

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ФАН  
ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ  
DSc. 27.06.2017.К.01.03.РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**НУРМУХАММАДОВ ЖАЛОЛИДДИН ШЕРМУХАММАД ЎҒЛИ**

**МЕТА-, ПАРА- АЛМАШИНГАН ФЕНОЛЛАР ВА  $\beta$  - НАФТОЛ  
ҲОСИЛАЛАРИНИ РЕГИОСЕЛЕКТИВ НИТРОЗОЛАШ**

**02.00.03 – Органик кимё**

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

**Тошкент – 2017**

**Фалсафа (PhD) доктори диссертацияси автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)**

**Нурмухаммадов Жалолиддин Шермухаммад ўғли**

Мета-, пара- алмашинган феноллар ва  $\beta$  - нафтол

ҳосилаларини региоселектив нитрозолаш ..... 3

**Нурмухаммадов Жалолиддин Шермухаммад угли**

Региоселективное нитрозирование мета-, пара- замещенных

фенолов и производных  $\beta$ -нафтола..... 23

**Nurmukhammadov Jaloliddin**

Regioselective nitrosation of meta-, para-substituted

phenols and  $\beta$ -naphthol derivatives ..... 43

**Эълон қилинган ишлар рўйхати**

Список опубликованных работ

List of published works..... 47

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ФАН  
ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ  
DSc.27.06.2017.К.01.03. РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**НУРМУХАММАДОВ ЖАЛОЛИДДИН ШЕРМУХАММАД ЎҒЛИ**

**МЕТА-, ПАРА- АЛМАШИНГАН ФЕНОЛЛАР ВА  $\beta$  - НАФТОЛ  
ҲОСИЛАЛАРИНИ РЕГИОСЕЛЕКТИВ НИТРОЗОЛАШ**

**02.00.03 – Органик кимё**

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

**Тошкент – 2017**

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.1.PhD/К9 рақам билан рўйхатга олинган.**

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати учта тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (ik-kimyo.nuu.uz) манзилига ҳамда «ZiyoNET» ахборот-таълим портали www.ziyounet.uz манзилига жойлаштирилган

**Илмий раҳбар:** **Тожимуҳамедов Ҳабибулла Сайфуллаевич**  
кимё фанлари номзоди, доцент

**Расмий оппонентлар:** **Махсумов Абдулхамит Гафурович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Ходжаниязов Хамид Уткирович**  
кимё фанлари номзоди, катта илмий ходим

**Етакчи ташкилот:** Самарқанд давлат университети

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.27.06.2017.K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг 2017 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. Ўзбекистон Миллий университети, физика факультети биносида ўтказилади).

Диссертацияси 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: nauka@nuu.uz).

Диссертация автореферати 2017 йил «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ куни тарқатилди.  
(2017 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.

**А. К. Абдушукуров**  
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси к.ф.д., профессор

## **КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Бугунги кунда жаҳонда иқтисодиёт тармоқларини, айниқса қишлоқ хўжалиги, қурилиш, нефт-газ, тиббиёт, фармацевтика соҳаларини ривожлантиришда кенг миқёсда ишлатилаётган кимёвий маҳсулотларнинг аксарият қисми мақсадли органик синтез натижасида олинаётган моддалар бўлиб, уларга бўлган эҳтиёж тобора ортиб бормоқда. Бозор иқтисодиётининг «талаб ва таклиф» қонунидан келиб чиққан ҳолда жамиятимизда ишлатилаётган органик маҳсулотлар кўламини ошириш ва сифатини яхшилаш орқали халқимизнинг бу соҳадаги эҳтиёжларини таъминлашда органик кимё фанининг ўрни ниҳоятда катта.

Жаҳонда кимё саноатининг ривожланиши учун ароматик нитрозобирикмаларнинг ўрни катта бўлиб, улардан лак-буёқ саноатида барқарор ранг берувчи моддалар сифатида, рангли шиша тайёрлашда ва унинг анализида, тиббиётда қимматбаҳо замонавий дори воситалари олишда дастлабки хом-ашё ва боғловчилар сифатида, нитро-, аминобирикмалар ва аминокислоталар синтезида, қурилиш материалларининг модификаторлари сифатида, коррозия ингибиторларини олишда, суюқ лазер системалари ва босмаҳоналарда ранг берувчи бирикмалар сифатида, аналитик кимё соҳасида эса заҳарли, оғир металларни сифат ва миқдор жиҳатдан аниқлашда кенг миқёсда фойдаланилганлиги сабабли бу соҳа олиб борилаётган илмий тадқиқотлар бугунги куннинг долзарб масалаларидан ҳисобланади.

Мамлакатимиз мустақилликка эришгандан буён, маҳаллий ва ярим тайёр кимёвий реагентлар асосида импорт ўрнини босувчи ҳамда экспортга йўналтирилган арзон, сифатли янги турдаги кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқаришга алоҳида эътибор берилди. Бу борада турли хил фармацевтика, кимё саноати маҳсулотлари ишлаб чиқаришда, айниқса нодир, заҳарли металларни анализ қилишда ва ажратиб олишда муайян натижаларга эришилди. Таъкидлаш керакки, ушбу мақсадлар учун ишлатилаётган қимматбаҳо органик реагентлар, жумладан, ароматик бирикмаларни нитрозолашда олинadиган нитрозофеноллар ҳам импорт моддалардан бўлиб, уларни ишлаб чиқаришни маҳаллийлаштириш билан боғлиқ бўлган илмий тадқиқотлар кўламини янада кенгайтириш талаб этилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида<sup>1</sup> «саноатни юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хом-ашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш бўйича жадал ривожлантиришга қаратилган сифат жиҳатидан янги босқичга ўтказиш орқали янада модернизация ва диверсификация қилишга» қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада импорт ўрнини босувчи ва экспортга йўналтириш мумкин бўлган баъзи органик моддаларни яъни м-, п- ҳолатлари алмашинган фенол ва β-нафтол ҳосилаларини региоселектив нитрозолаш реакцияларини мақсадли амалга ошириш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2010 йил 15 декабрдаги ПҚ-1442 сон «Ўзбекистон Республикаси саноатининг 2011-2015 йилларда

ривожланиш истиқболлари» тўғрисидаги, 2017 йил 2 февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармонлари ва мазкур йўналишга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

**Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши устувор йўналишларига мослиги.** Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Дунёнинг барча саноати ривожланган мамлакатларида ароматик бирикмаларни нитрозолаш реакцияларини ўрганиш ва уларни мақсадли ишлатиш билан боғлиқ илмий тадқиқотлар билан жадал шуғулланилмоқда. Хусусан, W. Dettwyler, S. Hockessinлар томонидан нафтоллар ҳосилаларининг сульфамидларини, ўзида галоген тутган баъзи фенол ва нафтол ҳосилаларини нитрозолаш, Oskar Baudisch томонидан оксидлаш усули билан о-нитрозофенолларни олишнинг янги усуллари, Stig Veibel, I.Mitteil лар томонидан ва нитрозоний катионини ҳосил қилиш усуллари, нитрозолашда ҳосил бўладиган о-, м-, п-маҳсулотлар таркибининг ҳар хил ҳароратларда қандай бўлиши ўрганилган. Rachel Bolzan, Mark Rayson, Erik Kennedy, John Mackielар нитрозолаш реакцияларида азот оксидларининг қўлланилишини, N.Fayad, H.Taghreed, F.Ghanim лар 1-нитрозо-2-нафтолнинг оғир металллар - мис, кадмий, никель, рух ва марганецнинг 2 валентли тузлари билан ҳосил қилган хелат комплексларининг антибактериал хусусиятларини, М.С.Товбис, М.Субоч ва уларнинг шогирдлари томонидан циклоароматлаш орқали нитрозобирикмаларни синтез қилиш ва олинган нитрозомаҳсулотларнинг физик- кимёвий хоссалари ҳамда ишлатилиш соҳалари ўрганилган.

Мамлакатимизда эса илк бор А.К.Ташмухамедова, Ҳ.С.Тожимухамедов, И.А. Абдугафуров, А.Г. Махсумовлар томонидан турли хил ўринбосарлари бўлган фенолларни, краун эфирларини, алифатик бирикмаларни нитрозолаш реакциялари, олинган нитрозомаҳсулотларни аналитик хусусиятларини аниқлаш З.А.Сманова ва Н.Т.Турабовлар томонидан ўрганилган.

Адабиётларда м- ва п- ҳолатларида турли ўринбосарлари бўлган фенол ва β-нафтол ҳосилаларини айнан о-ҳолатига региоселектив нитрозолаш реакцияларини ўрганиш ва ўтказилган нитрозолаш реакцияларининг мақбул шароитларини аниқлаш билан боғлиқ илмий тадқиқотлар систематик ўрганилмаган. Шу сабабли алмашинган фенол ва нафтоллар асосидаги нитрозобирикмаларни юқори унум билан синтез қилишнинг мақбул шароитларини аниқлаш ва улардан турли мақсадларда фойдаланиш муаммоларини ечиш мамлакатимиз кимё саноатини ривожлантириш учун муҳимдир.

---

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

**Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадқиқот ишлари режасига ва Ф-7-22 рақамли «Фенолларни региоселектив нитрозолаш» (2012-2016 й.й.) мавзусидаги фундаментал лойиҳа доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** мета-, пара- алмашинган феноллар ва  $\beta$ - нафтол ҳосилаларини региоселектив нитрозолаш реакцияларини олиб бориш ҳамда синтез қилинган моддаларни ишлатилиш соҳаларини аниқлашдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

м- ва п- ҳолатларида – алкокси-, -алкил-, -галоген-, гидрокси-, нитро-, карбонил-, сульфо- ва карбоксил гуруҳлари бўлган фенол ва  $\beta$ -нафтол ҳосилаларини нитрит кислота ҳамда органик нитрозоловчи агентлар иштирокида региоселектив нитрозолаш реакцияларини ўтказиш;

нитрозолаш реакцияларининг мақбул шароитларини аниқлаш, реакциянинг бориши ва маҳсулот унумига субстрат ва реагентларнинг нисбий миқдорлари, нитрозоловчи агент, ҳарорат таъсирларини шунингдек, нитрозолаш реакцияларига хос айрим қонуниятларини аниқлаш;

олинган региоселектив нитрозолаш маҳсулотларининг хроматографик, физик-кимёвий константаларини ва тузилишини физик-кимёвий тадқиқот усуллари ёрдамида исботлаш;

синтез қилинган янги нитрозобирикмаларни сув, тупроқ ва бошқа объектларда оғир, заҳарли d- металлларни экспресс аниқлашда шунингдек, каучукни вулканлаш жараёнида тезлатувчилар сифатида амалиётга жорий этишдан иборат.

**Тадқиқот объекти** сифатида м- ва п- ҳолатларида – алкокси-, алкил-, галоген-, гидрокси-, нитро-, карбонил-, сульфо- ва карбоксил гуруҳлари бўлган феноллар,  $\beta$ -нафтол ҳосилалари шунингдек, нитрозоловчи агентлар - нитрит кислота ва алкилнитритлар танланган.

**Тадқиқот предмети** органик синтез, кимёвий ўзгаришлар, электрофил алмашиниш реакциялари, нитрозолаш реакциялари ва унинг ўзига хос хусусиятлари, нитрозофенолларнинг физик - кимёвий хоссалари, нитрозо-оксим таутомерияси, замонавий органик кимё усуллари.

**Тадқиқот усуллари.** Органик кимёнинг классик ва замонавий усуллари, хроматографик анализ (ЮҚХ, КХ), ароматик халқада электрофил алмашиниш реакциялари, ИҚ-, ЯМР<sup>1</sup>Н спектроскопиялар.

**Тадқиқотининг илмий янгиллиги** қуйидагилардан иборат:

анорганик ва органик нитрозоловчи агентлар иштирокида м- ва п- ҳолатларида -алкокси-, -алкил-, -галоген-, гидрокси-, нитро-, карбонил-, сульфо- ва карбоксил гуруҳлари бўлган фенол ва  $\beta$ -нафтол ҳосилаларини систематик тарзда нитрозолашнинг мақбул шароитлари аниқланган;

илк бор органик нитритлар иштирокидаги региоселектив нитрозолаш реакцияларининг унуми фенол ва нафтол ядросида электронодонор ўринбосарлар бўлганда анорганик нитритларга нисбатан камлиги аниқланган;

Шеффер кислотасини нитрозолаш мисолида нитрозоловчи

агентларнинг фаоллик катори  $(Al(NO_2)_3 \geq Ba(NO_2)_2 > NaNO_2 > \text{изо-}C_4H_9ONO > \text{изо-}C_5H_{11}ONO > n-C_4H_9ONO)$  яратилган;

синтез қилинган о-нитрозофеноллар ҳозирда ишлатилаётган Ильинский реагентига нисбатан сезгирлиги юқори, аксарияти селектив реагентлар эканлиги ва d металлар билан чўкма ҳосил қилмаслиги сабабли кўп маротаба ишлатилиши аниқланган;

илк бор β-нафтол ва унинг б-сульфоҳосиласини хона хароратида нитрозолаш реакциясининг янги усули ишлаб чиқилган.

**Тадқиқотнинг амалий натижаси** куйидагилардан иборат:

янги олинган о-нитрозофеноллар қишлоқ ва сув хўжалиги соҳасида суғоришда ишлатиладиган ҳар хил сувлар, тупроқ ва бошқа объектларда мавжуд бўлган оғир ва захарли d- металларни экспресс аниқлашда импорт ўрнини босувчи моддалар сифатида ишлатиш мумкинлиги аниқланган;

биринчи марта β-нафтол ҳосилалари асосида олинган нитрозомаҳсулотлар ҳозирда чет элдан келтириляётган каучук вулканизациясини тезлаштирувчи «kaptaks» моддаси ўрнига синаб кўрилганда вулканлаш учун сарфланадиган вақт кескин камайган ва олинадиган резина сифати яхшиланган;

илк маротаба 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтой кислотанинг микроконцентрацияли эритмаси кобальт (II) ионига ўта сезгир селектив реагент эканлиги аниқланган;

турли хил ўринбосарлари бўлган бир ва икки ядроли фенолларни айнан о- ҳолатига региоселектив нитрозолашнинг мақбул шароитлари аниқланган ҳамда хона шароитида нитрозолашнинг янги усули ишлаб чиқилган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги.** Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги умумқабул қилинган замонавий ва классик органик кимё усуллари, жумладан, реакция маҳсулотларининг таркиби хроматографик анализ (ЮҚХ, КХ), тузилиши эса ИҚ-, ПМР- спектрлари ёрдамида исботланиши билан изоҳланган.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, илк маротаба m- ва p- ҳолатларида -алкокси, -алкил, -галоген-, гидроксид-, нитро-, карбонил-, сульфо- ва карбоксил гуруҳлари бўлган фенол, β-нафтол ҳосилаларини айнан о- ҳолатга региоселектив нитрозолашнинг янги усуллари ва мақбул шароитлари аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий аҳамияти шуки, олинган янги моддалар суғоришда ишлатиладиган ҳар хил сув намуналарида, тупроқ ва бошқа объектларда мавжуд захарли, оғир d-металларни сифат ҳамда миқдор жиҳатдан аниқлашда ишлатиладиган, резина саноатида эса каучук вулканизациясини тезлаштирувчилар сифатида импорт ўрнини босувчи ва экспорт қилиниши мумкин бўлган реагентлардир.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Алкокси-, галоид-, сульфо-, алкил-, карбонил-, карбоксил-, нитро- гуруҳлари бўлган фенол ва β-нафтол ҳосилаларини нитрозолашда олинган натижалар асосида:



синтез қилинган нитрозофеноллар Қишлоқ ва сув хўжалик вазирлигининг суғоришда ишлатиладиган сув, тупроқ объектларида мавжуд бўлган оғир ва зарарли металлларни анализ қилишда қўлланилган (Қишлоқ ва сув хўжалик вазирлигининг 2017 йил 14 ноябрдаги 07/09-1038-сон маълумотномаси). Натижада оғир ва захарли d металлларни сифат ва миқдор жиҳатдан экспресс аниқлашда импорт ўрнини босувчи органик реагентлар олиш имкони яратилган;

илк маротаба 1-нитрозо-2-нафтол-6-сульфокислотанинг микроконцентрацияли эритмаси кобальт (II) ионини аниқлашда Қишлоқ ва сув хўжалик вазирлиги тизимидаги муассасада қўлланилган (Қишлоқ ва сув хўжалик вазирлигининг 2017 йил 14 ноябрдаги 07/09-1038-сон маълумотномаси). Натижада синтез қилинган органик модда кобальт (II) ионини селектив аниқлаш имконини берган;

олинган нитрозобирикмалардан А-12-53 «Полимер ташувчиларга иммобилланган реагентлар билан атроф муҳит объектларидан экотоксикантларни фотометрик ва сорбцион-фотометрик аниқлаш усуллари ишлаб чиқиш» мавзусидаги амалий лойиҳада нитрозомахсулотларнинг синтез йўллари ва уларни аналитик хусусиятларидан фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фан ва технологиялар агентлигининг 2017 йил 6 ноябрдаги ФТА-02-11/1026 сонли маълумотномаси). Натижада региоселектив нитрозолаш махсулотларини полимер толага иммобилланишидан оралиқ металлларни сифат ва миқдор жиҳатдан юқори сезгирликда аниқловчи органик моддалар олиш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 17 та, жумладан 3 та халқаро ва 14 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича жами 25 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 6 та мақола республика ва 1 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация таркиби кириш, учта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 110 бетни ташкил этади.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

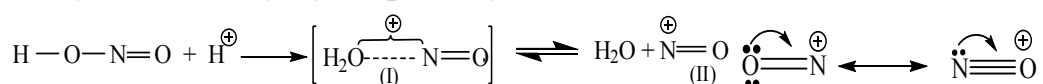
**Кириш** қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш,

нашр этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Ароматик ядрога борадиган нитрозолаш реакциялари**» деб номланган биринчи бобида мавзу бўйича олиб борилган тадқиқотларнинг натижалари, хорижий ва маҳаллий адабиётлар таҳлили батафсил ёритилган. Маълумотлар умумлаштирилган ва илмий-таҳлилий хулосалар чиқарилган ҳамда илмий адабиётлардаги маълумотлардан келиб чиққан ҳолда диссертация ишининг мақсади, вазифалари, долзарблиги ва муҳимлиги белгилаб берилган. Мавжуд адабиёт маълумотларини ўрганиш натижасида унда сульфо-, алкил-, карбоксил-, карбонил-, галоген-, гидроксил- гуруҳлари бўлган м-, п- алмашинган фенол ва β- нафтол ҳосилаларини айнан о-ҳолатга региоселектив нитрозолашга оид систематик тарзда бажарилган илмий тадқиқотларнинг деярли учрамаслиги сабабли бу реакцияларининг мақбул шароитларини аниқлаш, назарий ва амалий жиҳатдан долзарблиги таъкидланган.

