

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

BUXORO MUHANDISLIK-TEXNOLOGIYA INSTITUTI

JUMAYEV JABBOR HAMROQULOVICH

**AZOT TUTGAN HALQALI BIRIKMALARNING TO‘YINMAGAN
HOSILALARI SINTEZI, XOSSALARI VA TEXNOLOGIYASI**

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**

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

Jumayev Jabbor Hamroqulovich

Azot tutgan halqali birikmalarning to‘yinmagan hosilalari sintezi, xossalari va
texnologiyasi.....3

Жумаев Жаббор Хамрокулович

Синтез, свойства и технология непредельных производных азотсодержащих
циклических соединений.....21

Jumaev Jabbor Hamroqulovich

Synthesis, properties and technology of unsaturated derivatives of nitrogen
containing ring compounds.....39

E‘lon qilingan ishlar ro‘yxati

Список опубликованных работ
List of published works42

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

BUXORO MUHANDISLIK-TEXNOLOGIYA INSTITUTI

JUMAYEV JABBOR HAMROQULOVICH

**AZOT TUTGAN HALQALI BIRIKMALARNING TO‘YINMAGAN
HOSILALARI SINTEZI, XOSSALARI VA TEXNOLOGIYASI**

02.00.14- Organik moddalar va ular asosidagi materiallar texnologiyasi

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

Navoiy -2023

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2022.4.PhD/T3245 raqam bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya Buxoro muhandislik-texnologiya institutida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengashning veb-sahifasida (www.ndki.uz) hamda «Ziyonet» Axborot-ta'lim portalida (www.ziyonet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar: **Axmedov Vohid Nizomovich**
texnika fanlari nomzodi, professor

Rasmiy opponentlar: **Kadirov Xasan Irgashevich**
texnika fanlari doktori, professor

Nurqulov Fayzulla Nurmuminovich
texnika fanlari doktori, professor

Yetakchi tashkilot: **Namangan muhandislik-texnologiya instituti**

Dissertatsiya himoyasi Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti huzuridagi PhD.17/30.07.2022.K/T.06.03 raqamli Ilmiy kengashning 2023 yil 06.12 soat 14⁰⁰ dagi majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 210100, Navoiy shahri, G'alaba shoh ko'chasi, 76v-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 (141 raqam bilan ro'yxatga olingan). Manzil: 210100, Navoiy shahri, G'alaba shoh ko'chasi, 76v-uy. ko'chasi, Tel.: 0 (436) 223-23-32; faks: 0 (436) 223-49-66.

Dissertatsiya avtoreferati 2023 yil 23.11 kuni tarqatildi.
(2023 yil «23» 11» 7» raqamli reestr bayonnomasi).



[Handwritten signatures in blue ink]

B.F.Muxiddinov
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash raisi, k.f.d., professor

S.Sh. Sharipov
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash ilmiy 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 organik moddalar, ayniqsa, ikkilamchi to‘yingan aminlarning diyenli, atsetilenli hosilalari neft-gaz kimyosi, qishloq xo‘jaligining turli sohalarida, farmatsevtika, kimyo sanoati, lok-bo‘yoq va to‘qimachilik sohalarida keng miqyosda qo‘llanilmoqda. Binobarin, shunday moddalardan insektitsidlar, sorbentlar, maxsus xususiyatli polimerlar, pigmentlar, dorivor preparatlar, fotosezgir materiallar, biologik faol moddalar, rangli plyonkalar, plastiklar, termostabillovchi tolalar va kompozitsion materiallar olish imkonini beradi. Shu sababli azot tutgan birikmalarni vinillash jarayoniga ta’sir etuvchi turli tabiatli katalizatorlar, organik erituvchilar va ularning aralashmalari, shuningdek yuqori asosli muhitlar ishtirokida diyenli, atsetilenli aminlar hosilalarini hamda muhim kimyoviy komponentlar sintez qilish imkoniyatlarini topish muhim ahamiyatga ega.

Bugungi kunda dunyoda azot saqlagan organik moddalarni yuqori bosim va haroratda vinilatsetilen birikmalari bilan birikish reaksiyalari natijasida yuqori unum diyenli aminlar, atsetilenli aminlar sintez qilish va xossalarini o‘rganish hamda ularni amaliyotga tatbiq etish bo‘yicha ilmiy izlanishlar olib borilmoqda. Bu borada, hozirgi kunda azot, fosfor va fosfor organik birikmalarini o‘z ichiga olgan birikmalar, shuningdek faol vodorod atomi tutgan moddalarning vinilatsetilen birikmalarini atmosfera bosimida yuqori asosli sistemalarda olish usullarini yaratish, sintez qilingan mahsulotlarni metallar korroziya ingibitorlari sifatida turli muhitlarda qo‘llashga alohida e’tibor qaratilmoqda.

Respublikamizda so‘nggi yillarda mahalliy xomashyolar atsetilen asosida azot tutgan halqali birikmalarini sintez qilish, ular asosida xalq xo‘jaligi uchun ahamiyatli bo‘lgan metallar korroziyasi uchun qo‘llaniladigan preparat mahsulotlarni ishlab chiqarish va ularni amaliyotda qo‘llash bo‘yicha ilg‘or ilmiy asoslangan chora-tadbirlarni joriy qilib, 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, mahalliy xomashyo bo‘lgan atsetilen asosida organik sintez mahsulotlari ishlab chiqarish usullarini yaratishga, olingan mahsulotlarni tuzilishini, fizik-kimyoviy, texnologik va ekspluatatsion xossalarini yaxshilashga yo‘naltirilgan ilmiy tadqiqotlar muhim ahamiyat kasb etadi.

O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF- 60-sonli «2022-2026-yillarga mo‘ljallangan Yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi respublikasi qishloq xo‘jaligini rivojlantirishning 2020-2030 yillarga mo‘ljallangan strategiyasini tasdiqlash to‘g‘risida»gi, 2019-yil 3-apreldagi PQ-4265-sonli «Kimyo

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.

sanoatini yanada isloh qilish va uning investitsiyaviy jozibadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida»gi hamda 2018-yil 25-oktyabrdagi PQ-3983-sonli «O'zbekiston Respublikasida kimyo sanoatini jadal rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida»gi Qarorlari, shuningdek mazkur faoliyatga tegishli me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni bajarishga ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada

i Tadqiqotning Respublika ilm-fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga muvofiqligi. Mazkur tadqiqot Respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining VI. «Kimyo texnologiyalar va nanotexnologiyalar» ustuvor yo'nalishiga muvofiq bajarilgan.

Muammoning o'rganilganlik darajasi. Dunyoning yetakchi olimlari uchbog' va qo'shbog' tutgan birikmalar va ularning hosilalari vinilbirikmalarni atsetilen asosida sintez qilish bo'yicha tadqiqotlar olib bormoqdalar.

Chet el mamlakatlarida bu yo'nalishda O.N.Temkin, B.A.Trofimov, L.B.Fisher, R.M.Flid, I.L.Kotlyarevskiy, A.V.Shelkunov, B.Gusev, A.A.Petrov, Paru Ram Pao, L.Panivnika, Yoko Yamamoto, Biao Jiang kabi atoqli olimlarni ilmiy tadqiqot ishlari diqqatga sazovordir.

Respublikamizda atsetilen kimyosi sohasida K.M.Axmerov, A.G.Maxsumov, A.Ikromov, B.F.Muxiddinov, D.Yusupov, T.S.Sirliboyev, S.E.Nurmonov, A.T.Djalilov, D.X.Mirxamitova va boshqalar tomonidan turli sintezlar, atsetilen birikmalarning ingibitorlik xossalari, atsetilen asosida geterotsiklik birikmalar sintezi va faol vodorodli organik birikmalarni vinillash sohasida ilmiy izlanishlar olib borilgan va davom ettirilmoqda. Respublikamizda metallar korroziyasi muammolarini hal qilishda, ingibitorlik xossalarni namoyon qiluvchi kimyoviy birikmalarni sintez qilishda va ingibirlovchi sistemalarni yaratishda T.D.Siganov, R.S.Tillayev, A.Ikramov, A.T.Djalilov, F.K.Kurbanov, Z.B.Tadjixodjayev, D.Yusupov, X.I.Akbarov, H.Qodirov, H.S.Beknazarov kabi olimlar o'zlarining tadqiqotlari bilan hissa qo'shganlar.

Ilmiy-texnik adabiyotlar tahlili shuni ko'rsatdiki, yenin uglevodorodlarini olish usullari, azot tutgan halqali birikmalarni diyenli aminlar, atsetilenli aminlarning hosilalari sintezi va ularni olish texnologiyasini ishlab chiqish muammosi vinillash jarayoniga yangi katalizator avlodlarini qo'llash, azot saqlagan geterotsiklik birikmalarni vinilatsetilen bilan vinillash jarayoni asosida neft sanoati, qishloq xo'jaligi va tibbiyotda foydalanish mumkin bo'lgan vinilbirikmalarni sintez qilish hamda ulardan korroziya ingibitorlarini olish, shuningdek, ushbu jarayonlardagi katalitik sistemalarining rolini tadqiq qilish kabi muammolar yetarli darajada o'rganilmagan.

Dissertatsiya mavzusining dissertatsiya bajarilayotgan oliy ta'lim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari bilan bog'liqligi. Dissertatsiya tadqiqoti Buxoro muhandislik-texnologiya instituti ilmiy-tadqiqot ishlari rejasiga muvofiq №37-22-son "Antibakterial kompozitsiya uchun tarkib ishlab chiqish va texnologiyasini yaratish" mavzusidagi fundamental-amaliy loyiha doirasida bajarilgan.

Tadqiqot maqsadi azot tutgan halqali birikmalarni yuqori asosli sistemalarda

vinilatsetilen ishtirokida qo'shbog' va uchbog' saqlagan aminlar hamda ularning hosilalarini olish texnologiyasini yaratishdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

piperidin, morfolinni vinilatsetilen ishtirokida atmosfera bosimida birikish reaksiyasi natijasida mos ravishda qo'shbog' va uchbog' saqlagan aminlarning olish jarayoni kinetikasini o'rganish;

ikkilamchi halqali aminlardan qo'shbog' va uchbog' saqlagan hosilalarni olish jarayoni uchun katalitik sistemalar yaratish va ta'sirini tadqiq qilish;

tanlangan ikkilamchi azotli geterotsiklik birikmalar va ular asosida olingan qo'shbog' va uchbog' saqlagan aminlar hosilalarni kvant-kimyoviy o'rganish;

sintez qilingan moddalarni fizik-kimyoviy xossalarini va ingibirlash xususiyatini o'rganish;

Ingibitorlarning olinish texnologiyasini yaratish va ishlab chiqarish jarayonida qo'llanish imkoniyatlarini o'rganish.

Tadqiqotning obyekti sifatida morfolin, piperidin, atsetilen, suv, ishqor, DMSO, simob sulfat, sanoat aylanma suvi olingan.

Tadqiqotning predmeti azot saqlagan geterotsiklik birikmalarni geterogen-katalitik allenlash, sanoat aylanma suvlaridagi ingibirlash xususiyatlari hisoblanadi.

Tadqiqotning usullari. Dissertatsiya ishini bajarishda geterogen-katalitik allenlash, ^1H YaMR - spektroskopiya, IQ-spektroskopiya, raman-spektroskopiya, xromato-mass spektroskopiya, elektron-skannerlovchi mikroskopiya, gravimetrik, optik, kvant-kimyoviy (PM-3, MNDO-3) yarim empirik usullaridan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

morfolin, piperidinning vinilatsetilen bilan katalitik birikish jarayoni atmosfera bosimida tabiati turlicha bo'lgan erituvchilar va katalizatorlar ta'sirida aminlarga vinilatsetilen birikish jarayoni kinetikasi asoslangan;

KOH-DMSO yuqori asosli sistemada tanlangan aminlarni vinilatsetilenga birlashtirishda asosan N-morfolinbutadiyen-2,3, va N-piperidinbutadiyen-2,3 hosil bo'lish imkoniyatlari va texnologik jarayonni olib borishning maqbul sharoiti aniqlangan;

qo'shbog' va uchbog' saqlagan aminlarning hosilalari ishlab chiqarish jarayonida ingibitor sifatida qo'llanilishi yuqori samarador ekanligi isbotlangan;

uchbog' saqlagan aminlardan tegishli karbonil tutgan ingibitorlar sintez qilingan va texnologik sxemasi ishlab chiqilgan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

piperidin, morfolinni vinilatsetilen bilan atmosfera bosimida birikish natijasida ularning diyenaminli hosilalari sintez qilingan;

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

N-morfolinbutadiyen-2,3, va N-piperidinbutadiyen-2,3 asosida N-morfolinbutanon-2 hamda N-piperidinbutanon-2 sintez qilingan hamda ishlab chiqarishning texnologik parametrlari aniqlangan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi tadqiqotlarda olib borilgan zamonaviy fizik-kimyoviy (^1H YaMR, IQ, raman, xromato-mass spektroskopiya, elektron-skannerlovchi mikroskopiya, gravimetrik, kvant-kimyoviy va boshqa vositalar) usullari, spektral usullardan olingan natijalar Hyper Chem va Gaussian09 zamonaviy kompyuter dasturlarida tekshirilishi bilan isbotlangan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.

Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati morfolin, piperidinning vinilatsetilen bilan katalitik birikish jarayoniga reaksiyaning davomiyligi, harorati, organik erituvchilar tabiati, katalizatorlar tabiati va konsentratsiyasining asosiy mahsulotlar unumiga bog'liqligi aniqlanganligi, sintez qilingan moddalarning samarali ingibitor sifatida qo'llanilishi bilan izohlanadi;

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati atmosfera bosimi sharoitida morfolin va piperidin asosida metallar korroziyasi sifatida qo'llaniladigan ingibitorlarni sintez qilish, texnologik jarayonning maqbul sharoitlarini aniqlash, ingibitorlarning optimal konsentratsiyasini hamda ularni qo'llash imkoniyatlarini baholashga xizmat qiladi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. Azot tutgan halqali birikmalarning to'yinmagan hosilalari sintezi, xossalari va texnologiyasi bo'yicha olingan natijalar asosida:

sintez qilingan N-piperidinbutanon-2, N-morfolinbutanon-2 ingibitorlari "Sho'rtan gazkimyo majmuasi" MCHJda amaliyotga joriy etilgan ("Sho'rtan gazkimyo majmuasi" MCHJ ning 2022-yil 26-dekabrdagi 50-13/1348-son ma'lumotnomasi). Natijada, sintez qilingan N-piperidinbutanon-2, N-morfolinbutanon-2 larni ingibitorlar sifatida sanoat aylanma suvlarida qo'llash metall konstruksiyalarini himoya qilish imkonini bergan;

tarkibiga uchlamchi amin hamda donor atomlari bo'lgan ingibitorlar "Sho'rtan gazkimyo majmuasi" MCHJda amaliyotga joriy etilgan ("Sho'rtan gazkimyo majmuasi" MCHJ ning 2022-yil 26-dekabrdagi 50-13/1348-son ma'lumotnomasi); Natijada, N-piperidinbutanon-2, N-morfolinbutanon-2 ingibitorlaridan foydalanish import o'rnini bosuvchi mahsulot olish va iqtisodiy samaradorlikka erishish imkonini bergan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Mazkur tadqiqot natijalari 2 ta xalqaro va 4 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida muhokama qilingan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinishi. Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 12 ta ilmiy ish chop etilgan, shulardan O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining doktorlik dissertatsiyalari (PhD) asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 6 ta maqola, jumladan, 2 ta respublika va 4 ta xorijiy jurnallarda nashr etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibi kirish, to'rtta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiya hajmi 113 betni tashkil etgan.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida o‘tkazilgan tadqiqotlarning dolzarbligi va zarurati asoslangan, tadqiqotning maqsadi va vazifalari, obyekti va predmetlari tavsiflangan, 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 yoritilgan, natijalarni amaliyotga joriy qilish, nashr etilgan ilmiy ishlar va dissertatsiya tuzilishi bo‘yicha ma‘lumotlar keltirilgan.

