

С. А. Орлова, О. И. Тужиков, Т. В. Хохлова, О. О. Тужиков, И. В. Лавникова

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МОРФОЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИНГИБИТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: osa5538@yandex.ru

Изучен процесс окисления морфолина и его производных пероксидом водорода в водной среде. Исследовано влияние соотношений компонентов и условий синтеза на выход продуктов. Методами элементного анализа, ИК-, хромато-масс-спектро스코пии подтверждены составы продуктов реакции, исследованы физико-химические свойства. Изучена возможность их применения в качестве ингибиторов полимеризации на примере стирола.

Ключевые слова: окисление морфолина, метил-, этилморфолина; параметры реакции; моногидраты N-оксидов; физико-химические свойства; ингибиторы полимеризации.

ОАО «Волжский Оргсинтез» осуществляет производство морфолина парофазным методом из диэтиленгликоля и аммиака. В крупнотоннажных отходах этого производства присутствуют как морфолин, так и метил- и этилморфолин в значительных количествах, что определяет необходимость поиска путей эффективной переработки таких отходов.

Анализ литературных данных [1–3] позволил установить, что гидроксилморфолин и N-

оксиды третичных аминов являются ловушками электронов и соответственно могут быть использованы [4] в качестве ингибиторов полимеризации мономеров и стабилизаторов полимерных материалов.

Цель настоящей работы – изучение процессов окисления морфолина, метил- и этилморфолина, выделенных из отходов производства ОАО «Волжский Оргсинтез» пероксидом водорода, исследование физико-химических свойств

и возможности применения гидроксиморфолина и N-оксидов метил- и этилморфолина в качестве ингибиторов полимеризации.

Экспериментальная часть

Окисление морфолина и его производных проводили пероксидом водорода в водной среде. Для оценки степени конверсии реакционную среду анализировали на содержание активного кислорода и аминогрупп по данным потенциометрического титрования 0,1 н раствором соляной кислоты.

Окисление морфолина. В реактор, снабженный мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, загружали 8,70 г (0,1 моль) морфолина. Температуру в реакторе поднимали до 60 °С и при перемешивании прибавляли из капельной воронки 11,33 г 30 %-ного раствора пероксида водорода, содержащего 3,40 г (0,1 моль) H_2O_2 , таким образом, чтобы температура реакционной массы не превышала 65 ± 2 °С. После добавления всего объема H_2O_2 реакционную массу выдерживали в реакторе при непрерывном перемешивании еще 50 минут при 65 ± 2 °С. Выделение продукта окисления морфолина осуществляли азеотропной отгонкой воды хлороформом. Выход продукта составил 8,93 г (73,82 %).

Процесс окисления при соотношении исходных реагентов морфолин:пероксид водорода 1:1,3 проводился аналогично описанному опыту, результаты представлены на рис. 1 и 2.

Окисление метилморфолина. В реактор, снабженный мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, загружали 10,10 г (0,1 моль) метилморфолина. Температуру в реакторе поднимали до 70 °С и при перемешивании прибавляли из капельной воронки 10,2 г 30 %-ного раствора пероксида водорода, содержащего 3,06 г (0,9 моль) H_2O_2 , таким образом, чтобы температура реакционной массы не превышала 75 ± 2 °С. После добавления всего объема H_2O_2 реакционную массу выдерживали в реакторе при непрерывном перемешивании еще 300 минут при 75 ± 2 °С. Выделение продукта окисления морфолина осуществляли азеотропной отгонкой воды хлороформом. Степень конверсии пероксида водорода 94,44 %. Выход продукта составил 19,08 г (93,98 %).

Окисление этилморфолина. Реакцию проводили по вышеизложенной методике при загрузках компонентов: 11,50 г (0,1 моль) метилморфолина и 10,2 г 30 %-ного раствора перок-

сида водорода, содержащего 3,06 г (0,9 моль) H_2O_2 . Степень конверсии пероксида водорода 94,44 %. Выход продукта составил 19,75 г (91,01 %).

Состав и структура синтезированных продуктов подтверждены данными элементного анализа, ИК-, хромато-масс-спектральными данными.

ИК-спектры записаны на спектрометре «Spekord-M82». Хромато-масс-спектрометрические исследования проводили на приборе Mass Spectrometer Perkin-Elmer (Precisely) Clarus 500. Детектор – MSD. Условия съемки: температура испарителя – 260 °С, начальная температура колонки 100 °С. Через 50 с температуру колонки повышали до 220 °С со скоростью 15 °С/мин. Далее температуру колонки со скоростью 8 °С/мин повышали до 305 °С. Длина колонки 25 м, диаметр 0,2 мм. Стационарная фаза: Elite – 17 MS. Газ-носитель – гелий.

Исследования проводились с использованием приборов ЦКП ВолгГТУ.

Результаты исследования физико-химических свойств продуктов окисления морфолина и его производных приведены в таблице.

