

# 2-氨基乙基-二(3-氨基丙基)胺的合成工艺研究

高 健<sup>1</sup> 许兴友<sup>1,2</sup> 杨绪杰<sup>1</sup> 陆路德<sup>1</sup> 汪 信<sup>1</sup>

(1. 南京理工大学材料化学实验室, 江苏 南京 210094;

2. 淮海工学院化学工程系, 江苏 连云港 222005)

**摘要:**利用氨基乙腈及丙烯腈的亲核加成、氢化反应合成了一种新的不等臂有机多胺化合物 2-氨基乙基-二(3-氨基丙基)胺。研究了不同工艺条件对反应的影响,最佳工艺条件为: $n(\text{丙烯腈}):n(\text{氨基乙腈})=2.8\sim 3.0$ ,加成温度为  $70\sim 75^\circ\text{C}$ ,加成反应时间为  $50\sim 60\text{ h}$ ,催化反应采用复合催化剂, $m(\text{溶剂}):m(\text{物料})\approx 10$ 。两步反应的收率分别为 81.6% 和 71.6%,用多种谱学手段表征确证了该化合物及其中间产物。

**关键词:**氨基乙腈;二(2-氰基乙基)氨基乙腈;2-氨基乙基-二(3-氨基丙基)胺

中图分类号:TQ226.31

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)08-0032-03

## Study on synthesis of 2-aminoethyl-bi(3-aminopropyl) amine

GAO Jian<sup>1</sup>, XU Xing-you<sup>1,2</sup>, YANG Xu-jie<sup>1</sup>, LU Lu-de<sup>1</sup>, WANG Xing<sup>1</sup>

(1. Laboratory of Materials Chemistry, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;

2. Department of Chemical Technology, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang 222005, China)

**Abstract:** A new inequilateral organic polyamine, 2-aminoethyl-bi(3-aminopropyl) amine, was synthesized by the addition and hydrogenation reaction of aminoacetonitrile with acrylonitrile. The effects of technological conditions on the reaction are discussed. The optimum reaction conditions are as follows:  $n(\text{acrylonitrile})/n(\text{aminoacetonitrile})=2.8-3.0$ , reacting at  $70-75^\circ\text{C}$  for  $50-60\text{ h}$ . In hydrogenation reaction, composite catalyst was used,  $m(\text{solvent}):m(\text{materiel})=10$ . the product yields in the two-step reaction are 81.6% and 71.6%, respectively. The structure of the compound and its intermediate were confirmed by spectral characterizations.

**Key words:** aminoacetonitrile; 2-aminoethyl-bi(2-nitrilethyl) amine; 2-aminoethyl-bi(3-aminopropyl) amine

三(2-氨基乙基)胺(trpn)、三(3-氨基丙基)胺(trpn)及其衍生物是一类重要的医药及化工中间体,是常见的螯合剂,它们与多数的金属离子具有较强的螯合能力,螯合物因其具有优良的热力学稳定性及热稳定性,在水的软化、工业清洗、解毒药物、分离分析和萃取等过程中应用广泛。同时,在金属酶的模拟、金属离子的富集分离、新材料的开发等方面亦具有重要的使用及研究价值<sup>[1-2]</sup>。2-氨基乙基-二(3-氨基丙基)胺是 trpn 的一种新型衍生物,本文首次报道了化合物 2-氨基乙基-二(3-氨基丙基)胺的合成工艺。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

氨基乙腈盐酸盐(自制),复合催化剂(自制),其余试剂及溶剂皆为化学纯,除丙烯腈经重蒸外,用前皆未作任何处理。

催化加氢反应器采用瑞士 BIAZZI SA 2 L 压力釜,透平式搅拌器;化合物的元素组成由 Perkin Elmer 240 型元素分析仪测定;化合物的红外光谱在 Spectrum One B 型付里叶红外光谱仪测定,溴化钾压片,在  $450\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$  范围内扫描;<sup>1</sup>H-NMR 由

Bruker DRX-300 MHz 型超导核磁共振仪测定(TMS 为内标);ES-MS 质谱在 LCQ 电离喷雾质谱仪上测定;熔点测定用 PHMK179-2454 型显微熔点测定仪,温度计未校正。