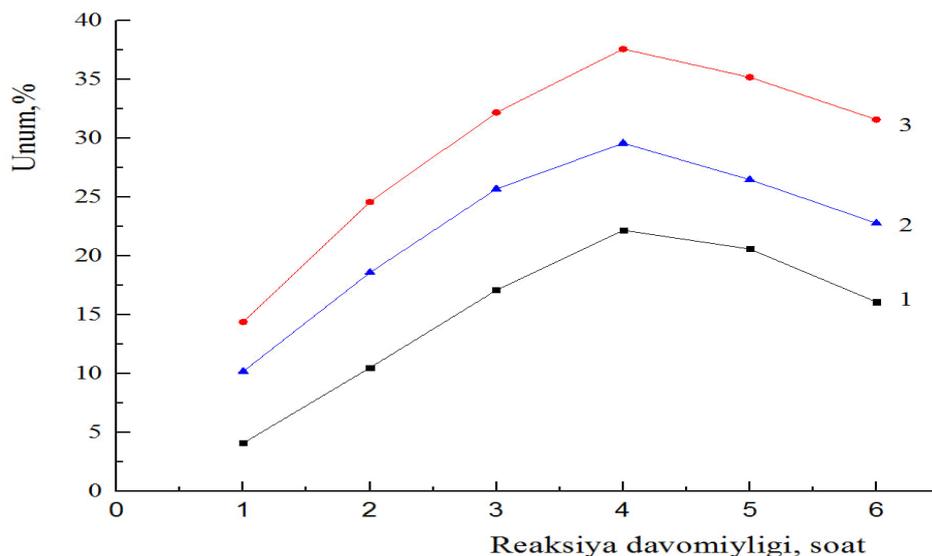
Dissertatsiyaning “Geterotsiklik birikmalar kimyosida tadqiqotlarning rivojlanish tendensiyasi” deb nomlangan birinchi bobida to‘yingan halqali ikkilamchi aminlar kimyosining rivojlanish tendensiyasi, morfolin asosida, samarali korroziya ingibitorlarini yaratish sohasidagi tadqiqotlarning rivojlanish istiqbollari va zamonaviy holati to‘g‘risidagi ma‘lumotlar keltirilib tahlil qilingan.

Dissertatsiyaning **“Boshlang‘ich xomashyoning xususiyatlari va tadqiqotlarni o‘tkazish usullari”** deb nomlangan ikkinchi bobida esa tadqiqot uchun tanlangan moddalarning fizik-kimyoviy ko‘rsatkichlari va sintez usullari asoslangan, vinilatsetilen bilan birikish jarayoni usullari, sintez qilingan birikmalarning tarkibini analiz qilish bilan bir qatorda tajriba uslubiyoti keltirilgan.

Dissertatsiyaning **“Ikkilamchi aminlarga vinilatsetilening birikish jarayoni tadqiqoti, sintez qilingan moddalarning xossalari”** deb nomlangan uchinchi bobi 3 ta paragrafdan iborat bo‘lib, vinilatsetilen asosidagi to‘yingan halqali ikkilamchi aminlarning tarkibida qo‘shbog‘ va uchbog‘ tutgan hosilalarini olish va ularning fizik-kimyoviy xossalari o‘rganish, to‘yingan halqali ikkilamchi aminlarning uchbog‘ saqlagan hosilalardan karbonillash reaksiyasi hamda moddalarning kvant-kimyoviy tahlili aks ettirilgan. To‘yingan halqali ikkilamchi aminlar o‘zining asoslik tabiatiga hamda siklik xossaga ega ekanligi bilan ajralib turadi. To‘yingan halqali ikkilamchi aminlarning faolligini oshirish, tarkibiga allen yoki uchbog‘ saqlagan hosilalarni kiritish ham nazariy, ham amaliy ahamiyatga ega. Buning sababi bunday birikmalar o‘zining reaksiya qobiliyati yuqoriligi bilan boshqa moddalardan ajralib turadi, shuningdek, hosil bo‘lgan birikmalar orqali katalizatorlar, biologik faol birikmalar va korroziya ingibitorlarini sintez qilish mumkin. Bir qancha olimlar vinillovchi agent sifatida faqat atsetilendan foydalanib kelishgan. Ammo bizning tadqiqotlarmizning farqi shundaki, vinillovchi agent sifatida atsetilen emas, vinilatsetilen tanlandi. Vinilatsetilen uslubiyot bo‘yicha sintez qilindi. O‘rtacha haroratda tozalab olingan vinilatsetilen katalizator ishtirokida morfolin bilan birikish reaksiyasi olib borildi. Reaksiyaning optimal sharoiti tanlanib, sintez amalga oshirildi. Amalga oshirilgan tajribalar natijalari va zamonaviy tekshirish usullari yordamida reaksiyaning yo‘nalishi quyidagicha taklif etildi. Sintez qilingan moddaning tuzilishidan ko‘rinib turibdiki, uning tarkibidagi uchbog‘ va kumillashgan diyen hisobiga unga turli xil funksional guruhlarni kiritish mumkin, shuningdek, amin guruhning reaksiya qobiliyati yuqoriligi ham uning hosilalarini sintez qilish imkonini beradi.

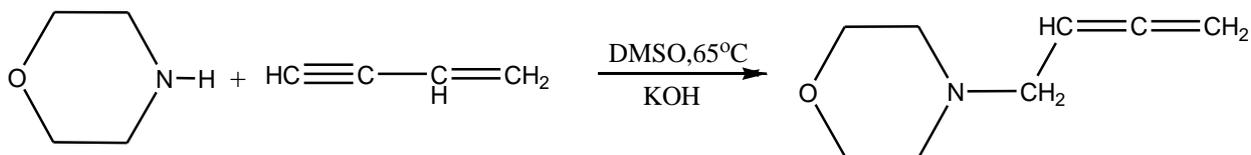
Atsetilendan farqli holda vinillovchi agent sifatida vinilatsetilendan foydalanilganda qo‘shbog‘ soni bittaga ortadi, ya‘ni, diyenli hosila olinadi.

Atsetilen oʻrniga toʻyingan halqali ikkilamchi aminlar bilan turli xil asosli muhitda vinilatsetilenning birikish reaksiyasi olib borilganda, bular orasida eng yuqori reaksiya unumiga ega boʻlgani ham KOH/DMSO boʻldi. KOH/DMSO sistemasining yuqori asoslilik xususiyatining mohiyati kationlarning kuchli, anionlarning esa kuchsiz solvatlanishi bilan bogʻliq. Bundan tashqari, KOH ning dimetilsulfoksidda oz eruvchanligi hamda dissotsilanish darajasining kichikligini ham eʼtiborga olish kerak. Katalizator miqdori ham reaksiya unumiga taʼsir qiladi.



1-rasm. Vinilasetilen birikishiga reaksiya davomiyligi va katalizator miqdorining kompleks taʼsiri (65 °C haroratda, 1-10%li, 2-20%li 3-15%li KOH)

Kuzatilayotgan samaradorlikka sabab DMSO+KOH bilan birgalikda super asosli KOH+DMSO muhitini hosil qiladi, bu esa allenlashni osonlashtiradi. Vinilatsetilenning birikish reaksiyasida KOH+DMSO sistemasining roli shundaki, jarayonda yuqori asosli dimsil anionini hosil qiladi u oʻz navbatida eritmaning elektr oʻtkazuvchanligini, vodorod bogʻlanish darajasi va boshqa omillarini oʻzgartirib reaksiyani amalga oshishini taʼminlaydi. Bizga maʼlumki, katalitik jarayonlarda mahsulot unumi va reaksiya yoʻnalishiga katalizator va erituvchi tabiati hamda miqdori, harorat, boshlangʻich moddalar mol nisbatlari, shuningdek, dastlabki reagentlarning kiritilish tezliklari katta taʼsir koʻrsatadi. Morfolinga vinilatsetilenning birikish jarayoniga katalizator tabiati taʼsiri tadqiq qilindi. N-morfolinbutadiyen-2,3 ni yuqori unum bilan olish maqsadida morfolinni allenlash jarayoni KOH-DMSO sistemasi yordamida oʻrganildi. Bunda sistemaning asosligi yanada oshadi va hosil boʻlgan mahsulot unumining keskin oshishiga imkon beradi.



Tadqiqotlarda reaksiya davomiyligi 1 soatdan 4 soatgacha oshirilganda N-morfolinbutadiyen-2,3ning unumi maksimum orqali oʻtishi aniqlandi. Harorat

30-90°C orasida amalga oshirildi. Olingan natijalar 1-jadvalda keltirilgan.

Harorat 65°C da va reaksiya davomiyligi 4 soat bo'lganda mahsulotning unumi 37,6 % ga teng. Reaksiya davomiyligining yanada oshirilishi ushbu qonuniyatni yuqori haroratlarda, vinilatsetilenning eruvchanligini kamayishi, natijada, uning reaksiyon sistemadagi miqdori kamayib, reaksiya tezligi va N-morfolinbutadiyen-2,3 unumining pasayishi bilan tushuntiriladi, 4 soatda uning unumi maksimal qiymatga erishadi, ya'ni 37,6 % ni tashkil etadi.

1-jadval

Morfolinni KOH-DMSO sistemasi ishtirokida allenlashda N-morfolinbutadiyen-2,3 unumiga haroratning ta'siri (katalizator KOH ning miqdori morfolin massasiga nisbatan - 15%)

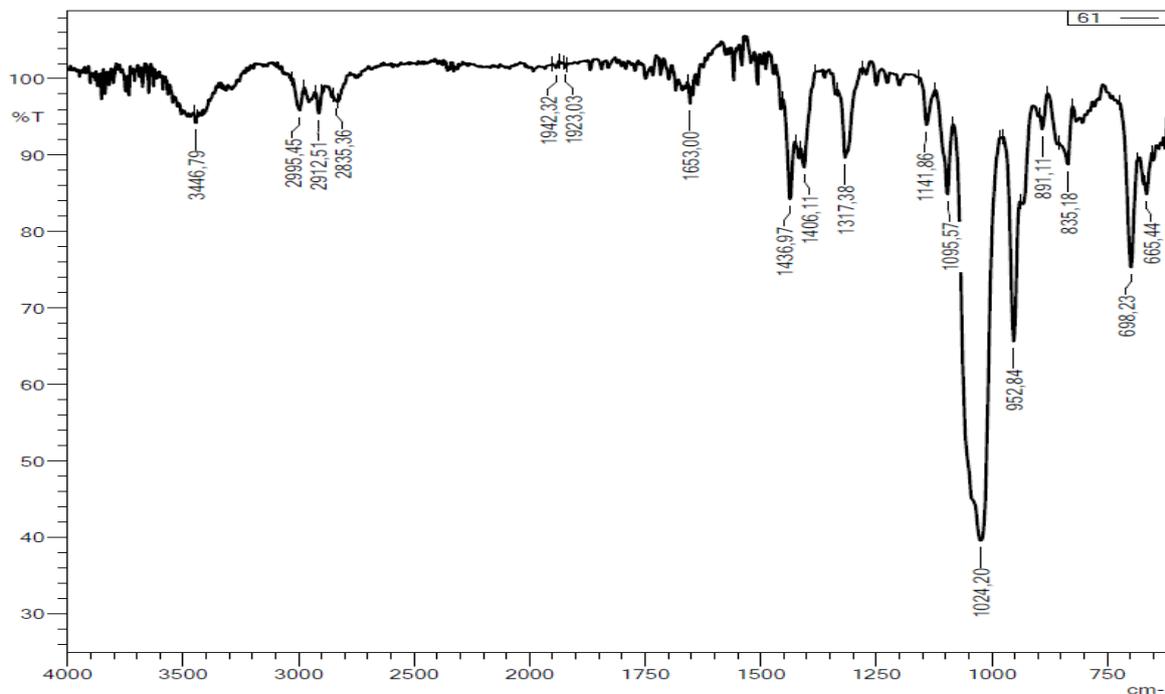
№	Reaksiya harorati, °C	N-morfolinbutadiyen-2,3 unumi, %
1	30	10,2
2	35	14,6
3	40	18,7
4	45	24,2
5	50	29,4
6	55	33,2
7	60	36,2
8	65	37,6
9	70	35,2
10	75	33,2
11	80	29,4
12	85	26,4
13	90	22,6

Turli haroratlarda reaksiya tadqiq etildi, haroratni 70 °C ga oshirilishi mahsulot unumini 35,2 % gacha oshishiga olib keldi. Haroratni 70 °C dan yuqoriga oshirilishi mahsulot unumini kamaytirdi va buni sintez qilinayotgan allen birikmaning oligomerlanishi hamda morfolinning va hosil bo'layotgan mahsulotning qisman oksidlanishi yoki yuqori haroratlarda vinilatsetilenning eruvchanligining kamayishi va mahsulotning destruktiv o'zgarishi bilan tushuntirish mumkin. Shunday qilib, morfolinni allenlash reaksiyasining tadqiqi uning muqobil sharoiti: erituvchi – DMSO, katalizator KOH miqdori - 15% (morfolin massasiga nisbatan), harorat 65 °C, ammo reaksiya borish vaqti 6 soat bo'lganda N-morfolinbutadiyen-2,3 unumi 32,6 % bo'lishini ko'rsatdi.