Обсуждение результатов

Анализ зависимости, представленной на рис. 1, позволяет сделать вывод, что при использовании эквимольного соотношения реагентов скорость убыли концентрации пероксида выше, чем вторичного амина, что свидетельствует об участии перекиси не только во взаимодействии с морфолином, но и в параллельно протекающей реакции.

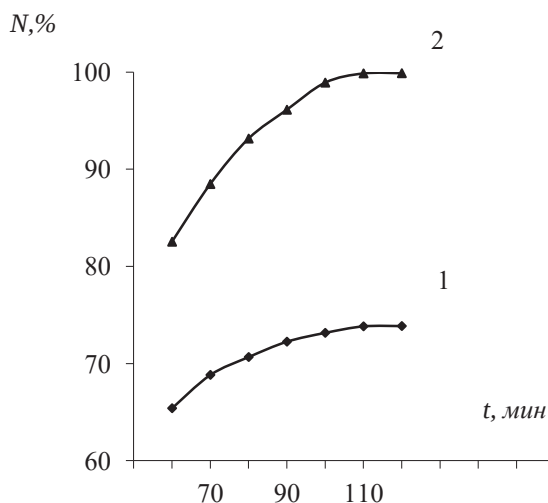


Рис. 1. Зависимость выхода гидроксиморфолина – 1 и степени конверсии пероксида водорода – 2 (N , %) от времени проведения реакции (t , мин). Условия синтеза: соотношение морфолин:пероксид водорода 1:1, $T = 65 \pm 2$ °С.

Чтобы повысить конверсию амина, далее использовали избыток пероксида водорода; соотношение амина и пероксида водорода составило 1:1,3 соответственно (рис. 2). Такое соот-

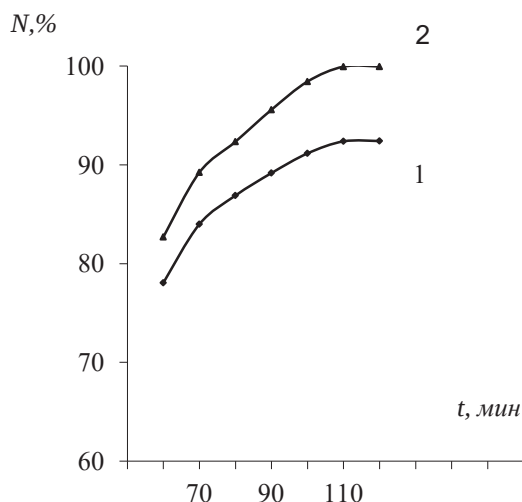


Рис. 2. Зависимость выхода гидроксиморфолина – 1 и степени конверсии пероксида водорода – 2 (N, %) от времени проведения реакции (t, мин). Условия синтеза: соотношение морфолин:пероксид водорода 1:1,3, T = 65 ± 2 °C

ношение реагентов позволило повысить степень конверсии морфолина с 73,80 до 92,38 %.

В ИК-спектрах окисленного морфолина и его производных по мере протекания реакции наблюдается уменьшение полос поглощения в области 3400 см⁻¹, характерных для аминогруппы. ИК-спектры продуктов в отличие от исходных реагентов включают полосы поглощения в области 980 и 1684 см⁻¹, характерные для >N–O– связи. Кроме того, спектр окисленного морфолина содержит полосу поглощения в области 3320 см⁻¹, что соответствует –ОН группе.

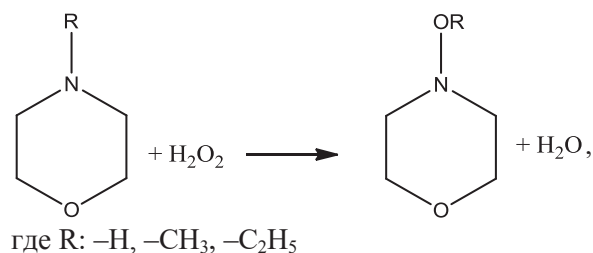
На хроматограмме окисленного морфолина фиксировали пятно с R_f 0,56 (элюент – метанол : изопропиловый спирт : гексан = 3:4:10). В масс-спектре присутствует молекулярный ион массой (m/z) 103, что соответствует гидроксиламину морфолина, а также фрагменты молекулы с массами: 100, 86, 87, 73, 56, 57, 45, 42, 40, 32, 30. В масс-спектрах производных морфолина зафиксированы молекулярные ионы N-оксидов метил- и этилморфолина с массами 117 и 131 соответственно.

Физико-химические свойства гидроксиморфолина и его производных

Соотношение соединений, (моль)	Молекулярная масса M	Показатель преломления n _D ²⁰	Удельная плотность d ₄ ²⁰ г/см ³	Найдено, %				Вычислено, %			
				C	H	O	N	C	H	O	N
морфолин: пероксид водорода 1:1 1:1,3											
	103	1,4593	1,0203	43,82	6,61	24,13	12,88	46,60	8,74	31,07	13,59
	104	1,4606	1,0261	46,03	8,12	30,62	13,04				
метилморфолин: пероксид водорода 1 : 0,9											
	131	1,4481	1,0021	54,38	9,34	24,18	10,06	54,96	9,92	24,43	10,69
этилморфолин: пероксид водорода 1:0,9											
	117	1,4512	1,0014	50,92	8,86	24,12	11,28	51,28	9,40	24,35	11,97

Данные элементного анализа (табл.) также подтверждают получение соответствующих N-оксидов метил- и этилморфолина и согласуются с литературными источниками [5].

