

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI

MIRZO ULUG'BEK NOMIDAGI O'ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

KIMYO FAKULTETI

ORGANIK KIMYO KAFEDRASI

LATIPOVA MAXFIRAT BAXTIYOR QIZI

Malakaviy bitiruv ish

O- VA P- OKSIBENZOY KISLOTANI NITROZOLASH

Ilmiy rahbar - k.f.n, dots. H.S.Tojimuxamedov

Toshkent-2014

MUNDARIJA

KIRISH.....	3
I BOB. AROMATIK BIRIKMALAR VA FENOLLARNI NITROZOLASH (Adabiyotlar sharhi).....	6
II BOB. O- VA P- OKSIBENZOY KISLOTALARNI, 3-OKSI-2-NAFTOY KISLOTANI NITROZOLASH (Tajriba natijalarining tahlili).....	21
2.1 o-oksibenzoy kislota ni nitrozolash.....	21
2.2 p- oksibenzoy kislota ni nitrozolash	21
2.3 3-oksi-2-naftoy kislota ni nitrozolash.....	22
III BOB. TAJRIBALAR BO'LIMI.....	26
3.1 Tajribalar uchun olingan dastlabgi moddalar.....	26
3.2 Erituvchilarni tozalash.....	27
3.3 Tajribalar metodikalari.....	28
XULOSALAR.....	31
ADABIYOTLAR RO'YXATI.....	34
ILOVA.....	35

KIRISH

Mavzuning dolzarbligi. Ma'lumki aromatik nitrozobirikmalar ba'zi d-metallarni sifat jihatdan aniqlashda, rangli metallarni ekstraksiya qilishda karroziyabardosh organik ingibitorlar olishda, vulkanizatsiya jarayonini tezlatuvchilar sifatida va zamonaviy dori moddalar (Panadol, taylenol) olishda dastlabki mahsulot sifatida ishlatiladi.

o-Holatida nitrozoguruh tutgan fenollar analitik kimyo sohasida temir, kobalt, nikel, xrom kabi metallarni sifat jihatdan aniqlashda, zamonaviy farmatsevtikada dori moddalar analizida, organik sintezda esa aminokislotalar olishda foydalaniladi.

Nitrozofenollar molekulasidagi gidroksi va nitrozo-guruhlar bir-biriga nisbatan o-holatda bo'lganida ularda kuchli vodorod bog'lanish mavjud bo'lishi hisobiga Fe, Cr, Ni, Co kabi metall ionlari bilan barqaror metal kompleks hosil qiladi. Ko'p yillardan buyon analitik kimyoda ba'zi oraliq metallarni aniqlashda ishlatilayotgan moddalardan biri α -nitrozo- β -naftol bo'lib, (Ilinskiy reagent) 1903-yildan buyon ishlatilmoqda. Bu reagent metal ionlari bilan cho'kma berishi, qimmatbaho organik erituvchilarda erishi bilan noqulaylik tug'diradi.

o-Nitrozofenollar sintezi va ularning xossalari bag'ishlangan adabiyot ma'lumotlari bilan tanishish shuni ko'rsatdiki, bitta benzol halqasi tutgan bunday birikmalarning olinishi va kimyoviy xossalari bo'yicha sistematik tarzda olib borilgan ishlar deyarli yo'q. Shu munosabat bilan mazkur malakaviy bitiruv ishida tarkibida (-COOH) guruh tutgan fenol va naftol hosilalarini nitrozolash reaksiyalarini o'rganish va olingan o-nitrozomahsulotlardan turli maqsadlarda foydalanish ham amaliy, ham nazariy ahamiyat kasb etadi.

Ishning maqsadi:

- o- va p- Oksibenzoy kislotalarda nitrozolash reaksiyalarini o'rganish;
- 3-oksi-2-naftoy kislotalarni nitrozolash reaksiyalarini o'rganish;

Ishning vazifasi:

- Aromatik birikmalarni nitrozolash reaksiyalariga oid adabiyot ma'lumotlarni to'plab tahlil qilish;
- O'tkazilgan nitrozolash reaksiyalarining muqobil sharoitlarini aniqlash;
- Mahsulot unumiga reagent miqdorlarining nisbatlari, harorat va reaksiya vaqtining ta'sirini o'rganish;
- nitrozolash reaksiyasi natijasida olingan moddalarning tuzilishini fizik-kimyoviy va xromatografik konstantalarini o'rganish;
- Olingan nitrozomahsulotlarni analitik kimyoda qo'llash imkoniyatlarini aniqlash;

Ishning ilmiy yangiligi: birinchi marta 3-oksi-2-naftoy kislotani nitrozolash reaksiyalari sistematik tarzda o'rganildi va reaksiyaning muqobil sharoitlari topildi, uning tuzilishi IQ va PMR spektrlarini o'rganish orqali isbotlandi. Olingan mahsulotning fizik-kimyoviy hamda xromatografik konstantalari o'rganildi. o- va p- Oksibenzoy kislotalar suyultirilgan mineral kislotalar ishtirokida nitrozolash reaksiyalari ketmasligi aniqlandi.

Himoya qilinadi: o- va p-oksibenzoy kislotalarni va 3-oksi-2-naftoy kislotani nitrozolash reaksiyalarining natijalari.

Malakaviy bitiruv ishining tuzilishi va hajmi: malakaviy bitiruv ishi kirish, adabiyotlar sharhi, tajriba natijalarining tahlili, tajribalar bo'limi, xulosa, adabiyotlar ro'yxati va ilovadan iborat bo'lib, 37 betni tashkil qiladi. Olingan natijalar jadvalda umumlashtirilgan, ilovada olingan birikmalarning IQ va PMR spektrlari keltirilgan. Ishda 37 ta adabiyot manbalaridan foydalanilgan.

QISQARTMA SO'ZLAR

IQ – infraqizil

PMR - proton-magnit rezonans;

$T_{\text{suyuq.}}$ - suyuqlanish temperaturasi

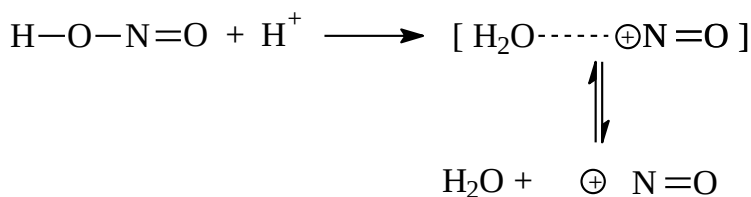
$T_{\text{qayn.}}$ – qaynash temperaturasi;

m.u. – million ulush;

YQX - yupqa qatlam xromatografiyasi;

(Adabiyotlar sharhi)

Aromatik birikmalarni nitrozolovchi elektrofil agent kislotali muhitda nitrit kislotadan hosil bo'ladigan nitrozoniy kationi (^+NO) dir. Uning hosil bo'lishini quyidagicha ko'rsatish mumkin [2]:


$$\text{N}^+ \equiv \text{O} \longleftrightarrow \text{N} \equiv \text{O}^+$$

6

Hozirda nitrozenolarni sintez qilishning 4 xil usuli ma'lum bo'lib, ular:

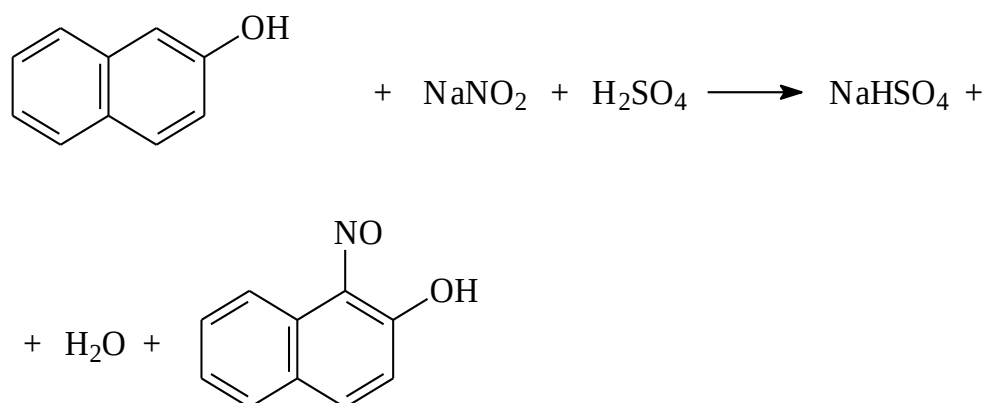
1. Fenollarni to'g'ridan-to'g'ri nitrozenolash (klassik usul)
2. p-Nitrozoanilinlarni ishqoriy muhitda gidroliz qilish
3. Benzoxinonlarni gidroksilaminlar bilan oksimirlash
4. Baudishni oksidlanish metodi orqali.

Fenollarni natriy nitriti va sulfat kislotasi ishtirokida nitrozenolash 19 asrning oxirlaridan buyon ma'lum .

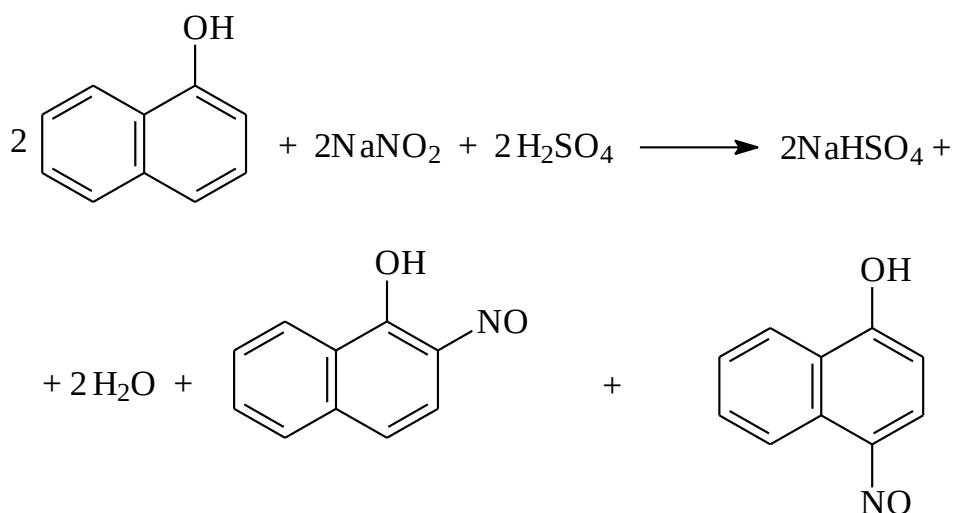
Nitrozenolash reaksiyalarida natriy nitrit o'rniga ammoniy nitrit ishlatiladigan usullar ham mavjud . Fenolni sirka kislotasi muhitida natriy nitrit va sulfat kislotasi bilan ta'sir qildirib, p-nitrozenofenolni muqobil unumini olish mumkin . O-alkilfenollarni yangi agent – nitrozoniy etilsulfati bilan nitrozenolash mumkin. Bunda qo'shimcha moddalar hosil bo'lmaydi.

Fenollar va naftollar ba'zida og'ir metallarning nitritlari bilan nitrozenlanadi, masalan, mis yoki alyuminiy nitritlari bilan. Bunday holatlarda bu tuzlarning gidrolizi vaqtida ajralib chiqadigan nitrit kislotasi nitrozenolash agenti bo'lib xizmat qiladi.

