

**NAVOIY DAVLAT KONCHILIK VA TEXNOLOGIYALAR
UNIVERSITETI HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
PhD.17/30.07.2022.T.06.03 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

**NAVOIY DAVLAT KONCHILIK VA TEXNOLOGIYALAR
UNIVERSITETI**

AXTAMOV DILSHOD TO‘LQINOVICH

**PROPARGIL SPIRTI ASOSIDA METALLAR KORROZIYASIGA
QARSHI INGIBITORLARNING OLINISHI VA QO‘LLANILISHI**

02.00.14 - Organik moddalar va ular asosidagi materiallar texnologiyasi

**Texnika fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi
AVTOREFERATI**

Navoiy-2023

**Texnika fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi avtoreferati
mundarijasi**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
по техническим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor philosophy (PhD) on technical
sciences**

Axtamov Dilshod To‘lqinovich

Propargil spirti asosida metallar korroziyasiga qarshi ingibitorlarning olinishi va
qo‘llanilishi.....3

Ахтамов Дилшод Тулкинович

Получение ингибиторов коррозии металлов на основе пропаргилового спирта
и их применение.....21

Akhtamov Dilshod Tulkinovich

Preparation of metal corrosion inhibitors based on propargyl alcohol and their
application.....39

E‘lon qilingan ishlar ro‘uxati

Список опубликованных работ

List of published works.....43

**NAVOIY DAVLAT KONCHILIK VA TEXNOLOGIYALAR
UNIVERSITETI HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
PhD.17/30.07.2022.T.06.03 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

**NAVOIY DAVLAT KONCHILIK VA TEXNOLOGIYALAR
UNIVERSITETI**

AXTAMOV DILSHOD TO‘LQINOVICH

**PROPARGIL SPIRTI ASOSIDA METALLAR KORROZIYASIGA
QARSHI INGIBITORLARNING OLINISHI VA QO‘LLANILISHI**

02.00.14 - Organik moddalar va ular asosidagi materiallar texnologiyasi

**Texnika fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi
AVTOREFERATI**

Navoiy-2023

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiya mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2023.1.PhD/T2610 raqam bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universitetida bajarilgan.
Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengashning veb-sahifasida (www.ndki.uz) va «Ziyonet» Axborot-ta'lim portalida (www.ziyonet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:	Muxiddinov Baxodir Faxriddinovich kimyo fanlari doktori, professor
Rasmiy opponentlar:	Amonov Muxtar Raxmatovich texnika fanlari doktori, professor Karimov Mas'ud Ubaydulla o'g'li texnika fanlari doktori, katta ilmiy xodim
Yetakchi tashkilot:	O'zbekiston Milliy universiteti

Dissertatsiya himoyasi Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti huzuridagi PhD.17/30.07.2022.T.06.03 raqamli Ilmiy kengashning 2023 yil 18 04 soat 14⁰⁰ dagi majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 210100, Navoiy shahri, G'alaba shoh ko'chasi, 76-uy. Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universitetining majlislar zali. Tel.: 79 (436) 223-23-32; faks: 0 (436) 223-49-66; (e-mail: info@ndki.uz).

Dissertatsiya bilan Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (130 raqam bilan ro'yxatga olingan). Manzil: 210100, Navoiy shahri, G'alaba shoh ko'chasi, 76-uy. ko'chasi, Tel.: 0 (436) 223-23-32; faks: 0 (436) 223-49-66.

Dissertatsiya avtoreferati 2023 yil 5 04 kuni tarqatildi.
(2023 yil «5» 04 dagi 2 raqamli reyestr bayonnomasi).



Nurmurodov T.I.
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy
kengash raisi v.v.b., t.f.d., dotsent

S.Sh. Sharipov
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy
kengash kotibi, PhD., dotsent

H.M. Vapoyev
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy
kengash qoshidagi Ilmiy seminar
raisi, t.f.d., dotsent

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Jahonda metallofond hajmi 10 milliard tonnadan oshadi, shundan faqat Rossiya Federatsiyasi ulushi 1,5 milliard tonnadan ortiqni tashkil qiladi. Metallarni uzoq muddatli saqlash, tashish va ishlatish jarayonida metallarning korroziyasidan kelib chiqadigan yo‘qotishlar sanoati rivojlangan mamlakatlarning umumiy yalpi ichki mahsulotining 4-5 foizini tashkil qiladi. AQSHda bu yo‘qotishlar taxminan 80 milliard dollarni, Germaniyada 50 milliard yevroni yoki ishlab chiqarilgan yalpi ichki mahsulotining 4 foizini, Yaponiyada yiliga 40 milliard dollarni tashkil qiladi. Metallar korroziyasiga qarshi yangi ingibitorlarni sintez qilish va ularni qo‘llanilishi sohada ilg‘or texnologiyalarni joriy etish imkonini beradi. Shu sababli amalda yuqori samarali korroziya ingibitorlarini yaratish va ulardan foydalanish muhim ahamiyat kasb etadi.

Dunyoda bugungi kunda, kimyoviy, elektrokimyoviy va biologik korroziyaning yangi ko‘p funksiyali ingibitorlarini ishlab chiqish bo‘yicha ilmiy izlanishlar olib borilmoqda. Bu borada, hozirgi kunda azot, fosfor va fosfor organik birikmalarini o‘z ichiga olgan birikmalar, shuningdek, propargil spirtining alkil va arilaminlarining uch bog‘ tutgan hosilalari bir qator ko‘p funksiyali metallar korroziyasi ingibitorlarini yaratishda muhim ahamiyat kasb etib kelmoqda. Yuqoridagilarga asoslanib, ko‘p funksiyali metallar korroziya ingibitorlarini sintez qilish texnologiyasini yaratishga alohida e‘tibor qaratilmoqda.

Respublikamizda organik birikmalar asosida kislotali, tuzli, neftli va vodorod sulfidli muhitlarda metallarni korroziyadan himoyalash maqsadida turli xil korroziya ingibitorlarini sintez qilish va ularni ishlab chiqarish texnologiyasini takomillashtirish bo‘yicha ilg‘or ilmiy asoslangan chora-tadbirlar joriy qilinib, bir qator ilmiy-amaliy natijalarga erishilmoqda. O‘zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo‘yicha harakatlar strategiyasida¹ «Tubdan yangi turdagi mahsulotlar va texnologiyalarni ishlab chiqarishni o‘zlashtirish, shu asosda tashqi va ichki bozorlarda raqobatbardosh mahalliy tovarlarni ta‘minlash» kabi muhim vazifalar belgilangan. Ushbu vazifalardan kelib chiqqan holda, propargil spirti asosida uch bog‘ tutgan va azotni o‘z ichiga olgan propargil birikmalarini sintez qilish, sintez qilingan moddalarning metallar korroziyasi ingibitorlari sifatida qo‘llash, shuningdek, ko‘p funksiyali ingibitorlarni yaratish katta ilmiy va amaliy ahamiyat kasb etadi.

O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-son «2022-2026-yillarda mo‘ljallangan yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risida»gi, 2019-yil 30-oktabrdagi PF-5368-son «O‘zbekiston Respublikasining 2030-yilgacha atrof-muhitni muhofaza qilish konsepsiyasi» to‘g‘risidagi Farmonlari va 2018-yil 20-oktabrdagi PQ-841-son «2030-yilgacha bo‘lgan davrda barqaror rivojlanish sohasidagi milliy maqsad va vazifalarni amalga oshirish chora-tadbirlari to‘g‘risida» gi, 2020-yil 15-martdagi PQ-6079-son

¹ O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 7 fevraldagi “O‘zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo‘yicha Harakatlar strategiyasi to‘g‘risi” dagi PF-4947-son Farmoni // O‘zbekiston Respublikasi qonun hujjatlari to‘plami. –T., 2017. – 103 b.

«Raqamli O‘zbekiston -2030» Qarorlari hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me‘yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishga ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning Respublika ilm-fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo‘nalishlariga muvofiqligi. Mazkur tadqiqot Respublika fan va texnologiyalarini rivojlantirishning VII. «Kimyoviy texnologiyalar va nanotexnologiyalar» ustuvor yo‘nalishiga muvofiq bajarilgan.

Muammoning o‘rganilganlik darajasi. Dunyoning rivojlangan mamlakatlarida metallar korroziya ingibitorlari sintezi va ingibitorlarning ta‘sir mexanizmi bo‘yicha tizimli tadqiqotlar olib borilmoqda. Yuqori samarali korroziya ingibitorlarini yaratish va ularni ishlab chiqarishga alohida e‘tibor qaratilmoqda. Xususan, chet el olimlari N.Hakerman, W.J.Lorenz, G.Trabanelli, M.I.Incorvia, M.A.Quraichi, W.W.Frenier, S.M.Reshetnikov, A.G.Akimov, Ya.M.Kolotirkin, V.P.Batrakova, Yu.I.Kuznetsov, P.S.Faxretdinov, O.P.Kuznetsova, A.V.Vaxin, M.Xani, S.N.Stepin, P.V.Strekalov, V.I.Vigdorovich, N.V.Shel, L.Ye.Sigankova va boshqalar tomonidan turli sinf birikmalarining ingibitorlarini sintez qilish, korroziya jarayonlari, ularni ingibirlash mexanizmi va fizik-kimyoviy qonuniyatlarni o‘rganish bo‘yicha ko‘pgina fundamental tadqiqotlar o‘tkazilgan.

Respublikamizda F.K.Kurbanov, A.T.Jalilov, A.Ikramov, R.S.Tillayev, D.Yusupov, X.I.Akbarov, V.P.Guro, Z.B.Tadjixujayev, X.S.Beknazarov, X.X.Turayev, B.F.Muxiddinov kabi olimlar metallar korroziyasi, sintez muammolarini hal qilishga, mahalliy xomashyo va sanoat chiqindilari asosida metallar korroziya ingibitori sifatida ishlatilishi mumkin bo‘lgan kimyoviy birikmalar sinteziga katta hissa qo‘shganlar. Bugungi kunda propargil spirti va boshqa mahalliy mahsulotlar asosida yuqori samarali ingibitorlarni sintez qilish va ular asosida yangi ko‘p funksiyali ingibitorlar tizimlarini ishlab chiqish va ularning ta‘sir mexanizmini aniqlash respublika kimyo sanoati uchun muhim ahamiyatga ega.

Dissertatsiya mavzusining dissertatsiya bajarilgan oliy ta‘lim muassasining ilmiy-tadqiqot ishlari rejalari bilan bog‘liqligi. Dissertatsiya tadqiqoti Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti ilmiy-tadqiqot ishlari rejasiga muvofiq A-12-021 «Mahalliy xomashyolar asosida korroziyaga qarshi yangi ingibitorlar olish texnologiyasini yaratish va sinovdan o‘tkazish» mavzusidagi amaliy loyihalar doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi propargil spirti asosida uning hosilalarini sintez qilish, sintez qilingan moddalarning tuzilishini aniqlash va ularni metallar korroziyasi ingibitorlari sifatida qo‘llashdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

ariloksialkinaminlar va N-geterosiklil-N-(butinil-2)-fenoksi hosilalarini sintez qilish va ularning fizik-kimyoviy xossalarini tadqiq qilish;

sintez jarayoniga turli omillar: reaksiyaning davomiyligi va harorati, organik erituvchilar tabiati va katalizatorlarning tabiati va konsentratsiyasi ta‘sirini o‘rganish;

propargil spirti hosilalarining tuzilishini IQ- va YAMR- spektroskopik usullar bilan aniqlash;

metallarning korroziya tezligiga metall galogenidlarning tabiati va konsentratsiyasining ta'sirini tizimli tadqiq qilish;

sintez qilingan ingibitorlar tabiati va konsentratsiyasining korroziya tezligi va metallarning himoya darajasiga ta'sirini o'rganish;

skanerli elektron va atom kuch mikroskoplari hamda rentgenfazali tahlillar orqali metallar korroziya ingibitorlari tomonidan ingibirlashdan oldin va keyingi metall sirtining tuzilishini o'rganish.

Tadqiqotning obyekti sifatida propargil spirti, dimetilamin, dietilamin, dietanolamin, piperidin, morfolin, paraform, dimetilformamid, dimetilsulfoksid, tetragidrofuran, dioksan va turli katalizatorlar ishtirokida propargil birikmalari olingan.

Tadqiqotning predmeti propargil efirlari yordamida ariloksialkinaminlarni va N-geterosiklil-N-(butinil-2)-fenoksi hosilalarini sintez qilish va ularning fizik-kimyoviy xossalarini o'rganish, shuningdek, sintez qilingan moddalarni metallar korroziyasi ingibitorlari sifatida ingibirlash jarayonini tadqiq qilish hisoblanadi.

Tadqiqotning usullari. Dissertatsiya ishida IQ- va YAMR-spektroskopiyasi, rentgenografiya, skanerli elektron va atom kuch mikroskoplari va standart tahlil usullari kabi kompleks fizik-kimyoviy tadqiqot usullaridan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

ariloksialkinaminlar va N-geterosiklil-N-(butinil-2)-fenoksi hosilalari sintez qilingan va ularning fizik-kimyoviy xossalari aniqlangan;

reaksiyaning davomiyligi va harorati, organik erituvchilar va katalizatorlar tabiati hamda konsentratsiyasining mahsulotlar unumiga ta'siri aniqlangan;

propargil spirtining sintez qilingan hosilalarining tuzilishi IQ- va YAMR-spektroskopik usullari bilan isbotlangan;

metallarning korroziya tezligiga metall galogenidlarning tabiati va konsentratsiyasining ta'siri tizimli ravishda tadqiq qilinib, faollik qatori tuzilgan;

sintez qilingan ingibitorlar tabiati, konsentratsiyasining korroziya tezligi va metallarning himoya darajasiga ta'siri aniqlangan;

skanerli elektron va atom kuch mikroskoplar va rentgenfazali tahlillar orqali metall korroziya ingibitorlari tomonidan ingibirlashdan oldingi va keyingi metall sirtining tuzilishi o'rganilib, metallarning korroziyadan himoyalaniish darajasi aniqlangan.

fenilpropargil efiri va dietanolamin yordamida fenoksi-(butin-2)-dietanolamin sintez qilingan va texnologik sxemasi ishlab chiqilgan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

metallar korroziya ingibitori sifatida ishlatiladigan ariloksialkinaminlar va N-geterosiklil-N-(butinil-2)-fenoksi hosilalari sintez qilingan;

reaksiyaning davomiyligi va harorati, organik erituvchilar va katalizatorlarning tabiati va konsentratsiyasining asosiy mahsulotlar unumiga ta'siri aniqlangan;

sintez qilingan ingibitorlar tabiati va optimal konsentratsiyasining korroziya tezligi va metallarning himoya darajasiga ta'siri aniqlangan.

fenilpropargil efiri va dietanolaminning aminometillanish reaksiyasi natijasida fenoksi-(butin-2)-dietanolamin sintez qilingan hamda ishlab chiqarishning texnologik parametrlari aniqlangan.

Tadqiqot natijalarining ishonchligi YAMR- va IQ-spektroskopiyasi, rentgenografiya, skanerli elektron va atom kuch mikroskoplari kabi zamonaviy fizik-kimyoviy tahlil usullaridan foydalanilgan holda laboratoriya tadqiqotlari olib borilgan, o'tkazilgan ko'p sonli eksperimentlarning natijalari qoniqarli darajada mutanosibli va miqdoriy tasdiqlash bilan isbotlangan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.

Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati reaksiyaning davomiyligi va harorati, organik erituvchilar tabiati, katalizatorlar tabiati va konsentratsiyasining asosiy mahsulotlar unumiga bog'liqligi bilan propargil spirti hosilalarining sintezi bilan izohlanadi;

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati sintez qilingan moddalarni metallar korroziyasi ingibitori sifatida ishlatishga, ingibitorlarning optimal konsentratsiyasini korroziya darajasi past va yuqori darajada himoyalangan metall materiallarni, ya'ni po'lat St.3 ni ingibirlashda harorat va vaqt davomiyligi ta'sirini aniqlashga xizmat qiladi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. Propargil spirti hosilalarini, metall korroziya ingibitorlari sifatida sintez qilish bo'yicha olib borilgan ilmiy tadqiqotlar bo'yicha olingan natijalar asosida:

sintez qilingan yangi turdagi propargil birikmalarini ingibitorlik xossalarini aniqlash usuli «Navoiy KMK» AJ ning 2022-2026-yillarga mo'ljallangan istiqbolli rejasiga kiritilgan («Navoiy KMK» AJning 2022-yil 22-dekabrda 23/01-01-07/82-son ma'lumotnomasi). Natijada, propargil spirti hosilalari asosida import o'rnini bosuvchi ingibitorlarni olish va hozirgi kunda qo'llanilayotgan metall korroziya ingibitorlari o'rnida qo'llash imkonini bergan;

propargil spirti hosilalari asosida ishlab chiqilgan metall korroziyasi ingibitorlarining samaradorligini aniqlash usuli «Navoiy KMK» ning 2022-2026-yillarga mo'ljallangan istiqbolli rejasiga kiritilgan («Navoiy KMK» AJning 2022-yil 22-dekabrda 23/01-01-07/82-son ma'lumotnomasi). Natijada, ariloksialkinaminlar va N-geterosiklil-N-(butinil-2)-fenoksi hosilalaridan iborat ingibitorlarning metall namunalarini himoyalash darajasi, suv aylanma sistemalari uchun ingibitorlar konsentratsiyasi 50-200 mg/l bo'lgan holda, 82,4-96,7% bo'lish imkonini bergan.

Tadqiqot natijalarining aprotatsiyasi. Tadqiqot natijalari 4 ta respublika miqyosidagi va 3 ta xalqaro konferensiyalarda muhokama qilingan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinishi. Dissertatsiya mavzusi bo'yicha 19 ta ilmiy ish chop etilgan. Shulardan 6 ta maqola, O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasining doktorlik dissertatsiyalari (PhD) asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda, jumladan respublika nashrlarida 3 ta va xorijiy jurnallarda 3 ta maqola nashr etilgan hamda 6 ta EHM uchun dastur guvohnomalari olingan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibi kirish, beshta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiya hajmi 120 betni tashkil etgan.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida olib borilgan tadqiqotning dolzarbligi va unga bo'lgan talab, tadqiqot maqsadi va vazifalari asoslangan, tadqiqot obyekti va predmeti tavsiflangan, tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga mosligi ko'rsatilgan, tadqiqotning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, olingan natijalarning ilmiy va amaliy ahamiyati ochib berilgan, tadqiqot natijalarining amaliyotga qo'llanilishi bo'yicha tavsiyalar, nashr qilingan ishlar va dissertatsiya tuzilishi to'g'risidagi ma'lumotlar keltirilgan.

«Propargil birikmalari sintezini rivojlantirish istiqbollari, sintezning zamonaviy usullari va ularning qo'llanilishi» deb nomlangan dissertatsiyaning birinchi bobida, propargil spirtining galogenli hosilalarini olish jarayonlarini har tomonlama chuqur o'rganish holati va tahlili, propargil efirlari sintezi va ularning xususiyatlari adabiyotlar tahlili asosida aniqlangan.

Propargil spirti hosilalari metallar korroziya ingibitorlari sifatida tahlil qilingan va atsetilen birikmalarining himoya ta'sir mexanizmlari o'rganilgan.

Shuningdek, ingibitorlar qo'llanilganda metall galogenidlar tabiati va konsentratsiyasining metall korroziyasiga ta'sirlari muhokama qilingan. Metallar va ularning qotishmalarini ingibirlash jarayonini o'rganish doirasida olib borilgan ishlarda korroziyaning dolzarb holatlari aniqlangan.

Propargil spirti hosilalariga asoslangan ingibitorli birikmalar bo'yicha zamonaviy adabiyotlar manbalari o'rganib chiqilib, asosiy tanqidiy fikrlar aniqlangan. Shundan kelib chiqib, dissertatsiya ishining maqsadi va vazifalari aniqlangan.

Dissertatsiyaning **«Boshlang'ich xomashyoning xususiyatlari va tadqiqotlarni o'tkazish usullari»** deb nomlangan ikkinchi bobida boshlang'ich xomashyolarning fizik-kimyoviy xossalari va tadqiqotlarni o'tkazish usullari, masalan, YAMR- va IQ-spektroskopiyasi, zichligi, nur sindirish ko'rsatkichi, suyuqlanish temperaturasi hamda Gaussian 09 dasturiy ta'minoti yordamida sintez qilingan moddalar tuzilishini kvant-kimyoviy hisoblashlari amalga oshirilgan.

Dissertatsiyaning **«Propargil spirti hosilalari sinteziga turli omillarning ta'sirini va ularning fizik-kimyoviy xossalarni o'rganish»** deb nomlangan uchinchi bobida propargil spirti asosida ariloksialkinaminlar va N-geterosiklil-N-(butinil-2)-fenoksi hosilalarni sintez qilish jarayoni aniqlangan. Reaksiyaga turli omillar (harorat, katalizatorlar tabiati va konsentratsiyasi, erituvchilarning tabiati va reaksiya vaqtining davomiyligi) ta'sirini aniqlash natijalari ham keltirilgan.

Dastlab, fenol va propargil galogeniddan prop-2-inoksibenzol sintez qilingan bo'lib, so'ng unga ikkilamchi aminlar va formalin ta'sir ettirib Mannix reaksiyasi asosida ariloksialkanaminlar va N-geterosiklil-N-(butinil-2)-fenoksi hosilalari sintez qilingan.

Ariloksialkinaminlar va N-geterosiklil-N-(butinil-2)-fenoksi hosilalarini hosil bo'lish unumiga haroratning ta'siri 40-120°C temperaturalar oralig'ida o'rganildi.

Ariloksialkinaminlar va N-geterosiklil-N-(butinil-2)-fenoksi hosilalari hosil bo'lishining optimal harorati 90-100°C haroratda ekanligi aniqlandi. Temperaturaning 110-120°C ga ko'tarilishi asosiy mahsulot chiqish unumi pasayishiga olib keladi. Bu holat, ehtimol, 110°C dan yuqori haroratlarda, tarkibida uch bog'li ariloksialkinaminlar va N-geterosiklil-N-(butinil-2)-fenoksi hosilalari oligomerlari hosil bo'lishi bilan bog'liq. Buning isboti qatronlarga o'xshash birikma hosil bo'lishi bilan reaksiyon aralashmaning qovushqoqligini oshishi hisoblanadi.

Bundan tashqari, ariloksialkinaminlar va N-geterosiklil-N-(butinil-2)-fenoksi hosilalari chiqish unumiga CuJ, CuBr₂, CuBr, CuCl₂, CuSO₄, Cu(CH₃COO)₂, CuCl kabi katalizatorlar tabiatining ta'siri ham o'rganildi, ularning natijalari 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

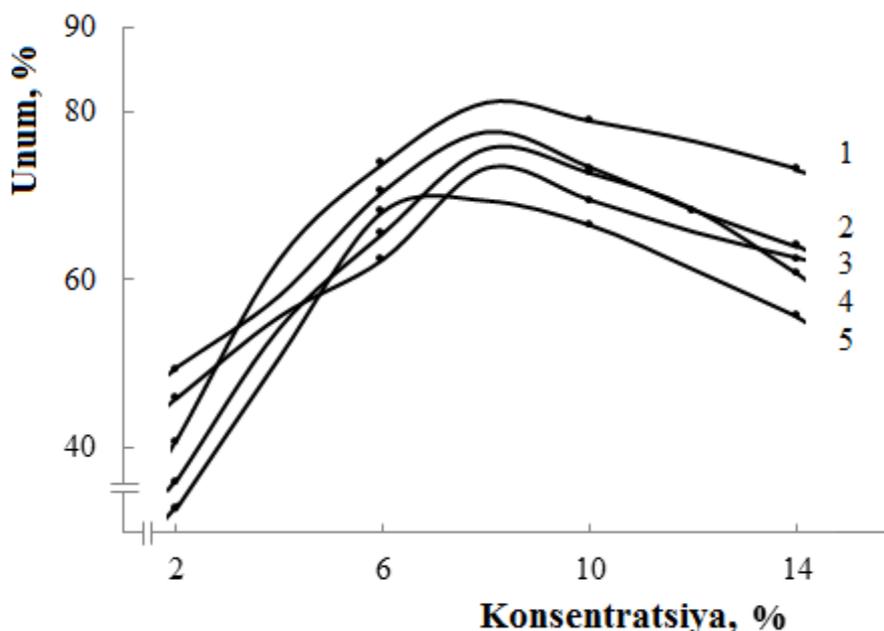
Katalizator tabiatining ariloksialkinaminlar va N-geterosiklil-N-(butinil-2)-fenoksi hosilalarining unumiga ta'siri

№	Struktura formulasi va moddaning nomlanishi	Katalizatorlar						
		Unum, %						
		CuJ	CuBr ₂	CuBr	CuCl ₂	CuSO ₄	Cu(CH ₃ COO) ₂	CuCl
1	 fenoksi-(butin-2)-dimetilamin	38,9	40,1	45,4	52,8	57,6	63,2	73,3
2	 fenoksi-(butin-2)-dietilamin	41,3	46,2	53,6	62,5	65,8	70,6	77,6
3	 fenoksi-(butin-2)-dietanolamin	41,8	48,5	56,2	60,3	67,6	75,9	81,1
4	 fenoksi-(N-butin-2)-piperidin	33,1	38,3	44,6	50,6	59,7	64,2	75,6
5	 fenoksi-(N-butin-2)-morfolin	32,2	37,4	43,5	48,6	54,9	58,7	69,4

O'rganilgan katalizatorlar orasida mis(I)-xlorid ishtirokida unum yuqori bo'lishi aniqlandi. Jumladan, fenoksi-(butin-2)-dimetilamin, fenoksi-(butin-2)-dietilamin va fenoksi-(butin-2)-dietanolaminning hosil bo'lish unumi mos ravishda

73,3 mass. % 77,6 mass.% va 81,1 mass.% tashkil etadi. Buni galogen atomlarining elektrodonorlik xususiyatlari bilan izohlash mumkin, bunda katalizatorlarning katalitik faolligi galogenlarning elektr manfiyligi oshishi bilan ortishi ko'rsatilgan.

Sinovdan o'tgan katalizatorlar orasida mis(I)-xlorid eng yuqori faollikni ko'rsatdi. Shuning uchun ariloksialkinaminlar va N-geterosiklil-N-(butinil-2)-fenoksi hosilalarining hosil bo'lish unumiga mis(I)-xlorid katalizatori konsentratsiyasining ta'siri atroflicha tadqiq qilindi, ularning natijalari esa 1-rasmida keltirilgan.



1-rasm. Mis(I)-xlorid katalizatori konsentratsiyasining ariloksialkinaminlar va N-geterosiklil-N-(butinil-2)-fenoksi hosilalarining hosil bo'lishi unumiga bog'liqligi: 1) Fenoksi-(butin-2)-dietanolamin (FBDEtanolA); 2) Fenoksi-(butin-2)-dietilamin (FBDEA); 3) Fenoksi-(butin-2)-dimetilamin (FBDMA) 4) Fenoksi-(N-butin-2)-piperidin (FBP); 5) Fenoksi-(N-butin-2)-morfolin (FBM)

Tadqiqot natijalarining tahlili (1-rasm) shuni ko'rsatadiki, hosil bo'lgan mahsulotlarning eng yuqori unumi mis(I)-xlorid katalizatorining 8 mass.% konsentratsiyasida namoyon bo'ldi. Masalan, fenoksi-(butin-2)-dimetilamin, fenoksi-(butin-2)-dietilamin, fenoksi-(butin-2)-dietanol-amin, fenoksi-(N-butin-2)-piperidin, fenoksi-(N-butin-2)-morfolinlar-ning shu konsentratsiyada hosil bo'lish unumlari mos ravishda 73,3; 77,6; 81,1; 75,6 va 69,4 mass.% larni tashkil qilgan.

Ma'lumki, reaksiyalar kinetikasiga vaqt davomiyligini ta'siri ham muhim o'rin egallaydi. Aminometillash reaksiyalari 90-100°C da 2-12 soatdan ortiq davom ettirildi. Ariloksialkinaminlar va N-geterosiklil-N-(butinil-2)-fenoksi hosilalarining hosil bo'lish unumi 5-8 soat oralig'ida eng yuqori natijani qayd etgan. Reaksiya jarayonlari 8 soatdan ortiq vaqt davomida olib borilganda asosiy mahsulotlarning hosil bo'lish unumi kamayib boradi. Bu, ehtimol, karbanion tomonidan hosil bo'lgan oraliq π -kompleksning buzilishi va ikkinchidan

karboimmonium ioni bilan birikma hosil bo'lishi bilan izohlanadi, natijada, unumning pasayishiga sabab bo'ladi.

Shuningdek, erituvchilarning tabiati gomogen katalitik reaksiyalarda muhim o'rin tutadi. Shuning uchun ariloksialkinaminlar va N-geterosiklil-N-(butinil-2)-fenoksi hosilalarining hosil bo'lish kinetikasiga ta'sir qiluvchi erituvchilarning tabiati ham o'rganildi. Aminometillash reaksiyasi uchun erituvchi sifatida DMSO, DMFA, TGF va dioksan erituvchilari ishlatilgan.

Tadqiqot natijalarining tahlili shuni ko'rsatdiki, erituvchilarning dipol momenti qiymati kamayishi bilan ariloksialkinaminlar va N-geterosiklil-N-(butinil-2)-fenoksi hosilalarining hosil bo'lish unumi ortadi. Masalan, DMSO dipol moment qiymati 3,96 Kl·m, dioksanniki esa dipol moment qiymati 0,14 Kl·m, fenoksi-(N-butin-2)-piperidinning hosil bo'lish unumi mos ravishda 42,3 va 75,6 mass.% va fenoksida-(N-butin-2)-morfolinniki esa mos ravishda 40,4 va 69,4 mass.% tashkil etadi. Demak, hosil bo'layotgan mahsulotlar unumiga erituvchilarning qutblilik darajasi ta'siri katta ekan. Erituvchilarning samaradorligi bo'yicha tadqiqot natijalariga ko'ra ular quyidagi qatorga joylashtirilgan:

Dioksan > TGF > DMFA > DMSO

Arilpropargil efirlarining aminometillash reaksiyasida mahsulot unumiga ta'sir qiluvchi omillardan yana biri bu vaqt davomiyligidir. Vaqt davomiyligining ariloksialkinaminlar va N-geterotsiklil-N-(butinil-2)-fenoksi hosilalarining hosil bo'lish unumiga ta'siri o'rganildi, natijalari 2-jadvalda keltirilgan.