Диссертациянинг «**Мета-, пара- алмашинган феноллар ва β - нафтол ҳосилаларини региоселектив нитрозолаш**» деб номланган иккинчи бобида тадқиқот натижалари келтирилган. Бу бобда нитрозоловчи агентлар, м-, ва п-ҳолатларида ўринбосарлари бўлган феноллар шунингдек, β-нафтол ҳосилаларини анорганик ва органик нитритлар билан региоселектив нитрозолаш натижалари келтирилган.

Маълумки, нитрозолаш реакциялари нитрозоловчи агентлар иштирокида олиб борилади. Ноорганик нитрозоловчи агентлар XNO типда бўлиб, (X = MeO-, -OH, -Hal, -ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, -NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, -CN<sup>-</sup>, -SH<sup>-</sup>, -SCN<sup>-</sup> кабилар бўлиши мумкин) бевосита реакция муҳитида ҳосил қилинади. XNO электрофил табиатли бирикмалар бўлиб, нитрозолаш реакцияларига X нинг табиатига боғлиқ ҳолда киришади. Нитрозоловчи агентнинг реакция муҳитида ҳосил бўлишини қуйидагича тушунтириш мумкин:



(I) ва (II) катионларнинг ҳосил бўлиши эритма муҳитига боғлиқ ва улар ўртасида мувозанат мавжуд. Суюлтирилган кислота эритмаларида мувозанат нитрозоацидий- катиони томонга, концентрланган эритмаларида эса нитрозо-катиони ҳосил бўлиш томонига силжиган бўлади чунки, концентрланган кислота эритмасида (I) катионнинг дегидратланиши тезлашиб кетади. NO<sup>+</sup> катиони мезомерия туфайли барқарор, кучсиз электрофил агент бўлиб, у ароматик ядрони фаоллаштирувчи ўринбосари бўлган фенол ва нафтол ҳосилалари билангина яхши реакцияга киришади.

Органик нитрозоловчи агентлар (RONO, RSNO, R<sub>2</sub>NNO бу ерда R = нормал ёки тармоқланган алкил-, ацил-, фенил- кабилар) бевосита реакция муҳитида эмас, балки алоҳида синтез қилинади. Бизнинг илмий тадқиқотларимизда тармоқланган ва тармоқланмаган алкил гуруҳли алкилнитритлардан фойдаланилди. Нитрозолаш учун янги синтез қилинган алкилнитритлар ишлатилди. Умумий ҳолда уларнинг синтезини қуйидагича

кўрсатиш мумкин:  $R-OH + HONO \rightarrow RONO + H_2O$  бунда; R= н-, изо- $C_5H_{11}$ , н-, изо- $C_4H_9$

Тадқиқотларимизда иккала турдаги нитрозоловчи агентларнинг нитрозолаш реакциясининг бориши ва маҳсулот унумига таъсири ўрганилди. Тадқиқотлар асосида олинган нитрозоловчи агентларнинг характери нитрозолаш реакциялари унумига салмоқли таъсир кўрсатиши аниқланди.

Нитрозоловчи агентларнинг таъсири Шеффер кислотаси мисолида ўрганилди ва олинган натижалар қуйидаги 1 жадвалда умумлаштирилди.

1- жадвал

Турли нитрозоловчи агентлар билан нитрозолашда олинган энг юқори унумлар

Нитрозоланган модда номи	Анорганик нитрозоловчи агентлар			Органик нитрозоловчи агентлар		
	$NaNO_2$	$Ba(NO_2)_2$	$Al(NO_2)_3$	изо- $C_4H_9ONO$	н- $C_5H_{11}ONO$	изо- $C_5H_{11}ONO$
Шеффер кислотаси (2-гидрокси-6-сульфонафталин)	95 (3соат)	97 (3соат)	98 (3соат)	90 (1,5 соат)	88 (1,5 соат)	94 (1.5 соат)

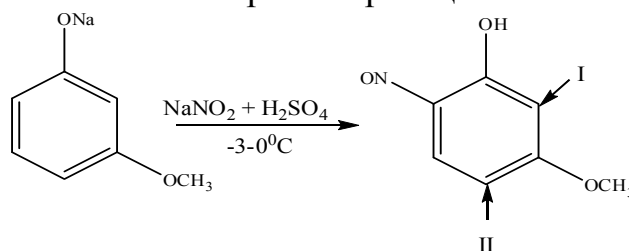
Жадвалдан кўриниб турибдики органик нитритлар иштирокида борадиган нитрозолаш реакцияларининг унуми ядрога электронодонор ўринбосарлар бўлганда анорганик нитритларга нисбатан пастроқ бўлиши лекин тезроқ кетиши аниқланди. Шеффер кислотасини нитрозолаш мисолида нитрозоловчи агентларнинг активлик қатори аниқланди: изо- $C_4H_9ONO >$  изо- $C_5H_{11}ONO >$  н- $C_5H_{11}ONO >$   $NaNO_2 >$   $Ba(NO_2)_2 >$   $Al(NO_2)_3$ . Тажрибадан олинган натижалар классик ва замонавий органик кимё адабиётлари маълумотлари билан мос келади.

### Мета ва пара ҳолатларида ўринбосарлари бўлган фенолларни нитрозолаш

Маълумки, электрофил заррача пассив бўлса реакцияга киришаётган ареннинг асослилиги муҳим аҳамиятга эга бўлади.  $NO^+$  катиони каби кучсиз электрофил зарра фақат асослилиги катта бўлган фаол ароматик бирикма билан яхши реакцияга киришади.

*м- Метоксифенолни нитрозолаш.* Кислота иштирокида натрий нитрит билан нитрозолаш. м-Метоксифенолнинг (3-гидроксианизол, 3-метоксифенол)  $-OCH_3$  гуруҳи электронодонор ўринбосар бўлиб, у нитрозолаш реакцияларида ҳосил бўладиган  $\sigma$ -комплекснинг мусбат зарядини камайтиради ва нитрозомажсулотлар ҳосил бўлишини осонлаштиради. м-Метоксифенол ядросидаги  $-OH$ , ва  $-OCH_3$  гуруҳлар 1 тур ориентатлари бўлиб кириб келаётган ўринбосарни о-, п- ҳолатларга йўналтиради ва келишилган ориентация қоидаси бўйича 5-метокси-2-нитрозофенол (асосий маҳсулот), 3-метокси-2-нитрозофенол (I), 3-метокси-4-нитрозофеноллар (II) аралашмаси ҳосил бўлади. Тажрибаларимизда асосий маҳсулотга I, II маҳсулот аралаш ҳосил бўлди. Асосий маҳсулот II маҳсулотдан колонкали хроматография ( $Al_2O_3$ ) усули билан ажратилди. Ажратилган маҳсулотнинг ЮҚХ сида иккита доғ бўлиб, улар м-метоксифенол ( $R_f=0,47$ ) ва 5-метокси-2-нитрозофенол ( $R_f=0,79$ ) га тўғри келади. Бунда эритувчилар системаси- этил спирти ва хлороформ 1:9

нисбатда олинди, очқич эса - йод буғлари. Тозаланган асосий модда - сарик рангга эга.  $T_{\text{суюк}}=82-83^{\circ}\text{C}$ . Олиб борилган реакция схемаси қуйидагича:



м-Метоксифенолни сульфат кислота иштирокида натрий нитрит билан нитрозолашда олинган натижалар қуйидаги 2 - жадвалда умумлаштирилди.

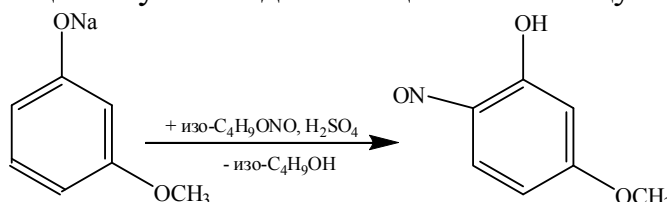
2- жадвал

м-Метоксифенолни натрий нитрит билан нитрозолаш натижалари

№	Реагентларнинг моль нисбатлари субстрат:NaOH:NaNO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Реакция вақти, соат	Реакция ҳарорати, °С	Совутувчи система	Маҳсулот унуми, %		
1	1:1:1:1	2,0	- 10	Муз: KCl	35		
			-5	Муз:H <sub>2</sub> O:NaCl	50		
			- 3 - 0	Муз:H <sub>2</sub> O:NaCl	55		
			0-3	Муз	49		
		3,0			59		
2	1:1:2:2	3,0	- 3 - 0	Муз:H <sub>2</sub> O:NaCl	59		
					4,0	74	
					4,0	74	
		3,0			+5	Музли сув	69
		3,0			-3-0	Муз:H <sub>2</sub> O:NaCl	71

Жадвалдан кўриниб турибдики, реакция давомийлигини 3.0 соатдан камайтириш, нитрозоловчи агент миқдорини субстратга нисбатан 2 миқдорий қисмдан ошириш ҳам, камайтириш ҳам олинган нитрозомаҳсулот унумининг камайишига сабаб бўлади. Энг юқори унум, реагентларнинг моль нисбатлари 1:1:2:2, ҳарорат  $-3-0^{\circ}\text{C}$  оралиғида бўлганда 74% ни ташкил этди.

м-Метоксифенолни изобутилнитрит билан нитрозолаш. Дастлаб маълум методика асосида янги изобутилнитрит синтез қилинди ва юқорида қайд этилган ускуна ва шароитларда м-метоксифенолни изобутилнитрит билан нитрозолаш реакцияси ўтказилди. Реакция схемаси қуйидагича:



Реакция маҳсулотининг ЮҚХ да гувоҳ модданинг (м-метоксифенол)  $R_f$  қиймати 0,47 га, 5-метокси-2-нитрозофенолнинг  $R_f$  қиймати 0,79 га тенг. Бунда эритувчилар системаси этил спирти : хлороформ 1:9 нисбатда, очқич - йод буғлари. Олинган модда сарик рангга эга.  $T_{\text{суюк}}= 82-83^{\circ}\text{C}$ .

м-Метоксифенолни изобутилнитрит билан нитрозолашда олинган натижалар қуйидаги 3 - жадвалда умумлаштирилди.

## м-Метоксифенолни изобутилнитрит билан нитрозолаш натижалари

№	Реакция вақти, соат	Реакция ҳарорати, °С ва совутувчи система	Маҳсулот унуми, %
м-Метоксифенол:изобутилнитрит: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> тегишлича 1:1:0.75			
1	1	+5(музли сув)	50
		0 (30:2 муз NaCl)	55
		-7 (30:3 Муз, KCl)	56
2	1.5	0 (30:2 муз, NaCl)	66
3	2		66
м-Метоксифенол:изобутилнитрит: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> тегишлича 1:1.5:1			
4	1.5	0 (30:2 муз, NaCl)	67
м-Метоксифенол:изобутилнитрит: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> тегишлича 1:2:1.2			
5	1.5	0 (30:2 муз, NaCl)	70
м-Метоксифенол:изобутилнитрит: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> тегишлича 1:3:1.5			
6	1.5	0 (30:2 муз, NaCl)	70

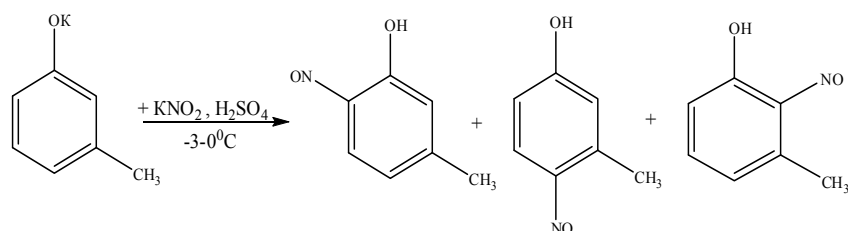
3-жадвалдан кўриниб турибдики, реакция давомийлигини 1.5 соатдан ошириш, нитрозоловчи агент миқдорини м-метоксифенолга нисбатан 2 нисбатдан ошириш, маҳсулот унумининг камайишига сабаб бўлади. Энг юқори унум, 0°С ҳароратда (совутувчилар системаси 30:2 муз+NaCl), олинган реагентларнинг моль миқдорлари 1:2:1.2 бўлганда 74% ни ташкил этди.

Ажратиб тозаланган 5-Метокси-2-нитрозофенолнинг ЯМР<sup>1</sup>H (400 МГц, δ, м.у. J/Гц) спектрида: 3.75 (-CH<sub>3</sub>), 10.1 (-OH), 6.53 -(CH); 6.62 (CH<sub>NO</sub> гуруҳга нисбатан о-), 7.53 (-CH<sub>NO</sub> гуруҳга нисбатан м-) протонларига хос кимёвий силжишлар мавжуд. ИҚспектрида эса (KBr, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>) ν<sub>OH</sub> = 3200 – 3450 см<sup>-1</sup>, ν<sub>C=C</sub> = 1580 – 1770 см<sup>-1</sup>, ν<sub>N=O</sub> = 1510 – 1410 см<sup>-1</sup>, ν<sub>C-O</sub> = 1193-960 см<sup>-1</sup>, δ<sub>CH<sup>2</sup></sub> = 800, 810 см<sup>-1</sup>, δ<sub>OH</sub> = 1410, 1220, 1280 см<sup>-1</sup>, -δ<sub>CH<sup>3</sup></sub> = 900, 920 см<sup>-1</sup> соҳадаги ютилишлар мавжуд.

Олинган нитрозомаҳсулотнинг барқарорлигини янада ошириш ва кўп марта ишлатиш мақсадида уни аввал модификацияланган полиакрилонитрил (ПАН) матричасига иммобиллаб, кейин металлларни аниқлашда қўлланилди. 5-Метокси-2-нитрозофенол Fe<sup>2+</sup> ионига селектив реагент эканлиги исботланди.

*м- Крезолни нитрозолаш*

Адабиётда м-крезолни кислотала иштирокида ишқорий металл нитритлари ёрдамида, хона ҳароратида нитрозоланиб, 3-метил-4-нитрозофенол синтез қилинган (унуми 4%). Маҳсулот унумининг пастлигига сабаб м-крезолнинг сувли аорганик нитрит эритмасида эримаслиги, нитрозоний катионини ҳосил қилишда HCl дан фойдаланилганлиги, реакцияни хона ҳароратида олиб борилганлиги, нитрит кислота бевосита реакцион муҳитда ҳосил қилинмаганлиги, ўтказилган нитрозолаш реакциясининг мақбул шароитлари топилмаганлиги шунингдек, асосий маҳсулотга 5-метил-2-нитрозофенол, 3-метил-2- нитрозофеноллар ҳам аралаш бўлишидир. Фақат 5-метил-2-нитрозофенол синтезига бағишланган систематик илмий тадқиқотлар деярли учрамаслиги сабабли ушбу реакциянинг мақбул шароитларини аниқлаш ва уни юқори унум билан олиш устида илмий тадқиқотлар олиб бордик. Реакция схемаси қуйидагича.



Моддалар колонкали хроматография усули ёрдамида бир-бирдан ажратилди ва тозаланди. Ажратилган асосий маҳсулот 5-метил-2-нитрозофенол бўлиб унинг тузилиши ПМР ва ИҚ спектрлари ёрдамида ўрганилганда унинг 5-метил-1-гидроксибензохинон монооксими кўринишида бўлиши аниқланди. Олинган модда оч сарик рангга эга. Суюқланиш температураси 79°C. Реакцияда аралаш маҳсулот таркиби юпқа қатламли хроматография усули билан *silufol* пластинкасида ўрганилганда унда иккита доғ борлиги маълум бўлди. Бу доғлардан бири реакцияга киришмай қолган мета-крезолга, иккинчи доғ эса реакция маҳсулоти 5-метил-2-нитрозофенолга мос эканлиги аниқланди. Биринчи модда учун  $R_f = 0.52$ , иккинчи модда учун эса  $R_f = 0,82$  Эритувчилар системаси этанол: хлороформ 1:9, очқич- йод буғлари. Олинган натижалар куйидаги 4 жадвалда умумлаштирилди.