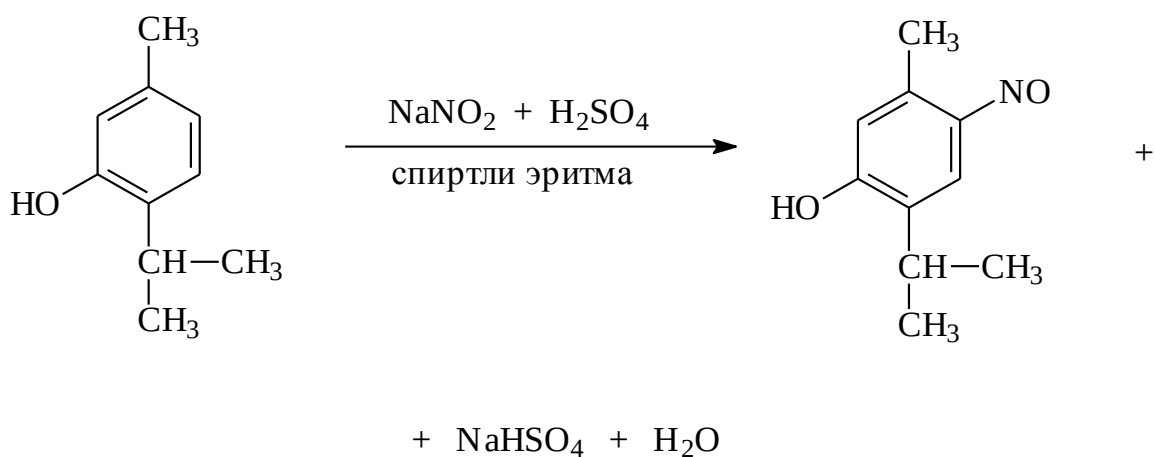
Adabiyotlarda ba'zi naftollarni nitrozenolash reaksiyalari yaxshi o'rganilgan bo'lib, reaksiyada aralash mahsulotlar hosil bo'ladi. Masalan: β -naftolni nitrozenolansa asosan α - nitrozo – β -naftol hosil bo'ladi:



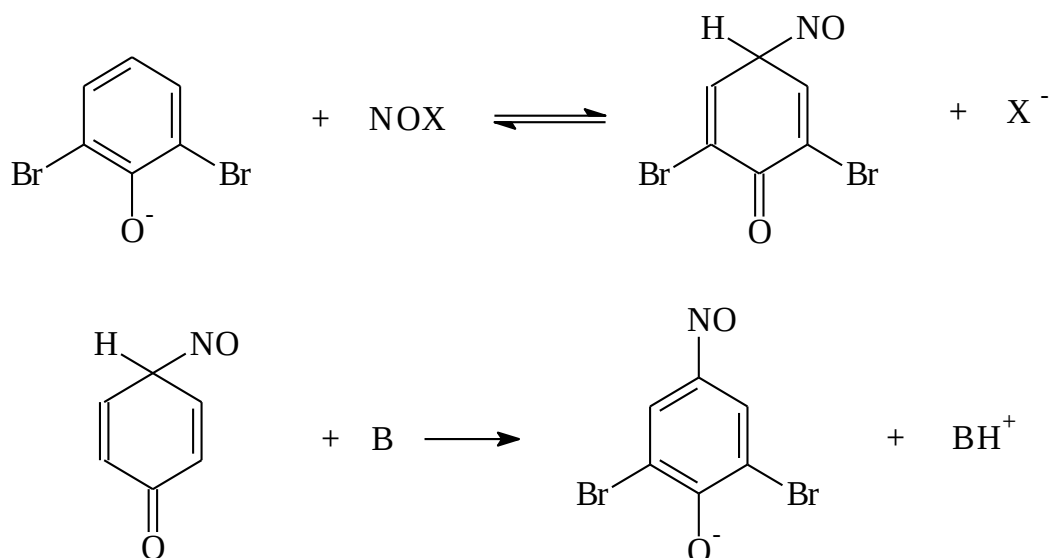
Agar α -naftolni nitrozolansa, 2-va 4-nitrozonaftol aralashmasi hosil bo'ladi[4]:



Nitrozofenollar sintezida ba'zan suvli eritmalar o'rnida spirtli eritmalaridan foydalanish qulayroq. Masalan, nitrozotimol sintezida 95% li spirt eritmasidan foydalanilgan:

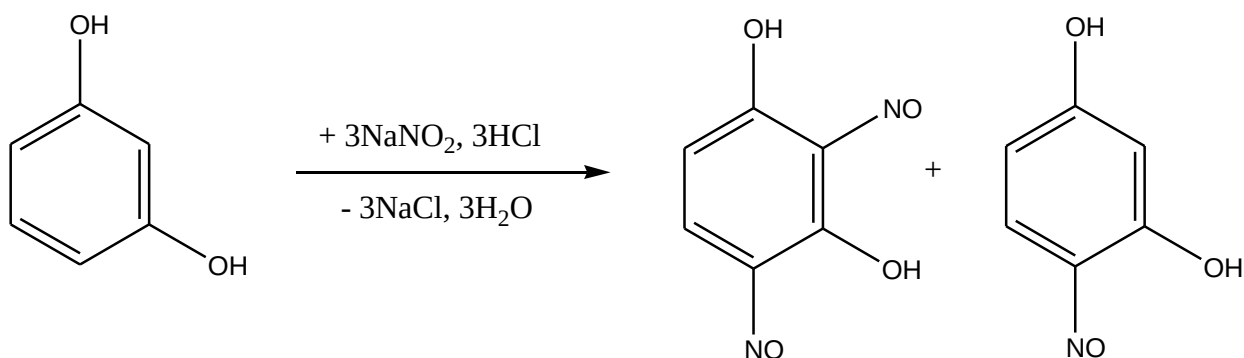


2,6 – Dibromfenol va 2,6 – dibromfenol – 4D ni ham natriy nitrit va spirtning suvdagi eritmasida nitrozolashda asoslar katalizator vazifasini o'taydi va bunda nitrozodeprotonlash jarayoni nitrozodedeyteriylashga qaraganda ancha tez boradi[4,5]. ($\kappa\text{H}/\kappa\text{D}=3,6$)

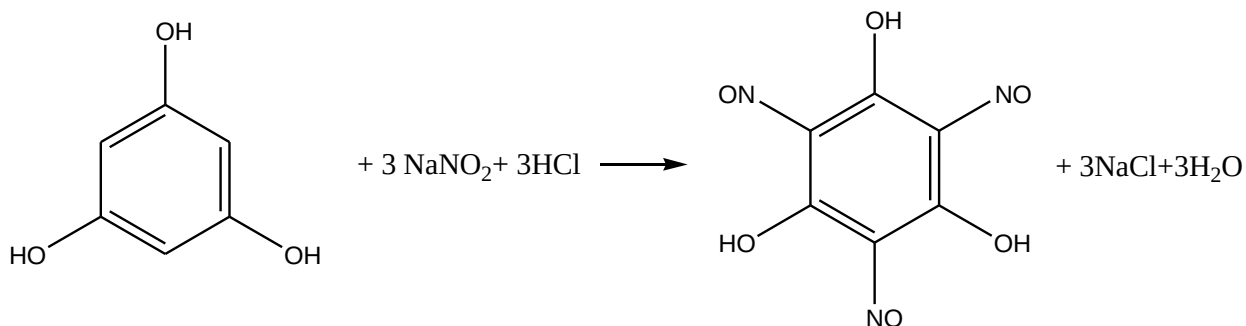


Bu yerda X=spirt tarkibidagi alkil radikal.

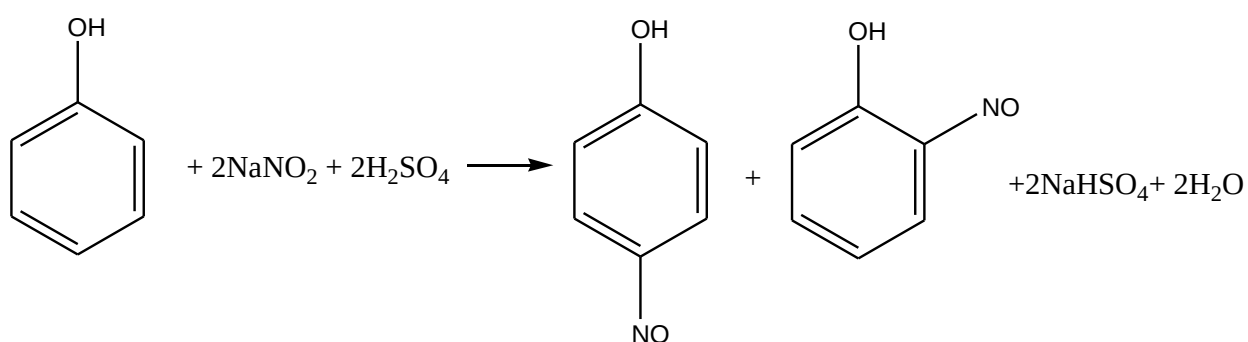
Ko'p atomli fenollarni nitrozolash reaksiyalarida esa „mono-“ di- va trinitrozohosilalar ham olingan. Masalan rezortsinni nitrozolashda 4-nitrozorezortsin va 2,4-dinitrozorezortsinlar olingan:



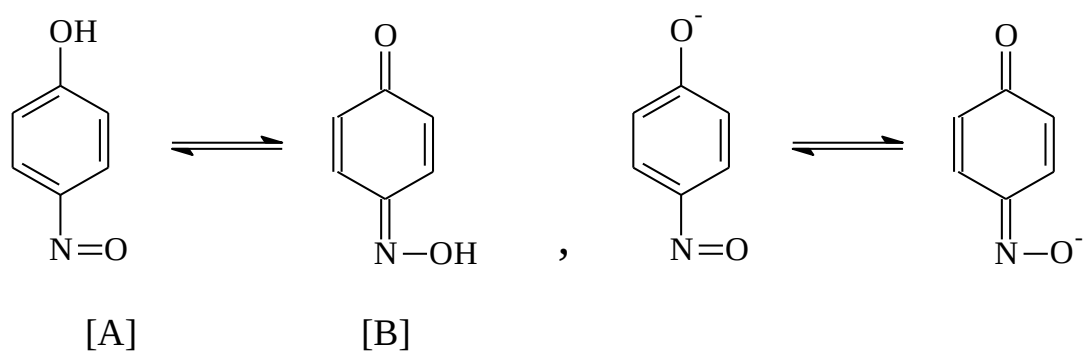
floroglyutsinni nitrozolab esa, 2,4- va 6-holatlarda 3 ta nitrozoguruh tutgan birikma olingan [6,7].



Fenolni suyultirilgan sulfat kislota ishtirokida natriy nitrit (NaNO_2) bilan nitrozolashda asosan p-nitrozofenol hosil bo'lishi ko'rsatilgan:



Hosil bo'lgan nitrozofenol xinon monooksimi bilan tautomer muvozanatda bo'ladi. Bu tautomer formalar nitrozofenollarning reaksiyalarini o'tkazish vaqtida ham mavjud bo'ladi [8,9]. Quyidagi sxemada p – nitrozofenol hamda uning anionining tautomer tuzilishlari keltirilgan.



p-Nitrozofenol - p-benzoxinonmonooxsim tautomeriyasiga ko'pgina ishlar bag'ishlangan, lekin tautomer aralashmadagi yetakchi struktura aniqlash

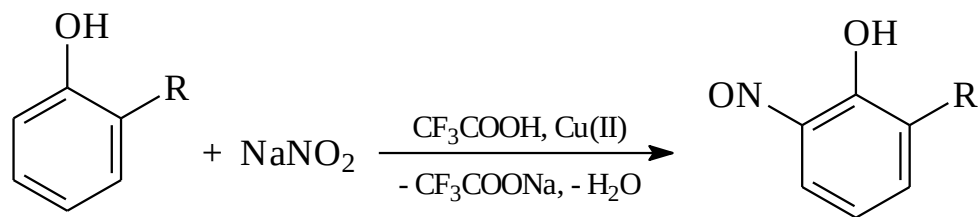
muammo edi. Tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki fizik-kimyoviy usullaridan foydalanish, almashmagan p-nitrozofenol uchun muvozanat xinonmonoksim tautomer tomonga siljiganligini aniqlash imkonini berdi. p-nitrozofenolning efirdagi eritmalarida A shakl 15% va 16%ini (57- sxema), dioksanda 17% va 14%, metanolda 20%, atsetonda 25% va 20%, dimetilsulfoksidda 29%ni tashkil qiladi.

