UDK. 547,022

(Z)-3-(2-BENZOILGIDRAZILIDEN)-N-FENILBUTANAMID SINTEZI, TUZILISHI VA SPEKTROSKOPIK TAHLILI

Sattorova Sarvinoz Zafar qizi
Buxoro davlat universiteti tayanch doktoranti
Tel: +998906130470
Orcid ID 0000-0003-0004-5631
E-mail: s.z.sattorova@gmail.com
Xudoyorova E'tibor Axatovna
Buxoro davlat universiteti dotsenti, k.f.f.d.PhD
Tel: +998914187719
Orcid ID 0000-0003-3537-2632
E-mail xudoyorovaetibor766@gmail.com
Abduraxmonov Sayfiddin Fayzullayevich
Buxoro davlat universiteti dotsenti, k.f.f.d.PhD
Tel: +998914187715,
Orcid ID 0000-0003-0004-5631
E-mail abdu_sayfiddin@mail.ru
Umarov Baqo Bafoyevich
Buxoro davlat universiteti professori
Orcid ID 0000-0002-0479-3090
E-mail umarovbako@mail.ru

Annotatsiya: Ushbu maqolada atsetoatsetanilidning benzoilgidrazon bilan kondensatlanishi natijasida olingan (Z)-3-(2-benzoilgidraziliden)-N-fenilbutanamidning sintezi, tuzilishi , tautomer shakllari, Raman spektri va uning tahlili, termik tahlili hamda kvant kimyoviy hisoblash natijalari yordamida o'rganildi va tuzilishi isbotlandi.

Kalit so'zlar: β-diketonlar, β-ketoamidlar, xelat, N'-(3-okso-1-fenilamin-butiliden)-benzoilgidrazoni, tautomer shakl, Raman spektr, termik tahlil, kvant kimyoviy hisoblashlar.

Аннотация.В данной статье изучены синтез, строение, таутомерные формы, спектр комбинационного рассеяния света и его анализ, термический анализ и результаты квантово-химических расчетов (Z)-3-(2-бензоилгидразилиден)-N-фенилбутанамида, полученного конденсацией ацетоацетанилида с бензоилгидразоном, и доказано строение.

Ключевые слова: β-дикетоны, β-кетоамиды, хелат, N'-(3-оксо-1-фениламино-бутилиден)-бензоилгидразон, таутомерная форма, спектр комбинационного рассеяния света, термический анализ, квантово-химические расчеты.

ISSN 3030-3907

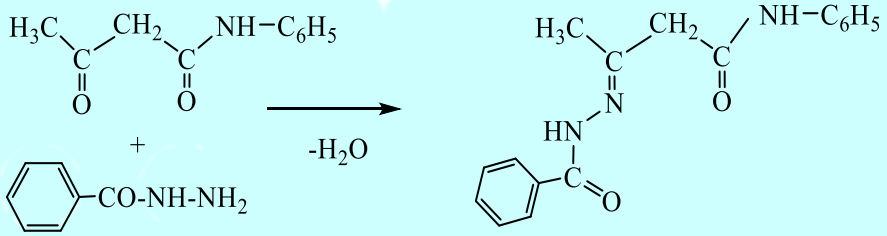
Abstract: This article studies the synthesis, structure, tautomeric forms, Raman spectrum and its analysis, thermal analysis and the results of quantum chemical calculations of (Z)-3-(2-benzoylhydrazilidene)-N-phenylbutanamide, obtained by condensation of acetoacetanilide with benzoylhydrazone, and the structure is proven.

Key words: β-diketones, β-ketoamides, chelate, N'-(3-oxo-1-phenylamino-butylidene)-benzoylhydrazone, tautomeric form, Raman spectrum, thermal analysis, quantum chemical calculations.

Kirish

Dikarbonil birikmalarining atsil- va aroilgidrazonlari kompleks hosil qiluvchi ligandlar sifatida tadqiqotchilarda qiziqish uyg‘otmoqda. Bir qator 3d-metallarning atsetosirka kislota etil efiri, atsetilatseton, benzoilatseton, atsetilpinakolin atsilgidrazonlari va ba’zi β-dialdegidlar va β-ketoaldegidlar bilan koordinatsion birikmalari sintez qilingan va atroflicha o‘rganilgan [1,2]. β-Dikarbonil birikmalarning atsil- va aroilgidrazonlari sintezi yangi ligandlar va ular asosida oraliq metallarning kompleks birikmalari tadqiqotiga keng yo‘l ochadi [3].