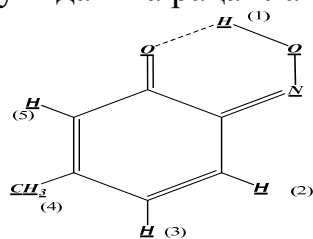
4-жадвал

м-Крезолни калий нитрит ёрдамида нитрозолаш натижалари

№	Реагентларнинг моль нисбатлари Субстрат : КОН : KNO <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Реакция вақти, соат	Реакция ҳарорати, °C	Совутувчи система:	Маҳсулот унуми, %
1	1:1:1:2	2,0	+10	-	14
			-5 - (-2)	Муз:NaCl	31
			-10- (-12)	Муз: KCl	31
		2,5	-3	Муз:NaCl	36
		3,0	-3		40
4,0	-3	40			
2	1:1:2:2	3,0	-3	Муз:NaCl	57
		3,0	-10	Муз: KCl	55
3	1:1:3:2	3,0	-3	Муз:NaCl	56
4	1:2:3:2	3,0	-3		55

Жадвалдан кўришиб турибдики, энг юқори унум - 3°C ҳароратда субстрат : КОН : KNO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ларнинг миқдорлари 1:1:2:2 бўлган ҳол учун 57.0% ни ташкил этади. Маҳсулот унумининг юқори бўлмаганлигини реакция шароитида м-крезолнинг оксидланиши билан тушунтириш мумкин.

5-Метил-2-нитрозофенолнинг ПМР спектрида мавжуд 5 та протонларнинг сигналлари куйидагича рақамланди.

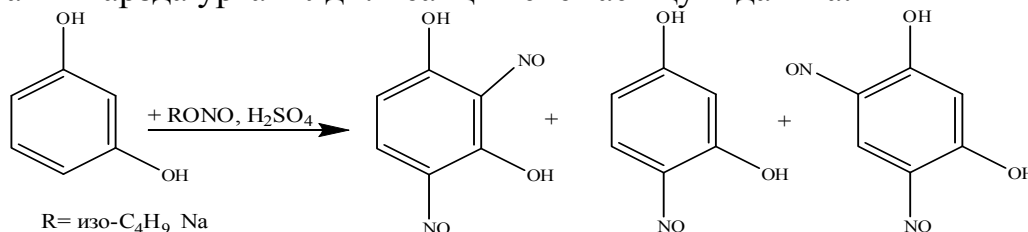


ЯМР<sup>1</sup>H (400 МГц, δ, м.у. J/Гц) спектрида 6.5 (3), 5.2 (2), 1.71 (4) 5.0 (5), 10.12 (1) протонларга хос ютилиш сигналлари бор. 5-Метил-2-нитрозофенолнинг ИҚ спектрида (KBr, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>) куйидаги ютилиш чизиқлари мавжуд: ν<sub>OH</sub> = 2010– 3450см<sup>-1</sup>, ν<sub>C=C</sub> = 1650 – 1760 см<sup>-1</sup>, ν<sub>N=O</sub> = 1410–1525 см<sup>-1</sup>,

$\nu_{C-O} = 1010-1193 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{OH} = 1218, 1280, 1390, 1410 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{CH(NO \text{ гурухга нисбатан } o-)} = 815 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{CH(NO \text{ гурухга нисбатан } m-)} = 900, 910, 920 \text{ см}^{-1}$ .

### м-Гидроксифенолни нитрозолаш

Анорганик нитритлар иштирокида 2,4-Динитрозо-5-гидроксифенолни олиш бўйича илмий тадқиқотлар адабиётларда мавжуд. Аммо бу реакциянинг унуми паст ва аралаш нитрозомаҳсулотлардан иборатлиги ўтказилган тадқиқотларнинг мақбул шароитлари топилмаганидан дарак беради. Резорцинни натрий нитрит ва изобутилнитрит иштирокида нитрозолаш реакциялари ва реакция унумининг турли омилларга боғлиқлиги систематик тарзда ўрганилди. Реакция схемаси қуйидагича:



Маҳсулотлар таркиби юпқа қатламли хроматография усули билан silufol пластинкасида ўрганилганда унда учта доғ борлиги маълум бўлди. Бу доғлардан биринчиси реакцияга киришмаган резорцин бўлиб, унинг  $R_f = 0,42$  га, иккинчиси мононитрозорезорциннинг  $R_f = 0,61$  га, учинчиси 2,4-динитрозорезорциннинг  $R_f = 0,55$  га тенг эканлиги аниқланди. Эритувчилар системаси сифатида 1:9 ва 1:1 нисбатда олинган этанол:ацетон ҳамда 96% ли этанол:толуолдан фойдаланилди. Колонкали хроматография ёрдамида ажратиб олинган 2,4-Динитрозорезорциннинг суюқланиш ҳарорати 162-163<sup>o</sup>C га тенг бўлиб, у адабиёт маълумотлари билан мос келди. Ажратилган маҳсулот сарғиш рангга эга. Реакция унуми 88 %.

Нитрозолаш жараёнида олинган ҳамма натижалар қуйидаги 5 - жадвалда умумлаштирилди.

5 - жадвал

м-Гидроксифенолни нитрозолаш натижалари

№	Реагентларнинг моль нисбатлари Субстрат: RONO : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Реакция вақти, соат	Реакция ҳарорати, °C	Совитувчи система	Моно- (1) ва динитрозо- (2) маҳсулотлар унуми, (%)
1	1:1:2 Натрий нитрит	2,0	+5 - 0	Муз	38 (1)
			-3-0	Муз:NaCl	40 (1)
			0	Муз:NaCl	40 (1)
		3,0	0		47 (1)
		4,0	0	47 (1)	
2	1: 2:2 Натрий нитрит	3	0	Муз:NaCl	88 (1,2) Шундан:
			0		50 (2), 38 (1)
		4	0		84 (1,2)
3	1:3:2 Натрий нитрит	3	0		78 (1,2)
4	2:1:2 Натрий нитрит	3	0	Муз:NaCl	45 (1,2)
5	1:2 Изобутилнитрит	1	0	Муз:NaCl	80
		2	0	Муз:NaCl	81(1,2) Шундан:
		3	0		20(2), 55 (1)
6		3	0		81

Жадвалдан кўришиб турибдики, резорцинни сульфат кислота иштирокидаги нитрозолаш реакциясида нитрозоловчи агент сифатида натрий нитритдан фойдаланилса реакция давомийлигини 3.0 соатдан камайтириш, нитрозоловчи агент миқдорини субстратга нисбатан 2 баробардан ошириш, субстрат концентрациясини ошириш, реакция ҳароратини 0°C дан пасайтириш маҳсулот унумининг камайишига сабаб бўлади. Реагентларнинг моль нисбатлари субстрат, NaNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, тегишлича 1:2:2 бўлганда, реакция 3.0 соат давомида олиб борилганда энг юқори унум (88%) кузатилди. Реакция 0°C ҳароратда изобутилнитрит иштирокида олиб борилганда м-Гидроксифенол ва изобутилнитрит 1:2 нисбатда бўлиб, нитрозолаш реакцияси давомийлиги қисқарди (2 соат). Қизиғи мононитрозомасулот кўпроқ ҳосил бўлди (60%) натрий нитрит иштирокида эса акси (38%) кузатилди. Бунга сабаб изобутилнитрит молекуласининг фазовий ҳажмдорлиги бўлиши мумкин. Хулоса қилиб айтиш мумкинки, м-Гидроксифенолни нитрозолаш реакцияси ўзига хос бўлиб, реакция унумига нитрозоловчи агентнинг тури ва ҳажми, реакция муҳитдаги эрувчанлиги ҳамда қарорлилиги ҳам салмоқли таъсир кўрсатади.

Ажратиб тозаланган маҳсулотнинг ЯМР<sup>1</sup>H спектрида (400 МГц, δ, м.у. J/Гц): 10.3 (1H, -OH), 9.83 (5H, -OH), 7.8 (3H, -CH), 6.58 (4H, -CH), 6.49 (6H, -CH) тегишли протон сигналлари кузатилди. Унинг ИҚ спектрида эса (KBr, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>) куйидаги ютилиш чизиқлари мавжуд: ν<sub>OH</sub> = 3300 – 3450 см<sup>-1</sup> – OH ; ν<sub>C=C</sub> = 1680 – 1760 см<sup>-1</sup> – C=C; ν<sub>N=O</sub> = 1524 – 1405 см<sup>-1</sup>; ν<sub>C-O</sub> = 1183 - 960 см<sup>-1</sup> – C – O- ; δ<sub>OH</sub> = 1410, 1220, 1280 см<sup>-1</sup> – OH; δ<sub>CH<sub>NO</sub></sub> гуруҳига нисбатан о- = 800, 810 см<sup>-1</sup>; δ<sub>CH<sub>NO</sub></sub> гуруҳига нисбатан м- = 905, 922 см<sup>-1</sup>.

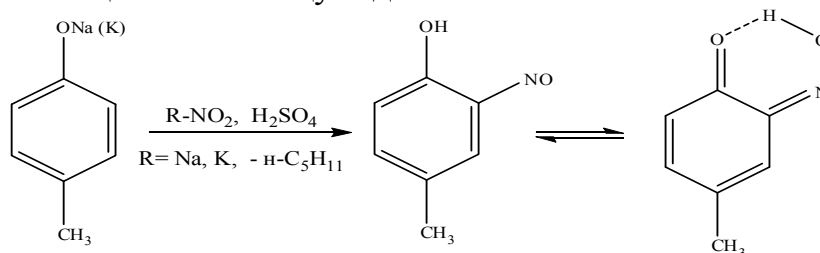
Пара ҳолати алмашинган фенолларни кислотали шароитда нитрозолаш реакциялари регеоселектив боради ва гидроксил гуруҳга нисбатан о- ҳолат- нитрозоланади. Кронхейм мис тузлари иштирокида п-ҳолатида галоген ва метил гуруҳлари бўлган феноллардан о-нитрозофенолларни хелат комплекс тарзида олиш билан боғлиқ синтезларни (реакция 50 соат давом этган, унуми 23%) амалга оширган. Ҳосил бўлган нитрозофенол оксидланиб нитрофенолгача ўтиши мумкин. Пара – ҳолатида ўринбосарлари бўлган фенол ҳосилаларидан п- крезол, п- метоксифенол, п-хлорфенол, п- нитрофенолларнинг кислотали муҳитдаги нитрозолаш реакциялари ўрганилди.

*п- Крезолни нитрозолаш.* п- Крезол сувда эрмайдиган органик модда бўлганлиги боис дастлаб у этанолда эритилиб сўнг кислотали муҳитда анорганик нитритлар билан нитрозолаш реакциялари адабиёт манбаларида келтирилган. Масалан: 2-NO-4-R-5-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>C<sub>6</sub>HOK типдаги нитрозофеноллар синтезида 4-R = -CH<sub>3</sub>, - учламчи C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 5-R<sup>1</sup>=6-R<sup>2</sup> = H бўлган ҳол учун реакция вақти 50-70 соат бўлганда реакция унуми тегишлича 23 ва 66.5% ни ташкил этиши қайд қилинган.

Бундан кўришиб турибдики, п-крезолни нитрозолаш реакциялари узоқ давом этади, комплекс ҳосил қилувчи тузлар (мис сульфат, никель сульфат) ишлатилади. Реакция унумига таъсир этувчи омиллар ўрганилмаган. Шу



сабабли п-крезолни нитрозолаш реакциясининг мақбул шароитларини аниқланди. Бунда эритувчилар, мис ёки никель тузлари ишлатилмайди ва кам вақт сарфланади. Реакция схемаси қуйидагича:



Реакция маҳсулотлари аралашмаси ЮҚХ ёрдамида ўрганилди. Эритувчилар: Бензол ( $R_{\text{п-крезол}} = 0,42$ ), Толуол ( $R_{\text{п-крезол}} = 0,40$ ). Бензол ( $R_{\text{ф2-нитрозо-4-метилфенол}} = 0,75$ ), Толуол ( $R_{\text{ф2-нитрозо-4-метилфенол}} = 0,72$ ). Очкич: йод буғлари. Суюқланиш температураси  $81^{\circ}\text{C}$ . Олинган натижалар қуйидаги 6 -жадвалда келтирилган:

6 - жадвал

п-Крезолни нитрозолаш реакцияларининг натижалари

№	Реагентларнинг моль нисбатлари п-крезол: $\text{NaNO}_2$ (RONO): $\text{KOH}$ : $\text{H}_2\text{SO}_4$	Реакция вақти, соат	Реакция харорати, $^{\circ}\text{C}$	Совутувчи система	Маҳсулот унуми, %
1	1:1:2:1 $\text{NaNO}_2$	3	0	Музли сув	30
		3	+5-0	Музли сув	25
		4	0	Муз: Ош тузи	42
		5	0	Муз: Ош тузи	42
2	1:2:2:1 $\text{NaNO}_2$	4	0	Муз: Ош тузи	61
		5	0	Муз: Ош тузи	61
3	1:1,5 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}$	2	-2	Муз: Ош тузи	52
4	1:1,5:1( $\text{H}^+$ ) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}$	2	-5	Муз: Ош тузи (30:1)	56
		3	-10	Муз: Ош тузи (30:1)	56

Жадвалдан кўришиб турибдики, п-крезолни нитрозолаш реакциялари натрий нитрит иштирокида нитрозоловчи агент бевосита реакция муҳитида ҳосил қилинганда реагентлар - п-крезол:  $\text{NaNO}_2$  :  $\text{KOH}$  :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ларнинг моль миқдорлари тегишлича 1:2:2:1 бўлганда, 4 соат, харорат  $0^{\circ}\text{C}$  да 61 % унум билан, 1:1:1 нисбатда  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}$  иштирокида, совутувчи система сифатида муз: ош тузи (30:1 масса нисбатда), 2 соат давомида олиб борилганда эса 56% унум билан боради.

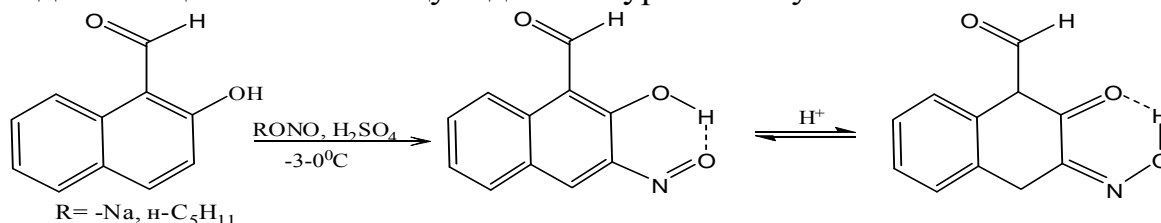
Реакция маҳсулотининг тузилиши ИҚ-ва ПМР спектрлар ёрдамида аниқланди. Олинган бирикманинг тузилиши ЯМР<sup>1</sup>Н спектри ёрдамида ўрганилганда гидроксил гуруҳнинг протон сигналлари кучли магнит майдонига силжиганлигидан ички молекуляр водород боғ ҳосил бўлганлиги ва маҳсулот асосан оксим кўринишда эканлиги аниқланди.

Пара хлорфенол ва пара нитрофенолларнинг нитрозолаш реакциялари ҳам шунга ўхшаш шароитларда боради.

### β - Нафтол ҳосилаларининг синтези ва уларни нитрозолаш

β-Гидроксинафтадьегид (ГНА) ни нитрозолаш. ГНА- ишқорий муҳитда β – нафтолнинг этанолдаги эритмасига хлороформ таъсир этирилишдан олинди.

Олинган маҳсулот - 2-гидрокси-1-нафтальдегид сарик рангли модда бўлиб, у 90-92<sup>0</sup>С да суюкланади. Бу адабиёт маълумотида мос. Олинган ГНА нитрозоланди. Олинган бу моддани нитрозолаш реакциясининг унуми 62 % бўлиб, у сарғиш-яшил рангда. 108<sup>0</sup>С да суюкланиб парчаланаяди, 143<sup>0</sup>С дан юқорида эса қорайиб кетади. Спирт ва эфирларда яхши эрийди. Олинган о – нитрозомаҳсулот таутомерия туфайли куйидаги монооксим кўринишда ҳам бўлади. Реакция схемасини куйидагича кўрсатиш мумкин:



Маҳсулот таркиби юпқа қатламли хроматография усули билан *silufol* пластинкасида ўрганилганда унда иккита доғ борлиги маълум бўлди. Бу доғлардан бири 2-гидрокси-3-нитрозо-1-нафтальдегид (ГННА) нинг нафтохинон монооксими эканлиги аниқланди. Иккинчи доғ (R<sub>f</sub>=0,58) реакцияга киришмай қолган ГНА эканлигини гувоҳ модда орқали аниқланди. Реакция маҳсулоти ГННА нинг нафтохинон монооксими учун R<sub>f</sub> = 0,67. Эритувчилар системаси этил спирт : ацетон 2:1 нисбатда, очкич йод буғлари.

ГННА синтезидаги реагентлар моль нисбатлари, ҳарорат ва реакция давомийлиги куйидаги 7-жадвалда умумлаштирилди.