Norrins va Sterixellning PMR spektrini o'rganish usuliga binoan almashmagan p-nitrozofenollar dioksan va efirda ABCD tipga xos proton signallarini beradi. Spektarning bunday simmetriyasi, oksimning guruhlanish chiziqli emasligi va benzol xalqasidagi tekislikda qo'shbog' yordamida mustahkamlanganligi bilan tushuntiriladi, shuning uchun barcha protonlar turlicha ekranlangan va murakkab spin-spin ta'sirlashuvga ega. Alohida [A] va [B] shjakkllar signallarining intensivliklarining nisbatlariga qarab, tautomer aralashmada monooksim shakl ko'proq (83%) ekanligi haqida xulosa qilish mumkin.

Molekulasida gidroksil va nitrozoguruhlari bir – biriga nisbatan o – holatda joylashgan nitrozofenollar ba'zi metallarning ionlari bilan suvda eriydigan, boshqa metallar bilan esa qiyin eriydigan komplekslar hosil qilishi mumkin [4,9].

Fenollarni neytral muhitda natriy nitrit bilan reaksiyasi mahsulotlari aralashmasini polyarografik usulda aniqlash usuli ishlab chiqilgan [10].

Tahlil natijalariga ko'ra, hosil bo'lgan nitrozomahsulotlar kislotali sharoitlarda qaytarilishi mumkin va ushbu usul yordamida fenolning juda oz miqdorlarini ham aniqlash mumkinligi ma'lum. o-Holatda o'rinbosar tutgan 2-R-C₆H₄OH tuzilishli fenollarni mis (II) kationi ishtirokida natriy nitritning tetraftorsirka kislota (CF₃COOH)dagi eritmasi bilan nitrozolab tegishli o-nitrozofenollar sintez qilingan.



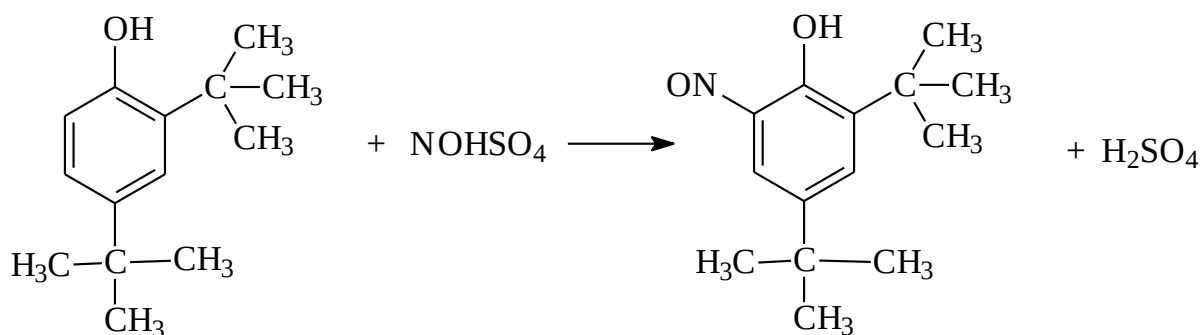
Agar $R = \text{Me-}; \text{H-}; \text{-Br}; \text{-F}$; bo'lganda mahsulotlar unumi tegishli 72; 74; 65; 50 % larni tashkil etgan.

Agar $R = \text{-NH}_2; \text{-COH}; \text{-COOH}; \text{-NO}_2$ lar bo'lsa reaksiyaning bormasligi aniqlangan.

Reaksiya nitrozofenollarning mis komplekslari hosil bo'lishi bilan borishi ko'rsatilgan. Oraliq mahsulotlar ajratib olingan.

2,4 – dialkilfenollarni -20°C dan 0°C gacha bo'lgan temperatura oralig'ida nitrozilsulfat kislota bilan nitrozolanib, 79 – 92 % unum bilan nitrozomahsulot olingan[10].

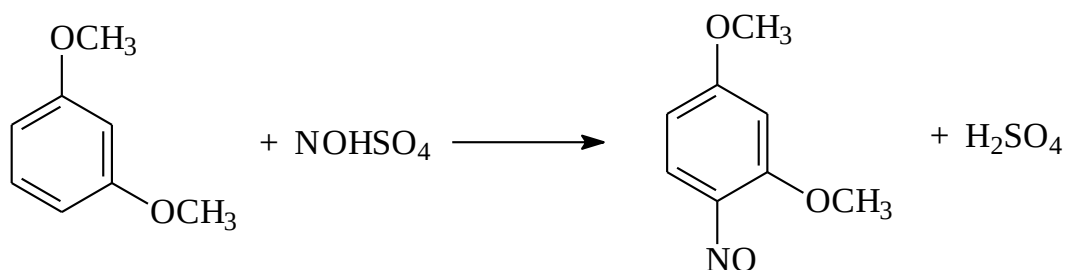
Masalan, 2,4 –diuchlamchi butilfenolni NOHSO_4 bilan nitrozolab, 2,4 – (uchlamchi butil) – 6 – nitrozofenol olingan[11]:



NOHSO_4 (20 mmol NaNO_2 ning 33 ml 96 % li sulfat kislota dagi eritmasi) -10°C da 1 mmol 2,4 –di (uchlamchi Bu) $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ ga 20 min davomida quyiladi va 10 min davomida aralashtirib turiladi. Reaksiya aralashmaga 3 g mochevina qo'shiladi va hosil bo'lgan massa 300 g muz ustiga quyiladi. Cho'kma ajratib olinadi va neytral muhitga kelguncha yuviladi.

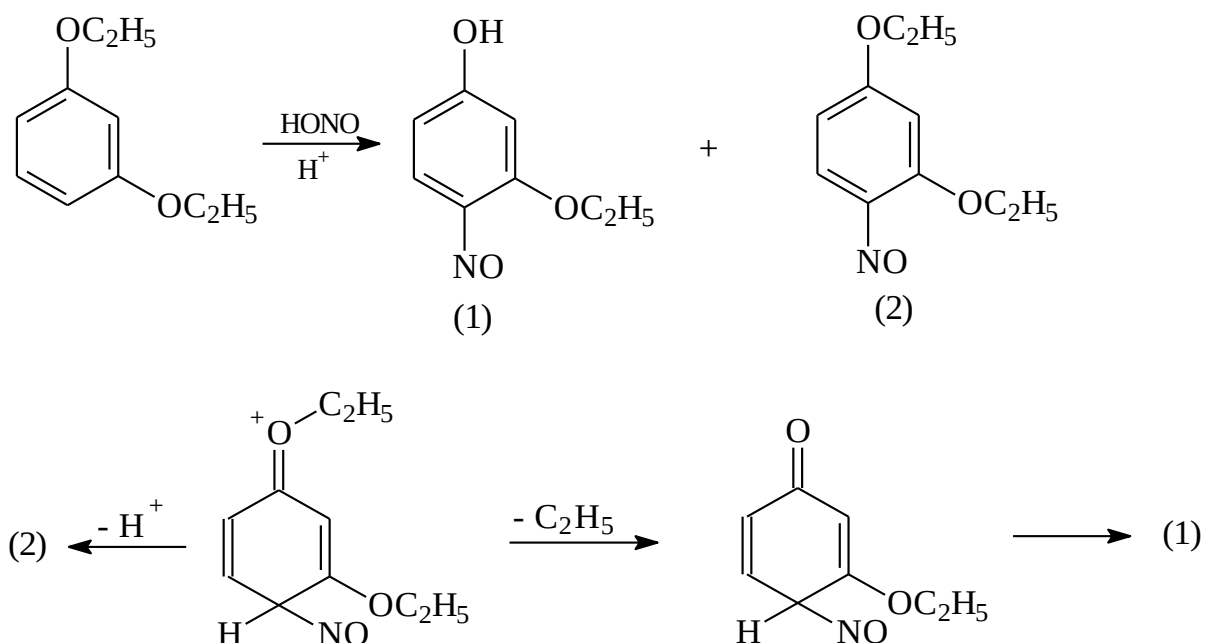
Olingan mahsulot 2,4 – di (uchlamchi Bu) 2-6- $\text{NO-C}_6\text{H}_2\text{OH}$ ning unumi 90 % ga teng.

Rezortsinning dialkil efirlarini nitrozilsulfat kislota bilan 0-5⁰C oralig'ida nitrozolab 3-Alkoksi-4-nitrozofenollar olingan:



Ushbu reaksiya ham yuqoridagi metodika bo'yicha olib borilgan. Reaksiya unumi 56% ga teng.

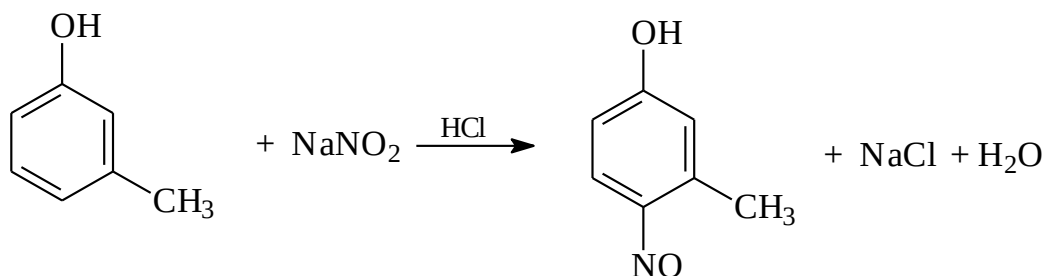
Fenollar oddiy efirlarini nitrozolash ko'p o'rganilmagan. Alkilnitrit tutgan mineral kislota ishtirokida rezortsin dietilefiri ohistalik bilan nitrozolanib rezortsin diefiri nitrozohosilasiga aylanadi. Nitrozorezortsin dietilefirdagi nitrozoguruh yadroning 4 – holatiga joylashadigan bo'lsa uning hosil bo'lishini quyidagi tenglama orqali oson tushuntirish mumkin [4,9]



2-Naftolning natriyli tuzining azobirikish va nitrozolash reaksiyasi $\text{pH} = 7$ bo'lgan muhitda yorug'likda olib borilganda osonroq ketishi aniqlangan. Agar shu jarayonni qorong'ulikda olib borilsa, eritma muhiti kislotali bo'lish kerak. Olingan natijalar fotokimyoviy ta'sir natijasida boshlang'ich modda kislotaligining oshishini ko'rsatmoqda.

Ba'zi bir anilinlar, masalan: monometilanilin nitrit kislota bilan nitrozolansa ko'proq para-holatda o'rin almashish ketishi mumkinligi ko'rsatilgan [4].

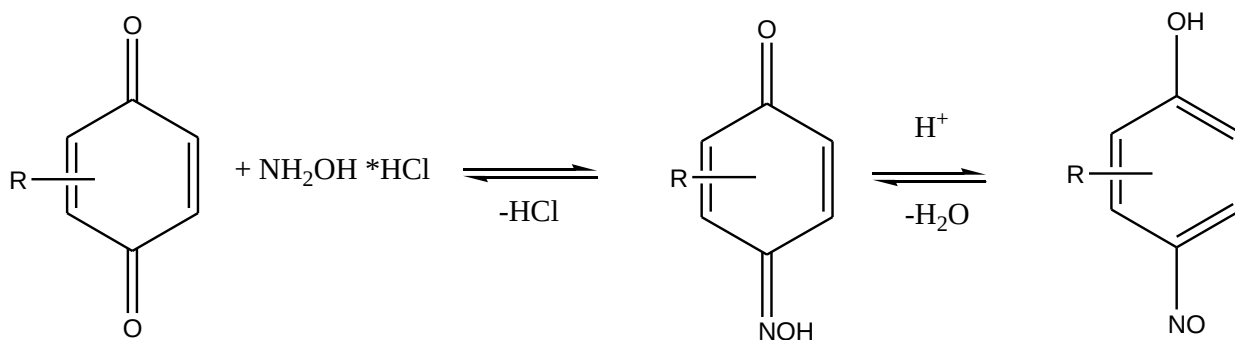
3-metil-4-nitrozofenolni olish uchun dastlab 3-metilfenol ishqoriy metall nitritlari bilan nitrozolanadi[11].



