина и стеаронитрила приведены в табл. 1, из которой видно, что при концентрации вещества в растворе более 10 мг/мл для аппроксимации предпочтительно использовать квадратичную зависимость, тогда как при концентрации менее 10 мг/мл возможно использование линейной зависимости.

Совпадение градуировочных характеристик и коэффициентов пропорциональности в области низких концентраций позволяет сделать вывод о том, что концентрация соединений, рассчитанная по хроматограм-

Таблица 1. Значения коэффициентов регрессии градуировочных характеристик для определения октадециламина и стеаронитрила

Вещество	Концентрация, мг/мл	Линейная регрессия $S = kC$		Квадратическая регрессия $S = k_1C + k_2C^2$		
		k	R^2	k_1	k_2	R^2
Стеаронитрил	До 20	145887,54	0,99478	177937,32	–1860,4	0,99981
	Менее 10	161186,51	0,99686	187875,37	–3090,2	0,99996
Октадециламин	До 20	150954,94	0,99808	169356,85	–1125,9	0,99964
	Менее 10	160203,72	0,99886	167083,10	–833,4	0,99813

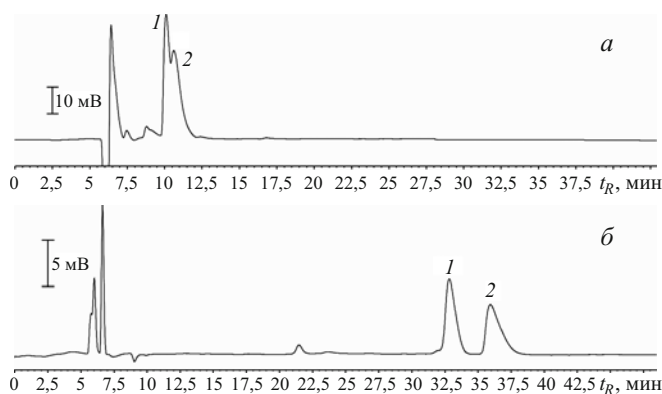


Рис. 2. Хроматограмма смеси октадециламинопропионитрила (1) и октадециламина (2): элюент — смесь изопропанол — водный раствор ТФУК (5 %) и ТЭА (5 %) в объемном отношении 70:30 (а) и 50:50 (б)

ме, будет совпадать с действительной концентрацией в смеси. Поэтому было решено для последующих стадий использовать смеси реагентов и продуктов реакций разного состава. Для того, чтобы снизить возможность ошибки, использовали растворы с низкими концентрациями растворенных веществ (не более 6 мг/мл).

При контроле 2-й стадии синтеза — получения N-октадецил-3-аминопропионитрила из октадециламина — оказалось, что сигналы исходного и конечного продукта плохо разделяются на хроматограмме (рис. 2, а).

Для надежного интегрирования этих сигналов пришлось подбирать другой состав элюента. Было установлено, что при элюировании смесью изопропанол — водный раствор ТФУК (5 %) и ТЭА (5 %) в объемном отношении 50:50 пики октадециламина и октадециламинопропионитрила разделяются наилучшим образом (см. рис. 3, б).

Для количественной оценки содержания исходного и конечного продуктов на данной стадии синтеза использовали смеси октадециламина и N-октадецил-3-аминопропионитрила различного состава. Зависимость концентрации октадециламина, рассчитанной по хроматограмме, от его концентрации в смеси описывается уравнением $y = 1,012x$ ($R^2 = 0,998$). Отклонение зависимости от линейности при низких концентрациях октадециламина вызвано наличием последнего в используемом для приготовления смесей N-октадецил-3-аминопропионитриле.

Для контроля третьей стадии (рис. 3) также подходит система растворителей изопропанол — водный

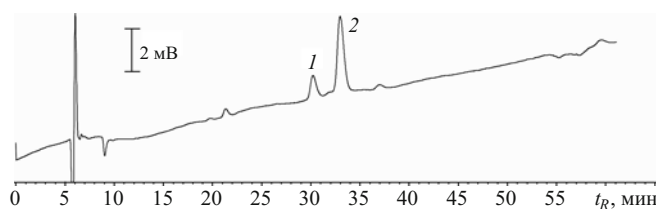


Рис. 3. Хроматограмма смеси N-октадецил-1,3-диаминопропана (1) и N-октадецил-3-аминопропионитрила (2): элюент — смесь изопропанол — водный раствор ТФУК (5 %) и ТЭА (5 %) в объемном отношении 50:50

раствор ТФУК (5 %) и ТЭА (5 %) в объемном отношении 50:50.

