

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc. 27.06.2017.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

РАШИДОВА КАМИЛА ХАМИДОВНА

**АМИНОМЕТИЛЕНФОСФОН КИСЛОТАСИ АЛИФАТИК ВА
ГЕТЕРОЦИКЛИК ҲОСИЛАЛАРИНИНГ ИНГИБИТОРЛИК
ХОССАЛАРИ**

02.00.04 – Физик кимё

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

Тошкент-2019

УДК: 541.138.2; 546.185.4; 661.635.68.

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Content of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Рашидова Камила Хамидовна

Аминометилефосфон кислотаси алифатик ва гетероциклик ҳосилаларининг
ингибиторлик хоссалари..... 3

Рашидова Камила Хамидовна

Ингибирующие свойства алифатических и гетероциклических производных
аминометиленфосфоновой кислоты..... 21

Rashidova Kamila

Inhibiting properties of aliphatic and heterocyclic derivatives of
aminomethylenephosphonic acid 39

Эълон қилинган нашрлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works..... 42

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc. 27.06.2017.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

РАШИДОВА КАМИЛА ХАМИДОВНА

**АМИНОМЕТИЛЕНФОСФОН КИСЛОТАСИ АЛИФАТИК ВА
ГЕТЕРОЦИКЛИК ҲОСИЛАЛАРИНИНГ ИНГИБИТОРЛИК
ХОССАЛАРИ**

02.00.04 – Физик кимё

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

Тошкент-2019

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.2.PhD/К48 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати учта тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (ik-kimyo.nuu.uz) ва «ZiyoNET» ахборот-таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар: **Акбаров Ҳамдам Икромович**
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар: **Сидиқов Абдужалил Сидиқович**
кимё фанлари доктори, профессор

Гуро Виталий Павлович
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот: **Самарқанд давлат университети**

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.27.06.2017.К.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг 2019 йил «___» _____ соат ____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел.: (99871)227-12-24, факс: (+99824)246-53-21, 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот - ресурс марказида танишиш мумкин (№__ рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел.: (+99871)227-12-24, факс: (+99824)246-53-21, 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru)

Диссертация автореферати 2019 йил «___» _____ куни тарқатилди.
(2019 йил «___» _____ даги ____ рақамли реестр баённомаси).

Х.Т. Шарипов

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

Д.А. Гафурова

Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш илмий котиби, к.ф.д.

М.Г. Мухамедиев

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

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда саноати интенсиф равишда ривожланаётган мамлакатлар иқтисодиётининг турли соҳаларида металллар коррозиясини олдини олиш, ингибирловчи системаларни ва антикоррозион қопламаларни яратиш амалий ҳамда назарий жиҳатдан алоҳида аҳамиятга эга. Кимё ва нефт-кимё саноати ривожланган мамлакатларда металллар коррозияси натижасидаги йўқотишлар катта иқтисодий зарар етказди. Шу сабабли юқори самарали коррозия ингибиторларини ишлаб чиқиш ва амалиётда қўллаш янада муҳим аҳамият касб этади.

Бугунги кунда дунёда кимёвий, электрокимёвий, микробиологик коррозияга қарши ва тузланишни олдини олувчи янги полифункционал ингибиторларни яратишда уларнинг экологик хавфсизлигига алоҳида эътибор қаратилмоқда. Саноати ривожланган мамлакатларда фосфор тутган бирикмалар, фосфор ва фосфон кислоталарининг ҳосилалари ва органофосфонатлар, уларнинг полиэлектrolитлар билан композициялари ва металл ионлари билан комплекслари асосидаги қатор кўп функцияли ингибиторлар ишлаб чиқаришга аҳамият берилмоқда.

Республикада саноат чиқиндилари ва иккиламчи маҳсулотлари асосида олигомер ва полимер турлардаги ҳамда полиэлектrolитлар билан кўп компонентли полифункционал ингибиторлар яратиш бўйича маълум илмий ва амалий натижаларга эришилган. Мазкур йўналишда амалга оширилган дастурий чора-тадбирлар асосида муайян натижаларга, айниқса, янги ёндашувларга асосланган, кўп компонентли полифункционал композицияларни яратишга эришилди ва ички бозорни импорт ўрнини босувчи маҳаллий маҳсулотлар билан таъминлаш соҳасида кенг қўламли тадбирлар амалга оширилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «ички ва ташқи бозорларда миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлайдиган маҳсулот ва технологияларнинг тубдан янги турларини ишлаб чиқаришни ўзлаштириш»га йўналтирилган муҳим вазифалар белгилаб берилган¹. Бу борада, жумладан, маҳаллий хомашё ресурслари – кўп тоннали кимёвий саноат иккиламчи маҳсулотлари ва синтез қилинган моддалар асосида коррозия жараёнининг олдини олиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги ПФ-4947-сон Фармони, 2018 йил 25 октябрдаги «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПҚ-3983-сон, 2018 йил 17 январдаги «Мамлакат иқтисодиёти тармоқларининг талаб юқори бўлган маҳсулот ва хомашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПҚ-3479-

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони.

сон Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устивор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устивор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёнинг барча ривожланган мамлакатларида металллар коррозиясини олдини олувчи моддаларнинг синтези ва улар асосида ингибирловчи системаларни яратиш соҳасида илмий-тадқиқот ишларини амалга ошириш ҳамда ривожлантириш бўйича G. Trabanelli, N. Hackerman, W.J. Lorenz, S. Szklarska-Smialowska, M.I. Incorvia, M.A. Quraishi, W.W. Frenier каби олимлар томонидан фундаментал тадқиқотлар олиб борилган.

МДХ давлатларида Кузнецов Ю.И., Решетников С.М., Акимов А.Г., Колотыркин Я.М., Батракова В.П., Фахретдинов П.С., Вигдорович В.И., Шель Н.В., Цыганкова Л.Е., Хани М., Степин С.Н., Кузнецова О.П., Вахин А.В., Стрекалов П.В. каби олимлар самарали полифункционал ингибиторларни яратиш ва уларнинг таъсир механизмларини ўрганиш бўйича фундаментал тадқиқотларни олиб бормоқдалар.

Республикамизда металллар коррозияси муаммоларини ҳал қилишда, ингибиторлик хоссаларини намоён қилувчи кимёвий бирикмаларни синтез қилишда ҳамда янги ингибирловчи кўп компонентли системаларни яратишда Тиллаев Р.С., Цыганов Т.Д., Курбанов Ф.К., Жалилов А.Т., Икрамов А., Юсупов Д., Таджиходжаев З.Б., Акбаров Х.И., Гуро В.П. каби олимлар ўзларининг фундаментал тадқиқотлари билан катта ҳисса қўшганлар.

Бугунги кунда органофосфонатлар ва фосфон кислотасининг ҳосилалари асосида янги юқори самарали бирикмаларнинг синтези, улар асосида полифункционал ингибиторларни ишлаб чиқиш ва таъсир механизмини аниқлаш республикамиз кимё саноатини ривожлантиришда жуда муҳим ҳисобланади.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадқиқот режасининг Ф3-151 «Полимерлар биологик фаол моддаларни ташувчилар ва ингибиторлар сифатида» (2007-2011 йй.); ЁФ7-1 «Маҳаллий хомашё асосидаги металллар коррозияси ингибиторларнинг янги авлоди» (2014-2015 йй.); Ф7-85 «Аминометилефосфон кислотасининг алифатик ва гетероциклик ҳосилалари асосидаги металллар коррозияси ингибиторларининг синтези ва физик-кимёвий хоссалари» (2017-2020 йй.) мавзуларидаги фундаментал ва А12-46 «Полиэлектролитларнинг антикоррозион самарадорлигини ошириш ва уларни қўллаш» (2015-2017 йй.) амалий лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади аминометилефосфон кислотаси алифатик ва гетероциклик ҳосилаларининг ингибиторлик хоссалари аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари: аминометилефосфон кислотасининг янги алифатик ва гетероциклик ҳосилалари иштирокида коррозион ва электрокимёвий тадқиқотларни ўтказиш;

коррозия тезлиги, ҳимоялаш даражаси ва тормозлаш коэффициентларининг муҳит рНи, температура, ингибиторларнинг концентрацияси ва таркибига боғлиқлигини аниқлаш;

электрод сиртининг тўлиш даражаси, адсорбцион мувозанат константаси, ўзаро таъсирлашиш коэффициентлари ва коррозия жараёни термодинамик функцияларининг қийматларини аниқлаш;

электрокимёвий жараёнлар кинетикасини ўрганиш асосида ингибиторларнинг анод ва катод жараёнларига таъсирини аниқлаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида синтез қилинган аминометилефосфон кислотасининг алифатик ва гетероциклик ҳосилалари ҳамда полиэлектродлар ва кимёвий саноатнинг иккиламчи маҳсулотлари олинди.

Тадқиқотнинг предмети. Турли муҳитларда температура, концентрация ва таркибга боғлиқ равишда ишлаб чиқилган янги бир ва икки компонентли системалар ёрдамида коррозияни ингибирлашнинг мақбул шароитларини аниқлаш.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқот жараёнида органик синтез усуллари ҳамда ИҚ-спектроскопия, масс-спектрометрия, рентгеноструктур анализ ва квант-кимёвий ҳисоблаш усулларидан фойдаланилган. Ингибиторларнинг самарадорлиги кутбланиш эгрлари, кутбланиш қаршилиги ва гравиметрик усуллар қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор аминометилефосфон кислотасининг янги алифатик ва гетероциклик ҳосилаларининг структураси аниқланган;

илк бор фосфон гуруҳларини тутган алифатик ва гетероциклик бирикмалар иштирокида коррозияни ингибирлашнинг электрокимёвий механизми исботланган;

ингибиторларнинг самарадорлигини ўзаро таъсирлашиш коэффициентларини миқдорий баҳолаш асосида икки компонентли аминометилефосфон кислотаси (АМФК) ҳосилалари-полиэлектрод системасининг эквимоляр нисбатларида ингибирлашни ўзаро кучайтирувчи синергетик эффекти аниқланган;

температура ортиши билан янги органик бирикмалар асосида ишлаб чиқилган ингибирловчи системаларнинг электрод сиртини қоплаш даражаси, адсорбцияланиш мувозанат константаси ва фаолланиш энергияси қийматларининг ортиши натижасида кимёвий сорбцияланиш бориши ва ушбу жараённинг полиэлектродлар таъсирида кучайиши аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси қуйидагилардан иборат: аминометилефосфон кислотаси асосида қатор янги бирикмалар

синтез қилинган ва уларнинг хелат ҳосил қилувчи ингибиторлар сифатида самарадорлиги аниқланган;

таклиф қилинган ингибирлаш механизми асосида янги юқори самарали ингибирловчи системалар ишлаб чиқилган;

ишлаб чиқилган икки компонентли системалар полифункционал таъсир этувчи ингибиторлик хоссаси намоён қилиши кўрсатилган.

Олинган натижаларнинг ишончлилиги ИҚ-спектроскопия, масс-спектрометрия, рентгенструктуравий анализ каби замонавий физик-кимёвий ҳамда электрокимёвий, коррозия ва гравиметрик усуллар асосида исботланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти синтез қилинган янги системаларнинг таркиби ва компонентларнинг кимёвий табиатига боғлиқ равишда икки компонентли «аминометиленфосфон кислотаси ҳосиласи-полиэлектролит» системаларида юқори синергетик эффект мавжудлиги натижасида самарали ингибирловчи ҳимоя ҳосил бўлиши билан изоҳланади.

Тадқиқотнинг натижаларининг амалий аҳамияти синтез қилинган алифатик ва гетероциклик бирикмалар ҳамда кимё саноатининг иккиламчи маҳсулотлари асосида янги, импорт ўрнини босувчи ва экологик хавфсиз ингибиторларни саноатга қўллаш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий этилиши. Алифатик ва гетероциклик бирикмаларини синтез қилиш ва кўп функцияли ингибиторларни ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

янги ингибирловчи системалар «Gissarneftgaz» ҚҚда амалиётга жорий этилган («Gissarneftgaz» ҚҚнинг 2018 йил 6 декабрдаги 1902-GNG-сон маълумотномаси). Натижада аминометиленфосфон кислотаси ҳосилалари асосида импорт ўрнини босувчи ингибиторларни олиш имконини берган;

пиперидин-1-ил-метиленфосфон кислотасининг рентген тузилиши таҳлили натижалари Кембриж кристаллографик маълумотлар базасига киритилган (Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam>, CCDC, 1876150). Натижада янги кимёвий бирикмаларни синтез қилиш ва тузилишини тавсифлаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 7 та, жумладан, 3 та халқаро ва 4 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 12 та илмий ишлар чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 4 та мақола, жумладан 3 та республика ва 1 та хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертация ишининг ҳажми ва тузилиши. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 105 бетни ташкил этади.