7- жадвал

ГНА ни нитрозолаш натижалари

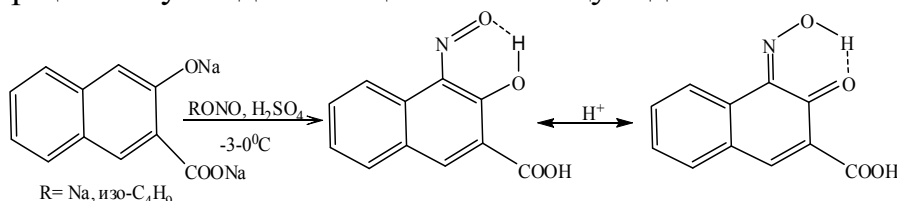
Реагентларнинг моль нисбатлари ГНА: NaOH : NaNO <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Реакциянинг давомийлиги, соат	Реакция ҳарорат и, <sup>0</sup> С	Реакция унуми, %
1:1:1:2	2,0	0	50
		0-5	45
	3,0	0	57
			58
1:1:2:2	3,0		62
1:1:2,5:2	3,0		62
ГНА: n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ONO <sub>(янги)</sub> : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1: 1: 1.5 бўлганда	1,0	55	
	1,5	60	
ГНА: n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ONO <sub>(янги)</sub> : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1: 2: 1.5 бўлганда	1,5	60	

Жадвал маълумотларидан кўриниб турибдики, натрий нитрит билан нитрозолашда реакция давомийлигини 3 соатдан ошириш, нитрозоловчи агент миқдорини ГНА га нисбатан 2 моль нисбатдан ошириш ва ҳароратни 0<sup>0</sup>С дан ошириш маҳсулот унумининг камайишига сабаб бўлади. n-Амилнитрит билан нитрозолашда эса реакция давомийлигини 1,5 соатдан ошириш, нитрозоловчи агент миқдорини 2Г1НА га нисбатан 1 моль нисбатдан ошириш ва ҳароратни 0<sup>0</sup>С дан ошириш маҳсулот унумининг камайишига сабаб бўлиши аниқланди. Энг юқори унум реагентларнинг моль нисбатлари ГНА:NaOH: NaNO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> тегишлича 1:1:2:2 бўлганда 0<sup>0</sup>С температурада 62 % ни, ГНА: n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ONO : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> лармиқдорий нисбати 1: 1: 1.5 бўлганда 60% ни ташкил этди.

ГННА нинг ПМР спектрида (400 МГц,  $\delta$ , м.у. J/Гц) 7 та протон сигналлари кузатилди: 10,3 м.у.да (1H -CHO), 11,8 м.у.да (2H,- OH), 5.3 м.у.да (3H), 7.6 м.у.да (4H), 5,75 м.у.да (5H), 7.9 м.у.да (6H), 5,85 м.у. (7H) га тегишли турли протонларнинг сигналлари кузатилди. Ички молекуляр водород боғланиш туфайли 2H сигналлари кучсиз майдонга силжиганлигидан ГННА асосан нафтохинон монооксими кўринишида бўлади деб хулоса қилиш мумкин. ГННА нинг ИҚ спектрида (KBr,  $\nu_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{C=O}} = 3398,01 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C ar}} = 1457, 48 - 1590,30 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{C-N}} = 1077,12 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{N=O}} = 1620,91 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{оксим}} = 1651,77 \text{ cm}^{-1}$  соҳаларда кимёвий ютилишлар мавжуд.

### 3-Гидрокси-2-нафтой кислота (ГНК)ни нитрозолаш

Лабораторияда мавжуд бўлган 3-Гидрокси-2-нафтой кислота ( $\beta$ -оксинафтой кислота, БОН-кислотаси) этил спиртдан қайта кристаллаб тозаланди. Суюкланиш температураси адабиёт маълумотлари билан мос келди.  $T_{\text{суюк}} = 222-223^{\circ}\text{C}$ . Оч сариқ рангли кристалл. Тозалангандан сўнг юқорида келтирилган шароитларда нитрозоланди. Унум 81%. Олинган модда 2 марта этанолда ювилди ва қайта кристаллангандан кейин тўқ сариқ рангга эга.  $T_{\text{суюк}} = 181^{\circ}\text{C}$ . Нитрозомахсулот кислотали муҳитда таутомерияланади туфайли қуйидаги монооксим кўринишида ҳам бўлади. Реакцияда аралаш маҳсулотлар ҳосил бўлмади. Реакция схемаси қуйидагича:



3-Гидрокси-4-нитрозо-2-нафтой кислота (ГНК) ЮҚХ сида  $R_f = 0,72$ , 3-гидрокси-2-нафтой кислота (гувох) учун эса  $R_f = 0,46$  (эритувчилар системаси этил спирти : ацетон 2:1 нисбатда, очкич - йод буғлари).

ГНК ни нитрозолаш реакциясида реагентлар моль нисбатлари, ҳарорат ва реакция давомийлиги қуйидаги 8-жадвалда умумлаштирилди.

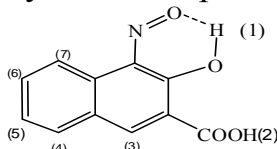
8- жадвал

ГНК ни нитрозолаш натижалари

Реагентларнинг моль нисбатлари ГНК: NaOH: NaNO <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Реакциянинг давомийлиги, соат	Реакция ҳарорати, °C	Реакция унуми, %
1: 1: 1: 2	1	+5-0	52
1: 1: 2: 2,5	1		65
	2	0	69
	2.5		77
	3	-3	82
	4		82
1:1:3:2,5	3		82
ГНК: изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONO <sub>(янги)</sub> : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> бўлганда			
1: 1: 1.5	1	0	64
		-3	69
	1,5	-3	78
2	78		
1.5	60		
1: 2: 1.5			60
	2		60

Жадвалдан кўриниб турибдики, энг юқори унум  $-3^{\circ}\text{C}$  хароратда реагентларнинг моль нисбатлари ГНК : NaOH:  $\text{NaNO}_2$  :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  тегишлича 1: 1: 2 : 2.5 бўлганда 82 % ни, ГНК: изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONO}$ :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  тегишлича 1: 1: 1.5 нисбатда олинганда эса  $-3^{\circ}\text{C}$  да 78% ни ташкил этди.

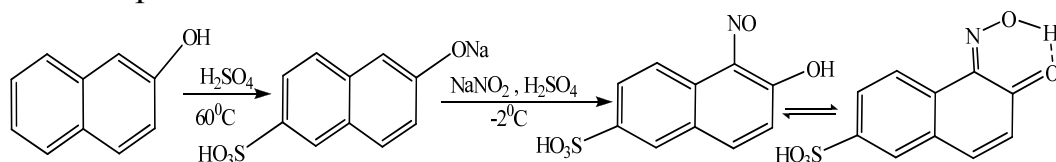
ГНК нинг ЯМР<sup>1</sup>H (400 МГц,  $\delta$ , м.у. J/Гц) спектрида 7 та протон сигналлари кузатилди ва уларни қуйидагича рақамланди:



12,2 (1H), 12,68 (2H), 8,94 (3H), 7,65 (4H), 7,38 (5H), 8,15 (6H) 8,1 (7H) м.у да протон сигналлари кузатилди. 1H сигналларининг кучсиз майдонга силжиганлиги олинган нитрозосмаҳсулотда кучли ички молекуляр водород боғ борлигини кўрсатади. ГНК кислотанинг ИҚ спектрида  $\nu_{\text{C=O}} = 3020,60 - 3109,79 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C ароматик}} = 1556,52 - 1620,89 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-N}} = 1077,75 - 1152,50 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{N=O}} = 1460,18 - 1620,89 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{COOH}} = 1684,36-1740,28 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{CH аромат}} = 3020,60-3109,79 \text{ cm}^{-1}$  ютилиш частотаси мавжуд.

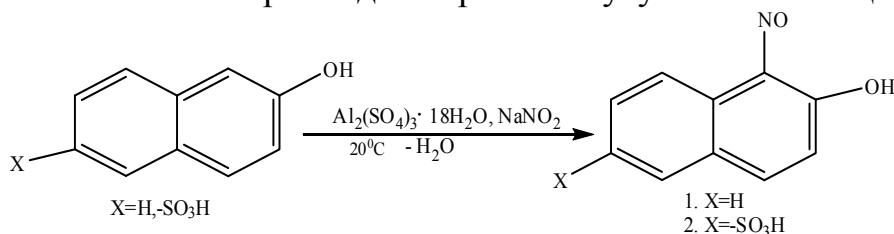
### Шеффер кислотаси (2-гидрокси-6-сульфонафталин) синтези ва уни нитрозолаш.

Нафтол бирикмаларини сульфолаш жуда нозик синтез ҳисобланади. Сабаби у хароратга боғлиқ равишда бориб, хароратнинг ўзгариши ( $5^{\circ}\text{C}$  га ўзгариши ҳам) ҳар хил нафтолсульфо кислоталар аралашмасининг ҳосил бўлишига олиб келади. Масалан:  $\beta$ -нафтолни айнан 6 ҳолатига сульфолаш  $60^{\circ}\text{C}$  хароратда боради. Бунда температуранинг катъий назорат қилиш лозим чунки температура  $3^{\circ}\text{C}$  га ошса G, R ва Бавар кислоталари аралашмаси ҳосил бўлади. Шеффер кислотаси синтези маълум методика асосида термостат U-10 (Германия) да 12 соат давомида олиб борилди. Олинган маҳсулотнинг физик-кимёвий константалари адабиёт маълумотларига тўла мос келади.  $T_{\text{суюк}} = 125^{\circ}\text{C}$ . Унум 61%. Олинган Шеффер кислотасининг натрийли тузи нитрозоланди. Маҳсулотнинг ҳосил бўлиши ва таутомерияси қуйидаги схемада келтирилди:



Олинган ва қайта кристаллаб тозаланган модда тўқ сарик рангга эга бўлиб,  $236^{\circ}\text{C}$  да суюқланиб парчalandи. Олинган маҳсулот сув, спирт, эфирларда яхши эрийди. Унум 95%. Маҳсулот таркиби юпқа қатламли хроматография усули билан *silufol* пластинкасида ўрганилганда унда битта доғ борлиги маълум бўлди. Бу доғ 2-гидрокси-1-нитрозо-нафталин-6-сульфо кислотанинг нафтохинон монооксими эканлиги аниқланди.  $R_f = 0,75$  га тенг бўлиб эритувчилар системаси сифатида сув : ацетон, 2:1 нисбатда олинди. Гувоҳ модда сифатида Шеффер кислота олинган бўлиб,  $R_f = 0,51$  га тенг. Очқич сифатида йод буғларидан фойдаланилди.

*β*- Нафтол ва унинг 6-сульфоҳосиласини хона шароитида нитрозолаш. Маълумки, нитрозолаш реакциялари паст ҳароратда боради. Бунинг учун муз ва қўшимча совутувчи системалар керак бўлади. Қўшимча совутгичлар тайёрлашда муз билан асосан электролитлар (NaCl, KCl каби тузлар) аралашмаси ишлатилганлиги сабабли улар реакция олиб борилаётган реакторни каррозияга учратиши мумкин. Шу сабабли β-нафтол ва унинг 6-сульфоҳосиласини хона шароитида нитрозолаш усули ишлаб чиқилди:



Олинган (1) ( $T_{\text{суюк}} = 106\text{-}107^\circ\text{C}$ ) ва (2) ( $T_{\text{суюк}} = 236^\circ\text{C}$  дан юқорида парчаланadi) нитрозомаҳсулотларнинг физик-кимёвий константалари адабиёт маълумотлари билан тўла мос тушади. Олинган (1) маҳсулот 1-нитрозо-2-нафтол оч сариқ рангли модда бўлиб, сувда яхши эримайди лекин этил спирти, бензол ва мураккаб эфирларда яхши эрийди.  $R_f = 0,88$  га тенг бўлиб, эритувчилар системаси сифатида хлороформ – ацетон 9:1 нисбатда ишлатилди. Очқич - йод буғлари. (2) Маҳсулот – 6-гидрокси-5-нитрозо-2-нафталинсульфоқислота сувда жуда яхши эрийди, этил спиртида, бензол ва этилацетатда яхши эримайди.  $R_f = 0,75$  га тенг бўлиб, эритувчилар системаси сифатида этил спирт – ацетон 2:1 нисбатда ишлатилди. У оч сариқ рангли модда. Реакция унуми 1- ва 2- маҳсулотлар учун тегишлича 80% ва 97% ни ташкил этади.

(2)- Нитрозомаҳсулотнинг ЯМР<sup>1</sup>H (400 МГц,  $\delta$ , м.у. J/Гц) спектридаги сигналлар 10.1 (OH<sup>2</sup>), 7.3 (H<sup>3</sup>), 8.25(H<sup>4</sup>), 7.6 (H<sup>5</sup>), 2,1 (SO<sub>3</sub>H<sup>6</sup>), 7.26 (H<sup>7</sup>), 8.3H<sup>8</sup> протонларга тегишлидир. Бунда 2 протон сигналлари ички молекуляр водород боғ ҳосил бўлиши ҳисобига кучсиз майдонга силжиган. Олинган маҳсулот таутомер мувозанат ҳолатда бўлади. (2) Нитрозомаҳсулотнинг ИҚ спектрида қуйидаги ютилишлар бор: 3023,64 – 2886,82 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1585,46-1644,83 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ); 1464,84-1621,56 ( $\delta_{\text{N=O}}$ ); 1070,65 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ); 1644,83 ( $\nu_{\text{оксим}}$ ); 3003,64-3062( $\nu_{\text{арен}}$ ); 875, 765 ( $\nu_{\text{C-H алм. арен}}$ ) см<sup>-1</sup>. Олинган (2) маҳсулот оч сариқ рангга эга бўлиб, унинг кислотали шароитда никель (II) иони билан ҳосил қилган комплекси зарғалдоқ ранглидир.

Олинган ҳамма нитрозофенолларнинг баъзи d металлар билан ҳосил қилган комплексларини сорбцион-фотометрик хусусиятлари ва бошқа аналитик тавсифлари ЎЗМУ аналитик кимё кафедраси ходимлари томонидан чуқур ўрганилиб, амалиётга жорий этилди.

Диссертациянинг **III бобида** тажрибавий қисм, фойдаланилган реактивлар тавсифи берилган, тадқиқот ҳамда кимёвий ўзгаришларни олиб бориш методикалари келтирилган.

## ХУЛОСАЛАР

1. Илк бор м- метоксифенол, м-, п- крезоллар, м-гидроксифенол, п-хлорфенол, п-нитрофенол,  $\beta$ -гидроксинафтой кислота,  $\beta$ -гидроксинафтаальдегид ва Шеффер кислотасининг аорганик ва органик нитритлар билан айнан о-ҳолатга региоселектив нитрозолаш реакциялари ўтказилиб, тегишлича о-нитрозофеноллар олинди. Реакциянинг боришига ва маҳсулот унумига субстрат-реагент табиати ва миқдори, гидролизланиш хусусиятлари, ҳарорат, реакция давомийлиги, нитрозоловчи агентнинг органик фазадаги эрувчанлиги таъсир қилиши аниқланди. Региоселектив нитрозолаш маҳсулотларининг таркиби хроматографик анализ (ЮҚХ, КХ) ёрдамида, тузилиши эса ИҚ-, ЯМР<sup>1</sup>Н спектрлари ёрдамида исботланди.

2.  $\beta$  - нафтол ва унинг 6- сульфохосиласини хона ҳароратида юқори унум (97%) билан нитрозолашнинг янги усули таклиф қилинди.

3. Электронодонор ўринбосарлари бўлган фенол ва нафтолларни айнан о- ҳолатга региоселектив нитрозолашда органик нитритлар иштирокида борадиган нитрозолаш реакцияларининг унуми аорганик нитритларга нисбатан пастроқ бўлиши кўрсатилди.

4. Илк бор Шеффер кислотаси мисолида органик ва аорганик нитритлар билан региоселектив нитрозолаш реакцияларида нитрозоловчи агентларнинг фаоллик қатори  $Al(NO_2)_3 \geq Ba(NO_2)_2 > NaNO_2 > \text{изо-}C_4H_9ONO > \text{изо-}C_5H_{11}ONO > n-C_4H_9ONO$  таклиф этилди.

5. Синтез қилинган о-нитрозофенолларнинг баъзи d- металлларни аниқлашда ўзининг чет эл аналогларига нисбатан сезгирлиги, селективлиги ва қайта ишлатиш мумкинлиги билан устунлиги исботланди

6. Биринчи марта 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтой кислота кобальт (II) ионига ўта сезгир ва селектив реагент эканлиги ва унда каучук вулканизациясини тезлатиш хоссаси борлиги аниқланди. У 121<sup>0</sup>С ҳароратда наирит А ва неопрен W асосидаги тўлдирилмаган резиналар аралашмасини чет эл аналогига нисбатан 5 марта тез вулканлайди ва резина сифатини яхшилайтиди.

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

---

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

**НУРМУХАММАДОВ ЖАЛОЛИДДИН ШЕРМУХАММАД УГЛИ**

**РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ НИТРОЗИРОВАНИЕ МЕТА-, ПАРА-  
ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ И ПРОИЗВОДНЫХ  $\beta$ -НАФТОЛА**

**02.00.03– Органическая химия**

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

**Ташкент – 2017**

**Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за В2017.1.PhD/К9**

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещён на веб-странице Научного совета по адресу [ik-kimyo.nuu.uz](http://ik-kimyo.nuu.uz) и информационно-образовательном портале «Ziyonet» ([www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz)).