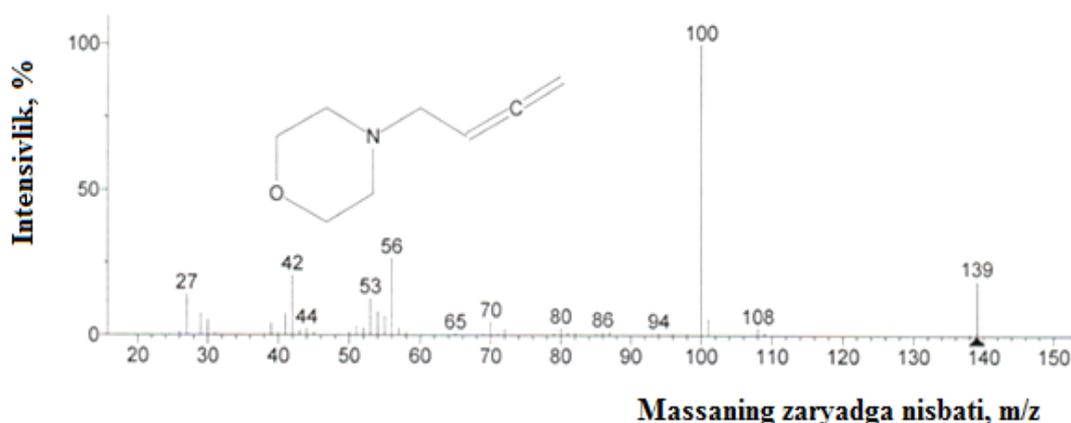
N-morfolinbutadiyen-2,3 ning tuzilishi esa IQ spektroskopik usullar yordamida isbotlandi. N-morfolinbutadiyen-2,3 IQ-spektridagi (3.3-rasm) xarakterli yutilish sohalari quyidagicha: 1653 sm^{-1} – C=C vinil guruhining valent tebranishlari, 1436 sm^{-1} va 1406 – metilen guruhining simmetrik va asimmetrik deformatsion tebranishlari, 2835-2912, 2954-2995 sm^{-1} metilen guruhlarining simmetrik va asimmetrik tebranishlariga, allen saqlagan =CH₂ tebranishidan 1025 va 850 sm^{-1} oraliqlarida kuchli yutilishi, 1141-1095 sm^{-1} morfolindagi C—O—C

bog‘i uchun asimmetrik va simmetrik, 835 cm^{-1} C—N ning deformatsion tebranishi, 898 cm^{-1} qo‘shbog‘ saqlagan uglerodagi C—H bog‘i uchun, 1317 cm^{-1} halqadagi CH_2 simmetrik tebranishi, 3439 cm^{-1} mahsulotning morfolin fragmentidagi azotning deformatsion tebranishlariga mos keladi. Allen tuzilishli kumulashgan bog‘ uchun $2000\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ orasida yutilishi ushbu modda tarkibida allen tipidagi guruh borligidan dalolat beradi.

Bundan tashqari, N-morfolinbutadiyen-2,3ning xromato-mass spektri tahlil qilindi (3-rasm).



2-rasm. N-morfolinbutadiyen-2,3ning IQ-spektri

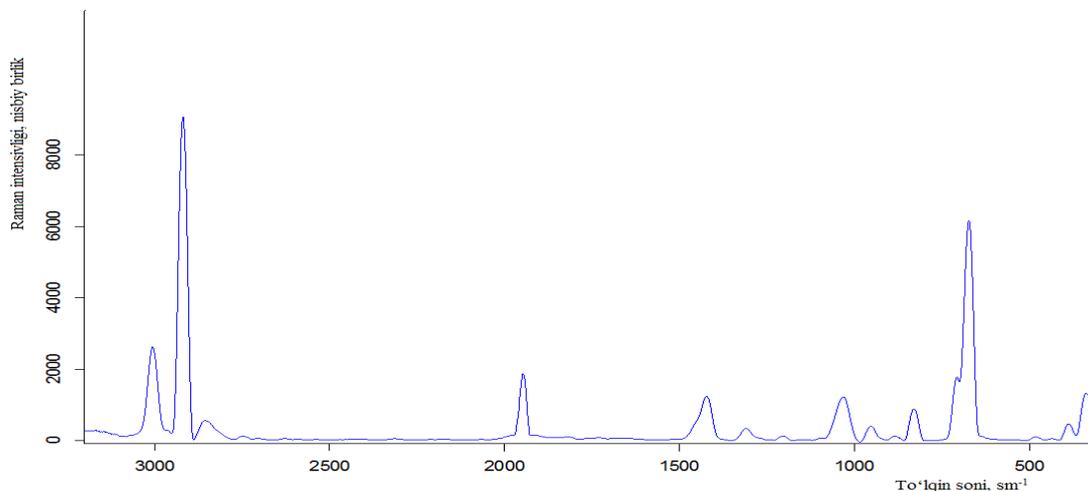


3-rasm. N-morfolinbutadiyen-2,3ning xromato-mass spektri

Bunda N-morfolinbutadiyen-2,3ning molekulyar massasiga mos holda molekular ion cho‘qqisi $139,0$ ga teng bo‘ldi. Piperidin bilan vinilatsetilenning birikishidan N-piperidenbutadiyen-2,3 olindi va raman spektri (4-rasm) tahlil qilindi.

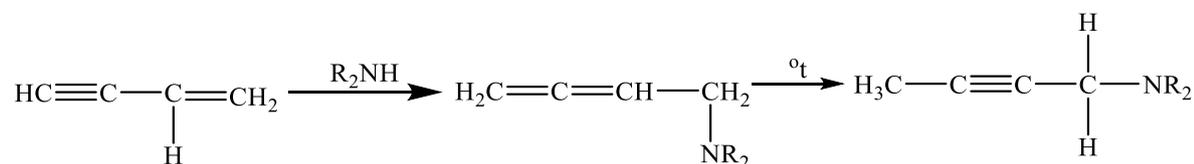
N-piperidenbutadiyen-2,3 ning Raman spektri tahlilida (4-rasm) $2852,96\text{ cm}^{-1}$ sohada siklik holatdagi C—H ($\text{sp}^3\text{-s}$) bog‘i uchun xarakterli bo‘lgan kuchsiz

signalni, $1422,27 \text{ cm}^{-1}$ sohada C-N bog'iga xos bo'lgan tebranish signallari, $1031-829 \text{ cm}^{-1}$ sohalarda C=C bog'iga xos bo'lgan signallarni ko'rish mumkin. $706-672 \text{ cm}^{-1}$ sohada C-C bog'i uchun xos bo'lgan tebranish signallari mavjud ekanligini ko'rish mumkin. Allen tipli moddalarga xos bo'lgan $2000-1900 \text{ cm}^{-1}$ oralig'ida intensiv signalning mavjud ekanligini ko'rish mumkin.

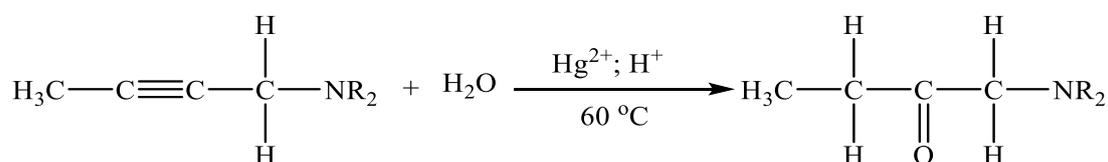


4-rasm. N-piperidenbutadien-2,3ning Raman spektri

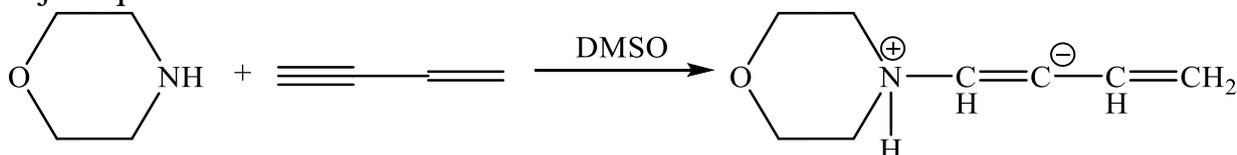
Ma'lumki, morfolin yoki piperidinga vinilatsetilenni birikishidan N-morfolinbutadien-2,3 va N-piperidenbutadien-2,3lar hosil bo'ladi. Ushbu mahsulotlarni olishda dastlabki ikkilamchi aminlar (morfolin va piperidin) mo'l miqdorda olinib uzoq vaqt qizdirilganda yoki alkogolyatlar ta'sirida atsetilen qatori aminlarga aylanadi. Reaksiyalarni umumiy holda quyidagi tarzda ifodalash mumkin:



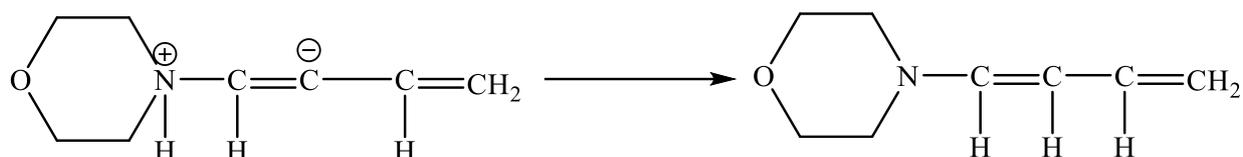
Hosil bo'lgan uchbog' saqlagan amin guruhlardan gidratlash reaksiyasi asosida karbonil birikmalar olindi:



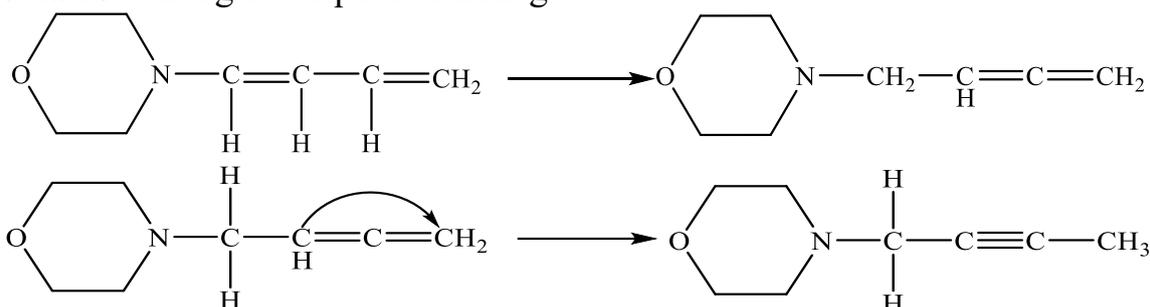
Bu reaksiyalardan mos ravishda N-morfolinbutin-2 (4-morfolinobutin-2) va N-piperidenbutin-2 (4-piperidenobutin-2) lardan 4-morfolinobutanon-2 va 4-piperidinobutanon-2 lar hosil bo'ladi. N-morfolinbutin-2 olish mexanizimini quyidagicha ifodalash mumkin. Morfolinga kislota tabiatiga ega bo'lgan vinilatsetilendagi atsetilen guruhi morfolidagi azot atomi tomonga elektrofil hujum qiladi:



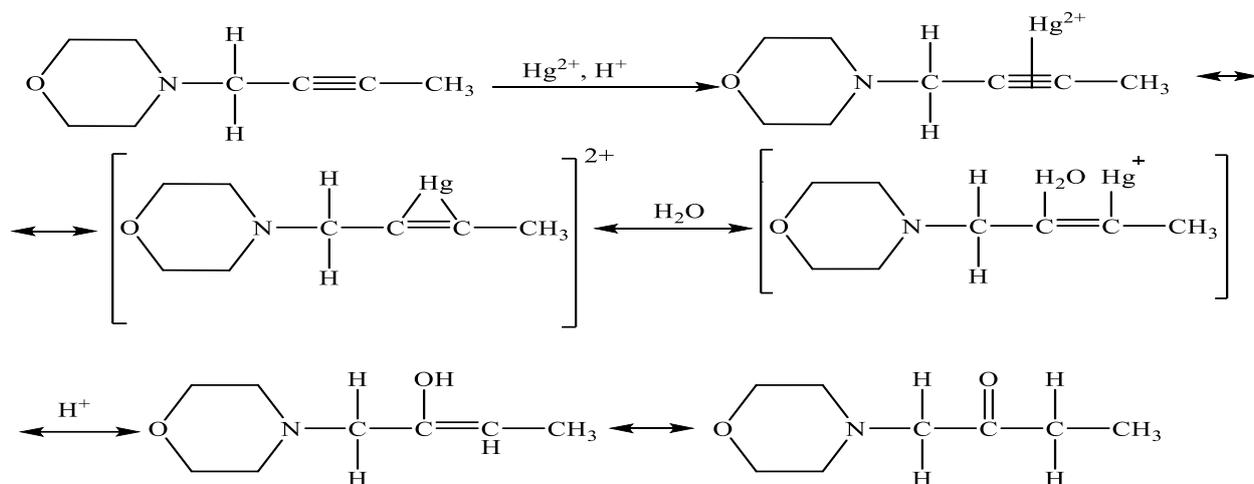
Ammoniyli ikki qutbli tuz hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan ikki qutbli molekulaning azot atomidagi vodorodning qayta guruhlanishidan 1,3-butadiyenli mahsulot hosil bo'ladi.



Hosil bo'lgan 1,3-butadiyenli hosiladan qo'shbog'lar barcha uglerod atomi uchun bir xil bo'lganligi sababli, morfolin fragmentidagi azot atomining elektronga moyilligi ustun bo'lganligi sababli, ikkinchi C atomidagi vodorod ichki qayta guruhlanib uchbog'li barqaror birikmaga o'tadi:



Hosil bo'lgan atsetilen hosilasiga simob (II) oksid yoki tuzi katalizator ishtirokida kislotali muhitda tegishli keton hosil bo'ladi:



Bitta C atomida ham qo'shbog' ham OH guruhi bo'lsa bunday birikmalar beqaror bo'lib tezda ichki qayta guruhlanadi.

2-jadvaldan ko'rinib turibdiki, reaksiya davomiyligi 1 soatdan 5 soatgacha oshirilganda N-morfolinbutanon-2ning unumi maksimum orqali o'tadi. 60 °C haroratda va reaksiya davomiyligi 4 soat bo'lganda mahsulotning unumi 27,4 % ga yetadi. Reaksiya davomiyligi yanada oshirilganda N-morfolinbutanon-2 ning unumi kamayadi, chunki, fazoviy faktor ta'sir qiladi, 6 soatdan so'ng uning unumi maksimal 22,3 % ni tashkil etadi. Harorat yanada oshirilganda 65-70 °C da mahsulotni unumi kamayishi 20,2 % bo'lishi aniqlandi. Haroratni yanada oshirilishi mahsulot unumini kamayishiga olib keldi, buni sintez qilinayotgan karbonil birikmaning oksidlanishi hamda yuqori haroratlarda N-morfolinbutin-2

eruvchanligini kamayishi va mahsulotning destruktiv o'zgarishi kelib chiqishi bilan tushuntiriladi.

Shunday qilib, N-morfolinbutin-2 ni karbonillash reaksiyasining tadqiqi uning optimal sharoitlari: erituvchi – H₂O, katalizator HgSO₄+H₂SO₄ miqdori 8 % (N-morfolinbutin-2 massasiga nisbatan), harorat 60 °C, reaksiya davomiyligi 4 soat bo'lganda N-morfolinbutanon-2ning unumi 27,4 % bo'lishini ko'rsatdi.

