

Разработка Наноструктурных Катализаторов Для Синтеза N-Винилморфолина

Мирхамитова Дилором Худайбердиевна

доктор химических наук,

профессор кафедры «Химическая технология», Алмалыкский филиал Ташкентского
Государственного технического университета, Республика Узбекистан, г.Алмалык.

Жадилова Дилнавоз Абдулазизовна

Студент кафедры «Химическая технология», Алмалыкский филиал Ташкентского Государственного
технического университета, Республика Узбекистан, г.Алмалык.

Elaboration Of Nanostructural Catalysts For Synthesis Of N-Vinylmorpholine

Mirkhamitova Dilorom Khudaiberdievna

Ph. D. in chemistry, Almalyk Branch of Tashkent State Technical University, Republic of Uzbekistan,
Almalyk

Jadilova Dilnavoz Abulazizovna

Student of Almalyk Branch of Tashkent State Technical University, Republic of Uzbekistan, Almalyk

ABSTRACT

Разработан метод синтеза N-винилморфолина винилированием морфолина в гомогенных и гетерогенных условиях, а также в присутствии наноструктурных катализаторов на основе активированного угля и гидроксида калия.

Method of synthesis of N-vinylmorpholine by vinylation of morpholine in homo- and heterogeneous conditions and also in present of nanostructural catalysators on the base of activated coal and potassint hydroxide.

ARTICLE INFO

Received: 10th August 2023

Revised: 8th September 2023

Accepted: 14th October 2023

KEYWORDS:

морфолин, гетерогенный катализ, наноструктурный катализ, получения наноструктуры, винилирования, кинетика процесса, энергия активации. morpholine, heterogeneous catalyst, nonstructural catalyst, obtain of nanostructures, vinylation, kinetics of process, energy of activation

Винилирование азотсодержащих гетероциклических соединений из-за низкой реакционной способности атома водорода при азоте изучено довольно слабо и поэтому их винилирование в присутствии различных по природе катализаторов, органических растворителей, их смесей и в высокоосновных средах является весьма важной и актуальной задачей современной органической химии.

В последние годы был достигнут значительный прогресс в создании и изучении свойств модифицированных наноструктурных гетерогенных катализаторов для винилирования органических соединений, имеющих в своем составе активные атомы водорода.

Винильные производные гетероциклических соединений так же, как и таковые ароматических углеводов, могут быть синтезированы различными путями, например действием ацетилена [1-3].

Исходя из вышесказанного более детально изучена реакция винилирования морфолина в присутствии щелочи (KOH) с использованием суперосновных систем KOH-DMCO и KOH-DMФА, а для сравнения и без растворителя. Реакция протекает по схеме:



При этом исследовано влияния природы растворителя на эту реакцию (рис.1). Экспериментальные результаты показали, что в отсутствие апротонных диполярных растворителей также образуется винилморфолин с незначительным выходом (до 2 %). В растворе DMФА целевой продукт при 70 °С и продолжительности реакции 4 часа образуется с выходом 8-10 %. Замена растворителя - DMФА на DMCO резко увеличивает выход

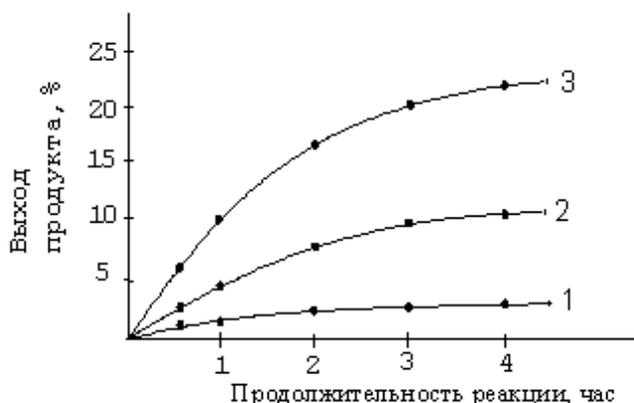


Рис.1. Кинетические данные винилирования морфолина в присутствии различных растворителей (количество KOH-15%, температура 70 °С): 1-в отсутствии растворителя; 2-в присутствии DMФА; 3-в присутствии DMCO

образующегося N-винилморфолина. При тех же условиях его выход достигает максимума и составляет 22 %. Во всех случаях с увеличением продолжительности реакции до 4 часов увеличивается выход целевого продукта, а в случае отсутствия растворителя он во времени изменяется незначительно.

