

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ
УНИВЕРСИТЕТИ

КИМЁ ФАКУЛЬТЕТИ

ОРГАНИК КИМЁ КАФЕДРАСИ

СОБИРОВ САДИРЖОН КАРИМҚУЛОВИЧ

КИМЁ магистри

РЕФЕРАТ

**П-ҲОЛАТИДА ЎРИНБОСАР ТУТГАН
ФЕНОЛЛАРНИ НИТРОЗОЛАШ.**

ТОШКЕНТ - 2010

КИРИШ

Маълумки ароматик бирикмаларнинг нитрозоҳосилалари аминокбирикмалар, бўёқлар ва дори моддалар олишда ишлатилади.

Нитрозофенолларда бундан ташқари металллар билан туз ҳосил қилиш имконияти мавжуд бўлиб, у гидроксил гуруҳ водород атомининг юқори кислоталилик хоссасига эга эканлигидан келиб чиқади.

Нитрозофеноллар молекуласидаги гидроксил ва нитрозо-гуруҳлари бир-бирига нисбатан о-ҳолатда бўлганида улар металл ионлари билан барқарор комплекс ҳосил қилиши маълум. Орто-нитрозофеноллар ички молекуляр водород боғлари ҳисобига б-аъзоли ҳалқа ҳосил қилади, Fe, Cr, Ni, Co каби металллар ионлари билан эса комплекс бирикмалар ҳосил қилиш имконияти юқоридир.

Бу комплекс бирикмалар босмаҳона бўёқларни олишда ва аналитик кимёда металлларни сифат жиҳатдан аниқлашда ишлатилади. Шундай бирикмалардан бири α -нитрозо- β -нафтол бўлиб, у Ильинский реагенти номи билан аналитик кимёда кўп йиллардан буён металлларни аниқлашда ишлатилиб келинмоқда.

Бу реагент баъзи металллар билан қийин эрийдиган ички молекуляр комплекслар (хелатлар) ҳосил қилади. Унинг шу хусусиятидан Co, Cu, Pd, Fe каби металлларларни аниқлашда фойдаланилади.

Тузилиши α -нитрозо- β -нафтолга ўхшаган, моно- бензол ядроли, бензол ҳалқасида турли ўринбосарлари бўлган о-нитрозофенолларни олиш ва уларнинг комплекс ҳосил қилиш хоссалари тўғрисидаги маълумотлар адабиётларда деярли учрамайди. Шунинг учун бундай бирикмаларни олиш ва хоссаларини ўрганиш фан ва амалиёт учун янги маълумотларни бериши мумкин.

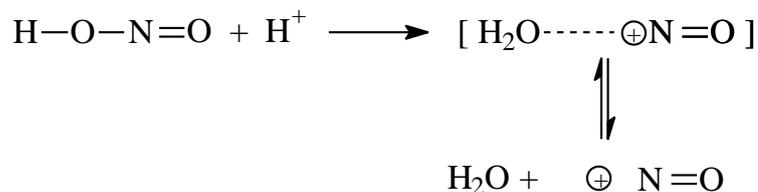
Фенолларни нитрозолаш

Нитрозобирикмалар ва уларнинг кимёси жуда кенг ўрганилмаган. Бунинг сабабларидан бири уларнинг табиатда учрамаслигидир.

Нитрозолаш реакцияси ароматик ҳалқадаги водород атомининг –NO (нитрозо) гуруҳга алмаштириш билан олиб борилади.