2-jadval

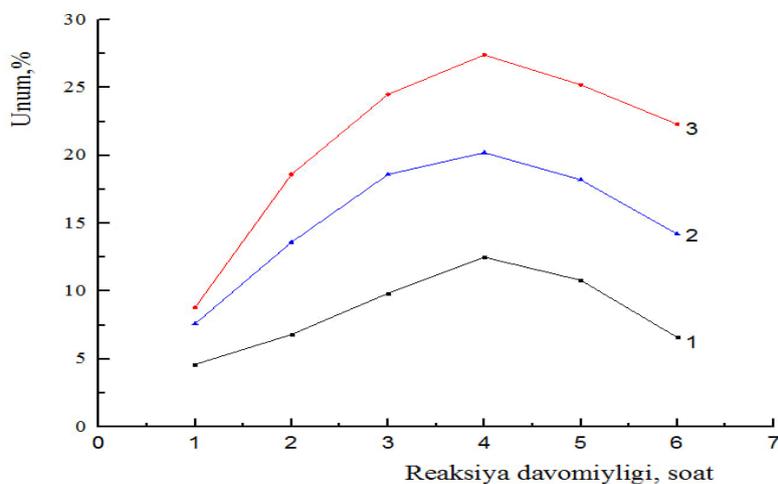
N-morfolinbutanon-2 unumiga haroratning ta'siri (katalizator HgSO₄+H₂SO₄ ning miqdori modda massasiga nisbatan - 8%)

Reaksiya davomiyligi, soat	Harorat, °C	N-morfolinbutanon-2 unumi, %
1-variant		
1	50	4,6
2	50	6,8
3	50	9,8
4	50	12,5
2-variant		
1	55	6,4
2	55	13,0
3	55	16,4
4	55	18,9
3-variant		
1	60	8,8
2	60	18,6
3	60	24,5
4	60	27,4
6	60	22,3
4-variant		
1	65	8,0
2	65	13,8
3	65	19,2
4	65	21,1
5-variant		
1	70	7,6
2	70	13,6
3	70	18,6
4	70	20,2

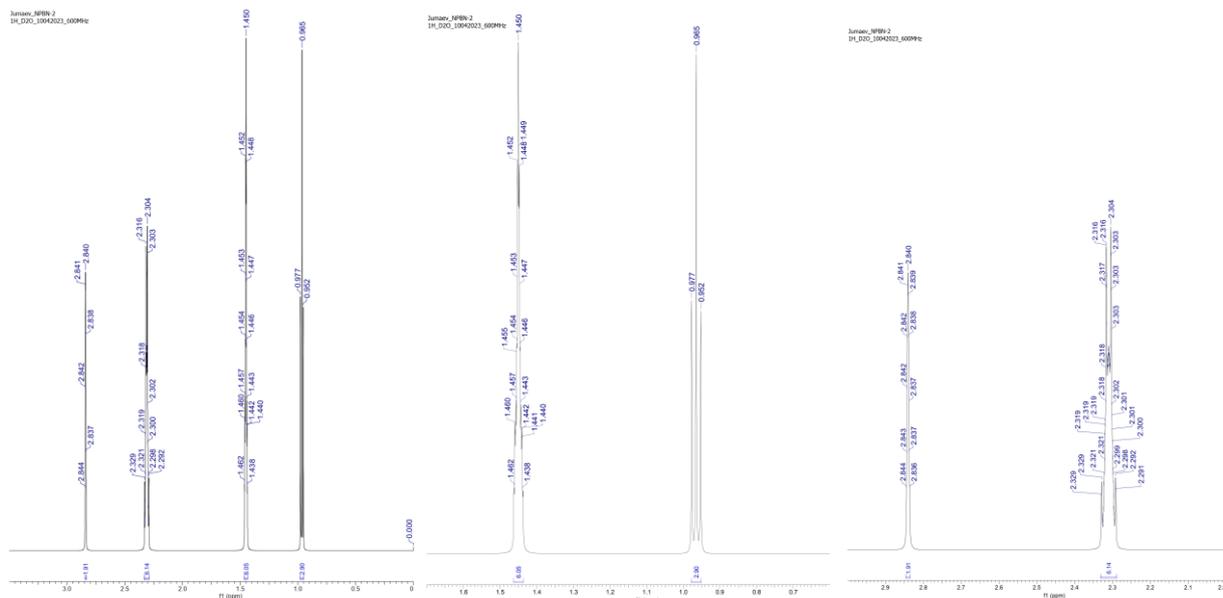
N-morfolinbutin-2 ni karbonillash reaksiyasining borishiga haroratning ta'siri o'rganilganda, olingan natijalar asosida turli haroratlarda N-morfolinbutanon-2 unumining reaksiya davomiyligiga bog'liqlik grafigi ham tuzildi (5-rasm).

Olingan tajriba natijalariga ko'ra, harorat mahsulot unumiga sezilarli ta'sir ko'rsatishi aniqlandi. Barcha hollarda olinayotgan mahsulotning unumi boshqa

barcha bir xil sharoitlarni hisobga olmasdan vaqt va haroratga bog‘liq holda oshadi. Reaksiya davomiyligi 4 soat bo‘lganda haroratni 60 °C gacha ko‘tarish, mahsulot unumi 27,4 % gacha orttiradi. Haroratning yanada ko‘tarilishi reaksiyani ancha sekinlashtiradi.



5-rasm. Turli haroratlarda N-morfolinbutanon-2ning unumiga reaksiya davomiyligining ta'siri(1-50°C, 2-70°C, 3-60°C)



6-rasm. N-piperidenbutanon-2ning ¹H YaMR spektri

N-piperidenbutanon-2 ning ¹H YaMR spektrlari olindi. N-piperidenbutanon-2 ning YaMR spektrlarida (6-rasm) quyidagi proton signallari (H-10) δ 0,95-0,97 m.h., (H-3, H-5 va H-4) δ 1,44-1,46 m.h., (H-2, H-6 va H-9) δ 2,29-2,32 m.h., singlet (H-7) δ 2,83-2,84 m.h. kuzatildi. Bu birikmaning N-piperidenbutanon-2 ekanligini tasdiqlaydi.

Sintez qilingan moddalarni korroziya ingibitori sifatida po'lat (St.3 va St.20) namunalarda qo'llash deb nomlangan to'rtinchi bobda morfolin, piperidendan olingan N-morfolinbutanon-2 va N-piperidenbutanon-2 mahsulotlarining antikorrozion xossalari, sintez qilingan korroziya ingibitorlarini ishlab chiqarishda amaliy qo'llanilishi hamda azot saqlagan, to'yingan halqali

birikmalar asosida olingan korroziya ingibitorlarini ishlab chiqarish texnologiyasi va sintez texnologiyasi tavsifi ikkilamchi to‘yingan aminlar atsetilenli hosilalarini karbonillash asosida olingan NMBN-2 va NPBN-2 korroziya ingibitori olinishining texnologik jarayoni aks ettirilgan (3-jadval.).

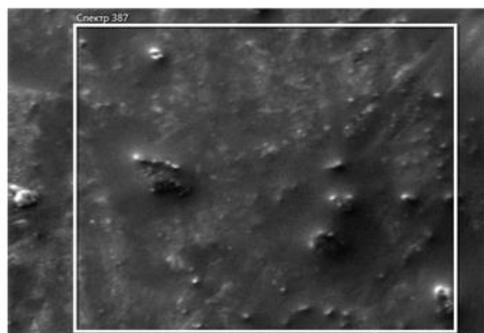
3-jadval

Turli xil haroratlarda NMBN-2 va NPBN-2 lar ishtirokida 1,0 M HCl muhitida po‘lat uchun massa yo‘qotilishini o‘lchash natijasida olingan korroziya tezligi qiymatlari

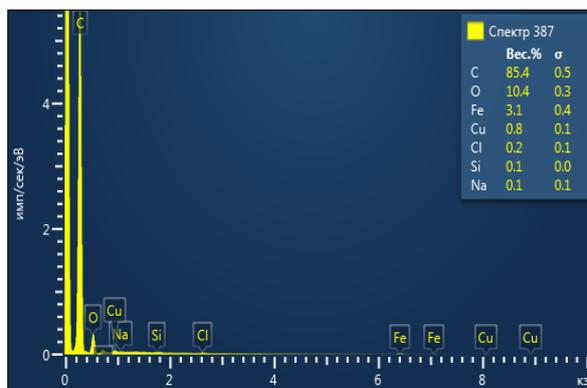
Harorat (°C)	Ingibitor konsentratsiyasi, mg/l	NMBN-2		NPBN-2	
		$K_t, (\text{mg} \cdot \text{sm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Z, (%)	$K_t, (\text{mg} \cdot \text{sm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	Z, (%)
30	0	1,781	-	1,781	-
	50	0,769	56,8	0,858	51,8
	100	0,576	67,6	0,657	63,1
	150	0,502	71,8	0,520	70,8
	200	0,441	75,2	0,473	73,4
	250	0,347	80,5	0,359	79,8
	300	0,199	88,8	0,781	84,2
	350	0,151	91,5	0,169	90,5
	400	0,135	92,4	0,155	91,3
40	0	2,281	-	2,281	-
	50	1,16	49,1	1,213	46,8
	100	0,973	57,3	1,056	53,7
	150	0,811	64,4	0,878	61,5
	200	0,633	72,2	0,698	69,4
	250	0,545	76,1	0,597	73,8
	300	0,453	80,1	0,469	79,4
	350	0,358	84,3	0,422	81,5
	400	0,291	87,2	0,330	85,5
50	0	3,171	-	3,171	-
	50	1,645	48,1	1,673	47,2
	100	1,325	58,2	1,375	56,6
	150	1,201	62,1	1,261	60,2
	200	0,935	70,5	1,002	68,4
	250	0,779	75,4	0,875	72,4
	300	0,723	77,2	0,786	75,2
	350	0,685	78,4	0,754	76,2
	400	0,656	79,3	0,719	77,3
60	0	3,624	-	3,624	-
	50	1,842	49,1	1,891	47,8
	100	1,710	52,8	1,761	51,4
	150	1,541	57,5	1,587	56,2
	200	1,301	64,1	1,355	62,6

	250	1,174	67,6	1,225	66,2
	300	0,986	72,8	1,032	71,5
	350	0,953	73,7	0,993	72,6
	400	0,902	75,1	0,949	73,8

Po‘lat namunalari sirtida sodir bo‘layotgan o‘zgarishlar elektron skanerlovchi mikroskop orqali tahlil etildi va olingan natijalarni tasdiqlashi aniqlandi (7-rasm).



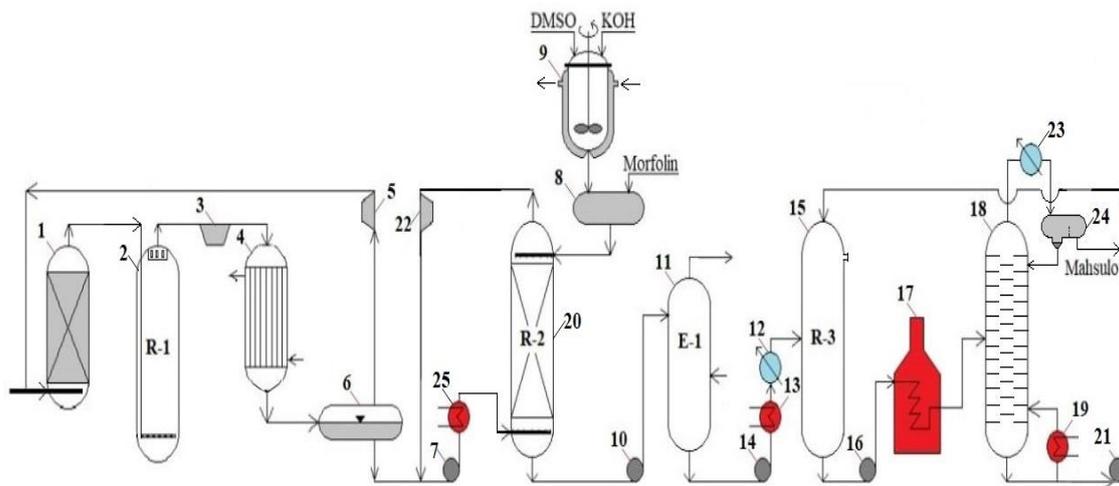
a)



b)

7-rasm. St.3ning NMBN-2 bilan ishlov berilgandan so‘ng SEM yordamida olingan fototasviri (a) va po‘latning yuza element analizi (b)

Olingan korroziya ingibitorlar olinishining texnologik jarayoni quyidagi bosqichlarni o‘z ichiga oladi: xomashyoni tayyorlash, sintezni amalga oshirish, sintezlangan moddani ajratib olish, filtrlash va tayyor mahsulotni qadoqlash. Taklif etilayotgan texnologiya asosida (8-rasm) tarkib uchun kerakli reagentlar (C_2H_2 , N_2) aralashmasi 3,5:2 nisbatda adsorber(1)da seolit yordamida quritilib, 20 m³/s sarf bilan R-1 reaktor(2)ga dimerlash uchun yuboriladi. Reaktorda oldindan tayyorlangan CuCl+HCl va ammoniy xlorid tarkibli katalizator qatlamidan o‘tkaziladi.



8- rasm. N-morfolinbutanon-2 korroziya ingibitori olishning prinsipial texnologik sxemasi: 1- adsorber, 2,15,20 - reaktor, 3,5,22– kompressor, 4,12 – sovutkich, 6 - separator, 7,10,14,16,21-nasos, 8-reagentlarni tayyorlash sig‘imi, 9 – ko‘ylakli eritgich, 11-ekstraktor, 13,19-isitgich, 17-pech 18- rektifikatsion kollona.

Separatorning yuqori qismidan atsetilen va azot kompressor(5) orqali chiqarilib adsorber(1)ga 0,8MPa bosim ostida yuboriladi. Separator(6)ning pastki qismidan olingan vinilatsetilen ish unumdorligi (80 %) $6 \text{ m}^3/\text{s}$ bo'lgan nasos(7) yordamida 25-isitgichda isitilib, R-2 reaktor(20)ning quyi qismidan morfolinga birlashtiriladi. Bunda N-morfolinbutadiyen-2,3 hosil bo'ladi. 85°C haroratli ko'ylakli reaktor(9)ga KOH katalizatori $0,6 \text{ kg/s}$, DMSO erituvchisi 1 kg/s sarf bilan kiritiladi. Tayyorlangan katalizator va erituvchidan iborat bo'lgan sistemani, hajmi 2 m^3 bo'lgan tayyorlash sig'imi(8)ga $1,6 \text{ kg/s}$ sarf bilan morfolinga aralashtirish uchun kiritiladi. Sig'imga morfolin 5 kg/s sarf bilan kiritiladi. Sig'im (8)da erituvchi va katalizator morfolin bilan 180 daqiqa davomida intensiv aralashtiriladi. Morfolinga birikmagan vinilatsetilen reaktorning tepa qismidan chiqarilib sirkulyatsion gaz sifatida tizimga qaytariladi. Hosil bo'lgan reaksiyon aralashmalar (DMSO, KOH, morfolin, N-morfolinbutadiyen-2,3) $0,1 \text{ m}^3/\text{s}$ sarf bilan reaktorning pastki qismida nasos(10) yordamida atrof-muhit haroratida (25°C) hajmi 1 m^3 bo'lgan dietil efirli E-1 ekstraktor kollonasi(11)ga yuboriladi. Toza holda ajratib olingan asosiy mahsulot (N-morfolinbutadiyen-2,3) nasos(14) orqali $0,1 \text{ m}^3/\text{s}$ sarf bilan isitgich (13)ga N-morfolinbutadiyen-2,3dan N-morfolinbutin-2ni hosil qilish uchun yuboriladi. Hosil bo'lgan N-morfolinbutin-2 ni $0,1 \text{ m}^3/\text{s}$ sarf bilan sovutkich(12)da sovutib, R-3 reaktor(15)ga yuboriladi. R-3 reaktor(15)da Hg^{2+} tuzi va H_2SO_4 tarkibli katalizator ishtirokida N-morfolinbutin-2 dan N-morfolinbutanon-2 sintez qilinadi.