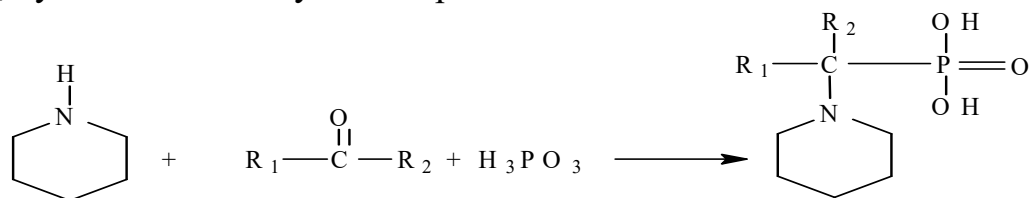
ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурийлиги асосланган, мақсад ва вазифалар, тадқиқот объектлари ва предметлари берилган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, унинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий этиш истиқболлари бўйича хулоса қилинган ҳамда чоп этилган ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «Самарали ингибирловчи системаларни яратиш соҳасидаги тадқиқотларнинг замонавий ҳолати ва ривожланиш истиқболлари» деб номланган биринчи боби адабиётлар шарҳига бағишланган бўлиб, унда металларни коррозиядан ҳимоялашнинг замонавий ҳолати ва ривожланиш истиқболларига бағишланган ишлар таҳлил қилинган. Атроф-муҳитни муҳофаза қилиш талаблари янада кучайтирилганлиги сабабли, индивидуал кимёвий бирикмаларнинг ҳимоялаш самарадорлиги чегараланиб, аввал маълум бўлган ингибиторларнинг доираси кескин торайди. Шунинг учун экологик жиҳатдан хавфсиз, зарарсиз, кўп компонентли ва полифункционал ингибиторлар ишлаб чиқиш долзарб масала бўлиб қолди. Бу турдаги истиқболли ингибиторлар таркибида ўз-ўзидан тартибланувчи сирт қаватларни ҳосил қилишга қодир бўлган бирикмаларни тутган композициялар ҳисобланади, лекин металл сиртини олигомер ва полимер турдаги бундай кўп компонентли ингибиторлар билан модификациялаш кам ўрганилган соҳадир. Бундай ингибирлашда сирт юзасида комплекс ҳосил бўлиши асосий аҳамиятга эга бўлади, шунинг учун хелат ҳосил қилувчилар энг истиқболли реагентлар ҳисобланади. Улар ичида фосфон кислотасининг ҳосилалари асосий ўринни эгаллайди. Ушбу бирикмалар қатор ноёб хоссаларни намоён қилади, улардан бири маълум шароитларда полимер тузилишига эга бўлган кам эрувчан бирикмаларнинг ҳосил қилиш имкониятидир. Таркибида бир вақтнинг ўзида аминотурух ва фосфон кислотасининг қолдиғини тутган ҳолда ушбу бирикмалар биологик фаол моддалар, комплексонлар ва аналитик реагентлар сифатида ҳам амалда кенг қўлланилиш имкониятларига эга эканлиги кўрсатиб берилган.

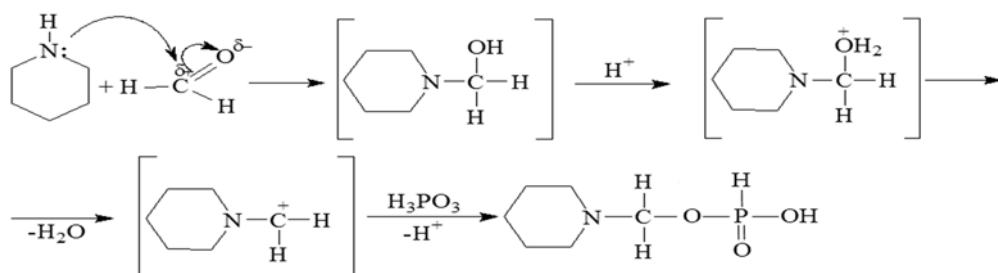
Диссертациянинг «Ингибирловчи системалар ва уларнинг физик-кимёвий ва электрокимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш» деб номланган **иккинчи бобида** тадқиқот учун танланган объектлар, синтез ва физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш усуллари асосланган. Рентгеноструктур анализ, масс-спектрометрия, квант-кимёвий ҳисоблар ва ИҚ-спектроскопия усулларида синтез қилинган бирикмаларнинг структурасини аниқлашга ёндошув тавсифланган. Электрокимёвий, коррозия, гравиметрик, адсорбцион ва термодинамик тадқиқотлар натижаларини назарий қайта ишлаш усуллари келтирилган.

Учинчи боб «Аминометиленфосфон кислотасининг алифатик ва гетероциклик ҳосилаларининг синтези ва структурасини аниқлаш»га бағишланган бўлиб, унда аминометиленфосфон кислотасининг (АМФК) алифатик ва гетероциклик ҳосилаларини синтез қилиш натижалари муҳокама қилинган. Карбонил бирикмалар сифатида формальдегид ва м-нитробензальдегиддан фойдаланилган. Ушбу реакциянинг механизми ва тезлиги аминнинг ишқорийлигига карбонил бирикмасининг табиатига боғлиқ бўлиб, қуйидаги схема бўйича боради:

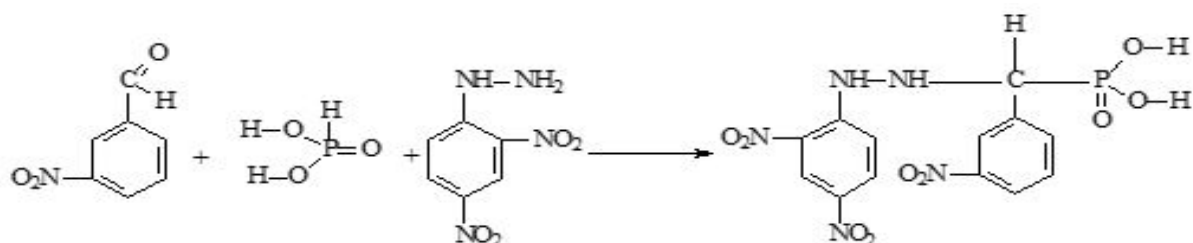


1) $R_1 = R_2 = H$; 2) $R_1 = H$, $R_2 = m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$, 3) $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$

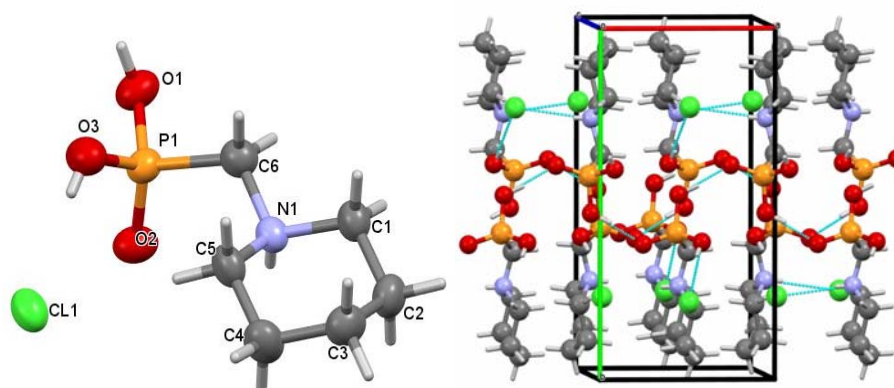
Реакция механизми ҳақида турли фикрлар мавжуд. Ортофосфон кислотасининг формальдегид билан реакцияси юқори унум билан боради ва эҳтимоли энг юқори бўлгани Манних реакцияси механизмидир, лекин бошқа механизмлар ҳам тўлиқ инкор этилмаган. Механизмдаги фарқларни юмшоқ ва қаттиқ кислота ва асослар нуқтаи назаридан тушунтириш мумкин.



Унга кўра қаттиқ кислоталар (алифатик кетонлар ва альдегидлар) қаттиқ асослар билан тезда таъсирлашади. Юмшоқ асослар – фосфитлар авваламбор юмшоқ кислоталар (ароматик карбонил бирикмалар) билан таъсирлашади. Шунга кўра 2,4-динитрофенилгидразиннинг м-нитробензальдегид билан реакцияси механизмини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



Синтез қилинган моддаларнинг структураси ИҚ-спектроскопия, масс-спектрометрия ва рентгеноструктуравий анализ усулларида тасдиқланган.



1-расм. ПМФК гидрохлоридининг молекуляр тузилиши ва молекулаларнинг структурага жойлашиши.

1-жадвал

ПМФК гидрохлориди структурасининг асосий кристаллографик параметрлари ва рентгеноструктуравий анализ тавсифлари

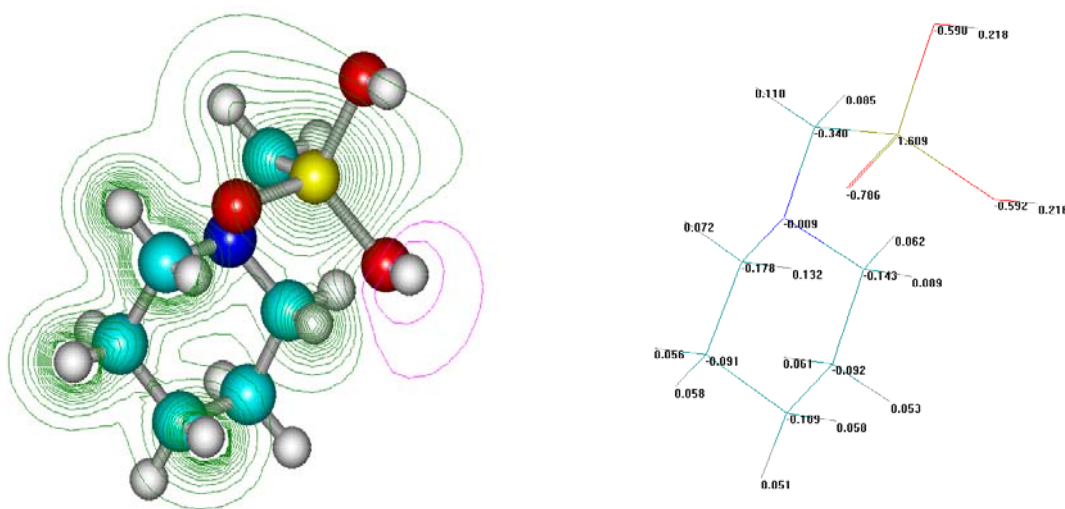
Структура	Пиперидин -1-ил-метилен фосфон кислотасининг гидрохлориди
Молекуляр формула	$[C_6H_{15}NO_3P]^+, Cl^-$
MW г.мол ⁻¹	215.61
Сингония	ромбик
Фазовий гуруҳ	Pca21
Z	4
a, Å	7.2531(4)
b, Å	14.0197(8)
c, Å	9.6253(6)
α, град.	90
β, град.	90
γ, град.	90
V, Å ³	978.76(10)
ρ, г/см ³	1.463
Кристаллнинг ўлчамлари (мм)	0.60x0.42x0.25
Сканирлаш соҳаси (θ)	6.314≤62.254
μ _{exp} (мм ⁻¹)	4.804
Мустақил қайтишлар сони	1212
Қайтишлар сони I>2σ(I)	1238
R ₁ (I>2σ(I) ва умумий)	0.0494(0.0499)
WR ₂	0.1269(0.1277)
Флак (Хуфт) параметри	0.001(2)
GOOF	1.118
ЭПнинг айирма чўққилари (eÅ ⁻³)	0.495 и -0.291
CCDC	1876150

1-жадвалда пиперидин-1-ил-метиленфосфон кислотасининг (ПМФК) рентгеноструктур тажрибалар асосида аниқланган асосий параметрлари ва

ҳисоблашлар натижасида аниқлаштирилган структуралари (1-расм) келтирилган. Пиперидин цикли бир оз бузилган кресло конформациясига эга бўлиб, унда азот атоми HCl нинг протони ёрдамида протонланган.

Циклдаги N-C боғининг масофаси (N1-C1 1.513(9)Å, N1-C5 1,492(9)Å) циклдан ташқаридаги (N1-C6 1,478(7) Å) валент боғниқидан узунроқ. Фосфон гуруҳи таркибида иккита протон мавжуд. Ушбу структура SHELXS-97 дастур бўйича бевосита усул билан ўрнатилган ва унга SHELXS-2014/7 дастур ёрдамида аниқлик киритилган.