**Научный руководитель:** **Таджимухамедов Хабибулла Сайфуллаевич**  
кандидат химических наук, доцент

**Официальные оппоненты:** **Махсумов Абдулхамит Гафурович**  
доктор химических наук, профессор

**Ходжаниязов Хамид Уткирович**  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник

**Ведущая организация:** Самаркандский государственный университет

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г. в \_\_\_ часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.K.01.03. при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4. Тел.: (99871) 227-12-24, факс: (99824) 246-53-21; 246-02-24. E-mail:chem0102@mail.ru. Здание физического факультета Национального университета Узбекистана).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за № \_\_\_). Адрес: 100095, г. Ташкент, ул. Университетская, 4, Административное здание Национального университета Узбекистана.

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 года.  
(протокол рассылки № \_\_\_ от \_\_\_\_\_ 2017 года).

**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.

**А. К. Абдушукуров**  
Председатель научного  
семинара при Научном совете по  
присуждению учёных степеней, д.х.н.



## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))**

**Актуальность и востребованность темы диссертации** На сегодняшний день в мире большинство химических соединений, применяющиеся для развития отраслей экономики в особенности сельского хозяйства, строительства, нефте-газовой, медицинской, фармацевтической сфер являются веществами, получаемые в результате целевого органического синтеза потребность к которым увеличивается с каждым днём. Исходя из закона рыночной экономики “потребность - предложение” при обеспечении потребностей нашего народа органическими продуктами посредством увеличения объёма и качества этих продуктов, применяемые в обществе большое место принадлежит органическую химию.

Ароматические нитрозосоединения в мировой химической промышленности применяются в качестве веществ, придающие устойчивых красок в производстве лаков и красок, в получении цветных стекол, в качестве исходного сырья и связующих веществ для современных дорогостоящих лекарственных средств в медицине, в синтезе нитро-, аминсоединений и аминокислот, в качестве модификаторов строительных материалов, в качестве основного сырья в получении сернисто-тиазиновых устойчивых красок, применяемых при крашении хлопчатобумажных тканей, в качестве красящих соединений в жидких лазерных системах и типографиях.

За годы независимости Республики особое внимание уделено химическому производству доступных и качественных новых импортозамещаемых, экспортноориентированных продуктов на основе местного сырья и полуготовых химических реагентов. В этом направлении достигнуты значительные результаты в производстве различных фармацевтических продуктов химической промышленности а также при анализе и выделении благородных, токсичных металлов. Следует отметить, что несмотря на богатые природные ресурсы, в частности, запасов нефтегаза, цветных металлов, проводимые работы по их анализу и очистке не соответствуют сегодняшним требованиям. Исходя из Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан, направленной на «дальнейшую модернизацию и диверсификацию промышленности путем перевода его на качественно новый уровень, направленного на опережающее развитие высокотехнологичных обрабатывающих отраслей, прежде всего по производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов»<sup>1</sup> определены важнейшие задачи. В этом направлении важное значение имеет целенаправленный синтез не имеющих аналогов а Республике редких, импортзамещаемых и экспортноориентированных органических веществ путём изучения реакций региоселективного нитрозирования производных м- и п- замещенных фенолов и β-нафтола.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит на выполнение задач, предусмотренных в Постановлениях Президента Республики Узбекистан № ПП-1442 от 15 декабря 2010 года «Перспективы развития производства на 2011-2015 годы в Республике Узбекистан», № ПП-1961 от 30 апреля 2013 года «О дополнительных мерах по увеличению производства и расширению ассортимента отечественных потребительских товаров», от 14 марта 2017 года №ПП-2831 «О дополнительных мерах по повышению эффективности проектных работ в базовых отраслях экономики», в Указе Президента Республики Узбекистан №УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

**Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологии Республики.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии Республики VII. «Химическая технология и нанотехнология».

**Степень изученности проблемы.** Во всех промышленно развитых государствах мира интенсивно проводятся исследования связанные с изучением и целевым использованием реакций нитрозирования ароматических соединений. В частности W. Dettwyler, S. Hockessin изучали нитрозирование сульфамидных производных нафтолов, галогенсодержащих некоторых фенолов и нафтолов, Oskar Baudisch изучал новых способов получения о-нитрозофенолов методом окисления, Stig Veibel, I.Mitteil изучали способов образования катиона нитрозония, влияния температуры на состав о-, м-, п- продуктов, образующиеся при нитрозировании. Rachel Bolzan, Mark Rayson, Erik Kennedy, John Mackie проводят исследования по применению оксидов азота в нитрозировании, N.Fayad, H.Taghreed, F.Ghanim занимаются исследованием антибактериальных свойств хелатных комплексов 1-нитрозо-2-нафтола с двухвалентными солями тяжёлых металлов меди, кадмия, никеля, цинка и марганца. М.С.Товбис, М.Субоч и их ученики проводят исследования, связанные с синтезом, физико-химическими свойствами а также применением полученных нитрозопродуктов.

Впервые в нашей Республике исследованиями по нитрозированию алфатических соединениях, фенолов и краун эфиров, имеющие различные заместители занимаются А.К. Ташмухамедова, Х.С. Таджимухамедов, А.Г. Махсумов и И.А. Абдугафуров а З.А.Сманова, Н.Т.Турабов- по определению аналитических свойств полученных нитрозопродуктов. По литературным данным, исследования связанные с региоселективным нитрозированием производных м- и п-замещенных фенолов и  $\beta$ -нафтола, определением оптимальных условий реакций нитрозирования не проводятся систематическ. Поэтому решение проблемы определения оптимальных условий синтеза

---

<sup>1</sup>Указ Президента Республики Узбекистан УП- 4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

нитрозосоединений на основе замещенных фенолов и нафтолов, использования их в различных целях – является важным для развития химической промышленности нашей Республики.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения.** Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ фундаментальных проектов Национального университета Узбекистана Ф-7-22 «Региоселективное нитрозирование фенола» (2012-2016 г.г.).

**Целью исследования** является реакции региоселективного нитроирования производных мета- и пара- замещенных фенолов и  $\beta$ -нафтола и выявление области применения синтезированных веществ.

**Задачи исследования:**

проведение реакций региоселективного нитроирования производных фенола и  $\beta$ -нафтола имеющие в м-, и п- положениях алкокси-, алкил-, галоген-, гидроксигрупп, нитро-, карбонил-, сульфо и карбоксильных групп азотистой кислотой а также органическими нитрозирующими агентами;

определение оптимальных условий реакций нитроирования, влияние относительных количеств субстрата и реагентов, температуры на течение реакций, а также отдельных закономерностей, свойственные реакциям нитроирования;

доказательство строения полученных продуктов региоселективного нитроирования с помощью хроматографических, физико-химических исследований;

внедрение синтезированных новых нитрозосоединений в практику в качестве реагентов определения тяжёлых, ядовитых d - металлов в воде, почвах и других объектах, а также в качестве ускорителей вулканизации каучуков.

**Объектами исследования** являются производные фенола и  $\beta$ -нафтола, имеющие в м-, п- положениях алкокси-, алкил-, галоген-, гидроксигрупп, нитро-, карбонил-, сульфо и карбоксильных групп, нитрозирующие агенты- азотистая кислота и алкилнитриты.

**Предметом исследования** является органический синтез, химические превращения, реакции электрофильного замещения, реакции нитроирования и её своеобразные свойства, физико-химические свойства нитрозофенолов, нитрозо-оксимная таутомерия, методы современной органической химии.

**Методы исследования.** Классические и современные методы органической химии, хроматографический анализ (ТСХ, КХ), реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре, ИК-, ЯМР<sup>1</sup>Н спектроскопия.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

систематическое нитроирование производных фенола и  $\beta$ -нафтола, имеющие в м- и п- положениях алкокси-, алкил-, галоген-, гидроксигрупп, нитро-, карбонил-, сульфо- и карбоксильных групп неорганическими и органическими нитрозирующими агентами;

впервые определено, что реакции региоселективного нитрозирования органическими нитритами фенола и  $\beta$ -нафтола, с электронодонорными заместителями протекают медленнее по сравнению с нитрозированием неорганическими нитритами;

создан следующий ряд активности нитрозирующих агентов на примере нитрозирования кислоты Шеффера:  $Al(NO_2)_3 \geq Ba(NO_2)_2 > NaNO_2 > \text{изо-}C_4H_9ONO > \text{изо-}C_5H_{11}ONO > n-C_4H_9ONO$  в кислой среде;

определено, что синтезированные о-нитрозопродукты являются веществами по высокой чувствительности, в большинстве селективными, отличительными для повторного использования из-за образования растворимых соединений с d-металлами, сравнению с реактивом Ильинского, используемого в настоящее время;

впервые разработан новый метод нитрозирования  $\beta$ -нафтола и его б-сульфопроизводного при комнатной температуре.

#### **Практические результаты исследования:**

найдена возможность использования полученных новых о-нитрозофенолов в качестве импортзамещаемых соединений при экспресс-определении тяжёлых и ядовитых d-металлов в орошаемых водах сельского и водного хозяйства, в почвах и других объектах;

впервые найдено, что нитрозосоединения, полученные на основе производных  $\beta$ -нафтола резко уменьшает время вулканизации каучуков по сравнению с зарубежным ускорителем вулканизации «картакс» и улучшает качество резины;

впервые найдено, что микроконцентрированный раствор 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойной кислоты является сверхчувствительным реагентом на ион кобальта (II);

найжены оптимальные условия региоселективного нитрозирования моно- и биядерных фенолов с различными заместителями именно в орто-положение и разработана новая методика нитрозирования фенолов при комнатной температуре.

**Достоверность результатов исследования.** Она определяется применением общепринятых современных и классических методов органической химии, в частности, использованием хроматографического анализа (ТСХ, КХ), доказательством строения продуктов реакций с помощью ИК- и ПМР спектров.

**Научная и практическая значимость результатов исследования**  
Научное значение результатов исследования является то, что впервые найдены оптимальные условия региоселективного о-нитрозирования производных фенола и  $\beta$ -нафтола с алкокси-, алкил-, галоген-, гидроксид-, нитро-, карбонил-, сульфо- и карбокси- заместителями в м- и п- положениях, разработан новый способ нитрозирования фенолов.

Практическое значение результатов исследования определяется тем, что полученные новые вещества могут применяться при качественном и количественном определении ядовитых, тяжёлых d-металлов в орошаемых водах, почвах и других объектах, получены новые импортзамещаемые и

экспорториентированные ускорители вулканизации каучуков в производстве резин.

**Внедрение результатов исследования.** На основе результатов нитрозирования производных фенола и  $\beta$ -нафтола с алкокси-, алкил-, галоген-, гидроксид-, нитро-, карбонил-, сульфо- и карбокси- заместителями:

синтезированный нитрозофенолы внедрены для анализа тяжёлых и токсичных металлов в объектах воды и почв Министерства сельского и водного хозяйства (справка Министерства сельского и водного хозяйства № 07/09-1038 от 14 ноября 2017 года). В результате создано возможность получения органических импортозамещающих реагентов, применяемых при качественном и количественном экспресс определении тяжёлых и токсичных d - металлов;

впервые внедрен в учреждениях Министерства сельского и водного хозяйства микроконцентрированный раствор 1-нитрозо-2-нафтол-6-сульфоислоты для определения иона кобальта (II) (справка Министерства сельского и водного хозяйства № 07/09-1038 от 14 ноября 2017 года). В результате синтезированный органический реагент позволил селективно определить ионы кобальта (II);

пути синтеза и аналитические свойства синтезированных нитрозосоединений использованы в прикладном гранте А.12-53 «Разработка фотометрического и сорбционно-фотометрического определения экотоксикантов из природных объектов реагентами, иммобилизованными на полимерных носителях». (Справка Агентства науки и технологии Республики Узбекистан от 6 ноября 2017 года № ФТА-02-11/1026). Результаты иммобилизации на полимерном волокне продуктов региоселективного нитрозирования позволили получить органические вещества для качественного и количественного определения d -металлов с высокой селективностью.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования были доложены и обсуждены на 17 конференциях, в том числе на 3 международных и 14 республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано всего 25 научных работ, из них 7 научных статей, в том числе 6 в республиканских и 1 в международных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских (PhD) диссертаций.

**Структура и объем диссертации.** Структура диссертации состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы, приложения. Объем диссертации составляет 110 страниц.

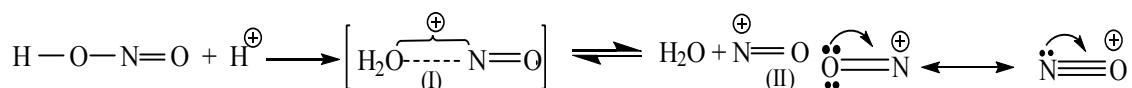
## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**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 «**Реакции нитрозирования в ароматическом ядре**» подробно изложены результаты проведенных исследований в иностранной и отечественной литературе. Данные обобщены и сделаны научно-аналитические выводы, а также на основе анализа литературных данных определены цели, задачи, актуальность и важность диссертационной работы. По существующим литературным данным указаны научно-практическая актуальность данных реакций, из-за определения их оптимальных условий при систематическом региоселективным нитрозировании сульфо-, алкил-, карбоксил-, карбонил-, галоген-, гидроксигрупп м-, и п- замещенных фенолов и производных β-нафтола в о-положение.

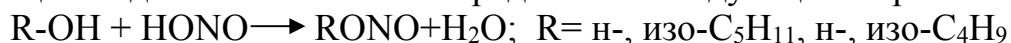
Во второй главе диссертации «**Региоселективное нитрозирование мета-, пара- замещенных фенола и производных β-нафтола**» обсуждаются результаты региоселективного нитрозирования мета-, пара- замещенных и производных β-нафтола неорганическими и органическими нитритами. Как известно, реакция нитрозирования идет с участием неорганического и органического агентов нитрозирования. Агенты неорганического нитрозирования имеют тип XNO, их получают непосредственно в реакционной среде (X = MeO, - OH, - Hal, - ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, - NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, - NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, -CN<sup>-</sup>, -SH<sup>-</sup>, -SCN<sup>-</sup>). XNO – эти соединения ступают в реакции нитрозирования в зависимости от характера X. Получение агента нитрозирования в реакционной среде можно объяснить следующим образом:



Образование (I) и (II) катионов зависят от среды раствора и между ними существует равновесие. Из за увеличения скорости образования катиона (I) в концентрированной кислоте, равновесие сдвигается в растворах разбавленных кислот к нитрозоацидий - атиону, в концентрированных растворах к нитрозокаатиону. В растворе концентрированной кислоты в катионе (I) повышается скорость дегидратации. Из - за мезомерии катион NO<sup>+</sup> является слабым электрофильным агентом и вступает в реакцию с производными β-нафтола и фенола.

Органические нитрозирующие агенты (RONO, RSNO, R<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, здесь R= нормальные или разветвленные алкилы, ацилы, фенилы) синтезируются отдельно. В нашей исследовательской работе использованы алкилнитриты с разветвленными и неразветвленными алкилами. Используются для нитрозирования свежесинтезированные алкилнитриты.

В общем виде их синтез можно представить следующим образом:



Изучены влияния характера агентов нитрозирования 2-х типов на ход и выход реакции нитрозирования. Влияние характера агентов нитрозирования

изучены в примере реакции кислоты Шеффера. Полученные результаты обобщены в таблице 1.

Таблица 1

Выход реакции нитрозирования кислоты Шеффера с применением разных агентов нитрозирования.

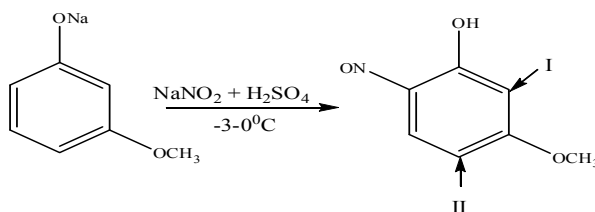
Название нитрозированного вещества	Нитрозирующие неорганические агенты			Нитрозирующие органические агенты		
	NaNO <sub>2</sub>	Ba(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Al(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	изо-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONO O	н-С <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ONO	изо-С <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ONO
Кислота Шеффера (2-гидрокси-6-сульфонафталин)	95 (3ч.)	97 (3ч.)	98 (3ч.)	90 (1,5 ч.)	88 (1,5 ч.)	94 (1,5 ч.)

Из таблицы видно, что реакция нитрозирования с участием органических нитритов протекают сравнительно с низким выходом но быстрее по сравнению с неорганическими нитритами. Определен ряд активности агентов нитрозирования на примере реакции кислоты Шеффера: изо-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ONO > изо-С<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ONO > н-С<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ONO > NaNO<sub>2</sub> > Ba(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> > Al(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Полученные результаты исследования полностью совпадают с литературными данными классической и современной органической химии.

### Нитрозирование фенолов с заместителями в мета и пара- положении

Как известно, если электрофил пассивный, то активность арена, вступающего в реакцию имеет важную роль, легче вступают в реакцию ароматические соединения с электронодонорными группами.