Бу мақсад учун ишлатиладиган нитрит кислотани натрий нитритнинг сульфат кислота (H_2SO_4) ёки хлорид (HCl) кислоталарнинг таъсирлашувидан реакция муҳитида ҳосил қилинади.[1]

Ароматик бирикмаларни нитрозоловчи электрофил агент кислотали муҳитда нитрит кислотадан ҳосил бўладиган нитрозоний катиони (^+NO) дир. Унинг ҳосил бўлишини қуйидагича кўрсатиш мумкин: [2]



Нитрозоний катиони мезомер тузилишга эга:

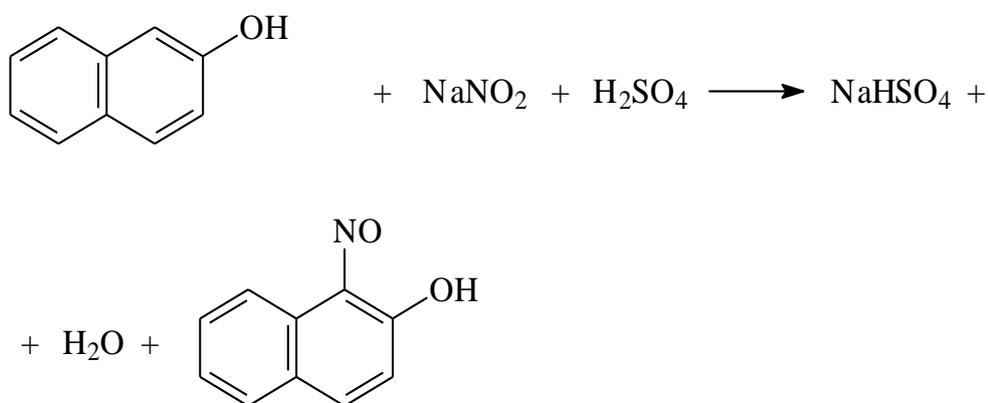


Шунинг учун у кучсиз электрофил агент ҳисобланади ва ядрони фаоллаштирувчи ўринбосар тутган бирикмалар билангина реакцияга киришади. Шу сабабдан нитрозолаш раекциялари асосан феноллар, нафтоллар ва N, N-диалкил анилинлар билан ўрказилган. [3]

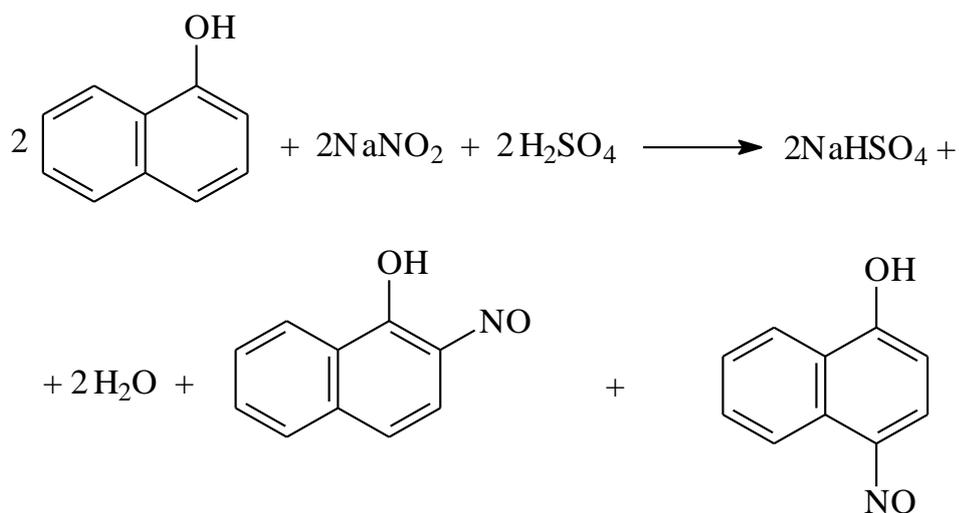
Ароматик бирикмаларнинг нитрозобирикмалари энг барқарор нитрозобирикмалар ҳисобланади. [4,5]. Пара-ҳолатда ўринбосар тутмаган феноллар ва учламчи ароматик аминларни нитрозирлаш осон кечади. [6]

Фенолларни нитрозолаш реакциялари ҳақида маълумотлар адабиётларда кўп эмас. Бу маълумотларда нитрозогуруҳнинг – OH гуруҳга нисбатан орто- ва пара- ҳолатларга йўналганлиги келтирилган. Масалан, тимолни ва β – нафтолни нитрозолаш реакциясида мононитрозобирикмалар олинган. Бу реакцияларда нитрозогуруҳ юқорида айтилганидек – OH гуруҳга нисбатан орто- ёки пара- ҳолатга келган.

