

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.27.06.2017.Т.04.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

МАХМУДОВА ФЕРУЗА АХМАДЖОНОВНА

**ГЕКСЕН ИЗОМЕРЛАРИ АСОСИДА КИСЛОРОДЛИ ВА АЗОТЛИ
БИРИКМАЛАР ОЛИШ**

02.00.14 – Органик моддалар технологияси ва улар асосидаги материаллар

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент -2018 йил

**Кимё фанлари бўйича фалсафа (PhD) доктори диссертацияси
автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
химическим наукам
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on chemical
sciences**

Махмудова Феруза Ахмаджоновна

Гексен изомерлари асосида
кислородли ва азотли бирикмалар олиш 3

Махмудова Феруза Ахмаджановна

Получение кислород-, и азотсодержащих
соединений на основе изомеров гексена..... 21

Makhmudova Feruza Akhmadjanovna

Obtaining of oxygen- and nitrogen
containing compounds based on hexene isomers..... 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 42

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.27.06.2017.Т.04.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

МАХМУДОВА ФЕРУЗА АХМАДЖОНОВНА

**ГЕКСЕН ИЗОМЕРЛАРИ АСОСИДА КИСЛОРОДЛИ ВА АЗОТЛИ
БИРИКМАЛАР ОЛИШ**

02.00.14 – Органик моддалар технологияси ва улар асосидаги материаллар

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент -2018 йил

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.2.PhD/K57 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Тошкент кимё-технология институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (ik-kimyo.nuu.uz) ҳамда «Ziyonet» Ахборот таълим порталида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Максумова Ойтўра Ситдиқовна
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Магруппов Фарход Асадуллаевич
кимё фанлари доктори, профессор

Рафиков Адхам Салимович
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Ўзбекистон кимё-фармацевтика илмий-тадқиқот институти

Диссертация химояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc.27.06.2017.T.04.01 рақамли Илмий кенгашининг «___»_____ 2018 йил соат___ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўч., 32. Тел.: (99871)244-79-20, факс: (99871)244-79-17, e-mail: tkti_info@edu.uz.

Диссертация билан Тошкент кимё-технология институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (___ рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: (100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўч., 32. Тел.: (99871)244-79-20).

Диссертация автореферати 2018 йил «___» _____ тарқатилди.
(2018 йил «___» _____ даги ___ рақамли реестр баённомаси).

С.М. Туробжонов

Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш раиси т.ф.д., профессор

А.С. Ибодуллаев

Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш котиби т.ф.д., профессор

Г. Раҳмонбердиев

Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш қошидаги илмий семинар
раиси к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жаҳон миқёсида табиий газни қайта ишлаш билан олефин углеводородлари ва полимер маҳсулотлари олиш, кислород- ва азот сақловчи бирикмалар ишлаб чиқариш ва улар асосида лок-бўёқ материаллари, фармацевтика препаратлари, сирт-фаол моддалар ва пластмасса саноати учун мономерлар ишлаб чиқариш ташкил этилган. Шу сабабли суюқ олефинларни қайта ишлаш билан амалий жиҳатдан фойдали хоссаларга эга бўлган функционал-фаол моддаларни олиш муҳим вазифалардан бири бўлиб қолмоқда.

Жаҳонда суюқ олефинлар асосида органик синтезнинг муҳим ва ярим тайёр маҳсулотлари–эритувчилар, мономерлар, присадкалар, пластификаторлар, сирт-фаол моддалар олиш ва уларни кимё, фармацевтика, нефть кимёси, энгил саноат, автомобил қурилиши ва шу каби соҳаларда қўлланилишига катта эътибор қаратилган. Суюқ олефинлар асосида маҳсулотларни гидрокарбоксиллаш, гидроформиллаш (Реппе реакцияси), карбониллаш, сулфирлаш, аминлаш, этерификация ва бошқа реакциялар билан олиш усуллари яратиш бўйича илмий ишлар олиб борилмоқда.

Республикамизда охириги йилларда газ-кимё саноатига алоҳида эътибор қаратила бошланди ва шу боис иккита йирик корхоналар – Шўртон ва Сурғул газ-кимё мажмуалари қурилган бўлиб, улар янги технология бўйича этиленни юқори самарадорлик билан ишлаб чиқариш жараёнини амалга оширмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «кимё саноати корхоналарини модернизация қилиш, техник ва технологик қайта жиҳозлаш»¹ вазифалари белгилаб берилган. Бу борада, жумладан: алтернатив, маҳаллий хомашё манбаи бўлган суюқ олефинлар асосида органик синтез маҳсулотлари ишлаб чиқариш усуллари яратишга, олинган маҳсулотларнинг структурасини, физик-кимёвий, технологик ва эксплуатацион хоссаларини яхшилашга йўналтирилган илмий тадқиқотлар муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2016 йил 26 декабрдаги ПҚ-2698-сон «2017-2019 йилларда тайёр маҳсулотлар, бутловчи буюмлар ва материаллар ишлаб чиқаришни маҳаллийлаштириш дастурини янада кучайтириш тўғрисида»ги, 2017 йил 7 февралдаги ПҚ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистонни ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги, 2017 йил 6 апрелдаги ПФ-4891-сон «Товарлар (ишлар, ҳизматлар) ҳажми ва таркибини танқидий таҳлил қилиш, импорт ўрнини босадиган ишлаб чиқаришни маҳаллийлаштиришни чуқурлаштириш тўғрисида»ги қарорлари ва фармони, ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

¹Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш Ҳаракатлар стратегияси. 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон қарори

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялари ривожланишининг VII «Кимёвий технология ва нанотехнологиялар» устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Тўйинмаган кислородли ва азотли бирикмалар олиш бўйича Р.Лангер, М.Герхард, З.Эрхард, В.И.Жуков, Ю.И.Саушкин, У.М.Джемилев, И.М.Письман, В.М.Макаров, А.Г.Ибрагимов, J.H.Sherman, М.Н.Шеманаев, А.G.Sudzucker, Д.Н.Борисов, П.С.Фахретдинов, Р.В.Кунакова, В.П.Волков, Г.В.Романов, Ю.И.Кузнецова, А.К.Микитаев, Г.А.Смоляков, А.М.Газалиев, Г.А.Ташбаев, М.А.Асқаров, А.Т.Джалилов, С.Ш.Рашидова, С.М.Туробжонов, Ф.А.Магруппов, А.С.Максумовава бошқалар илмий-тадқиқот ишлари олиб боришган.

Улар томонидан кислород- ва азот сақловчи бир қатор бирикмаларни ишлаб чиқариш; моддаларнинг реакцион қобилияти ва стереокимёвий йўналишини белгилаб берувчи омилларни ўрганиш; олинган маҳсулотларни кимё; пластмасса; тўқимачилик ва лок-бўёқ саноатларида; фармацевтикада, қишлоқ хўжалигида ва техникада қўллаш учун тавсия этилган.

Шу билан бирга олефин углеводородлари асосида тўйинган ва тўйинмаган бир атомли спиртлар; мураккаб эфирлар; тўртламчи аммоний тузлари каби органик синтез саноати учун муҳим бўлган бирикмаларни синтези ва уларни халқ хўжалигининг турли соҳаларида, жумладан нефть-газ саноатида коррозияга қарши ингибиторлар ҳамда мойларни қовушқоқлик индексини оширувчи қўшимчалар сифатида қўллаш бўйича илмий ишлар олиб борилмоқда.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институти илмий тадқиқот ишлари режаси доирасида А12-75 «Терига ишлов бериш учун биологик фаол препаратлар яратиш» мавзусидаги амалий лойиҳаси (2015-2017 йй.) ва Ф7-04 «Шўртон газ-кимё комплексининг оралиқ маҳсулотлари (суяқ олефинлар) асосида функционал фаол бирикмаларнинг структура ва хоссалари орасидаги ўзаро боғлиқликнинг илмий асосларини ишлаб чиқиш ва қонуниятларини аниқлаш» (2017-2020 йй.) мавзусидаги фундаментал тадқиқотлар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади гексен изомерлари асосида кислород- ва азот сақловчи бирикмаларни олиш усуллари ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

Шўртон газ-кимё мажмуасининг гексен фракцияларини ажратиш йўли билан индивидуал олефинларни олиш;

олинган олефинлар асосида тўйинмаган бир атомли спиртлар олиш жараёнларини ўрганиш;

изогексилмонохлорацетатлар синтези ва уларнинг учламчи аминлар билан кватернизация реакцияларини ўрганиш;

гексенларни акрил кислота билан этерификация реакцияларининг ўзига хос жиҳатларини аниқлаш;

C₆ олефинларни сирка кислота билан этерификация реакцияси асосида тўйинган мураккаб эфирлар олиш жараёнини аниқлаш;

олинган органик маҳсулотларнинг физик-кимёвий ва амалий хоссаларини ўрганиш;

гексен изомерлари асосида кислородли ва азотли бирикмалар олиш технологиясини ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти Шўртон газ-кимё мажмуасининг C₆ фракцияси, гексен-1, 2-метил-1-пентен, 2-этил-1-бутен, 2-этил-1-пентен, 3-метил-2-пентен (цис), чумоли альдегиди (формальдегид), сирка кислота, акрил кислота ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети тўйинмаган спиртлар, тўртламчи аммоний тузлари ва гексен изомерлари билан сирка ва акрил кислоталар асосида мураккаб эфирлар синтези жараёнларини ўрганиш ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишида тадқиқотнинг замонавий физик-кимёвий усуллари: ИК-спектроскопик, газ-суюқлик хроматографияси, термоаналитик анализ, ректификация ва бошқалардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

Шўртон газ-кимё мажмуасининг гексен изомерлари таркиби ва физик-кимёвий хоссалари аниқланган;

ажратиб олинган индивидуал олефинларнинг формальдегид билан реакцияси асосида тўйинмаган спиртлар олинган;

акрил ва сирка кислоталар асосида янги мураккаб эфирлар олиш жараёнлари, этерификация жараёнига ва ҳосил бўлувчи мураккаб эфирларнинг хусусиятига ҳарорат ва олефинлар табиатининг таъсири аниқланган;

олефин углеводородлари ва монохлорсирка кислота асосида олинган изогексилмонохлорацетатни учламчи аминлар билан кватернизация реакцияси ёрдамида тўртламчи аммоний тузларининг олиниш жараёни аниқланган;

олинган маҳсулотлар коррозияга қарши ингибиторлар ва мойларнинг қовушқоқлик индексини оширувчи қўшимчалар сифатида ишлатилиши исботланган;

гексен изомерлари асосида кислородли ва азотли бирикмалар олиш технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

гексен изомерлари билан акрил кислота асосида мураккаб эфирлар олиш усули ишлаб чиқилди ва уларни нефть мойлари учун қовушқоқлик индексини оширувчи присадка сифатида ишлатилди;

изогексилмонохлорацетат билан триэтиламин асосидаги кватернизация реакцияси ёрдамида тўртламчи аммоний тузлар олиш усуллари ишлаб чиқилди ва уларни коррозия ингибитори сифатида ишлаб чиқаришга жорий этилди.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Диссертация тадқиқоти физик-кимёвий (ИК-спектроскопия, газ-суюқлик хроматографияси, термоаналитик анализ, ректификация) ва бошқа тадқиқот усуллари билан ишботланган ва экспериментал маълумотларга статистик ишлов беришда органик синтез жараёнлари кинетика ва термодинамикасининг замонавий назарияларидан фойдаланилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти гексен изомерлари ва формалдегидни конденсация реакцияларини амалга ошириш билан тўйинмаган спиртлар олиш, гексен изомерлари билан тўйинган ва тўйинмаган карбон кислота-ларнинг этерификация реакциялари асосида мураккаб эфирлар олиш усуллари илмий асоси яратилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти гексен изомерлари билан акрил кислота, триэтиламин асосида кислород- ва азот сақловчи бирик-маларни олиш усуллари ишлаб чиқиш, олинган кислородли маҳсулотларни нефть мойлари учун қовушқоқлик индексини оширувчи присадка сифатида, азот сақловчи бирикмаларни эса металлар коррозиясига қарши ингибитор сифатида ишлатишдан иборат.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.