*Нитрозирование м-метоксифенола.* Нитрозирование нитритом натрия в кислой среде. Группа - OCH<sub>3</sub> м-метоксифенола (3-гидроксианизол, 3-метоксифенол) является электронодонорным заместителем уменьшает положительный заряд в промежуточном σ-комплексе облегчает образование нитрозовеществ. -OH и -OCH<sub>3</sub> группы в ядре м- метоксифенола относятся к ориентатам I типа, направляют нитрозогруппу в о-, п- положение, в результате получается смесь 5-метокси-2-нитрозофенола (основное вещество) (II) 3-метокси-2-нитрозофенола (I), 3-метокси-4-нитрозофенола. Очищенное вещество имеет желтый цвет. Температура плавления 82-83<sup>0</sup>C. Схема реакции:



В этой реакции основным продуктом является 5-метокси-2-нитрозофенол (II). Отделили его от продукта I колоночной хроматографией (на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). В тонкослойной хроматограмме полученного вещества есть два пятна, которые совпадают с м- метоксифенолом (R<sub>f</sub>=0,47) и 5-метокси-2-нитрозофенолом (R<sub>f</sub>=0,79). Система растворителей – этиловый спирт и хлороформ взят в соотношении 1:9, проявитель – пары йода. Полученные

результаты нитрозирования м-метоксифенола нитритом натрия в серной кислоте обобщены в 2 таблице.

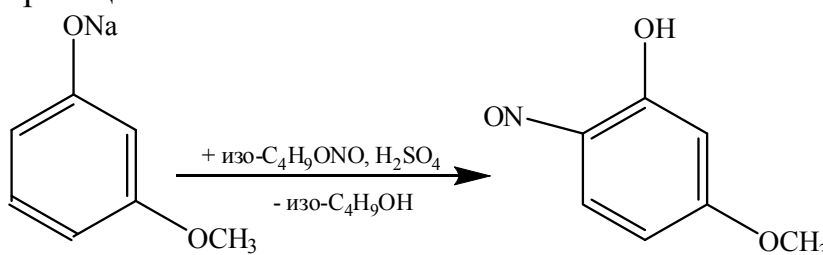
Таблица 2

6	Мольные соотношения реагентов Субстрат: NaOH:NaNO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Продолжительность реакции, час	Температура реакции, °С	Система охлаждения	Выход продуктов, %
1	1:1:1:1	2,0	-10	Лёд: H <sub>2</sub> O:KCl	35
			-5	Лёд:H <sub>2</sub> O:NaCl	50
			-3-0	Лёд:H <sub>2</sub> O:NaCl	55
			0-3	Муз	49
		3,0	-3-0	Лёд:H <sub>2</sub> O:NaCl	59
2	1:1:2:2	4,0	4,0	Лёд:H <sub>2</sub> O:NaCl	59
		3,0	-3-0	Лёд:H <sub>2</sub> O:NaCl	74
3,0	+5	Ледяная вода	74		
3	1:1:3:2	3,0	-3-0	Лёд:H <sub>2</sub> O:NaCl	71

Результаты нитрозирования м-метоксифенола нитритом натрия

Как видно из таблицы, в результате уменьшения продолжительности реакции, а также повышения количества агента нитрозирования уменьшается выход продуктов нитрозирования. Самый высокий выход (74%) получен при мольном соотношении реагентов 1:1:2:2 и температуре -3-0°С.

*Нитрозирование м-метоксифенола изобутилнитритом.* По существующей в литературе методике синтезирован изобутилнитрит и проведена реакция с м-метоксифенолом. В тонкослойной хроматограмме имеется пятна  $R_f$  м-метоксифенола = 0,47,  $R_{f5}$ -метокси-2-нитрозофенола = 0,79. Система растворителей этиловый спирт : хлороформ в соотношении 1:9, проявитель - пары йода. Полученное вещество имеет желтый цвет. Температура плавления 82-83°С. Схема реакции:



Как видно из таблицы 3, уменьшение продолжительности реакции и соотношений количества агента нитрозирования, приводят к уменьшению выхода веществ. Самый высокий выход (74%) достигается при соотношении мольных количеств реагентов при температуре 0°С (система охладителей 30:2 лёд:NaCl) 1:2:1,2.

Результаты нитрозирования м-метоксифенола изобутилнитритом обобщены в таблице 3.



Результаты нитрозирования м-метоксифенола изобутилнитритом

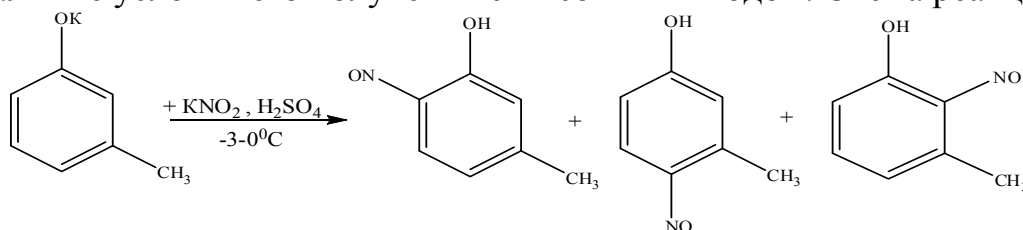
№	Время реакции, час	Температура реакции, °С и система охлаждения	Выход продукта, %
<i>М-метоксифенол:изобутилнитрит:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:1:0,75</i>			
1	1	+5 (ледяная вода)	50
		0(30:2 лёд: NaCl)	55
		-7(30:3 лёд:KCl)	56
2	1,5	0(30:2 лёд: NaCl)	66
3	2		66
<i>М-метоксифенол:изобутилнитрит:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:1,5:1</i>			
4	1,5	0(30:2 лёд: NaCl)	70
<i>М-метоксифенол:изобутилнитрит:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:2:1,2</i>			
5	1,5	0(30:2 лёд: NaCl)	74
<i>М-метоксифенол:изобутилнитрит:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:3:1,5</i>			
6	1,5	0(30:2 лёд: NaCl)	70

В спектре ЯМР<sup>1</sup>H (400Гц, δ, м.у. J/Гц) выделенного и очищенного 5-метокси-2-нитрозофенола существуют сигналы к протонов 3,75 (-CH<sub>3</sub>), 10,1 (-OH), 6,53(-CH); 6,62 (м- СН отношению к NO группе). В ИК спектре имеются частоты поглощения в области (KBr, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>) ν<sub>OH</sub>=3200-3450 см<sup>-1</sup>, ν<sub>C=C</sub>=1580-1770 см<sup>-1</sup>, ν<sub>N=O</sub>=1510-1410 см<sup>-1</sup>, ν<sub>C=O</sub>=1193-960 см<sup>-1</sup>, δ<sub>CH<sub>2</sub></sub>=800,810 см<sup>-1</sup>, δ<sub>OH</sub>=1410, 1220, 1280 см<sup>-1</sup>, δ<sub>CH<sub>3</sub></sub>=900, 920 см<sup>-1</sup>.

С целью увеличения стабильности и изучения многоразового использования полученного нитрозофенола, его иммобилизовали в модифицированном матрице полиакрилонитрила, затем использовали его в определении ионов металлов. Таким образом, найдено, что синтезированный реагент даёт возможности определять Fe<sup>2+</sup> ион с высокой селективностью.

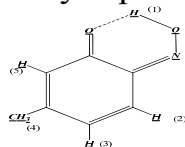
#### Нитрозирование м-крезола

По литературным источникам известно, что м-крезол можно нитрозировать нитритами щелочных металлов кислой среде при комнатной температуре (выход 4%). Причиной низкого выхода реакции является плохая растворимость м-крезола в водном растворе NaNO<sub>2</sub>, использование HCl и проведение реакции при комнатной температуре. Нет сведений об оптимальных условиях проведенной реакции. Нами были проведены реакции нитрозирования м-крезола с получением 5-метил-2-нитрозофенола, найдены оптимальные условия его получения с высоким выходом. Схема реакции:



Основное вещество было выделено и очищено с помощью колоночной хроматографии. Вещество имеет светло-желтый цвет. Температура плавления 79°C. В тонкослойной хроматограмме сырого продукта на пластине Silufol, имеется два пятна. Первое пятно относится естественно к мета-крезолу, который не вступил в реакцию R<sub>f</sub>=0,52, а второе R<sub>f</sub>=0,82. Система растворителей этанол : хлороформ 1:9, проявитель – пары йода.

Строение выделенного основного вещества 5-метил-2-нитрозофенола было изучено с помощью ПМР и ИК спектров и показано, что он имеет строение монооксима 5-метил-1,2-бензохинона. В ПМР спектре 5-метил-2-нитрозофенола имеются сигналы 5 нумерованных протонов:



Имеются сигналы протонов в спектре ЯМР<sup>1</sup>H (400 МГц,  $\delta$ , м.у. J/Гц), 5.2 (2), 1,71 (4) 5,0 (5), 10.12 (1). В ИК спектре 5-метил-2-нитрозофенола (KBr,  $\nu_{\text{max}}$ , см<sup>-1</sup>) имеются следующие частоты поглощения:  $\nu_{\text{OH}}=2010-3450$  см<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{C=C}}=1650-1760$  см<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{N=O}}=1410-1525$  см<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{C=O}}=1010-1193$  см<sup>-1</sup>,  $\delta_{\text{CH(во положении NO группе)}}=815$  см<sup>-1</sup>,  $\delta_{\text{OH}}=1218, 1280, 1390, 1410$  см<sup>-1</sup>,  $\delta_{\text{CH(во положении к NO группе)}}=900, 910, 920$  см<sup>-1</sup>. В таблице 4 обобщены полученные результаты.

Таблица 4

Результаты нитрозирования м-крезола с нитритом калия в среде серной кислоты

№	Мольные соотношения реагентов субстрат: KOH: KNO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Продолжительность реакции, час	Температура реакции, °С	Система охлаждения	Выход продукта, %
1	1:1:1:2	2,0	+10	-	14
			-5(-2)	Лёд: NaCl	31
			-10(-12)	Лёд: KCl	31
		2,5	-3	Лёд: NaCl	36
		3,0	-3		40
4,0	-3	40			
2	1:1:2:2	3,0	-3	Лёд: NaCl	57
		3,0	-10	Лёд: KCl	55
		3,0	-3	Лёд: NaCl	56
3	1:1:3:2	3,0	-3		55
4	1:2:3:2	3,0	-3		55

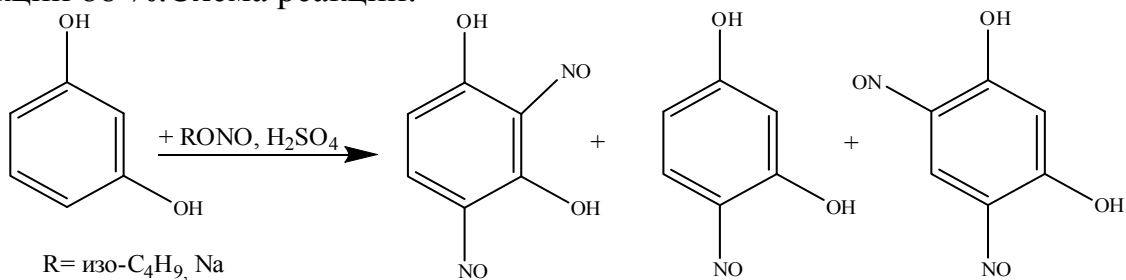
Из данных таблицы видно, самый высокий выход продукта 57,0% достигается при -3<sup>0</sup>С в соотношении реагентов субстрат KOH:KNO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:1:2:2.

Сравнительно низкий выход реакции можно объяснить окислением м-крезола в условиях реакции.

#### *Нитрозирование м-гидроксифенола (резорцина)*

В литературе описан синтез 2,4-Динитрозо-5-гидроксифенола нитрозированием резорцина неорганическими нитритами. Выход продукта низкий и не установлены оптимальные условия реакции. Мы изучили реакцию нитрозирования резорцина с помощью нитрита натрия и изобутилнитрита в кислой среде, а также зависимость выхода реакции от множества факторов. При исследовании продукта методом тонкослойной хроматографии в качестве растворителей была использована система этанол:ацетон в соотношении 1:9 и 1:1, а также 96%- ный этанол:толуол. Температура плавления очищенного методом колоночной хроматографии 2,4-динитрозо-м-гидроксифенола 162-163<sup>0</sup>С, полностью совпадает с

литературными данными. Цвет выделенного вещества желтый. Выход реакции 88 %. Схема реакции:



На тонкослойной хроматограмме на пластинке Silufol, видно 3 пятна. Первое пятно относится к резорцину не вступившую в реакцию,  $R_f=0,42$ , второе мононитрозорезорцина -  $R_f=0,61$ , третье - к 2,4-динитрозорезорцину  $R_f=0,55$ .

Полученные результаты обобщены в таблице 5.

Таблица 5

Результаты нитрозирования резорцина

№	Мольные соотношения реагентов-Субстрат: KOH:RONO:H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Продолжительность реакции, час	Температура реакции, °C	Система охлаждения	Выход продукта, %
1	1:1:2 нитрит натрия	2,0	+5-0	Лёд	38 (1)
			-3-0	Лёд: NaCl	40(1)
			0	Лёд: NaCl	40(1)
		3,0	0	Лёд: NaCl	47(1)
		4,0	0		47(1)
2	1:2:2 нитрит натрия	3,0	0	Лёд: NaCl	88(1,2), из этих: 50(2), 38(1)
					4
3	1:3:2 нитрит натрия	3,0	0	Лёд: NaCl	78(1,2)
4	2:1:2 нитрит натрия	3	0	Лёд: NaCl	45(1),2
5	1: 2 изобутилнитрит	2	0	Лёд: NaCl	88(1,2) из этих: 20(2), 60(1)
6	1: 2 изобутилнитрит	3	0	Лёд: NaCl	89

Из таблицы видно, что при использовании в качестве агента нитрозирования нитрита натрия в присутствии серной кислоты, уменьшение продолжительности реакции, увеличение количества реагента нитрозирования по отношению к субстрату, увеличение количества субстрата, понижение температуры реакции приводит к уменьшению выхода продукта при молярном соотношении субстрата NaNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:2:2 и продолжительности реакции 3ч. Достигается высокий выход (88%) .

При использовании нитрозирующего агента изобутилнитрита в соотношении м- гидроксифенола и изобутилнитрита 1:2, время реакции нитрозирования сокращается. Выход продукта выше (60%), по сравнению с реакцией нитрита натрия (38%). Причиной тому может быть объем молекулы изобутилнитрита. Таким образом можно сказать, что в реакции нитрозирования резорцина на выход реакции влияет характер агента

нитрозирования, его объём, растворимость в реакционной среде и стабильность.

В ЯМР<sup>1</sup>H спектре выделенного и очищенного вещества наблюдаются протонные сигналы (400МГц, δ, м.у. J/Гц) : 10,3 (1H, -ОН), 9,86(5H, -ОН), 7,8 (3H, -СН), 6,58 (4H, -СН), 6,49 (6H, -СН). В ИК спектре (KBr, ν<sub>max</sub>, см<sup>-1</sup>) существуют следующие частоты поглощения: ν<sub>ОН</sub>=3300-3450 см<sup>-1</sup> -ОН; ν<sub>С=C</sub>=1680-1760 см<sup>-1</sup> -C=C; ν<sub>N=O</sub>=1524-1405 см<sup>-1</sup>, ν<sub>С-O</sub>=1183-963 см<sup>-1</sup> -C-O-, δ<sub>СН(по срав.к NO группе)</sub>=905, 922 см<sup>-1</sup>, δ<sub>ОН</sub>=1410, 1220 см<sup>-1</sup> -ОН, δ<sub>СН(по срав. к NO группе)</sub>=800, 810 см<sup>-1</sup>.

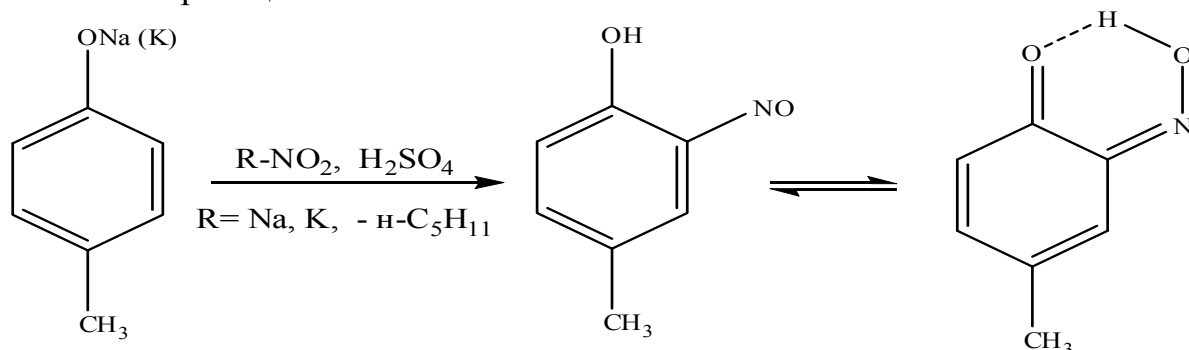
Реакция нитрозирования в кислой среде фенолов, замещенные в пара-положении идёт региоселективно в орто- положение по отношению гидроксильной группы. Кронхейм синтезировал о-нитрозофенолы заместителями в п- положении с галоген и метильными группами в присутствии солей меди в виде хелатных комплексов (реакция протекала 50 ч., выход 23%). Причины низкого выхода не указаны. Часть нитрозофенола окисляется до нитрофенола.

