

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**На правах рукописи  
УДК 547.362.3; 66.097.3.**

**Холикова Севара Джасуровна**

**Гетероциклизация аминов и амидов карбонильными  
соединениями**

**05.17.04 – технология продуктов тяжёлого  
(или основного) органического синтеза**

**Автореферат**

**диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук**

**Ташкент – 2008**

Работа выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте

Научный руководитель: доктор химических наук,  
профессор **Юсупов Дильмурад**

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор **Рахманбердиев Гаффар**  
кандидат технических наук,  
доцент **Каримов Рихсивой**  
**Кучкарович**

Ведущая организация: Институт общей и неорганической  
химии АН РУз

Защита диссертации состоится «    » \_\_\_\_\_ 2008  
года в \_\_\_\_\_ часов на заседании объединённого специализированного  
Совета Д.067.24.02 при Ташкентском химико-технологическом институте  
(100011, г. Ташкент, ул. Навои, 32).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ташкентского  
химико-технологического института.

Автореферат разослан «    » \_\_\_\_\_ 2008 года

Ученый секретарь объединённого  
специализированного Совета  
доктор химических наук, профессор

**Максумова О.С.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

**Актуальность проблемы.** Азотсодержащие гетероциклические соединения являются весьма ценным сырьём для производства ряда практически важных продуктов. Среди ведущих проблем химизации народного хозяйства особое место занимают продукты, синтезируемые на базе пиридиновых и хинолиновых оснований. Последние представляют большую ценность, как сырьё для производства ряда фармацевтических препаратов, красителей, мономеров и полимеров со специальными свойствами, ионообменных смол, синтетических каучуков, пестицидов сплошного и избирательного действия и др.

В настоящее время химическими предприятиями нашей республики выпускаются: ацетилен (около 30 тыс. тонн в год), аммиак более 1,5 млн. тонн в год, метанол 35 тыс. тонн в год, мочевины 600 тыс. тонн в год, тиомочевина, формальдегид, уксусная кислота и другие тысячами тонн в год.

Но, не смотря на это, сотни наименований химической продукции необходимой для нужд республики, в настоящее время привозятся из других стран за валюту. К таким продуктам, прежде всего, относятся полидентатные соединения – ингибиторы отложения минеральных солей, ингибиторы коррозии, ионообменные смолы, ускорители вулканизации каучуков и др.

В связи с этим, разработка новых эффективных импортозамещающих производственных ингибиторов отложения минеральных солей, ингибиторов коррозии, ионообменных смол и ускорителей вулканизации каучуков на базе доступного местного сырья является весьма актуальной задачей.

**Степень изученности проблемы.** Циклоконденсация аминов и амидов с моно- и бифункциональными соединениями и синтез гетероциклических соединений на их основе изучена не достаточно.

**Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР.** Настоящее исследование проведено согласно Гранта по фундаментальным исследованиям Комитета по координации и развитию техники и технологии при КМ РУз, шифр ОТФ-3-143, на тему «Исследование закономерностей формирования структур полидентатных соединений с заранее заданным строением и свойствами, предназначенных для предотвращения аномальных явлений в нефтегазодобывающей промышленности».

**Цель исследования.** Целью данного исследования является синтез гетероциклических соединений с заранее заданными строениями (пяти- и шестичленные гетероциклические соединения).

**Задачи исследования.** Разработка новых экологически чистых ресурсосберегающих технологий, производство импортозамещающих и экспортоориентированных продуктов на базе местного сырья;

- исследование процесса синтеза новых гетероциклических соединений с заранее заданными строениями и свойствами;

-изучение процесса гетероциклизации ароматических аминов, мочевины и тиомочевины с карбонильными соединениями.

**Объект и предмет исследования.** Синтез азот-, кислород- и серосодержащих гетероциклических соединений с заранее заданным строением циклоконденсацией аминов и амидов с моно- и бифункциональными соединениями.

**Методы исследования.** В экспериментах использованы химико-технологические методы, ИК-спектроскопия, термический и элементный анализы, хроматография.

**Основные положения выносимые на защиту.** Систематические исследования реакции гетероциклизации аминов и амидов с моно- и бифункциональными соединениями;

- разработанные методы получения новых гетероциклических соединений с заранее заданными строениями и свойствами;

- технология производства ускорителей вулканизации каучуков.

**Научная новизна.** Впервые изучен синтез азотсодержащих гетероциклов с заранее заданными строениями на основе ароматических аминов и карбонильных соединений;

- разработаны и исследованы свойства новых высокоэффективных, стабильных катализаторов для синтеза соединений хинолинового ряда;

- изучены процессы гетероциклизации мочевины и тиомочевины моно- и бифункциональными соединениями;

- разработаны методы получения гетероциклических соединений с заранее заданными строениями.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** Исследованы новые процессы гетероциклизации аминов – аммиака, анилина, о-аминофенола с моно- и бифункциональными соединениями – формальдегидом, ацетальдегидом, кротоновым альдегидом, гидрохиноном и монохлоруксусной кислотой. На основе мочевины, тиомочевины и формальдегида разработаны новые ускорители вулканизации каучуков.

**Реализация результатов.** Разработаны технологии производства ускорителей вулканизации каучуков и ингибитора отложения минеральных солей ИОМС-экстра-1 на основе местного сырья. Выпущена опытная партия ингибитора отложения минеральных солей ИОМС-экстра-1 на производственном кооперативе «Композит» в количестве 2 тонны (25-%ный водный раствор) и испытан в ОАО «Иссиклик манбаи» г. Нукуса.

Разработан, согласован и утверждён временный технологический регламент производства ускорителей вулканизации каучуков.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: республиканская научно-практическая конференция «Проблемы внедрения современной техники и технологий в производство» 18 – 19 мая, 2007 года, ДжизПИ; научно-практическая конференция «Илм-фан хафталиги» 21 – 22 мая, 2007 года,

ТХТИ; республиканская научно-техническая конференция «Современные технологии переработки местного сырья и продуктов» 23 – 24 октября 2007 года, ТХТИ; республиканская научно-практическая конференция «Интеграция вузовской науки, производства и образования» 11 – 12 декабря, 2007 года, ТГТУ.

**Опубликованность результатов.** По теме диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе 6 журнальных статей и 3 тезисов докладов.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа изложена на 119 страницах, иллюстрируется 8 рисунками, 14 таблицами. Включает введение, 4 основных глав, выводы, список литературы из 118 наименований и приложений.

Автор выражает искреннюю благодарность д.т.н. проф. С.М. Турабджанову и д.т.н. проф. А.Икрамову за консультации и ценные указания при проведении настоящего исследования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность, цели и задачи диссертации.