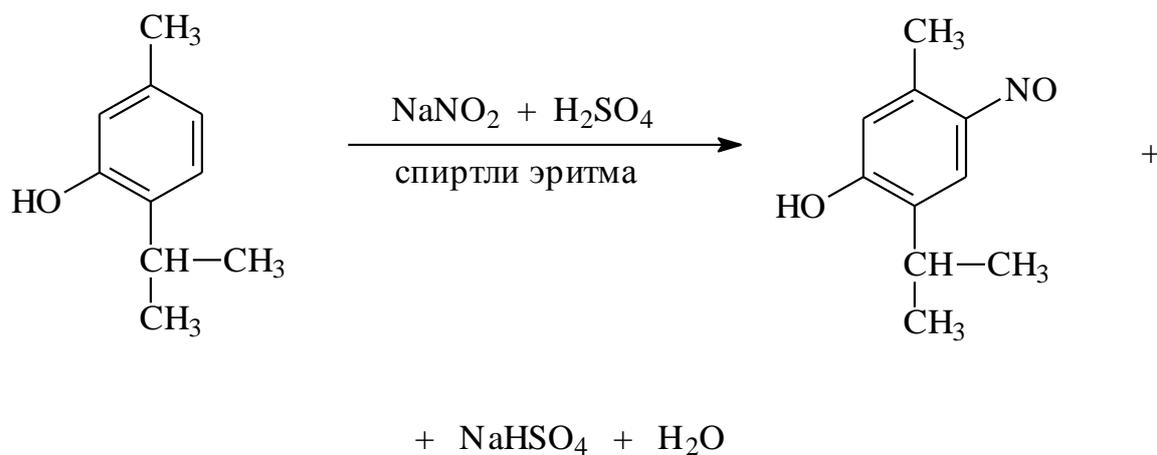
Нафтолларни нитрозирлаш реакцияларида баъзан аралашмалар ҳосил бўлади. Масалан: β-нафтолни нитрозирланса асосан α- нитрозо – β-нафтол ҳосил бўлади:



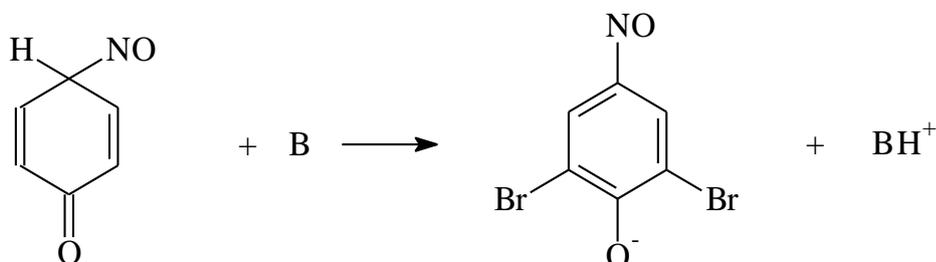
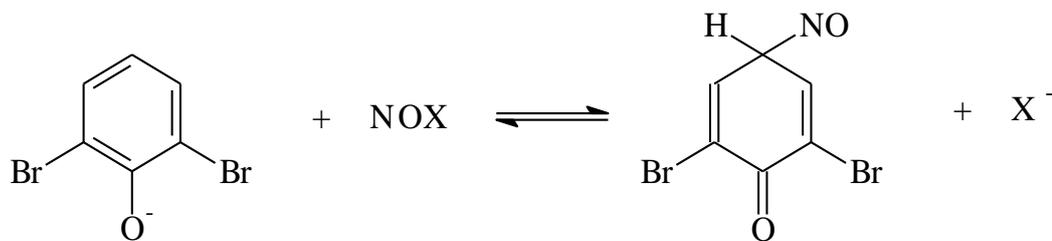
Агар α-нафтолни нитрозирланса 2-ва 4-нитрозо-нафтол аралашмаси ҳосил бўлади:[7]