Нами проведены реакции нитрозирования п-крезола, п-метоксифенола, п-хлорфенола, п-нитрофенола с NaNO<sub>2</sub> в кислой среде.

*Нитрозирование п-крезола.* п-Крезол органическое вещество, не растворяющееся в воде. По этому его, растворяют в этаноле, затем в кислой среде нитрозируют неорганическими нитритами. Например, при синтезе нитрозофенолов типа 2- NO-4-R-5-R<sup>1</sup>-6-R<sup>2</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OK 4- R=-CH<sub>3</sub> трет-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 5- R<sup>1</sup>=6- R<sup>2</sup>=H в течении 50-70 ч., выход реакции был 23 и 66,5%. Отсюда видно, что нитрозирование п-крезола проводилось долго, использовались комплексобразующие соли (сульфат меди, сульфат никеля). Факторы влияющие на выход реакции не были определены.

Мы проводили реакции нитрозирования п-крезола без применения растворителя, солей меди или никеля.

Схема реакции:



Продукты реакций исследовали методом тонкослойной хроматографии. Растворители: бензол (R<sub>f</sub> п-крезол=0,42), толуол (R<sub>f</sub> п-крезол=0,40). Бензол (R<sub>f</sub> 2-нитрозо-4-метилфенол=0,75), толуол (R<sub>f</sub> 2-нитрозо-4-метилфенол =0,72). 2-нитрозо-4-метилфенола температура плавления 81<sup>0</sup>C.

Результаты опытов обобщены в таблице 6.

Результаты реакций нитрозирования п-крезола

№	Мольные соотношения реагентов п-Крезол: $\text{NaNO}_2$ : $\text{KOH}$ : $\text{H}_2\text{SO}_4$	Продолжительность реакции, час	Температура реакции, °С	Система охлаждения	Выход продукта, %
1	1:1:2:1 $\text{NaNO}_2$	3	0	Ледяная вода	30
		3	+5-0	Ледяная вода	25
		4	0	Лёд: $\text{NaCl}$	42
		5	0	Лёд: $\text{NaCl}$	42
2	1:2:2:1 $\text{NaNO}_2$	4	0	Лёд: $\text{NaCl}$	56
		5	0	Лёд: $\text{NaCl}$	55
3	1:1,5 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}$	2	-2	Лёд: $\text{NaCl}$	56
4	1:1,5:1 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}$	2	-5	Лёд: $\text{NaCl}$ (30:1)	61
		3	-10	Лёд: $\text{NaCl}$ (30:1)	61

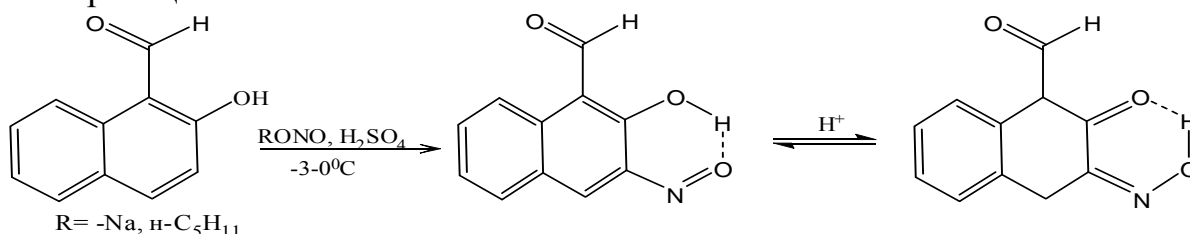
Из данных таблицы видно, что реакция нитрозирования п-крезола нитритом натрия в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в мольном соотношении реагентов п-крезол:  $\text{NaNO}_2$ : $\text{KOH}$ : $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:2:2:1, продолжительности реакции 4 ч., при температуре  $0^\circ\text{C}$  выход реакции составляет 56%; при соотношении реагентов 1:1:1, с применением  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}$ , за 2 ч., выход составляет 61%.

Строение продуктов реакции исследовали ИК и ПМР спектрами. При исследовании их ЯМР<sup>1</sup>H спектров был выяснен, сдвиг протонов сигналов гидроксильной группы к слабому полю, из-за образования внутри-молекулярной водородной связи и оксимной таутомерной формы продукта.

Аналогично протекают реакции нитрозирования пара-хлорфенола и п-нитрофенола.

#### Синтез производных $\beta$ -нафтола и нитрозирование полученных веществ

Синтез 2-гидрокси-1-нафталальдегида (ГНА) и его нитрозирование. ГНА получен действием хлороформа к этаноловому раствору  $\beta$ -нафтола в щелочной среде. Полученное вещество (2-гидрокси-1-нафталальдегид) имеет желтый цвет, температура плавления  $90-92^\circ\text{C}$ , что совпадает с литературными данными. Продукт реакции находится таутомерных формах. Схема реакции:



Выход нитрозирования 2-гидрокси-1-нафталальдегида составил 62%. Продукт имеет желто-зелёный цвета.  $T_{\text{пл.}} = 108^\circ\text{C}$ , выше  $143^\circ\text{C}$  чернеет. Хорошо растворяется в спирте и эфире.

На тонкослойной хроматограмме сырого продукта на пластине *Silufol*, имеется два пятна соответствующие монооксиму нафтохинона 2-гидрокси-3-нитрозо-1-нафталальдегиду, и не вступившему в реакцию 2-гидрокси-1-

нафталальдегиду ( $R_f=0,58$ ). Продукт реакции 2-гидрокси-3-нитрозо-1-нафталальдегид имеет  $R_f=0,67$  (система растворителей этиловый спирт:ацетон в соот. 2:1, проявитель пары йода).

Результаты опытов по нитрозированию 2-гидрокси-1-нафталальдегида приведены в таблице 7.

Таблица 7

Результаты нитрозирования 2-гидрокси-1-нафталальдегида

Мольные соотношения реагентов 2Г1НА:NaOH:NaNO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Продолжительность реакции, час	Температура реакции, °С	Выход продукта, %
1:1: 1: 2	2,0	0	50
		0-5	45
	3,0	0	57
			4,0
1:1:2:2	3,0		62
1:1:2,5:2	3,0		62
2Г1НА: C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ONO: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1:1:1,5	1,0		55
	1,5		60
2Г1НА: C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ONO: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1:2:1,5	1,5	60	

Из данных таблицы видно, что при нитрозировании 2-гидрокси-1-нафталальдегида нитритом натрия увеличение продолжительности реакции, количества нитрозирующего агента, температуры выше 0°С, приводит к уменьшению выхода реакции. При нитрозировании *n*-амилнитритом увеличение продолжительности реакции, количества нитрозирующего агента и температуры выше 0°С, приводит к уменьшению выхода реакции. Самый высокий выход реакции достигнуть в мольных соотношениях реагентов ГНА:NaOH:NaNO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соответственно 1:1:2:2, при 0°С и составляет 62%, при нитрозировании изоамилнитритом ГНА:C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>ONO:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соответственно 1:1:1,5, выход составляет 60%.

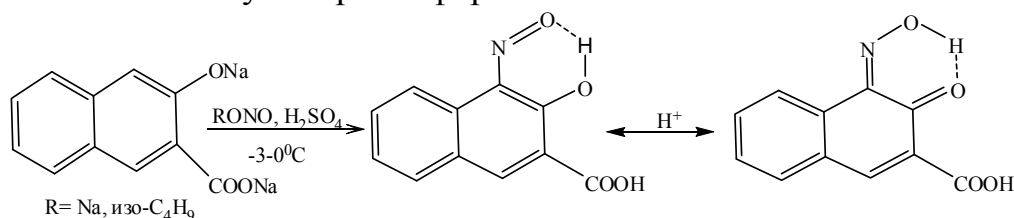
В ПМР спектре 2-гидрокси-3-нитрозо-1-нафталальдегида (400МГц,  $\delta$ , J/Гц) имеются сигналы 7 протонов: в 10,3 (1H, -CHO), 11,8 в м.д. (2H, OH), 5,3 в м.д. (3H), 7,6 в м.д. (4H), 5,75 в м.д. (5H), 7,9 в м.д. (6H), 5,85 в м.д. Из-за образования внутримолекулярной водородной связи и сигналы протонов 2H сдвигается к слабому полю. 2-гидрокси-3-нитрозо-1-нафталальдегид существует в основном в виде монооксима нафтохинона.

В ИК спектре 2-гидрокси-3-нитрозо-1-нафталальдегида (KBr,  $\nu_{\max}$ , см<sup>-1</sup>) имеются следующие частоты поглощения:  $\nu_{C=O}=3023-2886,82$  см<sup>-1</sup>;  $\nu_{C=Car}=1585,46-1644,83$  см<sup>-1</sup>;  $\nu_{C-N}=1070,65$  см<sup>-1</sup>,  $\delta_{NO} =1464,84-1621,56$  см<sup>-1</sup>,  $\nu_{оксим}=1644,83$  см<sup>-1</sup>,  $\nu_{CHарен}=3003,64-3062$  см<sup>-1</sup>.

#### *Нитрозирование 3-гидрокси-2-нафтойной кислоты (ГНК)*

Имеющаяся в лаборатории 3-гидрокси-2-нафтойная кислота ( $\beta$ -оксинафтойная кислота, кислота БОН) была очищена перекристаллизацией из этилового спирта. Температура плавления ( $T_{\text{плав.}}=222-223^{\circ}\text{C}$ ) совпадает с литературными данными. Кристаллы светло- желтого цвета. Выход реакции нитрозирования этого вещества составил 81%. Полученное вещество после

двухкратной перекристаллизации имеет темно - желтый цвет.  $T_{\text{плав.}}=181^{\circ}\text{C}$ .  
Продукт состоит из таутомерных форм.



Мольные соотношения, продолжительность и температура реакции ГНК кислоты показаны в таблице 8.

Таблица 8.

Результаты нитрозирования ГНК

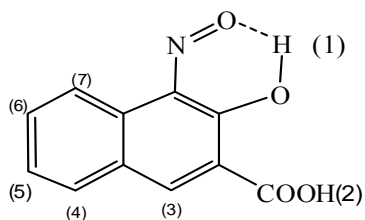
Мольные соотношения реагентов ГНК:NaOH:NaNO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Продолжительность реакции, час	Температура реакции, °C	Выход продукта, %
1:1: 1: 2	1,0	+5-0	52
	1,0		65
1:1:2:2,5	2,0		57
	2,5		77
	3		82
	4		82
1:1:3:2.5	3	0	82
ГНК-изоC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONO: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
1:1:1,5	1,0	0	64
		-3	69
	1,5	-3	78
2	78		
1:2:1,5	1,5	-3	60
	2		60

Как видно из таблицы 8, самый высокий выход 82% достигается при -3<sup>0</sup>C, мольном соотношении реагентов ГНК:NaOH:NaNO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:1:2:2,5.

При использовании бутилнитрита и мольном соотношении реагентов ГНК-изо- $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONO}$ : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в соотношении 1:1:1,5, -3<sup>0</sup>C выход составляет 78%.

В тонкослойной хроматограмме сырой имеется пятно 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойной кислоты  $R_f=0,72$  и 3-гидрокси-2-нафтойной кислоты  $R_f=0,46$  (система растворителей этиловый спирт:ацетон при соотношении 2:1, проявитель - пары йода). В реакции не образуются другие продукты.

В ЯМР<sup>1</sup>H (400МГц,  $\delta$ , м.д. J/Гц) спектре 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойной кислоты наблюдались 7 протонных сигналов и они номерованы следующим образом:



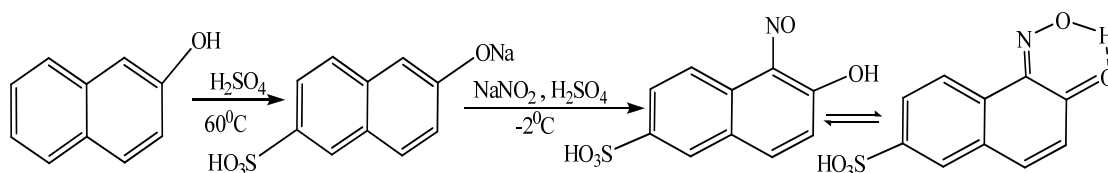
В спектре ЯМР<sup>1</sup>H имеется сигналы протонов 12,2 (1H), 12,68 (2H), 8,94 (3H), 7,65 (4H), 7,38 (5H), 8,15 (6H), 8,1 (7H). Сдвиг сигнала 1H в сторону слабого поля показывает наличие внутримолекулярной водородной связи.

В ИК спектре 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойной кислоты имеются следующие частоты поглощения:  $\nu_{C=O}=3020,60-3109,79 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_{C=C_{ar}}=1556,52-1620,89 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_{C-N}=1077,75-1152,50 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{NO} = 1460,18-1620,89 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{COOH}=1684,36-1740,28 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{C_{Hарен}}=3020,60-3109,79 \text{ см}^{-1}$ .

### *Синтез и нитрозирование кислоты Шеффера (2-Гидрокси-6-сульфонафталина)*

Сульфирование нафтолов является термочувствительной реакцией. Синтез зависит от температуры, его изменение (даже на  $5^{\circ}\text{C}$ ) приводит к образованию различных нафтолсульфокислот. Например: сульфирование  $\beta$ -нафтола в положение 6 идёт при температуре  $60^{\circ}\text{C}$ . Необходимо точно контролировать температуру, увеличение температуры реакции даже на  $3^{\circ}\text{C}$ , приводит к образованию смеси G, R и Баварской кислоты. Синтез кислоты Шеффера вели по известной методике в термостате U-10 в течении 12 час. Физико-химические константы полученного вещества совпадают с литературными данными.  $T_{\text{плав.}}=125^{\circ}\text{C}$ . Выход 61%.

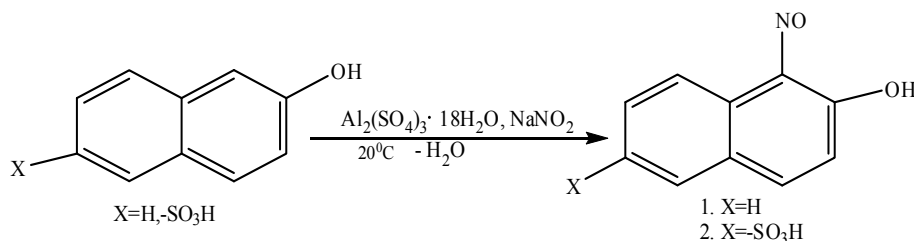
Натриевая соль кислоты Шеффера была введена в реакцию нитрозирования. Продукт реакции из-за таутомерии может находиться в виде монооксида:



Полученное и очищенное перекристаллизацией вещество имеет темно желтый цвет, температура плавления  $236^{\circ}\text{C}$  с разложением. Полученное вещество растворяется в воде, спирте, эфире. Выход 95%.

На тонкослойной хроматограмме на пластине Silufol, имеется одно пятно 2-гидрокси-1-нитрозофталин-6-сульфокислоты.  $R_f=0,75$  в качестве системы растворителей использовали вода:ацетон в соотношении 2:1. Свидетель кислота Шеффера,  $R_f=0,51$ . Проявитель пары йода.

*Нитрозирование  $\beta$ -нафтола и его 6-сульфопроизводного при комнатной температуре.* Известно, что реакции нитрозирования ведут при низких температурах на что требуется лёд или дополнительные охладители и соответствующие приборы. С целью упрощения и совершенствования реакции нитрозирования 2-нафтола и его 6-сульфопроизводного проводили при комнатной температуре. Для этой реакции вместо серной кислоты использовали  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Общий ход реакции идет по следующей схеме:





Физико-химические константы, полученных нитрозопродуктов (1) ( $T_{\text{плав.}}=106-107^{\circ}\text{C}$ ) и (2) ( $T_{\text{плав.}}=236^{\circ}\text{C}$  с разложением) совпадают с литературными данными. Полученное вещество (1) – 1-нитрозо-2-нафтол кристаллы светло желтого цвета, в воде плохо растворяется, но в этиловом спирте, бензоле, сложных эфирах растворяется хорошо.  $R_f=0,88$ , система растворителей хлороформ-ацетон в соотн. 9:1. Проявитель- пары йода.

Продукт (2) - 6-гидрокси-5-нитрозо-2-нафталинсульфо кислота хорошо растворяется в воде, плохо- в этиловом спирте, бензоле, этилацетатах.  $R_f=0,75$  в качестве растворителей использовали этиловый спирт: ацетон в соотношении 2:1. Кристаллы светло желтого цвета. Выход продуктов 1- и 2- 80% и 97% соответственно.

Сигналы в ЯМР<sup>1</sup>H нитрозопродукта (2) (400МГц,  $\delta$ , м.д. J/Гц) соответствующие протонам 10,1 (ОН<sup>2</sup>), 7.3 (Н<sup>3</sup>), 8.25 (Н<sup>4</sup>), 7.6 (Н<sup>5</sup>), 2.1 (SO<sub>3</sub>H<sup>6</sup>), 7.26 (Н<sup>7</sup>), 8.3 (Н<sup>8</sup>).

Сигналы протона (1) сдвигается в сторону слабого поля за счет образования внутримолекулярной водородной связи. Полученное вещество существует в виде таутомерного равновесия.

