IQRO JURNALI / 2023
GUVOHNOMA № 060680
E-ISSN : 2181-4341
https://wordlyknowledge.uz
IMPACT FACTOR(SJIF) : 3,934

IMPACT FACTOR (RESEARCH BIB) – 7,245
SPECIAL ISSUE, VOLUME 5, ISSUE 2, 2023

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО КАТАЛИЗАТОРА И ПРИМЕНЕНИЕ ЕГО ДЛЯ ВИНИЛИРОВАНИЯ МОРФОЛИНА

Д.Х.Мирхамитова

Д.Жадилова

Алмалыкский филиал Ташкентского Государственного технического университета

Аннотация

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

Ключевые слова

Морфолин, гетерогенный катализ, наноструктурный катализ, получение нано-структуры, винилирование, кинетика процесса, энергия активации.

Абстракт

Исследовано каталити ч еское винилирование морфолина а ц етиленом при атмосферном давлении. Установлено, что в основном, синтезируются N-винилпроизводное соответствующего амина.Изу ч ено влияние природ ы и содержания растворителей на винилирование исследованного вещества. Установлено, что оптимальным растворителем является ДМСО. Изучением влияния температуры и количества катализатора на этот процесс оптимизированы условия проведения синтеза.Показана роль высокоосновной системы КОН-ДМСО, увеличивающей основность КОН, облегчающей нуклеофильное взаимодействие с ацетиленом. Исследована кинетика винилирования морфолина и рассчитана энергия активации для процесса.Исследовано гетерогенные каталитические реакции ацетилена с морфолином в присутствии катализаторов активированного угля АУ-L/КОН и наноструктурного активированного угля /КОН. При этом показано, что в обоих случаях образуется N-винилморфолин.

Ключевые слова

Золь-гель, ацетилен, морфолин, винилирование, наноструктура, катализатор, гомогенный катализ, гетерогенный катализ.

Введение

В последние время интерес в разработке каталитически активных пористых оксидов металлов заключается в широком и однородном размере пор мезопористых материалов (20-100 Å), которые позволяют пространственно затрудненным молекулам легко диффузируют во внутренние активные участки. Общий синтез мезопористых металлических оксидов с большими порами с полукристаллической структурой, включая мезоструктурированную окись титана, описан в работе [1-2].

На сегодняшний день проблема золь-гель синтеза полимер темплатированных неорганических материалов связана с направленным регулированием состава реагирующих

компонентов и условий процесса, способствующих формированию структуры с заданными характеристиками - функциональными свойствами, пористостью, удельной поверхностью, механической и термической прочностью [3-4].

В последние годы значительно возрос интерес к средам со сверхвысокой основностью и их использованию в органическом синтезе [5-8]. Суть явления суперосновности состоит в совокупности двух или нескольких оснований, в повышении активности аниона основания за счет превращения катиона в объемный комплексный катион с делокализованным зарядом [9-10].

Применение суперосновных сред щелочь-диполярные апротонные растворители в химии ацетилена позволило за последний 10 лет оптимизировать условия получения ранее недоступных винил- и дивинил халькогенидов, их замещенных азотсодержащих гетероциклов и N-винильных производных др. Тем не менее недостаточная изученность даже наиболее часто используемой системы щелочь-ДМСО не позволяет исчерпывающе объяснить разницу каталитической активности щелочи и влиянии различных факторов в реакциях винилирования [11-13].

Ознакомление и обсуждение литературных материалов, посвященных получению и применению наноструктурных каталитических систем а также синтезу, свойствам и использованию N-виниловых соединений показали, что ароматические и гетероциклические амины, также как пиперидин и морфолин остаются мало изученными. Получение на их основе N-виниловых соединений с применением гетерогенных наноструктурных систем, изучение их свойств и возможных областей применения, исследование механизмов, кинетики и закономерностей их получения и химических превращений являются актуальной задачей современной органической химии.