Следовательно, изучаемые реакции в зависимости от состава исходных реагентов протекают в соответствии со схемой:



Полученные производные гидроксиморфолина были испытаны в качестве ингибитора полимеризации стирола [6]. В качестве эталона выбран гидрохинон. При одинаковой концентрации используемых ингибиторов и температуре 70 °С период полимеризации для гидроксिमорфолина – 28 минут, для N-оксидов метил- и этилморфолина 40 и 47 минут соответственно.

Таким образом, скорость полимеризации в присутствии окисленных N-оксидов производных морфолина ниже, чем при использовании гидрохинона на 12,5 % и 25,5 % соответственно.

Заключение

В работе исследованы процессы окисления морфолина, метилморфолина и этилморфолина пероксидом водорода в водной среде. Изучено влияние параметров реакции на выход продуктов; их состав и структура подтверждены ИК, хромато-масс-спектральными данными, а также данными элементного анализа. Производные гидроксиморфолина были испытаны и получили положительные характеристики в качестве ингибитора полимеризации мономера на примере стирола.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аюбова, М. Х. Синтез на основе гидразона бромуксусного альдегида / М. Х. Аюбова, Г. Э. Аллахвердиева, В. М. Исмаилов [и др.] // Молодой ученый – № 4 (294). – 2020. – С. 1–4.

2. J. D. Mackenzie, E. Bescher. Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol – Gel Process. Acc. Chem. Res. – 2007. – № 40. – P. 810–812.

3. Моисеев, В. В. Новые эффективные ингибиторы радикальных процессов / В. В. Моисеев, И. Т. Полуэктов. – М.: ЦНИИТЭ Нефтохим, 1980. – 25 с.

4. Старение и стабилизация полимеров / Под ред. А. С. Кузьминского. – М.: Химия, 1996. – 210 с.

5. Мирхамитова, Д. Х. Синтез N-винилированием морфолина в гомогенных и гетерогенных условиях / Д. Х. Мирхамитова, Ф. М. Хабиев, Б. Д. Тешабаев, С. З. Худайберганава // II Междунар. науч. конф. «Современная химия. Успехи и достижения». – Чита. 2016. – С. 82–84.

6. Заиков, Г. Е. Старение и стабилизация полимеров / Г. Е. Заиков // Успехи химии. – 1991. – № 60 (10). – С. 2220–2249.

REFERENCES

1. Ayubova, M. Kh. Synthesis based on hydrazone of bromoacetic aldehyde / Ayubova M.Kh., Allahverdieva G.E., Ismailov V.M. and others // Young scientist – №4 (294). – 2020. – P.1-4.

2. J. D. Mackenzie, E. Bescher. Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol-Gel Process. acc.Chem.Res.–2007–No.40–P.810-812.

3. Moiseev, V. V. New effective inhibitors of radical processes / V.V. Moiseev, I.T. Poluektov. M.: Neftokhim, 1980. – 25 p.

4. Aging and Stabilization of Polymers, Ed. A.S. Kuzminsky – M.: Chemistry, 1996. – 210 p.

5. Mirkhamitova, D. Kh. Synthesis of N-vinylation of morpholine under homogeneous and heterogeneous conditions / Mirkhamitova D. Kh., Khabiev F. M., Teshabaev B. D. Khudaiberganova S. Z. // II Intern. scientific conf. "Modern Chemistry. Successes and achievements. Chita. 2016. – P. 82–84.

6. Zaikov, G. E. Aging and stabilization of polymers / G. E. Zaikov // Advances in Chemistry. – 1991. – № 60 (10). – P. 2220–2249.

S. A. Orlova, O. I. Tuzhikov, T. V. Khokhlova, O. O. Tuzhikov, I. V. Lavnikova

STUDY OF THE PROCESS OF OXIDATION OF MORPHOLINE AND ITS DERIVATIVES FOR OBTAINING POLYMERIZATION INHIBITORS

Volgograd State Technical University

Abstract. The process of oxidation of morpholine and its derivatives by hydrogen peroxide in an aqueous medium has been studied. The effect of component ratios and synthesis conditions on the yield of products was studied. The compositions of the reaction products were confirmed by elemental analysis, IR, chromat-mass spectroscopy, and the physicochemical properties were studied. The possibility of their use as polymerization inhibitors was studied using styrene as an example.

Keywords: oxidation of morpholine, methyl-, ethylmorpholine; reaction parameters; N-oxide monohydrates; physicochemical properties; polymerization inhibitors.