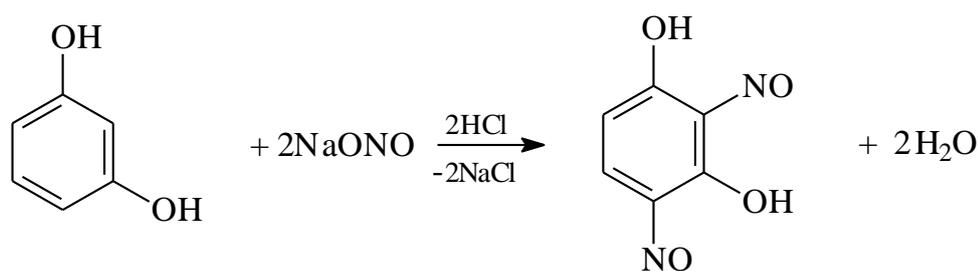
Нитрозофеноллар синтезида баъзан сувли эритмалар ўрнида спиртли эритмалардан фойдаланиш қулайроқ. Масалан, нитрозотимол синтезида 95% ли спирт эритмасидан фойдаланилган:



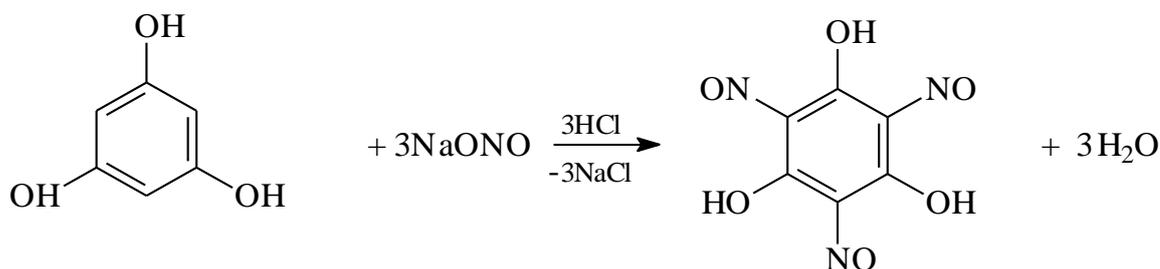
2,6 – Дибромфенолни ҳам, 2,6 – дибромфенол – 4D ни ҳам натрий нитрит ва спиртнинг сувдаги эритмасида нитрозолашда асослар катализатор вазифасини ўтайди ва бунда нитрозодепротонлаш жараёни нитрозодедейтерийлашга қараганда анча тез боради.[7,8] (κН/κD=3,6)



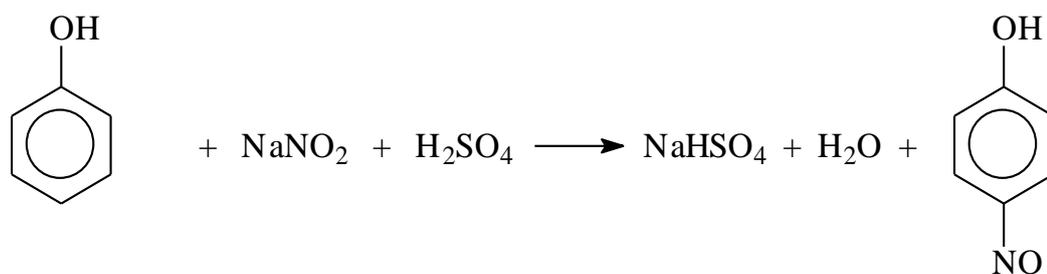
Кўп атомли фенолларни нитрозолаш реакциясида эса ди- ва тринитрозоҳосилалар ҳам олинган. Масалан резорцинни нитрозолашда 2,4-динитрозорезорцин олинган бўлса,



флороглюцинни нитрозолаб, 2,4- ва 6-ҳолатларда 3 та нитрозогуруҳ тутган бирикма олинган [9,10].