1. Экспериментальная часть

1.1. Приготовление гетерогенного катализатора

При винилировании морфолина использовали катализатор-КОН, нанесенный на актированный уголь, требующий особого приготовления. Катализатор готовили пропиткой следующим образом: к 50 мл воды добавляли 21,43 г КОН и получали 30 %-ный раствор. В тигель с 50 г активированного угля (марки АУ-Л) наливали приготовленный раствор КОН и медленно нагревали при постоянном перемешиванием до сыпучего состояния.

Потом полученный катализатор высушили в течение 3 часов в сушильном шкафу при 150 ^{0}C. После этого готовый катализатор отделяли от пыли и он был готов к использованию.

1.2. Методы получения наноструктурных систем

Работа проводилась по следующей методике: было взято 6 стаканов, в которых осаждались образцы, синтезированных при разных соотношениях исходных компонентов. По истечении определенного времени (10, 20, 40, 60 минут) надосадочную жидкость сливали и тем самым получали ряд фракций, каждая из которых фракция была просмотрена под микроскопом с ценой деления 1 мкм. Были определены размеры частиц в надосадочной жидкости каждой фракции. Все стаканы с образцами сушили в сушильном шкафу и

определяли выход каждой фракции. По данным результатам рассчитывали плотность распределения, как отношения содержания каждой фракции к разности граничных размеров интервала.

$\rho = m/(a_2-a_1)$

где, m - вес фракции, г; a_2 - размер больших частиц, мкм;

a_1 - размер маленьких частиц, мкм

1.3. Обработка полученных образцов ультразвуком

Для уменьшения размер частиц активированного угля до фракционирования образцов подвергали ультразвуковой (УЗ) обработке.

Ультразвуковой диспергатор УЗДН – 1Т. Суспензию каждой фракции образцов активированного угля обрабатывали ультразвуком в режиме 0,6 А, 38 кГц в течение 3 минут с интервалом 30 секунд в ледяной воде.

1.4. Оптические и электронно - микроскопические исследования полученных образцов

Микроскопические исследования проводили с помощью оптического микроскопа МБИ-6 в проходящем и поляризованном свете. На специально установленном столике на микроскопе МИН-8 образцы прогревали до 603 К и фиксировали изменения, которые происходили в процессе их тепловой обработки.

Для электронно-микроскопических (ЭМ) исследований в растровом режиме образцы напыляли серебром в вакуумном посту ВУП-4К, затем просматривали в РЭМ-200.

Центрифугирование проводили при 2500-3000 оборотах в минуту в течение 3-5 минут. В центрифугате остаются частицы с диаметром 3-7мкм. Суспензию образцов с диаметром частиц 3-5 мкм подвергали УЗ воздействию (трех - или четырехкратному).Осадок с более крупными частицами подвергали обычному седиментационному фракционированию.

1.5. Методика винилирования морфолина в гетерогенных условиях

При проведении гетерогенно-каталитического винилирования морфолина использовали установку, приведенную на рис.2.1.