В ИК спектре (2) нитрозовещества существуют следующие частоты поглощения: 3023,64-2886,82 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ); 1585,46-1644,83 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ); 1464,84-1621,56, ( $\delta_{\text{N=O}}$ ); 1070,65 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ); 1644,83 ( $\nu_{\text{оксим}}$ ); 3003,64-3062 ( $\nu_{\text{арен}}$ ); 875, 765 ( $\nu_{\text{C-N}}$  зам.арен)  $\text{cm}^{-1}$ .

Полученное вещество (2) имеет светло-желтый цвет, а его комплекс с ионом никеля (II) красный.

Фотометрические свойства хелатных комплексов изучены сотрудниками кафедры аналитической химии НУУз.

В III главе диссертации приведена экспериментальная часть, в которой даны характеристики использованных реактивов, методики проведения химических превращений и физико-химические характеристики синтезированных соединений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые проведены реакции региоселективного нитрозирования м-метоксифенола, м- и п- крезолов, м-гидроксифенола, п-хлорфенола, п-нитрофенола,  $\beta$ -гидроксинафталяльдегида,  $\beta$ -гидроксинафтой кислоты и кислоты Шеффер неорганическими и органическим нитритами в о-положение и получены соответствующие о-нитрозофенолы. Показано влияние характера и количества субстрата и реагента, гидролизваемости, температуры, продолжительности реакции, растворимости нитрозирующего агента в органической фазе на течение реакции и выход продукта. Состав и строение продуктов региоселективного нитрозирования доказаны методами хроматографии (ТСХ, КХ), ИК- и ЯМР<sup>1</sup>H- спектроскопией.

2. Предложен новый метод нитрозирования  $\beta$ - нафтола и его 6-сульфопроизводного при комнатной температуре с высоким выходом (97%).

3. Доказано, что при региоселективном нитрозировании в о-положение фенолов и  $\beta$ -нафтолов, содержащие электронодонорные заместители органическими нитрозирующими агентами выход продуктов ниже по сравнению с неорганическими нитритами.

4. Впервые рекомендован ряд активности неорганических и органических нитрозирующих агентов на примере региоселективного нитрозирования кислоты Шеффера:  $Al(NO_2)_3 \geq Ba(NO_2)_2 > NaNO_2 > \text{изо-}C_4H_9ONO > \text{изо-}C_5H_{11}ONO > n-C_4H_9ONO$  в кислой среде.

5. Показано, что синтезированные о-нитрозофенолы превосходят своих зарубежных аналогов селективностью, повторной используемостью при определении некоторых d металлов.

6. Впервые показано, что 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойная кислота является высокочувствительным и селективным реагентом на ион кобальта (II), обладает свойством ускорителя вулканизации каучука. Он при температуре 121<sup>0</sup>C ускоряет вулканизации смеси ненаполненных резин на основе каучуков наирита- А и неопрена – W в пять раз быстрее по сравнению с зарубежным аналогом и улучшает качества резины.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES  
DSc. 27.06.2017. K.01.03.NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

---

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

**NURMUKHAMMADOV JALOLIDDIN**

**REGIOSELECTIVE NITROSATION OF META-, PARA-SUBSTITUTED  
PHENOLS AND B-NAPHTHOL DERIVATIVES**

**02.00.03 - Organic chemistry**

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

**Tashkent – 2017**

**The title of the doctoral dissertation (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2017.1.PhD/K9**

The dissertation has been carried out in the National University of Uzbekistan.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian) is available online of Scientific council ik-kimyo.nuu.uz and on the website of «ZiyoNET» information-educational portal www.ziynet.uz.

**Scientific leader:** **Tadjimukhamedov Habibulla**  
Candidate of chemical sciences, docent

**Official opponents:** **Makhsumov Abdulhamit**  
Doctor of chemical science

**Khodjanliyazov Hamid**  
Candidate of chemical sciences, senior research fellow

**Leading organization:** Samarkand state university

The defense of the dissertation will take place on «\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 in «\_\_\_\_» at the meeting of Scientifically council DSc.27.06.2017.K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, street Universitetical 4, Ph.: (99871) 227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail:chem0102@mail.ru). National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek faculty of physics, tel.: (99871) 246-67-71).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under №\_\_ (Address: 100174, 4 University street, Tashkent, Administrative Building of the National University of Uzbekistan, tel.: (99871) 246-67-71).

The abstract of the dissertation has been distributed on «\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 year Protocol at the register № \_\_\_\_\_ dated «\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 year

**X. Sharipov**  
Chairman of the scientific council  
awarding scientific degrees,  
doctor of chemical sciences, professor

**D. Gafurova**  
Scientific Secretary of the Scientific Council for  
awarding the scientific degrees,  
doctor of chemical sciences

**A. Abdushukurov**  
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 research work** The aim of the study is to regioselective nitrosation of the derivatives of meta- and para- substituted phenols and  $\beta$ -naphthol and to identify the field of application of the synthesized substances

**The object of the research work** an organic synthesis, chemical conversion, electrophilic substitution reaction, nitrosation reaction and its unique properties, physico-chemical properties nitrosophenols, nitroso-oxime tautomerism modern methods of organic chemistry.

**The scientific novelty of the research work is as follows:**

first carried out a systematic synthesis nitrosation phenol derivatives and  $\beta$ -naphthol having a m- and p- positions alkoxy-, alkyl-, halo-, hydroxy -, nitro, carbonyl, sulfo and carboxyl groups inorganic and organic nitrosating agents;

For the first time found that the reaction for the regioselective nitrosation of organic nitrites phenol and  $\beta$ - naphthol, proceed faster with electron-donating substituents, but compared with the nitrosation of inorganic nitrites;

found following series activity nitrosating agents to nitrosation example, acid Schaeffer in acidic medium:  $\text{Al}(\text{NO}_2)_3 \geq \text{Ba}(\text{NO}_2)_2 > \text{NaNO}_2 > \text{изо-C}_4\text{H}_9\text{ONO} > \text{изо-C}_5\text{H}_{11}\text{ONO} > \text{H-C}_4\text{H}_9\text{ONO}$

found that synthesized o- nitrosophenols are substances high molecular weight as compared to Elias reagent, high sensitivity, most selective distinctive for reuse due to the formation of soluble compounds with d metals;

first developed a new method for the nitrosation of  $\beta$  - naphthol and 6-sulfonic acid at room temperature with high yield.

Found possibility of using the new o- nitrosophenols as important compounds in rapid determination of heavy and toxic metals in d-water irrigated agriculture and water management in soil and other objects;

for the first time found that the nitroso compounds derived from  $\beta$ -naphthol derivative dramatically reduces the time of vulcanization of rubber for comparison with foreign vulcanization accelerator «kaptaks» and improves the quality of rubber;

first it found that mikrokonsentration solution of 3-hydroxy-4-nitroso-2-naphthoic acid reagent is hypersensitive to cobalt ion (II);

found optimum conditions for the regioselective nitrosation of mono- and diyadernyh phenols with different substituents in the ortho position and have developed a new technique nitrosation of phenol at room temperature.

**Implementation of the research results:** Introduction of research results. Based on the results of nitrosation of phenol and  $\beta$ -naphthol derivatives with alkoxy, alkyl, halogen, hydroxy, nitro, carbonyl, sulfo and carboxy substituents:

synthesized nitrosophenols are introduced for the analysis of heavy and toxic metals in water and soil objects of the Ministry of Agriculture and Water Resources (certificate of the Ministry of Agriculture and Water Management №. 07/09-1038 of November 14, 2017). As a result, it was possible to determine qualitatively and quantitatively the heavy and toxic d metals;

for the first time, a microconcentrated solution of 1-nitroso-2-naphthol-6-sulfonic acid was introduced in the institutions of the Ministry of Agriculture and Water Resources to determine the cobalt ion (II) (certificate of the Ministry of Agriculture and Water Management № 07 / 09-1038 of November 14, 2017). As a result, the synthesized organic reagent made it possible to selectively determine cobalt (II) ions;

synthesis routes and analytical properties of synthesized nitroso compounds in applied grant A.12-53 "Development of photometric and sorption-photometric determination of ecotoxicants from natural objects by reagents immobilized on polymeric carriers". (Reference of the Agency of Science and Technology of the Republic of Uzbekistan of November 6, 2017 №. FTA-02-11 / 1026). As a result, the products of regioselective nitrosation immobilized on a polymer fiber made it possible to obtain substances for qualitative and quantitative determination of d-metals with high selectivity.

**The structure and volume of the thesis.** Dissertation consists from introduction, three chapters, conclusions, list of used literature are and application. The volume of the dissertation is 110 pages.

## ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

### Список опубликованных работ

#### List of publication

##### I бўлим (I часть; I part)

1. Нурмухаммадов Ж.Ш., Тожимухамедов Ҳ.С. Нафтол ҳосилаларини нитрозолаш // ЎзМУ хабарлари журнали. -Тошкент. -2012, -№3/1. 248-251 б. (02.00.00. №12).
2. Нурмухаммадов Ж.Ш., Тожимухамедов Ҳ.С. 2-Гидрокси-1-нафтальдегидни нитрозолаш // ЎзМУ хабарлари журнали. -Тошкент. -2012, -№3/1. 255-258 б. (02.00.00. №12).
3. Сманова З.А., Нурмухаммадов Ж.Ш., Инатова М.С., Тожимухамедов Ҳ.С. Темир (II) ионини 2-гидрокси-3-нитрозо-1-нафтальдегид ёрдамида сорбцион-фотометрик усулда аниқлаш // Ўзбекистон кимё журнали. -Тошкент. -2013. -№6. 58-63 б. (02.00.00, №6)
4. Нурмухаммадов Ж.Ш., Сманова З.А., Таджимухамедов Ҳ.С. Аналитические возможности новых органических реагентов группы фенола нафталинового ряда // Доклады академии наук Республики Узбекистан. -Ташкент. -2013. -№4.-С. 38-41.(02.00.00, №8)
5. Нурмухаммадов Ж.Ш., Турабов Н.Т., Таджимухамедов Ҳ.С., Ташмухамедова А.К., Аннакулов Г.А. Синтез 1-нитрозо-2-нафтола, его б-сульфопроизводного и использование их для фотометрического определения никеля (II) // Узбекский химический журнал. -Ташкент, 2014. -№2, -С. 20-26. (02.00.00, №6)
6. Nurmukhammadov J. Sh., Smanova Z.A., Tadjimuxamedov Kh.S. and Inatova M.S. Synthesis and properties of a new analytical reagent 2-hydroxy-3-nitrosonaphthalene-1-carbaldehyde // Russian journal of organic chemistry – England- Peterberg, -2014, -№40. -P. 895-897 (№40 Research Gate. IF-0,68).
7. Нурмухаммадов Ж.Ш., Тожимухамедов Ҳ.С., Байматова Г.А. 1.3-дигидроксибензол ва 1-гидрокси-3-метоксибензолни нитрозолаш реакциялари // Ўзбекистон кимё журнали. -Тошкент. -2017. -№3. -Б 55-61. (02.00.00, №6)

##### II бўлим (II часть; II part)

8. Nurmukhammadov J.Sh, Smanova Z.A., Tadjimukhamedov Kh.S., M.S.Inatova. Synthesis new nitrosonaphthols and their application in analytical chemistry // The Advanced sciences. -USA. -2013.-№10, -P. 16-21.(№35 CrossRef. IF-0.52)
9. Нурмухаммадов Ж.Ш., А.К.Ташмухамедова. Аналитические свойства новых органических реагентов на основе нитрозоафтола // XIV всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. -Нерюнгри. 2013 год 11-13 апрель, -С. 301-303.
10. Нурмухаммадов Ж.Ш., Тожимухамедов Ҳ.С. Шеффер кислотани нитрозолаш // “Экологик мувозанатни сақлаш, чиқиндисиз технология ишлаб чиқиш, барқарор ривожланишда таълим-тарбия муаммолари ва истикболлари” республика илмий-амалий конференция материаллари тўплами. -Нукус. -2013 йил. 26-27 апрель. 191-192 б.

11. Нурмухаммадов Ж.Ш., Тожимухамедов Ҳ.С., Бектурдиев Г.М., Юсупов С.Қ. Бутилнитрит иштирокида 4-амил-1-нафтолни интрузолаш ва олинган маҳсулотни спектрал анализи // “Табиий бирикмалар ва полимерларнинг спектроскопик тадқиқотларни ташкил этиш масалалари. Республика илмий илмий-амалий анжумани мақолалар тўплами”. –Қарши. 2013 йил 17 июнь.– 56-58б.
12. Нурмухаммадов Ж.Ш., Таджимухамедов Х.С. Нитрозо-нафтолы – аналитические реагенты для лекарственных препаратов // “Актуальные вопросы образования, науки и производства в фармации”. Материалы научно-практической конференции. –Ташкент. -2013 год 23 октября, -С.8-9
13. Nurmukhammadov J. Sh., Tadjimukhamedov Kh.S. Synthesis of environmentally friendly plant protection founded nitrosonaphthole // “Актуальные проблемы развития биоорганической химии”. Международная конференция. - Ташкент, - 2013год 15-16 ноября, - С. 32-33
14. Нурмухаммадов Ж. Ш., Ашуров М.О., Сманова З.А., Инатова М.С., Таджимухамедов Х.С. Определение ионов кобальта иммобилизованными реагентами группы фенола нафталинового ряда // “Актуальные вопросы образования, науки и производства в фармации”. Материалы научно-практической конференции. –Ташкент. 2013 год 22-23 октября. –С. 22-23
15. Нурмухаммадов Ж. Ш., Тожимухамедов Ҳ.С. 2-Гидрокси-1-нитрозо-6-сульфонафталин синтези // Ўзбекистон талаба ёшларининг республика миқёсида анъанавий илмий-амалий анжумани. –Тошкент. – 2013.год 10 декабрь, 58-59 б.
16. Нурмухаммадов Ж. Ш., Файзуллаева Л.Э. Мета-крезолни нитрозолаш // Ўзбекистон талаба ёшларининг республика миқёсида анъанавий илмий-амалий анжумани // -Тошкент, -2013.- 10 декабрь, 62-63 б.
17. Нурмухаммадов Ж.Ш., Таджимухамедов Х.С. Получение ди- и полинитрозосоединение // Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане. Материалы республиканской научно-практической конференции. –Ташкент. -2014. 24-25 ноябрь, -С.148-149
18. Нурмухаммадов Ж.Ш., Тожимухамедов Ҳ.С. Нафтол ҳосилаларини нитрозолаш реакцияси йўналиши ва унумига нитрозоловчи агентларнинг таъсири // “Назарий ва амалий кимё ёшлар нигоҳида”. Кимё факультети илмий-амалий конференцияси материаллари тўплами. -Тошкент, -2015. 104-105 б.
19. Нурмухаммадов Ж.Ш., Таджимухамедов Х.С. Синтез алкилнитритов, используемых в реакциях нитрозирования // “Назарий ва амалий кимё ёшлар нигоҳида”. Сб. мат. науч. конф. химфака. -Ташкент, 2015. -С.10
20. Nurmukhammadov J.Sh., Tadjimukhamedov Kh.S. Synthesis nitrosonaphthols. // II-Всероссийская конференция молодых ученых. Наука и инновации XXI века. -Сургут, -2014 год 6 февраля, - С.45.
21. Турабов Н.Т., Бобожонов Ж.Ш., Каримов А.И., Нурмухаммадов Ж.Ш.. Паладийни 6-сульфо-β-нитрозо-α-нафтол ёрдамида фотометрик аниқлаш // “Назарий ва амалий кимё ёшлар нигоҳида” деб номланган кимё факультети



илмий-амалий конференцияси материаллари тўплами. -Тошкент, 2015 йил. 19-20 май, 30-31 б.

22. Нурмухаммадов Ж.Ш. Пара - нитрозофтаолы как исходные вещества для получения полимерных материалов // Полимеры без границ: взгляд молодых ученых. НИИЦ Химии и физикии полимеров при НУУЗ. –Ташкент. -2016год 26 май, - С 28-29.

23. Инатова М.С., З.А.Сманова, Нурмухаммадов Ж.Ш. Имобилизованные реагенты на основе производных нитрозофтаолов для определения ионов металлов // Актуальные проблемы химической науки и инновационные технологии и её обучения – Ташкент. – 2016год 30-31 марта. - С.49-50

24. Сманова З.А. Таджимухамедов Х.С., Нурмухаммадов Ж. Ш., Ҳайдаров И.Н. Темир (II) ионини 2-гидрокси-3-нитрознафтаальдегид ёрдамида сорбцион-фотометрик аниқлаш // Аналитик кимёнинг долзарб муаммолари. – Термиз. -2017. 26-28 ноябрь. 115 б.

25. Сманова З.А., Инатова М.С., Таджимухамедов Х.С., Ж. Ш. Нурмухаммадов, И.Н. Ҳайдаров. Кобальт (II) ионини ГНК ёрдамида сорбцион-фотометрик аниқлаш // Аналитик кимёнинг долзарб муаммолари. – Термиз. -2017 йил 26-28 ноябрь. 480 б.

Автореферат «Ўзбекистон кимё журналі» таҳририяида таҳрирдан  
ўтказилди.

Бичими: 84x60 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. «Times New Roman» гарнитура рақамли босма усулда босилди.  
Шартли босма табоғи: 2,75. Адади 100. Буюртма № 37.

«ЎзР Фанлар академияси Асосий кутубхонаси» босмахонасида чоп этилди.  
100170, Тошкент, Зиёлилар кўчаси, 13-уй.