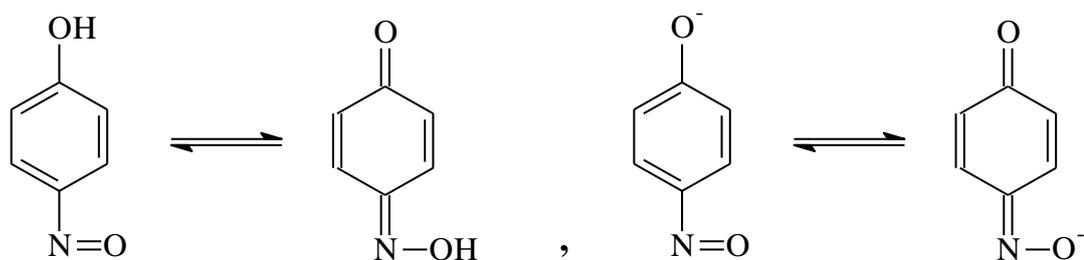


Фенолни суюлтирилган сульфат кислота иштирокида натрий нитрит (NaNO_2) билан нитрозирашда асосан п-нитрозофенол ҳосил бўлиши кўрсатилган:



Ҳосил бўлган нитрозофенол хинон монооксими билан таутомер мувозанатда бўлади. Бу таутомер формалар нитрозофенолларнинг реакцияларини ўтказиш вақтида ҳам мавжуд бўлади: [11, 12]

Қуйидаги схемада пара – нитрозофенол ҳамда унинг анионининг таутомер тузилишлари келтирилган.



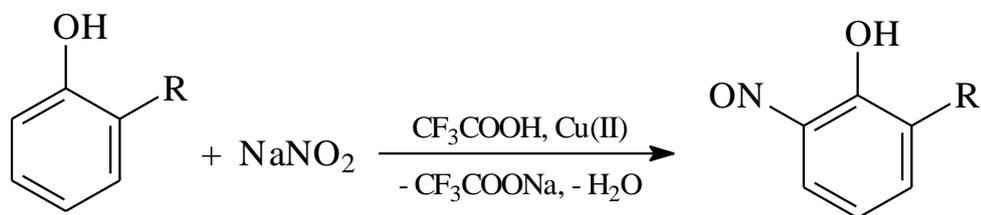
о – Нитрозофенол ва унинг аниони учун ҳам шундай таутомерия мавжуд.

Молекуласида гидроксил ва нитрозогуруҳлари бир – бирига нисбатан о – ҳолатда жойлашган нитрозофеноллар баъзи металлларнинг ионлари билан сувда эрийдиган, бошқа металллар билан эса қийин эрийдиган комплекслар ҳосил қилиши мумкин [9,12].

Фенолларни нейтрал муҳитда натрий нитрит билан реакцияси маҳсулотлари аралашмасини полярогафик усулда аниқлаш методикаси ишлаб чиқилган [13].

Таҳлил натижаларига кўра, ҳосил бўлган маҳсулотлар шу шароитда қайтарилиши кўрсатилган ва ушбу метод ёрдамида фенолнинг жуда оз миқдорларини ҳам аниқлаш мумкинлиги кўрсатилган. Орто-ҳолатда

Ўринбосар тутган 2-R-C₆H₄OH тузилишли фенолларни мис (II) катиони иштирокида натрий нитритнинг тетрафторсирка кислота (CF₃COOH)даги эритмаси билан нитрозирлаб тегишли орто-нитрозофеноллар синтез қилинган.