## 1.2 合成方法

### 1.2.1 二(2-氰基乙基)氨基乙腈(1)的合成

称取定量的氨基乙腈盐酸盐溶于水,以对应量的 NaOH 水溶液中和后倒入圆底烧瓶,机械搅拌,室温下加入过量的丙烯腈,在一定温度下加热数小时后,减压蒸出水及过量的丙烯腈,液态产物放置过夜后固化,产物在无水乙醇中重结晶,过滤干燥后得白色针状晶体,熔点 48~49℃;<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>)δ:2.54(t,4 H,2×CH<sub>2</sub>),2.93(t,4 H,2×CH<sub>2</sub>),3.66(s,2 H,CH<sub>2</sub>);IR(KBr)ν/cm<sup>-1</sup>:3 437(H<sub>2</sub>O),2 249(C≡N),2 962,2 860(CH<sub>2</sub>),1 230(C—N);MS m/z(%):180.1(100);元素分析:理论值 C 53.33, H 6.67, N 31.11;实验值 C 53.14, H 6.62, N 31.24。

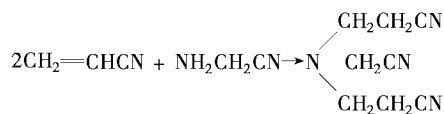
### 1.2.2 2-氨基乙基-二(3-氨基丙基)胺(2)的合成

将 80 g 二(2-氰基乙基)氨基乙腈溶于乙醇后投入 2 L 容积的压力釜,加入适量的复合催化剂,依次以氮气、氢气排空后,使釜内充氢 25 MPa,于 30℃ 反应致氢化过程结束。卸压出料后滤除催化剂,减压蒸馏回收溶剂,得化合物 2-氨基乙基-二(3-氨基丙基)胺(2),淡黄色油状物,沸点 142℃(5 mmHg,约 667 Pa);<sup>1</sup>H-NMR(D<sub>2</sub>O)δ:1.62(m,4 H,2×CH<sub>2</sub>),2.52(t,4 H,2×CH<sub>2</sub>),2.55(t,2 H,CH<sub>2</sub>),2.62(t,4 H,2×CH<sub>2</sub>),2.74(t,2 H,CH<sub>2</sub>);<sup>13</sup>C NMR(D<sub>2</sub>O)δ:28.15,38.76,50.97,54.55,55.21;IR(KBr)ν/cm<sup>-1</sup>:3 350,3 275(NH<sub>2</sub>),2 938,2 863(CH<sub>2</sub>),1 591(NH),1 098(C—N);MS m/z(%):176.1(M<sup>+</sup>+1,12),175.1(M<sup>+</sup>,100),158.1(M<sup>+</sup>-17,8);元素分析理论值 C 55.17, H 12.64, N 32.18;实验值 C 55.14, H 12.42; N 32.24。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二(2-氰基乙基)氨基乙腈的合成工艺研究

从理论上讲二(2-氰基乙基)氨基乙腈的合成路线可以有 2 条:以亚胺基二丙腈和氯乙胺为原料,进行 N-烷基化反应而制得;或通过氨基乙腈与丙烯腈的 N-氰乙基化亲核加成反应进行合成。第一种方法在反应中有 HCl 生成,需要加缚酸剂,且得率很低,而第二种合成方法条件简单,收率较高。实验中以 N-氰乙基化反应合成二(2-氰基乙基)氨基乙腈。



该反应为典型的 Micheal 亲核加成反应,据文献报道,少量碱性催化剂如钠、钾或它们的氧化物、氢氧化物、烷氧化合物、氰化物、碳酸盐;氢氧化季铵盐如氢氧化三甲基苄基胺等对促进该反应的进行特别有效<sup>[3-5]</sup>。但笔者发现,该体系中碱性催化剂的存在会导致氰基的部分水解,红外分析时图谱在 1 670 cm<sup>-1</sup>处出现较强的羰基吸收峰,极大地减少了产物收率,因而决定在不使用催化剂的条件下合成。

#### 2.1.1 原料配比的影响

为了简化反应体系的组成,尽量减少副反应的发生,反应以过量的丙烯腈为溶剂,丙烯腈既是反应原料,同时又作为溶剂影响着反应的传热和传质过程,其用量对该反应的影响较大。其他反应条件相同,改变氨基乙腈与丙烯腈的比例考察原料配比对反应的影响,实验结果见表 1。

表 1 原料配比对反应的影响

n(丙烯腈): n(氨基乙腈)	转化率/%	二(2-氰基乙基) 氨基乙腈总收率/%
2.0	63.2	56.3
2.2	72.6	60.1
2.5	85.6	76.5
2.8	88.5	79.4
3.0	90.1	79.9
3.2	90.6	80.1