Для выяснения влияния количества катализатора на винилирование реакцию проводили при различных содержаниях KOH (10-20 % от массы морфолина) в присутствии растворителя - DMCO. Полученные результаты показали, что количество катализатора существенно влияет на выход образующегося N-винилморфолина с повышением его количества в интервале 10-15 % выход продукта также увеличивается. Дальнейшее увеличение количества катализатора отрицательно влияет на образование N-винилморфолина, что объясняется тем, что при количествах KOH больших 15%, возрастает количество олигомеров и полимеров, что приводит к повышению количества смолистых веществ в ходе винилирования. Исходя из этих фактов можно заключить, что оптимальным

количеством катализатора для винилирования морфолина ацетиленом является 15 %.

Было исследовано также влияние природы катализаторов на винилирование. В качестве катализаторов использовали гидроксиды Li, Na, K в порошкообразном виде. Установлено, что во всех случаях образуется N-винилморфолин. Полученные результаты показали, что среди используемых катализаторов наиболее активным является KOH, в присутствии которого выход N-винилморфолина составляет 23,0 %, а при применении LiOH и NaOH соответственно 16,6 и 19,4 %.

Исследована кинетика винилирования морфолина ацетиленом при атмосферном давлении в присутствии системы KOH-DMCO, проводимого при различных продолжительности и температуре реакции. На кинетических данных построен график зависимости логарифма скорости ($\lg W$) от обратной температуры ($1/T$) (рис.2.) и рассчитана энергия активации (E) винилирования морфолина, которая равна 55,6 кДж/моль.

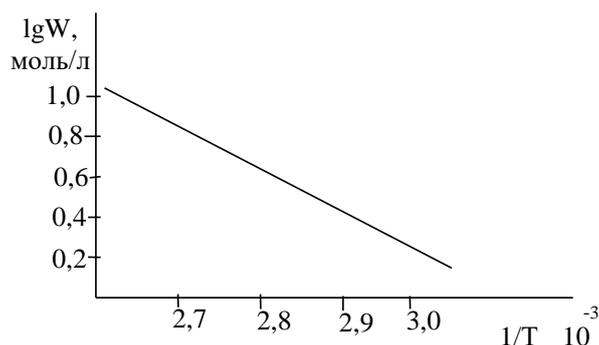


Рис.2. Зависимость $\lg W$ от $1/T$ реакции винилирования морфолина

Проведено также гетерогенно-каталитическое винилирование морфолина, осуществленное в проточном реакторе в присутствии гетерогенных катализаторов. В качестве контакта использован KOH, нанесенный на гранулированный активированный уголь в количестве 30 % от массы носителя. Установлено, что в изученных средах и условиях образуется N-винилморфолин.

Механизм образования полученного таким образом вещества предсказывает, что в морфолине между атомом водорода при азоте и кислородом гидроксида калия имеет место взаимодействие с образованием водородной связи, где происходит обмен иона калия с ионом водорода с установлением равновесия при диссоциации. Далее происходит нуклеофильное присоединение иона морфолина к ацетилену с образованием карбоаниона, взаимодействующего с молекулой морфолина с образованием N-винилморфолина и иона морфолина, продолжающего процесс винилирования [4].

Для оптимизации условий винилирования морфолина изучено влияние температуры на его протекание в гетерогенной системе, т.е. на выход образующегося при этом N-винилморфолина. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Влияние температуры на винилирование морфолина

№ п/п	Температура, °С	Выход N-винилморфолина, %	№ п/п	Температура, °С	Выход N-винилморфолина, %
1	65 – 70	-	6	210 – 215	23,2
2	100 – 105	10,6	7	225 – 230	25,0
3	120 – 125	18,4	8	250 – 255	31,7
4	140 – 160	19,8	9	280 – 285	19,0
5	180 – 190	21,5	10	290 – 300	12,0

Установленные результаты показывают, что с увеличением температуры в интервале 100-255 °С выход образующегося N-винилморфолина повышается от 10% до 31,7% соответственно. Дальнейшее увеличение температуры приводит к резкому уменьшению выхода синтезируемого продукта, а при 280-285 °С он составляет 19% и 290-300 °С - 12%.