Adabiyot ma'lumotlarining tahlilidan ko'rinib turibdiki, o-holatda nitrozoguruh tutgan fenollar o'ziga xos ahamiyatga egadir. Shu bilan bir qatorda o-nitrozofenollar sinteziga bag'ishlangan adabiyotlar kam uchraydi.

Mazkur adabiyotlarda p- nitrozofenollar haqida juda ko'p ma'lumotlar keltirilgan.

p-Nitrozofenollar olishda 1,4-benzoxinonlarni gidroksilamin gidroxlorid bilan oksimirlash kerak. Bunda 4-nitrozo- 1 – fenol olinadi:



1,4-naftoxinondan esa 4-nitrozo-1-naftol olinadi. Xinonlar ishqorlarga o'ta sezgir bo'lganliklari uchun, oksimirlanish odatda gidroksilamin gidroxlorid ishtirokida spirtli yoki suvli eritmasida olib boriladi. Oksimirlash vaqtida hosil bo'ladigan vodorod xloridning bir qismi oksimni qisman parchalasa, ikkinchi qismi xinonga birikadi. Shuning uchun ham sintez qilish vaqtida kislotaning bir qismi neytrallanadi. Kislotani neytrallash va oksimirlash jarayonida eritma pH ini ushlab turish uchun natriy atsetat buferi qo'shiladi.

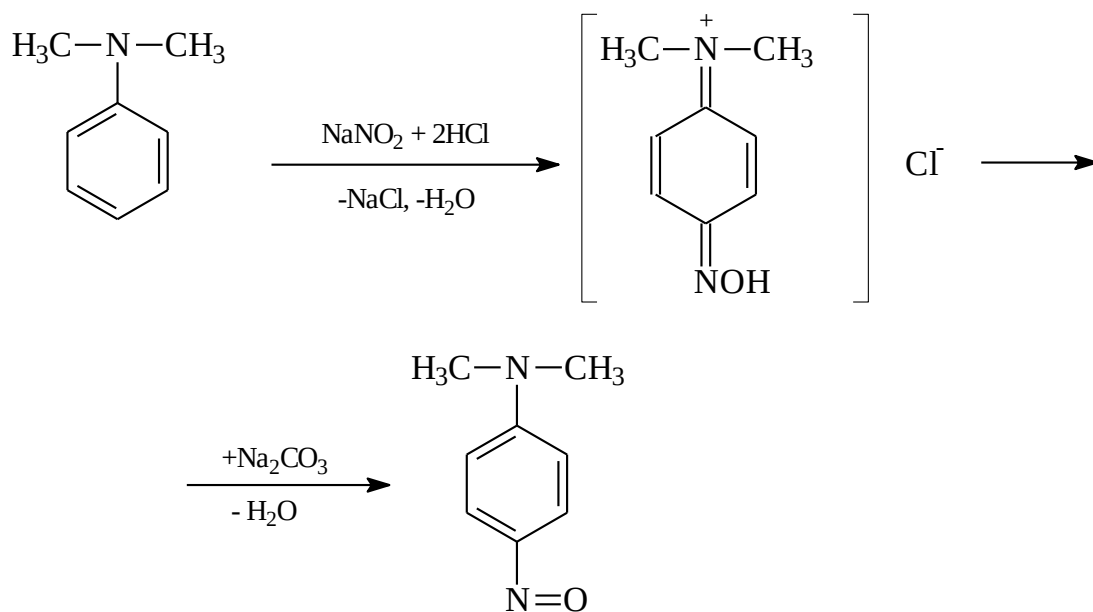
Nitrozofenollarni kislotali sharoitda o'zini tutishini o'rganish natijasida kauchuklarda va rezina aralashmalarida aminli antioksidantlarni taxlil qilish usuli paydo bo'ldi, u sanoatda o'z qo'llanilishini topdi.

SibTU olimlari tomonidan oksimirlanish reaksiyalari asosida olingan mahsulotlardan biri timoxinondioksim bo'lib, u – qattiq raketa yoqilg'ilari sifatida birinchi bor ishlatilib, sinov dalolatnomalari olingan. Shunga o'xshash sikloaromatlashtirish usuli orqali nitrozobirikmalardan 2,3,5-trimetil-4-nitrozofenolni sintez qilishi. Mahsulotni deoksimirlash va qaytarish yo'li bilan – vitamin E sintezining yarim mahsuloti bo'lgan trimetilgidroxinon olindi. Bu tibbiyot va qishloq xo'jaligida keng ishlatiladigan vitaminni sintez qilishning yangi yaratilgan usuli hisoblanadi.

Aromatik birikmalarning nitrozobirikmalari eng barqaror nitrozobirikmalar hisoblanadi [12,13]. p-Holatda o'rinbosar tutgan fenollar va uchlamchi aromatik aminlarni nitrozolash oson kechadi [14].

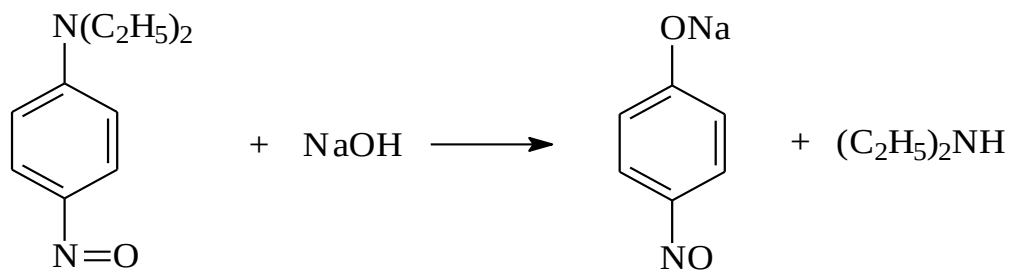
Aromatik halqaga nitrozoguruh kiritish dastlab bir guruh nemis olimlari tomonidan uchlamchi aminlarni nitrozolashda amalga oshirilgan. N,N – Dimetilanilinni nitrozolashda reaksiya p – holatiga ketishi kuzatilgan

Odatda nitrozoguruh gidroksil yoki aminoguhga nisbatan p-holatga yo'naladi[17]. Dimetilanilin monometilanilindan farq qilib to'g'ridan-to'g'ri p-holatiga nitrozolanadi. [18]. Nitrit kislotasi birlamchi va ikkilamchi aromatik aminlar bilan ta'sirlashganda nitrozoniy kationining hujumi dastlab azot atomiga yo'naladi.

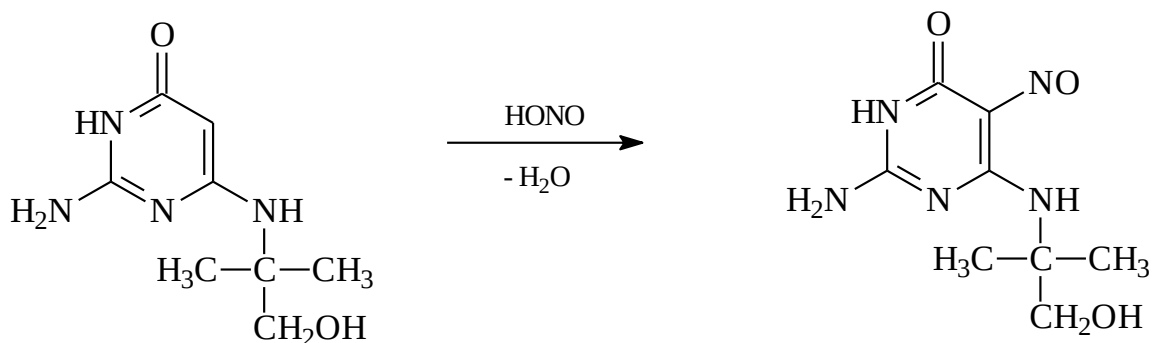


p - Nitrozo -N, N-dimetilanilin

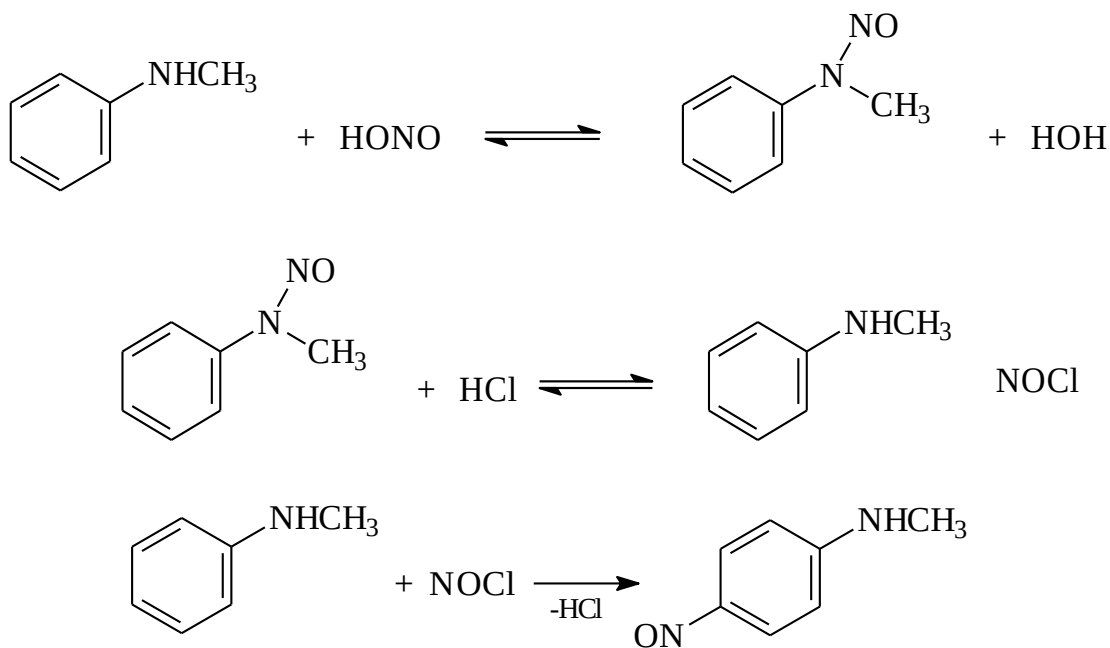
Shunga o'xshash, N,N-dietilanilinni nitrozolansa ham p- nitrozo - N,N-dietilanilin hosil bo'ladi. Bu birikma NaOH bilan ta'sirlashganda natriy -p-nitrozofenolyat hosil bo'ladi [19]:



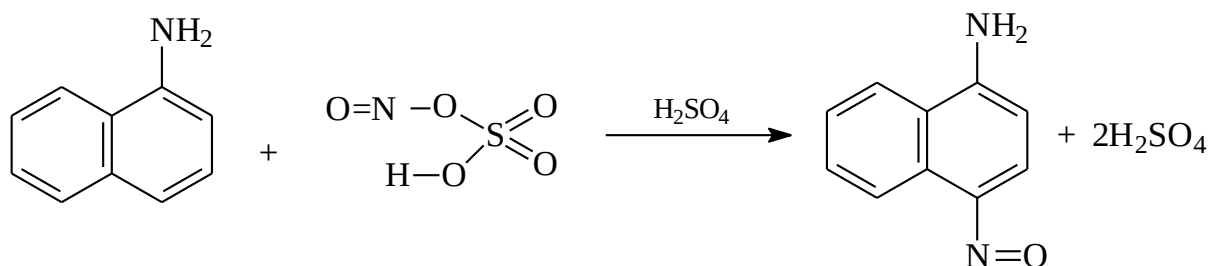
Adabiyot ma'lumotlarida tarkibida azot saqlagan piridin asosiga ega birikmalarning nitrozolash reaksiyalari ham uchraydi. Bunda nitrozolash yadrodagi NH_2 guruh hisobiga ketadi [22,23]