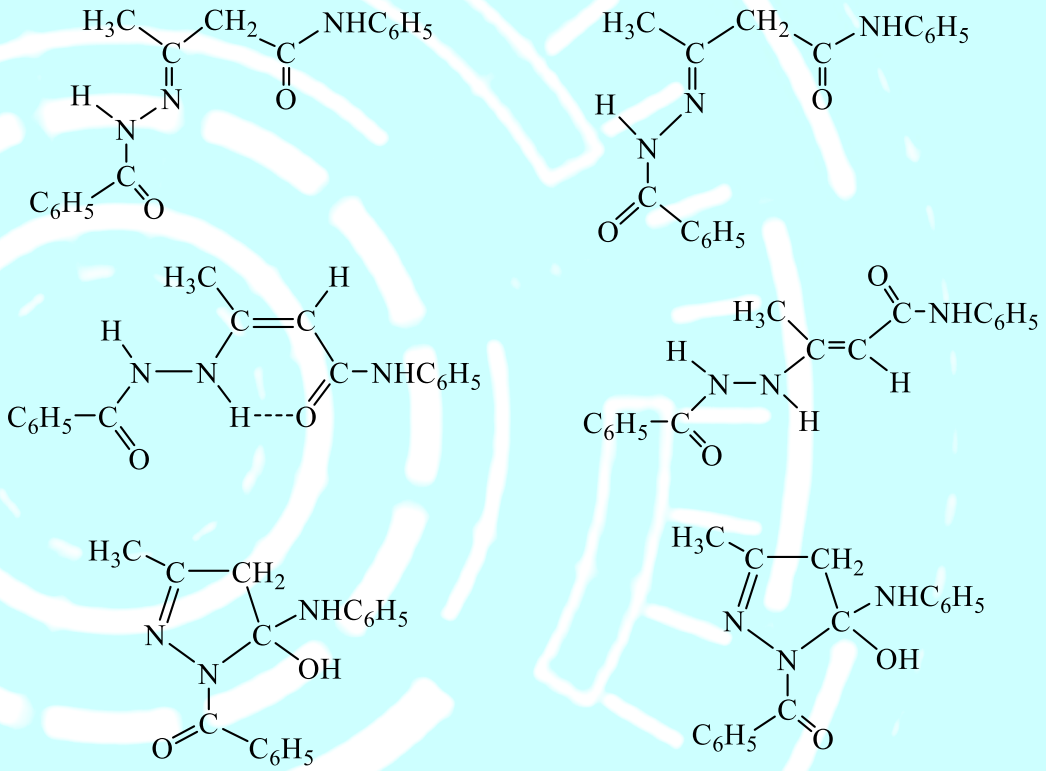
(Z)-3-(2-benzoilgidraziliden)-N-fenilbutanamidning sintezi. Hajmi 250 ml li tubi dumaloq kolbaga 0,01 mol (1,77gr) atsetoatsetanilid solindi, ustiga 50 ml absolyut metanol quyildi. Kolbaga teskari sovutgich ulanib, shtativga mahkamlandi va aralashma bir jinsli eritma hosil bo‘lgunga qadar 30-40°C atrofida aralashtirib turgan holda isitildi. 150 ml sig’imli stakan olib, (1,36gr) benzoilgidrazid o‘lchab olindi va 50 ml metil spirtida eritildi. Stakandagi eritma kolbaga quyildi va teskari sovuhgich ulandi. Reaksion aralashma doimiy aralashtirib turib, suv hammomida 3 soat qaynatildi. Uch sutkadan so‘ng erituvchining bir qismi vakuumda haydab olindi, qolgan qismi bug‘latish uchun mo‘rili shkafda qoldirildi. Qolgan qoldiq– atsetoatsetanilid benzoilgidrazoni filtrlandi va havoda quritildi. $C_{17}H_{17}N_3O_2$; M_r 295 g/mol. Olindi – 2,8 g, unum-94,9 %.



Atsetoasetanilid benzoilgidrazid bilan reaksiyaga kirishganda u atsil guruhining karbonil kislorod atomi orqali kondensatlanish amalga oshgan [4].