Структура синтезированного N-винилморфолина доказана ИК- спектроскопическим методом.

В ИК-спектре N-винилморфолина (рис.5.) наблюдаются следующие полосы: 1520-1610 cm^{-1} валентные колебания С=С связи винильной группы, 1050-1250 cm^{-1} валентные колебания С-О-С фрагмента молекулы морфолина, 2950-2960 cm^{-1} – симметричное и асимметричное колебания метиленовой группы.

Установленные экспериментальные результаты показали, что катализатор КОН/активированный уголь обладает достаточной активностью при синтезе N-винилморфолина гетерогенно-каталитическим винилированием морфолина ацетиленом.

Для разработки каталитических систем реакции ацетилена морфолином нами получены наноструктурные матрицы активированного угля. Было выявлены исходные размеры активированного угля, который использований как носитель катализатора для синтеза N-винилморфолина реакцией ацетилена с морфолином [5]. Размер частицы, основного количества активированного угля составляет 1-3 мкм (рис.3).

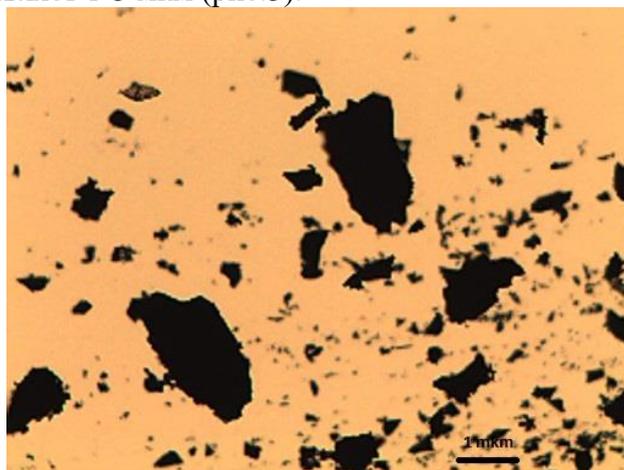


Рис.3. Микроскопический снимок исходного активированного угля.

Проведен дисперсионный анализ методом микроскопии. Для этого с целью уменьшения размера частиц активированного угля до фракционирования образцов подвергали ультразвуковой обработке. Для этого готовили водную суспензию активированного угля (150 мл H_2O :5 г активированного угля) и подвергали ультразвуковой обработки в режиме 0,6 А, 38 кГц в течение 60 минут. В интервале каждый 3 минут останавливали и 30 секунд охлаждали стакан в ледяной воде. Фракцию в течение 10, 20, 30, 40, 60 минут отбирали пробы и определяли размеры частиц методом микроскопии [6].

На рис.4. приведены микроскопические снимки образцов активированного угля обработанного ультразвуковым диспергатором с ценой деления 1 мкм.

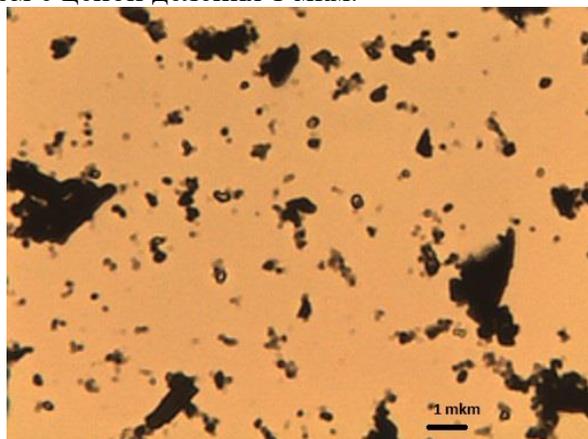


Рис.4. Микроскопический снимок ультразвуковой диспергированной частицы активированного угля в течение 10 минут.

Анализ полученных результатов показал, что при этом размер диспергированной частицы активированного угля составляет 700-900 нм.

Определение седиментационного фракционирования частицы активированного угля в течение 20, 30, 40 и 60 минут показало, что в изучаемых интервалах времени существенно изменяются их размеры. Размер полученный фракции после 20 минутного диспергирования составляет 500-750 нм. Размер частицы фракции после 30, 40, 60 минутного диспергации соответственно составляет 300-550, 200-320, и 200-250 нм. Полученные данные приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Влияние времени диспергации на размер частицы активированного угля

№	Время диспергации, мин.	Размер частицы активированного угля
1.	-	1-3 мкм
2.	10	700-900 нм
3.	20	500-750 нм
4.	30	300-550 нм
5.	40	200-320 нм
6.	60	200-250 нм

Таким образом, результаты дисперсионного анализа методом микроскопии показало, что в установке ультразвукового диспергатора УЗДН2Т. С диспергированием суспензии активированного угля с водой можно достичь размера частицы активированного угля до 200-250 нм в течении 60 минут. Увеличении времени диспергации не влияет на размеры частиц.

Было изучено гетерогенно каталитическая реакция ацетилена с морфолином с участием катализатора на основе нанострукторного активированного угля с размером частиц 200-250 нм. Условия проведения реакции придерживали как проведенных в присутствии катализатора активированного угля /KOH. Количество гидроксида калия в составе катализатора составляет 30 масс.%. Исследовано влияние температуры на реакцию ацетилена с морфолином в гетерогенных условиях в присутствии катализатора, приготовленного на основе активированного угля с размером частицы 200-250 нм. Выявлено, что в данном процессе также синтезируются N-винилморфолин. Получаемые данные приведены в таблице 2.

Таблица 2

Влияние температуры на выход N-винилморфолина в присутствии катализатора активированного угля /KOH, приготовленного с размером частицы активированного угля 200-250 нм

Температура реакции	Выход N-винилморфолина %
160	24,3
180	27,0
200	29,5
220	34,4
240	38,2
260	25,6
280	20,4

Результаты показало, что в данном случае температура в интервале 160-180⁰C существенно влияет на выход образующегося N-винилморфолин в присутствии использованного катализатора. В изученных интервале температуры выход N-винилморфолина происходит через максимум. Его максимальный выход наблюдается при 240⁰C, значения, который составляет 38,2%. С увеличением температуры в интервале 160-240⁰C выход продукта увеличивается от 24,3 до 38,2%. Дальнейшее увеличение температуры отрицательно влияет выход N-винилморфолина. Например, его выход при температурах 260 и 280⁰C соответственно составляет 25,6 и 20,4%.

Анализ полученных данных показывает, что для реакции ацетилена с морфолином в присутствии катализатора на основе моноструктурного активированного угля с размером частиц 200-250 нм оптимально при температуре 240°C при этом выход N-винилморфолина составляет 38,2%.

Таким образом, исследовано гетерогенные каталитические реакции ацетилена с морфолином в присутствии катализаторов активированного угля АУ-Л/КОН и наноструктурного активированного угля /КОН. При этом показано, что в обоих случаях образуется N-винилморфолин. Активность катализатора на основе наноструктурного активированного угля больше чем катализатора на основе активированного угля АУ-Л. Выход N-винилморфолина в их присутствии соответственно составляет 38,2 и 31,7%.

Литература

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. - Москва: Химия, 1981. - 605 с.
2. Трофимов Б.А. Суперосновные среды в химии ацетилена // ЖОрХ. -Ленинград, 1986. - Т.ХХII. -вып.9, -С.1991-2011.
3. Трофимов Б.А., Амосова С.В., Михалева А.И. Реакции ацетилена в суперосновных средах: Сб. Фундаментальные исследования. Химические науки. -Новосибирск: Наука, 1977.-С.174-178.
4. Кинле З. Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. - Л. Химия: - 1984.
5. J.D.Mackenzie, E.Bescher. Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol–Gel Process. Acc. Chem. Res. 2007. №40. P. 810.
6. Olim Ruzimuradov, Suvonkul Nurmanov, Mirabbos Hojamberdiev, Alexander Gurlo, Joachim Broetz, Ralf Riedel., Preparation and characterization of macroporous TiO₂-SrTiO₃ heterostructured monolithic photocatalust, Journal Materials Letters 116 , 2014, 353-355.
7. Olim Ruzimuradov, Suvonkul Nurmanov, Mirabbos Hojamberdiev, Alexander Gurlo, Joachim Broetz, Ralf Riedel., Fabrication of nitrogen-doped TiO₂ monolith with well-defined macroporous and bicrystalline framework and its photocatalytic performance under visible light, Journal of the European Ceramic Society, 34 , 2014, 809-816.