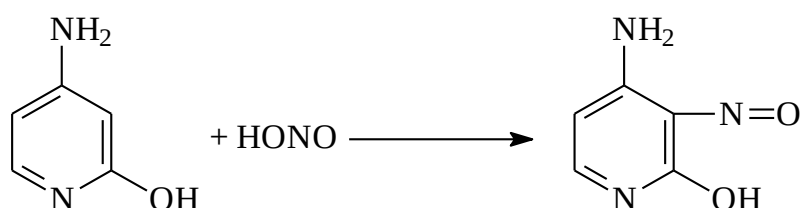
Ikkilamchi aromatik aminlarni nitrozolash odatda birinchi bo'lib azot atomi bo'yicha boradi va bu reaksiya qaytar jarayon hisoblanadi [25]. Xlorid kislota yoki bromid kislota eritmasida N – nitrozobirikmalar qayta guruhlanib p – nitrozobirikmaga aylanadi. Izomerlanish Fisher-Xepp reaksiyasi nomi bilan ma'lum bo'lgan molekulalararo reaksiya bo'lib, oraliq mahsulot sifatida hosil bo'lgan nitrozilxlorid aromatik yadroni nitrozolaydi va nitrozoguruh aminoguruhga nisbatan p – holatga yo'naladi. [26,27]



Nitrozilsulfat kislota konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida α – naftilaminga ta'sir ettirilganda 4-nitrozo- α -naftilamin olinadi. [20,21]

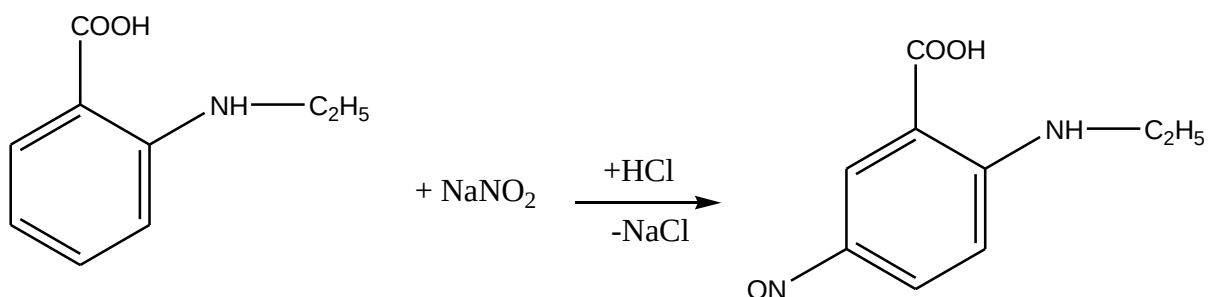


Shunday sharoitda 2 – oksi – 4 – aminopiridin nitrozolanganda 4-amino-2-gidroksi-3-nitrozo-piridin hosil bo'ladi. [24]

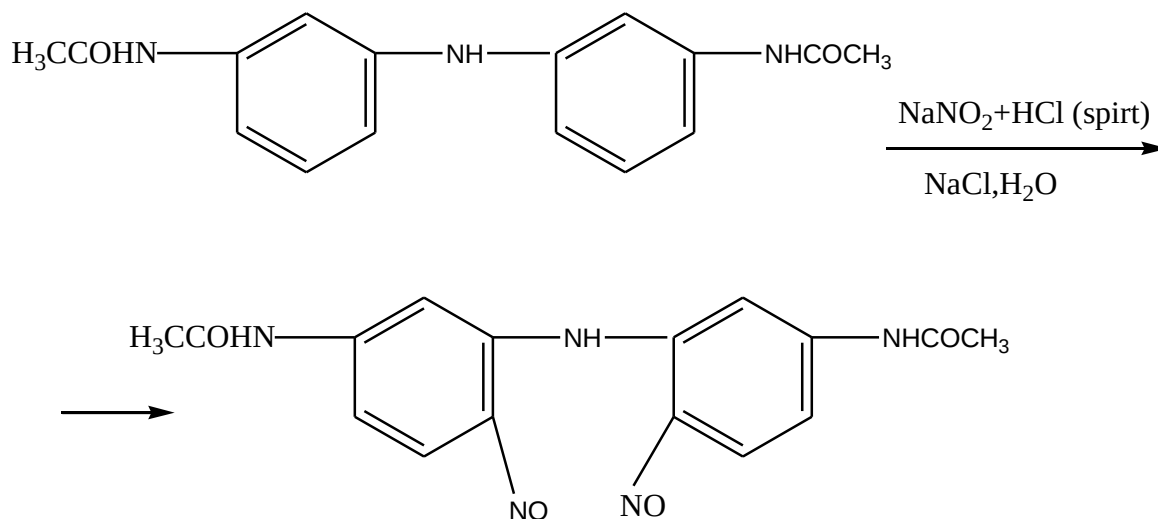


Agar aminning p – holatida biror bir o'rinbosar bo'lsa [28], ayniqsa, azot atomida hajmi katta bo'lgan o'rinbosar bo'lsa uni nitrozolash ancha qiyin kechadi [29,30].

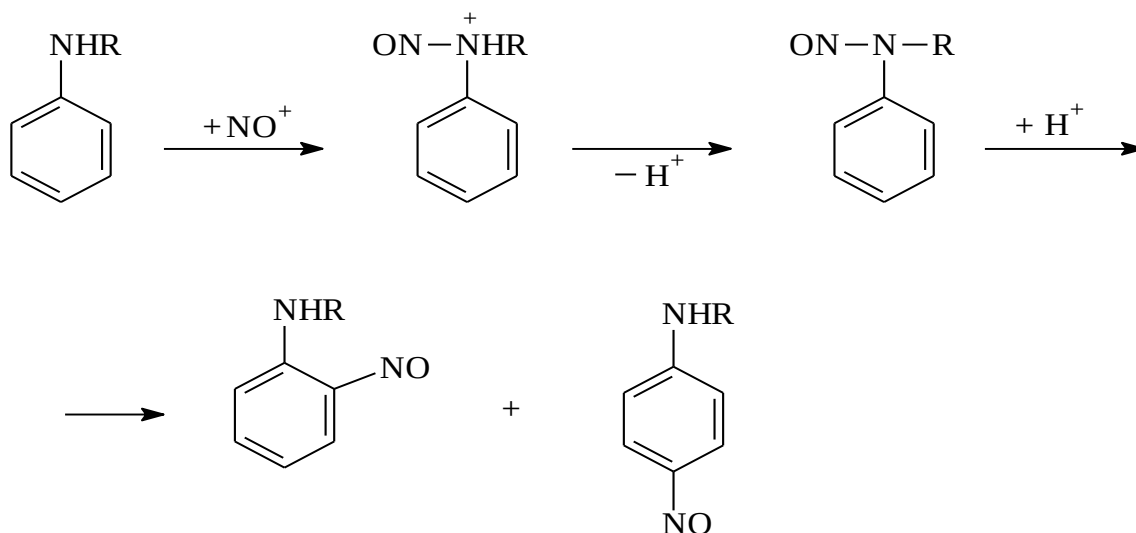
N-etilantranil kislotaning konsentrlangan xlorid kislota ishtirokida natriy nitrit qo'shilsa, 5-nitrozo- N-etilantranil kislota hosil bo'ladi[31].



Spirtli eritmada p – atsetamidodifenilaminga spirtida erigan HCl ishtirokida nitrit kislota ta'sir ettirilsa, p – nitrozo – p – atsetamidodifenilamin hosil bo'ladi [32].



Shunday qilib, N-nitrozoanilinlar mineral kislotalar ta'sirida qayta guruhlanishga uchrab C-nitrozoanilinlarni hosil qiladi. C-nitrozoanilinlarning hosil bo'lishi bosqichma-bosqich sodir bo'ladi [33,34]. Uning reaksiya tenglamasini quyidagicha ifodalash mumkin:

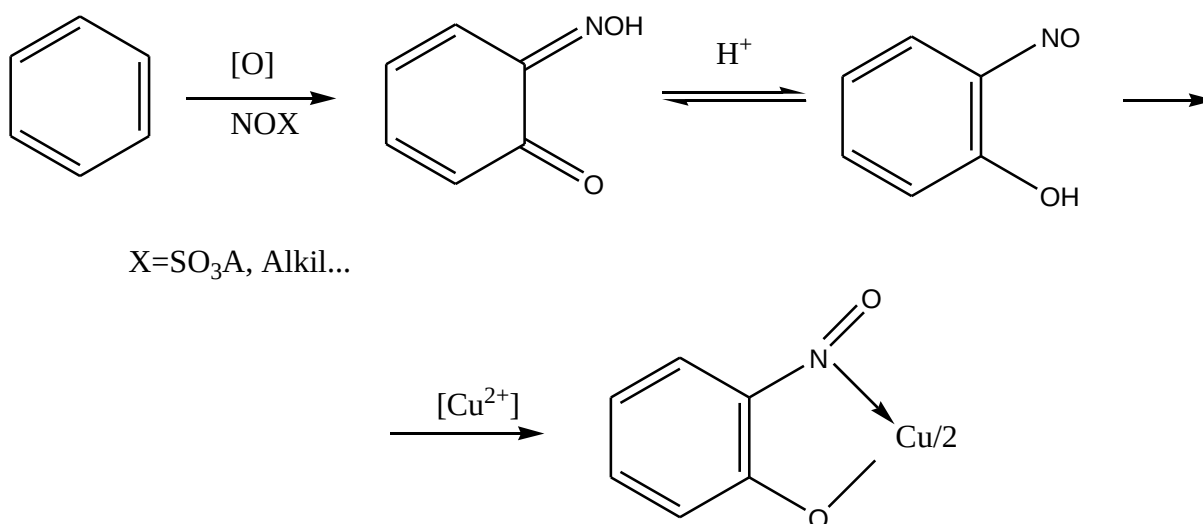


Ikkilamchi aminlardan hosil bo'ladigan oraliq mahsulot protonni yo'qotib, N-nitrozoaminlarga aylanadi, birlamchi aminlar esa oxirgi mahsulotlar sifatida diazobirikmalarni hosil qiladi.

Difenilamin va p-aminofenollarning 20% li spirtning suvli eritmasida natriy nitrit bilan polyarogafik yacheykada nitrozolash reaksiyasi olib borilgan. Reaksiya Britton-Robinson universal bufer sistemasida pH = 2-6 oralig'ida 15-35⁰C haroratda olib borilgan. Reaksiya tezligining moddalar boshlang'ich konsentratsiyasi va muhitning kislotaligiga bog'liqligi o'rganilgan [35].

Oksidlash bilan boradigan nitrozolash reaksiyalari

Baudish reaksiyasiga binoan oksidlash orqali boradigan nitrozolash reaksiyalari yadrodag $C=O$ va $-NO$ guruhlar orasida bir vaqtda boradigan jarayon bo'lib, bu jarayon qo'shni guruh atomlari orasida boradi. Buning uchun biror bir d- metall, masalan, Cu metali ishtirokida. Bu jarayonni sxemasi quyidagicha [4,5]:



**II BOB. O- VA P- OKSIBENZOY KISLOTALARNI,
3-OKSI-2-NAFTOY KISLOTANI NITROZOLASH
(Tajriba natijalarining tahlili)**

Mazkur malakaviy bitiruv ishida tarkibida o- va p- holatlarida karboksil (-COOH) guruh tutgan fenollarni klassik usul bo'yicha nitrozolash reaksiyalari olib borilganda reaksiya bormasligi aniqlandi. Organik kimyo kafedراسi xodimlari tomonidan topilgасn nitrozolash reaksiyalarining muqobil sharoitlari asosida 3-gidroksi-2-naftoy kislota nitrozolandi va yuqori unum bilan 3-gidroksi-4-nitrozo-2-naftoy kislota si olindi. Bunda nitrozolovchi agent - nitrozoni y kationi (^+NO) past temperaturada (-3^0 dan 0^0C gacha) natriy nitrit va sulfat kislota dan hosil bo'lgan nitrit kislota dan bevosita reaksiya muhitida hosil qilinadi.

o- Oksibenzoy kislota ni nitrozolash

Termometr, mexanik aralashtirgich va tomizgich voronka bilan jihozlangan uch og'izli kolbaga 2,76 g (0,02 mol) o- oksibenzoy kislota solindi. Oldindan tayyorlangan 0,8 g (0,02 mol) natriy gidroksidning 10%li eritmasi o-oksibenzoy kislota bilan aralashtirildi. Reaksi on aralashma muz+NaCl+suv sistemasi bilan sovutilgandan so'ng 1,75 g (0,025 mol) $NaNO_2$ ni 5ml suvdagi eritmasi qo'shildi. Reaksi on aralashma doimiy aralashtirib turilgan holda $-3-0^0C$ gacha sovutilgan holda 2,575 ml ($d=1,83$ g/ml) sulfat kislota ning 13ml suvdagi eritmasi tomizgich voronka orqali 50 minut tomchilatib qo'shildi. Bunda eritmada hech qanday o'zgarish bo'lmadi. Shunday bo'lsada, reaksi on aralashma to'xtovsiz aralashtirilgan holda 2,5 soat davom ettirildi. Reaksi on aralashmani rangida hech qanday o'zgarish sodir bo'lmaganligi sababli nitrozolash reaksiyasi ketmadi.