Гексен изомерлари билан акрил кислотанинг этерификация реакция-лари ёрдамида мураккаб эфирлар олиш усулини ишлаб чиқиш бўйича олин-ган натижалар асосида:

акрил кислота гексил эфирлари олиш усулига Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг патенти олинган (№ IAP 05426, 2017й.). Натижада қовушқоқлик индексини оширувчи янги присадка олиш имконини берган;

гексен изомерлари асосида олинган коррозия ингибиторлари «Махам-CHIRCHIQ» АЖда амалиётга жорий этилган («Махам-CHIRCHIQ» АЖнинг 2018 йил 15 августдаги 20-2/227-сон маълумотномаси). Натижада хориждан олиб келинадиган коррозия ингибиторларини 15 % га камайтириш имконини берган;

гексен изомерлари асосида кислородли ва азотли бирикмалар олиш технологияси «Навоиазот» АЖда «2019-2022 йилларда амалиётга жорий этиш режаси»га киритилган («O'zbekimyo sanoat» АЖнинг 2018 йил 5 июндаги 01/3-2349/А-сон маълумотномаси). Натижада маҳаллий хомашёлар асосида коррозия ингибиторларини ишлаб чиқариш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 5 та халқаро ва 3 та республика илмий-амалий конференция-ларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларини эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича 10 та илмий иш, шулардан 1 та патент, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 5 та илмий мақола бўлиб, шу жумладан 4 таси республика ва 1 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, урта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 114 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида мавзунинг долзарблиги, ҳамда зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиниши, апробация ва натижаларнинг чоп этилганлиги ҳақидаги маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Кислород ва азот сақловчи бирикмалар синтези ва қўлланилишининг ҳозирги замон ҳолати**», деб номланган биринчи бобида диссертация мавзуси билан боғлиқ бўлган, нашр этилган илмий ишлар адабиёт манбаалари бўйича олиб борилган тадқиқотлар ва уларнинг таҳлил натижаларининг шарҳи келтирилган. Биринчи боб тўртта параграфдан ташкил топган. Олефинлар ва улар асосида кислородли бирикмалар олиш усуллари (1 параграф), бир атомли спирлар синтезининг замонавий усуллари (2 параграф), тўртламчи аммонийли бирикмалар синтези ва хоссалари (3 параграф), мураккаб эфирлар синтези, уларнинг кимёвий хоссалари (4 параграф) ва қўлланилишига оид хорижий ва маҳаллий адабиётлар таҳлили батафсил ёритилган. Келтирилган илмий адабиётлардаги маълумотларга асосланган ҳолда диссертация ишининг мақсади ва вазифалари белгилаб олинган.

Диссертациянинг «**Бошланғич реагентларнинг физик-кимёвий хоссалари ва маҳсулот олишнинг методлари ва уларни тадқиқ қилиш**» деб номланган иккинчи бобида бошланғич реагентларнинг физик-кимёвий хоссалари ва эксперимент олиб бориш усуллари ҳамда тўйинмаган спиртлар, мураккаб эфирлар ва тўртламчи аммоний тузларини синтез ва тадқиқ қилиш усуллари кўрсатилган. Хусусан, қўшбоғни аниқлаш, аралашмаларни ректификация усули ёрдамида фракцияларга ажратиш, атмосфера босими остида ҳамда вакуумда ҳайдаш, қайта кристаллаш, моддаларнинг зичлиги, суюқланиш ҳарорати, нур синдириш кўрсаткичи ва термик барқарорлигини аниқлаш ҳамда ИҚ-спектроскопик тадқиқ усуллари келтирилган.

Диссертациянинг «**Олефинлар асосидаги синтезлар**» деб номланган учинчи бобида гексен изомерларнинг янги кислород- ва азот сақловчи ҳосилаларининг назарий ва экспериментал тадқиқот натижалари келтирилган.

Газ хроматография тадқиқ қилиш усули ёрдамида C₆ фракциялари таркибида чизикли ва тармоқлаган тузилишга эга бўлган олефинлар мавжудлиги аниқланган.

Гексеннинг индивидуал изомерларини олиш мақсадида Шўртон газ-кимё мажмуасининг C₆-фракцияси ректификация усули билан тегишли олефинларга ажратилди (1-жадвал).

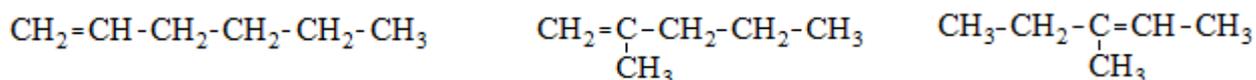
Жадвалдан C₆- фракцияси таркибида катта миқдорда гексен-1, 2-метил-1-пентен, 2-этил-1-бутенлар мавжуд эканлигини кўриш мумкин.

1-жадвал

Олефинларнинг физик-кимёвий хоссалари

№	Олефиннинг номи	Миқдорий таркиб, %	T _{кай} , °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
1.	1-Гексен	21,5	63,5	1,3879	0,6731
2.	2-Гексен (цис)	2,5	69,0	1,3975	0,68720
3.	3-Гексен (цис)	2,0	66,5	1,39480	0,6798
4.	2-метил-1-пентен	40,1	62,0	1,3920	0,6771
5.	3-метил-1-пентен (транс)	2,5	54,2	1,3842	0,6675
6.	3-метил-2-пентен (цис)	3,3	70,2	1,4045	0,6986
7.	2-этил-1-бутен	21,0	65,0	1,3967	0,6896
8.	2-этил-1-пентен	4,7	73,0	1,4657	0,6997
	Қолдиқ	2,4	t > 100	1,485	

Ажратилган олефинларнинг физик-кимёвий хоссалари ўрганилган. ИҚ-спектрал тадқиқ қилиш усули билан кўрсатиб ўтилган олефинларнинг структураси, квант-кимёвий тадқиқотлар билан геометрик тузилиши, боғларнинг узунлиги ва валент бурчаклари аниқланди. ИҚ-спектр маълумотларига асосан C₆-фракцияда олефинларнинг уч хил – чизикли, изомерли ва ички қўш боғли турлари борлиги аниқланган:



Олефинлар асосида тўйинмаган спиртлар олиш жараёнини ўрганиш. Экспериментлар асосида C₆-фракциянинг учламчи олефинлари: 2-метил-1-пентен, 2-этил-1-пентен, 3-метил-1-пентен, 3-метил-2-пентенлар Принс реакцияси бўйича катализатор иштирокида формальдегид билан таъсирлашиши натижасида тўйинмаган спиртлар ҳосил бўлиши аниқланган.

Жараённинг оптимал шароитларини аниқлаш мақсадида эритувчининг табиати, катализатор, олефин ва ҳароратнинг реакция маҳсулотларининг унумига таъсири аниқланган. Эритувчилар сифатида 1,4-диоксан ва диэтил эфири, катализаторлар сифатида эса металл галогенидлари: ZnCl₂, CuCl₂ лар танлаб олинди.

Кўрсатилган олефинларнинг формалдегид билан конденсация реакцияларининг ўзига хос жиҳатларини ўрганиш учун бир қатор тажрибалар ўтказилган ва эритувчи танланган (2 жадвал).

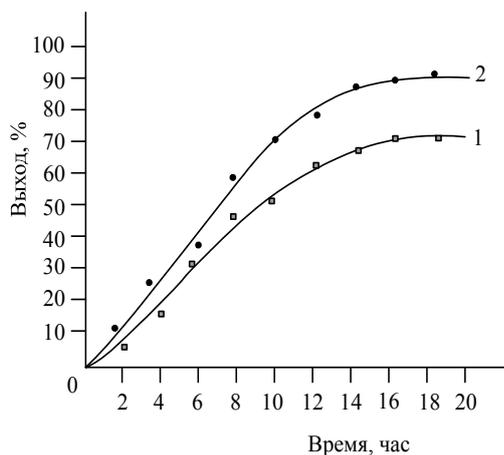
Тажриба натижаларига кўра олефинларнинг формальдегид билан конденсация реакцияси диэтил эфири иштирокида яхши унум билан кетиши аниқланган.

Спирт ҳосил бўлиш унумига эритувчи табиатининг таъсири, $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Модданинг номи	Эритувчининг номи	Спиртнинг ҳосил бўлиш унуми, %
2-метил-1-пентен	Диоксан	63,0
	Диэтил эфири	82,6
2-этил-1-пентен	Диоксан	52,0
	Диэтил эфири	72,5
3-метил-1-пентен	Диоксан	48,7
	Диэтил эфири	65,3
3-метил-2-пентен	Диоксан	36,0
	Диэтил эфири	54,8

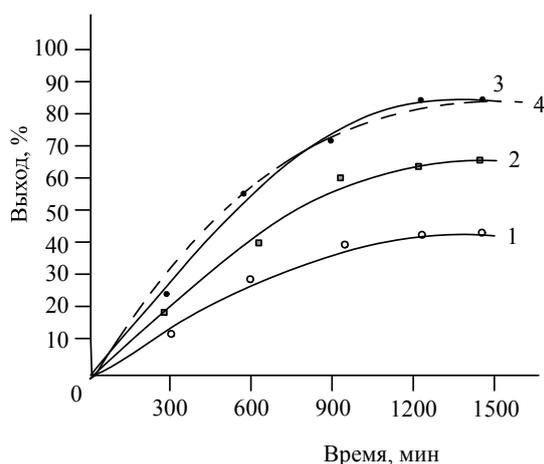
Конденсация реакциясида 2-метил-1-пентан мисолида $60-80^{\circ}\text{C}$ да диэтил эфири муҳитида кўрсатилган катализаторларнинг (К) нисбий фаоллиги таққосланган (1 расм).

Экспериментал тадқиқотларга кўра, CuCl_2 энг яхши каталитик фаолликни намоён қилган. Олефин, формальдегид ва катализатор моль нисбатларининг таъсири ўрганилган. Олефин ва формальдегиднинг тенг бўлган эквимоль нисбатларида ва 0,25 моль катализатор иштирокида (1:1:0,25), 14-18 соат давомида тегишли тўйинмаган спиртларнинг унуми атиги 20-30% ни ташкил қилган. Бунда қўшимча маҳсулотларнинг интенсив равишда ҳосил бўлиши кузатилди. Олефинни моль нисбатларини формальдегидга нисбатан ортиши билан реакция маҳсулотларида спиртлар миқдори ортиб борган. Олефинлар миқдорини беш марта кўпайтирилганда, қўшимча маҳсулотларнинг миқдори камайиши ва тўйинмаган спиртларнинг унуми 70-85% гача ортиши кузатилган.



$T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[C]=0,25$ моль/л: 1- ZnCl_2 ; 2- CuCl_2

Расм 1. Турли катализаторлар иштирокида 2-метил-1-пентен асосидаги спирт унумини вақтга боғлиқлиги.



Харорат, $^{\circ}\text{C}$: 1-60; 2-70; 3-80; 4-90

Расм 2. Турли хароратларда 2-метил-1-пентен асосидаги спирт унумини вақтга боғлиқлиги.

Тўйинмаган спирт олиш жараёнига ҳароратнинг таъсирини ўрганиш натижасида конденсация реакцияси ҳароратининг кўтарилиши билан спиртнинг унуми ортиши кузатилган (2 расм). 80°C ҳароратда спиртнинг

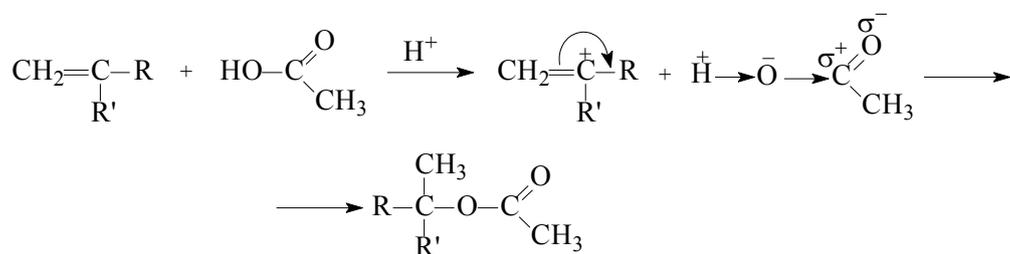
Инициатор табиатини полимерланиш реакциясига таъсирини ўрганиш натижасида жараённинг энг самарали катализатори динитрилазобисизомой кислотаси эканлиги аниқланди. Тадқиқотлар мономер концентрациясининг кенг интервалида (0,5-2,0 моль/л) ва 60-80°C ҳароратда олиб борилди. Тажриба натижалари шуни кўрсатадики, мономернинг концентрацияси ва ҳароратнинг ортиши билан полимернинг ҳосил бўлиш унуми ҳам ортади.

Гексен изомерлари билан сирка кислотасининг этерификация жараёнларини ўрганиш. Тўйинган мураккаб эфирларни олиш мақсадида кислотали катализаторлар иштирокида сирка кислотасини олефинлар билан ўзаро таъсирлашиш жараёни қуйидаги схемага мувофиқ ўрганилган:



Тажрибани олиб бориш учун 2-метил-1-пентен, 2-этил-1-пентен, цис-3-метил-2-пентенлар, катализаторлар сифатида эса H_2SO_4 , HCl лардан фойдаланилган.