Ўрганилган бирикмаларнинг молекулаларида функционал гуруҳлар кўп бўлганлиги ва электрон потенциал бутун молекула бўйича тақсимланганлиги туфайли (2-расм), металл сиртини «қоплаш» етарли даражада зич бўлади, бунинг натижасида эса, ушбу бирикмаларнинг юқори антикоррозион фаоллиги намоён бўлади, деган хулосани қилишимиз мумкин.



2-расм. ПМФК молекуласида электрон зичликнинг тақсимланиши ва унинг шар-стерженли модели

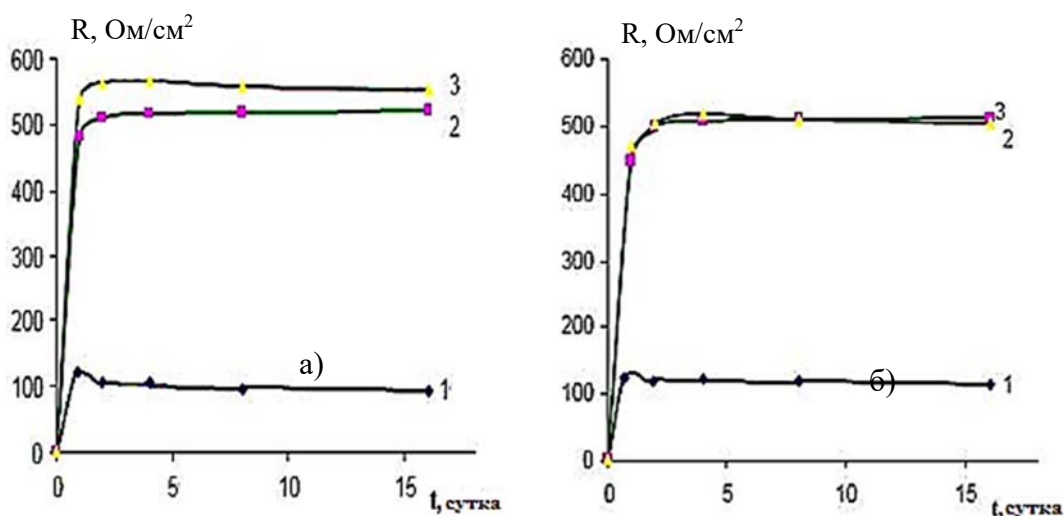
Диссертациянинг «Синтез қилинган ингибиторларнинг самарадорлигини электрохимёвий ва гравиметрик усулларда тадқиқ қилиш» деб номланган тўртинчи бобида синтез қилинган индивидуал ингибиторларнинг коррозия, электрохимёвий ва гравиметрик тадқиқотлар натижалари келтирилган.

Пўлат электроди ёки зондининг турли муҳитлардаги қутбланиш қаршилигини тажрибавий аниқлаш ингибиторларнинг антикоррозион хоссаларини ўрганишнинг аниқ ва шу билан бирга экспресс усулларида биридик. Пўлат электродини ингибиторларни тутган фон эритмаларига туширганимиздан кейин вақт ўтиши билан қутбланиш қаршилиги параболик қонун бўйича ортади ва ўзининг доимий қийматиға физикавий адсорбцияда кузатиладиган минутларда эмас, балки бир неча суткалар давомида эришади. Шунинг учун қутбланиш қаршилигининг бундай ортиши химоялаш фазавий қаватининг шаклланиши билан боғлиқ. Тадқиқотлар турли фон эритмаларида

25 ва 50°C ларда ўтказилган: 5 % Na₂SO₄+ 3% H₂SO₄, pH=5,3 (Фон-1); 5% Na₂CO₃+3% NaCl, pH=8,6 (Фон-2); водопровод суви, pH=6,7 (Фон-3).

3-расмда намуна сифатида пўлат электроди қутбланиш қаршилигининг кислотали муҳит бўлган фон эритмасидаги ҳамда бутиламинометилен-бисфосфон кислотаси (БАМБФК) ва дибутиламинометиленфосфон кислотаси (ДБАМФК) ингибиторлари иштирокидаги натижалари келтирилган.

Фон эритмасига органик ингибиторларнинг киритилиши қутбланиш қаршилигини кескин ошириб юбориши кўриниб турибди. Қутбланиш қаршилиги усулида бошқа бирикмалар ҳам турли муҳитларда ўрганилган. Олинган натижалар кейинги электрохимий ва гравиметрик тадқиқотларнинг олиб борилишига асос бўлди.



3-расм. Пўлат электродининг фон эритмасидаги Ф-1 (1) ва 10 мг/л ингибитор иштирокидаги қутбланиш қаршилиги эгрлари: БАМБФК (2а), ДБАМФК (3а), ПАМБФК (2б) ва ДПАМФК (3б)

2-жадвалда мисол тариқасида пропиламинометиленбисфосфон кислотаси (ПАМБФК) эритмалари иштирокидаги тормозлаш коэффициенти ва ҳимоялаш даражаси қийматларини ҳисоблаш натижалари келтирилган. Бундай натижалар бошқа ингибиторлар учун ҳам олинган бўлиб, уларнинг ҳимоялаш даражаси 92,5 % дан ҳам юқори қийматларга етган.

Қутбланиш қаршилиги усулида олинган натижаларга асосланиб, турли муҳитларда ингибиторлар иштирокида қутбланиш эгрларини ўрганиш бўйича қатор тажрибалар қўйилди. 4-расмда электрод жараёнларининг кинетикасини ва пўлат электродининг коррозияланиш жараёни учун турли температуралардаги ва БАМБФК, ПАМБФК, дипропиламинометиленфосфон кислотаси (ДПАМФК)лар иштирокидаги қутбланиш эгрларини ўрганиш натижалари келтирилган. Коррозия жараёни стационар потенциалининг қиймати $E_{ст}$. Ф-1 эритмасида нормал кумуш хлорид электродига нисбатан доимий бўлиб, 25°C да -0,870 В га тенг.

Фон эритмасига ПАМБФК қўшилганда коррозия потенциалининг қиймати -0,525 В гача ортади. Бунда қутбланиш эгрларининг 345 мВ га

силжиши кузатилади, ДПАМФК қўшилганда эса 290 мВ мусбат тарафга силжиш содир бўлади. Бундай ўзгаришлар анод реакциясининг тезлиги тормозланаётганини тавсифлайди. Коррозия потенциалининг ўзгариши билан бир вақтнинг ўзида коррозия токининг қиймати ҳам камаяди, бу эса ингибиторнинг аралаш механизм бўйича таъсир қилаётганидан дарак беради.

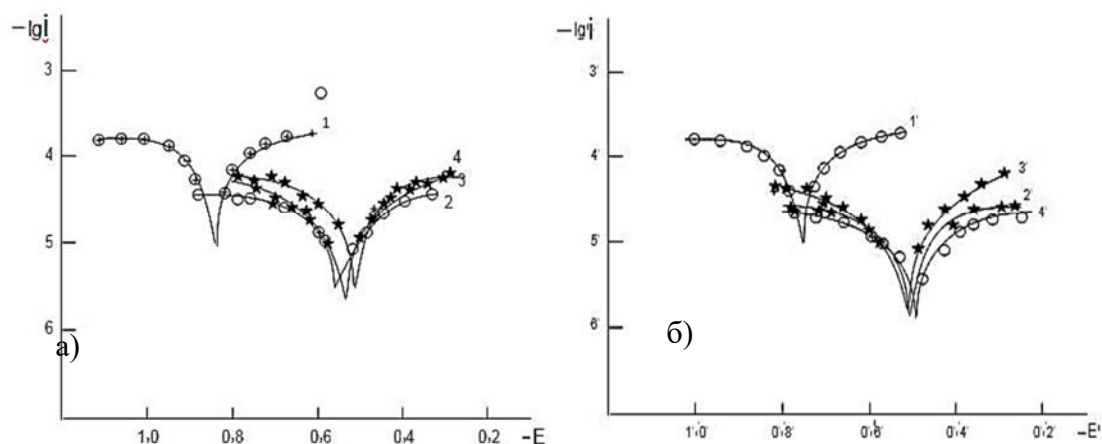
2-жадвал

Ф-1 ва Ф-2 эритмаларида ва ПАМБФК иштирокидаги қутбланиш қаршилиги ва коррозия токининг вақтга боғлиқлиги

τ, соат	R _n , Ом/см ²	i _c , с*А/см ²	R _n , Ом/см ²	i _c , с*А/см ²	γ	Z, %
Ф-1						
24	105	18,31	460	1,76	10,40	90,39
48	102	8,29	500	0,80	10,36	90,34
96	98	5,56	520	0,54	10,30	90,28
192	97	2,63	508	0,26	10,11	90,11
384	96	1,46	502	0,15	9,73	89,72
Ф-2						
24	125	17,80	537	1,33	13,38	92,53
48	122	7,42	573	0,57	13,02	92,32
96	118	4,28	566	0,33	12,97	92,29
192	116	1,74	562	0,13	13,38	92,53
384	115	1,04	555	0,08	13,00	92,31

Ф-1 эритмаси учун турли температура ва муҳитлардаги стационар потенциал, коррозия токи, тормозлаш коэффиценти ва ҳимоялаш даражаси қийматлари учун ҳисоблашларнинг натижалари 3-жадвалда келтирилган. Бундай натижалар бошқа фон эритмалари учун ҳам олинган. Индивидуал ингибиторларнинг суюлтирилган эритмалари 10 мг/л концентрацияда юқори ҳимоялаш самарасини намоён қилишини тажрибалар кўрсатди.

Синтез қилинган ва саноатда қўлланиладиган «NALKO» ингибиторларининг тормозлаш коэффиценти ва ҳимоялаш даражаси қийматларини таққослаш АМФК ҳосилаларининг юқорироқ самарадорликка эга эканлигини кўрсатди. Температура ортиши билан АМФК ҳосилаларининг ҳимоялаш самараси ортади, бу эса ушбу бирикмаларнинг комплекс ҳосил қилиш хоссаларига эга эканлигидан, шунингдек адсорбцияланиш жараёнларининг кучайганидан далолат беради.



4-расм. Пўлат электродининг Φ -1 (а1) ва Φ -2 (б1) эритмаларида ва 10 мг/л ПАМБФК (2), ДПАМФК (3), БАМБФК (4) эритмалари иштирокидаги кутбланиш эгрилари

3-жадвал

АМФК алифатик ҳосилаларининг Φ -1 (рН=5,3) эритмасидаги ҳимоялаш таъсирини электрохимёвий аниқлаш натижалари

Ингибитор	T, °C	C _{инг.} , мг/л	-E _{ст} , В	i, mA/cm ²	γ	Z, %
Фон	25	—	0,870	375,20	—	—
ПАМБФК		10	0,525	22,21	16,89	94,08
ДПАМФК			0,580	23,94	15,67	93,62
БАМБФК			0,540	20,15	18,62	94,63
ДБАМФК			0,530	21,99	17,06	94,14
NALCO			0,530	42,89	8,75	88,57
Фон	50	—	0,890	417,60	—	—
ПАМБФК		10	0,530	17,50	23,87	95,81
ДПАМФК			0,590	20,80	20,08	95,02
БАМБФК			0,557	18,21	22,94	95,64
ДБАМФК			0,550	19,75	21,14	95,27
NALCO			0,540	47,44	8,80	88,64

Бирикмаларнинг ингибирлаш хоссаларини уларнинг структурасига боғлиқлигини таққослаш натижалари ПАМБФК ва БАМБФК ларнинг самарадорлиги юқори эканлигини кўрсатди. Ушбу моддаларнинг молекулаларида тармоқланган алкил гуруҳлари ва гетероатомлар мавжуд бўлиб, улар металл сиртидаги атомлар билан донор-акцептор таъсирлашувга киришади, натижада кимёвий сорбцияланган пардани ҳосил қилади.