由表 1 可见,丙烯腈的用量增大,在一定范围内有利于提高反应的转化率及收率,适宜的原料配比为:n(丙烯腈):n(氨基乙腈)=2.8~3.0。

#### 2.1.2 反应温度的影响

改变反应温度,考察温度对反应的影响,结果见表 2。

表 2 温度对反应的影响

温度/℃	转化率/%	二(2-氰基乙基)氨基乙腈总收率/%
30~40	36.5	29.7
40~50	51.3	45.6
50~60	69.1	62.8
60~70	81.5	74.1
70~75	89.2	78.5
>75	89.5	79.1

由表 2 可见,温度的升高有利于反应转化率的提高,但实验中发现加热功率过大,回流过于剧烈,丙烯腈挥发损失。所以适宜温度为 70 ~ 75℃,保持丙烯腈稍有回流。

### 2.1.3 反应时间的影响

室温下加入丙烯腈,加热至 70 ~ 75℃,保温搅拌,从保温起计算反应时间。在不同的保温时间内取样分析,实验结果见表 3。可以看出,反应时间为 50 ~ 60 h 较为合适。

表 3 反应时间对反应的影响

时间/h	转化率/%	二(2-氰基乙基)氨基乙腈总收率/%
10	35.1	27.7
25	55.3	47.6
40	74.8	67.5
50	87.5	79.1
60	89.4	81.6
80	90.1	81.5

## 2.2 2-氨基乙基-二(3-氨基丙基)胺的加氢工艺研究

二(2-氰基乙基)氨基乙腈经催化加氢,即可得到化合物 2-氨基乙基-二(3-氨基丙基)胺,这是标题物制备的关键一步。由于气、液、固三相共存于压力釜,传质状态对反应的影响极大,搅拌器的选择很重要<sup>[6]</sup>。实验中使用的透平式电磁搅拌器,转速达 1 800 r/min<sup>-1</sup>。

### 2.2.1 催化剂的使用

采用了自制的复合催化剂,由组分 A(自制活性镍)和 B(助剂)组成。实验结果表明,适量的使用 B 组分有利于加快反应速度,提高氢气利用率,提高产物收率(见表 4)。但实验中也发现若使用过量,会导致—CN 的水解。

表 4 催化剂对氢化反应的影响

催化剂组成	氢利用率/%	反应时间/h	2-氨基乙基-二(3-氨基丙基)胺的收率/%
A	43.2	36	39.1
A + B	80.5	2.3	72.0

### 2.2.2 溶剂用量的影响

在液相催化加氢反应中,溶剂的用量与传质过程相关。实验考察了乙醇的用量对反应的影响,结果见表 5。在一定范围内增加溶剂的用量有利于提高反应速率,增加产物收率,最佳溶剂用量为 800 mL,即  $m(\text{溶剂}):m(\text{物料}) \approx 10$ 。

表 5 溶剂用量对氢化反应的影响

乙醇用量/mL	氢利用率/%	反应时间/h	2-氨基乙基-二(3-氨基丙基)胺收率/%
400	52.1	5.1	50.6
600	75.4	3.2	65.7
800	80.3	2.3	71.6
900	80.6	2.3	71.5

## 3 结语

以氨基乙腈及丙烯腈为原料,通过 N-氰乙基化亲核加成反应合成了二(2-氰基乙基)氨基乙腈,该化合物经氢化反应后制得 2-氨基乙基-二(3-氨基丙基)胺,该化合物在国内外未见报道。最佳合成工艺条件为: $n(\text{丙烯腈}):n(\text{氨基乙腈}) = 2.8 \sim 3.0$ ,加成温度为 70 ~ 75℃,加成反应时间为 50 ~ 60 h,催化反应采用复合催化剂,适宜溶剂用量为  $m(\text{溶剂}):m(\text{物料}) \approx 10$ ;两步反应的收率分别为 81.6%、71.6%;标题化合物及其中间产物经多种谱学手段表征确证。

(致谢:本课题同时得到南京大学配位化学国家重点实验室基金和教育部青年骨干教师基金资助,在此表示衷心感谢。)

### 参考文献

- [1] 游效曾,孟庆金,韩万书.配位化学进展[M].北京:高等教育出版社,2000.
- [2] 徐延庭.配位化学在工业中的应用[M].北京:高等教育出版社,1989.15-42.
- [3] 陈朝阳,钟宏.[J].化学工程师,2002,5,12-14.
- [4] 段行信.实用精细有机合成手册[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [5] 黄宪,陈振初.有机合成化学[M].北京:化学工业出版社,1983.
- [6] BASF AG.Preparation of amines from compounds having at least 3 cyano groups[P].US 5750788,1998-05-12. ■