Маълумки, этерификация реакциясини муваффақиятли амалга ошириш катализаторнинг фаоллигига боғлиқ. Шу боис, кислотали катализаторларнинг нисбий фаоллигини таққослаш учун H_2SO_4 ва HCl иштирокида, 2-метил-1-пентенни этерификация реакцияси тадқиқ қилинган. Тажриба натижаларига кўра, H_2SO_4 юқори каталитик фаолликни намоён қилган бўлса, HCl ўзининг каталитик фаоллигига кўра H_2SO_4 га нисбатан кучсизроқ бўлиши кузатилган. HCl билан реакциянинг нисбатан паст тезлиги унинг кучсиз комплекс ҳосил қилиш қобилияти ва ҳосил бўлган комплекснинг кам электрофиллиги билан тушунтириш мумкин. Сирка кислотанинг олефин билан этерификация реакциясини қуйидаги схема бўйича ифодалаш мумкин:



бу ерда R: $-\text{C}_3\text{H}_7$; R': $-\text{CH}_3$ ёки $-\text{C}_2\text{H}_5$

Синтез қилинган мураккаб эфирларнинг физик-кимёвий хоссалари ўрганилди (3-жадвал).

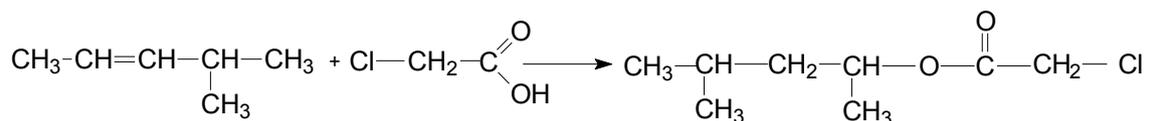
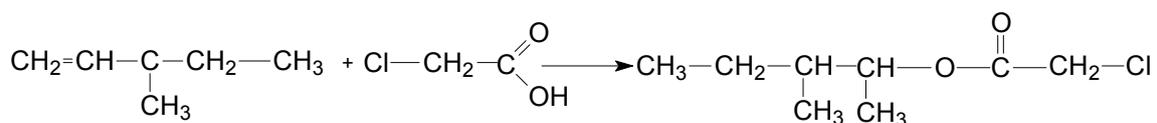
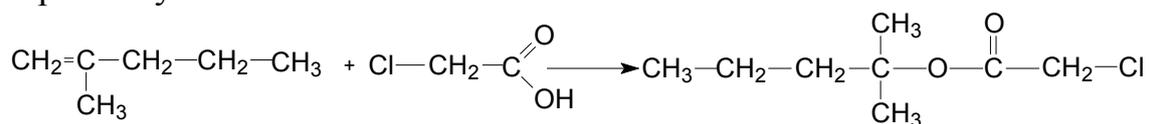
3- жадвал

Синтез қилинган мураккаб эфирларнинг физик-кимёвий хоссалари

№	Мураккаб эфирнинг номи	Брутто формула	$T_{\text{кай}}, ^\circ\text{C}$	Нур синдириш кўрсаткичи, n_{D}^{20}	Зичлик, d^{20}	Унум, %
1.	1,1-диметил бутил пропил этаноат	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	96	1,3798	0,8664	69
2.	1-метил-1-этил бутил этаноат	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	98	1,38829	0,8712	84
3.	1-метил 1-этил пропил этаноат	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	94	1,356	0,8646	68

Олефинлар асосида тўртламчи аммоний бирикмалар синтези.

Экспериментлар асосида тўртламчи аммоний бирикмалар олиш жараёни иккита босқичдан иборат эканлиги: биринчи босқичда олефинларни монохлорсирка кислота билан этерификация реакцияси, иккинчи босқичда синтез қилинган изоалкилмонохлорацетатларни аминобирикмалар билан кватернизация реакциялари содир бўлиши аниқланган. Монохлорсирка кислота билан 2-метил-пентен-1, 3-метил-1-пентен ва 4-метил-2-пентен мисолида, этерификация реакцияларининг биринчи босқичи схемаларини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Кўрсатилган мураккаб эфирларнинг синтези атмосфера босими остида реагентларнинг турли нисбатларида ўтказилди. Олинган маҳсулотларнинг структураси ИҚ-спектрал тадқиқ қилиш усули ёрдамида ўрганилди.

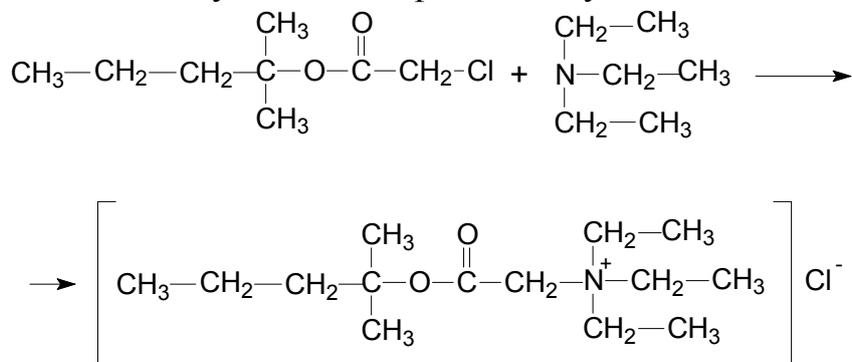
Гексен-1 ва монохлорсирка кислотаси асосида синтез қилинган бирикмаларнинг ИҚ-спектрларининг 3020 ва 3100 cm^{-1} соҳаларида С-Н ва CH_2 - боғларга хос бўлган, 2900 cm^{-1} да CH_3 -га хос бўлган ютилиш чизиқлари кузатилса, 3600 cm^{-1} соҳада хлорсирка кислотадаги карбоксил гуруҳига тегишли кенг спектр мавжуд эмаслигини кўриш мумкин. 1740-1760 cm^{-1} соҳада С=О гуруҳи, 1120-1180 cm^{-1} да ацил гуруҳининг валент тебранишлари, 1264 cm^{-1} да СО ацетат гуруҳлари, 575 cm^{-1} да С-Cl гуруҳининг ютилиш чизиқлари борлиги аниқланган.

Этерификациянинг оптимал шароитини аниқлаш учун реакциянинг боришига турли омиллар таъсири, яъни мураккаб эфирларнинг унумига олефинлар ва эритувчининг табиати, бошланғич реагентларнинг нисбати ва катализатор миқдорининг таъсири ўрганилган. Изогексилмонохлорацетат унумига катализатор концентрациясининг таъсирини тадқиқ қилиш билан олефин оғирлигига нисбатан ҳисобланганда сульфат кислотанинг оптимал концентрацияси 15% эканлиги аниқланган. Этерификация жараёни гомоген муҳитда эритувчилар иштирокида ўтказилган. Эритувчи сифатида бензол, диметилформаид ва 1,4-диоксанлардан фойдаланилган. Натижаларга кўра, эритувчининг диэлектрик ўтказувчанлигининг ортиши билан реакциянинг тезлиги ва мураккаб эфирнинг ҳосил бўлиш унуми ҳам кўпайиши кузатилган.

Олефинлар билан МХСК этерификациясида эфирга айланиш даражасининг қийматлари ва умумий тезликнинг кўрсатилган гексенлар

табиатига график боғлиқлиги чизикли характерга эга эканлиги ва энг катта тезлик билан маҳсулотнинг унуми реакцияни 2-метил-1-пентен билан олиб борилганда кузатилган.

Иккинчи босқичда синтез қилинган изогексилмонохлорацетатлар билан триэтиламиннинг кватернизация реакциялари ўрганилди. Изогексилмонохлорацетат (ИГМХА) ва триэтиламин (ТЭА) мисолида кватернизация реакциясининг схемаси қуйидагича ифодалаш мумкин:



Синтез қилинган тўртламчи аммоний тузларининг (ТАТ) структураси ИҚ-спектроскопик ва элемент таҳлили маълумотлари билан исботланган. Аниқлаган элементлар таркиби назарий ҳисобланган таркибга мос бўлган ўхшашликни бериши аниқланган (4-жадвал).

4-жадвал

Синтез қилинган тузларнинг элемент таркиби

№	Брутто формуласи	Элемент таркиби									
		ҳисобланган					аниқланган				
		С	Н	Н	Cl	О	С	Н	Н	Cl	О
1.	C ₁₄ H ₃₀ NO ₂ Cl	60.1	10.7	5	12.7	11.5	60	10.8	5.1	12.5	11.6
2.	C ₁₄ H ₃₀ NO ₂ Cl	60.1	10.7	5	12.7	11.5	59.9	10.6	5.3	12.6	11.6

Бошланғич реагентлар ва олинган маҳсулотларнинг ИҚ-спектрларини таққослаш натижасида $\nu_{(\text{C}-\text{Cl})}$ гуруҳига хос валент тебраниш чизиклари 575 см^{-1} соҳада мавжуд эмаслиги аниқланган. Бу эса, тўртламчи аммонийли бирикмалар ҳосил бўлишидан дарак беради. Шунингдек, $3050-2790 \text{ см}^{-1}$ соҳаларда ютилишнинг кенг интенсив чизиғи пайдо бўлиши ҳам кузатилган, бу эса туз ҳосил бўлишидан дарак берса, $1470-1400 \text{ см}^{-1}$ соҳадаги ютилиш чизиклари аммоний азоти билан боғланган метилен гуруҳларининг деформацион тебранишлари борлигини кўрсатади. Изогексилмонохлорацетат ва триэтиламин асосидаги кватернизация реакцияларини кинетик қонуниятларини тадқиқ қилиш атмосфера босимида $20-30 \text{ }^\circ\text{C}$ ҳароратлар оралиғида, органик эритувчилар муҳитида ўтказилган.

Кватернизация жараёнига турли хил омилларнинг: эритувчи табиати (этанол, пропанол, диметилформамид), ҳарорат ва бошланғич компонентларнинг концентрациялари таъсири ўрганилган.

ИГМХА концентрациясининг ортиши билан ТЭА концентрацияси доимий бўлганда кватернизация реакцияси тезлигининг ортиши ва ИГМХА концентрацияси бўйича реакциянинг бирламчи тартибга эга эканлиги

кўрсатилган. Олинган экспериментал натижалар асосида ва Меншуткин реакциясининг маълум қонуниятларига биноан мазкур реакциянинг тезлиги қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$V = \frac{dx}{dt} = K_M * x * y$$

буерда, K_M –Меншуткин реакцияси константаси; x –ТЭАнинг бошланғич концентрацияси; y –ИГМХА нинг бошланғич концентрацияси.

Юқоридаги тенгламадан Меншуткин реакцияси тезлиги ва константа қийматлари турли хил хароратларда аниқланган (5-жадвал).

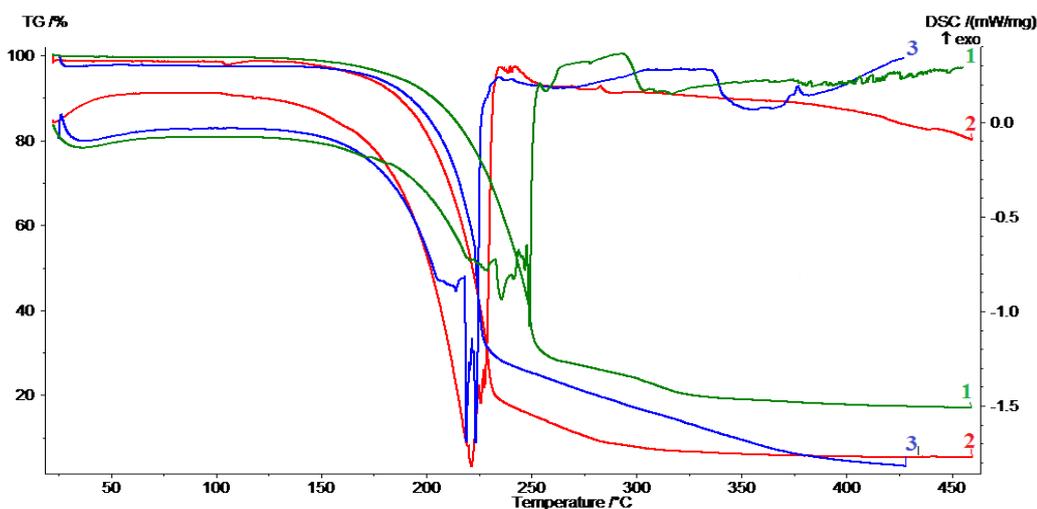
5-жадвал

Турли хароратларда аниқланган Меншуткин реакцияси тезлиги ва константалари

T, °C	Компонентларнинг бошланғич нисбатлари, моль/л		$V_M * 10^6$ Моль/л*с	$K_M * 10^6$
	ТЭА	ИГМХА		
20	1,0	1,0	0,61	0,26
20	1,25	1,25	0,96	0,37
20	1,5	1,5	1,22	0,56
20	2,0	2,0	1,65	0,50
30	1,0	1,0	0,45	1,64
30	1,25	1,25	1,20	1,14
30	1,5	1,5	2,42	1,06
30	2,0	2,0	3,5	0,90

Тўртламчи аммонийли тузларнинг унумига ҳарорат таъсирини ўрганиш натижасида кватернизация реакцияси ҳароратининг кўтарилиши билан ТАТ (тўртламчи аммоний тузлари) унумини ортиши ва 30°C да унинг максимал қиймати – 95% га етиши аниқланган.