Как и в предыдущем случае, была построена зависимость концентрации N-октадецил-3-аминопропионитрила, рассчитанной по хроматограмме, от его концентрации в смеси: $y = 1,033x$ ($R^2 = 0,997$).

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о применимости обращенно-фазовой ВЭЖХ для качественного и количественного экспресс-контроля реакций получения октадециламина, N-октадецил-3-аминопропионитрила и N-октадецил-1,3-диаминопропана. В табл. 2 приведены времена удерживания всех исследуемых соединений, соответствующие максимумам пиков на хроматограмме.

Большие различия во временах удерживания компонентов позволяют легко осуществлять качественный контроль реакций.

Таким образом, разработана методика аналитического контроля производства N-октадецил-1,3-диаминопропана методом обращенно-фазовой ВЭЖХ. Определен оптимальный состав элюентов для эффективного хроматографического разделения всех продуктов при получении октадециламина и N-октадецил-1,3-диаминопропана, что позволяет надежно определять качественный состав реакционных смесей. Построены градуировочные характеристики для определения компонентов смесей «реагент-продукт» на трех стадиях синтеза N-октадецил-1,3-диаминопропана, что позволяет проводить количественный анализ продуктов реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Reck R. A. Industrial Uses of Palm, Palm Kernel and Coconut Oils: Nitrogen Derivatives / JAOCS. 1985. Vol. 62. N 2. P. 355 – 365.
2. Visek K. Fatty amines / Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 2000. Vol. 2. P. 518 – 537.
3. Абрамзон А. А., Бочаров В. В., Гаевой Г. М. и др. Поверхностно-активные вещества: справочник / Под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевого. — Л.: Химия, 1979. — 376 с.

Таблица 2. Времена удерживания исследуемых соединений при использовании разных элюентов

Элюент	Элюат			
	$C_{17}H_{35}CN$	$C_{18}H_{37}NH_2$	$C_{18}H_{37}NHCH_2CH_2CN$	$C_{18}H_{37}NHCH_2CH_2CH_2NH_2$
Изопропиловый спирт — 5 % ТФУК и 5 % ТЭА 70:30	16,8	10,5	10,2	9,6
Изопропиловый спирт — 5 % ТФУК и 5 % ТЭА 50:50	—	35,7	32,7	29,7

4. Зильберман Е. Н. Реакции нитрилов. — М.: Химия, 1972. — 448 с.
5. Glankler C. W. Nitrogen derivatives (secondary and tertiary amines, quaternary salts, diamines, imidazolines) / JAOCS. 1979. Vol. 56. N 11. P. 802A – 805A.
6. Paseiro-Cerrato R., Rodríguez-Bernaldo De Quirós A., Sendón R., et al. Chromatographic Methods for the Determination of Polyfunctional Amines and Related Compounds Used as Monomers and Additives in Food Packaging Materials: A State-of-the-Art Review / Compreh. Rev. Food Sci. Food Safety. 2010. Vol. 9. N 6. P. 676 – 694.
7. Mukherjee K. D., Nikolaus Weber N. Handbook of Chromatography: Analysis of Lipids. — CRC Press, 1993. — 544 p.
8. Hao F., Lwin T. Bruckard W. J., Woodcock J. T. Determination of aliphatic amines in mineral flotation liquors and reagents by high-performance liquid chromatography after derivatization with 4-chloro-7-nitrobenzofurazan / J. Chromatogr. A. 2004. Vol. 1055. P. 77 – 85.
9. Claas K. E., Hohaus E., Monien H. Liquid column-chromatographic separation and determination of long-chain primary n-alkylamines ($n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_2$ to $n\text{-C}_{22}\text{H}_{45}\text{NH}_2$) after their fluorescence derivatization with salicylaldehyde diphenylboron chelate/ Fresenius Z. Anal. Chem. 1986. Vol. 325. P. 15 – 19.
10. US Pat. 3222402. Preparation of N-aliphatic trimethylene diamines. Ceoperman M. C. Patented Dec. 7, 1965.
11. Садек П. Растворители для ВЭЖХ. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. — 704 с.
12. Sadek P. C. Troubleshooting HPLC Systems: A Bench Manual. — John Wiley & Sons, Ltd, 1999. — 432 p.
13. Сычев К. С. Практический курс жидкостной хроматографии. — Кокоро Publishing, 2013. — 272 с.