**В первой главе** изложены имеющиеся в литературе данные по синтезу гетероциклических соединений на основе амидов и аминов гетероциклизацией с моно- и бифункциональными соединениями.

**Во второй главе** приведены результаты экспериментальных исследований по синтезу гетероциклических соединений с заранее заданными строениями циклоконденсацией аминов и амидов с моно- и бифункциональными соединениями.

**В третьей главе** обсуждены реакции конденсации карбамида и тиокарбамида с альдегидами, моно- и бифункциональными соединениями.

Обсуждены реакции циклоконденсации ароматических аминов и амидов с формальдегидом, ацетальдегидом, кротоновым альдегидом, гидрохиноном, монохлоруксусной кислотой и др.

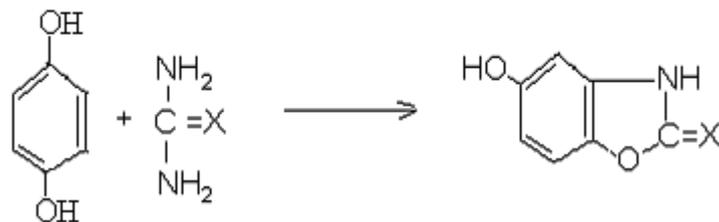
**В четвёртой главе** описаны технологии производства 5-гидрокси-1,3-бензоксо-2-она, 5-гидрокси-1,3-бензоксо-2-тиона и 1-амидо(тиамидо)-1,3,5-триазин-4-она(тиона).

### **Конденсация карбамида и тиокарбамида с моно- и бифункциональными соединениями**

Известно, что 5-гидрокси-1,3-бензоксо-2-тион является высокоэффективным стимулятором роста хлопчатника. 5-гидрокси-1,3-бензоксо-2-тион ранее был синтезирован конденсацией п-хинона с тиомочевинной. Нами усовершенствован метод синтеза, который заключается использованием вместо п-хинона более доступный продукт – гидрохинон.

Изучены реакции циклоконденсации мочевины и тиомочевины с гидрохиноном и формальдегидом. Реакции циклоконденсации мочевины и тиомочевины с гидрохиноном проводили в стационарных условиях.

Реакции идут по схеме:



I, II

где X = O, (I) – 5-гидрокси-1,3-бензоксо-2-он;

X = S, (II) – 5-гидрокси-1,3-бензоксо-2-тион.

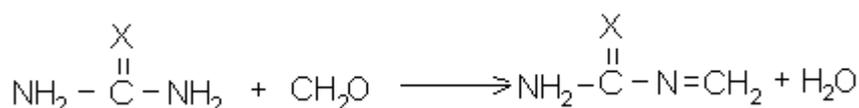
Выход продукта (I) составляет 92%; (II) – 92 – 94 % от теории. Состав и строение вновь синтезированных продуктов установлены с помощью ИК–спектроскопии и данными элементного анализа.

В ИК–спектре продукта (I) и (II) обнаружены полосы поглощения в области 3400 – 3200 см<sup>-1</sup> относящиеся к валентным колебаниям OH – группы; деформационным колебаниям NH – группы; в области 1571 – 1508 см<sup>-1</sup> валентным колебаниям CН – группы.

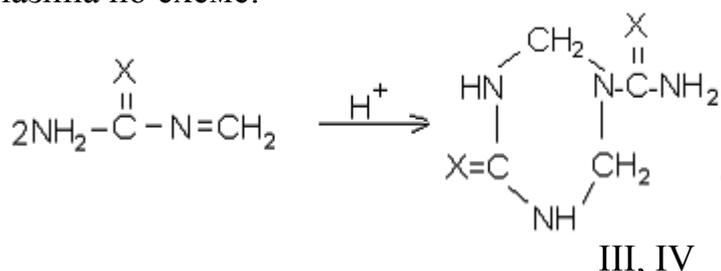
Данные элементного анализа:

Продукт (I)		Продукт (II)	
Вычислено, %	Найдено, %	Вычислено, %	Найдено, %
C = 55,63	C = 55,60	C = 51,219	C = 50,93
H = 3,311	H = 3,301	H = 2,994	H = 3,01
N = 9,271	N = 9,110	N = 8,383	N = 8,371

Изучена реакция циклоконденсации мочевины и тиомочевины с формальдегидом. При эквимольной конденсации мочевины (тиомочевины) с формальдегидом сначала образуется метиленмочевины (тиомочевины) по схеме:



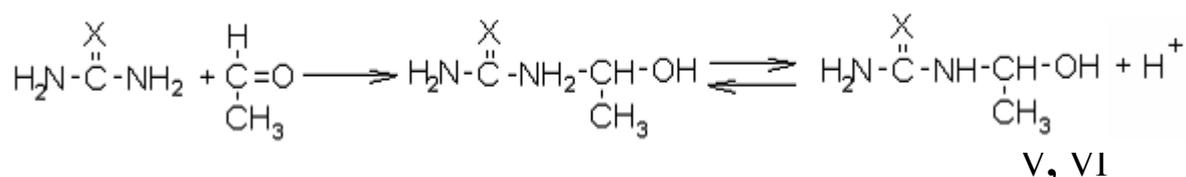
При нагревании метиленмочевины (тиомочевины) в присутствии каталитических количеств минеральных кислот образуются производные 1,3,5-триазина по схеме:



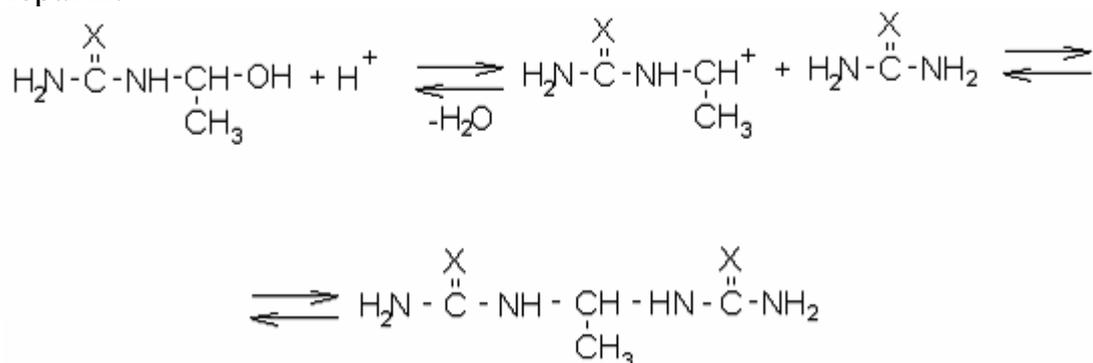
III, IV

Выход продукта (III) – 82 %; продукта (IV) – 86 % от теории.