Синтез қилинган тўртламчи аммоний тузларнинг термоаналитик изланишлари ўтказилган (3-расм).



1-триэтиламин билан изогексилмонохлорацетат; 2-триэтиламин билан 3-метилпентилмонохлорацетат; 3) триэтиламин билан 4-метилпентилмонохлорацетат асосида олинган ТАТ

3-расм. Тўртламчи аммоний тузларининг термограммаси.

Термограммадан 220-240°C да эндотермик минимумлар борлиги кузатилган. Синтез қилинган тўртламчи аммонийли тузларни 160°C ҳароратгача барқарорлиги, 160°C ҳароратда суюқланиши ва намуналарни парчалана бошлаши кузатилади. Натижада 1-намуна 160-250°C ҳарорат оралиғида ўзининг массасини 91,9% гача, 2-намуна 93,7% гача, учинчи намуна эса 80,5% гача йўқотади. Тегишли эндотермик минимумлар 220-230°C ҳароратга мос келади. Массанинг мазкур йўқотилиши CO₂, NH₃, HCl, H₂O каби учувчи компонентлар ҳосил бўлиши ҳисобига содир бўлади, дейиш мумкин.

Олинган кислород ва азот сақловчи бирикмаларни ишлатиш соҳалари. Синтез қилинган тўртламчи аммонийли бирикмаларнинг структурасида азот, гидрофоб алкил ва кислород сақловчи гуруҳларнинг мавжудлиги, уларни коррозия ингибиторлари сифатида қўллаш имконини беради. Металларни коррозиядан ҳимоя қилиш даражасига тўртламчи аммонийли туз концентрациясининг таъсири ўрганилди (6-жадвал).

6-жадвал

Тўртламчи аммонийли тузлар концентрациясини металлар коррозиясидан ҳимоялаш даражасига таъсири

№	Кимёвий формуласи	Ҳимоялаш самараси, %			
		0,25	0,5	1,0	2,0
1.	$\left[\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{N}^+}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \right] \text{Cl}^-$	20	41	90	96
2.	$\left[\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{N}^+}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \right] \text{Cl}^-$	23	45	92	93

Металларни коррозияга қарши ҳимоя даражасининг тўртламчи аммонийли тузлари концентрациясига боғлиқлиги 0,25 дан 2,0 мг/л концентрацияларда ҳимоя самарасининг сезиларли ортишини кўрсатади.

Тадқиқот натижаларига кўра, синтез қилинган тўртламчи аммонийли бирикмаларни металларни коррозиядан самарали ҳимояловчи ингибиторлар сифатида қўллашга тавсия этиш мумкин.

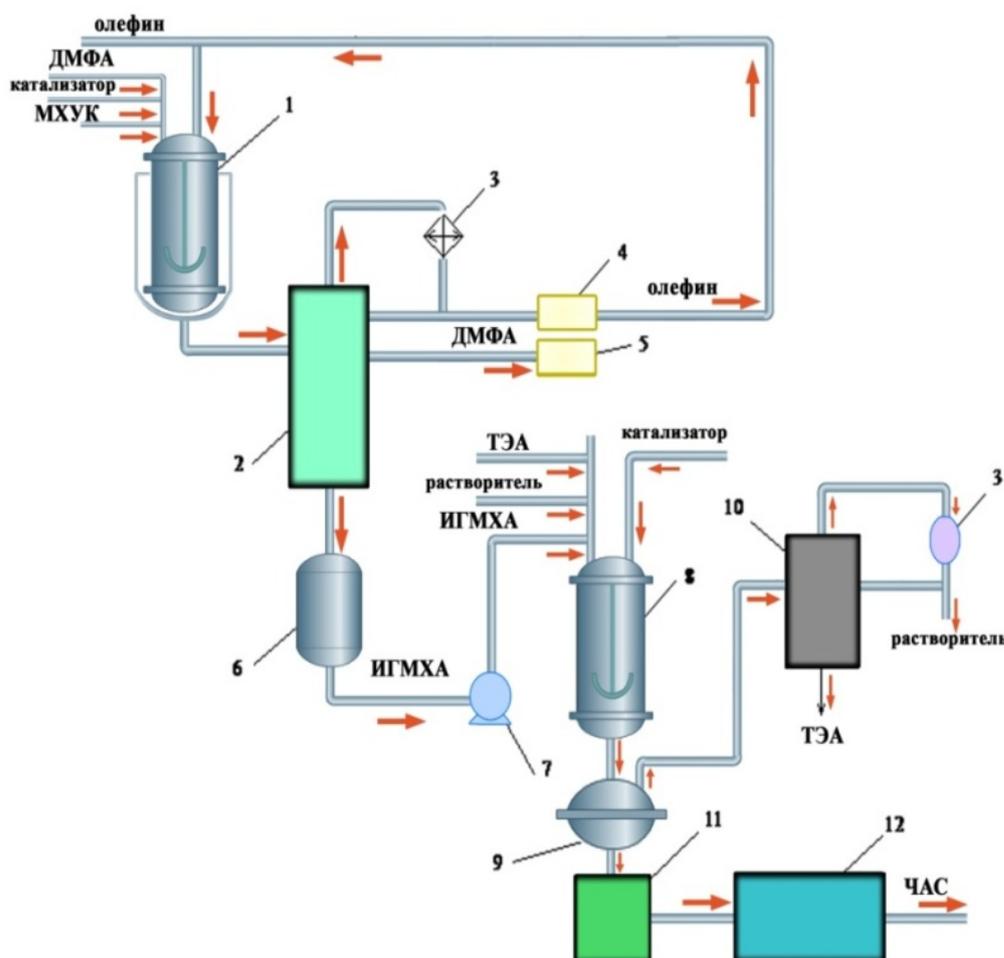
Акрил кислотаси ва 2-метил-1-пентен асосида мураккаб эфирнинг полимерлари И-40 мойи учун қовушқоқлик индексини оширувчи присадка сифатида синалган. Тажрибалар «BASISOIL»МЧЖ қошидаги ёқилғи-мойлаш материаллари лабораториясида ўтказилган (7-жадвал).

Синовлар натижасида полиизогексилакрилат ва И-40 мойи аралашмасини 0,015:1 нисбатларида қовушқоқлик индексини 12% га ортиши ва мойнинг тиниш ҳароратини -20 дан -29°C гача пасайиши кузатиш мумкин.

Маҳсулотни синаш натижалари

№	Кўсаткичлар номи	Синаш усуллари	Синаш кўрсаткичлари	И-40 мой учун	И-40 ва намуна
1	Зичлик, 20 °С, кг/м ³ ,	ГОСТ 3900	886,8	884,3	888
4	Қовушқоқлик индекси	ГОСТ 25371	-	90	108
5	Колориметрдаги ранги, бирлиги ЦНТ,	ГОСТ 20284	3,0	3,0	3,0
6	Чакнаш харорати, °С	ГОСТ 4333	227	227	241
7	Қотиш харорати, °С	ГОСТ 20287,Б	-15	-20	-29

Тўртламчи аммоний тузлар ва мураккаб эфирлар олишнинг принципиал технологик схемаси. Юқорида айтиб ўтилган тадқиқотлар натижасида тўртламчи аммонийли тузлар синтезининг принципиал технологик схемаси таклиф қилинган (4-расм).

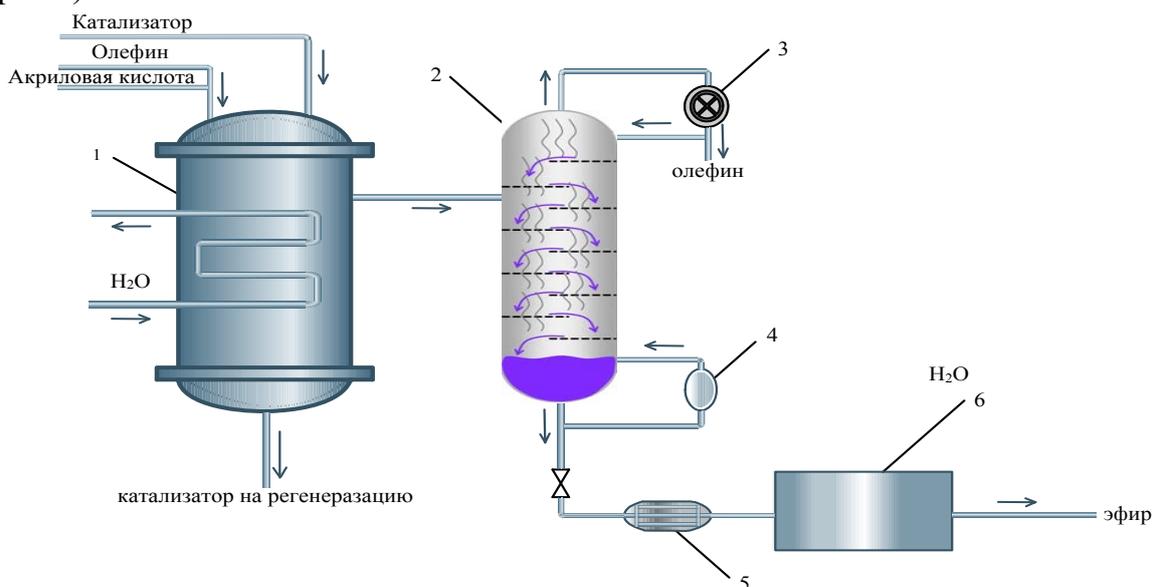


1,8-реакторлар, 2-ҳайдаш колоннаси, 3-сув конденсатори; 4,5-қабул қилгичлар; 6-оралик сифим; 7-насос; 9-филтр; 10-ҳайдаш колоннаси; 11-ювиш жихози; 12-вакуумли буғлатгич
4-расм. Тўртламчи аммонийли тузлар олишнинг принципиал технологик схемаси.

Изогексилмонохлорацетатлар синтези аралаштиргичли 1-реакторда ўтказилади. Керакли миқдордаги олефин, диметилформаид (ДМФ), монохлорацетат ва катализатор 1-реакторга солинади ва аралаштирилади. Этерификация жараёни 60°С хароратда 8 соат давомида доимий аралаш-

тириш билан олиб борилади. Реакция тугагандан кейин аралаштирилиш тўхтатилади ва олинган маҳсулот 2-хайдаш колоннасига ўтказилади, у ерда олефин ва диметилформаид регенерацияси ҳайдаш билан амалга оширилади. Олефин ва ДМФА буғлари 3-конденсаторда конденсацияланади ва 4,5-қабул қилгичларга узатилади. Регенерацияланган олефин ва диметилформаид этерификация жараёнига қайтарилади, реакция маҳсулоти – изогексилмонохлорацетат 6-оралиқ сифим ва 7-насос орқали 8-реакторга ўтказилади. У ерда триэтиламин ва эритувчи ҳам юборилади. Кватернизация реакцияси 30°C хароратда 4 соат давом этади. Бунда оқ игнасимон кристаллар ҳосил бўлади. Жараён тугагандан кейин реакция масса 9-фильтр орқали ўтказилади, чўкма ажратиб олинади, эритма эса 10-плёнкали буғлатгичга узатилади. Эритувчи буғлари совутгичда конденсациялангандан сўнг, у кватернизация реакциясига рециклга қайтарилади. Филтрланган оқ кристаллар ацетон билан ювиш учун 11-жихозга ва ундан кейин вакуум-буғлатгичга узатилади. Қуритилган тўртламчи аммонийли тузлар қадоқлашга жўнатилади.

Шунингдек, гексен изомерлари билан акрил кислота асосида мураккаб эфирлар олишнинг принципиал технологик схемаси таклиф қилинди (5-расм).



1-эфиризатор (реактор); 2-хайдаш колоннаси; 3-конденсатор; 4-қайнатгич; 5-совутгич;
6-йиғиш мосламаси

5-расм. Гексен изомерлар билан акрил кислота асосида мураккаб эфирлар олишнинг принципиал технологик схемаси.

Гексен изомерлари билан акрил кислота асосида мураккаб эфирларнинг синтези ички иситгичли аралаштиргичли реакторда олиб борилди. 1-реакторга H^+ шаклдаги КУ-2x8 катализатор, кейин олефин, гидрохинон ҳамда акрил кислота солинади (реагентлар массасига нисбатан 1% гидрохинон). Этерификация жараёни 60°C да 10 соат давомида доимий аралаштириш билан олиб борилади. Синтез тугагандан кейин аралаштириш тўхтатилади ва реакция масса 2-хайдаш колоннасига узатилади. Колоннанинг юқори қисмидан реакцияга киришмаган олефин ва акрил

кислота буглари трубалараро бўшлиғига совутиш суви бериладиган 3-конденсаторга узатилади. Ҳосил бўлган конденсатлар реакторга қайтарилади. Мураккаб эфир ҳайдаш колоннасининг қуйи қисмидан дроссель вентил орқали 5-совутгичга юборилади. Совутилган мураккаб эфир 6-йиғичга йиғилади ва кадоқлашга юборилади.