Reaktorning pastki qismidan chiqarilgan reaksiya mahsuloti nasos(16) orqali $0,1 \text{ m}^3/\text{s}$ sarf bilan pech(17)da 200°C haroratgacha isitilib rektifikatsion kollona(18)ga yuboriladi. Rektifikatsion kollonaning pastki qismidan suyuq holatdagi katalizator ($\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HgSO}_4$) chiqariladi. Katalizatorning bir qismi rektifikatsion kollonadagi haroratni doimiyligini ta'minlash uchun qaynatgich(19)dan $0,1 \text{ m}^3/\text{s}$ sarf bilan o'tkazilib, kollonaga qaytariladi. Qolgan qismi esa nasos(21) yordamida $0,1 \text{ m}^3/\text{s}$ sarf bilan R-3 reaktor(15)ning yuqori qismiga sirkulyatsiya qilinadi. Rektifikatsion kollonaning tepa qismidan bug' holatdagi N-morfolinbutanon-2 chiqarilib, sovutiladi va separatorda katalitik sistemadan to'la tozalanadi. Ajratilgan katalitik sistema rektifikatsion kolonaning yuqori qismiga sovuq sug'orish sifatida qaytariladi.

Rektifikatsion kollonaning tepa qismidan bug' holatdagi N-morfolinbutanon-2 chiqarilib, sovutiladi va rezervuarga yuboriladi. Reaksiya unumi umumiy barcha jarayonlar uchun 78-82 % ni tashkil etadi.

XULOSA

«Azot tutgan halqali birikmalarning to'yinmagan hosilalari sintezi, xossalari va texnologiyasi» 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. Azot saqlagan ikkilamchi siklik aminlar atmosfera bosimida vinilatsetilen ishtirokida birikish reaksiyasi tadqiq qilindi, bunda, dastlab dienli, so'ngra qayta guruhlanib uchbog'li birikmalar hosil bo'lishi aniqlandi.

2. Azot saqlagan ikkilamchi siklik aminlarga vinilatsetilening birikish reaksiyasi kinetikasi tadqiqiga asosan 65 °C da unum yuqori bo‘lib, 38 % gacha yetadi va jarayon uchun eng yaxshi erituvchi DMSO ekanligi aniqlandi.

3. KOH-DMSO yuqori asosli sistemaning reaksiyadagi katalitik roli ko‘rsatildi, birikish jarayonida boshlang‘ich to‘yingan halqali aminlarning tabiati hosil bo‘lgan birikmalar unumiga ta‘sir qilishi aniqlandi va o‘rganilgan aminlarning vinilatsetilenga birikish nisbatan faollik morfolinda kuzatildi, sintez qilingan geterotsiklik birikmalar hosilalarining tuzilishi va xossalari YaMR, IQ, Raman - spektroskopiya, xromatomass spektr tahlil va kvant-kimyoviy, ekstraksion usullarda o‘rganilgan xolda reaksiya mexanizmi taklif qilindi.

4. 1,0 M HCl eritmasida St.20 va St.3 markali po‘latda ingibitorlarning (NMBN-2 va NPBN-2) korroziya tezligi sistemali ravishda tadqiqi asosida ingibitor samaradorligi ingibitor konsentratsiyasining ortishi bilan oshdi, korroziyani ingibirlash samaradorligi 30 °C da 350 mg/l konsentratsiyasida mos ravishda ishqoriy muhitda (ishlab chiqarish sharoitidagi aylanma suvlarda) 91,5 % va kislotali muhitda 78,7 % ga yetadi

5. Korroziya ingibitorlarlari olishning laboratoriya jarayonlari asosida prinsipial texnologik sxemasi yaratildi va yillik kutiladigan iqtisodiy samaradorlik amalda foydalaniladigan GWE-3118 ingibitorning tonnasiga nisbatan 8 515 218 so‘mni tashkil etadi.

6. Alkinlarning hosilalari NMBN-2 va NPBN-2 karbonil birikmalar xossalari O‘zR “Navoiyazot” AJ va “Sho‘rtan gazkimyo majmuasi” MCHJ laboratoriyasida sinovdan o‘tkazilib ingibitorlik hususiyati yuqoriligi aniqlandi va amaliyotga joriy etildi.

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

БУХАРСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ЖУМАЕВ ЖАББОР ХАМРОКУЛОВИЧ

**СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

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 В2022.4.PhD/Т3245.

Диссертация выполнена в Бухарском инженерно-технологическом институте.

Автореферат диссертации размещен на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) на сайте Ученого совета (www.ndki.uz) и на Информационно-образовательном портале «Zionet» (www.zionet.uz).

Научный руководитель:

Ахмедов Вохид Низомович

кандидат технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Кадиров Хасан Иргашевич

доктор технических наук, профессор

Нуркулов Файзулла Нурмунинович

доктор технических наук, профессор

Ведущая организация:

Наманганский инженерно-технологический институт

Защита диссертации состоится 06 12 2023 года в 14⁰⁰ часов на заседании Научного совета PhD.17/30.07.2022.К/Т.06.03. (Адрес: 210100, г. Навои, ул. Галаба шох, 76в. Зал заседаний Навоийского государственного горно-технологического университета. Тел.: 0 (436) 223-23-32; факс: 0 (436) 223-49-66; (e-mail: info@ndki.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Навоийского государственного горно-технологического университета (зарегистрирован за № 141). Адрес: 210100, г. Навои, ул. Галаба шох, 76в. Тел.: 0 (436) 223-23-32; факс: 0 (436) 223-49-66.

Автореферат диссертации разослан 23. 11 2023.
(реестр протокола рассылки № 7 от 23. 11 2023).



Б.Ф. Мухидинов

Председатель Научного совета по присуждению ученых степеней, д.х.н., профессор

С.Ш. Шарипов

Ученый секретарь Научного совета по присуждению ученых степеней, PhD., доцент

Х.М. Вапоев

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 органические вещества, особенно диеновые и ацетиленовые производные вторичных предельных аминов, находят широкое применение в различных отраслях нефтегазохимии, сельского хозяйства, фармацевтики, химической промышленности, лакокрасочной и текстильной промышленности. Следовательно, из которых веществ можно получать инсектициды, сорбенты, полимеры с особыми свойствами, пигменты, лекарственные препараты, светочувствительные материалы, биологически активные вещества, цветные пленки, пластмассы, термостабилизирующие волокна и композиционные материалы. Поэтому важным является нахождение возможностей синтеза диеновых, ацетиленовых производных аминов и важных химических компонентов в присутствии катализаторов различной природы, органических растворителей и их смесей, а также сильноосновных сред, влияющих на процесс винилирования азотсодержащих соединений.

В мире, на сегодняшний день ведутся научные исследования по синтезу и изучению свойств высокопроизводительных диеновых аминов, ацетиленовых аминов, а также их практическому применению в реакциях соединения азотсодержащих органических веществ с винилацетиленовыми соединениями при высоких давлениях и температурах. Вместе с этим в настоящее время особое внимание уделяется созданию методов получения соединений, содержащих азот, фосфор и фосфорорганические соединения, а также винилацетиленовых соединений веществ, удерживаемых активным атомом водорода, в высокоосновных системах при атмосферном давлении, применению синтезированных продуктов в различных средах в качестве ингибиторов коррозии металлов.

В республике в последние годы достигнуты ряд научных и практических результатов по синтезу азотсодержащих кольцевых соединений на основе местного сырья ацетилена, разработке на их основе средств, применяемых для коррозии металлов, имеющих значение для народного хозяйства. 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, важное значение приобретают научные исследования, направленные на создание методов производства продуктов органического синтеза на основе местного сырья-ацетилена, улучшение структуры, физико-химических, технологических и эксплуатационных свойств получаемых продуктов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указах Президента Республики

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

Узбекистан ПФ-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы» и УП-5853 от 23 октября 2019 года «Об утверждении Стратегии развития сельского хозяйства Республики Узбекистан на 2020-2030 годы» и Постановлении Президента Республики Узбекистан № ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», № ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», 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 Узбекистан: VI. «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Ведущие ученые мира проводят исследования по синтезу виниловых соединений на основе ацетилена по химии соединений тройной и двойной связи и их производных.

В зарубежных странах в этом направлении заслуживают внимания научно-исследовательские работы таких выдающихся ученых, как О.Н.Темкин, Б.А.Трофимов, Л.В.Фишер, Р.М.Флид, И.Л. Котляревский, А.В.Шелкунов, Б.Гусев, А.А.Петров, Пару Рам ПАО, Л. Панивника, Йоко Ямамото, Бяо Цзян.

В нашей стране в области химии ацетилена такими учеными, как К.М.Ахмеров, А.Г.Махсумов, А.Икрамов, Б.Ф.Мухиддинов, Д.Юсупов, Т.С.Сирлибаев, С.Е.Нурмонов, А.Т.Джалиловым, Д.Х.Мирхамитова и др. проведены и продолжаются научные исследования в области различного синтеза ацетиленовых соединений с ингибирующими свойствами, синтеза гетероциклических соединений на основе ацетилена и винилирования органических соединений с активным водородом. В нашей республике в решении проблем коррозии металлов, при синтезе химических соединений, проявляющих ингибирующие свойства, а также создании ингибирующих систем, внесли свой вклад такие ученые как: Т.Д.Сиганов, Р.С.Тиллаев, А.Икрамов, А.Т.Джалилов, Ф.К.Курбанов, З.В.Таджиходжаев, Д.Юсупов, Х.И.Акбаров, Г.Кадыров, Такие ученые, как Х.С.Бекназаров и др.

Анализ научно-технической литературы показал, что способы получения углеводородов, синтез азотсодержащих циклических соединений с диенаминами, производными ацетиленаминов и проблема разработки технологии их извлечения заключаются в использовании катализаторов нового поколения в процессе винилизации, основанный на процессе винилирования азотсодержащих гетероциклических соединений винилацетиленом. Вопросы, такие как получение виниловых соединений, которые могут быть использованы в промышленности, сельском хозяйстве и медицине, и получение из них ингибиторов коррозии, а также исследование роли каталитических систем в этих процессы недостаточно изучены.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана фундаментально-практических работ Бухарского инженерно-технологического института на тему: № 37-22 - «Разработка и создание содержимого для антибактериальной композиции».

Целью исследования является создание технологии получения аминов, содержащих двойные и тройные связи и их производных с участием винилацетилена в присутствии азотсодержащих циклических соединений в высокоосновных системах.

Задачи исследования:

изучение кинетики процесса получения аминов, содержащих двойные и тройные связи в результате реакции присоединения пиперидина и морфолина в присутствии винилацетилена при атмосферном давлении;

создание каталитических систем для процесса получения производных, содержащих двойные и тройные связи, из вторичных циклических аминов и исследование их действия;

квантово-химическое исследование некоторых вторичных азотистых гетероциклических соединений и полученных на их основе производных аминов, содержащих двойные и тройные связи;

изучение физико-химических свойств синтезированных веществ и их ингибирующих свойств;

изучение возможностей применения в процессе создания и производства ингибиторов.

Объектом исследования являются морфолин, пиперидин, ацетилен, вода, щелочь, ДМСО, сульфат ртути, техническая оборотная вода.

Предметом исследования является гетерогенно-каталитическая алленизация азотсодержащих гетероциклических соединений, свойства ингибирования в технической оборотной воде.

Методы исследования. При выполнении диссертационной работы применены гетерогенно-каталитические методы винилирования, ЯМР ^1H - спектроскопия, ИК-спектроскопия, Раман спектроскопия, хромато-масс-спектроскопия, электронно-сканирующая микроскопия, гравиметрические, оптические, квантово-химические (PM-3, MNDO-3) полуэмпирические методы.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

обоснована кинетика процесса присоединения винилацетилена к аминам на основе каталитического присоединения морфолина, пиперидина к винилацетилену при атмосферном давлении под действием растворителей и катализаторов различной природы;

установлены возможности образования N-морфолинбутадиен-2,3, и N-пиперидинбутадиен-2,3, при присоединении аминов, отобранных в высокоосновной системе КОН-ДМСО к винилацетилену и оптимальные условия для проведения технологического процесса;

доказано эффективность использования производных аминов с двойной

и тройной связью в качестве ингибиторов в производственном процессе;

синтезированы ингибиторы с соответствующей карбонильной группой из аминов, имеющих тройную связь и разработана технологическая схема.

Практические результаты исследования, следующие:

синтезированы диенаминовые производные в результате соединения пиперидина, морфолина с винилацетиленом при атмосферном давлении;

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

на основе N-морфолинбутадиена-2,3 и N-пиперидинбутадиена-2,3 синтезированы N-морфолинбутанон-2 и N-пиперидинбутанон-2 и определены технологические параметры производства.

Достоверность результатов исследований подтверждены современными физико-химическими (ЯМР ¹H, ИК- Раман, хромато-масс спектроскопическими, сканирующей электронной микроскопии, гравиметрическими, квантово-химическими и другими методами анализа). Результаты, полученные спектральными методами, объясняются проверкой в современных компьютерных программах Hyper Chem и Gaussian09.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования обусловлена установлением зависимостей продолжительности реакции, температуры, природы органических растворителей, природы и концентрации катализаторов от основных продуктов каталитического присоединения морфолина, пиперидина с винилацетиленом, применением синтезированных веществ в качестве эффективных ингибиторов;

Практическая значимость результатов исследований характеризуется в синтезе ингибиторов коррозии металлов на основе морфолина и пиперидина в условиях атмосферного давления, определении оптимальных условий технологического процесса, оценке оптимальных концентраций ингибиторов, а также возможностей их применения.

Внедрение результатов исследований. На основе полученных результатов по синтезу, свойствам и технологиям непредельных производных азотсодержащих циклических соединений:

синтезированные ингибиторы N-пиперидинбутанон-2, N-морфолинбутанон-2 внедрены в практику на ООО «Шуртанский газохимический комплекс» (справка ООО «Шуртанский газохимический комплекс» № 50-13/1348 от 26 декабря 2022 года). В результате применение синтезированных N-пиперидинбутанона-2, N-морфолинбутанона-2 в промышленных оборотных водах в качестве ингибиторов позволило защитить металлические конструкции;

ингибиторы, содержащие третичные амины и донорные атомы, внедрены в практику на ООО «Шуртанский газохимический комплекс» (справка ООО «Шуртанский газохимический комплекс» № 50-13/1348 от 26 декабря 2022 года). В результате применение ингибиторов N-пиперидинбутанона-2, N-морфолинбутанона-2 позволило получить

импортозамещающий продукт и добиться экономической эффективности.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования обсуждены на 2-х международных и 4-х республиканских научно-практических конференциях.

Публикации результатов исследований. По теме диссертации опубликовано всего 12 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 2 в республиканских и 4 в зарубежных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 113 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и необходимость проведенного исследования, описываются цель и задачи, объекты и предметы исследования, показывается совместимость с приоритетными направлениями развития науки и техники республики, описаны научная новизна и практические результаты исследования, раскрывается научная и практическая значимость полученных результатов, указывается внедрение результатов в практику, опубликованные научные работы и сведения о структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием **«Тенденции развития исследований в химии гетероциклических соединений»** приведены сведения о тенденции развития химии предельных циклических вторичных аминов, перспективах развития и современном состоянии исследований в области создания эффективных ингибиторов коррозии на основе морфолина.

Во второй главе диссертации под названием **«Свойства исходного сырья и методы проведения исследований»** приведены физико-химические параметры и методы синтеза выбранных для исследования веществ, основанные на методах присоединения с винилацетиленом, а также экспериментальные методики, наряду с анализом состава синтезированных соединений.