ПАМБФК, ДПАМФК, БАМБФК, ДБАМФК бирикмалари адсорбцион тўсувчи эффект намоён бўлиши натижасида коррозия жадаллиги сусаяди, шунингдек металнинг ионланиш энергетик тўсиғини оширади. Температура ортиши билан ҳимоялаш даражасининг ортиши «металл-бирикма» боғининг кимёвий сорбцияланиш табиати билан боғлиқ бўлиб, бирикмаларнинг адсорбцияси қайтмас ва мономолекуляр бўлишидан дарак беради. Электрод сиртининг тўлиш даражасини ва адсорбцион мувозанат константасини

аниқлаш бўйича ўтказилган кинетик тадқиқотлар бундай мулоҳазаларни тасдиқлайди (4-жадвал). Бунда адсорбцияланган органик бирикмалар ингибитор эгаллаган сиртнинг юзасини анод реакцияси соҳасидан тўлиқ чиқаради, деб ҳисобланади. Худди шундай мулоҳазаларни коррозия жараёнига ҳам қўллаб, тўлиш даражасини ҳисоблаш мумкин. Бу ҳолда биз металлларнинг электролитларда эриш тезлиги ҳақидаги маълумотлардан фойдаландик: $\theta = 1 - K_{инг.}/K_0$, бу ерда $K_{инг.}$ – ингибирланган муҳитда пўлатнинг эриш тезлиги ва K_0 - ингибитор бўлмаган муҳитда. 4-жадвалда электрод сиртининг тўлиш даражаси ва адсорбцион мувозанат константасини аниқлаш натижалари келтирилган. БАМБФК бирикмаси энг юқори адсорбцион хоссалар намоён қилганлиги жадвалдан кўриниб турибди.

4-жадвал

Электрод сиртининг Ф-1 эритмасида ингибиторлар билан тўлиш даражаси ва адсорбцион мувозанат константаларининг қийматлари

Ингибитор	T, °C	C _{инг} , мг/л	k	θ	B
ПАМБФК	25	10	0,04	0,96	2,56
ДПАМФК			0,03	0,97	2,96
БАМБФК			0,04	0,96	2,56
ДБАМФК			0,04	0,96	2,56
ПАМБФК	50	10	0,03	0,97	3,21
ДПАМФК			0,03	0,97	3,21
БАМБФК			0,02	0,98	4,37
ДБАМФК			0,03	0,97	3,21

Диссертациянинг «Икки компонентли ингибиторларнинг самарадорлигини аниқлаш» номли бешинчи боби синтез қилинган бирикмалар ва полиэлектролитлар асосида металллар коррозиясининг полифункционал ингибиторларини ишлаб чиқаришга бағишланган. Ҳозирги кунгача органофосфонатлар энг самарали реагентлар ҳисобланади. Шу сабабли диссертацияда асосий эътибор фосфон гуруҳларини тутган бирикмаларнинг синтезига ва улар асосида полиэлектролитлар - карбоксиметилцеллюлозанинг натрийли тузи (NaКМЦ), гидролизланган полиакрилонитрил (ГИПАН) ва кимё саноатининг иккиламчи маҳсулоти (унифлок) билан ингибирловчи янги системаларни ишлаб чиқаришга қаратилди.

5-жадвалда АМФК нинг гетероциклик ҳосиласи ПМФК билан полиэлектролитлар асосида ишлаб чиқилган икки компонентли системалар иштирокида олинган гравиметрик тадқиқотларнинг натижалари ва коррозия тезлиги, тормозлаш коэффициенти ҳамда ҳимоялаш даражаси қийматларини турли температура ва муҳитлардаги ҳисоблаш натижалари келтирилган. Солиштириш учун ушбу жадвалда аввал физикавий кимё кафедрасида бажарилган полифосфатлар ва полиэлектролитлар асосида ишлаб чиқилган икки компонентли системалар бўйича олинган натижалар ҳам келтирилган.

Олинган натижаларни солиштириш биз ишлаб чиққан АМФК ҳосилалари асосидаги икки компонентли системаларнинг самарадорлиги

полифосфатлар асосида олинган системаларнинг самарадорлигидан юқорироқ эканлигини кўрсатди. Температура ортиши билан тормозлаш коэффициентининг қийматлари ортади, АМФК ҳосилалари асосидаги икки компонентли ингибиторларнинг ҳимоялаш даражаси иккинчи компонентнинг кимёвий табиатига боғлиқ равишда 88,38 дан 97,84 фоизгача ўзгаради.

5-жадвал

Икки компонентли композицияларнинг пўлатни коррозиядан ҳимоялаш даражасига муҳитнинг ва температуранинг таъсирини гравиметрик аниқлашнинг таққослама натижалари

Ингибитор	pH	T, C°	K, (г/м ² ·сут)	γ	Z, %
ПМФК– УНИФЛОК	5	20	8,07	8,60	88.38
	6		6,56	12,12	91.75
	8		2,69	18,79	94.68
	5	40	7,08	12,45	91.97
	6		4,48	13,26	93.46
	8		3,97	17,85	96.79
ПМФК– ГИПАН	5	20	7,98	14,18	92.95
	6		6,56	15,33	93.48
	8		3,69	25,90	96.14
	5	40	6,89	13,28	95.47
	6		4,91	18,05	95.46
	8		3,56	42,55	97.84
ПМФК– NaKMЦ	5	20	6,21	14,21	86.12
	6		4,32	12,29	86.89
	8		3,02	11,96	93.54
	5	40	7,71	22,74	88.48
	6		4,23	18,75	94.97
	8		3,23	35,23	96.69
(NaPO ₃)n- желатин	5	20	8,62	13,78	92.75
	6		11,27	10,03	90,03
	8		11,53	10,25	90,25
(NaPO ₃)n- NaKMЦ	5		28,18	4,22	76,29
	6		11,55	9,74	89,79
	8		4,56	25,93	95,14

Коррозия жараёнининг фаолланиш энергиясига температуранинг таъсирини Аррениус тенгламасидан фойдаланиб ҳисобласа бўлади. $lgk=f(1/T)$ боғланиш тўғри чизиқли бўлса жараён Аррениус тенгламасига

бўйсунидан далолат беради ва ушбу боғланишнинг бурчак тангенсидан фаолланиш энергиясини аниқлашимиз мумкин.

6-жадвалда фон эритмасидаги ва 3-нитрофенил пиперидин-1-ил-метилфосфон кислотаси (НПМФК) иштирокидаги Аррениус тенгламаси бўйича ҳисобланган эффектив фаолланиш энергиясининг қийматлари келтирилган. Келтирилган ҳисоблар ҳар доим ҳам жуда тўғри натижалар бермаслиги мумкин, чунки коррозия токининг ўзгариши фақат сиртнинг тўлиқ даражасига эмас, балки очик сиртда жараён тезлигининг ўзгаришига ҳам боғлиқдир, чунки органик бирикмаларнинг адсорбцияси реакциянинг тезлик константасини ўзгартиради.

6-жадвал

Фон эритмасида ва НПМФК иштирокидаги пўлатни коррозияланиш жараёнининг фаолланиш энергиялари

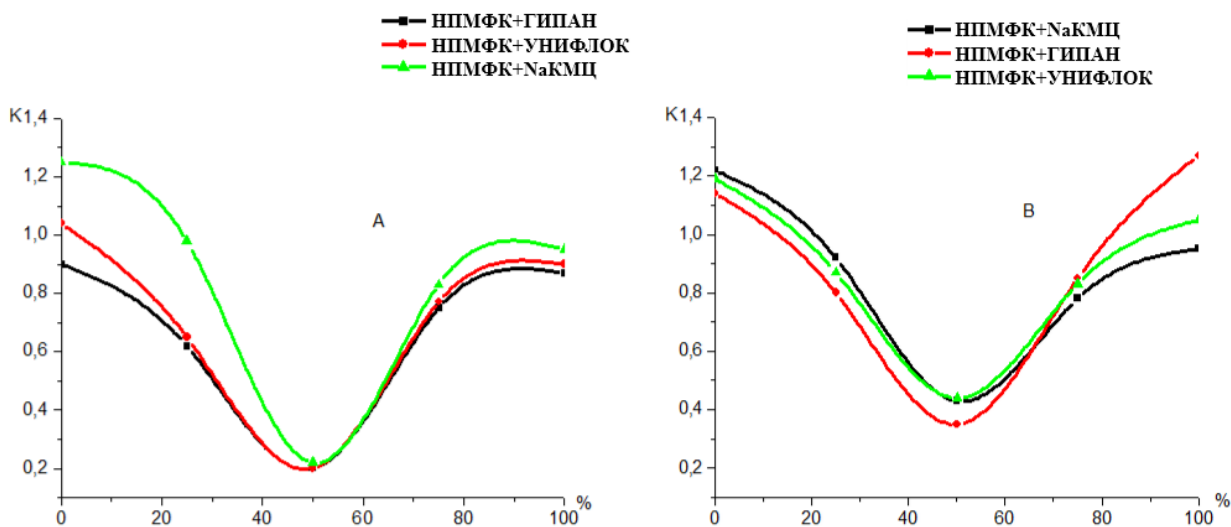
T, K	lnK	E_A, кДж/моль	lnK	E_A инг. кДж/моль
303	1,94	37,39	2,86	62,36
313	1,15		2,32	
323	0,86		1,65	
333	0,56		0,57	

7-жадвал

Икки компонентли ингибиторлар иштирокида пўлатни коррозияланиш жараёнининг фаолланиш энергиялари

T, K	lnK	E_A,кДж/моль (НПМФК-НаКМЦ)	lnK	E_A инг. кДж/моль (НПМФК-ГИПАН)
303	3,03	78,41	5,34	93,36
313	2,12		4,62	
323	1,59		3,15	
333	1,00		2,11	

Ингибирланган эритмаларда коррозия жараёни фаолланиш энергиясининг қиймати ингибитор қўшилмаган эритмалардагидан юқори бўлди, бу эса молекулаларнинг металл сиртида адсорбцияланиши натижасида энергетик тўсиқ пайдо бўлганлигидан далолат беради.



5-расм. Пулатни коррозияланиш жараёни тезлигининг турли икки компонентли системаларда полиэлектрولит миқдорига боғлиқлиги: НПМФК-NaKMЦ, НПМФК-Унифлок, НПМФК-ГИПАН ($C_{инг}=10\text{мг/л}$; а-рН= 5; б-рН=8).

Ишлаб чиқилган икки компонентли системалар қўлланилганида коррозия жараёнининг фаолланиш энергиясининг қийматлари индивидуал бирикмаларникига нисбатан янада ортади, айниқса НПМФК-ГИПАН системаси учун (7-жадвал).

Ишлаб чиқилган икки компонентли системаларнинг самарадор таркибларини аниқлаш учун коппонентларнинг ўзаро таъсири ҳам ўрганилди.

Тадқиқотларнинг кўрсатишича, 20°C ва рН=5 да компонентларнинг эквимоляр нисбатларида НПМФК-УНИФЛОК, рН=8 да эса НПМФК-NaKMЦ системаси энг самарали эканлиги аниқланди (5-расм).

Юқори температураларда ҳам худди шундай синергетик эффект кузатилди, бу эса аминофосфонатларни полиэлектрولитлар билан биргаликда қўллаш мумкин эканлигидан далолат беради.

ХУЛОСА

Олинган натижалар асосида қуйидаги хулосалар қилинган:

1. Рентгенструктур анализ, масс-спектрометрия, ИҚ-спектроскопия ва квант-кимёвий ҳисоблаш усуллари ёрдамида илк бор синтез қилинган аминометиленфосфон кислотасининг алифатик ва гетероциклик ҳосилаларини структураси ўрнатилган ва улар асосида янги ингибирловчи системалар тавсия қилинади.

2. Аминометиленфосфон кислотаси алифатик ва гетероциклик ҳосилалари темир ионлари билан кам эрийдиган комплекслар ҳосил қилиб, коррозия токини камайтириши билан бир вақтда коррозия потенциалини мусбат тарафга қараб орттиради ва ингибирлаш аралаш механизмда боришини тавсифлайди, бунда фосфон кислотасининг фрагментларини

тутган органик бирикмаларнинг коррозиядан ҳимоялаш механизми бошқа ингибиторларнинг таъсир механизmidан принципиал фарқ қилиши кўрсатиб берилди.

3. Коррозия токи ва потенциали, коррозия тезлиги, ҳимоялаш даражаси, тормозлаш коэффициенти, сиртнинг тўлиш коэффициенти, адсорбцион мувозанат константаси, ўзаро таъсирлашиш коэффициенти ва коррозия жараёни эффектив фаолланиш энергиясини муҳитнинг рНи, температура, синтез қилинган моддаларнинг кимёвий табиати, концентрацияси ва таркибига боғлиқ равишда коррозияни ингибирлашнинг мақбул шароитлари тавсия қилинади.

4. Илк бор аминотилефосфон кислотасининг алифатик ва гетероциклик ҳосилалари асосидаги композициялари учун уларнинг таркиби ва компонентларнинг кимёвий табиатига боғлиқ равишда ингибирлаш самарадорлиги бўйича тажрибавий маълумотлар олинган ва икки компонентли «аминотилефосфон кислотаси ҳосилалари–полиэлектролит» системаларида юқори синергетик эффект мавжудлиги кўрсатиб берилди.