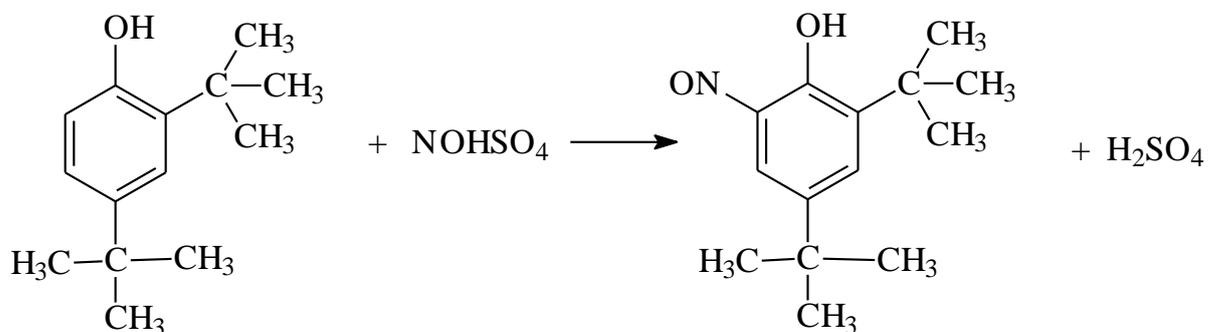
R = Me-; H-; трет-Bu-; -Br; - F; бўлганда маҳсулотлар унуми тегишлича 72; 74; 60; 65; 50 % ларни ташкил этган.

Реакция нитрозофенолларнинг мис комплекслари ҳосил бўлиши билан бориши кўрсатилган. Оралиқ маҳсулотлар ажратиб олинган.

Агар R -NH₂; -CONH₂; -COOH; -NO₂ лар бўлса реакциянинг бормаслиги аниқланган.

2,4 – диалкилфенолларни -20⁰С даги 0⁰С гача бўлган температура оралиғида нитрозилсульфат кислота билан нитрозолаиб 79 – 92 % унум билан маҳсулот олинган.[13]

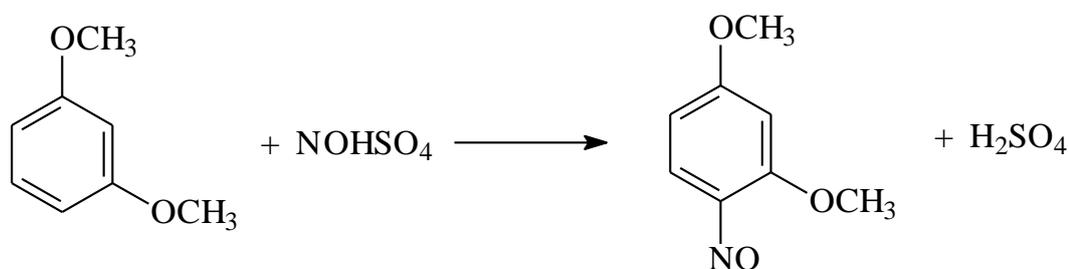
Масалан, 2,4 –ди –учламчи бутилфенолни NOHSO₄ билан нитрозолаб, 2,4 –(учламчи бутил) – 6 – нитрозофенол олинган:[14]



NOHSO_4 (20 ммоль NaNO_2 нинг 33 мл 96 % ли сульфат кислотатадаги эритмаси) -10°C да 1 ммоль 2,4 –ди –(учламчи Bu) $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ га 20 мин давомида қўйилади ва 10 мин давомида аралаштириб турилади ҳамда 3 г мочевино қўшилади ва 300 г муз устига қўйилади. Чўкма ажратиб олинади ва ювишда ажралаётган сув нейтрал муҳитга келгунча ювилади.