Третья глава диссертации под названием **«Исследование процесса присоединения винилацетилена к вторичным аминам, свойства синтезированных веществ»** состоит из 3-х параграфов, посвященных получению производных насыщенных циклических вторичных аминов с двойными и тройными связями на основе винилацетилена и их физических свойствах; изучению его химических свойств, реакции карбонилирования вторичных аминов насыщенных циклических производных, содержащих тройную связь, и квантово-химический анализ веществ. Вторичные амины с насыщенным циклом, отличаются своей основной природой и циклическим свойством. Повышение активности вторичных аминов с насыщенным циклом

введением алленсодержащих или содержащих тройные связи производных имеет как теоретическое, так и практическое значение. Это связано с тем, что такие соединения отличаются от других веществ высокой реакционной способностью, и на их основе могут быть синтезированы катализаторы, биологически активные соединения и ингибиторы коррозии. Ряд ученых использовали в качестве винилизирующего агента только ацетилен. Но отличие наших исследований в том, что в качестве винилирующего агента вместо ацетилена был выбран винилацетилен. Винилацетилен синтезировали по методике: очищенный винилацетилен реагировал с морфолином в присутствии катализатора при средней температуре. Подобраны оптимальные условия реакции и проведен синтез. На основании результатов опытов и современных методов исследования было предложено следующее направление реакции. Из структуры синтезируемого вещества видно, что к нему могут присоединяться различные функциональные группы за счет тройной связи и кумуляции диена в его составе, а высокая реакционная способность аминогруппы позволяет также синтезировать ее производные.

В отличие от ацетилена, при использовании винилацетилена в качестве винилирующего агента число двойных связей увеличивается на одну, то есть получается диеновое производное. Когда реакцию присоединения винилацетилена проводили в различных основных средах с насыщенными циклическими вторичными аминами вместо ацетилена, КОН/ДМСО давал самый высокий выход реакции. Высокая основность системы КОН/ДМСО обусловлена сильной сольватацией катионов и слабой сольватацией анионов. Кроме того, следует учитывать низкую растворимость КОН в диметилсульфоксиде и низкий уровень диссоциации. Количество катализатора также влияет на выход реакции.

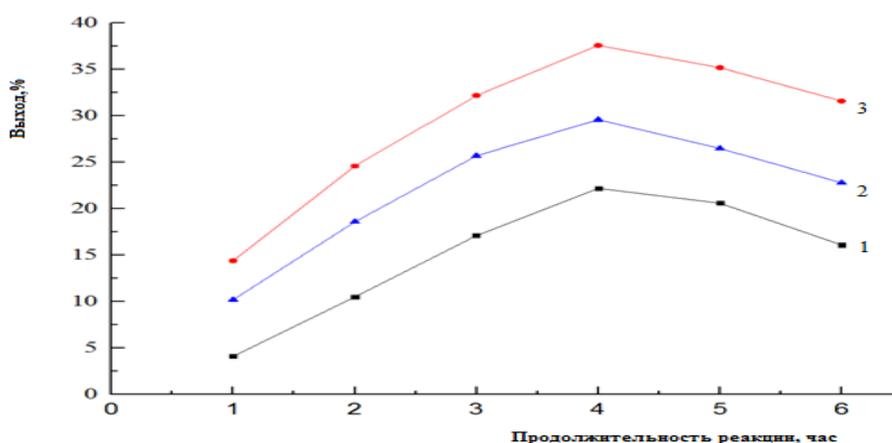
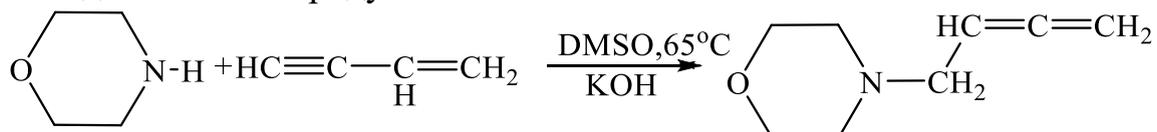


Рис. 1. Комплексное влияние продолжительности реакции и количества катализатора на синтез винилацетилена. (при температуре 65 °С): по массе морфолина; 1-10 % 2-20%; 3-15% получено КОН

Наблюдаемая эффективность обусловлена комбинацией ДМСО + КОН с образованием сверхосновной среды КОН+ДМСО, что способствует аллеленизации. Роль системы КОН+ДМСО в реакции винилацетилена заключается в том, что она образует в процессе высокоосновной диацетиланион, который в свою очередь обеспечивает протекание реакции за счет

изменения электропроводности раствора, степени водородной связи и других факторов. Как нам известно, на выход продукта и направление реакции в каталитических процессах большое влияние оказывают природа катализатора и растворителя, а также количество, температура, мольное соотношение исходных материалов и скорость введения исходных реагентов. Исследовано влияние природы катализатора на процесс присоединения винилацетилена с морфолином. Для получения N-морфолинбутадиена-2,3 с высоким выходом был изучен процесс аленизации морфолина в системе КОН-ДМСО. В этом случае основность системы повышается и позволяет резко увеличить производительность продукта.



В исследованиях установлено, что выход N-морфолинбутадиена-2,3 проходит через максимум при увеличении продолжительности реакции с 1 до 4 ч. Температура находится в пределах 30-90°C. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Выход продукта составляет 37,6% при температуре 65°C и времени реакции 4 часа. Такая закономерность объясняется снижением растворимости винилацетилена при высоких температурах, в результате чего уменьшается его количество в реакционной системе, скорость реакции и выход N-морфолинбутадиена-2,3 снижается, его выход достигает максимального значения через 4 часа, что составляет 37,6%.

Таблица 1

Влияние температуры на выход N-морфолинбутадиена-2,3 при аленизации морфолина с участием системы КОН-ДМСО (количество катализатора КОН по отношению к массе морфолина - 15%)

№	Температура реакции, °С	Выход N-морфолинбутадиена-2,3, %
1	30	10,2
2	35	14,6
3	40	18,7
4	45	24,2
5	50	29,4
6	55	33,2
7	60	36,2
8	65	37,6
9	70	35,2
10	75	33,2
11	80	29,4
12	85	26,4
13	90	22,6

Реакцию изучали при различных температурах, повышение температуры до 70°C увеличило выход продукта на 35,2%. Повышение температуры более

70 °С снижает выход, что можно объяснить олигомеризацией и частичным окислением морфола синтезированного алленового соединения, либо снижением растворимости винилацетилена при высоких температурах и деструктивным изменением продукта. Таким образом, исследование реакции алленизации морфолина основано на ее альтернативных условиях: растворитель – ДМСО, количество катализатора КОН – 15% (от массы морфолина), температура – 65 °С, но время реакции – 6 часов, а выход N-морфолинбутадиена-2,3 показал, что он будет 32,6%.

Строение N-морфолинбутадиена-2,3 доказано методами ИК-спектроскопии. Характерные области поглощения в ИК-спектре N-морфолинбутадиена-2,3 (рис.2) следующие: 1653 см⁻¹ – валентные колебания винильной группы С=C, 1436 см⁻¹ и 1406 – симметричные и асимметричные деформационные колебания метиленовой группы, 2835-2912, 2954-2995 см⁻¹ до симметричных и асимметричных колебаний метиленовых групп, сильное поглощение в диапазоне 1025 и 850 см⁻¹ от =СН₂ колебания аллена, 1141-1095 см⁻¹ асимметричное и симметричное по связи С—О—С в морфолине, 835 см⁻¹ деформационное колебание С—N, 898 см⁻¹ по связи С—Н на двойной связи углерода, 1317 см⁻¹ симметричное колебание СН₂ в кольце, 3439 см⁻¹, колебаниям соответствует деформационное колебание азота в морфолиновом фрагменте продукта. Поглощение в диапазоне 2000-1900 см⁻¹ для соединения с алленой структурой указывает на присутствие в этом веществе группы алленового типа.

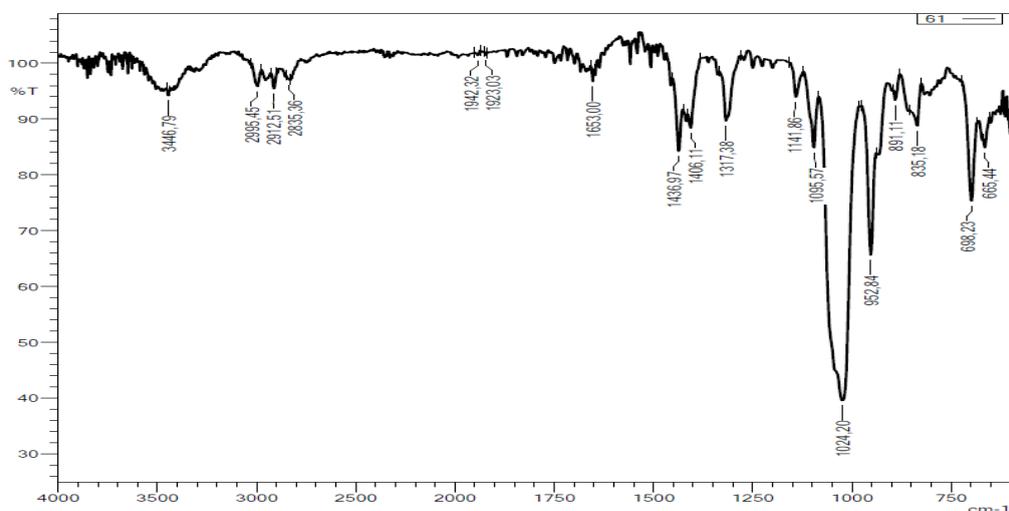


Рис.2. ИК спектр N-морфолинбутадиена-2,3

Кроме того, был проанализирован хромато-массовый спектр N-морфолинбутадиена-2,3 (рис. 3).

При этом пик молекулярного иона был равен 139,0, что соответствует молекулярной массе N-морфолинбутадиена-2,3.

N-пипериден-2,3 получали соединением пиперидина с винилацетиленом и анализировали Рамановский спектр (рис.4).

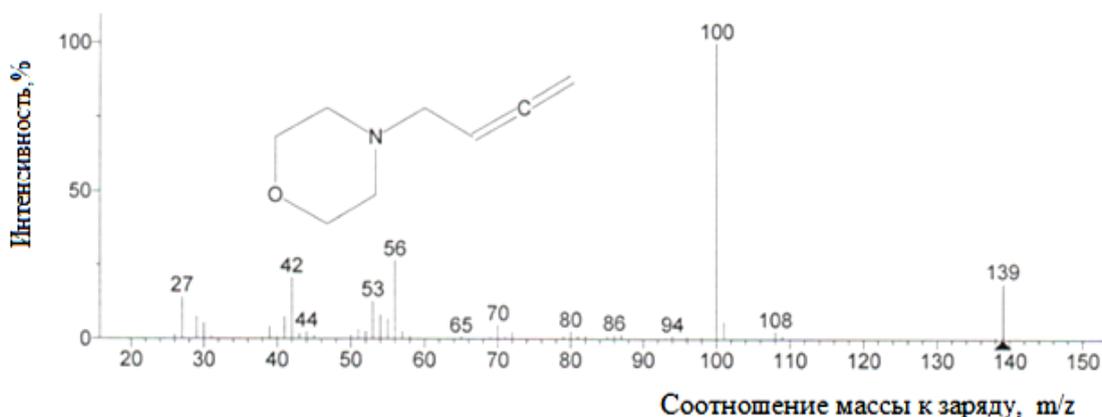


Рис. 3. Хромато-масс-спектр N-морфолинбутадиена-2,3

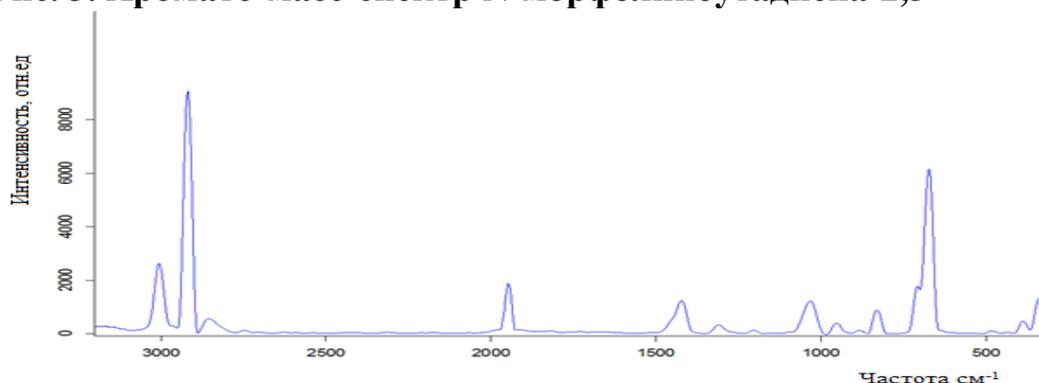
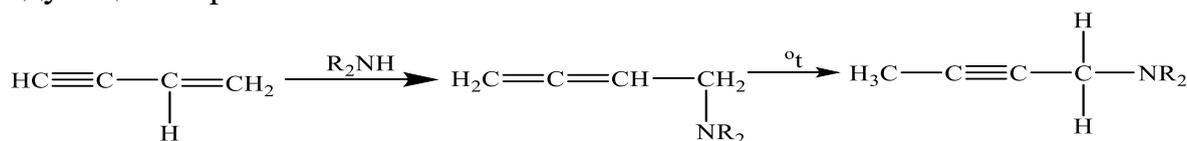


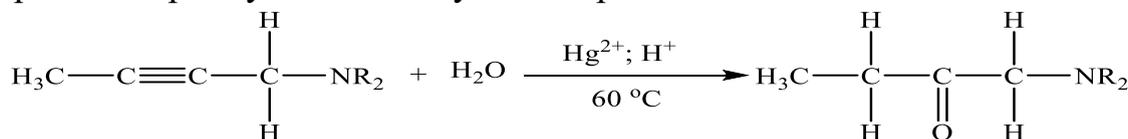
Рис.4. Раман спектр N-пипериденбутадиена-2,3

При анализе спектра Раман N-пиперидинбутадиена-2,3 (рис. 4) обнаружен слабый сигнал, характерный для связи C-H (sp^3 -s) в циклическом состоянии в области $2852,96 \text{ см}^{-1}$, и характерный C-N связи в области $1422,27 \text{ см}^{-1}$ колебательные сигналы, в областях $1031-829 \text{ см}^{-1}$ видны сигналы, характерные для связи C=C. В области $706-672 \text{ см}^{-1}$ наблюдается наличие колебательных сигналов, характерных для связи C-C. Видно, что имеется интенсивный сигнал в диапазоне $2000-1900 \text{ см}^{-1}$, характерный для веществ типа аллена.

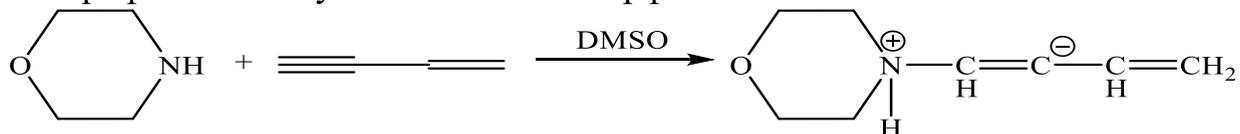
Известно, что N-морфолинбутадие-2,3 и N-пипериденбутадие-2,3 образуются при присоединении винилацетилена к морфолину или пиперидину. При производстве этих продуктов в больших количествах получают первичные вторичные амины (морфолин и пиперидин), которые при длительном нагревании или под действием алкоголятов превращаются в амины ацетиленового ряда. Реакции в общем случае могут быть выражены следующим образом:



На основе реакции гидратации из образующихся аминогрупп, содержащих тройную связь получены карбонильные соединения.