5. Сиртга фаол компонент сифатида фосфон гуруҳларнинг электр таъсирида пўлат электроди сиртига чўкиш тезлигини бошқарувчи вазифасини бажариб, фосфон қаватининг ўта ўсишини олдини олиши ва бир текисда тақсимлаб, мономолекуляр наноқават ҳосил қилиши билан изоҳланган ва таркибида полиэлектролитларни тутган икки компонентли ингибиторларнинг таъсир механизми тавсия қилинади.

6. Аминотилефосфон кислотасининг алифатик ва гетероциклик ҳосилалари асосида ишлаб чиқилган ингибирловчи системалар «Гиссарнефтегаз» МЧЖ кўшма корхонасида татбиқ қилинган. Рентгенструктур анализ натижалари CIF файллар кўринишида Кембрижнинг кристалл-структуравий маълумотлар марказида депонентланган (CCDC1876150).

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ
DSc. 27.06.2017.К.01.03 ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
УЗБЕКИСТАНА**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

РАШИДОВА КАМИЛА ХАМИДОВНА

**ИНГИБИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА АЛИФАТИЧЕСКИХ И
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ
АМИНОМЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

02.00.04 – Физическая химия

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

Ташкент – 2019

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за № В2017.2.PhD/К48.

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

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

Научный руководитель:	Акбаров Хамдам Икрамович доктор химических наук, профессор
Официальные оппоненты:	Сидиков Абдужалил Сидикович доктор химических наук, профессор Гуро Виталий Павлович доктор химических наук, профессор
Ведущая организация:	Самаркандский Государственный университет

Защита диссертации состоится «___» _____ 2019 г. в «___» часов на заседании Научного совета DSc. 27.06.2017.К.01.03 при Национальном университете Узбекистана по адресу: 100174, г.Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (99871) 227-12-24; факс: (99871) 246-02-24; e-mail: nauka@nuu.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрировано за № _____). Адрес: 100174, г.Ташкент, Университетская, 4. Тел.: (99871) 227-12-24; факс: (99824) 246-02-24.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2019 года.

(реестр протокола рассылки № _____ от _____ 2019 г.).

Х.Т. Шарипов

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

Д.А. Гафурова

Ученый секретарь Научного совета по
присуждению учёных степеней, д.х.н.

М.Г. Мухамедиев

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

ВВЕДЕНИЕ (аннотация к диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире с интенсивно развивающейся промышленностью в различных отраслях экономики, предотвращение коррозии металлов и создание ингибирующих систем и антикоррозионных покрытий имеет важное теоретическое и практическое значение. В странах с развитой химической и нефтехимической промышленностью в результате коррозии металлов наносится большой экономический ущерб, поэтому создание и использование на практике высокоэффективных ингибиторов коррозии является еще более важным.

На сегодняшний день в мире особое внимание уделяется созданию новых полифункциональных ингибиторов, предотвращающих химическую, электрохимическую, микробиологическую коррозию и солеотложение, при этом является важным их экологическая безопасность. В промышленно развитых странах разработаны и нашли применение ряд многофункциональных ингибиторов на основе фосфорсодержащих соединений: производных фосфорной и фосфоновой кислот и органофосфонатов и их композиций с полиэлектролитами и комплексов с ионами металлов.

В республике достигнуты определенные научные и практические результаты по созданию ингибиторов олигомерного и полимерного типов на основе отходов и вторичных продуктов промышленности, а также многокомпонентных полифункциональных ингибиторов с полиэлектролитами. На основе проведенных нормативных мероприятий в данном направлении достигнуты определенные результаты, особенно, по разработке научных основ получения многокомпонентных полифункциональных композиций осуществлены широкомасштабные мероприятия в области обеспечения местного рынка импортзамещаемыми продуктами. В стратегии действий 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»¹. При этом важную роль играет замена дефицитных компонентов местными сырьевыми ресурсами-многотоннажными вторичными продуктами химической промышленности.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», в Постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП-3479 от 17 января 2018 года «О мерах по стабильному обеспечению отраслей экономики страны востребованными видами продукции и сырья» и ПП-3983 от 25 октября

¹ Указ Президента Республики Узбекистан УП №4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

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

Степень изученности проблемы. Во всех промышленно развитых странах мира проводятся систематические исследования по электрохимической теории коррозии и механизму действия ингибиторов. Особое внимание уделено созданию высокоэффективных ингибиторов коррозии и их производству. Зарубежными учеными G.Trabanelli, N.Hackerman, W.J.Lorenz, S.Szklarska-Smialowska, M.I. Incorvia, M.A. Quraishi, W.W. Frenier проведены ряд фундаментальных исследований в данном направлении.

Таким учеными стран СНГ, как Кузнецов Ю.И., Решетников С.М., Акимов А.Г., Колотыркин Я.М., Батракова В.П., Фахретдинов П.С., Вигдорович В.И., Шель Н.В., Цыганкова Л.Е., Хани М., Степин С.Н., Кузнецова О.П., Вахин А.В., Стрекалов П.В. проводились фундаментальные исследования, посвященные коррозионным процессам, механизму их ингибирования и установлению физико-химических закономерностей.

В республике такие ученые, как Тиллаев Р.С., Цыганов Т.Д., Курбанов Ф.К., Джалилов А.Т., Икрамов А., Юсупов Д., Таджиходжаев З.Б., Акбаров Х.И., Гуро В.П. и другие внесли большой вклад своими научными исследованиями в решение проблем коррозии металлов, синтеза химических соединений, которые могут быть использованы в качестве ингибиторов коррозии и антикоррозионных покрытий на основе местного сырья и отходов промышленности.

На сегодняшний день синтез высокоэффективных соединений и разработка на их основе новых полифункциональных ингибирующих систем и выявление механизма их действия имеет важное значение для химической промышленности республики.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего учебного заведения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Национального университета Узбекистана и фундаментальных проектов: Ф3-151 «Полимеры как носители биологически активных соединений и ингибиторы» (2007-2011 гг.), ЁФ7-1 «Новое поколение ингибиторов коррозии металлов на основе местного сырья» (2014-2015 гг.), Ф7-85 «Синтез и физико-химические свойства ингибиторов коррозии металлов на основе алифатических и гетероциклических производных аминотимленфосфоновой кислоты» (2017-2020 гг.) и прикладного проекта А-12-46 «Повышение антикоррозионной эффективности полиэлектролитов и их применение» (2015-2017 гг.).

Целью исследования является определение ингибирующие свойства алифатических и гетероциклических производных аминотилефосфоновой кислоты.

Задачи исследования:

проведение коррозионных и электрохимических исследований в присутствии новых алифатических и гетероциклических производных аминотилефосфоновой кислоты;

установление влияния различных параметров, таких как рН среды, температура, состав и концентрация ингибирующих систем на скорость коррозии, степень защиты и коэффициент торможения;

определение значений степени заполнения поверхности электрода, константы адсорбционного равновесия, коэффициента взаимного влияния и энергии активации процесса при ингибировании коррозии стали новыми ингибирующими системами;

установление влияния ингибиторов на анодные и катодные процессы на основе исследований кинетики электрохимических процессов.

Объектами исследования являются синтезированные соединения на основе алифатических и гетероциклических производных аминотилефосфоновой кислоты, полиэлектролиты и вторичные продукты химической промышленности.

Предметом исследования является установление оптимальных условий ингибирования коррозии новыми одно- и двухкомпонентными системами в различных средах в зависимости от температуры, концентрации и состава.

Методы исследования. В работе использованы методы органического синтеза, а также методы ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа и квантово-химические расчёты. Эффективность ингибиторов исследована методами поляризационного сопротивления, поляризационных кривых и гравиметрии.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые определены структуры новых алифатических и гетероциклических производных аминотилефосфоновой кислоты;

впервые доказан электрохимический механизм ингибирования коррозии стали алифатическими и гетероциклическими соединениями, содержащими фосфоновые группы;

определен синергетический эффект взаимного усиления ингибирования коррозии в двухкомпонентных системах «производные аминотилефосфоновой кислоты-полиэлектролиты» в эквимольных соотношениях на основе количественной оценки их эффективности по коэффициентам взаимного влияния;

определены хемосорбционные процессы, усиливающиеся в присутствии полиэлектролитов, о чем свидетельствуют увеличение значений степени заполнения поверхности электрода, константы адсорбционного равновесия и эффективной энергии активации процесса коррозии.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

на основе аминотилеиенфосфонової кислоти синтезовані ряд нових сполученій і показана їх ефективність як хелатообразуючих інгібіторів;

на основі запропонованого механізму інгібування розроблені нові високоєфективні інгібуючі системи;

показано поліфункціональне інгібуюче дієвство розроблених двохкомпонентних систем на основі аминотилеиенфосфонової кислоти і поліелектролітів.

Достовірність отриманих результатів доведена такими сучасними фізико-хімічними методами, як ІК-спектроскопія, мас-спектрометрія, рентгеноструктурний аналіз, квантово-хімічні розрахунки, а також електрохімічними, корозійними і гравіметричними методами.

Наука і практична значимість результатів дослідження. Научна значимість результатів дослідження заключається в установленні ефективності інгібіторної захисти нових двохкомпонентних систем «производные аминотилеиенфосфонової кислоти-поліелектроліти» в залежності від складу і хімічної природи компонентів, внаслідок проявлення синергетичного ефекту.

Практична значимість результатів дослідження заключається в застосуванні в промисловості нових екологічно безпечних, імпортозамещаючих інгібіторів на основі алифатических і гетероцикліческих производних аминотилеиенфосфонової кислоти і вторинних продуктів хімічної промисловості.

Внедрение результатів дослідження. На основі наукових результатів по синтезу алифатических і гетероцикліческих производных аминотилеиенфосфонової кислоти і розробці поліфункціональних інгібіторів:

нові інгібуючі системи внедрені в практику на СП «Гиссарнефтегаз» (справка СП «Гиссарнефтегаз» №1902-GNG от 6 декабря 2018 года). В результаті на основі производных аминотилеиенфосфонової кислоти появилась возможность получения импортозамещаючих інгібіторів;

результати рентгеноструктурного аналізу в формі CIF файлів депонировані в Кембриджському центрі кристаллоструктурних даних (Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam>, CCDC, 1876150). В результаті появилась возможность синтеза і установлення структури нових аналогічних хімічних сполученій.

Апробация результатів дослідження. Результати роботи доложені і обговорені на 7 конференціях, з них 3 міжнародні і 4 республіканські науково-практичні конференції.

Опубликованность результатів дослідження. По темі дисертації опубліковано всього 12 наукових робіт, з них 4 статей в республіканських і 1 стаття в зарубіжних журналах, рекомендованих Вищою аттестационною

комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских (PhD) диссертаций.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы, приложения и изложена на 105 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

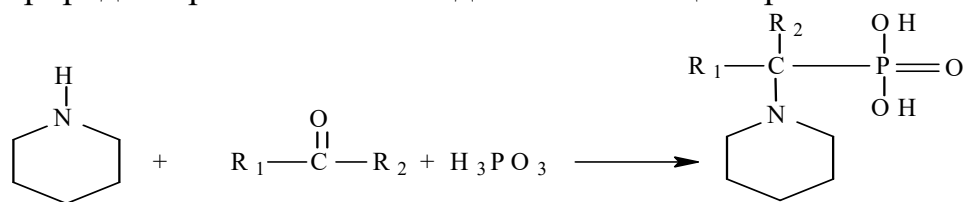
Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики, излагаются научная новизна и практические результаты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

В первой главе диссертации по теме: «**Современное состояние и перспективы развития исследований в области создания эффективных ингибирующих систем**» приведен анализ работ, в которых рассмотрено современное состояние и тенденции развития противокоррозионной защиты систем. В связи с ужесточением требований к охране окружающей среды, показана ограниченная эффективность защиты металлов индивидуальными химическими соединениями, что резко сужает круг ранее известных ингибиторов. Поэтому, актуальным является разработка экологически безопасных, малотоксичных, многокомпонентных, полифункциональных ингибиторов. Перспективными ингибиторами такого рода являются композиции, содержащие в своем составе соединения, способные образовывать самоорганизующиеся поверхности слоев, однако такое модифицирование поверхности металлов многокомпонентными ингибиторами олигомерного и полимерного типов является мало изученной областью. При этом можно утверждать, что в процессах ингибирования основную роль играет поверхностное комплексообразование, поэтому наиболее перспективными являются хелатообразующие реагенты. Основное место среди них занимают производные на основе фосфоновых кислот. Эти соединения обладают рядом уникальных свойств, одним из которых является возможность образования при определенных условиях малорастворимых соединений, имеющих полимерное строение. Имея в своем составе одновременно аминогруппу и остаток фосфоновой кислоты, эти соединения обладают широкими возможностями практического использования в качестве биологически активных веществ, комплексонов и полифункциональных ингибиторов коррозии металлов.