UDC 543.544.5.068.7

HPLC CONTROL OF N-OCTADECYL-1,3-DIAMINOPROPANE PRODUCTION

© M. A. Soldatov, E. A. Monin, and P. A. Storozhenko

Submitted January 10, 2017.

A technique for qualitative and quantitative control of all stages of N-octadecyl-1,3-diaminopropane production by reversed-phase high-performance liquid chromatography is developed. A mixture of isopropanol with an aqueous solution of triethylamine and trifluoroacetic acid (eluent) and refractometric detector are used. Calibration curves are plotted for the mixtures “initial reagent-final product.” It is shown that concentrations of the components calculated from the chromatograms match the actual concentration of the components in the mixture.

Keywords: reverse phase highly efficient liquid chromatography; octadecylamine; stearonitrile; N-octadecyl-3-aminopropionitrile; N-octadecyl-1,3-diaminopropane.

REFERENCES

1. Reck R. A. Industrial Uses of Palm, Palm Kernel and Coconut Oils: Nitrogen Derivatives / JAOCS. 1985. Vol. 62. N 2. P. 355 – 365.
2. Visek K. Fatty amines / Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 2000. Vol. 2. P. 518 – 537.
3. Abramzon A. A., Bocharov V. V., Gaevoi G. M., et al. Surfactants. — Leningrad: Khimiya, 1979. — 376 p. [in Russian].
4. Zil'berman E. N. Reactions of nitriles. — Moscow: Khimiya, 1972. — 448 p. [in Russian].
5. Glankler C. W. Nitrogen derivatives (secondary and tertiary amines, quaternary salts, diamines, imidazolines) / JAOCS. 1979. Vol. 56. N 11. P. 802A – 805A.
6. Paseiro-Cerrato R., Rodríguez-Bernaldo De Quirós A., Sendón R., et al. Chromatographic Methods for the Determination of Polyfunctional Amines and Related Compounds Used as Monomers and Additives in Food Packaging Materials: A State-of-the-Art Review / Compreh. Rev. Food Sci. Food Safety. 2010. Vol. 9. N 6. P. 676 – 694.
7. Mukherjee K. D., Nikolaus Weber N. Handbook of Chromatography: Analysis of Lipids. — CRC Press, 1993. — 544 p.
8. Hao F., Lwin T. Bruckard W. J., Woodcock J. T. Determination of aliphatic amines in mineral flotation liquors and reagents by high-performance liquid chromatography after derivatization with 4-chloro-7-nitrobenzofurazan / J. Chromatogr. A. 2004. Vol. 1055. P. 77 – 85.
9. Claas K. E., Hohaus E., Monien H. Liquid column-chromatographic separation and determination of long-chain primary n-alkylamines ($n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_2$ to $n\text{-C}_{22}\text{H}_{45}\text{NH}_2$) after their fluorescence derivatization with salicylaldehyde diphenylboron chelate/ Fresenius Z. Anal. Chem. 1986. Vol. 325. P. 15 – 19.
10. US Pat. 3222402. Preparation of N-aliphatic trimethylene diamines. Ceoperman M. C. Patented Dec. 7, 1965.
11. Sadek P. C. The HPLC Solvent Guide. 2nd Edition. — John Wiley & Sons, 2002. — 664 p.
12. Sadek P. C. Troubleshooting HPLC Systems: A Bench Manual. — John Wiley & Sons, Ltd, 1999. — 432 p.
13. Sychev K. S. Practical course of liquid chromatography. — Kokoro Publishing, 2013. — 272 p. [in Russian].