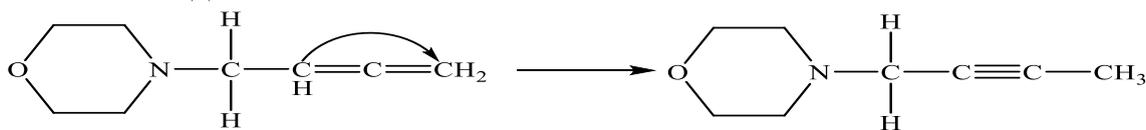
В результате этих реакций образуются 4-морфолинобутанон-2 и 4-пиперидинобутанон-2 из N-морфолинобутина-2 (4-морфолинобутина-2) и N-пипериденбутина-2 (4-пипериденбутина-2) соответственно. Механизм получения N-морфолинбутина-2 можно выразить следующим образом. Ацетиленовая группа в винилацетилене, кислая по отношению к морфолину, электрофильно атакует атом азота в морфолине:



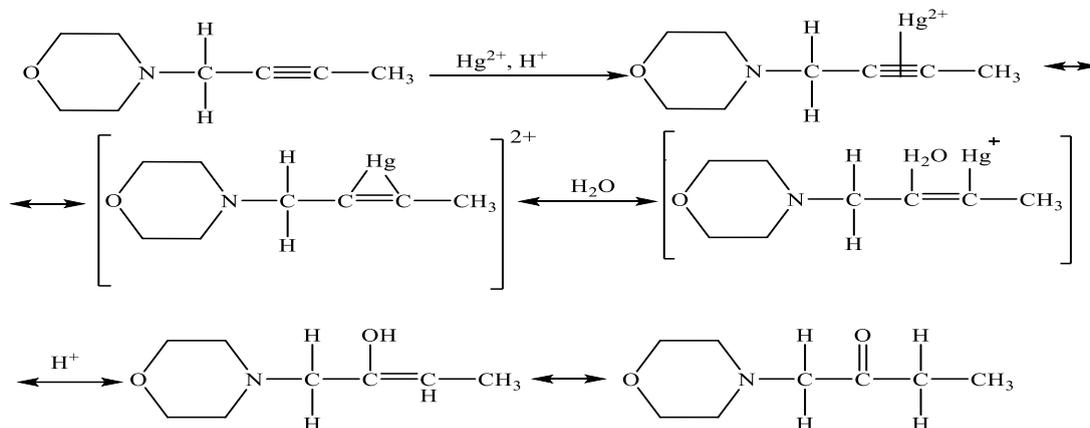
Образуется диполярная аммониевая соль. Перегруппировка водорода у атома азота образующейся диполярной молекулы дает продукт 1,3-бутадиен:



Поскольку двойные связи полученного 1,3-бутадиенового производного одинаковы для всех атомов углерода, сродство к электрону атома азота морфолинового фрагмента является доминирующим, а водород второго атома С подвергается внутренней перегруппировке в трех- связанное стабильное соединение:



В присутствии оксида ртути (II) или солевого катализатора в кислой среде образуется соответствующий кетон образуемому производному ацетилена:



Если один атом С имеет и двойную связь, и ОН-группу, такие соединения неустойчивы и быстро перегруппировываются внутри.

Как видно из таблицы 2, при увеличении времени реакции с 1 часа до 5 часов выход N-морфолинбутанона-2 проходит через максимум. При температуре 60 °С и времени реакции 4 часа выход продукта достигает 27,4%. При дальнейшем увеличении времени реакции выход N-морфолинбутанона-2 снижается, так как на него влияет пространственный фактор, через 6 часов его выход достиг максимума 22,3%. При 65-70 °С, при дальнейшем повышении температуры, установлено, что выход продукта

снижается на 20,2%. Дальнейшее повышение температуры приводило к снижению выхода продукта, что объясняется окислением синтезированного карбонильного соединения или снижением растворимости N-морфолинбутина-2 при высоких температурах и протеканием деструктивного превращения продукта.

Таким образом, исследование реакции карбонилирования N-морфолинбутина-2 основано на ее оптимальных условиях: растворитель - H₂O, количество катализатора HgSO₄+H₂SO₄ составляет 8% (по отношению к массе N-морфолинбутина -2), температура 60 °С, продолжительность реакции 4 часа показали, что выход N-морфолинбутанона-2 составил 27,4%.

Таблица 2

Влияние температуры на выход N-морфолинбутанона-2 (количество катализатора HgSO₄+H₂SO₄ по отношению к массе вещества - 8%)

Продолжительность реакции, час	Температура, °С	Выход N-морфолинбутанона-2, %
1-вариант		
1	50	4,6
2	50	6,8
3	50	9,8
4	50	12,5
2-вариант		
1	55	6,4
2	55	13,0
3	55	16,4
4	55	18,9
3-вариант		
1	60	8,8
2	60	18,6
3	60	24,5
4	60	27,4
6	60	22,3
4-вариант		
1	65	8,0
2	65	13,8
3	65	19,2
4	65	21,1
5-вариант		
1	70	7,6
2	70	13,6
3	70	18,6
4	70	20,2

На основании результатов, полученных при изучении влияния температуры на протекание реакции карбонилирования N-морфолинбутан-2,

также был построен график (рис. 5) зависимости выхода N-морфолинбутанона-2 от продолжительности реакции при различных температурах.

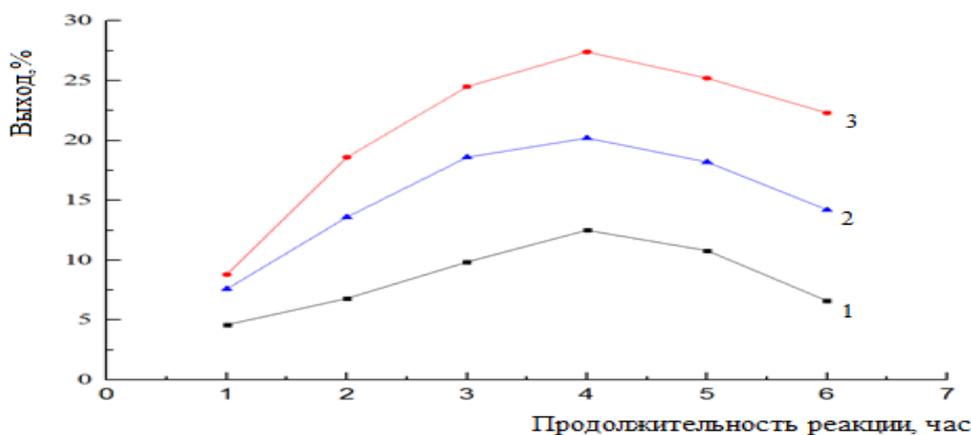


Рис.5. Влияние продолжительности реакции на выход N-морфолинбутанона-2 при различных температурах. (1-50°C, 2-70°C, 3-60°C)

По результатам эксперимента установлено, что температура оказывает существенное влияние на выход продукта. Во всех случаях выход образующегося продукта увеличивается в зависимости от времени и температуры при прочих равных условиях. При времени реакции 4 часа и повышении температуры до 60 °С выход продукта увеличивается до 27,4.

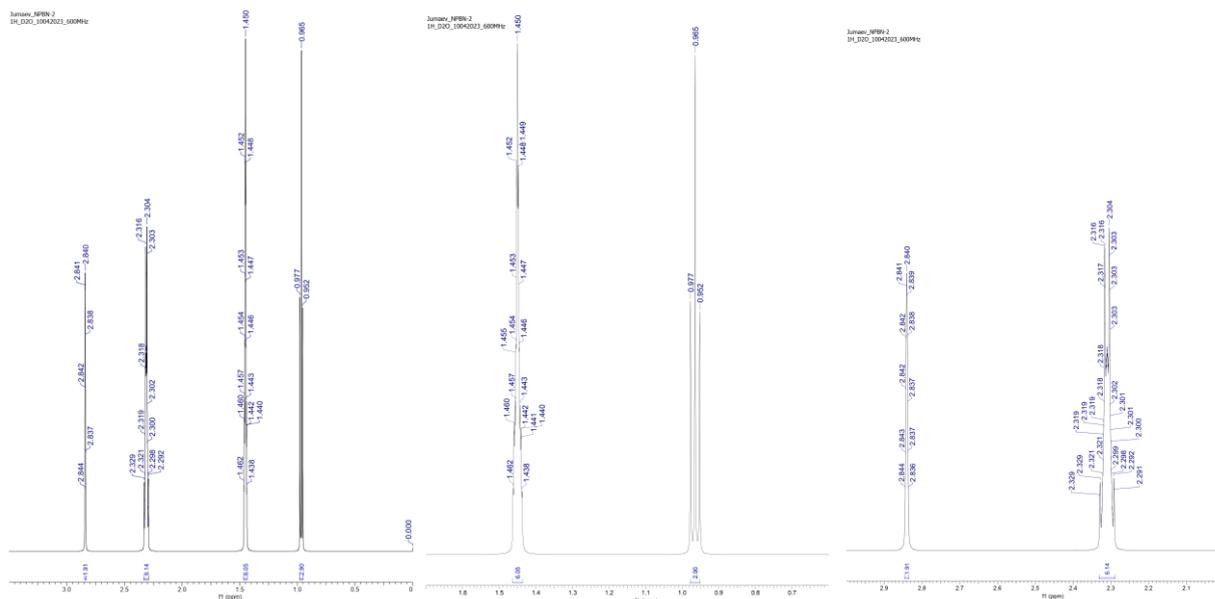


Рис.6. Спектр ¹H ЯМР N-пипериденбутанона-2

Были получены спектры ¹H ЯМР N-пипериденбутанона-2. В спектрах ЯМР N-пипериденбутанона-2 (рис. 6) следующие сигналы протонов (Н-10) δ 0,95-0,97 м.д., (Н-3, Н-5 и Н-4) δ 1,44-1,46 м.д. , (Н-2, Н-6 и Н-9) δ 2,29-2,32 м.д., синглет (Н-7) δ 2,83-2,84 м.д. наблюдаемый. Это подтверждает, что соединение представляет собой N-пипериденбутанон-2.

В четвертой главе рассмотрены использование синтезированных веществ в качестве ингибиторов коррозии в образцах стали (Ст.3 и Ст.20),

изучены антикоррозионные свойства морфолина, продуктов пиперидинового производного N-морфолинбутанона-2 и N-пипериденбутанона-2, их практическое применение в производство синтезированных ингибиторов коррозии азотсодержащих насыщенных колец, описание технологии производства и технологии синтеза ингибиторов коррозии на основе соединений, технологический процесс ингибиторов коррозии NMBN-2 и NPBN-2, полученных на основе карбонилирования производных ацетилена вторичных насыщенных аминов (табл. 3).

Таблица 3

Значения скорости коррозии, полученные из значений потери массы стали в 1,0 М HCl в присутствии NMBN-2 и NPBN-2 при различных температурах

Температура (°C)	Концентрация ингибитора, мг/л	NMBN-2		NPBN-2	
		K_T , (мг·см ⁻² ·с ⁻¹)	Z, (%)	K_T , (мг·см ⁻² ·с ⁻¹)	Z, (%)
30	0	1,781	-	1,781	-
	50	0,769	56,8	0,858	51,8
	100	0,576	67,6	0,657	63,1
	150	0,502	71,8	0,520	70,8
	200	0,441	75,2	0,473	73,4
	250	0,347	80,5	0,359	79,8
	300	0,199	88,8	0,781	84,2
	350	0,151	91,5	0,169	90,5
	400	0,135	92,4	0,155	91,3
40	0	2,281	-	2,281	-
	50	1,16	49,1	1,213	46,8
	100	0,973	57,3	1,056	53,7
	150	0,811	64,4	0,878	61,5
	200	0,633	72,2	0,698	69,4
	250	0,545	76,1	0,597	73,8
	300	0,453	80,1	0,469	79,4
	350	0,358	84,3	0,422	81,5
	400	0,291	87,2	0,330	85,5
50	0	3,171	-	3,171	-
	50	1,645	48,1	1,673	47,2
	100	1,325	58,2	1,375	56,6
	150	1,201	62,1	1,261	60,2
	200	0,935	70,5	1,002	68,4
	250	0,779	75,4	0,875	72,4
	300	0,723	77,2	0,786	75,2
	350	0,685	78,4	0,754	76,2
	400	0,656	79,3	0,719	77,3
60	0	3,624	-	3,624	-
	50	1,842	49,1	1,891	47,8

	100	1,710	52,8	1,761	51,4
	150	1,541	57,5	1,587	56,2
	200	1,301	64,1	1,355	62,6
	250	1,174	67,6	1,225	66,2
	300	0,986	72,8	1,032	71,5
	350	0,953	73,7	0,993	72,6
	400	0,902	75,1	0,949	73,8

Изменения, происходящие на поверхности стальных образцов, были проанализированы с помощью сканирующего электронного микроскопа и подтвердили полученные результаты (рис. 7).

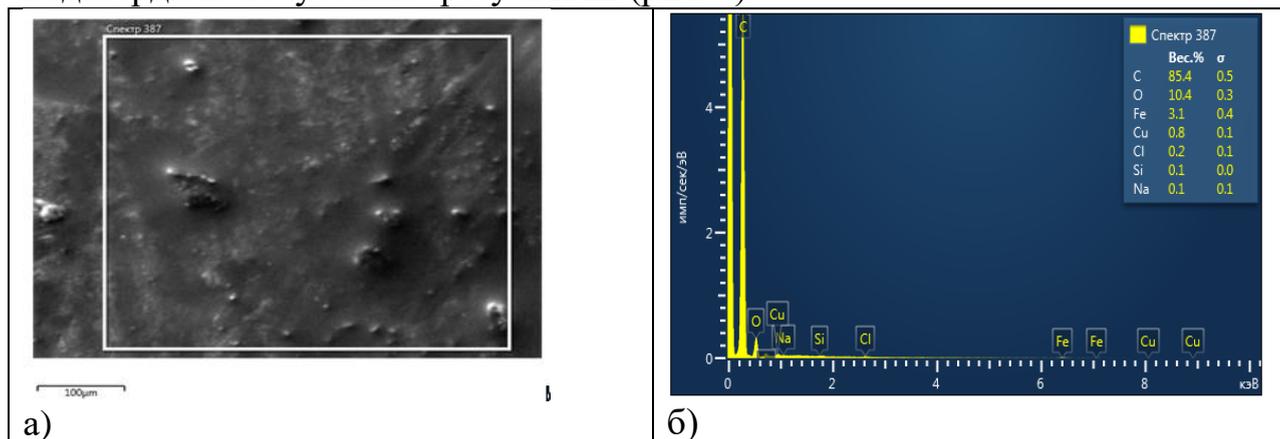


Рис-7. Снимки участков поверхности образца, полученные на СЭМ ст.3 в присутствии NMBN-2 (а), анализ поверхности образца (б)

По предлагаемой технологии (рис. 8) смесь реагентов (C_2H_2 , N_2), необходимая для состава, высушивается с использованием цеолита в адсорбере (1) в соотношении 3,5:2 и димеризуется в реактор R-1. (2) с расходом $20 \text{ м}^3/\text{с}$ отправляется в реактор пропускают предварительно подготовленный слой катализатора, содержащий $CuCl+HCl$ и хлорид аммония. Ацетилен и азот удаляются из верхней части сепаратора через компрессор (5) и направляются в адсорбер (1) под давлением 0,8 МПа.