Во второй главе диссертации по теме: «**Ингибирующие системы и методы изучения их физико-химических и электрохимических свойств**» обоснован выбор объектов, методов синтеза и исследования физико-химических свойств. Методом рентгеноструктурного анализа, масс-

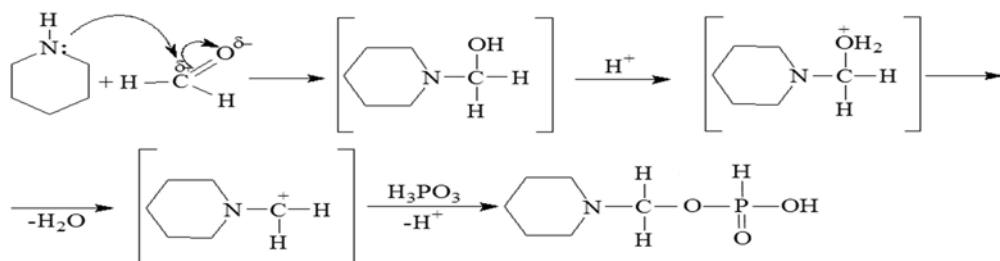
спектрометрии, ИК-спектроскопии установлена структура синтезированных соединений. Рассмотрены результаты электрохимических, коррозионных, гравиметрических, адсорбционных и термодинамических исследований ингибиторов на основе алифатических и гетероциклических соединений АМФК.

В третьей главе «Синтез и установление структуры алифатических и гетероциклических производных аминотилеифосфоновой кислоты» обсуждены результаты синтеза алифатических и гетероциклических производных аминотилеифосфоновой кислоты (АМФК). В качестве карбонильных соединений использовали формальдегид и м-нитробензальдегид. Механизм и скорость реакции зависят от основности амина и природы карбонильного соединения. Реакция протекает по схеме:

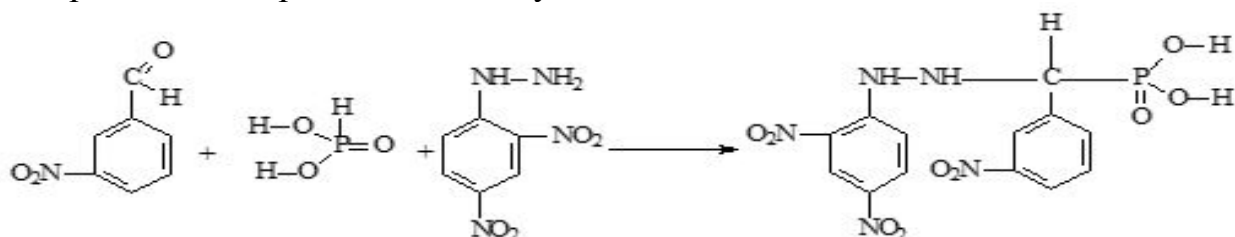


1) $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$; 2) $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{m-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4-$, 3) $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$

О механизме реакции существуют разнообразные мнения исследователей. Реакция ортофосфористой кислоты с формальдегидом протекает с высоким выходом и наиболее вероятным считают механизм реакции Манниха, хотя и другие механизмы не исключаются.



Различие в механизмах можно объяснить с позиции жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО). Согласно этой концепции жесткие кислоты (алифатические кетоны и альдегиды) быстро реагируют с жесткими основаниями. Мягкие основания - фосфиты предпочтительно взаимодействуют с мягкими кислотами (ароматическими карбонильными соединениями). С этой точки зрения можно предположить, что реакция 2,4-динитрофенилгидразина с м-нитробензальдегидом протекает по механизму, который можно представить следующей схемой:



Структура синтезированных веществ подтверждена методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурным анализом.

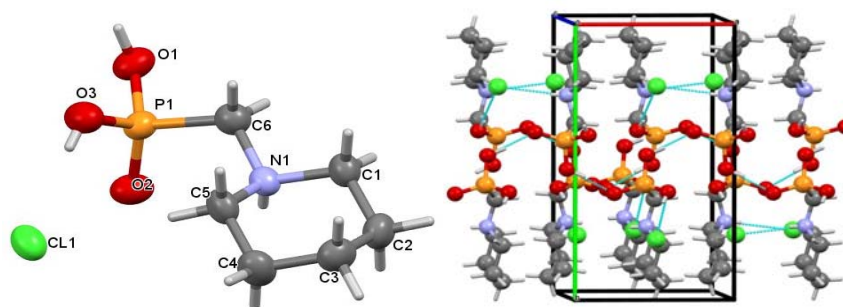


Рис.1. Молекулярное строение гидрохлорида ПМФК и упаковка молекул в структуры

Таблица 1

Основные кристаллографические параметры и характеристики рентгеноструктурного анализа структуры гидрохлорида ПМФК

Структура	Гидрохлорид пиперидин-1-ил-метилена фосфоновая кислота
Молекулярная формула	$[C_6H_{15}NO_3P]^+, Cl^-$
MW г.молг ⁻¹	215.61
Сингония	ромбические
Пространственная группа	Pca21
Z	4
a, Å	7.2531(4)
b, Å	14.0197(8)
c, Å	9.6253(6)
α, град.	90
β, град.	90
γ, град.	90
V, Å ³	978.76(10)
ρ, г/см ³	1.463
Размеры кристалла (мм)	0.60x0.42x0.25
Область сканирования, θ	6.314≤θ≤62.254
μ _{exp} (мм ⁻¹)	4.804
Число независимых отражений	1212
Число отраж. с I>2σ(I)	1238
R ₁ (I>2σ(I) и общее)	0.0494(0.0499)
WR ₂	0.1269(0.1277)
Параметр Флака [Хуфта]	0.001(2)
GOOF	1.118
Разностные пики ЭП (eÅ ⁻³)	0.495 и -0.291
CCDC	1876150

В табл.1 приведены основные параметры пиперидин-1-ил-метиленафосфоновой кислоты (ПМФК), определенные на основе рентгеноструктурных экспериментов и расчетов уточненные структуры этого соединения. Пиперидиновый цикл имеет слегка искаженную конформацию кресла (рис.1), в нём атом азота протонирован благодаря протону HCl. Расстояние связи в N-C в цикле слегка длиннее (N1-C1 1.513(9) Å, N1-C5

1.492(9) Å), чем внецикловая валентная связь (N1-C6 1.478(7) Å). Фосфоновая группа содержит в своем составе два протона. Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS-97 и уточнены по программе SHELXL-2014/7.

Вследствие того, что в молекулах изученных соединений достаточно много функциональных групп и электронный потенциал распределен по всей молекуле (рис.2), можно сделать вывод о том, что «накрывание» металлических поверхностей будет достаточно плотным, вследствие чего и будет проявляться антикоррозионная активность этих соединений.

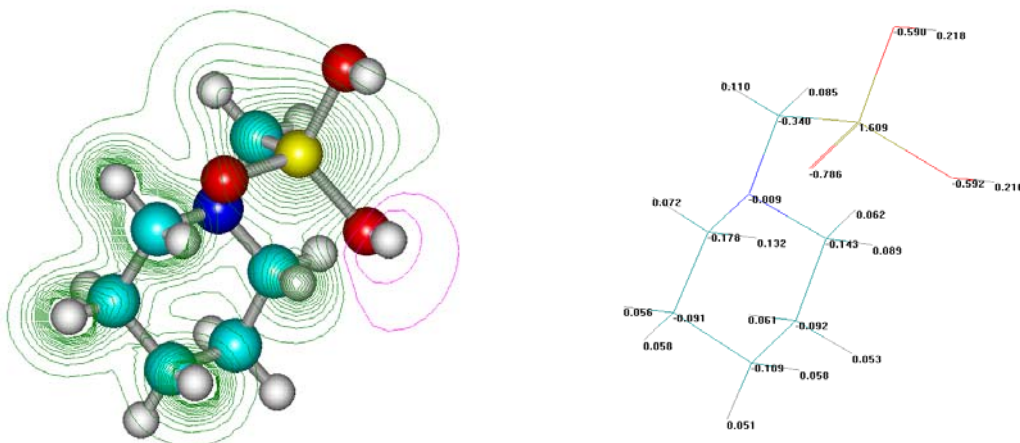


Рис.2. Распределение электронной плотности в молекуле иперидин-1-ил-фосфоновой кислоты и её шаро-стержневая модель

В четвертой главе по теме: «Исследование эффективности синтезированных ингибиторов электрохимическими и гравиметрическим методами» представлены результаты коррозионных, электрохимических и гравиметрических исследований синтезированных индивидуальных ингибиторов. Одним из точных и вместе с тем быстрых методов изучения антикоррозионных свойств ингибиторов является экспериментальное изучение поляризационного сопротивления стального электрода или зонда в различных средах. После погружения стального электрода в фоновые растворы, в которых присутствуют ингибиторы, поляризационное сопротивление увеличивается со временем по параболическому закону и достигает своего практически постоянного значения не за минуты, как это должно было бы быть в случае физической адсорбции, а в течение нескольких суток. Поэтому такой рост поляризационного сопротивления связан с формированием защитного фазового слоя. Исследования проведены в различных фоновых растворах Фон-1: 5% Na₂SO₄+ 3% H₂SO₄ (pH=5,3); Фон-2: 5% Na₂CO₃+3% NaCl (pH=8,6); Фон-3: водопроводная вода (pH=6,7) и при температурах 25 и 50°C.

На рис.3 в качестве примера приведены результаты измерений поляризационного сопротивления стального зонда в кислой среде фонового раствора, а также в присутствии ингибиторов: бутиламинометилена-бисфосфоновой кислоты (БАМБФК) и дибутиламинометилена-фосфоновой

кислоты (ДБАМФК). Видно, что введение в фоновый раствор органических ингибиторов резко увеличивает поляризационное сопротивление. Методом поляризационного сопротивления исследованы и другие ингибиторы в различных средах, полученные результаты данных исследований легли в основу дальнейших электрохимических и гравиметрических исследований.

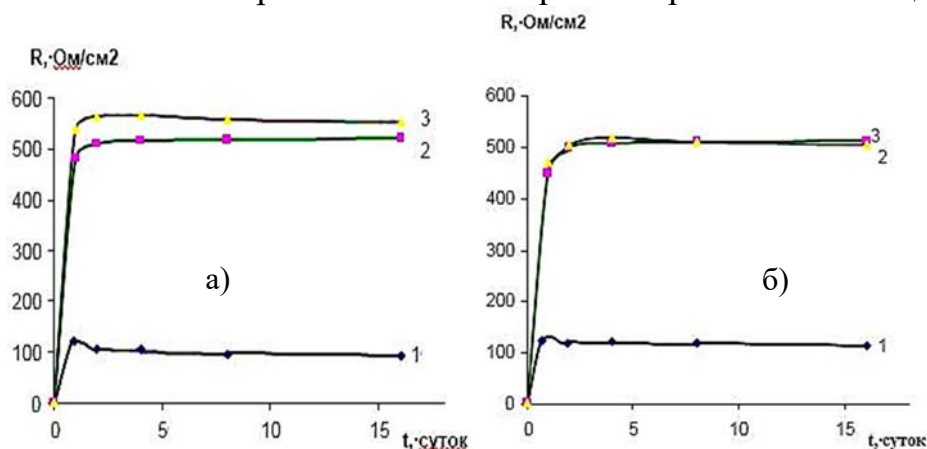


Рис.3. Кривые поляризационного сопротивления стального электрода в фоновом растворе Φ-1 (1) в присутствии 10 мг/л растворов ингибиторов: БАМБФК (2а), ДБАМФК (3а), ПАМБФК (2б) и ДПАМФК (3б)

В табл. 2 в качестве примера приведены результаты расчетов значений коэффициента торможения γ и степени защиты Z в присутствии растворов пропиламинометиленисфосфоновой кислоты (ПАМБФК). Такие результаты получены и для других ингибиторов, степень защиты которых достигает более 92,5 %.