Quyida sintez qilingan moddaning tautomer shakllari keltirilgan:

ISSN 3030-3907



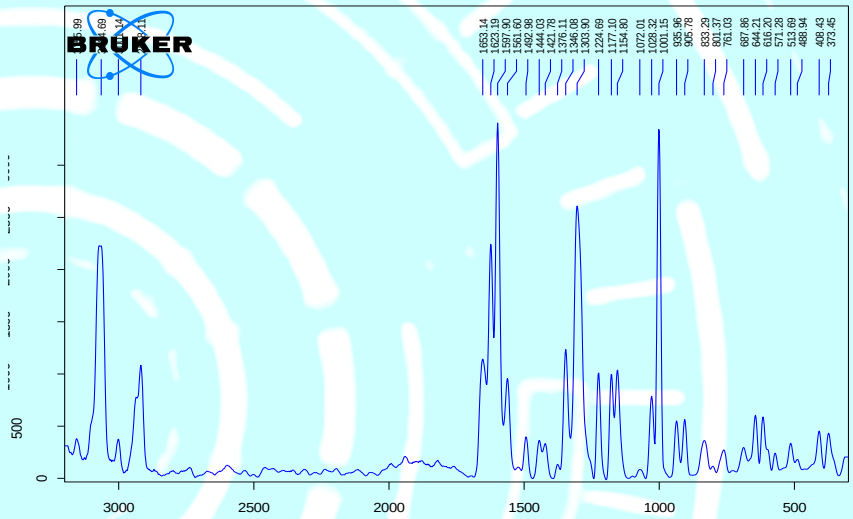
Molekulaning Raman spektri atomlararo bog‘lanishlarning tebranish usullari va birikmada mavjud bo'lgan funksional guruhlar haqida ma'lumot beradi (1-rasm).

(Z)-3-(2-benzoilgidraziliden)-N-fenilbutanamid uchun Raman spektri strukturadagi turli kimyoviy bog'lanishlarning, shu jumladan amid, fenil, gidrazon guruhlarining tebranish rejimlariga mos keladigan cho'qqilarni o‘z ichiga oladi. 1000 sm^{-1} dan past sohada murakkabroq bog‘lanishlarni o‘z ichiga olgan C–H, C–C, C–N bog‘larining deformatsion tebranishlari kuzatiladi.

Fenil guruhidagi C–H valent tebranishlari odatda 3065 sm^{-1} va 3145 sm^{-1} sohalarda kuzatiladi, bu molekulada esa ushbu tebranish 3000–3100 sm^{-1} atrofida namoyon bo‘ladi, ushbu sohada $–CH_2–$ va $–CH_3$ guruhlarining ham buralish spektrlari kuzatiladi. 2800-3000 sm^{-1} atrofidagi tebranish metil guruhlaridagi C–H bog‘lariga tegishlidir. Aromatik halqadagi C=C valent tebranishlari 1450–1600 sm^{-1} oralig‘ida namoyon bo‘ldi. Molekuladagi -NH- bog‘larining valent tebranishlari 1550–1650 sm^{-1}, amid guruhining C=O tebranishi odatda 1670–1700 sm^{-1} atrofida hamda 1620-1650 sm^{-1} atrofida past intensivlikdagi tebranishlarni kuzatishimiz mumkin. 1722 sm^{-1} soha signalning kuzatilishi molekulada amid hamda atsetil funksional guruhlarining mavjudligini tasdiqlaydi. 1783 va 1813-1898 sm^{-1} sohalarda signallarning kuzatilishi gidrazon hamda amid guruhlaridagi C=O, C=N bog‘larining valent tebranishlariga mos keladi [4-6].

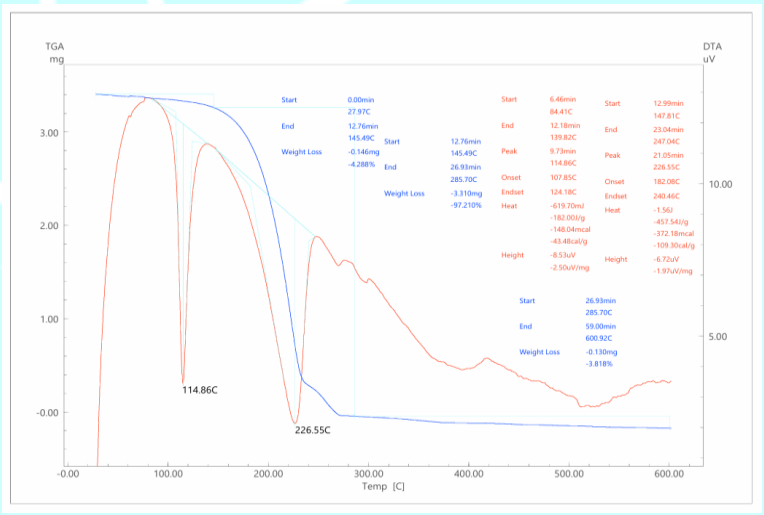
Metil, metilen va aromatik guruhlarning C–H valent tebranishlari odatda 2800-3200 sm^{-1} juda yuqori chastota diapazonidagi signallar kuzatiladi. Aromatik halqadagi C–H valent tebranishlari 3065-3145 sm^{-1} atrofida kuzatildi.