Винилацетилен, полученный из нижней части сепаратора (6), нагревается в подогревателе 22 с помощью насоса (7) с производительностью (80 %) $6 \text{ м}^3/\text{с}$ и присоединяется к морфолину из нижней части сепаратора. реактор R-2 (20). При этом образуется N-морфолинбутадие-2,3. Катализатор KOH $0,6 \text{ кг/с}$ и растворитель $DMCO$ 1 кг/с вводят в реактор с рубашкой (9) при температуре 85°C . Приготовленную систему катализатора и растворителя вводят в подготовительную емкость (8) объемом 2 м^3 со скоростью $1,6 \text{ кг/с}$ для смешивания морфолина. В бак вводят морфолин с расходом 5 кг/с , в баке (8) растворитель и катализатор смешивают с морфолином в течение 180 минут интенсивно перемешивается. Винилацетилен, не связанный с морфолином, удаляют из верхней части реактора и возвращают в систему в виде циркулирующего газа. Полученную реакционную смесь ($DMCO$, KOH , морфолин, N-морфолинбутадие-2,3) перекачивают в нижнюю часть реактора с расходом $0,1 \text{ м}^3/\text{с}$ и объемом 1 м^3 при температуре окружающей среды (25°C). с помощью насоса (10) E-1 с диэтиловым эфиром направляют в

экстракционную колонну (11).

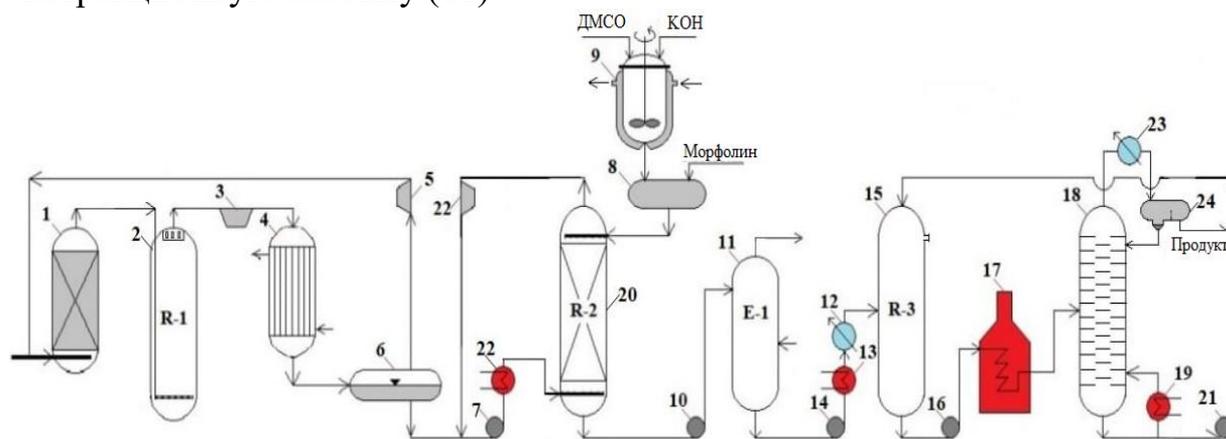


Рис.8. Принципиальная технологическая схема получения ингибиторов коррозии N-морфолинбутанона-2: 1- адсорбер, 2, 15, 20 - реактор, 3, 5, 22 - компрессор, 4, 12 - охладитель, 6 - сепаратор, 7, 10, 14, 16, 21 - насос, 8 - емкость подготовки реагентов, 9 – плавильная с рубашкой, 11- экстрактор, 13, 19-подогреватель, 17-печь, 18-ректификационная колонна.

Чистый выделенный основной продукт (N-морфолинбутадиен-2,3) насосом (14) с расходом 0,1 м³/с направляют в нагреватель (13) для получения N-морфолинбутин-2 из N-морфолинбутадиена-2,3. Полученный N-морфолинбутин-2 охлаждают в холодильнике (12) с расходом 0,1 м³/с и направляют в реактор Р-3 (15). N-морфолинбутанон-2 синтезируют из N-морфолинбутина-2 в реакторе R-3 (15) в присутствии катализатора, содержащего соль Hg²⁺ и H₂SO₄.

Продукт реакции, удаляемый из нижней части реактора, направляют в ректификационную колонну (18), нагретую до температуры 200°С в печи (17) с расходом 0,1 м³/с через насос (16). Жидкий катализатор (H₂SO₄+HgSO₄) удаляют из нижней части ректификационной колонны. Часть катализатора переносится из котла (19) с расходом 0,1 м³/с для обеспечения постоянной температуры в ректификационной колонне и возвращается в колонну. Оставшаяся часть циркулирует в верхнюю часть реактора R-3 (15) с помощью насоса (21) с расходом 0,1 м³/с. N-морфолинбутанон-2 удаляют из верхней части ректификационной колонны, охлаждают и полностью очищают от каталитической системы в сепараторе. Отделенная каталитическая система возвращается в верхнюю часть ректификационной колонны в качестве холодного сырья.

N-морфолинбутанон-2 в парообразном виде удаляют из верха ректификационной колонны, охлаждают и направляют в бак. Выход реакции составляет 78-82% для всех процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований по диссертационной работе доктора философии (PhD) на тему: «Синтез, свойства и технология непредельных производных азотсодержащих циклических соединений», сделаны следующие заключения, имеющие теоретическую и практическую значимость:

1. Изучена реакция сочетания азотсодержащих вторичных циклических аминов в присутствии винилацетилена при атмосферном давлении, в ходе которой установлено, что сначала образуются диеновые, а затем перегруппировочные, трехчленные соединения.

2. По данным изучения кинетики реакции присоединения винилацетилена к азотсодержащим вторичным циклическим аминам, выход высокий при 65 °С, до 38%, а лучшим растворителем для процесса является ДМСО.

3. Определена каталитическая роль в реакции высокоосновной системы КОН-ДМСО. Было обосновано, что природа первичных насыщенных кольцевых аминов в процессе присоединения влияет на выход образующихся соединений, а относительная активность в присоединении изученных аминов к винилацетилену наблюдалась в морфолине. Предложен механизм реакции на основе изучения структуры и свойства производных синтезированных гетероциклических соединений методами ¹Н ЯМР, ИК, комбинационной, хромато-масс-спектрографии и квантово-химическими, экстракционными методами.

4. На основании систематического изучения скорости коррозии ингибиторов (NMBN-2 и NPBN-2) стали Ст.20 и Ст.3 в 1,0 М растворе HCl эффективность ингибитора увеличивалась с увеличением концентрации ингибитора, эффективность ингибирования коррозии составляла 350 мг/л при 30 °С, его концентрация достигает 91,5 % в щелочной среде (оборотная вода в производственных условиях) и 78,7 % в кислой среде соответственно.

5. Создана принципиальная технологическая схема получения ингибиторов коррозии на основе лабораторных процессов, а ожидаемая годовая экономическая эффективность составляет 8 515 218 сумов за тонну практически используемого ингибитора GWE-3118.

6. Свойства карбонильных соединений алкиновых производных NMBN-2 и NPBN-2 проверены в лаборатории УзР АО «Навоийазот» и ООО «Шуртанский газохимический комплекс»

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

BUKHARA ENGINEERING TECHNOLOGICAL INSTITUTE

JUMAEV JABBOR KHAMROKULOVICH

**SYNTHESIS, PROPERTIES, AND TECHNOLOGY OF
UNSATURATED DERIVATIVES OF NITROGEN-CONTAINING
RING COMPOUNDS**

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 topic of the dissertation for the degree of the Doctor of Philosophy in technical sciences is registered in the Supreme Attestation Commission at the Ministry of Higher education, science and innovations of the Republic of Uzbekistan B2022.4.PhD/T3245

The dissertation was completed at the Bukhara Institute of Engineering and Technology.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) on the website of the Academic Council (www.ndki.uz) and on the Information and Educational Portal "Zionet" (www.zionet.uz).

Scientific Consultant:

Akhmedov Vohid Nizomovich
candidate of technical Sciences, professor

Official opponents:

Kadirov Khasan Irgashevich
doctor of technical sciences, professor

Nurkulov Faizulla Nurmuminovich
doctor of technical sciences, professor

Leading organization:

Namangan Institute of Engineering and Technology

The defense of the dissertation will take place on 06.12 2023 at 14⁰⁰ hours at the meeting of the Scientific Council PhD.17/30.07.2022.K/T.06.03. (Address: 210100, Navoi, Galaba shoh st., 76v. Meeting room of the Navoi State Mining and Technology University. Tel.: 0 (436) 223-23-32; fax: 0 (436) 223-49-66; (e-mail: info@ndki.uz).

The thesis can be found at the Information Resource Center of the Navoi State Mining and Technology University (registered under No. 14). Address: 210100, Navoi, Galaba shoh st., 76v. Tel.: 0 (436) 223-23-32; fax: 0 (436) 223-49-66.

The dissertation abstract was sent to 23.11 2023.
(registry of the distribution protocol No. 7 dated 23.11 2023).



B.F. Mukhiddinov
Chairman of the Scientific Council for
awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, 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 to create a technology for the production of amines containing double and triple bonds and their derivatives with the participation of vinylacetylene in the presence of nitrogen-containing cyclic compounds in highly basic systems.

The object of the research work are morpholine, piperidine, acetylene, water, alkali, DMSO, mercury nitrate, technical recycled water were taken.

The scientific novelty of the research work consists of the following:

the kinetics of the process of addition of vinyl acetylene to amines is substantiated based on the catalytic addition of morpholine, piperidine to vinyl acetylene at atmospheric pressure under the influence of solvents and catalysts of various natures;

the possibilities of formation of N-morpholine butadiene-2,3, and N-piperidine butadiene-2,3, with the addition of amines selected in the highly basic CON-DMSO system to vinyl acetylene and optimal conditions for the technological process have been established;

the effectiveness of the use of amine derivatives with double and triple bonds as inhibitors in the production process has been proven;

inhibitors with the corresponding carbonyl group of amines having a triple bond were synthesized and a technological scheme was developed.

Implementation of the research results. Based on the results obtained on the synthesis, properties and technologies of unsaturated derivatives of nitrogen-containing cyclic compounds:

synthesized inhibitors N-piperidinbutanone-2, N-morpholinbutanone-2 were put into practice at LLC "Shurtansky gas chemical complex" (reference of LLC "Shurtansky gas chemical complex" No. 50-13/1348 dated December 26, 2022). As a result, the use of synthesized N-piperidine butanone-2, N-morpholino butanone-2 in industrial circulating waters as inhibitors made it possible to protect metal structures;

inhibitors containing tertiary amines and donor atoms have been put into practice at Shurtansky Gas Chemical Complex LLC (reference of Shurtansky Gas Chemical Complex LLC No. 50-13/1348 dated December 26, 2022). As a result of the use of N-piperidine butanone-2 and N-morpholino butanone-2 inhibitors, it was possible to obtain an import-substituting product and achieve economic efficiency.

The structure and volume of the dissertation.

The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references and an appendix. The volume of the dissertation is 113 pages.

E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I bo'lim (I часть; part I)

1. Жумаев Ж.Х., Шарипова Н.У., Рамазанов Б. Г. Электронная структура и квантово-химические расчёты ненасыщенных производных морфолина // *Universum: Химия и биология*. – Москва, 2020. – №7(73). – С. 60-63 (02.00.00; №1).

2. Жумаев Ж.Х., Шарипова Н.У. Влияние растворителей на процесс взаимодействия морфолина с винилацетиленом // *Universum: Химия и биология*. – Москва, 2020. – №.11-2(77). – С. 4-7 (02.00.00; №1).

3. Jumayev J.H., Axmedov V.N., Sharipova N.O'. Vinilatsetilen ishtirokida morfolinning to'yinmagan hosilalari sintezida katalizator tabiati va miqdoring ta'siri // *Namangan davlat universiteti ilmiy axborotnomasi*. – Namangan, 2021. – №3 – 58-61 б. (02.00.00.№18)

4. Жумаев Ж. Х., Ахмедов В., Шарипова Н.У. Выбор растворителя для экстракции N-морфолинбутадиена-2,3 // *Научный вестник Наманганского государственного университета*. – Наманган, 2021. – №12. – С. 77-79 (02.00.00.№18)

5. Жумаев Ж.Х., Ахмедов В.Н., Шарипова Н.У. Влияние природы и количества катализатора при синтезе морфолиновых ненасыщенных продуктов при участии винилацетилена // *Universum: Химия и биология*: – Москва, 2021. – №2(80). – С. 58-60 (02.00.00; №1).

6. Жумаев Ж.Х., Ахмедов В.Н. Механизм повышение активности катализатора в процессе алленлизации морфолина винилацетиленом // *Universum: Химия и биология*. – Москва, 2022. – №3-2(93). – С. 24-27 (02.00.00; №1).

II bo'lim (II часть; part II)

7. Jumayev J.H. Vinilatsetilen olinishida katalizatorning aktivlik davrini oshirish // «Oziq-ovqat, neftgaz va kimyo sanoatini rivojlantirishning dolzarb muammolarini yechishning innovatsion yo'llari» mavzusidagi Xalqaro ilmiy-amaliy konferensiyasi. - Buxoro, 12-14 noyabr 2020-y (3-tom). 510-511 b.

8. Jumayev J.H. Allenlash jarayoniga katalizator tabiati va miqdori ta'siri // «Zamonaviy kimyoning dolzarb muammolari» mavzusidagi Respublika miqyosidagi xorijiy olimlar ishtirokidagi Onlayn ilmiy-amaliy anjumani. - Buxoro, 4-5 dekabr 2020-y. 300-301 b.

9. Jumayev J. Kh., Sharipova N.U. Purification of N-morpholin butadiene-2,3 by extraction method based on its solubility // *Polish science journal international science journal, Issue 10(43), Warsaw, Poland Wydawnictwo Naukowe "iScience" 2021 Pages 43-45.*

10. Жумаев Ж.Х., Бахтиёрова Д.Ш. Роль производных морфолина в биологической химии и ее значение //Материалы Республиканская научно-практическая конференция «Роль биологической химии в современной медицине-вчера, сегодня и завтра» – Бухара, 15-16 апрель 2022 г. –С. 59-60.

11. Jumayev J., Ahmedov V. The process of addition of vinylacetylene to piperidine and the effect of the catalyst // Scientific Collection «International conference». – September 16-18, Tokyo, Japan, 2022. – №. 124. – P. 152-154.

12. Jumayev J. H. N-morfolinbutadien-2,3 va N-piperidenbutadien-2,3 lardagi dien guruhini asetilen qatori guruhiga o'tkazish // «Kimyo va tibbiyot nazariyadan amaliyotgacha» mavzusidagi xalqaro ishtirok bilan Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi.-Buxoro, 7-8 oktabr 2022-y., 250-252 b.