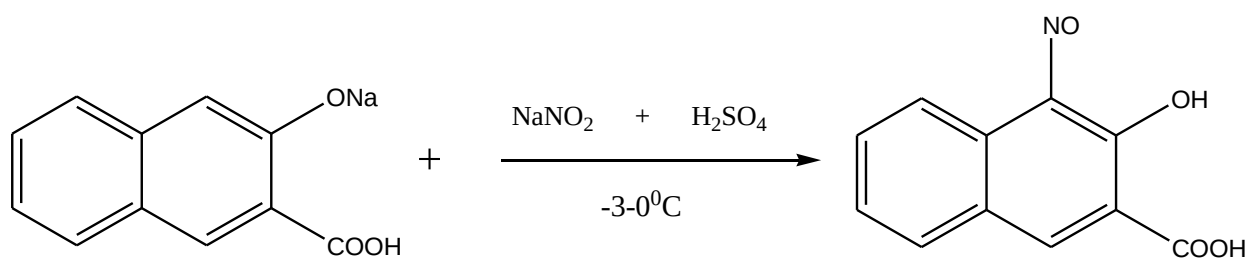
p-Oksibenzoy kislotaning metil efirini nitrozolash

Yuqoridagi kabi jihozlangan uch og'izli kolbaga avval p-oksibenzoy kislotaning metil efiridan 3,04 g (0,02mol) 10ml spirtidagi eritmasi solindi. Reaksiya aralashmaga 0°C gacha sovutilgandan (-3-0°C) keyin 1,75 g (0,025 mol) NaNO_2 ni 5ml suvdagi eritmasi qo'shildi. Reaksiya aralashma doimiy aralashtirib turilgan holda 0-3°C gacha sovutilib, 2,575 ml ($d=1,83 \text{ g/ml}$) sulfat kislotaning 13ml suvdagi eritmasini tomizgich voronka orqali 50 minut tomchilatib qo'shildi. Reaksiya sovutilgan holda 2,5 soat davomida olib borildi, lekin nitrozomahsulotning hosil bo'lish alomatlari sezilmadi.

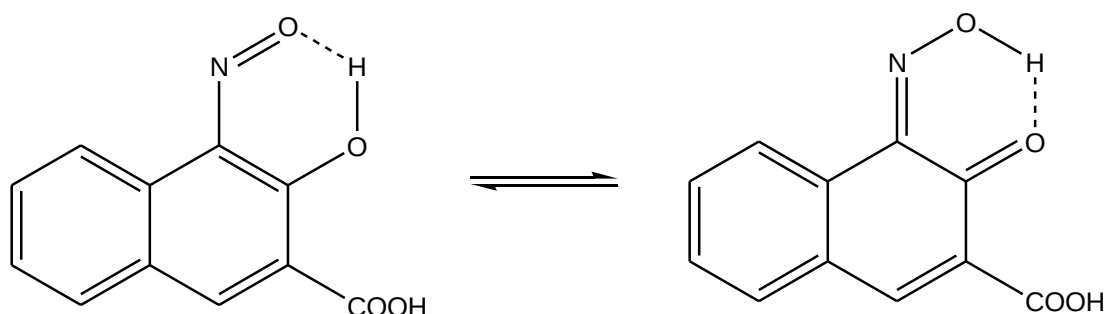
3-Gidroksi-2-naftoy kislotani nitrozolash

3-Gidroksi-2-naftiy kislotani nitrozolash uchun tomizgich voronka, mexanik aralashtirgich va termometr bilan jihozlangan uch og'izli kolbaga 1,88g (0,01 mol) 3-gidroksi-2-naftoy kislota va 0,4g (0,01 mol) NaOH ning 10%li eritmasi solindi. Reaksiya aralashma doimiy aralashtirilgan holda muz+NaCl+suv sistemasi bilan -3-0°C gacha sovutildi va 6,9g (0,02 mol) NaNO_2 ning 150ml suvdagi eritmasi qo'shildi. Eritmani kuchsiz ishqoriy muhitga keltirish uchun yana 25ml suv qo'shildi. Tomizgich voronka orqali 8,6 ml sulfat kislota eritmasi 1 soat davomida qo'shildi va bunda reaksiya aralashmaning rangi to'q qizg'ish rangga kirishi kuzatildi. Shundan so'ng reaksiya aralashma yana mexanik aralashtirgich bilan aralashtirilgan holda (sovutilgan holda) 2,5 soat qoldirildi. Hosil bo'lgan to'q qizg'ish-sariq cho'kma ajratildi va 2 marta sovuq suvda yuvildi. Olingan nitrozomahsulot ochiq havoda 4 sutka quritildi. Unum 1,73 g (81%). $T_{\text{suyuq}} = 180 - 181^\circ\text{C}$. 3-Gidroksi-4-nitrozo-2-naftoy kislota suvda yaxshi erimaydi. Etilatsetat, eti spirit va benzolda yaxshi eriydi.

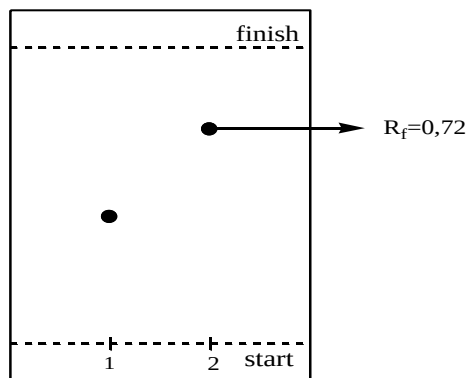
Reaksiya tenglamasi quyidagicha :



0-Nitrozomahsulot tautomeriya tufayli quyidagi monoksim ko'rinishlarda ham bo'ladi:

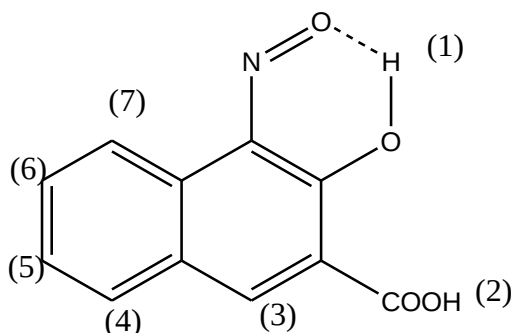


Olingan mahsulot tarkibi YQX usuli bilan *Silufol* plastinkasida o'rganilganda bitta dog' borligi ma'lum bo'ldi. Reaksiyaga kirishmagan 3-gidroksi-2-naftoy kislota (guvoh modda orqali) aniqlanmadi. $R_f = 0,72$ (erituvchilar sistemasi etil spirt : atseton 2 : 1 nisbatda, ochqich yod bug'lari) Xromatogramma quyidagicha:



1. Guvoh modda ya'ni 3-gidroksi-2-naftoy kislota
2. 3-Gidroksi-4-nitrozo-2-naftoy kislota

3-Gidroksi- 4-nitrozo-2-naftoy kislotasining PMR spektrida 7 ta proton signallari kuzatildi va ularni quyidagicha raqamlandi:



1-proton signallari 12,2 m.u.da , -OH guruhidagi vodorod atomiga,
 2-proton signallari 12,68 m.u.da, -COOH guruhidagi vodorod atomiga,
 3-proton signallari 8,94 m.u.da, yadroga tegishli (3) vodorod atomiga (CH),
 4-proton signallari 7,65 m.u. da, yadroga tegishli (4) vodorod atomiga (CH),
 5- proton signallari 7,38 m.u. da, yadroga tegishli (5) vodorod atomiga (CH),
 7- proton signallari 8,1 m.u. da, yadroga tegishli (7) vodorod atomiga (CH) tegishlidir.

1- proton signallarining kuchsiz maydonga siljiganligi olingan nitrozomahsulotda kuchli ichki molekulyar vodorod bog' borligini ko'rsatadi.

3-Gidroksi- 4-nitrozo-2-naftoy kislotaning IQ spektrida

$\nu_{C=C} = 1556,52 - 1620,89 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C bog'ining valent tebranishlar chastotasi;

$\nu_{C=O} = 3020,60 - 3109,79 \text{ cm}^{-1}$ – CO guruhning valent tebranishlar chastotasi;

$\nu_{C-N} = 1077,75 - 1152,50 \text{ cm}^{-1}$ C – N guruhining valent tebranishlar chastotasi;

$\nu_{N=O} = 1460,18 - 1620,89 \text{ cm}^{-1}$ – N=O guruhining valent tebranishlar chastotasi;

$\nu_{COOH} = 1684,36 - 1740,28 \text{ cm}^{-1}$ aromatik COOH guruhining valent tebranishlar chastotasi;

$\nu_{CH} = 3020,60 - 3109,79 \text{ cm}^{-1}$ arenlarga xos $-CH$ bog'ning valent tebranishlar chastotasi mavjud.

3-Gidroksi-4-nitrozo-2-naftoy kislotaning sintezida reagentlar mol nisbatlari, harorat va reaksiya davomiyligi quyidagi jadvalda umumlashtirildi.

(1-jadval)

1-jadval

3-Gidroksi-4-nitrozo-2-naftoy kislotaning (3G4N2NK) sintezida olingan natijalar

Reagentlarning mol nisbatlari 3G2NK:NaNO ₂ :H ₂ SO ₄ :NaOH	Reaksiya davomiyligi, soat	Reaksiya harorati, °C	Reaksiya unumi
1 : 1 : 2 : 1	2	0	50
1 : 1 : 2 : 1	2	0-3	45
1 : 1 : 2 : 1	2,5	0	55
1 : 1 : 2 : 1	3	0	56
1 : 1 : 2 : 1	3,5	0	56
1 : 1 : 2 : 1	3,5	-3-0	60
1 : 2 : 2 : 1	3,5	-3-0	81
1 : 3 : 2 : 1	3,5	-3-0	81
1 : 2 : 2 : 1	3,5	0-3	76
1 : 3 : 2 : 2	3,5	-3-0	75

Jadval ma'lumotlaridan ko'rinib turibdiki, reaksiya davomiyligini 3,5 soatdan oshirish, nitrozolovchi agent miqdorini 3G2NK ga nisbatan 2mol nisbatdan oshirish, haroratni -3 va 0°C dan oshirish mahsulot unumining kamayishiga sabab bo'lad

III BOB. TAJRIBALAR BO'LIMI

3.1 Tajribalar uchun olingan dastlabki moddalar:

1. Natriy nitrit (NaNO_2) – oq rangli kristall. Yorlig'i kimyoviy toza.
 $T_{\text{suyuq}}=271^{\circ}\text{C}$
2. Sulfat kislota (H_2SO_4) – moysimon suyuqlik, kontsentrlangan. $d=1,83 \text{ g/cm}^3$,
suyultirilgan eritmaları($d=1,14 \text{ g/ml}$)
3. Etil spirt ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) -haydab tozalab ishlatildi. Qaynash temperaturasi $78-79^{\circ}\text{C}$. adabiyot bo'yicha qaynash temperaturasi $78,33^{\circ}\text{C}$ ga teng. Yorlig'i "K.t."
4. o-Oksibenzoy kislota (salitsil kislota) – oq rangli kukun. Yorlig'i "K.t."
5. p-Oksibenzoy kislotaning metil efiri oq rangli kristall. $T_{\text{suyuq}}=107-108^{\circ}\text{C}$.
Yorlig'i "K.t."
6. 3-Oksi-2-naftoy kislota , sariq rangli kukun. Yorlig'i "K.t."
7. Natriy ishqori (NaOH) – oq rangli gigroskopik kristall modda (havodan nam tortmagan).

3.2 Erituvchilarni tozalash

Etil spirtini tozalash:

Ma'lumki spirt tarkibida suv, benzolli azeotrop aralashma (tarkibida 18,5% spirt, 74,1% benzol va 7,4% suv) bo'lishi mumkin. Bulardan tozalash uchun 1 litr 95,6% li spirtga 250 g qizdirib quritilgan CaO qo'shildi.

Aralashma CaCl₂ li nayga kiygizilgan qaytarma sovutgich o'rnatilgan kolbada 6-soat qaynatildi. So'nga spirt pastga qiya qilib sovutgich ulangan deflegmatorli kolbada, CaCl₂ li nay orqali havodagi namdan saqlangan yig'gichga haydab olindi. Toza 99,5% li spirt olindi.

Benzolni tozalash:

Odatda benzol tarkibida 0,15% gacha tiofen bo'ladi. Benzol suv bilan 69,25°C da qaynaydigan va tarkibida 91,16% benzol bo'lgan azeotrop aralashma hosil bo'ladi. Azeotrop aralashmani haydash bilan benzol suvsizlantirildi. Benzol haydalganda yig'gich kolbaga 10% distillat yig'ilgandan keyingina toza suvsiz benzol haydala boshlaydi. Tarkibida tiofen yo'q ekanligiga ishonch hosil qilish uchun probirkaga 3 ml benzol, 10 ml kontsentrangan sulfat kislota va 10 mg izatin qo'shib chayqatdik. Hech qanaqa o'zgarish bo'lmadi. Agar zangori – yashil rang hosil bo'lsa tiofen bo'lardi. Keyin benzolga natriy metali solib qaynatdik. So'ng uni haydab absolyut benzol olindi.

3.3 Tajribalar metodikalari

1-tajriba o-Oksibenzoy kislota nitrozolash

Reaksiya uchun olingan:

1. Natriy gidroksid (NaOH) – 0,8 g (0,02 mol)
2. Salitsil kislota – 2,76 g (0,02 mol)
3. Natriy nitrit (NaNO_2) – 1,75 g (0,025 mol)
4. Sulfat kislota (H_2SO_4) – 0,025 mol (4,7g $d=1,83\text{g/ml}$)

Reaksiya $-3-0^\circ\text{C}$ da 3,5 soat davomida olib borildi. Nitrozomahsulotning hosil bo'lish alomatlari sezilmadi.

2- tajriba p-Oksibenzoy kislota metil efirini nitrozolash

Reaksiya uchun olingan:

1. p-Oksibenzoy kislota metil efiri - 3,04 g (0,02 mol)
2. Etil spirit ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) - 10ml
3. Natriy nitrit (NaNO_2) – 1,75 g (0,025 mol)
4. Sulfat kislota (H_2SO_4) – 0,025 mol (4,7g, $d=1,84\text{g/ml}$)

Reaksiya $0-3^\circ\text{C}$ da 3,5 soat davomida olib borildi. Nitrozomahsulotning hosil bo'lish alomatlari sezilmadi.

3-Gidroksi-4-nitrozo-2-naftoy kislota sintezida reaksiya uchun olindi:

1-tajriba

1. 3-oksi-2-naftoy kislota – 1,88 g (0,01 mol)
2. Natriy nitrit (NaNO_2) – 1,38 g (0,02 mol)
3. Sulfat kislota (H_2SO_4) – 8,6ml (0,02 mol)
4. Natriy gidroksid (NaOH) – 0,4 g (0,01 mol)

Reaksiya $-3-0^\circ\text{C}$ da 3,5 soat davomida olib borildi. Reaksiya unumi -81%

2-tajriba

1. 3-oksi-2-naftoy kislota – 1,88 g (0,01 mol)
2. Natriy nitrit (NaNO_2) – 0,69 g (0,01 mol)
3. Sulfat kislota (H_2SO_4) – 8,6ml (0,02 mol)
4. Natriy gidroksid (NaOH) – 0,4 g (0,01 mol)

Reaksiya 0°C da 2 soat davomida olib borildi. Reaksiya unumi -50%

3-tajriba

1. 3-oksi-2-naftoy kislota – 1,88 g (0,01 mol)
2. Natriy nitrit (NaNO_2) – 0,69 g (0,01 mol)
3. Sulfat kislota (H_2SO_4) – 8,6ml (0,02 mol)
4. Natriy gidroksid (NaOH) – 0,4 g (0,01 mol)

Reaksiya $0-3^\circ\text{C}$ da 2 soat davomida olib borildi. Reaksiya unumi -45%

4-tajriba

1. 3-oksi-2-naftoy kislota – 1,88 g (0,01 mol)
2. Natriy nitrit (NaNO_2) – 0,69 g (0,01 mol)
3. Sulfat kislota (H_2SO_4) – 8,6ml (0,02 mol)
4. Natriy gidroksid (NaOH) – 0,4 g (0,01 mol)

Reaksiya 0°C da 2,5 soat davomida olib borildi. Reaksiya unumi -55%

5-tajriba

1. 3-oksi-2-naftoy kislota – 1,88 g (0,01 mol)
2. Natriy nitrit (NaNO_2) – 0,69 g (0,01 mol)
3. Sulfat kislota (H_2SO_4) – 8,6ml (0,02 mol)
4. Natriy gidroksid (NaOH) – 0,4 g (0,01 mol)

Reaksiya 0°C da 3 soat davomida olib borildi. Reaksiya unumi -56%

6-tajriba

1. 3-oksi-2-naftoy kislota – 1,88 g (0,01 mol)
2. Natriy nitrit (NaNO_2) – 0,69 g (0,01 mol)
3. Sulfat kislota (H_2SO_4) – 8,6ml (0,02 mol)

4. Natriy gidroksid (NaOH) – 0,4 g (0,01 mol)

Reaksiya 0°C da 3,5 soat davomida olib borildi. Reaksiya unumi -56%

7-tajriba

1. 3-oksi-2-naftoy kislota – 1,88 g (0,01 mol)
2. Natriy nitrit (NaNO_2) – 0,69 g (0,01 mol)
3. Sulfat kislota (H_2SO_4) – 8,6ml (0,02 mol)
4. Natriy gidroksid (NaOH) – 0,4 g (0,01 mol)

Reaksiya $-3-0^{\circ}\text{C}$ da 3,5 soat davomida olib borildi. Reaksiya unumi -60%

8-tajriba

1. 3-oksi-2-naftoy kislota – 1,88 g (0,01 mol)
2. Natriy nitrit (NaNO_2) – 2,07 g (0,03 mol)
3. Sulfat kislota (H_2SO_4) – 8,6ml (0,02 mol)
4. Natriy gidroksid (NaOH) – 0,4 g (0,01 mol)

Reaksiya $-3-0^{\circ}\text{C}$ da 3,5 soat davomida olib borildi. Reaksiya unumi -81%

9-tajriba

1. 3-oksi-2-naftoy kislota – 1,88 g (0,01 mol)
2. Natriy nitrit (NaNO_2) – 1,38 g (0,02 mol)
3. Sulfat kislota (H_2SO_4) – 8,6ml (0,02 mol)
4. Natriy gidroksid (NaOH) – 0,4 g (0,01 mol)

Reaksiya $3-0^{\circ}\text{C}$ da 3,5 soat davomida olib borildi. Reaksiya unumi -76%

10-tajriba

1. 3-oksi-2-naftoy kislota – 1,88 g (0,01 mol)
2. Natriy nitrit (NaNO_2) – 2,07 g (0,03 mol)
3. Sulfat kislota (H_2SO_4) – 8,6ml (0,02 mol)
4. Natriy gidroksid (NaOH) – 0,8 g (0,02 mol)

Reaksiya $-3-0^{\circ}\text{C}$ da 3,5 soat davomida olib borildi. Reaksiya unumi -75%

XULOSALAR:

1. o- va p- Oksibenzoy kislotalarni suyultirilgan sulfat kislota va NaNO_2 dan bevosita reaksiya muhitida hosil qilinadigan nitrit kislota bilan nitrozolash reaksiyasi bormasligi aniqlandi.
2. Birinchi marta 3-oksi-2-naftoy kislota nitrozolash reaksiyalari sistematik tarzda o'rganildi va reaksiyaning muqobil sharoitlari topildi, olingan yangi nitrozobirikmaning tuzilishi IQ va PMR spektrlarini o'rganish bilan isbotlandi. Olingan mahsulotning fizik-kimyoviy hamda xromatografik konstantalari o'rganildi.
3. Tarkibida elektronoakseptor guruh ($-\text{COOH}$) tutgan fenol hosilalariga nisbatan naftol hosilalarida nitrozolash reaksiyalari osonroq ketishi aniqlandi.

ADABIYOTLAR RO'YXATI:

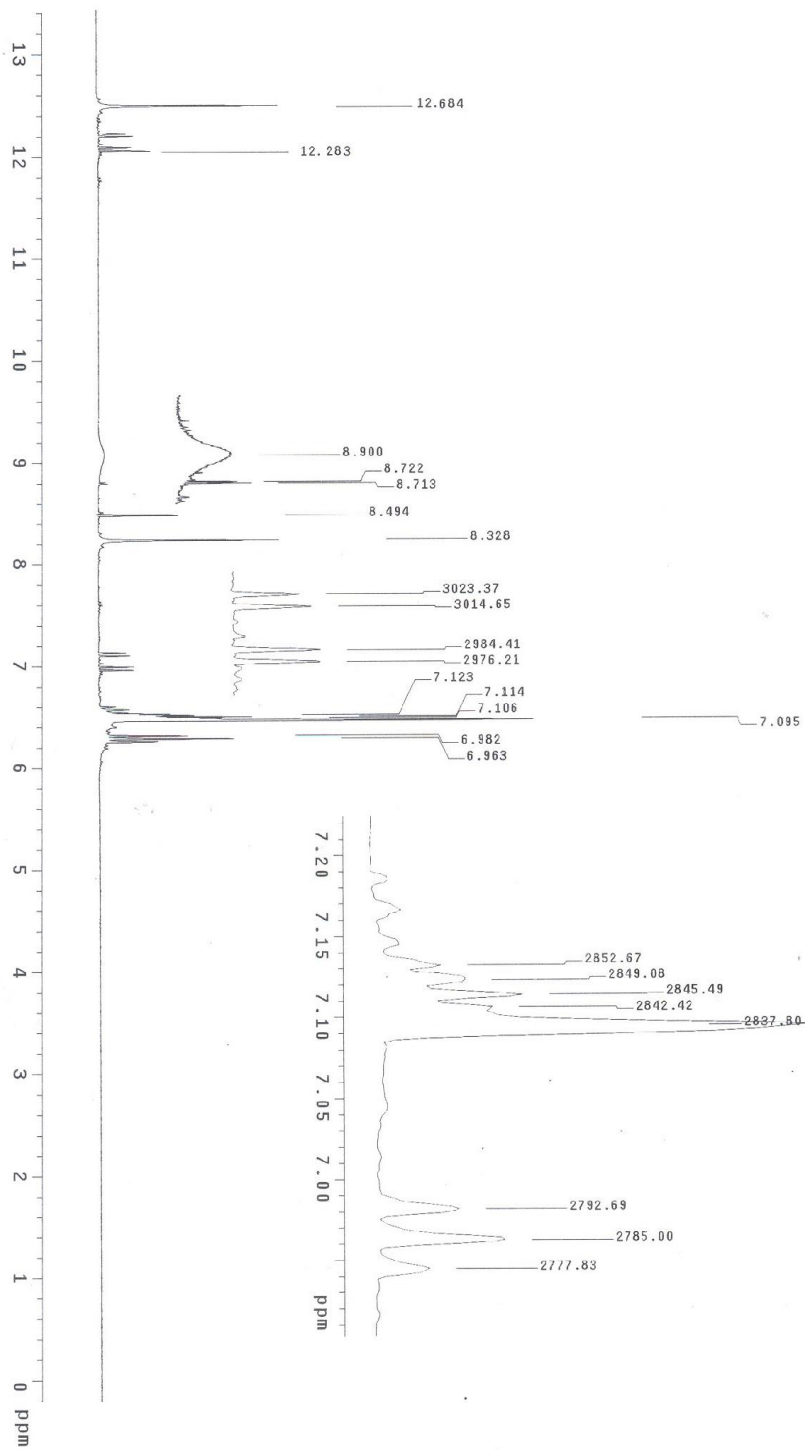
1. Гитис С.С., А.И.Т.Лаз, А.В.Иванов, “Практикум по органической химии”. Москва. “Высшая школа”. 1991 год. Стр. 116 – 122
2. К.Вейганд, Г.Хильгетон, “Методы эксперимента в органической химии”. Москва. Изд. “Химия” 1968 год, стр. 397 – 398
3. Голодников Г.В., Мандельштам А.М., Ркспалгу “Практикум по органической синтезу” изд. Ленинградского университета; стр. 73 – 75, 90 – 91.
4. Химия нитро и нитрозогрупп. Том 1. Под.редакция Т.Фойера. перевод с английском под редакции С.С.Новикова. Москва. “Мир” 1972 год, стр. 154 – 224. Статья дис. Г.Бур “Методы введения нитрозогруппы, реакция нитрозосоединения”.
5. Orndorff W.R., Nicolls M.L., J. Amer. Chem. Soc. 45, 1538 (1923). Benedict R., Ber., 11. 1375 (1878)
6. Е.Ю.Беляев, М.С.Товтис, А.В.Ельцов, Н.К.Скворцов « Журнал органический химии», 1976г., 12т., стр. 1467
7. Е.Ю.Беляев, М.С.Товтис, А.В.Ельцов, 1978г., 14т., стр.2378 « Журнал органический химии»,
8. Я.А.Гурвич, С.Т.Кумок, «Промежуточные продукты, органические красители и химикаты для полимерных материалов», Издание третье переработанное и дополненное. М., «Высшая школа » 1989 г. стр. 170-175.
9. Schlenk W., Mair L., Bernhardt C., Ber. 44, 1169 (1911).
10. Christie M. I., Frost J. S., Trans. Faraday Soc, 61, 468 (1965).
11. Способ получения 3-метил-4-нитрозофенолов. Sposob Vyrobby 3-metil-4-nitro-4-nitrozofenolu. Haushrecht Peter Demovich. Stanslav, Vener Ja'n A.C. 240580 И.СССР заявл. 11.06.86. №PV 4J81 – 84 опубл. 15.08.87.
12. К.Вейганд, Г.Хильгетон, “Методы эксперимента в органической химии”. Москва. Изд. “Химия” 1968 год, стр. 397 – 398
13. E.Kremers, W.Wokeman, R.M.Xixon, в 1972 г. Bambergeev, Rising. An. №19

14. Краткая химическая энциклопедия: М. Гиветская энциклопедия, 1964 год, стр. 520-549
15. Несмянов А.Н., Н.Н. Несмянов 1970 “Начало органической химии” 1970 год, часть 2, изд. “Химия” Москва, стр. 76-90, 160-161.
16. И. Шпенель, Я.И. Климакова, И.В. Беляев, Е.Ю., «Селективный методы орто – нитрование как путь синтеза орто - нитрозофенолов». Москва. 1988 год. 12 – 14 д.
17. Беляев Е.Ю., Климакова И.В., Федин А.А., Шпинель И., Гареев Г.А., «Способ получения 3-алокси-4-нитрозофенолов» сиб.технол. 140399 заявл. 5.07.84. №37677486 1987г №35
18. Saeva F.D., Olin G.R., Utilization of excited state Ph's to incite u ground stat chemical reactions “J American Chem. Such” 1975 г №195631 – 2248 рус.
19. С.К.Иванова, Н.Н.Сорокин, “Синтез перхлоратов прило и тиоприло [2,3-с] – 5,6,7,8 – тетра гидроазепин – 9 – ионов органической химии” 1985 г. №10с 2246-2248-рус.
20. К.Бюллер, Д.Пирсен “Органические синтези” , Москва. Изд. “Мир”. 1975год, 2-часть, стр. 214 – 215.
21. Н. Shenhui, Zhan Zhicheng, Jhao Jaofan. ФЭН C207 – An. Chem. № 11 С – 990 – 993 – кит. «Палеогафический изучение продуктов нитрозирования фенолов». 2001 год.
22. С.К.Иванова, Н.Н.Сорокин, “Синтез перхлоратов прило и тиоприло [2,3-с] – 5,6,7,8 – тетра гидроазепин – 9 – ионов органической химии” 1985 г. №10с 2246-2248-рус.
23. Ibne-Rasa K. M., J. Am. Chem. Soc. 84, 4962 (1962).
24. Orndorff W. R., Nicholls M. L., J. Am. Chem. Soc, 45, 1538 (1823). Benedikt R., Ber., 11, 1375 (1878).
25. Kraus A., Monatsh., 12, 371 (1881). Henry R. A., J. Org. Chem., 23, 648 (1958).

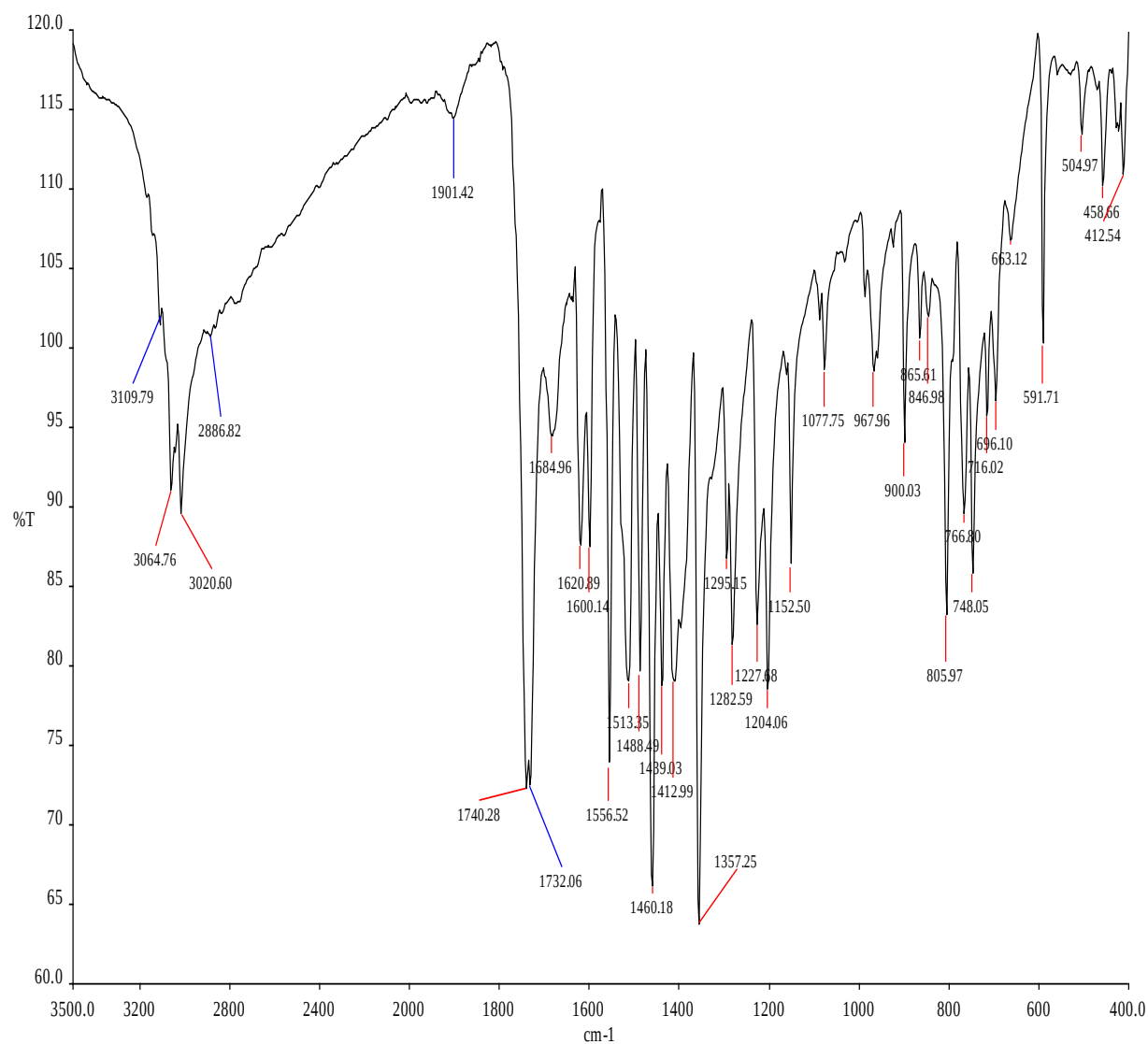
26. Кремерс Ф., Уокер Н., Хиксон Р, в сб. «Синтезы органических препаратов», сб. 1, стр. 378, ИЛ, М., 1949;
27. Е.Ю.Беляев, М.С.Товтис, А.В.Ельцов «Протонирование п-нитрозофенолов в среде серной кислоты» В сборник «Химия карбокатионов», Новосибирск, 1979г. Стр. 93
28. Neber P.W., Rauscher I., Amer., 550, 182 (1942 years). Glazer J., Hughes E.D., Lugold C.K., James A.T., Jones G.T., Roberts E., J. Chem. Soc. 1950. 2657.
29. Парай Кашиц В.А., «Реакционная способность органических соединений», Татарский Гос. Унив. 1. 204. 1964 г.
30. Smith P. A. X., Open-chain Nitrogen Compounds. Vol. 2, W. A. Benjamin, Inc., New-York, 1966, Chap. 13, pp. 355—390.
31. Neber P.W., Rauscher I., Amer., 550, 182 (1942 years). Glazer J., Hughes E.D., Lugold C.K., James A.T., Jones G.T., Roberts E., J. Chem. Soc. 1950. 2657.
32. Leopold Casella and Co., пат. ФРГ 176046; Chem. Abstr. 1. 1206. (1907)
33. И.Шпенель, Я.И.Климакова, И.В.Беляев, Е.Ю., «Селективной методы орто – нитрование как путь синтеза орто - нитрозофенолов». Москва. 1988 год. 12 – 14 д.
34. Oxiuzaki Yasuharu, Inogaki Yosio, Inomato Naoki «Yuki tokay kagaku kesaisi»; J.Synth “Organic chemistry” Japan, 1974 г. 32 №11 984. Перевод на русская Ишматова
35. Е.Ю.Беляев, М.С.Товтис, А.В.Ельцов «Протонирование п-нитрозофенолов в среде серной кислоты» В сборник «Химия карбокатионов», Новосибирск, 1979г. Стр. 93
36. Марвел С., Портер П., в сб. «Синтезы органических препаратов», сб. 1. стр. 300, ИЛ, М., 1949.
37. Я.И.Климакова, И.Шпенель, И.В.Беляев, Селективные методы синтеза орто-нитро и нитрозофенолов.М.: 1990, с.112-116.

ILOVALAR

NMR UNITY 400plus (Varian)
 ICPS AS RÜZ
 Sample : No 6
 Solvent: C6D6 +DMSO-d
 Refernc: HMDSO 0 ppm
 Experim: szpul
 Date:



3-Гидрокси-4-нитрозо-2-нафтой кислотанинг ПМР спектри



3-Гидрокси-4-нитрозо-2-нафтой кислотанинг ИҚ спектри