ХУЛОСАЛАР

1. Шўртон газ-кимё мажмуаси C_6 фракциясини ректификация усули ёрдамида ажратиш билан унинг кимёвий таркибида чизикли, тармоқланган тузилишли олефинлар мавжудлиги билан изохланади.

2. Ажратиб олинган олефин изомерларини формальдегид билан ўзаро таъсирлашуви асосида тўйинмаган спиртлар олиш жараёни, технологик омилларни конденсация жараёнига таъсири ўрганилди ва реакциянинг оптимал шароити тавсия этилди (олефин ва формалдегиднинг моль нисбатлари–5:1; катализатор– $CuCl_2$; ҳарорат– $60^\circ C$).

3. Акрил ва сирка кислота билан кўрсатилган олефинларни этерификация реакциясига катализатор фаоллигининг таъсири ўрганилиб, сирка кислота асосидаги жараёнларда сульфат кислота, акрил кислота асосидаги жараёнларда КУ-2x8 сулфокатионит катализаторлари тавсия этилди.

4. Гексен изомерлари билан монохлорсирка кислота асосида изогексил-монохлорацетат олиш жараёни ўрганилди, ҳамда олинган маҳсулотга триэтиламинни таъсир эттириб тўртламчи аммонийли тузлар олинди. Бошланғич реагентлар ва ҳароратнинг кватернизация реакциясининг тезлигига таъсири ўрганилди. Турли хил ҳароратлар учун Меншуткин реакцияси тезлик константасининг қийматлари аниқланди. $10-30^\circ C$ ҳарорат оралиғида $[TЭА]=[ИГМХА]$ тизими учун Меншуткин реакциясининг фаоллашув энергиясининг қиймати $61,5$ к Дж/моль эканлиги тавсия этилди.

5. Изогексилмонохлорацетатлар билан триэтиламин асосида синтез қилинган тўртламчи аммонийли тузларни кислотали муҳитларда металлларнинг коррозияланиш реакциясини самарали ингибирлаши ва ҳимояланиш даражаси 96% га тенглиги билан изохланади.

6. Гексен изомерлари асосида кислородли ва азотли бирикмалар олишнинг принципиал технологик схемаси тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.27.06.2017.Т.04.01 ПРИ ТАШКЕНТСКОМ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ ПО
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

МАХМУДОВА ФЕРУЗА АХМАДЖАНОВНА

**ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОД-, И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ОСНОВЕ ИЗОМЕРОВ ГЕКСЕНА**

02.00.14 – Технология органических веществ и материалов на их основе

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛАСОФИИ (PhD)
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент -2018

Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за № В2017.2.PhD/К57.

Диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

Автореферат диссертации на двух языках (узбекский, русский) размещен на веб-странице по адресу www.tkti.uz и на информационно-образовательном портале «ZiyoNET по адресу www.ziyo.net.uz

Научный консультант:

Максумова Айтура Ситдиковна
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Магруппов Фарход Асадуллаевич
доктор химических наук, профессор

Рафиков Адхам Салимович
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация:

Химико-фармацевтический научно-исследовательский институт Узбекистана

Защита диссертации состоится «___» _____ 2018 г. в «___» часов на заседании научного совета _____ при Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: 100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. Навои, 32. Тел.: (99871) 244-79-20; e-mail: tkti_info@mail.ru.

Докторская диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института за № _____, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. Навои, 32.Тел.: (99871) 244-79-20).

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2018 года.
(протокол рассылки № _____ от _____ 2018 г.).

С.М.Туробжонов

Председатель научного совета
по присуждению учёных степеней, д.т.н., профессор

А.С.Ибодуллаев

Ученый секретарь научного совета по
присуждению учёных степеней, д.т.н., профессор

Г.Р.Рахмонбердиев

Председатель научного семинара при научном совете
по присуждению учёных степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мировом масштабе путём переработки природного газа создано получение олефиновых углеводородов, полимерных продуктов, кислород- и азот-содержащих соединений и производство на их основе лакокрасочных материалов, фармацевтических препаратов, поверхностно-активных веществ и мономеры для пластмассовой промышленности. В связи с этим, путем переработки жидких олефинов получение функционально-активных веществ, обладающих практически полезными свойствами, остаётся одной из актуальных задач органического синтеза.

В мире уделяется большое внимание получению важных и промежуточных продуктов органического синтеза на основе жидких олефинов – растворителей, мономеров, присадок, пластификаторов, поверхностно-активных веществ и их применению в таких отраслях как химия, фармацевтика, нефтехимия, легкая промышленность, автомобилестроение и др. Ведутся научные исследования по созданию способов получения продуктов гидрокарбоксилированием, гидроформилированием (реакция Реппе), карбонилированием, сульфированием, аминированием, этерификацией и другими реакциями на основе жидких олефинов.

В последние годы в нашей республике уделяется особое внимание газо-химической промышленности и по этой причине были созданы два крупнейших предприятия – Шуртанский и Сургульский газо-химические комплексы, которые по новой технологии и с высокой эффективностью осуществляют процесс производства этилена. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан предусмотрены задачи «модернизации предприятий химической промышленности, технического и технологического обеспечения»². В этом ракурсе, научные исследования, направленные на улучшение структурных, физико-химических, технологических и эксплуатационных свойств полученных продуктов и создание методов производства продуктов органического синтеза на основе жидких олефинов, являющихся источником альтернативного местного сырья в Узбекистане приобретают важное значение.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в указах Президента Республики Узбекистан УП-2698 26 декабря 2016 года «О дальнейшем укреплении Программы локализации производства готовой продукции, комплектующих изделий и материалов на 2017 — 2019 годы», УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действия по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан», УП-4891 от 6 апреля 2017 года «Критический анализ производства и состава товаров (работ, услуг), углублении локализации производств направленных на импортозамещение»,

²Указ Президента республики Узбекистан О стратегии действий по дальнейшему развитию республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № УП-4947

Постановление от 23 августа 2017 года ПП-3236 «О программе развития химической промышленности на 2017-2021 годы» а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологии республики VII «Химическая технология и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Р.Лангер, М.Герхард, З.Эрхард, В.И.Жуков, Ю.И.Саушкин, У.М.Джемилев, И.М.Письман, В.М.Макаров, А.Г.Ибрагимов, J.H.Sherman, M.H.Шеманаев, A.G.Sudzucker, Д.Н.Борисов, П.С.Фахретдинов, Р.В.Кунакова, В.П.Волков, Г.В.Романов, Ю.И.Кузнецова, А.К.Микитаев, Г.А.Смоляков, А.М.Газалиев, Г.А.Ташбаев, М.А.Аскарров, А.Т.Джалилов, С.Ш.Рашидова, С.М.Туробжонов, Ф.А.Магруппов, А.С.Максумова и другие вели научные исследования по получению кислород- и азотсодержащих непредельных соединений.

С их сторон было изучено производство ряд кислород- и азотсодержащих соединений; реакционная способность веществ и факторы определяющие стереохимическое направление реакций; рекомендовано использовать полученные продукты в химических, пластмассовых, текстильных и лакокрасочных промышленности, фармацевтике, сельском хозяйстве и технике.

Вместе с тем, проводятся научные работы по синтезу таких важных соединений органического синтеза, как насыщенные и ненасыщенные одноатомные спирты; сложные эфиры; четвертичные аммониевые соли и их применению в качестве ингибиторов коррозии; присадок, повышающих индекс вязкости масел, в частности, в нефтегазовой промышленности.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ прикладного проекта на тему А12-75 «Создание биологически активных препаратов для обработки кожи» (2015-2017 гг.) и фундаментального проекта Ф7-04 «Разработка научных основ и установление закономерностей взаимосвязи структуры и свойств функционально-активных соединений на основе промежуточных продуктов (жидких олефинов) Шуртанского газо-химического комплекса (2017-2020 гг.).

Цель исследования является в разработке методов получения кислород- и азотсодержащих соединений на основе гексеновых изомеров.

Задачи исследования:

Получение индивидуальных олефинов путём разделения гексеновых фракций Шуртанского газо-химического комплекса;

изучение процесса получения ненасыщенных одноатомных спиртов на основе полученных олефинов;

изучение синтеза изогексилмонохлорацетатов и реакции кватернизации их третичными аминами;

определение специфических особенностей реакций этерификации гексенов с акриловой кислотой;

исследование процесса получения насыщенных сложных эфиров на основе реакции этерификации C₆ олефинов с уксусной кислотой;

изучение физико-химические и практические свойства полученных органических продуктов;

разработать технологию получения кислород- и азотсодержащих соединений на основе изомеров гексена.

Объектами исследования – являются C₆ фракция Шуртанского газо-химического комплекса, гексен-1, 2-метил-1-пентен, 2-этил-1-бутен, 2-этил-1-пентен, 3-метил-2-пентен (цис), муравьиный альдегид (формальдегид), уксусная кислота и акриловая кислота, различные катализаторы и растворители.

Предметами исследования – являются реакция синтеза непредельных спиртов, четвертичных аммониевых солей и сложных эфиров на основе гексеновых олефинов с уксусной и акриловой кислотами.

Методы исследования. В диссертационной работе были использованы современные физико-химические методы: ИК-спектроскопия, газожидкостная хроматография, термоаналитический анализ, ректификация и другие.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

определены структура и физико-химические свойства гексеновых изомеров Шуртанского газо-химического комплекса;

получены ненасыщенные спирты на основе реакции выделенных индивидуальных олефинов с формальдегидом;

установлены закономерности получения сложных эфиров на основе акриловой и уксусной кислот. Определено влияние температуры и природы олефинов на процесс этерификации и свойства образующихся сложных эфиров;

определен процесс получения четвертичных аммониевых солей реакцией кватернизации олефиновых углеводов монохлоруксусной кислотой и изогексилмонохлорацетата третичными аминами;

доказано применение полученных продуктов в качестве ингибиторов коррозии и присадки, повышающий индекс вязкости масел;

разработана технология получения кислород- и азотсодержащих соединений на основе изомеров гексена.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработан метод получения сложных эфиров на основе акриловой кислоты с гексеновыми изомерами и они использованы в качестве присадки, повышающий индекс вязкости нефтяных масел;

синтезирован изогексилмонохлорацетат на основе олефиновых углеводов и монохлоруксусной кислоты;

разработаны методы получения четвертичных аммониевых солей реакцией кватернизации изогексилмонохлорацетата с триэтиламинном и их производство внедрено в качестве ингибиторов коррозии.

Достоверность результатов исследования. Исследование диссертации подтверждены с применением физико-химических (ИК-спектроскопия, газожидкостная хроматография, термоаналитический анализ, ректификация) и другими методами анализа.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования состоит в создании научных основ получения ненасыщенных спиртов реакцией конденсации гексеновых изомеров и формальдегида, сложных эфиров реакцией этерификации насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот гексеновыми изомерами.

Практическая значимость результатов исследования состоит в разработке методов получения кислород и азотсодержащих соединений на основе гексеновых изомеров с акриловой кислотой и триэтиламино, применение полученных кислородсодержащих продуктов в качестве присадки, повышающей индекс вязкости нефтяных масел, а азотсодержащих соединений в качестве ингибиторов коррозии металлов.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов по разработке методов получения сложных эфиров реакцией этерификации акриловой кислоты с гексеновыми изомерами:

получен патент на способ получения гексиловых эфиров акриловой кислоты агентством Интеллектуальной собственности Республики Узбекистан (№ IAP 05426, 2017 г.). Способ дает возможность получить новую присадку, повышающую индекс вязкости нефтяных масел;

полученные ингибиторы коррозии на основе изомеров гексена внедрены в практику АО «Махам-CHIRCHIQ» (справка АО «Махам-CHIRCHIQ» 20-2/227 от 15 августа 2018 года). В результате этого появилась производства ингибитора коррозии металлов и на 15 % уменьшается количество ввозимого ингибитора из за рубежа;

технология производства кислород- и азотсодержащих соединений на основе изомеров гексена включены в «Планы внедрения на практику 2019-2022 годах» АО «Навоиазот» (справка АО «O'zkiyosanoat» 01/3-2349/A от 5 июня 2018 года). В результате имеется возможность производства ингибиторов коррозии на основе местного сырья.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования прошли обсуждение на 5 международных и 3 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 10 научных работ, из них 1 патент, 5 научных статей, в том числе 4 в республиканских и 1 в зарубежном журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов.

Структура и объем диссертации. Структура диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы. Объем диссертации состоит из 114 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновываются актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, приведены сведения о внедрении в практику результатов исследования, по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе **«Синтез кислород- и азотсодержащих соединений и современное состояние их применения»** диссертации приводится обзор исследований, проведенных по литературным источникам опубликованных научных работ, связанных с темой диссертации и результаты их анализа. Первая глава состоит из четырёх параграфов. Обстоятельно освещён анализ зарубежных и местных источников по олефинам и методам получения кислородных соединений на их основе (1 параграф), современным методам синтеза одноатомных спиртов (2 параграф), синтезу и свойствам четвертичных аммониевых солей (3 параграф), синтезу сложных эфиров, их химическим свойствам (4 параграф) и их применению.

На основании анализа приведённых литератур наметены цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе **«Физико-химические свойства исходных реагентов и методы получения продукции и их исследования»** диссертации показаны физико-химические свойства исходных реагентов и способы проведения эксперимента, а также методы синтеза и исследования непредельных спиртов, сложных эфиров и солей четвертичного аммония. В частности, приведены способы определения двойных связей, разделение примесей на фракции методом ректификации, возгонка при атмосферном давлении и в вакууме, перекристаллизация, определение плотности, температуры плавления, показателя преломления лучей и термической устойчивости веществ, а также ИК-спектроскопические методы исследования.

В третьей главе **«Синтезы на основе гексеновых изомеров»** диссертации приведены результаты теоретического и экспериментального исследования новых кислород и азотсодержащих производных гексеновых изомеров.

С использованием газохроматографического метода исследования было выявлено присутствие олефинов, обладающих линейной и разветвлённой структур в составе C_6 фракций.

С целью получения индивидуальных изомеров гексена C_6 -фракция Шуртанского газо-химического комплекса разделена на соответствующие олефины (табл.1).

Изучено физико-химические свойства выделенных олефинов. Определена структура указанных олефинов ИК-спектральным методом исследования, геометрическое строение квант химическими исследованиями,

длина и валентные углы связей. Согласно данным ИК-спектра в С₆- фракции выявлены олефины трех видов: линейные, изомерные и внутренней двойной связью.

Таблица 1

Физико-химические свойства олефинов

№	Название олефина	Количественный состав, %	T _{кип} , °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
1.	1-Гексен	21,5	63,5	1,3879	0,6731
2.	2-Гексен (цис)	2,5	69,0	1,3975	0,68720
3.	3-Гексен (цис)	2,0	66,5	1,39480	0,6798
4.	2-метил-1-пентен	40,1	62,0	1,3920	0,6771
5.	3-метил-1-пентен (транс)	2,5	54,2	1,3842	0,6675
6.	3-метил-2-пентен (цис)	3,3	70,2	1,4045	0,6986
7.	2-этил-1-бутен	21,0	65,0	1,3967	0,6896
8.	2-этил-1-пентен	4,7	73,0	1,4657	0,6997
	Остаток	2,4	t > 100	1,485	

Изучение процесса получения непредельных спиртов на основе олефинов. На основе экспериментов было выявлено образование непредельных спиртов в результате воздействия третичных олефинов С₆- фракции: метил-1-пентена, 2-этил-1-пентена, 3-метил-1-пентена, 3-метил-2-пентена с формальдегидом по реакции Принса с участием катализатора.

Изучено влияние природы растворителя, катализатора, олефина и температуры на выход продуктов реакции в целях определения оптимальных условий процесса. 1,4-диоксан и диэтиловый эфир были выбраны в качестве растворителей, а галогениды металлов: ZnCl₂, CuCl₂ в качестве катализатора.

Таблица 2

Влияние природы растворителя на выход спирта, T=80°C

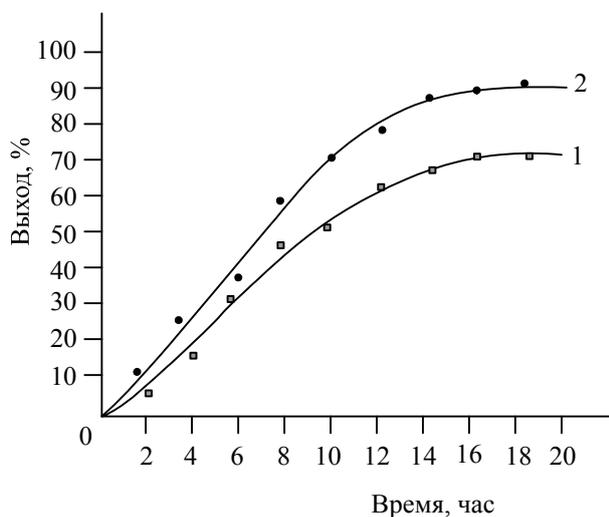
Название соединения	Название растворителя	Выход спирта, %
2-метил-1-пентен	Диоксан	63,0
	Диэтиловый эфир	82,6
2-этил-1-пентен	Диоксан	52,0
	Диэтиловый эфир	72,5
3-метил-1-пентен	Диоксан	48,7
	Диэтиловый эфир	65,3
3-метил-2-пентен	Диоксан	36,0
	Диэтиловый эфир	54,8

Проведен ряд опытов для изучения специфических особенностей реакций конденсации указанных олефинов с формальдегидом и выбраны растворители (2 таблица).

Согласно результатам опыта определено, что реакция конденсации олефинов с формальдегидом при участии диэтилового эфира идет с высоким выходом.

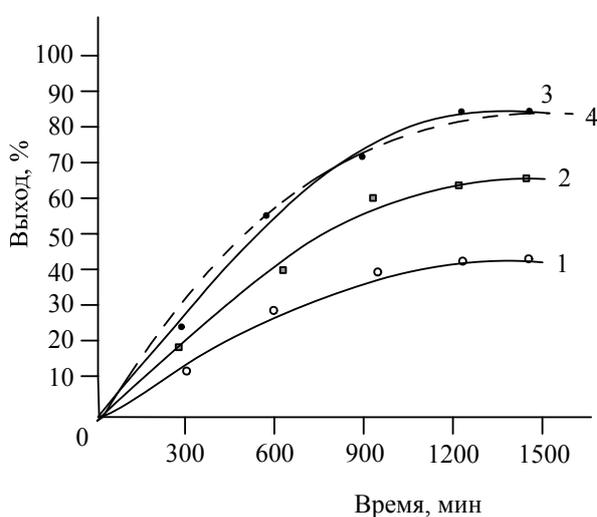
В реакции конденсации на примере 2-метил-1-пентана при 60-80°C сопоставлена относительная активность указанных катализаторов (К) в среде диэтилового эфира (рис. 1).

Согласно экспериментальным исследованиям, CuCl_2 проявлял наилучшую каталитическую активность. Было изучено влияние мольного соотношения олефина, формальдегида и катализатора. В эквимольных соотношениях олефина и формальдегида в присутствии 0,25 моль катализатора (1:1:0,25), в течение 14-18 часов выход соответствующих непредельных спиртов составлял всего лишь 20-30%. Наблюдалось интенсивное образование побочных продуктов. Повышение мольных соотношений олефинов по сравнению с формальдегидом привело к повышению содержания спиртов в продуктах реакции. При пятикратном увеличении содержания олефинов, наблюдается снижение содержания побочных продуктов и увеличение выхода непредельных спиртов до 70-85%.



T=80 °C, [C]=0,25 моль/л:
1-ZnCl₂; 2-CuCl₂

Рис.1. Зависимость выхода спирта на основе 2-метил-1-пентена от времени в присутствии различных катализаторов.



Температура: 1-60; 2-70; 3-80; 4-90 °C

Рис. 2. Зависимость выхода спирта на основе 2-метил-1-пентена от времени при различных температурах.

В результате изучения влияния температуры на процесс получения непредельного спирта наблюдается повышение выхода спирта с повышением температуры реакции конденсации (рис. 2).

При 80°C выход спирта достигает 82% и дальнейшее повышение температуры не приводит к увеличению выхода спирта, из-за частичной полимеризации олефинов. Согласно полученным результатам и литературным данным, механизм реакции конденсации 2-метил-1-пентена с формальдегидом с участием CuCl_2 можно представить следующим образом: при участии кислоты Льюиса образуется промежуточный продукт и он стабилизируется в результате отщепления кислоты и переноса протона:

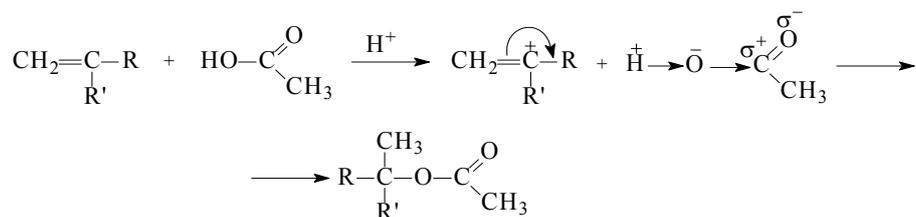
Изучение процессов этерификации уксусной кислоты с гексеновыми изомерами. С целью получения предельных сложных эфиров изучали процесс взаимодействия уксусной кислоты и олефинов при участии кислотных катализаторов согласно следующей схеме:



Для проведения опыта были использованы 2-метил-1-пентен, 2-этил-1-пентен, цис-3-метил-2-пентен, в качестве катализаторов H_2SO_4 и HCl .

Известно, что успешное осуществление реакции этерификации зависит от активности катализатора. В связи с этим для сравнения относительной активности кислотного катализатора исследовали реакцию этерификации 2-метил-1-пентена при 70°C в присутствии H_2SO_4 и HCl . Результаты эксперимента показали, что если H_2SO_4 проявлял наивысшую каталитическую активность, то HCl по своей каталитической активности показал относительно низкую активность. Предполагается, что в начальном этапе скорость комплексообразования 2-метил-1-пентена с катализатором H_2SO_4 выше вследствие относительно высокой активности по сравнению с HCl . Относительно низкую скорость реакции с HCl можно объяснить его слабым комплексообразованием и низкой электрофильностью образованного комплекса.

Реакция этерификации уксусной кислоты с олефином осуществляется по следующей схеме:



здесь R: $-\text{C}_3\text{H}_7$; R': $-\text{CH}_3$ или $-\text{C}_2\text{H}_5$

Изучены физико-химические свойства синтезированных сложных эфиров (таблице 3):

Таблица 3

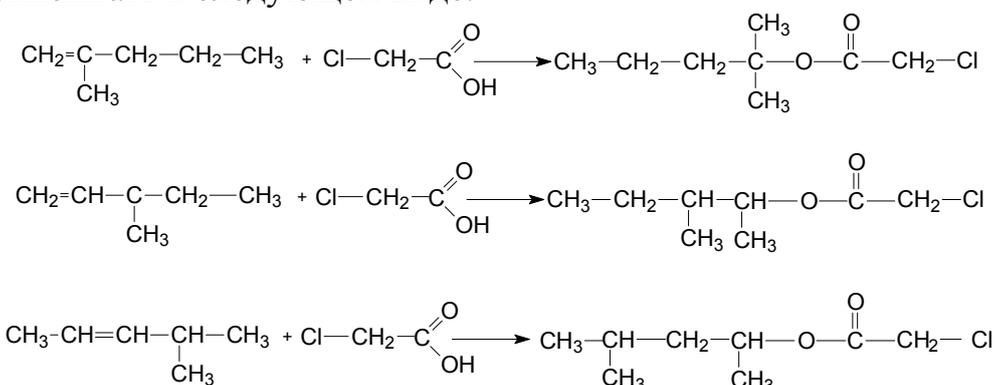
Физико-химические свойства синтезированных сложных эфиров

№	Название сложного эфира	Брутто формула	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Показатель преломления, n^{20}_d	плотность, d^{20}_4	выход, %
1.	1,1-диметил бутил пропил этаноат	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	96	1,3798	0,8664	69
2.	1-метил-1-этил бутил этаноат	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	98	1,38829	0,8712	84
3.	1-метил 1-этил пропил этаноат	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	94	1,356	0,8646	68

Синтез четвертичных аммониевых соединений на основе олефинов.

Процесс получения четвертичных аммониевых соединений состоит из двух этапов: на первом этапе происходит реакция этерификации высших олефинов монохлоруксусной кислотой, на втором этапе происходит реакция кватернизации синтезированных изоалкилмонохлорацетатов аминосоединениями.

На примере монохлоруксусной кислоты с 2-метилпентен-1, 3-метилпентен-1 и 4-метилпентен-2 схему первой стадии реакций этерификации можно описывать в следующем виде:



Синтез вышеуказанных сложных эфиров проводился при различных соотношениях реагентов при атмосферном давлении. Структура полученных продуктов была изучена с помощью ИК-спектрального анализа.

На ИК-спектрах соединений, синтезированных на основе гексен-1 и хлоруксусной кислоты в областях 3020 и 3100 см⁻¹ наблюдаются полосы поглощения, характерные С-Н и СН₂-связям, соответственно, а при 2900 см⁻¹ наблюдается полосы поглощения, характерные -СН₂, то в области 3600 см⁻¹ можно видеть отсутствие широкого спектра, характерного для карбоксильной группы хлоруксусной кислоты. Полосы поглощения в области 1740-1760 см⁻¹ соответствуют С=О группе, полосы в области 1120-1180 см⁻¹ валентным колебаниям ацильной группы, полосы 1264 см⁻¹-СО- ацетатной группы, в области 575 см⁻¹полоса поглощения С-Сl группы.