Основываясь на полученных результатах по изучению поляризационного сопротивления, была поставлена серия опытов по изучению поляризационных кривых в различных средах в присутствии ингибиторов. На рис. 4 в качестве примера приведены результаты исследования кинетики электродных процессов и поляризационных измерений процесса коррозии стального электрода при различных температурах, а также в присутствии ингибиторов БАМБФК, ПАМБФК, дипропиламинометиленисфосфоновой кислоты (ДПАМФК), из которых видно, что величина стационарного потенциала коррозии $E_{ст.}$ постоянна относительно нормального хлорсеребряного электрода в растворе Φ-1 и составляет -0,870 при температуре 25 °С. При добавлении к нему ПАМБФК значение потенциала коррозии увеличивается до -0,525 В, наблюдается смещение поляризационных кривых на 345 мВ, а при добавлении ДПАМФК на 290 мВ в сторону более положительных значений, характеризующую преимущественно торможение скорости анодной реакции. Одновременно с изменением потенциала коррозии наблюдается уменьшение тока коррозии, что указывает на смешанный механизм действия ингибитора.

Результаты расчетов для Φ-1 значений стационарного потенциала ($E_{ст.}$), тока коррозии (i_c), коэффициента торможения (γ) и степени защиты (Z) при

различных температурах и средах приведены в табл.3. Результаты такого же характера получены и для других фоновых растворов.

Таблица 2

Зависимость поляризационного сопротивления и тока коррозии образцов в фоновых растворах Ф-1 и Ф-2 и в присутствии ПАМБФК

τ , соат	R_n , Ом/см ²	i_c , с*/А/см ²	R_n , Ом/см ²	i_c , с*/А/см ²	γ	Z, %
Ф-1						
24	105	18,31	460	1,76	10,40	90,39
48	102	8,29	500	0,80	10,36	90,34
96	98	5,56	520	0,54	10,30	90,28
192	97	2,63	508	0,26	10,11	90,11
384	96	1,46	502	0,15	9,73	89,72
Ф-2						
24	125	17,80	537	1,33	13,38	92,53
48	122	7,42	573	0,57	13,02	92,32
96	118	4,28	566	0,33	12,97	92,29
192	116	1,74	562	0,13	13,38	92,53
384	115	1,04	555	0,08	13,00	92,31

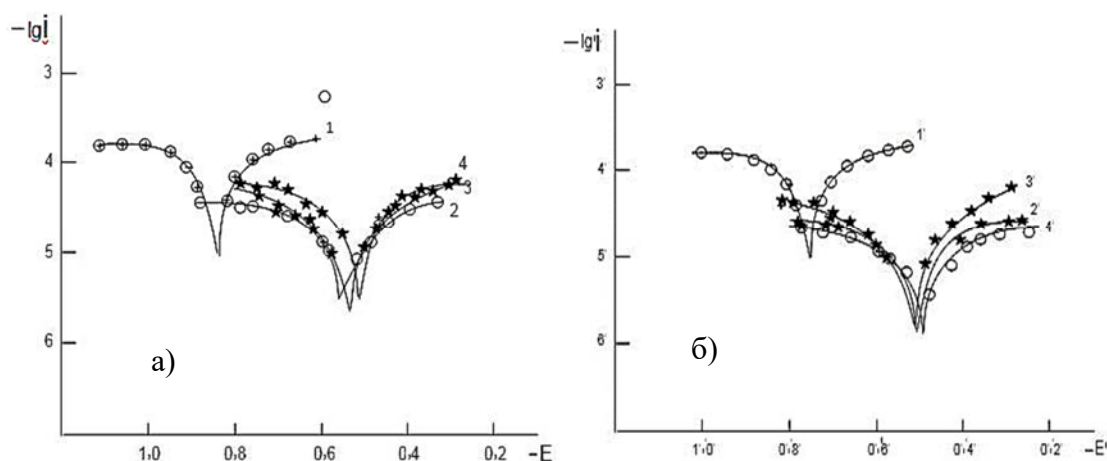


Рис.4. Поляризационные кривые стального электрода в фоновом растворе (а) Ф-1 и (б) Ф-2; в присутствии 10 мг/л растворов ПАМБФК (2), ДПАМБФК (3), БАМБФК (4)

Эксперименты показали, что предельно разбавленные растворы индивидуальных ингибиторов показывают высокий защитный эффект при концентрации 10 мг/л. Сравнение значений коэффициента торможения и

степени защиты синтезированных ингибиторов и используемого в промышленности ингибитора NALKO показывает несколько более высокую (табл.3) эффективность производных АМФК. С увеличением температуры эффективность защиты производных АМФК несколько увеличивается, что свидетельствует о комплексообразующих свойствах данных соединений, а также об усилении адсорбционных процессов.

При сравнении зависимости ингибирующих свойств соединений от их структуры оказалось, что наиболее эффективными ингибиторами коррозии являются соединения, полученные на основе ПАМБФК, БАМБФК. В молекуле ингибиторов имеются разветвленные алкильные группы и гетероатомы, которые вступают в донорно-акцепторное взаимодействие с атомами поверхности металла, образуя хемосорбционную пленку.

Таблица 3

Результаты электрохимического определения степени защитного действия алифатических ингибиторов в фоновом растворе Ф-1 (рН=5,3) при температурах 25 и 50^oС.

Ингибитор	T, °C	C _{инг.} , мг/л	-E _{ст} , В	<i>i</i> , мА/см ² ,	γ	Z, %
Фон	25	–	0,870	375,20	–	–
ПАМБФК		10	0,525	22,21	16,89	94,08
ДПАМФК			0,580	23,94	15,67	93,62
БАМБФК			0,540	20,15	18,62	94,63
ДБАМФК			0,530	21,99	17,06	94,14
NALKO			0,530	42,89	8,75	88,57
Фон	50	–	0,890	417,60	–	–
ПАМБФК		10	0,530	17,50	23,87	95,81
ДПАМФК			0,590	20,80	20,08	95,02
БАМБФК			0,557	18,21	22,94	95,64
ДБАМФК			0,550	19,75	21,14	95,27
NALKO			0,540	47,44	8,80	88,64

Соединения ПАМБФК, ДПАМФК, БАМБФК, ДБАМФК снижают интенсивность коррозии стали вследствие проявления адсорбционного блокирующего эффекта, а также увеличивают энергетический барьер ионизации металла. Увеличение значений степени защиты с повышением температуры свидетельствует о хемосорбционной природе связи «металл–соединение». Адсорбция соединений необратима и носит мономолекулярный характер. Результаты кинетических исследований по определению степени заполнения поверхности электрода и расчет констант адсорбционного равновесия подтверждают такие рассуждения. При этом исходят из того, что адсорбированные органические вещества полностью выводят из сферы анодной реакции ту часть поверхности, которая занята ингибитором (считают, что скорость анодной реакции на ней практически снижается до нуля). Эти же соображения можно использовать, рассчитывая степень заполнения при саморастворении (коррозии). При этом мы использовали данные о скорости

растворения металла в электролитах: $\theta = 1 - K_{инг} / K_0$, где $K_{инг}$ – скорость растворения стали в ингибированной среде и K_0 - в среде без ингибитора.

В табл.4 приведены результаты определения степени заполнения поверхности электрода и значения константы адсорбционного равновесия.

Таблица 4

Значения степени заполнения поверхности электрода ингибиторами и константы адсорбционного равновесия в растворе фона Ф-1

Ингибитор	T, °C	C _{инг} , мг/л	k	θ	B
ПАМБФК	25	10	0,04	0,96	2,56
ДПАМФК			0,03	0,97	2,96
БАМБФК			0,04	0,96	2,56
ДБАМФК			0,04	0,96	2,56
ПАМБФК	50	10	0,03	0,97	3,21
ДПАМФК			0,03	0,97	3,21
БАМБФК			0,02	0,98	4,37
ДБАМФК			0,03	0,97	3,21

Из табл. 4 видно, что наиболее высокие адсорбционные свойства наблюдаются для образца БАМБФК.

Пятая глава диссертации «Исследование эффективности двухкомпонентных ингибиторов» посвящена разработке полифункциональных ингибиторов коррозии металлов на основе синтезированных соединений и полиэлектролитов. В настоящее время органофосфонаты считаются наиболее эффективными реагентами. Поэтому в диссертационной работе основное внимание уделено синтезу новых соединений, содержащих фосфоновые группы и разработке на их основе новых ингибирующих систем, содержащих полиэлектролиты-NaKMЦ, ГИПАН и вторичные продукты химической промышленности-УНИФЛОК.

Результаты гравиметрических исследований и расчетов значений скорости коррозии, коэффициента торможения и степени защиты гетероциклического производного АМФК – ПМФК с полиэлектролитами при различных температурах и зависимости от рН приведены в табл.5. Для сравнения в данной таблице приведены результаты ранее проведенных на кафедре физической химии работ, где были рассмотрены ряд двухкомпонентных систем на основе полифосфатов и полиэлектролитов. Сравнение полученных данных показывает, что эффективность разработанных нами двухкомпонентных систем на основе производных АМФК несколько превышает эффективность систем на основе полифосфатов.

С повышением температуры значения коэффициента торможения повышаются, значения степени защиты двухкомпонентных ингибиторов на основе производных АМФК в зависимости от химической природы второго компонента и рН среды также повышаются. С изменением рН среды степень защиты повышается в пределах 88,38-97,84%.

Таблица 5

Сравнительная таблица результатов гравиметрического определения степени защиты Ст.20 двухкомпонентными ингибиторами в растворах при различных рН

Ингибитор	рН	T, C ⁰	K, (г/м ² ·сут)	γ	Z, %
ПМФК– УНИФЛОК	5	20	8,07	8,60	88.38
	6		6,56	12,12	91.75
	8		2,69	18,79	94.68
	5	40	7,08	12,45	91.97
	6		4,48	13,26	93.46
	8		3,97	17,85	96.79
ПМФК– ГИПАН	5	20	7,98	14,18	92.95
	6		6,56	15,33	93.48
	8		3,69	25,90	96.14
	5	40	6,89	13,28	95.47
	6		4,91	18,05	95.46
	8		3,56	42,55	97.84
ПМФК– NaKMЦ	5	20	6,21	14,21	86.12
	6		4,32	12,29	86.89
	8		3,02	11,96	93.54
	5	40	7,71	22,74	88.48
	6		4,23	18,75	94.97
	8		3,23	35,23	96.69
(NaPO ₃)n- желатин	5	20	8,62	13,78	92.75
	6		11,27	10,03	90,03
	8		11,53	10,25	90,25
(NaPO ₃)n- NaKMЦ	5	20	28,18	4,22	76,29
	6		11,55	9,74	89,79
	8		4,56	25,93	95,14

Влияние температуры на энергию активации процесса коррозии может быть рассчитано с использованием уравнения Аррениуса. Прямолинейная зависимость $lgk=f(1/T)$ указывает на подчинение процесса уравнению Аррениуса. Тогда по тангенсу угла наклона данной зависимости можно определить энергию активации.

Таблица 6

Энергия активации процесса коррозии стали в фоновом растворе и в присутствии ингибитора НПМФК

T, К	lnK	E_A, кДж/моль	lnK_{инг.}	E_A инг. кДж/моль
303	1.94	37,39	2,86	62,36
313	1.15		2,32	
323	0.86		1,65	
333	0.56		0,57	

В табл.6 приведены данные расчёта по уравнению Аррениуса значения эффективной энергии активации в фоновом растворе и в присутствии 3-нитрофенил пиперидин-1-ил-метилефосфоновой кислоты (НПМФК). Следует заметить, что эти расчеты не всегда является корректными, поскольку изменение коррозионного тока может зависеть не только от степени покрытия поверхности, но и от изменения скорости процесса на открытой поверхности, адсорбция органических соединений изменяет константу скорости реакции.

Значения энергии активации процесса коррозии ингибированных растворов были выше, чем не ингибированных, что указывает на образование барьера при адсорбции молекул ингибиторов на металлической поверхности. В случае использования разработанных нами двухкомпонентных систем значения энергии активации процесса коррозии принимают еще более высокие значения по сравнению с однокомпонентными системами, особенно для системы НПМФК-ГИПАН (табл.7).