Изучена реакция конденсации мочевины (тиомочевины) с уксусным альдегидом. Наличие электродонорных групп в высших альдегидах уменьшает скорость их взаимодействия с мочевиной (тиомочевиной). В результате уменьшается электрофильность карбонильной группы, равновесие реакции присоединения альдегида к аминогруппе менее выгодно с точки зрения образования конечного продукта. При этом уменьшается стабильность алкилмочевины и облегчается их конденсация. При соединении уксусного альдегида к мочеvine (тиомочевине) в нейтральной или слабокислой среде реакция протекает в две стадии. Сначала происходит одновременная атака кислоты и карбамида альдегидом, затем от продукта присоединения отщепляется протон:

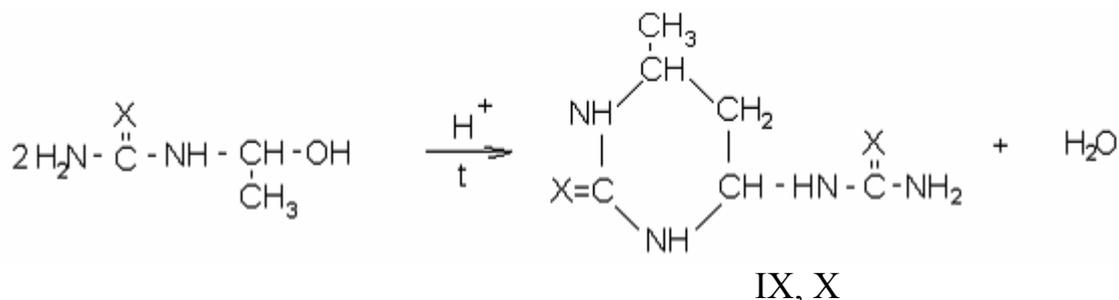


Оксиэтиловые группы могут реагировать и с образовавшимися олигомерами:



VII, VIII

Продукты (VII) и (VIII) в сильнокислой среде циклизуются с образованием гидротированных пиримидинов:



Состав и строение продуктов (IX) и (X) установлены с помощью ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Продукты (IX) и (X) были испытаны в качестве ингибитора солеотложения (табл.1).

**Таблица 1**

**Ингибирующая активность полученных продуктов**

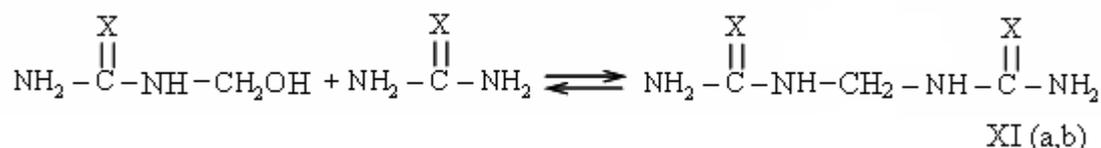
Продукт	Концентрация ингибитора, мг/л	Эффективность ингибирования, %		
		Жёсткость воды, мг/л		
		г.Коканд 3-4	г.Янгиюль 6-7	г.Навои 11-13
IX	1,0	68,0	65,0	62,0
	2,0	74,0	71,0	67,0
	3,0	82,0	76,0	74,0
	4,0	94,0	90,0	83,0
	5,0	97,0	92,0	88,0
X	1,0	82,0	80,0	78,0
	2,0	88,0	85,0	84,0
	3,0	91,0	87,0	86,0
	4,0	93,0	90,0	89,0
	5,0	94,0	90,5	90,0

Как видно из данных таблицы, синтезированные продукты являются эффективными ингибиторами солеотложения. Механизм ингибирования, по-видимому, заключается в том, что эти продукты адсорбируют ионы металлов и тем самым не дают возможность их агрегации, а также предотвращают от солеотложения.

При этом установлено, что продукты (IX) и (X) эффективно защищают поверхность теплообмена от солеотложения при концентрации 4,5 – 5,0 мг/л при разных жёсткостях воды.

При взаимодействии карбамида и тиокарбамида с формальдегидом в первой стадии образуются метилольные группы. При этом образуются моно-, ди-, три- и тетраметилолмочевины (тиомочевины).

Образовавшиеся метилольные группы могут вступать в реакцию с новой молекулой мочевины (тиомочевины) с образованием метиленовых связей по схеме:



Продукты конденсации мочевины (тиомочевины) с формальдегидом – метилен димочевины(тиомочевины) были испытаны в качестве ингибитора коррозии в водных растворах солей и ингибитора отложения минеральных солей.

В настоящее время в нефтегазодобывающей промышленности в качестве ингибитора в системе ППД (поддержание пластовых давлений)

используется ингибитор марки «Додикор 4712», выпускаемого фирмой «Клариант» и приобретается по цене 2090 долларов США за тонну.

Потребность Республики к таким ингибитором составляет более 1200 тонн в год.

Ингибитор был испытан в воде системой ППД ОАО «Андижаннефть». Состав воды, г/кг: ионы натрия и калия - 17,99; кальция - 0,6012; магния - 0,2675; хлора - 29,363; гидрокарбоната - 0,1708.

Смесь метилольных производных условно был назван ХС-1, а продукт XI (a,b) – ХС-2.

В таблице 2 приведены результаты испытаний ингибиторов ХС-1 и ХС-2 в воде системы ППД ОАО «Андижаннефть».

**Таблица 2**

**Влияние ингибиторов коррозии ХС-1 и ХС-2 на коррозию стали в воде системы ППД (температура комнатная; время 15 суток)**

№	Ингибитор	Концентрация ингибитора, мг/л	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> *ч	Степень защиты, %
1.	Без ингибитора	-	1,16	-
2.	ХС-1	150	0,00519	84,3
3.	-//-	200	0,01493	89,0
4.	-//-	250	0,01428	91,6
5.	Без ингибитора	-	0,03972	-
6.	ХС-2	150	0,0195	85,0
7.	Без ингибитора	-	0,03972	-
8.	ХС-2	250	0,00215	90,2
9.	Без ингибитора	-	0,196	-
10.	ХС-2	250	0,02791	91,6
11.	Додикор 4712 (эталон)	150	0,0183	87,0

Продукты ХС-1 и ХС-2 были модифицированы с добавлением одинаковых количеств тринатрияфосфата и смесью аминов (кубового остатка вакуумной перегонки моноэтаноламина – КОВПМ) в соотношении 0,7:0,2:0,1. Полученные композиции были условно названы ИОМС-экстра-1 и ИОМС-экстра-2 соответственно, которые были испытаны в качестве ингибиторов отложения минеральных солей.