ISSN 3030-3907



1-rasm. (Z)-3-(2-benzoilgidraziliden)-N-fenilbutanamidning Raman spektrlari.

(Z)-3-(2-benzoilgidraziliden)-N-fenilbutanamidning termik tadqiqoti DTG-60 (Shimadzu,Yaponiya) aparatida argon muhitda 27,97ºC dan 800ºC gacha bo‘lgan harorat oralig‘ida o‘tkazildi. (Z)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N fenilbutanamidning monolikristalidan 3,2 mg olinib TGA, DTA, DSC analizlari o‘tkazildi. TGA analizida isitish jarayoni 0.00 minda 27,97ºC haroratda boshlangandan 12,76 min o‘tganda harorat 145,49ºC ga yetdi, bu vaqtda modda massasi 0.146 mgga kamaygan.



2-rasm. (Z)-3-(2-benzoilgidraziliden)-N-fenilbutanamidning termogrammasi

Organik modda bilan vodorod bog‘lar hisobidan bog‘langan suv molekulalari 0,146 mg ni tashkil qilgan. Bu bog‘lar 26 min davomida 27,97ºC dan 145,49 ºC gacha qizdirilganda uzilgan va umumiy massaning 5,316 % ni tashkil qiladi. 2-bosqichda 145,49 ºC dan 285,7 ºC gacha 26,93 min davomida qizdirilgan umumiy massaning 97,210 % i parchalangan. Bu parchalanish asosan molekuladagi asosiy C-C, C-H, C-N bog‘larining uzulishiga to‘g‘ri keladi. 285ºC da molekuladagi C=O bog‘lari ham uzilib, to‘liq parchalanishi kuzatildi. TGA bilan bir vaqtda DTA, DSC o‘tkazildi. DTA da endoeffekt kuzatildi. Harorat

ISSN 3030-3907

107,85 ºC dan 124,18 ºC ga yetganda -619,7 mJ energiya ajralib chiqdi va -148,04 mkall ni tashkil qildi. 12,76 va 26,93 min orlig'ida endotermik effekt yuzaga keldi va ekzotermik effekt kuzatilmadi. Jarayon 145,49 ºC da boshlanib, 285,70 ºC da yakunlandi. Endotermik effekt cho'qqisi 226,55 ºC ni tashlil etdi, bu vaqtda moddada parchalanish jarayoni kuzatildi va -1,56 J , -372,18 mkall ga teng energiya ajraldi (2-rasm). Ushbu natijalar (Z)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N-fenilbutanamidning termik barqarorligini , uni saqlash va ishlatish shartlarini aniqlashda muhim ahamiyatga ega.

1-jadval.

(Z)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N-fenilbutanamid molekulasidagi azot va kislorod atomlarining Malliken zaryad taqsimoti

(Z)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N-fenilbutanamid		
1	N	-0.159451
2	O	-0.359482
3	N	-0.230721
4	N	-0.160679
5	O	-0.325696

2-jadval.

(Z)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N-fenilbutanamidning energetik parametrlari

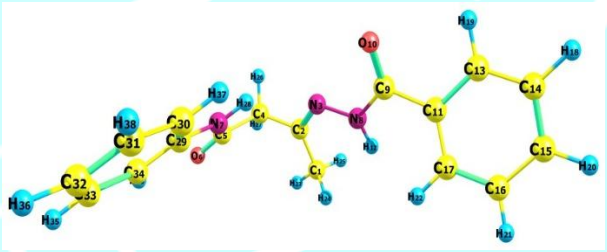
Kvant-kimyoviy parameter	(Z)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N-fenilbutanamidning
E_{HOMO}, eV	-6.072
E_{LUMO}, eV	-1.683
$\|\Delta E\| = E_{HOMO} - E_{LUMO}$, (eV)	4,389
Ionlanish potensiali, $I = - E_{HOMO}$, (eV)	6.072
Elektronga moyillik, $A = - E_{LUMO}$, (eV)	1.683
Elektromanfiylik, $\chi = (I + A)/2$ (эВ)	3.8775
Kimyoviy qattiqlik, $\eta = (I - A)/2$ (eV)	1.09725
Kimyoviy potensial, $\mu_p = - (I + A)/2$ (eV)	-3.875
Kimyoviy yumshoqlik,	0.456

ISSN 3030-3907

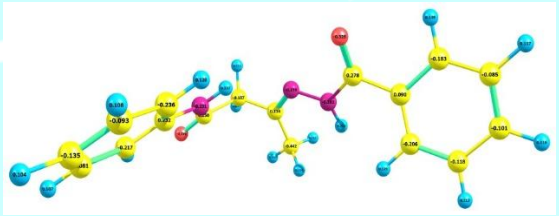
$\sigma = 1/(2\eta)$ (eV^{-1})	
Elektrofillik ko'rsatkichi, $\omega = \mu_p^2/2\eta$ (eV)	6.8424
Maksimal zaryad uzatish indeksi, ($\Delta Nmax. = -\mu_p/\eta$)	3.532
Dipol momenti, μ, (Debay)	4.58

(Z)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N-fenilbutanamidning elektron tuzilishini va parametrlarini kvant-kimyoviy hisoblash amallari Orca 5.0.2. va Avogadro dasturiy paketlarni qo‘llab amalga oshirildi. Amalga oshirilgan hisoblashlar natijalari 1-2-jadvallarda keltirilgan bo‘lib, ularning muhokamasi quyidagilarni qayd etish imkoniyatlarini berdi [6].

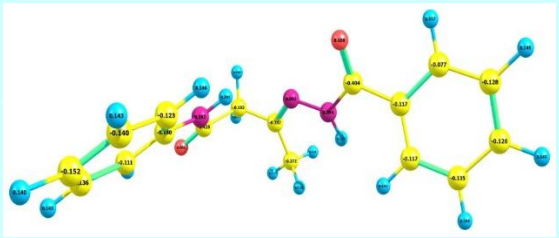
Kvant-kimyoviy hisoblashlar asosida olingan natijalarga asoslanib asetilasetoanilid benzoilgidrazoni molekulasidagi Malliken va Lauvdin zaryad taqsimoti ham o‘rganilib, 3-5-rasmlarda asetilasetoanilid benzoilgidrazonining optimizatsiyalangan molekulyar strukturasi va zaryadlar taqsimoti keltirilgan.



3-rasm. (Z)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N-fenilbutanamidning optimizatsiyalangan molekula tuzilishi



4-rasm. (Z)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N-fenilbutanamidning Malliken zaryad taqsimoti



5-rasm. (Z)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N-fenilbutanamidning Lauvdin zaryad taqsimoti

(Z)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N-fenilbutanamidning kvant-kimyoviy hisoblash usulida Malliken va Lauvdin zaryad taqsimoti, energetik parametrlari, Raman spektrlari tahlili moddaning tuzilishini isbotlashga yordam beradi [7].

ISSN 3030-3907

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR.

1. Шокова Э.А., Ким Дж. К., Ковалев В.В. 1,3-дикетоны. Синтез и свойства // Журн. орг. химии.- 2015.- Т. 51.- № 6.- С. 773-847.

2. Умаров В.В. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с Вис-5-оксипиразолинами. Дис. … докт. хим. наук.- Ташкент.- ИУ АН РУз.- 1996.- 351 с.

3. Abduraxmonov S.F., Tursunov M.A., Umarov B.B., Ergashov M.Y., Avezov Q.G.Research on Nickel(II) Complexes with Aroyl Hydrazones of 5,5-Dimethyl-2,4-Dioxohexanoic Acid Ethyl Ester. ISSN 0027-1314, Published in Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 2: Khimiya, 2021, No. 1, pp. 59–67.

4. Abduraxmonov S.F., Tursunov M.A., Umarov B.B., Ergashov M.Y., Avezov Q.G.Research on Nickel(II) Complexes with Aroyl Hydrazones of 5,5-Dimethyl-2,4-Dioxohexanoic Acid Ethyl Ester. ISSN 0027-1314, Published in Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 2: Khimiya, 2021, No. 1, pp. 59–67.

5. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, (1997). Siemens; XP. Molecular Graphics Program. Version 5.03. Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.- 1994.

6. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А. Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты/ “Юқори малакали кадрлар тайёрлашнинг долзарб муаммолари” илмий-амалий анжуман материаллари.- БухДУ.- Бухоро, 11-12 марта 2016 года, С.159-162.

7. S.Z.Sattorova, E.A.Xudoyorova, S.F.Abduraxmonov, B.B.Umarov. “Atsetoatsetanilid Benzoilgidrazoni kristallarining Hirshfelt sirt xossalari tahlili. Noqulay iqlim sharoitida zamonaviy agrotexnologiyalar qo'llash orqali qishloq xo'jaligini kompleks rivojlantirish istiqbollari mavzusidagi xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya materiallari 2025-yil, 21-22-aprel, 316-317-betlar.

ISSN 3030-3907