Олинган маҳсулот 2,4 – ди (учламчи Bu) 2-6- $\text{NO-C}_6\text{H}_2\text{OH}$ нинг унуми 90 % ни ташкил этиши аниқланган.

3-Алкокси-4-нитрозофеноллар резорциннинг диалкил эфирларини нитрозилсульфат кислота билан $0-5^\circ\text{C}$ оралиғида нитрозирлаш билан олинган.

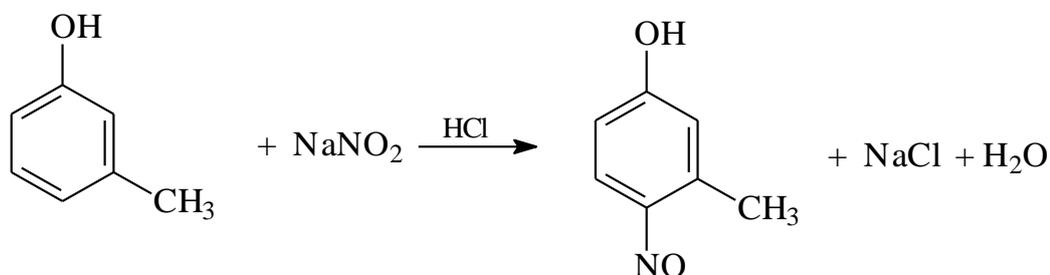


Масалан: NOHSO_4 (нитрозилсульфат) нинг эритмасига 10-ммоль резорцин диметил эфирини -9°C да 15-20 минут давомида қўшилган ва реакцион аралашма 300 г муз устига қўйиб совутилган. Нейтрал муҳит бўлгунча совуқ сув билан ювилган. Унум -56% ни ташкил этган.

2-нафтол натрийли тузининг азобирикиш ва нитрозирлаш реакцияси $\text{pH} = 7$ бўлган муҳитда ёруғликда олиб борилганда осонроқ кетиши аниқланган. Агар шу жараёни қоронғуликда олиб борилса, эритмани кислотали муҳитга олиб келиш керак. Олинган натижалар фотохимёвий таъсир натижасида бошланғич модда кислоталигининг ошишини кўрсатади.

Баъзи бир анилинлар, масалан: монометиланилин нитрит кислота билан нитрозоланса кўпроқ пара-ҳолатда ўрин алмашиш кетиши мумкинлиги кўрсатилган [9].

3-метил-4-нитрофенолни 3-метил-4-нитрозофенолдан олиш усули таклиф этилган бўлиб, бунинг учун дастлаб 3-метилфенол ишқорий металл нитритлари билан нитрозирлаб 3-метил-4-нитрозофенол синтез қилинган [14].

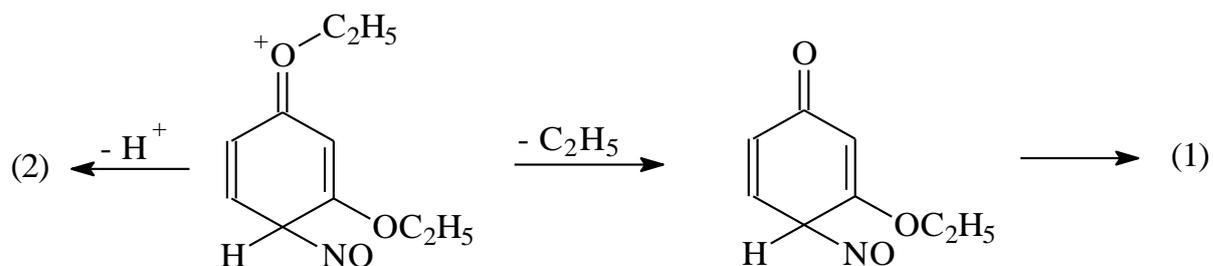


Адабиёт маълумотларининг таҳлилидан кўриниб турибдики, орто ҳолатда нитрозогуруҳ тутган феноллар ўзига хос аҳамиятга эгадир. Шу билан бир қаторда о-нитрозофеноллар синтезига бағишланган адабиётлар кам учрайди. Мазкур адабиётларда пара- нитрозофеноллар ҳақида эса кўп маълумотлар келтирилган.

Адабиётлар таҳлили шуни кўрсатадики, “Орто” ҳолатда –N = O гуруҳ тутган фенолларни олиш фақат конденсирланган ҳалқа тутган феноллар олишда яхши натижалар беради.

Нитрозирлаш реакциялари п-крезол учун адабиётларда фақатгина бир-икки жойда учрашини эслатиб ўтилса, бу реакцияни ўрганиш ҳам ҳам илмий ҳам амалий аҳамиятга эга эканлиги кўринади.

Феноллар оддий эфирларини нитрозолаш унчалик ҳам кўп ўрганилмаган. Алкилнитрит тутган минерал кислота иштирокида резорцин диэтилэфири оҳисталик билан нитрозолашиб резорцин диэфири нитрозоҳосиласига айланади. Нитрозорезорцин диэтилэфирдаги нитрозогуруҳ ядронинг 4 – ҳолатига жойлашадиган бўлса унинг ҳосил бўлишини куйидаги тенглама орқали осон тушунтириш мумкин [9,12]



Хулоса қилиб айтиш мумкинки, нитроҳосилалар синтези адабиётларда кенг ўрганилган. Булардан муҳими феноллар ва ароматик аминларни нитрозолаш реакциялари бўлиб, улар асосида халқ хўжалиги ва кимё саноати учун муҳим бўлган бирикмалар синтез қилинади. Бундан ташқари фенолларнинг нитрозоҳосилалари аналити кимёда турли металлларни аниқлашда самарали реактивлар сифатида кенг ишлатилади.

ФЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ:

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.Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии. Москва. Изд. “Химия” 1968 год, стр. 397 – 398
3. Голодников Г.В., Мандельштам А.М., Рспалгу Практикум по органической синтезу. Изд. Ленинградского университета; стр. 73 – 75, 90 – 91.
4. E.Kremers, W.Wokeman, R.M.Xixon, J.Synth Organic chemistry 1972 г. Bamberg, Rising. An. №19
5. Краткая химическая энциклопедия: М: Советская энциклопедия, 1964 год, стр. 520-549
6. Ohiuzaki Yasuxaru, Inogaki Yosio, Inomato Naoki Yuki tokay kagaku kesaisi; J.Synth, Organic chemistry Japan, 1974 г. 32 №11 стр. 984
7. Е.Ю.Беляев, М.С.Товтис, А.В.Ельцов. Протонирование п-нитрозофенолов в среде серной кислоты. В сборник Химия карбокатионов, Новосибирск, 1979г. стр. 93
8. Химия нитро и нитрозогупп. Том 1. Под.редакция Т.Фойера. перевод с английского под редакцией С.С.Новикова. Москва. “Мир” 1972 год, стр. 154 – 224. Статья дис. Г.Бур “Методы введения нитрозогуппы, реакция нитрозосоединения”.
9. Orndorff W.R., Nicolls M.L., J. Amer. Chem. Soc. 45, 1538 (1923).

10. Benedict R., Ver., J. 11. 1375 (1878)
11. Е.Ю.Беляев, М.С.Товтис, А.В.Ельцов, Н.К.Скворцов Журнал органический химии, 1976г., т 12, стр. 1467
12. Е.Ю.Беляев, М.С.Товтис, А.В.Ельцов, Журнал органический химии. 1978г., т. 14, стр.2378
13. 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.
14. Christie M. I., Frost J. S., “In-Situ Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMP) Processes: Their Understanding and Optimization”, Soc, 61, 468 (1965).