Установлено, что продукты ИОМС-экстра-1 и ИОМС-экстра-2 эффективно защищают поверхность теплообмена от отложения минеральных солей и их эффективность достигает 91,0 % при концентрации 5,0 мг/л.

Изучена реакция конденсации мочевины и тиомочевины с формальдегидом в нейтральной среде. Полученный метилен мочевины (тиомочевины) при нагревании, в присутствии каталитических количеств



Полученный продукт был условно назван ХС - XIII(a,b) и был испытан в качестве ионита.

Иониты были испытаны при извлечении ионов меди из кислых растворов при различных концентрациях (табл.3).

**Таблица 3**

**Сорбция ионов меди ионитами ХС из искусственных растворов сернокислой меди**

Условное обозначение	Концентрация ионов меди, г/л		Степень сорбции, %
	До сорбции	После сорбции	
ХС- XIII(a-1)	5,3	0,21	96,0
ХС- XIII(a-2)	5,2	0,23	95,5
ХС- XIII(a-3)	5,0	0,26	94,8
ХС- XIII(b-1)	6,0	0,29	95,1
ХС- XIII(b-2)	4,5	0,32	92,8
ХС- XIII(b-3)	4,2	0,34	91,9

Примечание: соединения ХС – XIII(a-1), ХС – XIII(a-3), ХС – XIII(b-1) и ХС – XIII(b-3) отличающиеся друг от друга количеством содержания ортофосфорной кислоты и временем отверждения.

Как видно из данных таблицы, иониты ХС селективно сорбируют ионы меди из кислых растворов. Их степень извлечения составляет 91,9 – 96,0 %.

Сорбцию металлов на ионите определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре 3030В (фирма «Перкин-Эльмер», США).

**Разработка катализаторов для синтеза хинолиновых оснований**

Хинолиновые основания представляют большую ценность как сырьё для производства ряда фармацевтических препаратов.

Процесс образования хинолиновых оснований относится к сложным, параллельно-последовательным процессам, включающие нуклеофильное присоединение альдегидов к ароматическим аминам, дегидратации, дегидроциклизации, дегидрирования и др. Поэтому, катализаторы для синтеза хинолинов должны быть полифункциональными и способными сочетать процессы дегидратации, дегидроциклизации, дегидрирования и др.

Известно, что соединения кадмия и цинка являются типичными катализаторами нуклеофильного соединения аминов к альдегидам; соединения цинка, хрома и железа являются катализаторами дегидратации, дегидрирования и дегидроциклизации. В свете вышеизложенного, в качестве катализатора нами был использован смешанный полифункциональный катализатор следующего состава, % масс: CdF<sub>2</sub> – 5,0-8,0; ZnO – 5,0-10,0; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,0-5,0; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,0-5,0; γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – остальное. Состав и свойства разработанных катализаторов приведены в таблице 4.

В качестве носителя использовали гидрат оксида алюминия и бентонит Навоинского месторождения. Катализаторы готовили методом мокрого смешивания, формования, сушки и прокаливания.

**Таблица 4**

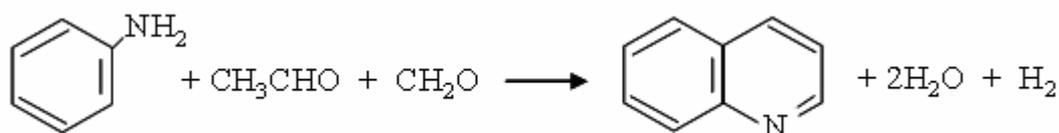
**Основные физические и эксплуатационные характеристики разработанных катализаторов**

№	Состав катализатора, %масс	Насыпная масса, г/см <sup>3</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Механическая прочность, МПа	Средний пробег до регенерации, час
1.	CdF <sub>2</sub> – 5,0 ZnO – 3,0 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 5,0 γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 87	0,880	115,0	5,5	56,0
2.	CdF <sub>2</sub> – 8,0 ZnO – 5,0 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3,0 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3,0 γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 81	0,910	136	6,0	80,0
3.	CdF <sub>2</sub> – 6,0 ZnO – 8,0 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 5,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 81,0	0,860	175	6,2	64,0
4.	CdF <sub>2</sub> – 5,0 ZnO – 10,0 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 5,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 80,0	0,870	162	7,0	85,0
5.	CdF <sub>2</sub> – 5,0 ZnO – 10,0 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3,0 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3,0 Бентонит - 79	0,925	170	7,2	48,0

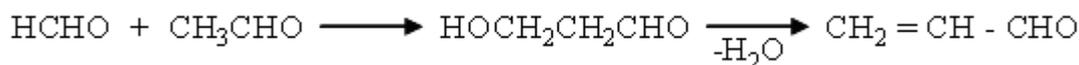
**Синтез хинолина и метилхинолинов**

Впервые синтезирован хинолин из анилина, ацетальдегида и формальдегида при паровой фазе. Показано, что при пропускании эквимольных количеств анилина, ацетальдегида и 35%-ного водного формальдегида при температуре 380-440<sup>0</sup>С над катализатором №2 (табл.3) образуется хинолин с хорошим выходом.

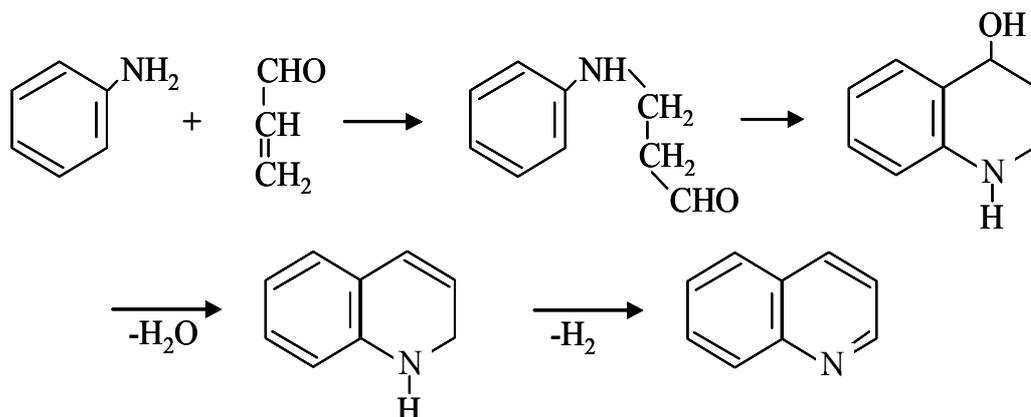
Реакция идёт по схеме:



При этом ацетальдегид вступает с формальдегидом сначала альдольную, затем кротоновую конденсацию, в результате чего образуется акролеин.