2-jadval

Ariloksialkinaminlar va N-geterotsiklil-N-(butinil-2)-fenoksi hosilalari hosil bo'lish unumiga reaksiya vaqti davomiyligining bog'liqligi (T=100°C)

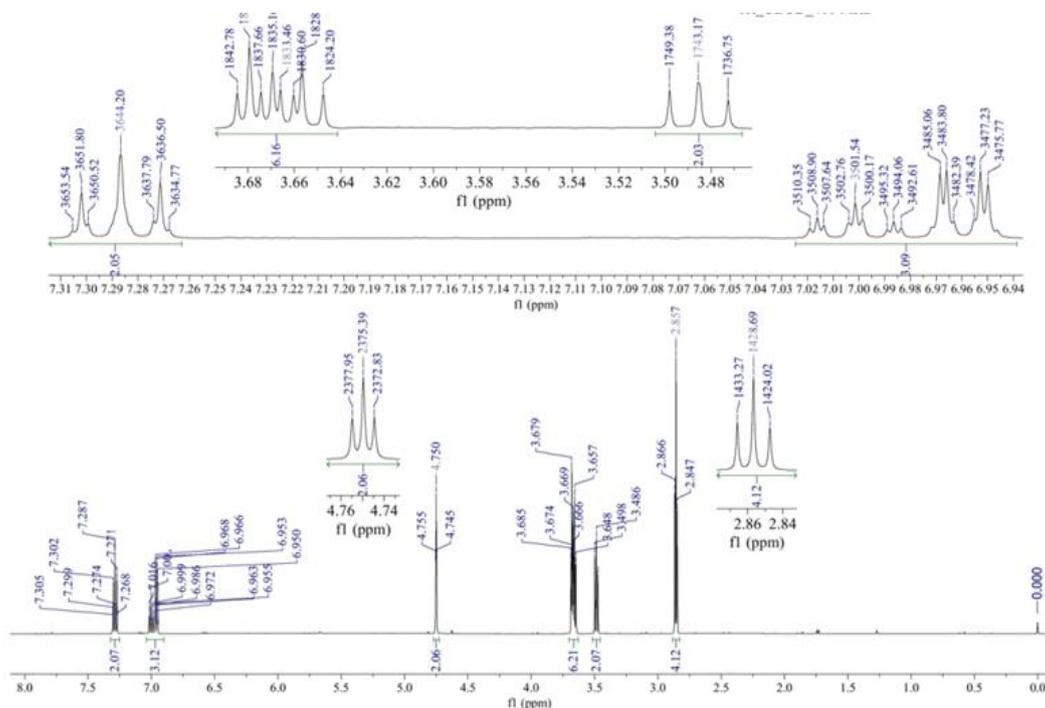
Moddaning nomlanishi	Davomiylilik, soat								
	Unum, %								
	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fenoksi-(butin-2)-dimetilamin	28,5	45,7	60,7	69,4	73,3	71,4	67,6	62,2	57,4
Fenoksi-(butin-2)-dietilamin	24,6	52,7	65,8	73,1	77,6	74,1	71,3	67,8	62,5
Fenoksi-(butin-2)-dietanolamin	31,3	63,4	75,8	80,9	78,2	75,1	71,8	68,4	64,7
Fenoksi-(N-butin-2)-piperidin	21,9	31,6	39,5	47,4	54,9	69,7	75,6	66,7	66,6
Fenoksi-(N-butin-2)-morfolin	23,5	33,7	44,8	54,2	59,4	66,5	69,4	64,1	61,3

Tadqiqot natijalari (2-jadval) shuni ko'rsatadiki, 90-100°C temperatura va reaksiya davomiyligi 6 soatda, eng yuqori unum fenoksi-(butin-2)-dimetilamin va fenoksi-(butin-2)-dietilamin, 100°C da esa fenoksi-(butin-2)-dietanolamin reaksiya davomiyligi 5 soatda va fenoksida-(N-butin-2)-piperidin va fenoksida-(N-butin-2)-morfolinlarda reaksiyaning davomiyligi 8 soat bo'lganda yuqori unumda hosil bo'lishi kuzatildi. Vaqt davomiyligining yanada oshishi mahsulot unumining

pasayishiga olib keladi. Buni reagentlarning tabiati va oligomer, polimer mahsulotlarining hosil bo‘lishi bilan izohlash mumkin.

Sintez qilingan moddalarning suyuqlanish temperaturalari, molekulyar massalari, zichliklari, nur sindirish ko‘rsatkichlari va molekulyar refraksiyalari kabi fizik-kimyoviy xossalari aniqlandi.

Sintez qilingan moddalarning tuzilishi YAMR- va IQ-spektroskopik usullari bilan o‘rganildi. Fenoksi-(butin-2)-dietanolamin YAMR-spektrini tahlil qilganda (2-rasm), proton signallari (H-13 va H-15) 2,84-2,86 m.d., (H-18 va H-19) 3,48-3,50 m.d., (H-14 va H-16) 3,65-3,67 m.d., (H-11) 3,69 m.d., (H-8) 4,74-4,76 m.d., (H-2 va H-6) 6,88-6,90 m.d. va (H-5 va H-3) 7,38-7,41 m.d. ekanligini ko‘rsatadi. Bundan tashqari, tarkibida uglerod (C-13 va C-15) bo‘lgan etanol bilan bog‘langan azot 56,19 m.d., (C-14 va C-16) - 59,18 m.d., (C-11) - 43,11 m.d., uchbog‘ bilan bog‘langan uglerod (C-9) 78,31 m.d., (C-10) 83,91 m.d., (C-8) 54,79 m.d., aromatik halqadagi uglerod atomlari (C-2 va C-6) 115,4 m.d., (C-4) 121,68 m.d., (C-3 va C-5) 129,92 m.d., (C-1) 157,85 m.d. ni ko‘rsatadi. Olingan spektr fenoksi-(butin-2)-dietanolamin tuzilishini tasdiqlaydi.

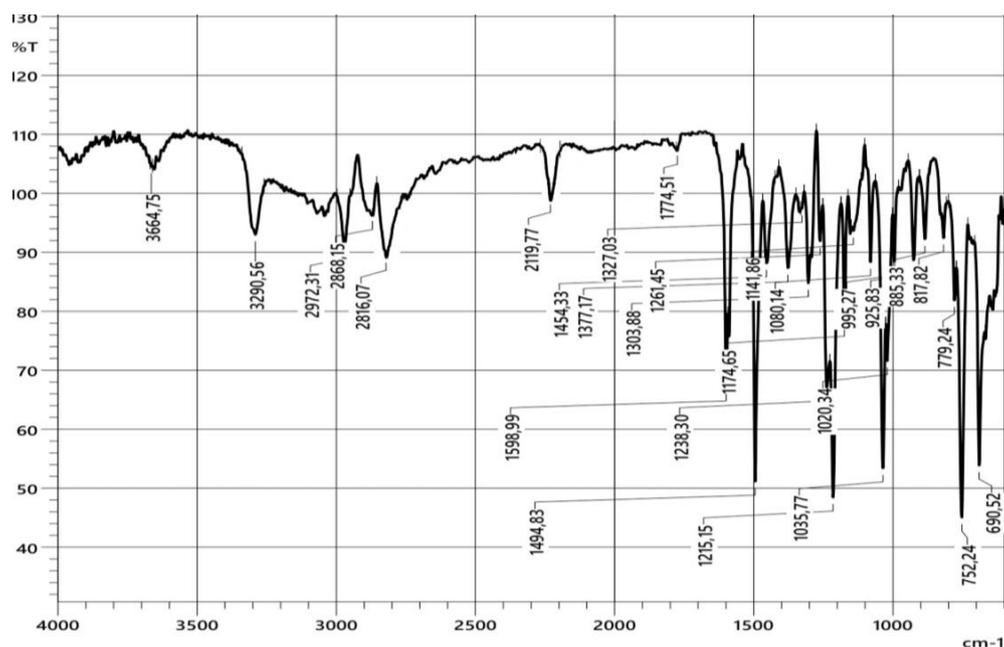


2-rasm. Fenoksi-(butin-2)-dietanolamin ¹H YAMR spektri

Sintez qilingan fenoksi-(butin-2)-dietanolamin namunasining IQ spektrida (2-rasm), 3664 cm^{-1} sohasida -OH guruhiga tegishli kuchsiz valent yutilishlar va shu guruhning deformatsion tebranishlari 1774 cm^{-1} sohada namoyon bo‘ladi. 3290 cm^{-1} sohadagi yutilish chiziqlari $\text{—C}\equiv\text{C—}$ guruhiga tegishli, shu guruhga tegishli deformatsion yutilish chizig‘i 2119 cm^{-1} sohada namoyon bo‘ladi. Shuningdek, spektrda —CH_3 va —CH_2 guruhlarining $2972\text{—}2868\text{ cm}^{-1}$ sohada valent assimetrik tebranishlari mavjud va nosimmetrik valent tebranishlar 2816 cm^{-1} sohada kuzatiladi. Benzol aromatik halqasiga tegishli valent tebranishlari 1599 cm^{-1} , xuddi shu guruhning deformatsion tebranishlariga tegishli yutilish chiziqlari $779\text{—}690\text{ cm}^{-1}$

¹ sohaga to'g'ri keladi. Spekrda $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-}$ $1494\text{-}1454\text{ cm}^{-1}$ sohada intensiv yutilish chiziqlari kuzatiladi. $1377\text{-}1304\text{ cm}^{-1}$ sohada $\text{-CH}_2\text{-N}<$ ga tegishli yutilish chiziqlari kuzatiladi va uchlamchi aminlar guruhiga tegishli intensiv yutilish chiziqlari $1080\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ da kuzatiladi. $1261\text{-}1215\text{ cm}^{-1}$ sohadagi intensiv yutilish chiziqlari $\text{Ar-O-CH}_2\text{-}$ bog'lanishiga tegishli va xuddi shu guruhning deformatsion tebranishlari $1174\text{-}1141\text{ cm}^{-1}$ sohada kuzatiladi. $\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C}$ ga tegishli yutilish chiziqlarini $995\text{-}817\text{ cm}^{-1}$ sohada kuzatish mumkin.

Shunday qilib, fenoksi-(butin-2)-dietanolamin tuzilishi YAMR- va IQ-spektroskopik usullar bilan isbotlangan.



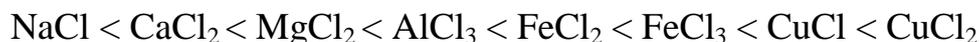
3-rasm. Fenoksi-(butin-2)-dietanolaminning IQ-spektri

Bundan tashqari, umumiy energiya, hosil bo'lish energiyasi, hosil bo'lish issiqligi, elektron energiyasi, atom energiyasi, dipol momenti, kislorod atomi zaryadining kvant kimyoviy hisob-kitoblari ham amalga oshirilgan. Tanlangan molekularning tuzilishi, zaryad taqsimoti, elektron zichligi va energiya xususiyatlarini o'rganish natijalariga ko'ra, ishlatilgan molekularning reaksiya markazlari Gaussian 09 yarim empirik kvant-kimyoviy usuli bilan aniqlangan, bu esa o'z navbatida reaksiya tarkibiy qismlarining o'rganilayotgan molekularining aniq koordinatsiyasi uchun qo'llanilgan.

Dissertatsiyaning «**Metallarning korroziya jarayonlarini o'rganish va ularning propargil spirti hosilalari bilan ingibirlash**» deb nomlangan to'rtinchi bobida galogenidlarning tabiati va ularning konsentratsiyasi, shuningdek, eritmaning temperaturasi qarang metall korroziyasini tizimli o'rganish natijalari keltirilgan (3-jadval). St.3 namunasi natriy xlorid, natriy bromid va natriy yodidning turli konsentratsiyali eritmalari orqali korroziyaga uchratilganda ular orasidagi natriy xlorid ishtirokida metallar korroziya tezligini (KT) bromid va yodidga qaraganda nisbatan 1,78 baravar tezlashtirishi aniqlangan. Natriy

galogenidlar konsentratsiyasining 0,5 % dan 5,0 % gacha oshishi bilan metallarning korroziya darajasi ham taxminan 2,63 marta oshishi aniqlangan.

Kalsiy, alyuminiy, temir(II)-, temir(III)-, mis(I)-, mis(II)-xloridlarining metallar korroziyasi tezligiga ta'siri ham tizimli ravishda o'rganilgan. Olingan natijalar asosida ularning metallar korroziyasiga ta'siri quyidagi faollik qatorida keltirilgan:



Metall xloridlarning korroziya darajasi kukun difraktometr (rentgenfazali tahlil) va skanerli elektron mikroskop yordamida ham o'rganildi.

Olingan natijalar tahlilidan ko'rinadiki, rentgenogrammada metallar sirti yuzasida metallning kimyoviy tarkibi o'zgarishini ko'rish mumkin, Skanerli elektron mikroskopda esa namuna yuzasini o'zgarishi notekis va g'ovakli tuzilishga ega ekanligini ko'rsatdi.

Ariloksialkinaminlar va N-geterotsiklil-N-(butinil-2)-fenoksi hosilalarining korroziya ingibitorlari sifatida ta'siri o'rganilgan, ularning natijalari 3-jadvalda keltirilgan.

Tadqiqot natijalarining tahlili (3-jadval) temperatura oshishi bilan metallarning korroziya darajasi oshishini ko'rsatadi. Misol uchun, 20°C da St.3 namunasida 1,0 % NaCl eritmasi korroziya tezligi $3,05 \cdot 10^{-7}$ g/m²·s (ta'sir qilish vaqti 96 soat), 40°C da esa $6,21 \cdot 10^{-7}$ g/m²·s ni tashkil etadi. Natijada, korroziya darajasi 2,04 baravar oshishi aniqlandi.

3-jadval

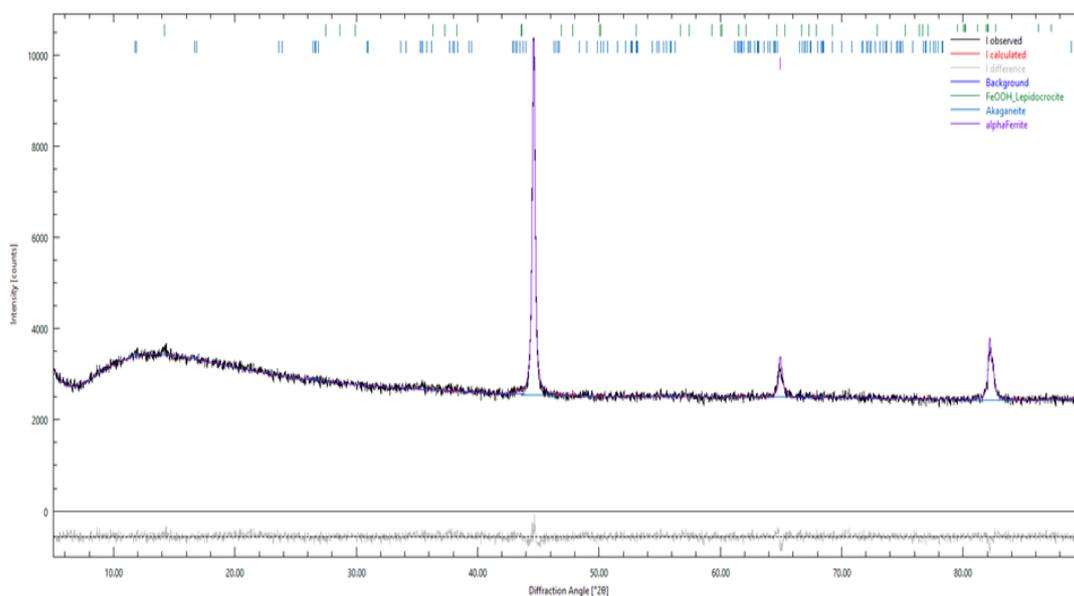
Temperatura, ingibitorlar tabiati va konsentratsiyasining tuzli eritmadagi St.3 ning korroziya tezligiga (KT) va himoya darajasiga (HD) ta'siri ($\tau=96$ soat, NaCl-1,0 mass.%, pH=7)

№	Ingibitorlar nomi	Temperatura, °C					
		20		30		40	
		KT, g/m ² ·s	HD, %	KT, g/m ² ·s	HD, %	KT, g/m ² ·s	HD, %
1.	Boshl. metall (ingibitorsiz)	$3,05 \cdot 10^{-7}$	-	$4,35 \cdot 10^{-7}$	-	$6,21 \cdot 10^{-7}$	-
2.	FBDEtanolA 0,01%	$0,23 \cdot 10^{-7}$	92,5	$0,41 \cdot 10^{-7}$	90,6	$0,84 \cdot 10^{-7}$	86,4
3.	FBDEtanolA 0,05%	$0,16 \cdot 10^{-7}$	94,6	$0,33 \cdot 10^{-7}$	92,4	$0,74 \cdot 10^{-7}$	88,1
4.	FBDEA 0,01%	$0,38 \cdot 10^{-7}$	87,4	$0,67 \cdot 10^{-7}$	84,5	$1,30 \cdot 10^{-7}$	79,1
5.	FBDEA 0,05%	$0,30 \cdot 10^{-7}$	90,2	$0,60 \cdot 10^{-7}$	86,1	$1,14 \cdot 10^{-7}$	81,7
6.	FBDMA 0,01%	$0,56 \cdot 10^{-7}$	81,7	$0,94 \cdot 10^{-7}$	78,3	$1,60 \cdot 10^{-7}$	74,2
7.	FBDMA 0,05%	$0,45 \cdot 10^{-7}$	85,1	$0,84 \cdot 10^{-7}$	80,6	$1,49 \cdot 10^{-7}$	75,9
8.	FBP 0,01%	$0,75 \cdot 10^{-7}$	75,3	$1,18 \cdot 10^{-7}$	72,9	$1,84 \cdot 10^{-7}$	70,3
9.	FBP 0,05%	$0,72 \cdot 10^{-7}$	76,4	$1,14 \cdot 10^{-7}$	73,7	$1,76 \cdot 10^{-7}$	71,6
10.	FBM 0,01%	$0,84 \cdot 10^{-7}$	72,6	$1,29 \cdot 10^{-7}$	70,4	$2,01 \cdot 10^{-7}$	67,8
11.	FBM 0,05%	$0,81 \cdot 10^{-7}$	73,2	$1,22 \cdot 10^{-7}$	71,9	$1,95 \cdot 10^{-7}$	68,5

Tadqiqot natijalarining tahlili shuni ko'rsatadiki, ingibitor konsentratsiyasining oshishi bilan metallar korroziyasi tezligi pasayadi va himoya darajasi esa ortadi. Tadqiqotda ko'rilgan metallar korroziya ingibitorlari orasida FBDEtanolA eng samarali bo'lib chiqdi. Masalan, 0,01 mass.% FBDEtanolA mavjudligida (ta'sir qilish vaqti 96 soat, 20°C temperaturada), korroziya tezligi $0,16 \cdot 10^{-7}$ g/m²·s, St. 3 sirtini himoya qilish darajasi 92,5% ni tashkil qiladi. Xuddi shu sharoitda, 0,05 mass.% FBDEtanolA ta'siri ostida korroziya tezligi $0,23 \cdot 10^{-7}$ g/m²·s va St. 3 sirtini himoya darajasi 94,6% ni tashkil qiladi.

Ariloksialkinamin hosilalari va N-geterotsiklil-N-(butinil-2)-fenoksi hosilalarining ingibitorlik ta'siri rentgenfazali tahlil, skanerli va atom-kuch mikroskoplari bilan o'rganildi.

Rentgenofazali tahlil va skanerli elektron mikroskop yordamida St.3 markali namuna tuzli eritma sharoitida va FBDEtanolA ning turli konsentratsiyalarida tahlil qilinganda olingan namuna 4-rasmda keltirilgan.



4-rasm. 1,0 % natriy xloridning suvli eritmasi va 0,05 %li FBDEtanolA ingibitori tomonidan St. 3 yuzasining rentgenfazali tahlili. (ta'sir qilish vaqti 96 soat, T = 20°C, pH=7)

Tuzli eritmalaridagi va korroziya ingibitorlari muhitidagi namunalar rentgenogrammalarini tahlil qilish shuni ko'rsatadiki (4-rasm), boshlang'ich metall 1,0 % li natriy xlorid eritmasi ishtirokida po'lat yuzasi 40,5 mass.% (Fe) temir, 37,7 mass.% magnetitdan (Fe₃O₄) va 21,8 mass.% akagenitdan (FeO_{0.833}(OH)_{1.167}Cl_{0.167}) iborat minerallar va 0,01 mass. % FBDEtanolA ingibitori qo'shilganda esa po'lat yuzasida 83,6 mass.% temir (Fe), 37,7 mass.% lepidokrokid (γ-FeO(OH)) va 6,6 mass.% akagenit (FeO_{0.833}(OH)_{1.167}Cl_{0.167}) minerallari hosil bo'lganligi aniqlandi. FBDEtanolA ingibitori konsentratsiyasi 0,05 mass.% ga oshishi bilan, metallarning korroziya darajasi pasayadi, buning tasdig'i rentgenfazali tahlil qilish natijalari bo'lib, bu sof temir miqdori oshadi. FBDEtanolA ingibitorining 0,05 % li eritmasi ta'sirida po'latning yuzasi 92,6

mass.% temir (Fe), 1,8 mass.% lepidokrokrit (γ -FeO(OH) va 5,7 mass.% akagenitdan ($\text{FeO}_{0.833}(\text{OH})_{1.167}\text{Cl}_{0.167}$) iborat tahlil natijalarini qayd etdi.

Shuningdek, metallarning yuzasi skanerli elektron mikroskop orqali ham o'rganildi. Tadqiqot natijalarini tahlil qilish shuni ko'rsatadiki, metall korroziya ingibitorlari qo'shilishi va uning miqdorining ko'payishi bilan metall sirtining elementar tarkibi o'zgaradi, ya'ni erkin temir miqdori ortadi.

Shuningdek, St.3 namunasi sirtining morfologiyasi ingibirlashdan oldin va keyingi po'lat sirt yuzasi Agilent 5500 qurilmasi (AQSH) atom-kuch mikroskopi yordamida o'rganildi. St.3 namunalari sirtining topografiyasi tuzli muhitda, ingibitorlarning turli konsentratsiyalarini qo'llash orqali amalga oshirildi. Po'lat namunasi yuzasida kichik, o'rta va katta botiqliklar paydo bo'lib, ularning o'lchamlari aniqlandi.

St.3 namunasi yuzasining ingibitorsiz tuzli muhitda paydo bo'lgan botiqliklar o'lchamlari 95 nm dan 220 nm gacha ekanligi aniqlandi. Bu metall yuzasida korroziya jarayonlarining paydo bo'lishini ko'rsatadi.

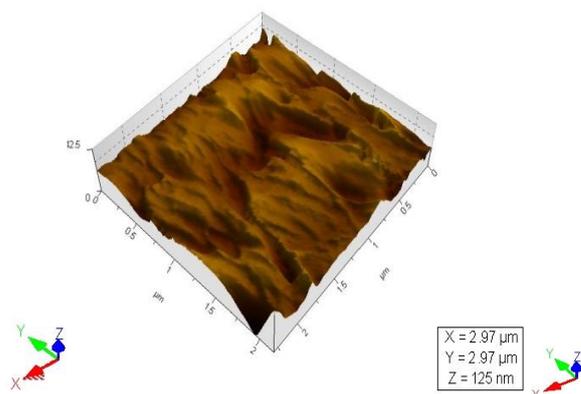
St.3 namunasining yuzasida ingibitorlarning turli konsentratsiyalari qo'llab ko'rilganda kichik botiqliklarning o'lchami 170 nm dan 30 nm gacha pasayganligi, katta botiqlar o'lchami esa 220 nmdan 45 nm gacha pasayganligi aniqlandi.

Tadqiqot natijalari tahlili shuni ko'rsatadiki, metallar korroziyasi ingibitorlari metall yuzasida korroziya jarayonini sekinlashtirishi uchun himoya plyonkasi hosil qiladi.

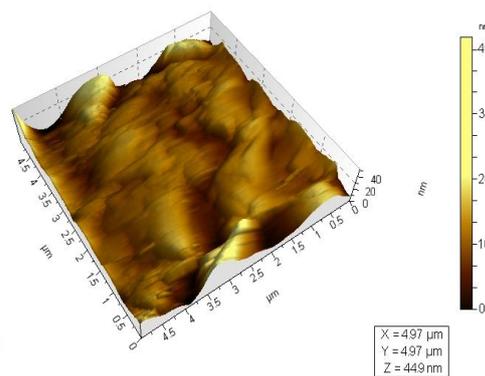
Metallarning korroziya tezligini sekinlashtirish maqsadida sintez qilingan ingibitorlar faolligi quyidagi qatorda keltirilgan:



Dastlabki po'lat namunasi va tuzli muhit ta'sirida po'lat sirt yuzasining atom-kuch mikroskopidagi tasvirlari 5- va 6-rasmlarda keltirilgan.



5-rasm. Dastlabki po'lat yuzasining tasviri



6-rasm. 1% li NaCl eritmasi va FBDEEtanolning 0,05 % li eritmasi ta'siridagi po'lat yuzasining tasviri

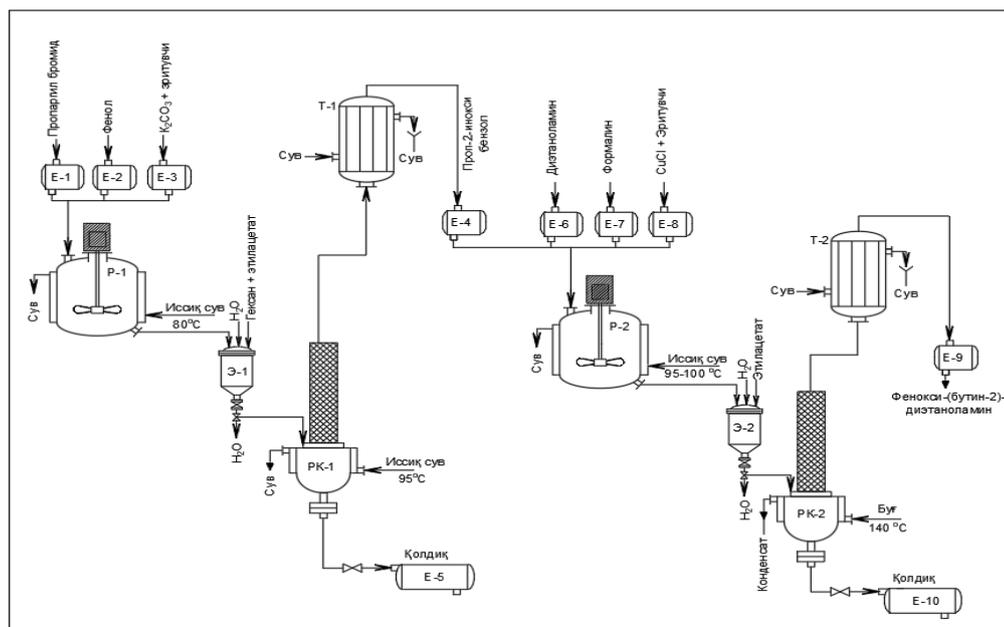
Shunday qilib, rentgen fazali tahlil, skanerlovchi elektron va atom-kuch mikroskoplari yordamida metallar korroziyasini ingibirlash jarayoni asoslangan.

«Propargil spirti asosida ingibitorlarni ishlab chiqarish texnologiyasi va texnik-iqtisodiy asoslari» deb nomlangan dissertatsiyaning beshinchi bobida, propargil bromid va fenoksi-(butin-2)-dietanolamin ishlab chiqarish texnologiyasi

natijalari, shuningdek, fenoksi-(butin-2)-dietanolamindan foydalanishning texnik-iqtisodiy ko'rsatkichlari metall korroziya ingibitorlari sifatida taqdim etilgan.

Oraliq mahsulot sifatida atsetilen asosida propargil bromid ishlab chiqarish texnologiyalari va asosiy mahsulot sifatida propargil bromid asosida fenoksi-(butin-2)-dietanolamin ishlab chiqarish texnologiyasi keltirilgan. Fenoksi-(butin-2)-dietanolamin ishlab chiqarishning texnologik sxemasi 7-rasmda berilgan.

Y-1 idishda sintez qilingan propargil bromid, Y-2 idishdan fenol, Y-3 idishda K_2CO_3 va atseton R-1 reaktoriga aralashtirilgan holda yuboriladi. Reaktorda moddalar $80^\circ C$ da aralashtiriladi va reaksiya 8 soat davom etadi. Reaksiyadan keyin hosil bo'lgan moddalar aralashmasi E-1 ekstraktorga yuboriladi. Ekstraktorda distillangan suv va geksan etilatsetatning 1,5:1 nisbatdagi aralashmasi yordamida organik qismlar ajratiladi. Ajratilgan organik qism rektifikatsion kalonnaga yuboriladi. Rektifikatsion kalonnaga RK-1 berilayotgan harorat $80^\circ C$ ga yetganda, jarayonda hosil bo'lgan prop-2-inoksibenzol IA-1 issiqlik almashtirgich orqali o'tadi va ajratib olinadi. Rektifikatsion kalonnada qolgan chiqindilar uning pastki qismidan Y-5 idishiga yig'iladi.



Y-1-10 gacha xomashyo mahsulotlari va oraliq mahsulotlari uchun idishlar, R-1-2- reaktorlar, E-1-2- ekstraktorlar, RK-1-2- rektifikatsiya kalonnalari, IA-1-2- issiqlik almashish qurilmalari.

7-rasm. Fenoksi-(butin-2)-dietanolamin olish jarayonining texnologik sxemasi

Y-4 idishida prop-2-inoksibenzol, Y-6 idishida dietanolamin, Y-7 idishida formalin, CuCl katalizatori va suvsiz erituvchi dioksan aralashtirilib R-2 reaktoriga yuboriladi. R-2 reaktorida, $95-100^\circ C$ haroratda, reaksiya 5 soatda amalga oshiriladi. Reaksiyadan keyin hosil bo'lgan organik aralashma E-2 ekstraktorga yuboriladi. Ekstraktorda moddalar etilatsetat yordamida bir-biridan ajratiladi. Ajratilgan organik qism RK-2 rektifikatsion kalonnaga yuboriladi. Rektifikatsion kalonnaga berilayotgan harorat $140^\circ C$ ga yetganda, asosiy mahsulot fenoksi-

(butin-2)-dietanolamin IA-2 issiqlik almashtirgich orqali ajratib olinadi. Sovutilgan fenoksi-(butin-2)-dietanolamin Y-9 idishda yig'iladi. Rektifikatsiya kalonnasining pastki qismida hosil bo'lgan chiqindilar Y-10 idishida yig'iladi. Atsetilendan olinadigan propargil spirti asosida ishlab chiqilgan ingibitorlar "Muborak gazni qayta ishlash zavodi" da qo'llanilib kelinayotgan FloGrad MS6217 markali ingibitor bilan metallar korroziyasiga qarshi ingibitorlik xossalari taqqoslandi. Olingan ingibitorlar Belgiyadan import qilib olib kelinadigan FloGrad MS6217 ga nisbatan 8-10% yuqori natijalarni qayd etdi. Ularning texnik-iqtisodiy ko'rsatkichlari ham solishtirildi. Masalan 1-tonna FBDEtanolA ning iqtisodiy samaradorligi 70,2 mln. so'mni tashkil etadi, ushbu mahsulotni xarid qilgan korxonalar va tashkilotlar esa import qilib olib kelinadigan ingibitorlarga nisbatan 466,4 mln. so'mni tejashlari mumkin.

XULOSA

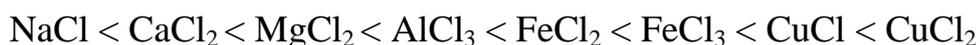
«Propargil spirti asosida metallar korroziyasiga qarshi ingibitorlarning olinishi va qo'llanilishi» mavzusidagi texnika fanlaridan falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi bo'yicha olib borilgan tadqiqotlarga asoslangan holda, nazariy va amaliy ahamiyatga ega bo'lgan quyidagi xulosalar taqdim etildi:

1. Propargil spirti asosida metallar korroziyasiga qarshi yangi ingibitorlar sintez qilindi va turli omillarning (harorat, katalizatorning tabiati va konsentratsiyasi, erituvchilarning tabiati va reaksiyaning davomiyligi) asosiy mahsulotning hosil bo'lish unumiga ta'siri o'rganildi. Asosiy mahsulotlarni yuqori unum bilan hosil bo'lishi uchun harorat 90-100°C, katalizator 5-8 mass.% mis(I)-xlorid, erituvchi sifatida dioksan hamda reaksiyaning davomiyligi 5-8 soat ekanligi aniqlandi.

2. Sintez qilingan moddalarning fizik-kimyoviy xossalari aniqlandi. Ularning tuzilishi YAMR- va IQ-spektroskopik usullari bilan isbotlandi.

3. Propargil spirti asosidagi sintez qilingan birikmalarning reaksiyon markazlari, elektron tuzilishi va energetik xususiyatlari Gaussian 09 dasturi yordamida aniqlandi.

4. Metall galogenidlarning tabiati va konsentratsiyasi, shuningdek, haroratning metallar korroziyasiga ta'siri tizimli ravishda o'rganildi. Metallarning korroziyasi tezligiga ta'sir etuvchi metall galogenidlarining faollik qatori asoslandi:



5. Metall sirtining tuzilishi rentgenfazali tahlil, skanerli elektron va atom-kuch mikroskoplari yordamida o'rganildi. Metall sirti yuzasidagi kichik botiqliklarning o'lchami 170 nm dan 30 nm gacha, katta botiqlar o'lchami esa 220 nmdan 45 nm gacha pasayganligi isbotlandi.

6. Propargil spirti hosilalarining metallar korroziyasini ingibirlash qobiliyati o'rganildi. Ingibitorlarning faolligi quyidagi qator bo'yicha joylashishi isbotlandi:



7. Fenilpropargil efiri va dietanolamindan fenoksi-(butin-2)-dietanolamin ishlab chiqarishning texnologik reglamenti ishlab chiqildi va ularni amalga oshirish bo'yicha tavsiyalar berildi.

8. Fenilpropargil efiri va dietanolamindan fenoksi-(butin-2)-dietanolamin ishlab chiqarish texnologiyasi ishlab chiqildi.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ РнД.17/30.2022.Т.06.03 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ НАВОЙСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
ГОРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

**НАВОЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

АХТАМОВ ДИЛШОД ТУЛКИНОВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ
НА ОСНОВЕ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ**

02.00.14 - Технология органических веществ и материалов на их основе

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам

Навои-2023

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером B2023.1.PhD/T2610.

Диссертация выполнена в Навоийском государственном горно-технологическом университете

Автореферат диссертации написан на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)), размещен на веб-странице Научного совета по адресу www.ndki.uz и информационно-образовательном портале Ziyonet по адресу www.ziyonet.uz.

Научные руководитель: Мухиддинов Баходир Фахриддинович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Амонов Мухтар Рахматович
доктор технических наук, профессор

Каримов Масъуд Убайдулла угли
доктор технических наук, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Национальный университет Узбекистана

Защита диссертации состоится 18 04 2023 года в 14⁰⁰ часов на заседании Научного совета PhD.17/30.07.2022.T.06.03. (Адрес: 210100, г. Навои, ул. Галаба шох, 76. Зал заседаний Навоийского государственного горно-технологического университета. Тел.: 0 (436) 223-23-32; факс: 0 (436) 223-49-66; (e-mail: info@ndki.uz, nsmi@gmail.com).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Навоийского государственного горно-технологического университета (зарегистрирован за № 130). Адрес: 210100, г. Навои, ул. Махмуда Таробий, 72. Тел.: 0 (436) 223-23-32; факс: 0 (436) 223-49-66.

Автореферат диссертации разослан 5.04.2023
(реестр протокола рассылки № 2 от 5.04.2023).



Нурмуродов Т.И.
И.о. председателя Научного совета по присуждению ученых степеней, д.т.н., доцент

Шарипов С.Ш.
Ученый секретарь научного совета по присуждению ученых степеней, PhD

Вапов Х.М.
Председатель научного семинара при научном совете по присуждению ученых степеней, д.т.н., доцент

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире металлофонд достигает более 10 млрд тонн, из которых только на долю Российской Федерации приходится более 1,5 млрд тонн. Убытки, вызываемые коррозией металлов в процессе их длительного хранения, транспортирования и эксплуатации, составляют до 4-5% совокупного национального продукта промышленно развитых стран. В США потери составляют около 80 млрд долларов, в Германии - 50 млрд евро, или 4% от общего произведённого национального продукта, в Японии - около 40 млрд долларов в год. Синтезирование и использование высокоэффективных ингибиторов коррозии на практике даёт возможность внедрение в эту область новейших передовых технологий. Поэтому создание высокоэффективных ингибиторов коррозии является важнейшей задачей и их использование имеет особое значение.

В мире на сегодняшний день проводятся научные исследования по разработке новых полифункциональных ингибиторов химической, электрохимической и биологической коррозии. В связи с этим в данное время, соединения, содержащие азот, фосфор и фосфорорганические соединения, а также производные алкил и ариламины пропаргилового спирта, содержащие тройную связь могут быть использованы для создания ряда полифункциональных ингибиторов коррозии металлов. Исходя из вышеизложенного особое внимание уделяется необходимости разработке технологии синтеза полифункциональных ингибиторов коррозии металлов.

В республике в целях защиты металлов от коррозии в кислотных, солевых, нефтяных и сероводородных средах на основе органических соединений внедряются передовые научно-обоснованные меры по синтезу различных ингибиторов коррозии и совершенствованию технологии их производства, достигается ряд научно-практических результатов. В стратегии действий¹ по дальнейшему развитию Республики Узбекистан намечены важные задачи, направленные на «освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечение на этой основе конкурентоспособных отечественных товаров на внешних и внутренних рынках». Исходя из этих задач, большое научно-практическое значение приобретает синтез трехсвязных и азотсодержащих пропаргильных соединений на основе пропаргилового спирта, применение синтезируемых веществ в качестве ингибиторов коррозии металлов, а также создание многофункциональных ингибиторов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указах Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года за УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», УП - 5368 от 30 октября

¹ Указ Президента Республики Узбекистан №УП-4947 от 7 февраля 2017 г. «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» // Сбоник правовых документов Республике Узбекистан. – Т., 2017. – 103 с.

2019 года «Концепция охраны окружающей среды Республики Узбекистан до 2030 года», в Постановлениях от 20 октября 2018 года ПП-841 «О мерах по реализации национальных целей и задач в области устойчивого развития до 2030 г.» и от 15 марта 2020 года ПП-6079 утверждения Стратегии «Цифровой Узбекистан-2030», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии республики VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. В развитых странах мира проводятся систематические исследования по синтезу ингибиторов коррозии металлов и механизму действия ингибиторов. Особое внимание уделяется созданию высокоэффективных ингибиторов коррозии и их производству. Значительный вклад в развитии синтеза ингибиторов коррозии металлов и их применению внесли ученые N.Hakerman, W.J.Lorenz, G.Trabanelli, M.I.Incorvia, M.A.Quraichi, W.W.Frenier, С.М.Решетников, А.Г.Акимов, Я.М.Колотыркин, В.П.Батракова, Ю.И.Кузнецов, П.С.Фахретдинов, О.П.Кузнецова, А.В.Вахин, М.Хани, С.Н.Степин, П.В.Стрекалов, В.И.Вигдорович, Н.В.Шель, Л.Е.Цыганкова и другие, со стороны которых проводились ряд фундаментальных исследований, по синтезу ингибиторов различных классов соединений, коррозионным процессам, механизму их ингибирования и установлению физико-химических закономерностей.

В нашей республике такие ученые как Ф.К.Курбанов, А.Т.Жалилов, А.Икрамов, Р.С.Тиллаев, Д.Юсупов, Х.И.Акбаров, В.П.Гуро, З.Б.Таджихужаев, Х.С.Бекназаров, Х.Х.Тураев, Б.Ф.Мухиддинов и другие внесли огромный вклад в решении проблем коррозии металлов, синтеза химических соединений, которые могут быть использованы в качестве ингибиторов коррозии металлов на основе местного сырья и промышленных отходов.

На сегодняшний день синтез высокоэффективных ингибиторов на основе пропаргилового спирта и других местных продуктов и разработка на их основе новых полифункциональных ингибирующих систем и определение механизма их действия имеет важное значение для химической промышленности республики.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Навоийского государственного горно-технологического университета на тему А-12-021 «Разработка технологии и испытания новых ингибиторов коррозии на основе местного сырья».

Целью исследования является синтез производных на основе пропаргилового спирта, установление структуры синтезированных веществ и их применение в качестве ингибиторов коррозии металлов.

Задачи исследования:

синтез алкилоксиалкинаминов и N-гетероциклил-N-(бутинил-2)-фенокси производных и исследование их физико-химических свойств;

изучение влияния различных факторов: продолжительности и температуры реакции, природы органических растворителей и катализаторов на выход основных продуктов;

установление структуры синтезированных производных пропаргилового спирта ИК и ЯМР-спектроскопическими методами;

систематические исследования природы и концентрации галоидов металлов на скорость коррозии металлов;

исследование влияний природы и концентрации синтезированных ингибиторов на скорость коррозии и степень защиты металлов;

изучение структуры поверхности металлов до и после ингибирования ингибиторами коррозии металлов методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной и атомно силовой микроскопии.

Объектом исследования являются пропаргиловый спирт, диметил-амин, диэтиламин, диэтаноламин, пиперидин, морфолин, параформ, диметилформамид, диметилсульфоксид, тетрагидрофуран, диоксан, различные катализаторы.

Предметом исследования является синтез пропаргиловых эфиров с диалкиламинами и синтез N-гетероциклил-N-(бутинил-2)-фенокси производных и исследование их физико-химических свойств, а также исследование процесса ингибирования синтезированных веществ в качестве ингибиторов коррозии металлов.

Методы исследования. В диссертационной работе использованы комплексные физико-химические методы исследования, такие как ИК и ЯМР-спектроскопия, рентгенография, сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия и стандартные методы анализа.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

синтезированы арилоксиалкинамины и N-гетероциклил-N-(бутинил-2)-фенокси производные и исследованы их физико-химические свойства;

определены влияние продолжительности и температуры реакции, природы органических растворителей и катализаторов на выход основных продуктов;

установлена структура синтезированных производных пропаргилового спирта ИК и ЯМР-спектроскопическими методами;

систематически исследованы влияние природы и концентрации галоид металлов на скорость коррозии металлов;

определены влияние природы и концентрации синтезированных ингибиторов на скорость коррозии и степень защиты металлов;

структура поверхности металла до и после ингибирования ингибиторами коррозии металлов изучалась с помощью сканирующих электронных и атомных силовых микроскопов и рентгенофазного анализа, определены степени коррозионной защиты металлов.

синтезирован фенокси-(бутин-2)-диэтанолламин с использованием фенилпропаргилового эфира и диэтанолламина и разработана технологическая схема.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

синтезированы производные пропаргиловых эфиров, используемые в качестве ингибиторов коррозии металлов;

определены влияния продолжительности и температуры реакции, природы органических растворителей и катализаторов на выход основных продуктов;

определены влияние природы ингибиторов на скорость коррозии и степень защиты металлов и установлены оптимальные концентрации синтезированных ингибиторов.

в результате реакции аминотетирования фенилпропаргилового эфира и диэтанолламина синтезирован фенокси-(бутин-2)-диэтанолламина и определены технологические параметры производства.

Достоверность результатов исследования. Достоверность полученных результатов подтверждается проведением значительных количеств лабораторных экспериментов и доказаны удовлетворительными сходствами и количественными подтверждениями результатов исследования с использованием современных физико-химических методов анализа, таких как, ЯМР и ИК-спектроскопия, рентгенография, сканирующе-электронная и атомно-силовая микроскопия и другие.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования обусловлена синтезом производных пропаргилового спирта, с зависимостью влияния продолжительности и температуры реакции, природы органических растворителей и катализаторов на выход основных продуктов;

Практическая значимость результатов исследования характеризуется применением синтезированных веществ в качестве ингибиторов коррозии металлов определении оптимальной концентрации ингибиторов, влияния температуры и продолжительности времени на ингибирование металлических материалов с низкой скоростью коррозии и высокой степенью защиты, например как сталь- Ст.3.

Внедрение результатов исследования. На основе проведенных научных исследований по синтезу производных пропаргилового спирта в качестве ингибиторов коррозии металлов получены следующие результаты:

методика определения ингибиторных свойств синтезированных пропаргильных соединений нового типа включено в перспективный план АО «Навоийский КМК» на 2022-2026 годы (справка АО «Навоийский ГМК» № 23/01-01-07/82 от 22 декабря 2022 года). В результате удалось получить на основе производных пропаргилового спирта, импортозамещающие ингибиторы и использовать их вместо применяемых на сегодняшний день ингибиторов коррозии металлов;

методика определения эффективности ингибиторов коррозии металлов, разработанных на основе производных пропаргилового спирта, включена в

перспективный план Навоийского КМК на 2022-2026 годы (справка АО «Навоийский ГМК» № 23/01-01-07/82 от 22 декабря 2022 года). В результате, степень защиты образцов металлов ингибиторами, состоящими из арилоксиалкинаминов и N-гетероцикл-ил-N-(бутинил-2)-фенокси производных, составила 82,4-96,7% с концентрациями ингибиторов 50-200 мг/л. для систем оборотного водоснабжения.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования апробированы на 4 республиканских и 3 международных научно-технических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 19 научных работ, из них в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций (PhD), изданы 6 научных статей, в том числе 3 в республиканских журналах и 3 в зарубежных, а также получено 6 свидетельств программы для ЭВМ.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объём диссертации составляет 120 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики, излагается научная новизна и практические результаты исследования, раскрывается научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения об опубликованных работах и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Перспективы развития синтеза пропаргиловых соединений, современные способы получения и их применение»** по проведенному литературному анализу были определены состояние и анализ всестороннего глубокого изучения процессов получения галогеновых производных пропаргилового спирта, синтез алкил ва арил пропаргиловых эфиров, синтез аминометилирования пропаргиловых эфиров и их свойства.

Проанализированы ингибиторы коррозии металлов на основе производных пропаргилового спирта и приведены механизм защитного действия ацетиленовых соединений, а также обсуждены природа и концентрация галоид металлов и их влияние на скорости коррозии металлов и ингибирования, протекающих при влияние различных сред. Определены актуальные моменты коррозии в работах, выполненных в рамках исследования процесса ингибирования металлов, а также сплавов.

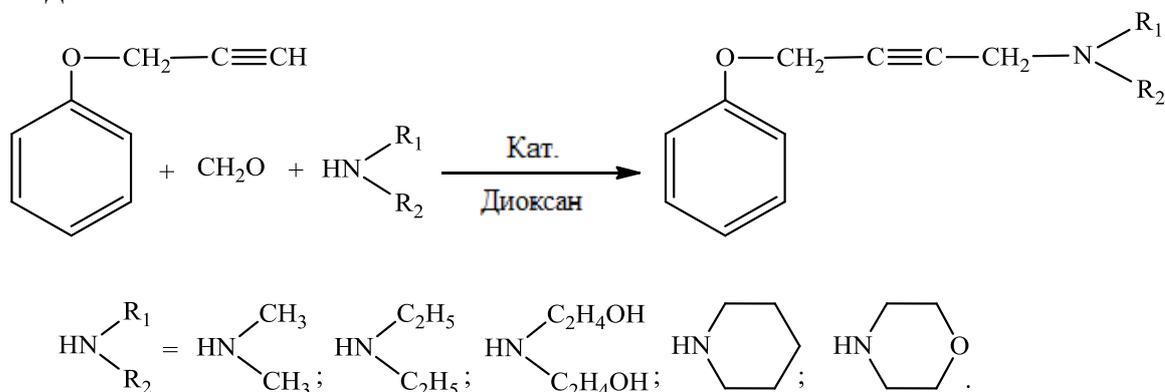
Изучив современные литературные источники по состоянию современных ингибирующих соединений на основе пропаргилового спирта,

определены основные критические моменты. На основании этого определены цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе диссертации «Характеристика исходного сырья и методы проведения исследования» описаны способы и объекты исследований, приведены физико-химические характеристики исходных веществ и характеристики методами исследования, таких как, ЯМР и ИК-спектроскопии, плотность, показатель преломления, температуры плавления, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазовым анализом и атомно-силовой микроскопии, а также проведено кванто-химическое исследование строения синтезированных веществ использованием пакета программ Gaussian 09.

В третьей главе диссертации «Исследование влияния различных факторов на синтез производных пропаргилового спирта и их физико-химические свойства» описан процесс синтеза соединений, образуемых диалкиламинами и N-гетероциклическими соединениями с арилпропаргильными эфирами, зависящих от различных условий реакции (температура, природа катализаторов и их концентрации, природа растворителей и продолжительность реакции).

По следующей схеме реакции, в начале из фенола и пропаргил галогенида был синтезирован проп-2-иноксибензол, потом с полученным продуктом взаимодействовал вторичный амин и формалин (реакция Манниха) и были получены арилоксиалкинамины и N-гетероциклил-N-(бутинил-2)-фенокси производные.



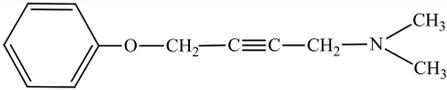
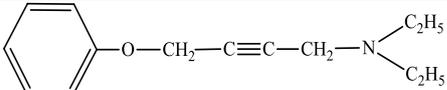
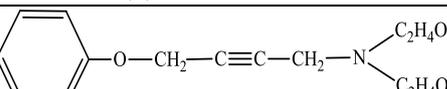
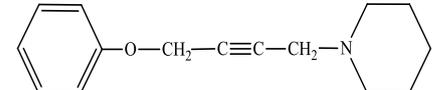
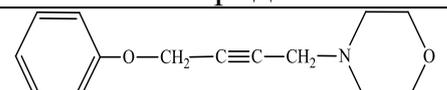
Кат. = CuI; CuBr; CuBr₂; CuCl; CuCl₂; CuSO₄; Cu(CH₃COO)₂.

Изучены влияние температуры на выход арилоксиалкинаминов и N-гетероциклил-N-(бутинил-2)-фенокси производных в интервале температур 40-120°C. Было обнаружено, что оптимальная температура образования арилоксиалкинаминов и N-гетероциклил-N-(бутинил-2)-фенокси производных, является 90-100°C. Дальнейшее повышение температуры до 110-120°C приводит к снижению выхода основного продукта. Это по-видимому обусловлено, тем что, при температуре свыше 110°C образуются олигомеры арилоксиалкинаминов и N-гетероциклил-N-(бутинил-2)-фенокси производных, которые имеют в своем составе тройные связи. Доказательством этого служит повышение вязкости систем образованием смолообразного соединения.

Исследованы также влияние природы катализатора на выход арилоксиалкинаминов и N-гетероциклил-N-(бутинил-2)-фенокси производных, таких как CuBr_2 , CuBr , CuCl_2 , CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, результаты которых представлены в табл.1. Определено, что среди испытанных катализаторов наибольшую активность проявляла однохлористая медь и ацетат меди (II) в присутствии которых выход фенокси-(бутин-2)-диметиламина составляет 73,3 масс.% и 63,2 масс.%, а фенокси-(бутин-2)-диэтиламина 77,6 масс.% и 70,6 масс.%, а фенокси-(бутин-2)-диэтанолamina 81,1 масс.% и 75,9 масс.%, фенокси-(N-бутин-2)-пиперидина 75,6 масс.% и 64,2 масс.%, а у фенокси-(N-бутин-2)-морфолина составляют 69,4 масс.% и 58,7 масс.%, соответственно. Это можно объяснить электродонорными свойствами атомов галогенов, у которых увеличение электроотрицательности ведет к возрастанию каталитической активности катализаторов.

Таблица 1

Влияние природы катализатора на выход арилоксиалкинаминов и N-гетероциклил-N-(бутинил-2)-фенокси производных

№	Структурная формула и название вещества	Катализаторы						
		Выход, %						
1	 фенокси-(бутин-2)-диметиламин	38,9	40,1	45,4	52,8	57,6	63,2	73,3
2	 фенокси-(бутин-2)-диэтиламин	41,3	46,2	53,6	62,5	65,8	70,6	77,6
3	 фенокси-(бутин-2)-диэтанолamin	41,8	48,5	56,2	60,3	67,6	75,9	81,1
4	 фенокси-(N-бутин-2)-пиперидин	33,1	38,3	44,6	50,6	59,7	64,2	75,6
5	 фенокси-(N-бутин-2)-морфолин	32,2	37,4	43,5	48,6	54,9	58,7	69,4

Среди испытанных катализаторов наибольшую активность проявляла однохлористая медь. Поэтому было исследовано зависимость влияния на выход арилоксиалкинаминов и N-гетероциклил-N-(бутинил-2)-фенокси

производных от концентрации однохлористой меди, результаты которых представлены на рис.1.

Анализ результатов исследования (рис.1) показывает, что самый высокий выход образуется при концентрации 8 масс.% катализатора. При этом выход фенокси-(бутин-2)-диметиламина и фенокси-(бутин-2)-диэтиламина составляет 73,3 масс.% и 77,6 масс.%, соответственно, а фенокси-(бутин-2)-диэтаноламина, фенокси-(N-бутин-2)-пиперидина, фенокси-(N-бутин-2)-морфолина составлял 81,1 масс.%, 75,6 масс.%, и 69,4 масс.%, соответственно.

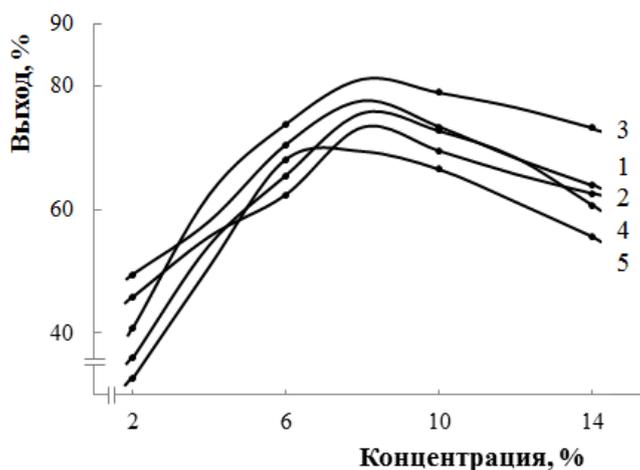


Рис.1 Зависимость концентрации катализатора монохлорида меди от выхода арилоксиалкинаминов и N-гетероцикл-ил-N-(бутинил-2)-фенокси производных: 1) Фенокси-(бутин-2)-диметиламин (ФБДМА); 2) Фенокси-(бутин-2)-диметиламин (ФБДЭА); 3) Фенокси-(бутин-2)-диэтаноламин (ФБДЭтанолА); 4) Фенокси-(N-бутин-2)-пиперидин (ФБП); 5) Фенокси-(N-бутин-2)-морфолин (ФБМ)

Это объясняется тем, что поскольку реакция аминотетилирования продолжается более 10-12 часов при 90-100°C, интенсивность сигнала, связанного с ионом одновалентной и двухвалентной меди, постепенно уменьшается и исчезает через 8-10 часов. Это, по-видимому, объясняется разрушением промежуточного π -комплекса, образуемого карбоанионом, и соединением последнего с ионом карбоиммония, что приводит к уменьшению выхода.

Известно, что природа растворителей играет важную роль в гомогенно-каталитической реакции. Поэтому было также исследована природа растворителей, влияющих на кинетику образования арилоксиалкинаминов и N-гетероцикл-ил-N-(бутинил-2)-фенокси производных.

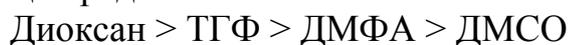
В качестве растворителей для реакции аминотетилирования использовали ДМСО, ДМФ, ТГФ и диоксан.

Анализ результатов исследования показывает, что с уменьшением дипольного момента растворителей возрастает выход арилоксиалкинаминов и N-гетероцикл-ил-N-(бутинил-2)-фенокси производных.

Например, у ДМСО значение дипольного момента 3,96 Кл·м, а у диоксана значение дипольного момента 0,14 Кл·м, выход фенокси-(N-бутин-2)-

пиперидина составляет 42,3 и 75,6 масс.%, а у фенокси-(N-бутин-2)-морфолина составляет 40,4 и 69,4 масс.%, соответственно. Так как, влияние неполярных растворителей на выход продуктов велико.

По результатам, исследования они по эффективности растворителей располагаются в следующей ряд:



Одним из факторов, влияющих на выход продукта в реакции аминотилирования арилпропаргиловых эфиров, является продолжительность времени. Исследовано влияние продолжительности времени на выход арилоксиалкинаминов и N-гетероцикл-ил-N-(бутинил-2)-фенокси производных, результаты которых приведены в табл.2.

Таблица 2

Зависимость выхода арилоксиалкинаминов и N-гетероцикл-ил-N-(бутинил-2)-фенокси производных от продолжительности времени реакции при температуре 100°C

№	Название вещества	Продолжительность, час								
		Выход, %								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Фенокси-(бутин-2)-диметиламина	28,5	45,7	60,7	69,4	73,3	71,4	67,6	62,2	57,4
2	Фенокси-(бутин-2)-диэтиламина	24,6	52,7	65,8	73,1	77,6	74,1	71,3	67,8	62,5
3	фенокси-(бутин-2)-диэтаноламин	31,3	63,4	75,8	80,9	78,2	75,1	71,8	68,4	64,7
4	фенокси-(N-бутин-2)-пиперидин	21,9	31,6	39,5	47,4	54,9	69,7	75,6	66,7	66,6
5	фенокси-(N-бутин-2)-морфолин	23,5	33,7	44,8	54,2	59,4	66,5	69,4	64,1	61,3

Анализ результатов исследований (табл.2) показывает, что при температуре 90-100°C и при продолжительности реакции 6 часов наблюдается самый высокий выход у фенокси-(бутин-2)-диметиламина и фенокси-(бутин-2)-диэтиламина, у фенокси-(бутин-2)-диэтаноламин при продолжительности реакции 5 часов, а у фенокси-(N-бутин-2)-пиперидина и фенокси-(N-бутин-2)-морфолина высокий выход наблюдается за 8 часов протекание реакции. Дальнейшее повышение продолжительности времени приводит к снижению выхода продукта. Это можно объяснить природой реагентов и образованием олигомерных и полимерных продуктов, так как основной продукт содержит тройную связь.

Определены физико-химические свойств синтезированных веществ, таких как: температуры плавления, молекулярные массы, плотности, показатели преломления, молекулярные рефракции.

Структура синтезированных веществ доказаны ЯМР и ИК спектроскопическими методами. Анализ ЯМР-спектра (рис.2) фенокси-(бутин-2)-диэтанолamina показывает, что сигналы протонов (H-13 и H-15) 2,84-2,86 м.д., (H-18 и H-19) 3,48-3,50 м.д., (H-14 и H-16) 3,65-3,67 м.д., (H-11) 3,69 м.д., (H-8) 4,74-4,76 м.д., (H-2 и H-6) 6,88-6,90 м.д., а (H-5 и H-3) составляли 7,38-7,41 м.д. Кроме того, азот связанный этанол содержащим углеродом (C-13 и C-15) составляет 56,19 м.д., (C-14 и C-16) - 59,18 м.д., (C-11) - 43,11 м.д., углероды, связанные тройными связями (C-9) 78,31 м.д., (C-10) 83,91 м.д., (C-8) 54,79 м.д., атомы углерода в ароматическом кольце (C-2 и C-6) 115,4 м.д., (C-4) 121,68 м.д., (C-3 и C-5) 129,92 м.д., (C-1) 157,85 м.д.. Полученный спектр подтверждает, структуру фенокси-(бутин-2)-диэтанолamina.

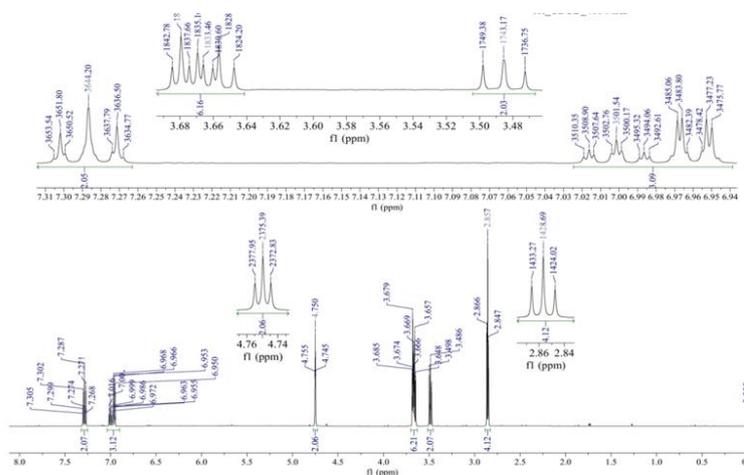


Рис.2. Спектр ^1H ЯМР фенокси-(бутин-2)-диэтанолamina

ИК-спектре (рис.3) синтезированного образца фенокси-(бутин-2)-диэтанолamina слабые валентные полосы поглощения в области 3664 см^{-1} принадлежат группе $-\text{OH}$, а деформационные колебания этой группы проявляются в области 1774 см^{-1} . Полосы поглощения в области 3290 см^{-1} относятся к группе $-\text{C}\equiv\text{C}-$, к этой же группе относится и полоса деформационного поглощения в области 2119 см^{-1} . Также в спектре присутствуют валентные ассиметричные колебания группы $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ в области $2972-2868\text{ см}^{-1}$ и валентно-симметричные колебания в области 2816 см^{-1} . Полоса поглощения 1599 см^{-1} , принадлежащая бензольному ароматическому кольцу, деформационные колебания этой же группы соответствуют области поглощения $779-690\text{ см}^{-1}$. В спектре также наблюдаются интенсивные полосы поглощения группы $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-$ в области $1494-1454\text{ см}^{-1}$. В области $1377-1304\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения, принадлежащие $-\text{CH}_2-\text{N}<$, а интенсивная полоса поглощения при $1080-1020\text{ см}^{-1}$ также принадлежит группе третичных аминов. Интенсивные полосы поглощения в области $1261-1215\text{ см}^{-1}$ принадлежат связи $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}_2-$, а деформационные колебания этой же группы наблюдаются в области $1174-1141\text{ см}^{-1}$. Полосы поглощения, относящиеся к группе $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv$, наблюдаются в области $995-817\text{ см}^{-1}$.

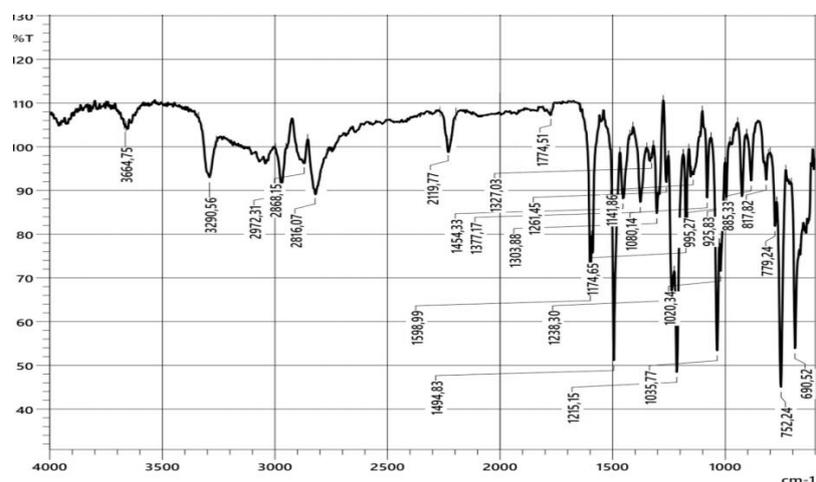


Рис.3. ИК -спектр фенокси-(бутин-2)-диэтаноламина

Таким образом, ЯМР- и ИК- спектроскопическими методами доказана структура фенокси-(бутин-2)-диэтаноламина.

Проведены квантово-химические расчеты общей энергии, энергии образования, теплоты образования, энергии электрона, энергии ядра, дипольного момента, заряда атома кислорода. На основании результатов исследования структуры, распределения зарядов, электронной плотности и энергетических характеристик выбранных молекул полуэмпирическим квантово-химическим методом Gaussian 09 выявлены реакционные центры используемых молекул, которые в свою очередь использованы для конкретной координации исследуемых молекул компонентов реакций.

В четвертой главе диссертации «**Исследование процесса коррозии металлов и ингибирование их производными пропаргилового спирта**» приведены результаты систематического исследования коррозии металлов в зависимости от природы галоидов и их концентрации, а также от температуры раствора. Определено, что среди хлоридов, бромидов и йодидов натрия, хлорид натрия ускоряет скорость коррозии (СК) в 1,78 раз Ст.3, чем бромид и йодид натрия. С увеличением концентрации галоидов натрия от 0,5 масс.% до 5,0 масс.% скорость коррозии металлов также возрастает, примерно 2,63 раз.

Кроме того было проведено систематическое исследование хлоридов других металлов, таких как, кальций, магний, алюминий, двух и трехвалентного железа.

Таким образом, среди испытанных металл галоидов, хлористый алюминий больше всего ускоряет скорость коррозии металлов, а самая низкая скорость иодистого натрия. Они по эффективности располагаются в следующий ряд:



Скорость коррозии хлоридов металлов также оценена на порошковом диффрактометре (рентгенофазовый анализ) и сканирующем электронном микроскопе.

Исследования сканирующей электронной микроскопии показывают, что поверхность образца имеет неровную пористую структуру.

Исследованы влияние температуры, природы и концентрации арилоксиалкинаминов и производных N-гетероциклил-N-(бутинил-2)-фенокси в качестве ингибиторов коррозии, на результаты которых представлены в табл. 3.

Анализ результатов исследования (табл.3) показывает, что с увеличением температуры скорость коррозии металлов возрастает. Например, скорость коррозии образца Ст.3 в 1,0 масс.% растворе NaCl при 20°C (время экспозиции 96 часов) составляет $3,05 \cdot 10^{-7}$ г/м²·ч, а при 40°C $6,21 \cdot 10^{-7}$ г/м²·ч. Установлено, что скорость коррозии увеличивается в 2,04 раза.

Исследованы влияние природы и концентрации ингибиторов на степень коррозии металлов и степень защиты, ингибиторов таких как ФБДЭтанолА, ФБДЭА, ФБДМА, ФБМ и ФБП, результаты которых приведены в табл.3.

Таблица 3

Влияние температуры, природы и концентрации ингибиторов на скорость коррозии (СК) и степень защиты (СЗ) Ст.3 в солевом растворе ($\tau=96$ часов, NaCl-1,0 масс.%, pH=7)

№	Название ингибитора	Температура, °С					
		20		30		40	
		СК, г/м ² ·ч	СЗ, %	СК, г/м ² ·ч	СЗ, %	СК, г/м ² ·ч	СЗ, %
1.	Исх. металл (без ингибитора)	$3,05 \cdot 10^{-7}$	-	$4,35 \cdot 10^{-7}$	-	$6,21 \cdot 10^{-7}$	-
2.	ФБДЭтанолА 0,01%	$0,23 \cdot 10^{-7}$	92,5	$0,41 \cdot 10^{-7}$	90,6	$0,84 \cdot 10^{-7}$	86,4
3.	ФБДЭтанолА 0,05%	$0,16 \cdot 10^{-7}$	94,6	$0,33 \cdot 10^{-7}$	92,4	$0,74 \cdot 10^{-7}$	88,1
4.	ФБДЭА 0,01%	$0,38 \cdot 10^{-7}$	87,4	$0,67 \cdot 10^{-7}$	84,5	$1,30 \cdot 10^{-7}$	79,1
5.	ФБДЭА 0,05%	$0,30 \cdot 10^{-7}$	90,2	$0,60 \cdot 10^{-7}$	86,1	$1,14 \cdot 10^{-7}$	81,7
6.	ФБДМА 0,01%	$0,56 \cdot 10^{-7}$	81,7	$0,94 \cdot 10^{-7}$	78,3	$1,60 \cdot 10^{-7}$	74,2
7.	ФБДМА 0,05%	$0,45 \cdot 10^{-7}$	85,1	$0,84 \cdot 10^{-7}$	80,6	$1,49 \cdot 10^{-7}$	75,9
8.	ФБП 0,01%	$0,75 \cdot 10^{-7}$	75,3	$1,18 \cdot 10^{-7}$	72,9	$1,84 \cdot 10^{-7}$	70,3
9.	ФБП 0,05%	$0,72 \cdot 10^{-7}$	76,4	$1,14 \cdot 10^{-7}$	73,7	$1,76 \cdot 10^{-7}$	71,6
10.	ФБМ 0,01%	$0,84 \cdot 10^{-7}$	72,6	$1,29 \cdot 10^{-7}$	70,4	$2,01 \cdot 10^{-7}$	67,8
11.	ФБМ 0,05%	$0,81 \cdot 10^{-7}$	73,2	$1,22 \cdot 10^{-7}$	71,9	$1,95 \cdot 10^{-7}$	68,5

Анализ результатов исследования показывает, что с увеличением концентрации ингибитора снижается скорость коррозии металлов, а степень защиты возрастает. Среди испытанных ингибиторов коррозии металлов наиболее эффективно оказался ФБДЭтанолА. Например, в присутствии 0,01 масс.% ФБДЭтанолА (время экспозиции 96 часов при температуре 20°C) скорость коррозии составляет $0,23 \cdot 10^{-7}$ г/м²·с, степень защиты поверхности Ст.3 составляет 92,5%. В этих же условиях под воздействием 0,05 масс.% ФБДЭтанолА скорость коррозии составляет $0,16 \cdot 10^{-7}$ г/м²·с, а степень защиты поверхности Ст.3 составляет 94,6%.

Ингибирующее действие производных арилоксиалкиламинов и N-гетероцикл-ил-N-(бутирил-2)-фенокси исследованы рентгенофазовым анализом, сканирующей и атомно-силовыми микроскопами.

Рентгенофазовые анализы и сканирующей электронной микроскопии образца Ст.3 в солевой среде и с использованием различных концентраций ФБДЭтанолА представлены на рис. 4.

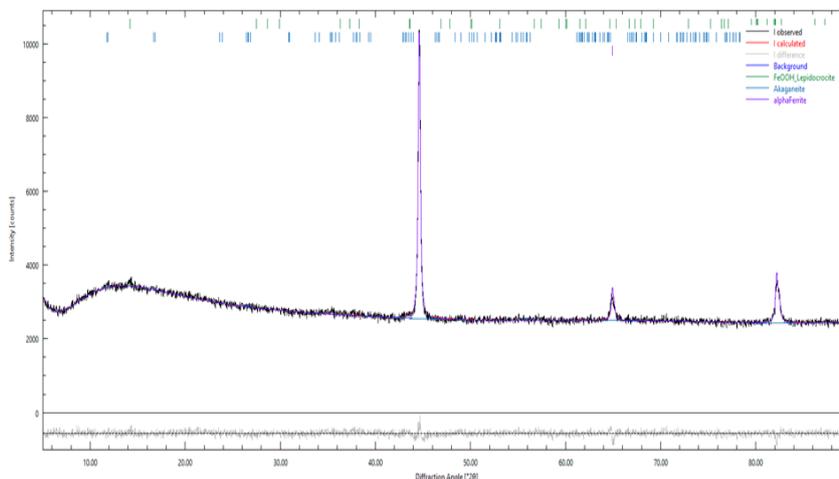


Рис.4. Рентгенофазовый анализ, ингибированный ингибиторами 0,05 масс. % ФБДЭтанолА поверхности Ст.3 в 1,0 масс. % водном растворе хлорида натрия (время экспозиции 96 час., T= 20°C, pH=7)

Анализ рентгенограммы образцов в солевом растворе и рентгенограммы в присутствии ингибиторов коррозии металлов (рис. 4) показывает, что исходный металл в присутствии 1,0 масс.% хлористого натрия поверхность стали состоит 40,5 масс.% из железа (Fe), 37,7 масс.% магнетита (Fe_3O_4) и 21,8 масс.% акагениита ($\text{FeO}_{0.833}(\text{OH})_{1.167}\text{Cl}_{0.167}$), а в присутствии 0,01 масс.% ингибитора ФБДЭтанолА поверхность стали состоит 83,6 масс.% из железа (Fe), 37,7 масс.% лепидокрокит ($\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$) и 6,6 масс.% акагениита ($\text{FeO}_{0.833}(\text{OH})_{1.167}\text{Cl}_{0.167}$). С увеличением концентрации ингибитора 0,05 масс.% ФБДЭтанолА скорость коррозии металлов снижается, доказательством этого служат результаты рентгенофазового анализа, в котором содержание чистого железа возрастает. Например, поверхность стали состоит 92,6 масс.% из железа (Fe), 1,8 масс.% лепидокрокит ($\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$) и 5,7 масс.% акагениита ($\text{FeO}_{0.833}(\text{OH})_{1.167}\text{Cl}_{0.167}$).

Также поверхность металлов исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Анализ результатов исследования показывает, что с добавлением ингибиторов коррозии металлов и увеличением его содержания, элементный состав поверхности металла изменяется, т.е. содержание свободного железа возрастает.

Также морфология поверхности образца Ст. 3 исследована с помощью атомно-силового микроскопа на приборе Agilent 5500 (Agilent, США) в металле сталь марки Ст.3 до и после ингибирования.

Топографию поверхности образцов Ст.3 исследовали в растворе путем применения различных концентраций ингибиторов в солевых средах.

Размеры малой, средней и высокой вогнутости определяли по соответствующим изображениям.

В солевой среде без ингибитора размер углублений на поверхности образца Ст.3 составлял от 95 до 220 нм. Это показывает протекание коррозионного процесса на поверхности металла.

Анализ результатов исследования показывает, что в присутствии ингибитора коррозии металлов и при постепенном увеличении концентрации ингибитора величина углубления снижается от 220 нм до 45 нм. Это свидетельствует о том, что ингибируется процесс коррозии металлов на поверхности металла, образуя защитную пленку.

На основании результатов исследования по ингибированию скорости коррозии металлов, синтезированные ингибиторы по активности располагаются в следующий ряд:

ФБДЭтанолА > ФБДЭА > ФБДМА > ФБП > ФБМ

На рис.5-6 приведён исходный образец Ст.3, подвергшийся коррозии в солевой среде без ингибитора, а также влияние солевой среды, в присутствии различных концентраций ингибиторов, на поверхность образца Ст.3.

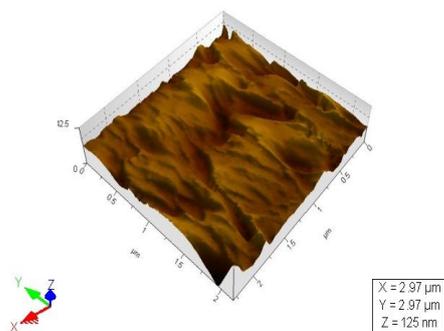


Рис.5. Снимок поверхности исходной стали

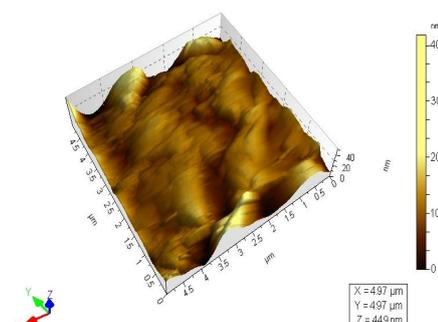


Рис.6. Снимок вмятин, образовавшихся при воздействии 1,0 масс.% раствора NaCl и 0,05 масс.% ФБДЭтанолА на стальную поверхность

Таким образом, доказано ингибирование процесса коррозии металлов методами рентгенофазового анализа, сканирующей и атомно-силовой микроскопии.

В пятой главе диссертации «Технология и технико-экономические обоснования производства ингибиторов на основе пропаргиллового спирта» приведены результаты по технологии получения пропаргилбромида и фенокси-(бутин-2)-диэтанолamina, а также технико-экономические аспекты применения фенокси-(бутин-2)-диэтанолamina в качестве ингибиторов коррозии металлов.

Разработана технология производства пропаргилбромида на основе ацетиленна как в качестве промежуточного продукта и технология получения фенокси-(бутин-2)-диэтанолamina на основе пропаргилбромида как основного продукта. Технологическая схема получения фенокси-(бутин-2)-диэтанолamina, которое приведена на рис.7.

Синтезированный пропаргил бромид из емкости E-1, фенол с помощью емкости E-2, K_2CO_3 из емкости E-3 и растворитель ацетон в смешанном виде направляются в реактор P-1. В реакторе вещества смешиваются при $80^\circ C$ и реакция продолжается в течение 5-часов. Образовавшая смесь веществ после реакции отправляется к экстрактору Э-1. В экстракторе вещества с дистиллированной водой и гексаном разделяют с помощью раствора этилацетата в соотношении 1,5:1. Отделенная органическая часть отправляется в ректификационную колонну РК-1. При достижении температуры в ректификационной колонне $80^\circ C$, эта теплота, образовавшаяся в результате синтеза проп-2-иноксибензола переходит в смесь теплообменника T-1. Остывший проп-2-иноксибензол собирается в емкость E-4. Отходы из ректификационной колонны собираются в емкость E-5 из его нижней части.

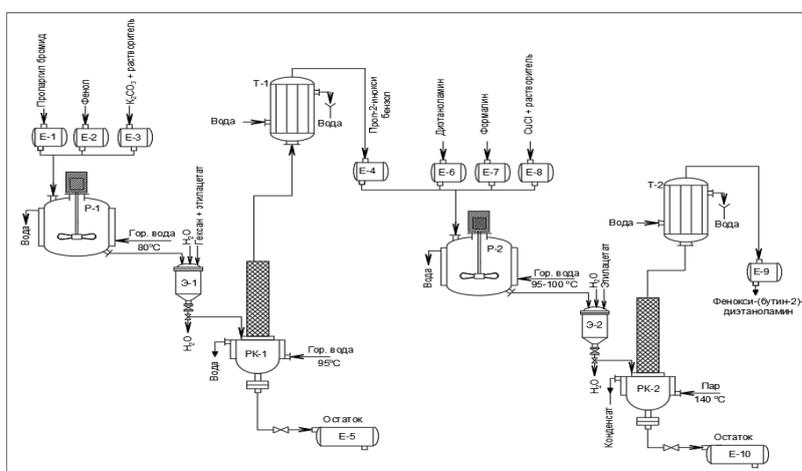


Рис.7. Технологическая схема процесса получения фенокси-(бутин-2)-диэтанолamina: E-1-10-емкости для сырья, продуктов и полупродуктов, P-1-2-реакторы, Э-1-2-экстракторы, РК-1-2-ректификационные колонны, T-1-2-теплообменники.

Синтезированный проп-2-иноксибензол в емкости E-4, в качестве вторичного амина - диэтанолamin в емкости E-6, формальдегид в емкости E-7, в емкости E-8 катализатор $CuCl$ и безводный растворитель диоксан, все они смешиваясь отправляются в реактор P-2. В реакторе P-2, при температуре $95-100^\circ C$ реакция проводится в течение 5-часов. Образовавшийся после реакции раствор отправляется в экстрактор Э-2. В экстракторе вещества с помощью этилацетата отделяют друг от друга. Отделившаяся органическая часть отправляется в ректификационную колонну РК-2. Когда температура достигнет $140^\circ C$ теплота отделившегося фенокси-(бутин-2)-диэтанолamina передается в теплообменник T-2. Остывший фенокси-(бутин-2)-диэтанолamin собирается в емкости E-9. Отходы, образовавшиеся в нижней части ректификационной колонны собираются в емкости E-10.

Ингибиторы, разработанные на основе пропаргилового спирта, полученного из ацетилена, сравнивали с ингибитором марки FloGrad MS6217, используемым на «Мубаракском газоперерабатывающем заводе», по их ингибиторным свойствам в отношении коррозии металлов. Полученный нами ингибитор показал на 8-10% более высокие по

эффективности результаты по сравнению с FloGrad MS6217, импортированным из Бельгии. Также были сравнены их технико-экономические показатели. В итоге экономическая эффективность 1 тонны ФБДЭтанола составляет 70,2 млн. сум, а организации и предприятия, закупившие эти ингибиторы могут сэкономить 466,4 млн. сум по сравнению от импортируемых ингибиторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

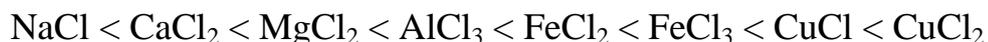
В результате проведенных исследований по диссертационной работе доктора философии (PhD) на тему: «Получение ингибиторов коррозии металлов на основе пропаргилового спирта и их применение», сделаны следующие заключения, имеющие теоретическую и практическую значимость:

1. Синтезированы новые ингибиторы коррозии металлов на основе пропаргилового спирта и определены влияние различных факторов (температуры, природы и концентрации катализатора, природы растворителей и продолжительности времени реакций) на выход основного продукта. Для получения основного продукта с высоким выходом были определены следующие условия: температура 90-100°C, катализатор CuCl 5-8 масс.%, растворитель в виде диоксана и продолжительность реакции 5-8 часов.

2. Определены физико-химические свойства синтезированных веществ. Установлена их структура ЯМР и ИК спектроскопическими методами.

3. Определены реакционные центры, электронная структура и энергетические свойства синтезированных соединений на основе пропаргилового спирта с использованием пакета программ Gaussian 09.

4. Систематически исследованы коррозии металлов в зависимости от природы и концентрации галоид металлов, а также от температуры. Установлен ряд активности галоидов металлов по ускорению процесса коррозии металлов:



5. Исследована структура поверхности металлов методами рентгенофазового анализа, сканирующего электронного и атомно-силового микроскопа. Доказано, что на поверхности металла размер малых вмятин уменьшается от 170 нм до 30 нм, а величина больших вмятин от 220 нм до 45 нм.

6. Исследованы ингибирующие способности синтезированных веществ производных пропаргилового спирта. Определен ряд активности ингибиторов коррозии металлов, которые располагаются в следующем порядке:



7. Разработан технологический регламент получения фенокси-(бутин-2)-диэтанолamina из пропаргилового спирта и диэтанолamina, а также даны рекомендации по их реализации.

8. Разработана технология получения фенокси-(бутин-2)-диэтанолamina из пропаргилового спирта и диэтанолamina.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING SCIENTIFIC DEGREES
PhD.17/30.07.2022.T.06.03 AT THE NAVOI STATE UNIVERSITY OF
MINING AND TECHNOLOGIES**

NAVOI STATE UNIVERSITY OF MINING AND TECHNOLOGIES

AKHTAMOV DILSHOD TULKINOVICH

**PRODUCTION AND USE OF PROPARGYL ALCOHOL BASED ON
THE METAL CORROSION INHIBITORS**

02.00.14 - Technology of organic substances and materials based on them

**DISSERTATION ABSTRACT
OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD) ON TECHNICAL SCIENCES**

Navoi – 2023

The subject of the Doctor of Philosophy (PhD) dissertation is registered with the Higher Attestation Commission under the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan under the number B2023.1.PhD/T2610.

The dissertation was completed at the Navoi state university of mining and technologies.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian, English (resume) is on the website of the Scientific Council (www.ndki.uz) and on the information and educational portal «ZiyoNet» (www.ziyo.net).

Research supervisor:

Mukhiddinov Bakhodir Fakhriiddinovich
doctor of chemical sciences, professor

Official opponents:

Amonov Mukhtar Rakhmatovich
Doctor of Technical Sciences, Professor

Karimov Masud Ubaydulla ogli
doctor of technical sciences, senior researcher

Lead organization:

National University of Uzbekistan

The defense of the dissertation will take place on 18 04 2023 at 14⁰⁰ hours at the meeting of the Scientific Council PhD.17/30.07.2022.T.06.03. (Address: 210100, Navoi, Galaba shoh st., 76. Meeting room of the Navoi state university of mining and technologies. Tel.: 0 (436) 223-23-32; fax: 0 (436) 223-49-66; (e-mail: info@ndki.uz, nsmi@gmail.com).

The thesis can be found at the Information Resource Center of the Navoi state university of mining and technologies (registered under No. 130. Address: 210100, Navoi, st. Mahmud Tarobiy, 72. Tel.: 0 (436) 223-23-32; fax: 0 (436) 223-49-66.

The abstract of the dissertation has been distributed on « 5 » 04 2023 year
Protocol at the register № 2 dated « 5 » 04 2023 year




T.I. Nurmurodov
Vice-chairman of the Scientific Council for
awarding the scientific degrees,
Doctor of Technical Sciences, Associate Professor


S.Sh. Sharipov
Scientific Secretary of the Scientific Council for
Awarding the scientific degrees,
PhD., associate professor


H.M. Vapoev
Chairman of the Scientific Seminar at the Scientific
Council for the award of the scientific degrees,
Doctor of Technical Sciences, associate professor

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of the study is the synthesis of derivatives based on propargyl alcohol, the establishment of the structure of the synthesized substances and their use as corrosion inhibitors for metals.

The object of the research work is propargyl alcohol, dimethylamine, diethylamine, diethanolamine, piperidine, morpholine, paraform, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, tetrahydrofuran, dioxane, various catalysts.

The scientific novelty of the research work follows:

aryloxyalkinamines and N-heterocyclyl-N-(butynyl-2)-phenoxy derivatives have been synthesized and their physicochemical properties have been investigated;

the influence of the duration and temperature of the reaction, the nature of organic solvents and catalysts on the yield of the main products has been determined;

the structure of the synthesized derivatives of propargyl alcohol is established by IR and NMR spectroscopic methods;

the influence of the nature and concentration of metal halides on the corrosion rate of metals has been systematically investigated;

the influence of the nature and concentration of synthesized inhibitors on the corrosion rate and the degree of protection of metals are determined;

the structure of the metal surface before and after inhibition by metal corrosion inhibitors was studied using scanning electron and atomic force microscopes and X-ray phase analysis, the degrees of corrosion protection of metals were determined.

phenoxy-(butin-2)-diethanolamine was synthesized using phenylpropargyl ether and diethanolamine and a technological scheme was developed.

Implementation of the research results. Based on the conducted scientific research on the synthesis of propargyl alcohol derivatives as metal corrosion inhibitors, the following results were obtained:

the determination of the inhibitory properties of synthesized propargyl compounds of a new type is included in the long-term plan of JSC Navoi KMC for 2022-2026 (reference of JSC Navoi MMC No. 23/01-01-07/82 dated December 22, 2022). As a result, it was possible to obtain import-substituting inhibitors based on propargyl alcohol derivatives and use them instead of metal corrosion inhibitors used today;

determination of the effectiveness of metal corrosion inhibitors developed on the basis of propargyl alcohol derivatives is included in the long-term plan of the Navoi KMC for 2022-2026 (reference of JSC "Navoi MMC" No. 23/01-01-07/82 dated December 22, 2022). As a result, the degree of protection of metal samples by inhibitors consisting of aryloxyalkinamines and N-heterocyclyl-N-(butynyl-2)-phenoxy derivatives amounted to 82.4-96.7% with inhibitor concentrations of 50-200 mg/l for recycled water supply systems.

The structure and volume of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, five chapters, a conclusion, a list of references and an appendix. The volume of the dissertation is 120 pages.

E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ LIST OF PUBLISHED WORKS

I bo'lim (I часть; I part)

1. Ахтамов Д.Т., Мухиддинов Б.Ф., Махсумов А.Г., Вапоев Х.М., Бекназаров Х.С. Синтез проп-2-иноксибензола и его производных в присутствии пропаргила бромид // *Universum: Технические науки.* – Москва, 2021. - №2. - С. 24-29 (02.00.00; №1).

2. Джалилов А.Т., Ахтамов Д.Т., Мухиддинов Б.Ф., Махсумов А.Г. Синтез фенокси-(бутин-2)-диэтанолamina и исследование его физико-химических свойств // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. – Ташкент, 2022. - №5. - С. 40-45. (05.00.00; №9).

3. Ахтамов Д.Т., Джалилов А.Т., Мухиддинов Б.Ф., Махсумов А.Г., Тилавова Л.И. Синтез фенокси-(бутин-2)-диэтанолamina и исследование его физико-химических свойств // *Химия и Химическая технология Узбекистана* - Ташкент, 2022. - №3. - С. 38-45 (02.00.00; №3).

4. Ахтамов Д.Т., Мухиддинов Б.Ф., Кодиров С.М., Вапоев Х.М., Шарипов С.Ш. Влияние природы и концентрации галоиды металлов на скорости коррозии металлов // *НамДУ ахборотномаси Узбекистана* - Наманган, 2022. - №9. - С. 39-55 (02.00.00; №18).

5. Ахтамов Д.Т., Мухиддинов Б.Ф., Махсумов А.Г., Шарипов С.Ш. Исследование структуры производных арилпропаргиловых эфиров с диалкиламинами ЯМР и ИК-спектроскопическими методами // *Universum: Химия и биология.* – Москва, 2022. - №3. - С. 24-29. (02.00.00; №2).

6. Ахтамов Д.Т., Мухиддинов Б.Ф., Вапоев Х.М., Шарипов С.Ш. Исследование свойств ингибирования и скорости коррозии металлов с производными арилпропаргиловых эфиров с диалкиламинами // *Universum: Химия и биология.* – Москва, 2023. - №1. - С. 52-62. (02.00.00; №2).

II bo'lim (II часть; II part)

7. Ахтамов Д.Т., Мухиддинов Б.Ф., Турдиева О.Д., Кодиров С.М. Влияние концентрации хлористого кальция на коррозию металлов // «Кимёнинг долзарб муаммолари» Республика илмий-амалий анжумани. - Тошкент, 4-5 февраль 2021й. - 52 б.

8. Ахтамов Д.Т., Мухиддинов Б.Ф., Джалилов А.Т., Кодиров С.М. Влияние температуры и концентрации раствора хлористого алюминия на скорость коррозии металлов // *Материалы республиканской научно-практической конференции с международным участием учёных на тему «Актуальные проблемы химической технологии»* - Тошкент, 10-11-март 2021г. - С. 26-27.

9. Ахтамов Д.Т., Мухиддинов Б.Ф., Кодиров С.М., Самадов С.С. Влияние температуры и концентрации раствора хлористого магния на

скорость коррозии металлов // Материалы международной научно-практической конференции «Проблемы, перспективы и инновационный подход эффективной переработки минерального сырья и техногенных отходов» -Алмалык, 13-14 май 2021г. - С. 265.

10. Ахтамов Д.Т., Мухиддинов Б.Ф., Бекназаров Х.С., Кодиров С.М.. Влияние содержания хлорид-ионов на скорость коррозии металлов // «Металлорганик юкори молекулали бирикмалар соҳасидаги долзарб муаммоларнинг инновацион ечимлари» Халқаро илмий-амалий конференция – Тошкент, 28 май 2021й. 267 б.

11. Ахтамов Д.Т., Мухиддинов Б.Ф., Махсумов А.Г. Синтез фенокси-(бутин-2)-диэтиламина и исследование его некоторых физико-химических свойств // «Кимёнинг ривожиди фундаментал, амалий тадқиқотлар ва уларнинг истиқболлари» мавзусидаги Республика илмий-амалий конференция, - Тошкент, 2022й. 132-133 б.

12. Ахтамов Д.Т., Мухиддинов Б.Ф., Махсумов А.Г., Турдиева О.Д. Синтез фенокси-(бутин-2)-диметиламин // «Кимёнинг ривожиди фундаментал, амалий тадқиқотлар ва уларнинг истиқболлари» мавзусидаги республика илмий-амалий конференция материаллари. - Тошкент, 2022й. 129-130 б.

13. Ахтамов Д.Т., Мухиддинов Б.Ф., Махсумов А.Г., Вапоев Х.М., Шарипов С.Ш. Синтез ингибиторов коррозии металлов на основе пропаргилового спирта и исследование их структуры физико-химическими методами // «Комплексное инновационное развитие Зарафшанского региона: Достижения, проблемы и перспективы» III-международной конференции, - Навои, 27-28 октября 2022г. –С. 481-491.

14. Axtamov D.T., Muxiddinov B.F., Samadov A.R., Djalilov A.T., Qodirov S.M.. Metall xloridlar miqdorini metallar korroziyasi tezligiga ta'sirini hisoblash // O'zbekiston Respublikasi adliya vazirligi huzuridagi intellektual mulk agentligi. № DGU 13570. 15.12.2021y.

15. Axtamov D.T., Muxiddinov B.F., Samadov A.R., Vapoyev H.M., Jo'rayev I.I. Eritma temperaturasining metallar korroziyasiga ta'sirini hisoblash // O'zbekiston Respublikasi adliya vazirligi huzuridagi intellektual mulk agentligi. № DGU 13833. 22.12.2021y.

16. Axtamov D.T., Muxiddinov B.F., Samadov A.R., Tilavova L.I.. Reaksiya vaqti davomiyligining ariloksialkinaminlar hosil bo'lish unumiga bog'liqligini hisoblash // O'zbekiston Respublikasi adliya vazirligi huzuridagi intellektual mulk agentligi. № DGU 18333. 30.08.2022y.

17. Axtamov D.T., Muxiddinov B.F., Beknazarov X.S., Vapoyev H.M.. Temperaturaning ariloksialkinaminlar hosil bo'lish unumiga bog'liqligini hisoblash // O'zbekiston Respublikasi adliya vazirligi huzuridagi intellektual mulk agentligi. №DGU 18334. 30.08.2022y.

18. Axtamov D.T., Muxiddinov B.F., Vapoyev H.M., Sharipov S.Sh.. Mis-(I) xlorid katalizatori konsentratsiyasining fenoksi-(N-butin-2)-piperidin va fenoksi-(N-butin-2)-morfolin hosil bo'lish unumiga bog'liqligini hisoblash // O'zbekiston

Respublikasi adliya vazirligi huzuridagi intellektual mulk agentligi. № DGU 19242. 11.11.2022y.

19. Axtamov D.T., Muxiddinov B.F., Samadov A.R., Sharipov S.Sh.. Temperaturani fenoksi-(N-butin-2)-piperidin va fenoksi-(N-butin-2)-morfolin hosil bo'lish unumiga bog'liqligini hisoblash // O'zbekiston Respublikasi adliya vazirligi huzuridagi intellektual mulk agentligi. № DGU 19242. 11.11.2022y.

Avtoreferat «O‘zbekiston konchilik xabarnomasi» jurnalidan tahririyatida tahrirdan o‘tkazilib, o‘zbek, rus va ingliz tillaridagi matnlar o‘zaro muvofiqlashtirildi.

Bosishga ruxsat etildi: 04.04.2023 yil
Bichimi 60x84 ¹/₁₆, «Times New Roman»
garniturada raqamli bosma usulida bosildi.
Shartli bosma tabog‘i: 3. Adadi 100. Buyurtma № 10.
Tel (93) 955-25-25.

Guvohnoma № 021683
«HUMO PRINT 2020» MCHJ bosmaxonasida chop etildi.
Bosmaxona manzili: Navoiy sh. Guliston - 3 massivi.