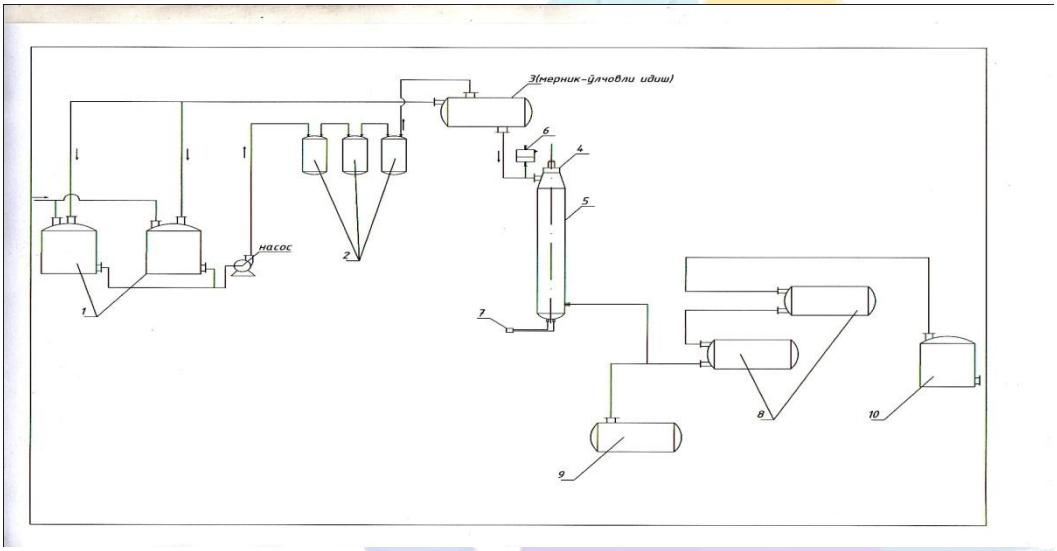


Рис.1.1. Схема проточного реактора для гетерогенно-каталитического винилирования морфолина: 1-газгольдер; 2-скрубберы для сушки; 3-реометр; 4-смеситель; 5-реактор; 6-дозатор; 7-логометр; 8-холодильники; 9-приёмник; 10-газгольдер.

Полученнный ацетилен набирали в газгольдер (1) и перед употреблением последовательно пропускали через систему очистки (2), состоящую из трех склянок, содержащих 30%-ный раствор моноэтаноламина, концентрированную серную кислоту и насыщенный раствор КОН. Количество подаваемого ацетилена контролировалось реометром (3). Далее через смеситель (4) он поступает в проточный реактор (5) с катализатором, а амин из дозатора (6) подавался в реактор через смеситель.

Температура в реакторе определялась логометром (7), а ее регулирование осуществлялось автотрансформатором. Реактор заполняли высушенным катализатором.

Реакционную смесь (катализат) охлаждали до комнатной температуры при помощи холодильника (8) и собирали в приёмник (9), а непрореагировавшие газы через холодильник (8) собирали в газгольдер (10).

В работе использовался реактор с диаметром ($Д_р$) 32 мм, а диаметр частиц катализатора ($Д_к$) был равен 4-5 мм ($Д_р/Д_к$=8:6).

1.6. Методы анализа и изучения структуры, а также физико-химических свойств синтезированного соединение

Состав смесей, образующихся при проведении реакций, и чистоту исходных веществ и полученных продуктов определяли хроматографическими методами.

Для снятия тонкослойной хроматографии (ТСХ) полученных продуктов на пластинках «Silufol-UV-25» использовали следующие системы (объемные соотношения):

1. Бензол:эфир:метанол-10:5:2 (система №1)

2. Бензол:эфир:этанол-10:6:2 (система №2),

из которых наиболее подходящей оказалась система №2. Во всех случаях хроматограммы проявляли кристаллическим йодом.

При тонкослойную хроматографию (ТСХ) продукты винилирования образуют желтое пятно с R_f=0,419, относящееся к морфолину, а пятно с R_f= 0,653 - N-винилморфолину.

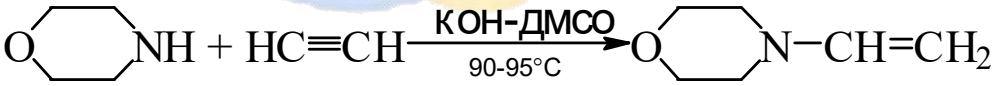
Для уменьшения размера частиц активированного угля до фракционирования образцов подвергали ультразвуковой (УЗ) обработке. Ультразвуковой диспергатор УЗДН – 1Т.

Микроскопические исследования проводили с помощью оптического микроскопа МБИ-6 в проходящем и поляризованном свете.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Винилирование морфолина в гомогенных условиях

Исследована реакция винилирования морфолина с использованием суперосновных систем КОН-ДМСО и КОН-ДМФА, протекающая по схеме:



При этом исследовано влияние природы растворителя на эту реакцию (рис.2.1.).

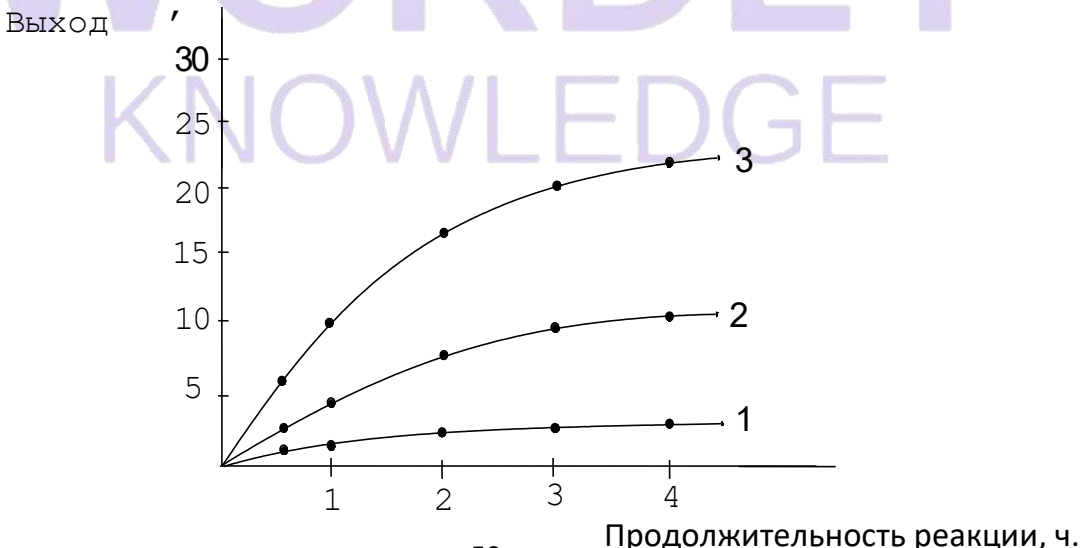


Рис.2.1. Кинетические данные винилирования морфолина в присутствии различных растворителей (количество КОН-15%, температура 70 ° С):**1**-в отсутствии растворителя;

2-в присутствии ДМФА; **3**-в присутствии ДМСО

Экспериментальные результаты показали, что в отсутствии апротонных диполярных растворителей также образуется винилморфолин с незначительным выходом (до 2 %). В растворе ДМФА целевой продукт при 70 °С и продолжительности реакции 4 часа образуется с выходом 8-10 %. Замена растворителя - ДМФА на ДМСО резко увеличивает выход 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 КОН (10-20 % от массы морфолина) в присутствии растворителя - ДМСО. Полученные при этом данные приведены на рис.3.2.

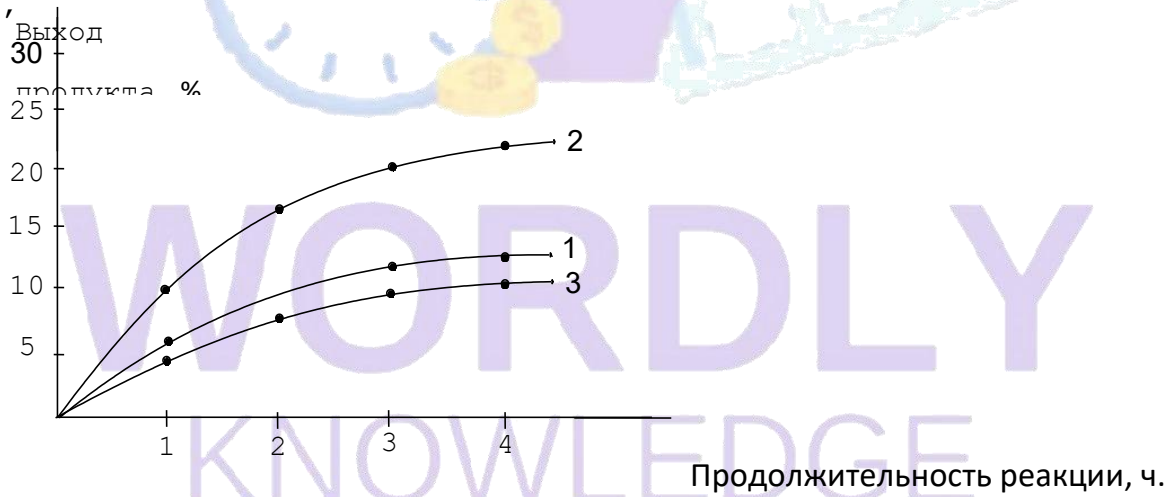


Рис.2.2. Влияние количества катализатора на реакцию винилирования морфолина (температура 70-75^{0}С): 1-10% от массы амина; 2-15% от массы амина; 3-20% от массы амина.

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 КОН больших 15%, возрастает коли ч ество олигомеров и полимеров, ч то приводит к повышению количества смолистых веществ в ходе винилирования. Исходя из этих фактов можно заключить, ч то оптимальн ы м коли ч еством 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 по влиянию природы использованных катализаторов приведены в таблице 3.1.

Таблица 2

Влияние природы катализаторов на выход N-винилморфолина (количество катализатора 15 % от массы морфолина, продолжительность реакции - 3 час, температура 90 °С)

Катализатор	Выход N-винилморфолина, %
LiOH	16,6
NaOH	19,4
KOH	23,0

Полученные результаты показали, что среди используемых катализаторов наиболее активным является КОН, 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 систем ы КОН-ДМСО, проводимого при различных продолжительности и температуре реакции. Полученные при этом кинетические данные приведены в таблице 3.2.

Таблица 2

Кинетические данные по винилированию морфолина

Продолжитель-ность реакции, час.	Выход N-винилморфолина, моль/л	Средняя скорость реакции (W)	
		%/час	моль/л.час
	Температура 60°С		
2	0,2	1,0	0,10
4	0,8	2,0	0,20

6	1,0	1,7	0,17
8	1,4	1,75	0,18
	Температура 70^0C		
2	0,5	2,5	0,25
4	1,3	3,2	0,33
6	1,5	2,5	0,25
8	1,6	2,0	0,20
	Температура 80^0C		
2	1,0	5,0	0,50
4	2,2	5,5	0,55
6	2,5	4,2	0,42
8	2,5	3,1	0,31
	Температура 90^0C		
2	1,2	6,0	0,60
4	2,5	6,2	0,62
6	2,6	4,3	0,43
8	2,4	3,0	0,30

На основании этих данных построен график зависимости логарифма скорости (lgW) от обратной температуры (1/T) (рис.3.3) и рассчитана энергия активации (E) винилирования морфолина, которая равна 55,6 кДж/моль.

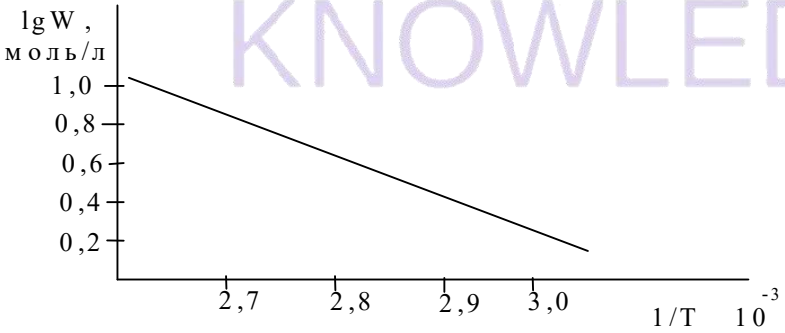


Рис.2.3. Зависимость lgW от 1/T реакции винилирования морфолина

На основе систематического изучения реакции винилирования морфолина оптимизированы условия ее проведения и рассчитана ее энергия активации.

2.2. Винилирование морфолина в гетерогенных условиях

Проведено также гетерогенно-каталитическое винилирование морфолина, осуществленное в проточном реакторе в присутствии гетерогенных катализаторов. В качестве контакта использован КОН, 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.

Для оптимизации условий винилирования морфолина изучено влияние температуры на его протекание в гетерогенном системе, т.е. на выход образующегося при этом N-винилморфолина. Полученные результаты приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.

Влияние температуры на винилирование морфолина

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

Установленные результаты показывают, что с увеличением температуры в интервале 100–255^{0}C 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^{0}C он составляет 19% и 290-300^{0}C - 12%.

Таким образом, для винилирования морфолина при газофазных условиях оптимальной температурой является 250-255^{0}C.

2.3. Получения наноструктурных матрицы активированного угля.

IMPACT FACTOR (RESEARCH BIB) – 7,245
SPECIAL ISSUE, VOLUME 5, ISSUE 2, 2023

Для разработки каталитических систем реакции ацетилена морфолином нами получены наноструктурные матрицы активированного угля.

Нами было выявлены исходные размеры активированного угля, который использований как носитель катализатора для синтеза N-винилморфолина реакцией ацетилена с морфолином. Размер частицы, основного количества активированного угля составляет 1-3 мкм (рис.3.4).

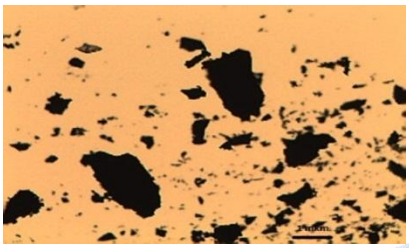
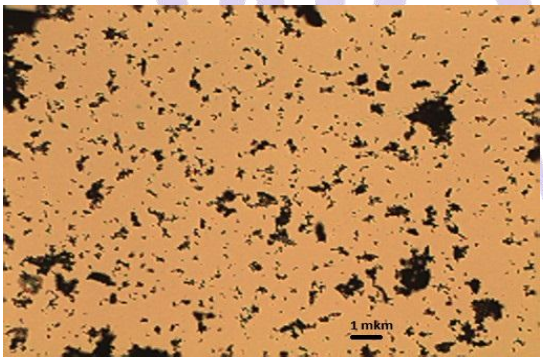


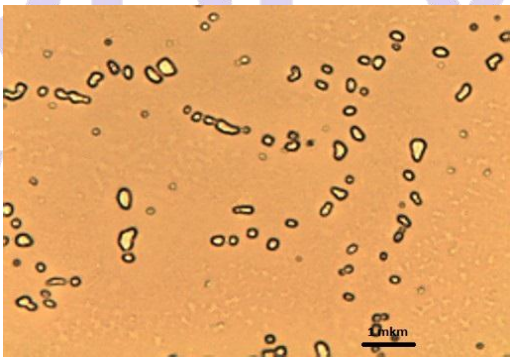
Рис.2.4. Микроскопический снимок исходного активированного угля.

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 остановливали 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.

На рис.3.5. приведены микроскопические снимки образцов активированного угля обработанного ультразвуковом диспергатором с ценой деления 1 мкм.



а)



б)

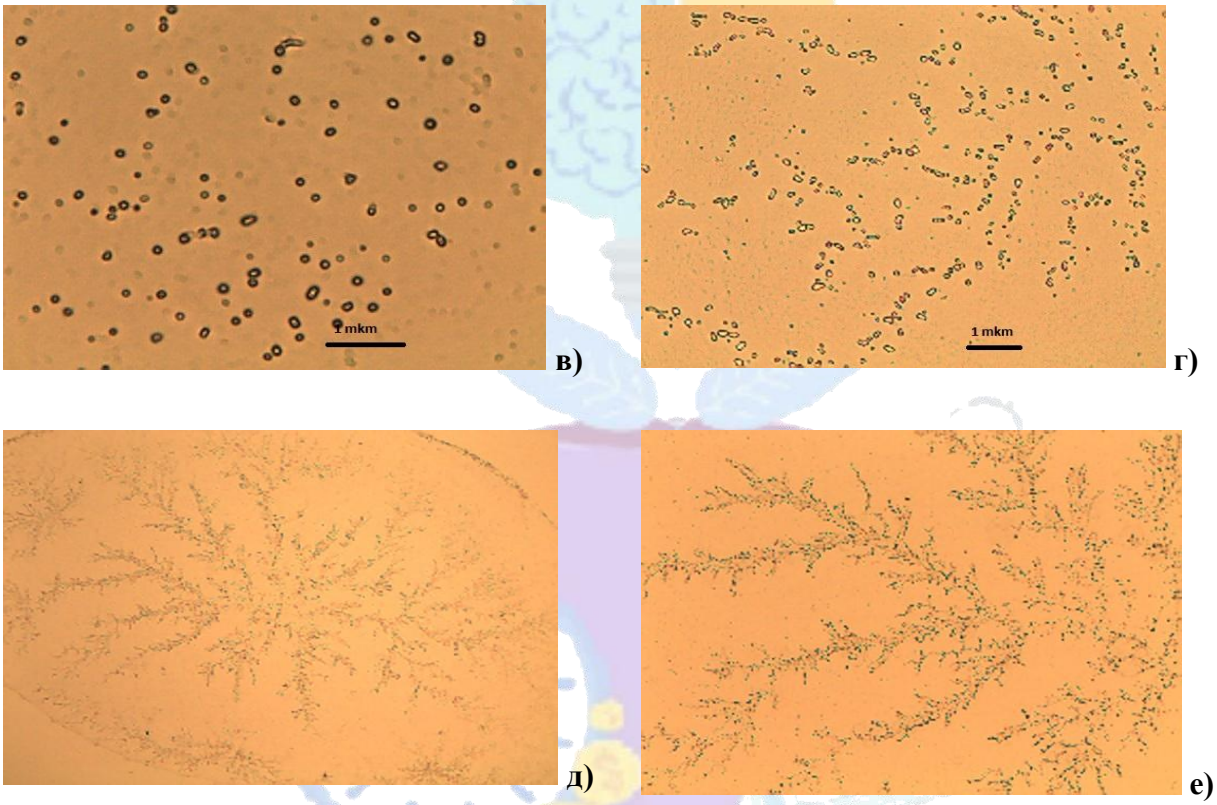


Рис.2.5. Микроскопический снимок ультразвуковой диспергированной частицы активиривонного угля в течение: (а-10 минут; б-20 минут; в-30 минут; г-40 минут; д,е-60 минут).

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 (рис.3.5). Полученные данные приведены в таблице 3.4.

Таблица 4

Влияние времени диспергации на размер частицы активированного угля

Время диспергации, мин.	Размер частицы активированного угля

-	1-3 мкм
10	700-900 нм
20	500-750 нм
30	300-550 нм
40	200-320 нм
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 100-150 нм в течении 60 минут. Увеличении времени диспергации не влияет на размеры частиц.

Образцы активированного угля подверженного ультразвуковой диспергации в течение 60 минут подвергали общему дисперсионному анализу методом микроскопии (рис.3.5.).

2.3 Гетерогенно-каталитическая реакция ацетилена с морфолином в присутствии катализатора на основе наноструктурного активированного угля

Нами было изучено гетерогенно каталитическая реакция ацетилена с морфолином с участием катализатора на основе наноструктурного активированного угля с размером частиц 100-150 нм. Условия проведения реакции придерживали как проведенных в присутствии катализатора активированного угля /КОН. Количества гидроксида калия в составе катализатора составляет 30 масс.%. Выявлено, что в данном процессе также синтезируются N-винилморфолин. Получаемые данные приведены в табл.3.5.

Таблица 3.5.

Влияние температуры на выход N-винилморфолина в присутствии катализатора активированного угля /КОН, приготовленного с размером частицы активированного угля 100-150 нм

Температура реакции	Выход N-винилморфолина %
160	52,3
180	57,8
200	59,4
220	64,7
240	68,5

260	65,2
280	60,4

Результаты показало, что в данном случае температура в интервале 160-180^{0}C 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 240^{0}C, значения, который составляет 68,5 %. С увеличением температуры в интервале 160-240^{0}C выход продукта увеличивается от 52,3 до 68,5%. Дальнейшее увеличение температуры отрицательно влияет выход N-винилморфолина. Например, его выход при температурах 260 и 280^{0}C соответственно составляет 65,2 и 60,4%.

Таким образом, исследовано гетерогенные каталитические реакции ацетилена с морфолином в присутствии катализаторов активированного угля АУ-L/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-L. Выход N-винилморфолина в их присутствии соответственно составляет 68,5 и 31,7%.

Заключение

Исследовано каталитическое винилирование морфолина ацетиленом в гетерогенных условиях в присутствии катализаторов, нанесенных на активированный уголь.

Изучено влияние температуры и количества катализатора на винилирование исследованного вещества. При этом оптимизированы условия винилирования морфолина. Исследована кинетика его винилирования и рассчитана энергия активации.

Разработана методика приготовления гетерогенно-наноструктурных каталитические систем, нанесением наноструктурных компонентов на адсорбент-носитель для применения в процессе винилирования морфолина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J.Brinker, G. W. Scherer. Sol–Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing, Academic Press: New York, 1990.
2. Y.W. Sun, Y.J. Wang, W. Guo, T. Wang, G.S. Luo. Triblock copolymer and poly(ethylene glycol) as templates for monolithic silica material with bimodal pore structure. Microporous and Mesoporous Materials. 2006. № 88. 31–37.
3. А.Д. Помогайло Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты. Успехи химии. 2000. №1 (69). С. 59.
4. J. D. Mackenzie, E. Bescher. Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol–Gel Process. Acc. Chem. Res. 2007. №40. P. 810.

IMPACT FACTOR (RESEARCH BIB) – 7,245
SPECIAL ISSUE, VOLUME 5, ISSUE 2, 2023

5. Трофимов Б.А. Суперосновные среды в химии ацетилена // ЖОрХ. -Ленинград, 1986. -Т.XXII. -вып.9, -С.1991-2011.
6. 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.
7. Сигалов М.В., Шмидт Е.Ю., Трофимов Б.А. Протонированные формы N-винилпирролов // ХГС. -Рига, 1988. -№3. -С.334-338.
8. Трофимов Б.А., Михалева А.И. Винилирование пирролов в диметилсульфоксиде // ХГС. -Рига, 1977. -№2. -С.213-214.
9. Трофимов Б.А., Нестеренко Р.Н., Михалева А.И. Новые примеры винилирования NH-гетероциклов ацетиленом в системе КОН-ДМСО // ХГС. -Рига, 1986. -№4. -С.481-485.
10. Алиев И.А., Гасанов Б.Р., Голованова Н.И. Синтез 2-(4-алкилтиофенил)пирролов и их N-винильных производных // ХГС. -Рига, 1987. -№11. -С.1486-1488.
11. Коростова С.Е., Шевченко С.Г., Полубенцев Е.А. Влияние природы катиона щелочного металла и растворителя на скорость реакции в системах МОН-ДМСО // ХГС. -Рига, 1989. -№6. -С.770-773.
12. Трофимов Б.А., Михалева А.И., Коростова С.Е. Превращения ацетилена в присутствии систем КОН-амин // ЖПХ. -Ленинград, 1978. -№9. -С.2123-2124.
13. Викульская Т.И., Трофимов Б.А., Михалева А.И. Образование свободных радикалов при винилировании 2-замещенных пирролов ацетиленом в системе КОН-ДМСО // ХГС. -Рига, 1992. -№8. -С.1056-1062.

WORDLY KNOWLEDGE