Акролеин вступает в конденсацию с анилином по Скрауппу и образует хинолин.



При одновременной подачи смеси анилина, ацетальдегида и формальдегида в реактор наблюдаются значительная потеря ацетальдегида.

Поэтому, нами сначала получен 3-оксипропанал. Затем его подвергли гетероциклизации с анилином. Синтезирован хинолин с выходом 52 % от теории. Изучены влияния температуры, объёмной скорости и др. на выход хинолина. Установлено, что с повышением температуры с 360<sup>0</sup>С до 440<sup>0</sup>С наблюдается плавное повышение выхода хинолина, которое достигает максимума при температуре 420<sup>0</sup>С.

Изучение влияния объёмной скорости на выход хинолина показало, что с увеличением объёмной скорости от 0,1 до 3,0 час<sup>-1</sup>, выход хинолина и конверсия анилина показывает протекание процесса во внутренней диффузионной области.

### Синтез 8-оксихинолина

Нами разработан новый одностадийный метод синтеза 8-оксихинолина совместной гетероциклизацией о-аминофенола с формальдегидом и ацетальдегидом при температуре 400 – 420<sup>0</sup>С в присутствии катализатора №2.

Выход 8-оксихинолина при оптимальных условиях: температура – 400-420<sup>0</sup>С, общая объёмная скорость – 0,3 час<sup>-1</sup>, соотношение о-аминофенол : формальдегид : ацетальдегид = 1:1:1,2 моль достигает 62 % от теории.

Синтез 4-метил-8-оксихинолина конденсацией о-аминофенола с кротоновым альдегидом изучали при температуре 400 – 420<sup>0</sup>С в присутствии катализатора №4. При этом синтезированы 2- и 4-метил-8-оксихинолины с выходом 74 % (в сумме).

Разработаны технологии производства 2- и 4-метилхинолинов из анилина и кротонового альдегида.

Реакцию гетероциклизации ароматических аминов с кротоновым альдегидом проводили в присутствии кадмий-цинк-хром-алюминиевого катализатора.

Установлено, что при гетероциклизации анилина и о-аминофенола с кротоновым альдегидом в основном образуются 2- и 4-метилпроизводные хинолина. 2-метилпроизводные образуются по правилу Скрауппа, а 4-метилпроизводные против правила.

При конденсации сульфаниловой кислоты с кротоновым альдегидом образуются 2- и 4-метил-5-хинолин сульфокислоты с выходом 28,0 % и 38,0 % соответственно.

Изучена реакция гетероциклизации анилина с ацетальдегидом.

В качестве катализаторов использовали соединения фторидов и оксидов цинка, хрома и кадмия на носителях. Изучены основные текстурные характеристики использованных катализаторов.

Установлено, что наряду с 2-метилхинолином образуется 4-метилхинолин в результате конденсации ацетальдегида и циклизацией с анилином против правила Скрауппа. Выход 2- и 4-метилхинолинов составляют 31,0 % и 28,0 % соответственно.

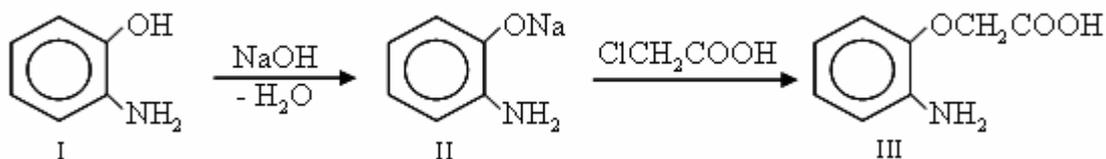
Изучение влияния объёмной скорости на выход метилхинолинов показало, что с увеличением объёмной скорости исходных компонентов выход метилхинолинов плавно снижается, который свидетельствует о протекании процесса во внутренней диффузионной области.

Изучено влияние высоты слоя катализатора на конверсию исходных реагентов и выход метилпиридинов. Установлено, что с увеличением высоты слоя катализатора конверсия анилина и ацетальдегида плавно повышается и достигает максимума при высоте слоя 800 мм. Одновременно наблюдается снижение выходов метилхинолинов из-за протекания побочных реакций.

Таким образом, нами изучена реакция гетероциклизации анилина с ацетальдегидом и установлены определённые закономерности образований 2- и 4-метилхинолинов.

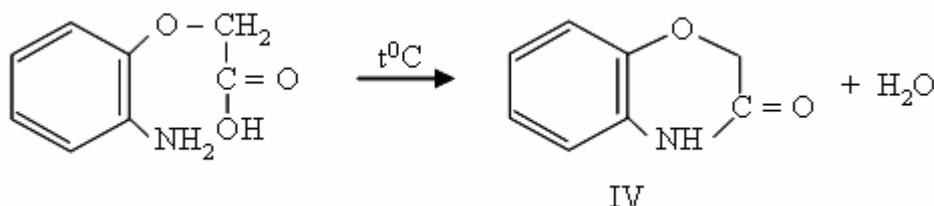
С целью синтеза пяти- и шестичленных азот- и кислородсодержащих гетероциклов изучены реакции циклоконденсации анилина и о-аминофенола с монохлоруксусной кислотой (МХУК).

Впервые изучена реакция циклоконденсации о-аминофенола с монохлоруксусной кислотой. При взаимодействии о-аминофенолята натрия с монохлоруксусной кислотой на первом этапе образуется о-аминофеноксисуксусная кислота по схеме:



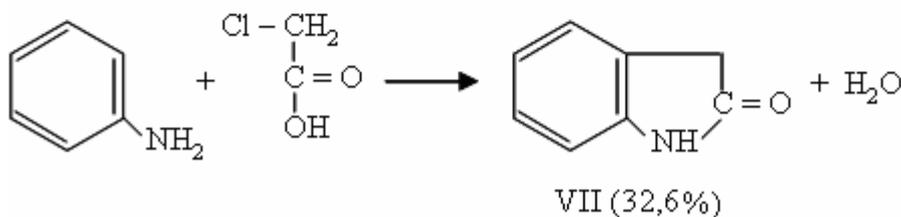
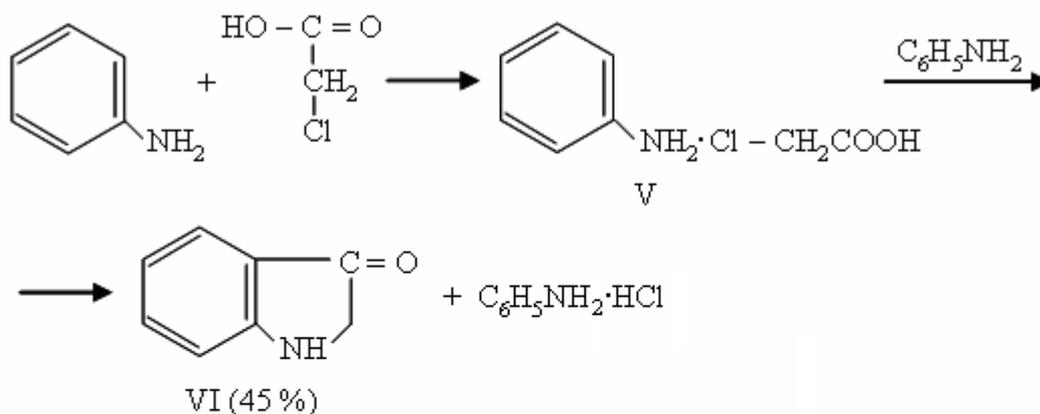
Реакция идёт с выделением тепла.

При нагревании продукта (III) при температуре 230 - 270°C в течение 5 часов образуется бензоморфолин-2-он по схеме:



Продукт (IV) был очищен перекристаллизацией из водного этанола. Состав и строение бензоморфолин-2-она были установлены с помощью ИК-спектроскопии и данными элементного анализа.

Изучена реакция циклоконденсации анилина с монохлоруксусной кислотой. Реакцию проводили в автоклаве при мольном соотношении анилин : МХУК = 2:1. МХУК растворяли в избыточном количестве анилина. Образовавшуюся соль нагревали при температуре 250 - 300°C в течение 3-х часов. При этом происходит циклоконденсация анилина с МХУК с образованием смеси 2- и 3-оксииндолов с общим выходом 77,6 %.

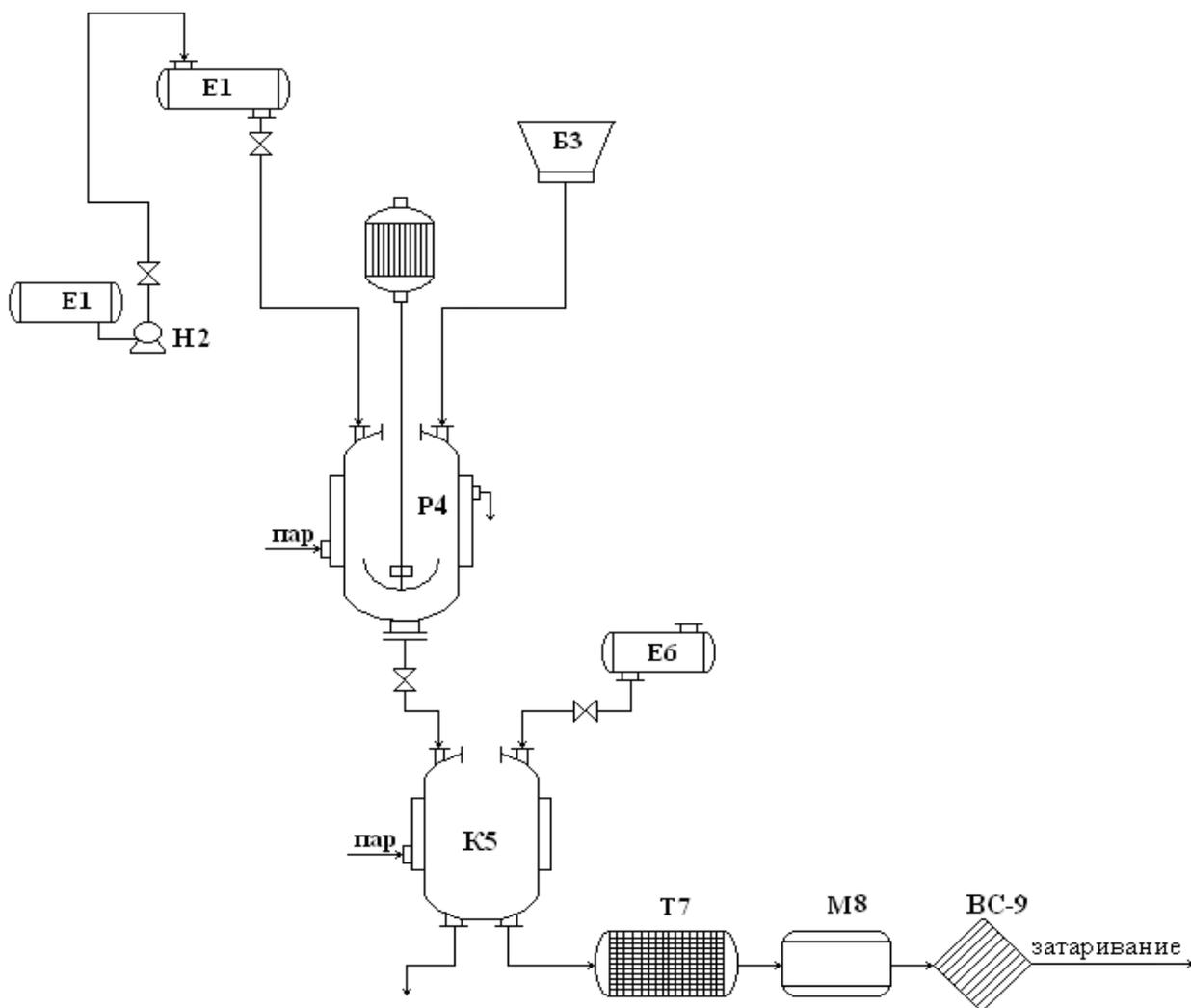


2- и 3-оксииндолы выделяли из продуктов реакции по разности растворимости. Были определены физические константы и сравнены с литературными данными.

### Технология производства ускорителей вулканизации каучуков на основе мочевины, тиомочевины и формальдегида

Описание технологического процесса и схемы.

Принципиальная технологическая схема производства 1-амидо(тиоамидо)-4-он(тион)-1,3,5-триазина приведена на рис.1.