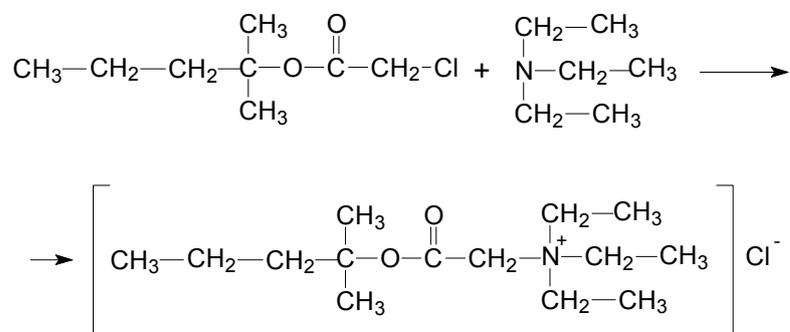
Было изучено влияние природы олефинов и растворителя, соотношений исходных реагентов и количества катализатора на оптимальные условия реакции этерификации, т.е. на выход сложных эфиров. Было выявлено, что оптимальная концентрация серной кислоты была 15% при исследовании влияния концентрации катализатора на выход изогексилмонохлорацетата при расчёте относительно веса олефина.

Процесс этерификации осуществлялся в гомогенной среде с участием растворителей. Бензол, диметилформаид и 1,4-диоксан были использованы в качестве растворителей. В результате было выявлено, что с увеличением диэлектрической проводимости растворителя повышается скорость реакции и выход сложного эфира.

Графическая зависимость значений степени превращения и общей скорости реакций от природы гексена имеет линейный характер, и

наибольшая скорость и выход продукта наблюдается при этерификации монохлоруксусной кислоты с 2-метил-1-пентеном.

На следующем этапе была изучена реакция кватернизации синтезированного изогексилмонохлорацетата (ИГМХА) с триэтиламином (ТЭА). Схема реакции кватернизации на примере изогексилмонохлорацетата и триэтиламина имеет следующий вид:



Строение синтезированных четвертичных аммонийных солей (ЧАС) доказано данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. Было выявлено, что практически найденный элементный состав совпадает с вычисленным (таблица 4).

Таблица 4

Элементный состав синтезированных солей

№	Брутто формула	Элементный состав									
		вычисленное					найденное				
		C	H	N	Cl	O	C	H	N	Cl	O
1.	C ₁₄ H ₃₀ NO ₂ Cl	60.1	10.7	5	12.7	11.5	60	10.8	5.1	12.5	11.6
2.	C ₁₄ H ₃₀ NO ₂ Cl	60.1	10.7	5	12.7	11.5	59.9	10.6	5.3	12.6	11.6

В результате сравнения ИК-спектров исходных реагентов и полученных продуктов было выявлено отсутствие полосы валентных колебаний группы $\nu_{(\text{C}-\text{Cl})}$ в области 575 см^{-1} . Это свидетельствует об образовании аммониевых соединений. Также наблюдалось образование широкой интенсивной полосы поглощения в области $3050-2790 \text{ см}^{-1}$ и это свидетельствует об образовании соли, а полосы поглощения в области $1470-1400 \text{ см}^{-1}$ указывает на присутствие деформационных колебаний связанных азотом аммония метиленовых групп. Исследование кинетических закономерностей реакций кватернизации на основе изогексилмонохлорацетата и триэтиламина было проведено при атмосферном давлении, $20-30^\circ\text{C}$ и в среде органических растворителей.

Изучено влияние различных факторов на процесс кватернизации: природа растворителя (этанол, пропанол, диметилформамид), температура и концентрация исходных компонентов.

Определено, что с увеличением концентрации ИГМХА при постоянном содержании ТЭА ускоряется скорость кватернизации и по концентрации ИГМХА реакция имеет первый порядок.

На основе полученных экспериментальных результатов и согласно определённым закономерностям реакции Меншуткина скорость данной

реакции выражается с помощью следующего уравнения:

$$V = \frac{dx}{dt} = K_M * x * y$$

где, K_M – константа реакции Меншуткина; x – исходная концентрация ТЭА; y – исходная концентрация ИГМХА.

Из данного уравнения было выявлено значение скорости константы реакции Меншуткина для различных температур (таблица 5).

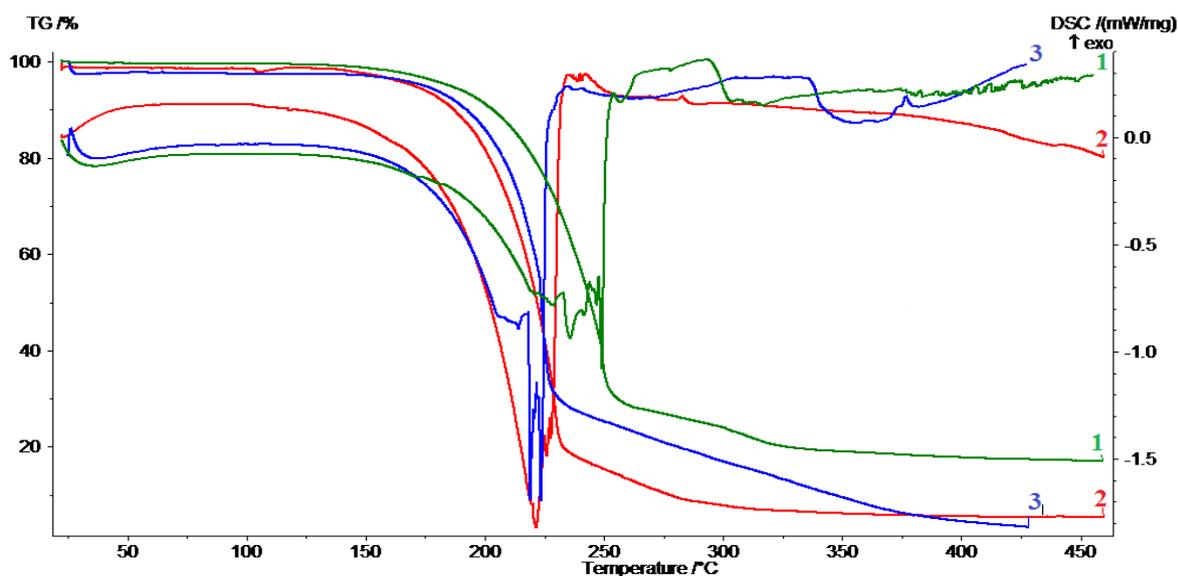
Таблица 5

Скорость и константы реакции Меншуткина, выявленные при различных температурах

Т, °С	Исходное соотношение компонентов, моль/л		$V_M * 10^6$ Моль/л*с	$K_M * 10^6$
	ТЭА	ИГМХА		
20	1,0	1,0	0,61	0,26
20	1,25	1,25	0,96	0,37
20	1,5	1,5	1,22	0,56
20	2,0	2,0	1,65	0,50
30	1,0	1,0	0,45	1,64
30	1,25	1,25	1,20	1,14
30	1,5	1,5	2,42	1,06
30	2,0	2,0	3,5	0,90

Исследование влияния температуры на выход четвертичных аммониевых солей показало, что с повышением температуры реакции кватернизации увеличивается выход ЧАС и достигает своего максимального значения – 95% при температуре 30°C.

Были проведены термоаналитические исследования синтезированных четвертичных солей (Рис. 3).



ЧАС на основе: 1-триэтиламин с изогексилмонохлорацетатом; 2-триэтиламин с 3-метилпентилмонохлорацетатом; 3) триэтиламин с 4-метилпентилмонохлорацетатом

Рис. 3. Термограмма червертичных аммониевых солей.

Как видно из термограммы, эндотермические пики наблюдаются при 220-240°C. Синтезированные четвертичные аммониевые соли сохраняют свою стабильность до 160°C. При температуре 160°C происходит плавление и образцы начинают разлагаться. В температурных диапазонах 160-250°C первый, второй и третий образцы теряют свои массы соответственно на 91,9, 93,7 и 80,5%. Соответствующие эндотермические пики проявляются в интервале температур 220-230°C. Данная потеря массы происходит за счёт образования таких летучих компонентов, как CO₂, NH₃, HCl, H₂O.

Области применения синтезированных кислород и азотсодержащих соединений. Присутствие азотных, гидрофобных алкил- и кислородсодержащих групп в структуре синтезированных четвертичных аммониевых солей дает возможность их применения в качестве ингибиторов коррозии. Изучено влияние концентрации четвертичной аммониевой соли на уровень защиты металлов от коррозии (таблица 6).

Таблица 6

Влияние концентрации четвертичной аммониевой соли на уровень защиты металлов от коррозии

№	Химическая формула	Эффективность защиты, %			
		0,25	0,5	1,0	2,0
1.	$\left[\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_2 - \text{CH}_3}{\text{N}^+}} \right] \text{Cl}^-$	20	41	90	96
2.	$\left[\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_2 - \text{CH}_3}{\text{N}^+}} \right] \text{Cl}^-$	23	45	92	93

Зависимость уровня защиты коррозии металлов от концентрации четвертичных аммониевых солей при концентрациях от 0,25 до 2,0 мг/л показало заметное увеличение защитного эффекта.

Таким образом, на основе проведённых исследований можно прийти к выводу, что синтезированные четвертичные соединения эффективно ингибируют коррозию металла.

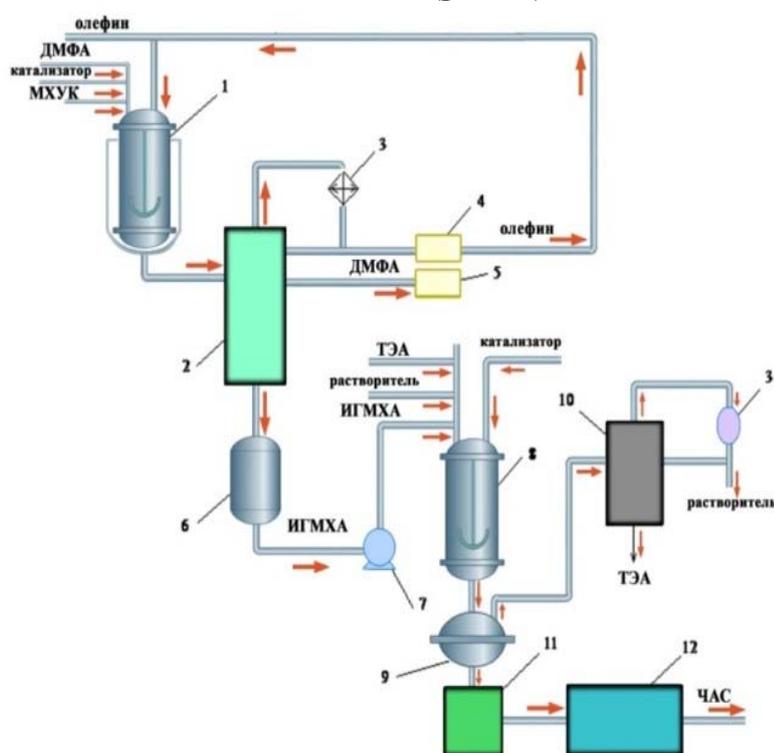
Полимеры сложного эфира на основе акриловой кислоты с 2-метил-1-пентеном были опробованы в качестве присадки, повышающей индекс вязкости для И-40 масла. Эксперименты проводились в лаборатории горючесмазочных материалов при ООО «BASISOIL» (7 таблица).

В результате испытаний было обнаружено увеличение индекса вязкости на 12% смеси полиизогексилата с маслом И-40, при этом температура отстаивания масла снижается от -20 до -29°C.

Результаты испытаний продукта

№	Название показателя	Методы проверки	Показатели испытания	Для масла И-40	И-40 и образец
1	Плотность, 20 °С, кг/м ³ ,	ГОСТ 3900	886,8	884,3	888
4	Индекс вязкости	ГОСТ 25371	-	90	108
5	Цвет в колориметре, единица ЦНТ,	ГОСТ 20284	3,0	3,0	3,0
6	Температура искрения, °С	ГОСТ 4333	227	227	241
7	Температура твердения, °С	ГОСТ 20287,Б	-15	-20	-29

Принципиальная технологическая схема получения четвертичных аммониевых солей и сложных эфиров. В результате проведенных исследований была рекомендована принципиальная технологическая схема получения четвертичных аммониевых солей (рис. 4).