Таблица 7

Энергия активации процесса коррозии Ст.20 в присутствии двухкомпонентных ингибиторов

T, К	lnK	E_A, кДж/моль (НПМФК-НаКМЦ)	lnK	E_A, кДж/моль (НПМФК-ГИПАН)
303	3,03	78,41	5,34	93,36
313	2,12		4,62	
323	1,59		3,15	
333	1,00		2,11	

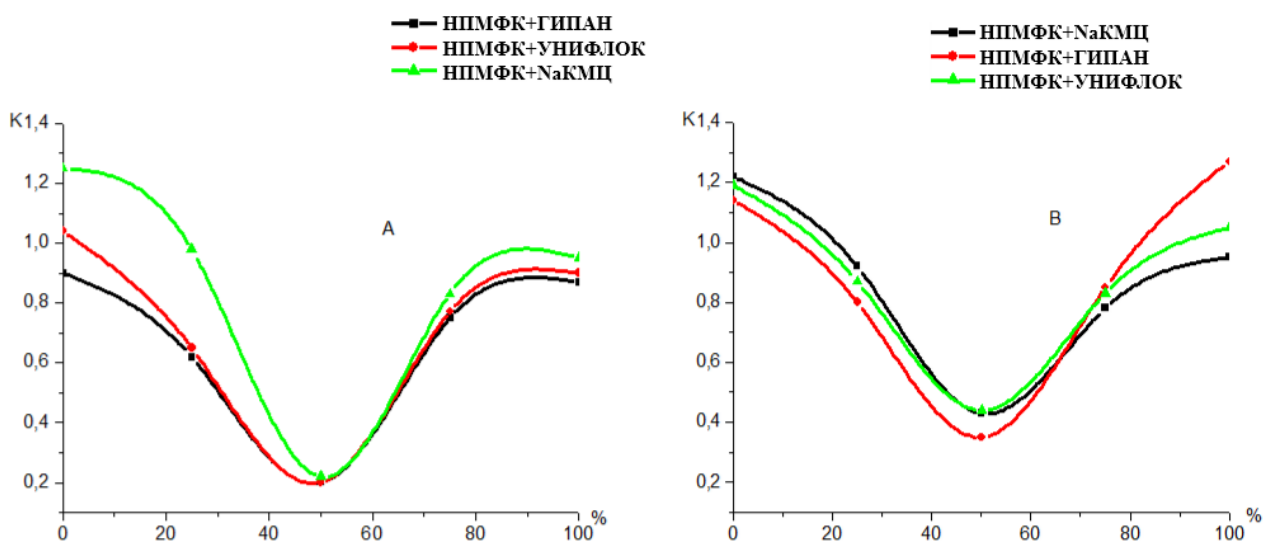


Рис.5. Зависимость скорости коррозии стали от содержание полиэлектролитов в смеси двухкомпонентных ингибиторов: НПМФК-NaKMЦ, НПМФК-УНИФЛОК, НПМФК-ГИПАН ($C_{инг}=10\text{мг/л}$; а - pH=5; в - pH=8)

Для определения эффективности разработанных двухкомпонентных систем использовали коэффициент их взаимного влияния. Исследования показали, что при 20°C и pH=5 наиболее эффективным оказалась система НПМФК-УНИФЛОК, а при pH=8 система НПМФК-NaKMЦ при эквимолярном соотношении компонентов (рис.5).

При повышенных температурах также наблюдался синергетический эффект, что указывает на возможность совместного применения аминокислот и полиэлектролитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Рекомендованы новые ингибирующие системы на основе впервые синтезированных алифатических и гетероциклических производных аминотетрафосфоновой кислоты и установлено их строение методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа и квантово-химическими расчетами.

2. Показан механизм противокоррозионной защиты ингибиторами органического типа, содержащих фрагменты фосфоновой кислоты принципиально отличающийся от действия других ингибиторов. Так, ингибиторы на основе алифатических и гетероциклических производных аминотетрафосфоновой кислоты образуют комплексные и малорастворимые соединения с ионами железа, при этом наблюдается одновременное уменьшение тока и увеличение потенциала коррозии в сторону положительных значений, характеризуя смешанный механизм действия ингибиторов.

3. Рекомендованы оптимальные условия ингибирования коррозии на основе определения значений тока и потенциала коррозии, скорости

коррозии, степени защиты, коэффициента торможения, значений степени заполнения поверхности электрода и константы адсорбционного равновесия, расчетов коэффициента взаимного влияния и эффективной энергии активации коррозии металлов и показано влияние рН среды, температуры и химической природы синтезированных соединений на эффективность ингибирования.

4. Показан синергетический эффект в двухкомпонентных системах «производные аминотетрафосфоновой кислоты-полиэлектролит». Впервые получены и интерпретированы экспериментальные данные по эффективности ингибиторной защиты стали рядом композиций на основе алифатических и гетероциклических производных аминотетрафосфоновой кислоты в зависимости от состава и химической природы компонентов.

5. Рекомендован механизм ингибирования двухкомпонентными ингибиторами, содержащими полиэлектролиты: являясь поверхностно-активным компонентом они выполняют роль регулятора скорости электроосаждения фосфоновых групп на поверхности стали, тем самым предотвращают чрезмерный рост фосфонного слоя, обеспечивая его равномерность и образование мономолекулярного нанослоя.

6. Разработанные в результате исследований ингибирующие системы на основе алифатических и гетероциклических соединений внедрены на СП ООО «Гиссарнефтегаз». Результаты рентгеноструктурного анализа по установлению структуры новых соединений в виде CIF файлов депонированы в Кембриджском центре кристаллоструктурных данных.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREE
DSc.27.06.2017. K.01.03 AT THE NATIONAL UNIVERSITY
OF UZBEKISTAN**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

RASHIDOVA KAMILA

**INHIBITION PROPERTIES OF ALIPHATIC AND HETEROCYCLIC
DERIVATIVES OF AMINOMETHYLENPHOSPHONIC ACID**

02.00.04 – Physical chemistry

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

Tashkent – 2019

The title of the doctoral of philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration under number of B2017.2.PhD/K 48.

The dissertation has been carried out at the National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek.

The abstract of dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) on the website of Scientific Council (www.ik-kimyo.nuuz.uz) and on the Information and educational portal «ZiyoNET» (<http://www.ziyo.net.uz>).

Scientific leader:	Akbarov Khamdam Doctor of chemical sciences, professor
Official opponents:	Sidikov Abdusalol Doctor of chemical sciences, professor Guro Vitaliy Doctor of chemical sciences, professor
Leading organization:	Samarkand State University

The defense of the dissertation will take place on «__» _____ 2019 in «__» at the meeting of the Scientific Council DSc.27.06.2017.K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent city, University str., 4. Phone: (99871) 227-12-24; fax: (99824) 246-02-24; e-mail: chem0102@mail.ru).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under № __ (Address: 100174, Tashkent city, University str., 4. Phone: (99871) 227-12-24), fax: (99824) 246-02-24).

The abstract of the dissertation sent out on 2018 «__» _____ 2019
(Mailing report is registered under №__ dated «__» _____ 2019)

Kh. Sharipov

Chairman of the scientific council for
awarding of the scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor

D. Gafurova

Scientific secretary of the scientific council
for awarding of the scientific degrees,
doctor of chemical sciences

M. Mukhamediev

Chairman of the scientific seminar under scientific
council for awarding the scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research work was elaboration of polyfunctional inhibitors of corrosion on the base of alyphatical and heterocyclical derivatives of aminomethylenphosphonic acid and investigation of inhibition mechanism.

The objects of research work were synthesited inhibitors on the base of alyphatical and heterocyclic derivatives of aminomethylenphosphonic acid, polyelectrolytes and waste of chemical industry – uniflock and hydrolysed polyacrilonitril.

Scientific novelty of the research work is as follows:

for the first time structure of new alyphatical and heterocyclical derivatives of aminomethylenphosphonic acid has been determined;

for the first time it was proved electrochemical mechanism of corrosion inhibition of steel by alyphatical and heterocyclical compounds, containing phosphorical groups;

sinergatical effect of mutual increasing of inhibition of corrosion in two-component systems «derivatives of aminomethylenphosphonic acid-polyelectrolytes» in equimolecular ratios on the base of quantitative value of their effectivity by coefficient of mutual influence has been determined;

chemosorbtsional processes increasing in the presence of polyelectrolytes has been determined abon which increasing of values of degree of fulling of electrode surface; equilibrium constant of adsorbtion and effective energy of activation of corrosion process.

Implementation of the research results. On the base of scientific results of synthesis alyphatical and heterocyclical derivatives of aminomethylenphosphonic acid and elaboration of polyfunctional inhibitors:

new inhibition systems were implemented into practies of JK «Gissarneftgas» (reference JK «Gissarneftgas» №1902-GNG from 6 december 2018 year). In result on the base of derivatives of aminomethylenphosphonic acid possibility of obtain import-substituted inhibitors was established;

results of X-ray analysis as CIF fails have been deposited in Cambridge center of crystallo-structures data (Cambridge structural data base, <http://www.ccdc.com>. CCDC, 1875150). In result possibility of synthesis and determination of structure of new analogical compounds has appread.

Structure and volume of the dissertation. Dissertation is consisted from introduction, 5 chapters, conclusions, list of used references. The volume of the dissertation is 105 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. Рашидова К.Х., Холиқов А.Ж., Самаров З.У. Синтез пиперидин-фосфоновых кислот // Universum: химия и биология. – Москва, 2019. – №1 (55). – С. 43-47 (02.00.04., №2).

2. Rashidova K.Kh., Akbarov Kh.I., Kholikov A.J. Gravimetric investigation of anticorrosion inhibition mechanism of ((3-nitrophenyl) (piperidin-1-yl) methylen) phosphonic acid // Kompozitsion materiallar. – Tashkent, 2018. – №2 (71). – pp. 96-98. (02.00.04., №4).

3. Rashidova K.Kh., Akbarov Kh.I., Kholikov A.J. Gravimetric investigation of thermodynamics of inhibition mechanism by ((piperidin-4-ylamino) methylen) phosphonic acid // Composite materials. – Tashkent, 2018. – №3(72). – pp. 102-103. (02.00.04., №4).

4. Холиқов А.Ж., Акбаров Х.И., Рашидова К.Х., Элибоев И. Электрохимические свойства алкиламинометилефосфоновых ингибиторов. // Научный вестник СамГУ. – Самарканд, 2015. – №5 (93). – С.93-97.

II бўлим (II часть; II part)

5. Rashidova K.Kh., Akbarov Kh.I., Kholikov A.J. Gravimetric investigation of inhibition mechanism of steel corrosion by (piperidin-1-ylmethylen) phosphonic acid // The Way of Science. – Moscow, 2018. – №7 (53). – pp. 19-22.

6. Рашидова К.Х., Акбаров Х.И., Умруллаева У. Получение гетероциклических производных на основе аминометилефосфоновых кислот // Межд. науч. конф. «Научные исследования: ключевые проблемы III тысячелетия» – Иваново (Россия), 2019. – С.4-6.

7. Рашидова К.Х., Акбаров Х.И., Азимов Л.А. Защита металлов от коррозии ингибитором гетероциклического строения // Респ. науч. конф. «Экономическое развитие в Узбекистане: роль химии». – Самарканд, 2018. – С. 56-57.

8. Холиқов А.Ж., Акбаров Х.И., Рашидова К.Х. Исследование эффективности разработанных многокомпонентных ингибиторов в сетях водоснабжения и циркулирующих водах // Респ. науч. конф. «Проблемы преподавания и исследования естественных наук». – Нукус, 2017. – С. 287-288.

9. Холиқов А.Ж., Акбаров Х.И., Рашидова К.Х. «Антикоррозионных свойств разработанных ингибиторов электрохимическими методами и гравиметрически исследований» // Межд. науч. конф. «Евразийский союз ученых». – Москва, 2016. – №6 (27). – С. 122-127.

10. Рашидова К.Х., Акбаров Х.И., Холиқов А.Ж., Международной материалы научно-практической конференции// Респ. науч. конф.

«Актуальные проблемы отраслей химической технологии». – Бухара, 2015. – С.322-323.

11. Рашидова К.Х., Акбаров Х.А., Холиков А.Ж., Абдухоликов Ч., Азимов Л., Защитные свойства ингибиторов коррозии металлов на основе аминов // Межд. науч.-техн. конф. «Горно-металлургический комплекс: достижения, проблемы и современные тенденции развития». – Навои, 2015. –С. 371-372.

12. Рашидова К.Х., Холиков А.Ж., Акбаров Х.И. «Влияние двухкомпонентных ингибиторов на коррозии стали». //Межд. науч. конф. «Современные концепции научных исследований». – Москва (Россия), 2014. – С. 90-92.

Выражаю искреннюю признательность и благодарность д.х.н. Абдували Жонизоковичу Холикову и к.х.н.Зарифу Улашевичу Самарову за неоценимую помощь, постоянное внимание и поддержку, оказанные при выполнении данного диссертационного исследования.

Автореферат Ўзбекистон Миллий университетининг «ЎзМУ хабарлари»
журнали таҳририясида 2019 йил 4 мартда таҳрирдан ўтказилди.

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитура рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табағи: 3,8. Адади 100. Буюртма №50.

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