E1 – ёмкость для формалина; H2 – насос; B3 – бункер для мочевины (тиомочевины); P4 – реактор; K5 – кристаллизатор; E6 – ёмкость для соляной кислоты; T7 – сушилка; M8 – мельница; BC-9 – вибросито

Рис.1. Принципиальная технологическая схема производства ускорителей вулканизации каучуков на основе мочевины (тиомочевины) и формальдегида

Определённое количество тиомочевины и 30 %-ного формальдегида из ёмкости (поз. Е1) и бункера (поз. Б3) загружают в реактор (поз. Р4). При интенсивном перемешивании смесь нагревают при температуре 70 – 80<sup>0</sup>С в течение 2-х часов. Затем реакцию массу сливают в кристаллизатор (поз. К5) и туда добавляют 30 %-ную соляную кислоту. Смесь нагревают при температуре 80 – 90<sup>0</sup>С в течение 1 часа. Водный слой сливают. Образовавшиеся кристаллы сушат в сушилке (поз. Т7) и измельчают на шаровой мельнице (поз. М8) и отсеивают на вибросите (поз. ВС-9). Полученный продукт затаривают в полиэтиленовые бочки.

Физико-химические и эксплуатационные свойства синтезированных ускорителей вулканизации каучуков в сравнении с промышленным ускорителем – альтаксом приведены в таблице 5.

**Таблица 5**

**Физико-химические и эксплуатационные свойства синтезированных ускорителей вулканизации каучуков**

№	Показатели	ХС-альфа	ХС-экстра	Альтакс
1.	Твердость, кг/см <sup>2</sup>	75	71	70 - 80
2.	Прочность, не менее кг/см <sup>2</sup>	92	95	100
3.	Относительное удлинение, не менее %	145	184	160
4.	Остаточное удлинение, не более %	3	2	8

Как видно из данных таблицы, разработанные ускорители вулканизации каучуков по своим физико-химическим и эксплуатационным характеристикам не уступают промышленному ускорителю вулканизации каучука – альтаксу.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведены исследования по разработке новых методов синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений с заранее заданным строением гетероциклизацией аминов и амидов с моно- и бифункциональными соединениями.

2. Впервые изучена реакция гетероциклизации мочевины и тиомочевины с гидрохиноном. Синтезированы 5-гидрокси-1,3-бензоксо-2-он и 5-гидрокси-1,3-бензоксо-2-тион с выходом 92 % и 94 % соответственно. Предложен вероятный механизм реакции.

3. Изучена реакция циклоконденсации мочевины и тиомочевины с формальдегидом. Синтезированы 1-амидо-1,3,5-триазин-2-он и 1-тиоамидо-1,3,5-триазин-2-тион с выходами 82 % и 86 % соответственно. Состав и строение полученных продуктов доказаны с помощью ИК-спектроскопии и данными элементного анализа. Полученные продукты были испытаны в качестве ускорителя вулканизации каучуков, ингибиторов коррозии и отложения минеральных солей. Установлено, что вновь синтезированные производные триазина по своим физико-механическим и эксплуатационным характеристикам не уступают промышленному ускорителю каучука – альтаксу.

4. Изучена реакция гетероциклизации аммиака и анилина с ацетальдегидом и кротоновой фракцией в присутствии смешанных полифункциональных катализаторов. Установлено, что при гетероциклизации кротоновой фракции с аммиаком в основном образуются смеси 2- и 4-метилпиридинов и 2-метил-5-этилпиридина с выходом 86 % от теории. При гетероциклизации анилина с ацетальдегидом и кротоновой фракцией в основном образуются смеси 2- и 4-метилхинолинов с выходом 64 % от теории. Показано, что 2-метилхинолин образуется по реакции Скрауппа, а 4-метилхинолин образуется против правила Скрауппа.

5. Впервые изучена реакция циклоконденсации анилина и о-аминофенола с монохлоруксусной кислотой. В жидкой фазе без катализатора показано, что в результате циклоконденсации анилина с монохлоруксусной кислотой образуются смеси 2- и 3-оксииндолов с общим выходом 77,6 % от теории. Установлено, что гетероциклизация о-аминофенола с монохлоруксусной кислотой приводит к образованию бензморфолин-2-она с выходом 89 % . Предложен вероятный механизм процесса.

6. Разработаны технологии производства 5-гидрокси-1,3-бензоксо-2-она, 5-гидрокси-1,3-бензоксо-2-тиона и 1-тиоамидо-1,3,5-триазин-2-тиона.

7. Предложена принципиальная технологическая схема производства ускорителя вулканизации каучуков на основе тиомочевины и формальдегида взамен импортируемого из стран СНГ – альтакса. Показано, что ожидаемый экономический эффект при мощности 100 т/год составит 300 млн.сумов в год.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Холикова С.Д., Икрамов А. Конденсация ароматических аминов монохлоруксусной кислотой и формальдегидом. // Химическая технология. Контроль и управление. – Ташкент, 2007. - №2. – С. 35 – 39.
2. Холикова С.Д. Направленный синтез хинолинов // Химическая технология. Контроль и управление. – Ташкент, 2007. - №3. – С. 20 – 23.
3. Холикова С.Д., Юсупов Д., Юсупбеков А.Х., Камалов Т.А. Конденсация карбамида и тиокарбамида с альдегидами и получение композиционных материалов на их основе // Композиционные материалы. – Ташкент, 2007. - №2. – С. 46 – 50.
4. Холикова С.Д., Кадиров Х.Э., Икрамов А. Конденсация карбамида (тиокарбамида) с моно- и бифункциональными соединениями // Химия и химическая технология. ТХТИ, – Ташкент, 2007. - №1. – С.17 – 18.
5. Холикова С.Д., Турабжанов С.М. Гетероциклизация анилина с ацетальдегидом // Химия и химическая технология. ТХТИ, – Ташкент, 2007. - №2. – С. 27 – 29.
6. Холикова С.Д., Икрамов А. Гетероциклизация ароматических аминов с кротоновым альдегидом // Сб.тр.респ. научно-практ.конф. Проблемы внедрения современной техники и технологий в производство. ДжизакПИ, 18 – 19 мая, 2007 года. – С. 152 - 153;
7. Холикова С.Д., Турабжанов С.М., Юсупов Д. Циклоконденсация анилина и о-аминофенола с монохлоруксусной кислотой // Сб.тр.респ. научно-техн. конф. Современные технологии переработки местного сырья и продуктов. ТХТИ, 23 – 24 октября 2007 года. – С. 133 – 134.
8. Холикова С.Д., Турабжанов С.М., Икрамов А., Юсупова Ш.И. Синтез гетероциклических соединений на основе отходов производства ацетальдегида / Респ.научно-практ. конф. ТГТУ, 11 – 12 декабря, 2007 года. – С. 75 – 76.
9. Холикова С.Д., Икрамов А., Юсупова Ш.И. Разработка технологии производства пиридиновых и хинолиновых оснований на основе кротоновой фракции – отхода производства ОАО «Навоизот» // Химическая технология. Контроль и управление. – Ташкент, 2008. - №1. – С. 21 – 25.