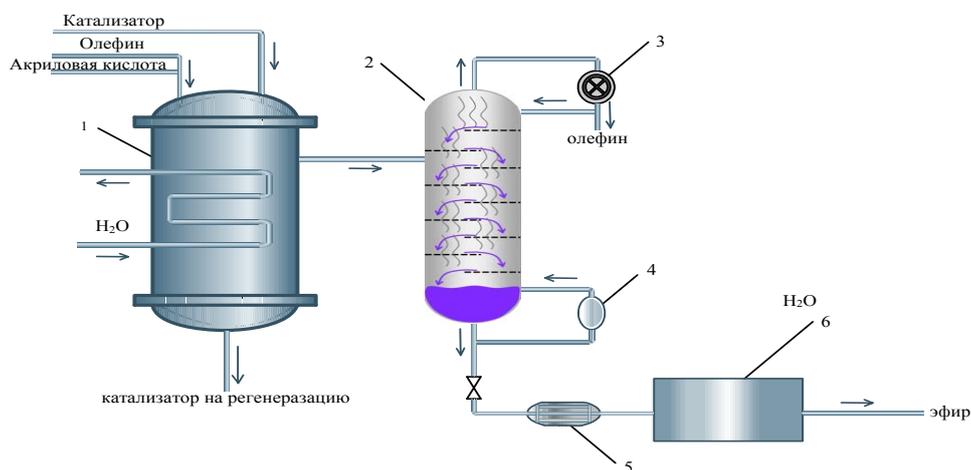
1,8-реакторы, 2-колонна возгонки, 3-водяной конденсатор; 4,5-приёмники;
6-промежуточная емкость; 7-насос; 9-фильтр; 10-колонна возгонки;
11-моечное оборудование; 12- вакуумный испаритель

Рис. 4. Принципиальная технологическая схема получения четвертичных аммониевых солей.

Синтез изогексилмонохлорацетата проводится в реакторе (1) со смесителем. Необходимые количества олефина, диметилформамида, монохлорацетата и катализатора вводится в реактор и перемешиваются. Процесс этерификации проводится при постоянном перемешивании в течение 8 часов при 60°С. Перемешивание останавливается после окончания

реакции и затем осуществляется регенерация олефина и диметилформамида возгонкой. Олефин и пары ДМФА конденсируются в конденсаторе (3) и сливаются в приёмники (4,5). Регенерированные олефин и диметилформамид возвращаются в процесс этерификации, а продукт реакции – изогексил-монохлорацетат поступает в емкость (6), откуда насосом (7) передается в реактор (8). В реактор (8) добавляются триэтиламин и растворитель. Реакция кватернизации продолжается 4 часа при температуре 30°C. После окончания процесса реакционная масса пропускается через фильтр (9). Осадок выделяется, а раствор передается в плёночный испаритель (10). Пары растворителя конденсируются в конденсаторе и возвращаются в рецикл. Отфильтрованные белые кристаллы передаются на установку (11) для промывания ацетоном и затем направляют в вакуум-испаритель. Готовые четвертичные аммониевые соли отправляются на расфасовку.

Также рекомендована принципиальная технологическая схема получения сложных эфиров на основе гексеновых изомеров с акриловой кислотой (рисунок 5).



1-эфиризатор (реактор); 2-колонна возгонки; 3-конденсатор; 4-кипятильник;
5-холодильник; 6-сборник.

Рис. 5. Принципиальная технологическая схема получения сложных эфиров на основе гексеновых изомеров и акриловой кислоты.

Синтез сложных эфиров на основе гексеновых изомеров с акриловой кислотой осуществляется в смесительном реакторе с внутренним подогревом. В реактор (1) вводится катализатор КУ-2x8 Н⁺ формы, затем подаётся олефин и акриловая кислота с ингибитором (1% гидрохинон относительно массы реагентов). Процесс этерификации проводится при постоянном перемешивании в течение 10 часов при 60°C. После окончания синтеза перемешивание останавливается и реакционная масса передается в возгоночную колонку (2). Не вступившие в реакцию олефин и пары акриловой кислоты из верхней части колонны передаются в конденсатор (3) с водой для охлаждения в межтрубном пространстве. Сложный эфир с нижней части колонны для возгонки передается в холодильник (5) через дроссельный вентиль. Охлажденный сложный эфир собирается в сборнике (6) и отправляется на расфасовку.

ВЫВОДЫ

1. Доказано присутствие в С6 фракции Шуртанского газо-химического комплекса олефинов с линейным, разветвлённым строением и внутренней двойной связью.

2. Исследован процесс получения непредельных спиртов реакцией взаимодействия выделенных изомеров олефинов с формальдегидом. Изучено влияние технологических факторов на процесс конденсации и рекомендовано оптимальное условие реакции (мольное соотношение олефина и формальдегида–5:1; катализатор– CuCl_2 , температура– 60°C).

3. Изучено влияние активности катализатора на реакцию этерификации указанных олефинов с акриловой и уксусной кислотами и при этом в процессах на основе уксусной кислоты в качестве катализатора рекомендована серная кислота, а в процессах на основе акриловой кислоты сульфокатионит КУ 2х8.

4. Изучен процесс получения изогексилмонохлорацетата на основе гексеновых изомеров с монохлоруксусной кислотой и взаимодействия полученного продукта с триэтиламином были получены четвертичные аммониевые соли. Изучено влияние исходных реагентов и температуры на скорость реакции кватернизации. Определены значения константы скорости реакции Меншуткина для различных температур. В интервале температур $10\text{-}30^\circ\text{C}$ для системы $[\text{ТЭА}]=[\text{ИГМХА}]$ рекомендовано значение энергии активации реакции Меншуткина составляет $61,5$ кДж/моль.

5. Доказано эффективное ингибирование и уровень защиты коррозии металлов четвертичными аммониевыми солями, синтезированных на основе изогексилмонохлорацетата с триметиламином и степень защиты при этом составляет 96%.

6. Рекомендованы технологии получения кислород- и азотсодержащих соединений на основе гексеновых изомеров.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
DSC.27.06.2017.T.04.01 AT
TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

MAKHMUDOVA FERUZA AKHMADJANOVNA

**OBTAINING OF OXYGEN AND NITROGENCONTAINING
COMPOUNDS BASED ON HEXENE ISOMERS**

02.00.14 –Technology of organical compounds and materials on their base

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

Tashkent –2018

The theme of dissertation doctor of philosophy (PhD) was registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number of B2017.2.PhD/K57

The dissertation has been carried out at the Tashkent chemico-technological Institute.

The abstract of dissertation on three languages (Uzbek, Russian and English (resume)) is available on line tkti.uz and on the website of the Information-educational portal «ZiyoNet» www.ziynet.uz.

Scientific supervisor:	Maksumova Aytura Sitdikovna doctor of chemical sciences, professor
Official opponents:	Magrupov Farxod Asadullayevich doctor of chemical sciences, professor Rafikov Adkham Salimovich doctor of chemical sciences, professor
Leading organization:	Chemico-pharmaceutical scientific-research Institute of Uzbekistan

Defense of the dissertation will take place on «__» ____ 2018 at «____» o'clock at the meeting of scientific council on awarding scientific degrees of DSc.27.06.2017.T.04.01 at the Tashkent chemico-technological institute. (Address: 100011, Tashkent, Navoi St, 32, Ph: (99871)244-79-20, fax: (99871) 244-79-17; e-mail: tcti_info@edu.uz).

The dissertation has been registered at the Information Resource Center of the Tashkent chemico-technological institute №____, from which it the IRC (100011, Tashkent, Administrative Building of the Tashkent chemico-technological institute, Ph: (99871)244-79-20.

The abstract of the dissertation has been distributed «__» _____ 2018
Protocol at the register No. _____ dated «__» _____ 2018.

S.M. Turobjonov
Chairman of the Scientific Council for the
Award of the scientific Degrees,
Doctor of Technical Sciences, Professor

A.S. Ibodullaev
Scientific Secretary of the Scientific Council
for the Award of Scientific Degrees,
Doctor of Technical Sciences, Professor

G.R. Raxmonberdiev
Chairman of the Scientific Seminar at the
Scientific Council for the Award of Scientific Degrees
Doctor of Chemical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research work is to develop methods for obtaining oxygen- and nitrogen-containing compounds based on hexene isomers.

The object of the research work is the C₆ fraction of the Shurtan gas-chemical complex, heptene-1, 2-methyl-1-pentene, 2-ethyl-1-butene, 2-ethyl-1-pentene, 3-methyl-2-pentene (cis), formic aldehyde (formaldehyde), acetic acid, acrylic acid.

Scientific novelty of research work:

the structure and physicochemical properties of the hexene isomers of the Shurtan gas-chemical complex are determined;

unsaturated alcohols were obtained on the basis of the reaction of isolated individual olefins with formaldehyde;

the regularities of obtaining esters based on acrylic and acetic acids have been established. The influence of the temperature and nature of olefins on the esterification process and the properties of the esters formed is determined;

the process of obtaining quaternary ammonium salts by the quaternization of olefinic hydrocarbons with monochloroacetic acid and isohexylmonochloroacetate by tertiary amines was studied;

the application of the obtained products as corrosion inhibitors and additives has been proved, which increases the viscosity index of petroleum oils;

the technology of obtaining oxygen- and nitrogen-containing compounds was developed on the basis of the results obtained.

Implementation of research results.

On the basis of results on the development of methods for the preparation of esters by the reaction of esterification of acrylic acid with hexene isomers:

patent for the method of obtaining hexyl esters of acrylic acid by the agency of Intellectual property of the Republic of Uzbekistan (№ IAP 05426, 2017 y.). The method makes it possible to obtain a new viscosity index improver;

the resulting corrosion inhibitors based on hexene isomers are introduced into practical use by JSC «Maxam-CHIRCHIQ» (reference of JSC «Maxam-CHIRCHIQ» 20-2/227 dated August 15, 2018). As a result, the production of a corrosion inhibitor of metals has appeared and the amount of imported inhibitor from abroad has decreased by 15%;

the technology for the production of oxygen- and nitrogen-containing compounds based on hexene isomers is included in the “Plans for the implementation of the practice of 2019-2022 years” of Navoiyazot JSC (reference of JSC «O'zbekimiyosanoat» 01/3-2349/A of June 5, 2018). As a result, it is possible to manufacture corrosion inhibitors based on local raw materials.

Structure and volume of the dissertation. The structure of the thesis consists of an introduction, three chapters, conclusion, a list of used literature and applications. The volume of the thesis consists of 114 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of publications

I бўлим (I част; I part)

1. Махмудова Ф.А., Максумова О.С. Исследование физико-химических свойств гексена и его изомеров //Композицион материаллар Ўзбекистон илмий – техникавий ва амалий журнали. Тошкент, 2012. № 3. –С. 13-17. (02.00.00, № 4).
2. Махмудова Ф.А., Гулямова М.Х., Максумова О.С. Изучение процесса этерификации олефинов с уксусной кислоты //Ўзбекистон Кимё журнали. Тошкен, 2012. № 6. –С. 24-27. (02.00.00, № 6).
3. Махмудова Ф.А., Максумова О.С. Синтез и исследование аммонийных солей на основе изогексилмонохлорацетата и триэтиламина //Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академиясининг маърузалари. Тошкент, 2012. №5.–С.36-37. (02.00.00, № 8).
4. Махмудова Ф.А., Максумова О.С. Синтез сложных эфиров на основе жидких олефинов //Кимё ва кимё технология журнали. Тошкент, 2015. № 3. –С.23-26. (02.00.00, № 3)
5. Makhmudova F.A., Maksumova O.S. Synthesis on a basis olefins //Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. № 1–2, 2017. –P. 124-126. (02.00.00, № 2).
6. Максумова О.С., Махмудова Ф.А. Акрил кислотаси гексил эфирларини олиш усули//Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг патенти. № IAP 05426, 30.06.2017 й.

II бўлим (II часть; part II)

7. Махмудова Ф.А., Максумова О.С. Исследование процесса получения сложных эфиров на основе олефинов //Региональная Центрально-Азиатская международная конференция по химической технологии “ХТ-12”. 27-28 марта 2012 года. Ташкент, 2012. –с. 260-261.
8. Махмудова Ф.А., Таджиева Ш.А., Максумова О.С. Реакции на основе 2-метил-1-пентена //Международная научно-техническая конференция “Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефте-газовой и пищевой промышленности”. Ташкент, 2016. – С.78-79.
9. Ф.А.Махмудова, У.К.Уринов, О.С.Максумова. Синтез аммониевых соединений в качестве собирателя силикат содержащих минералов //IX международная научно-техническая конференция. “Достижения, проблемы и современные тенденции развития горно-металлургического комплекса”, 2017. –Б. 469.

10. Makhmudova F.A., Maksumova O.S. Quaternary ammonium salts on a basis of alkyl ethers of chloroacetic acids //XII International scientific-practical conference, 2017. North Charleston, Sc, USA.

Автореферат «Кимё ва кимё технология» журнали тахририятида тахрирдан ўтказилиб,
ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Бичими 60x84^{1/16}. «Times New Roman» гарнитура босма усулида босилди.
Шартли босма табоғи: 2,75. Адади 100. Буюртма № 24.

«Тошкент кимё-технология институти» босмахонасида чоп этилди.
100011, Тошкент, Навоий кўчаси, 32-уй.