Техника фанлари номзоди илмий даражасига талабгор **Севара Жасуровна Холиқованинг** 05.17.04 - оғир (ёки асосий) органик синтез маҳсулотлари технологияси ихтисослиги бўйича “Аминлар ва амидларни карбонилли бирикмалар билан гетероциклланиши” мавзусидаги диссертациясининг

## РЕЗЮМЕСИ

**Таянч сўзлар:** аминлар, мочевина, тиомочевина, формальдегид, 2- ва 4-метилхинолинлар, гидрохинон, 1,3,5-триазин хосилалари, гетероциклланиш реакцияси, 3-оксииндол, карбазол.

**Тадқиқот объектлари:** мочевина ва тиомочевинани моно- ва бифункционал бирикмалар билан циклоконденсатлаб, тузилиши олдиндан белгиланган хинолин ва индол қатор гетероциклик бирикмаларни синтез қилиш ҳисобланади. Циклоконденсатланиш жараёнлари ўрганилди ва оптимал шароитлар топилди.

**Ишнинг мақсади:** маҳаллий хом ашёлар - мочевина, тиомочевина, сирка альдегиди, формальдегид, кротон альдегиди асосида гетероциклик бирикмаларни олишнинг янги самарадор усуллари яратиш ва олинган моддаларни қўлланиш соҳаларини излаш ҳисобланади.

**Тадқиқот усули:** кимёвий-технологик усуллар, ИК-спектроскопия, термик ва элемент анализлари ҳамда хроматографиядан фойдаланилди.

**Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги:** маҳаллий хом ашёлар ва саноатнинг иккиламчи маҳсулотлари - мочевина, тиомочевина, формальдегид, сирка альдегид ва кротон фракцияси асосида тузилиши олдиндан белгиланган янги азот-, кислород- ва олтингугурт сақловчи гетероциклик бирикмалар – 5-гидрокси-1,3-бензокса-2-он(тион), 1,3,5-триазин ва пиридин хосилалари, хинолин, 3-оксииндол ва бошқалар юқори унум билан синтез қилиб олинган. Олинган маҳсулотлар асосида коррозия ва қуйқа ҳосил бўлишга қарши ингибиторлар, каучукларни вулканизаниши тезлаштирувчилар яратилган.

**Амалий аҳамияти:** олинган тажрибавий натижалар асосида каучуклар вулканизаниши тезлаштирувчиларнинг тажриба-саноат ишлаб чиқариш технологик регламенти яратилган, келишилган ва тасдиқланган.

**Тадбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги:** каучуклар вулканизаниши тезлаштирувчилар ва коррозияга қарши ингибиторларнинг тажриба намуналари ишлаб чиқарилган ва лаборатория шароитида синаб кўрилган.

**Қўлланиш соҳаси:** кимё ва нефт қазиб олиш саноати.

## РЕЗЮМЕ

диссертации **Халиковой Севары Джасуровны** на тему: «Гетероциклизация аминов и амидов с карбонильными соединениями» на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 –технология продуктов тяжёлого (или основного) органического синтеза

**Ключевые слова:** амины, мочевины, тиомочевина, формальдегид, 2- и 4-метилхинолины, гидрохинон, производные 1,3,5-триазина, реакции гетероциклизации, 3-оксииндол, карбазол.

**Объекты исследования:** синтез гетероциклических соединений ряда хинилина и индола с заранее заданным строением циклоконденсацией мочевины и тиомочевины с моно- и бифункциональными соединениями.

**Цель работы:** целью данного исследования является синтез гетероциклических соединений с заранее заданным строением.

**Метод исследования:** химико-технологические методы, ИК-спектроскопия, термический и элементный анализы, хроматография.

**Полученные результаты и их новизна:** на основе местного сырья и вторичных продуктов промышленности - мочевины, тиомочевины, формальдегида, уксусного альдегида и кротоновой фракции синтезированы с заранее заданным строением азот-, кислород- и серосодержащие гетероциклы - 5-гидрокси-1,3-бензокса-2-он(тион), 1,3,5-триазин, а также производные пиридина – хинолин, 3-оксииндол и др. с хорошими выходами. Полученные продукты были испытаны в качестве ингибиторов коррозии и солеотложения, а также в качестве ускорителей вулканизации каучуков.

**Практическая значимость:** на основе полученных результатов разработан и утверждён опытно-промышленный технологический регламент производства ускорителей вулканизации каучуков.

**Степень внедрения и экономическая эффективность:** наработана опытно-промышленная партия ускорителей вулканизации каучуков и ингибиторов коррозии.

**Область применения:** химическая, нефтедобывающая промышленность.

## RESUME

Thesis of **Kholikova Sevara Djasurovna**'s dissertation on the theme "Heterocycling of amines and amides with carbonyl compositions" on the scientific degree competition on the candidate of technical science specialty 05.17.04 – technology of products of the heavy (or basic) organic synthesis.

**Key words:** amines, urea, thiourea, formaldehyde, 2- and 4-methylquinoline, hydroquinone, derivatives of 1,3,5-triazine, heterocyclic reactions, 3-oxyindole, carbazole.

**Subjects of the inquiry:** synthesis of heterocyclic compounds of quiniline and indole line with predetermined construction by cyclocondensation of urea and thiourea with mono- and bifunctional compositions.

**Aim of the inquiry:** study of the process of urea and thiourea and development of new scale inhibitor, ion-exchange tars and others.

**Method of inquiry:** chemical-engineering methods, infra-red spectroscopy, thermal and elemental analyses, chromatography.

**The results achieved and their novelty:** on the base of local raw materials and secondary industry products – urea, thiourea, formaldehyde, acetaldehyde and crotonic fraction were synthesized nitrogen-, hydrogen-, and sulfur-bearing heterocycles – 5-hydroxy-1,3-benzoxo-2-on(thion), 1,3,5-triazine with predetermined construction, also derivatives of pyridine – quinoline, 3-oxyindole etc with efficient yields. Obtained products were tested as corrosion and scale inhibitors also as accelerators of rubber vulcanization.

**Practical value:** on the base of received results was developed and affirmed industrial technological procedure of vulcanize the rubber acceleration.

**Degree of embed and economic effectivity:** experimental-industrial set of vulcanize the rubber accelerations and corrosion inhibitors were turn out.

**Sphere of usage:** chemical and oil-producing industry.

Соискатель:



