UDK *546.4.7+546.56+547.49+547.447*

4,4-DIFTOR-1-FENIL-1,3-BUTANDION BENZOILGIDRAZONI SINTEZI, TUZILISHI VA XOSSALARI

Amonov Muxammad Murod o'g'li
Buxoro davlat universiteti o'qituvchisi
E-mail: amonovmm@mail.ru
Tursunov Murod Amonovich
Buxoro davlat universiteti professori, k.f.f.d., professor
E-mail: tursunovma@mail.ru
Boboqulova Ozoda Vohidjon qizi
Buxoro davlat universiteti magistranti
E-mail: ozodaboboqulova5@gmail.com

Annotatsiya: Oxirgi yillarda xalq xo'jaligi va kundalik turmushning turli sohalarida ishlatillib kelayotgan ftor tutgan organik birikmalar sintezidan ko'ra ularning reaksion qobiliyatini o'rganish va qo'llash uchun qulay bo'lgan murakkab tuzilishdagi molekulalar yaratish usullariga e'tibor qaratilmoqda. Ushbu ligandning turli kompleks birikmalar tibbiyotda dori vositalar, qishloq xo'jaligida hosildorlikni oshiruvchi o'stiruvchi modda va zararkunandalarga qarshi kurashish uchun fungitsidlar sifatida keng qo'llanilishi kimyogarlarning qiziqishini ortishiga sabab bo'lmoqda.

Ushbi ishda 4,4-diftor-1-fenil-1,3-butandion benzoil gidrazoni sintezi, tuzilishi va xossalari o'rganilgan.

Kalit so'zlar: aroildiftroatsetilmetan, 4,4-diftor-1-fenil-1,3-butandion, benzoilgidrazon, tautomer, gidrazon, yengidrazin va 5-oksipirazolin, elektronakseptor CHF_2-o'rinbosar, elektrondonor aril (aroil) guruh, simmetrik va antisimmetrik valent tebranish chastotalar, spin-spin ta'sir konstantasi (SSTK), dublet, metilen guruh, mass-spektrometr.

Аннотация: В последние годы внимание исследователей сосредоточено не столько на синтезе фторсодержащих органических соединений, применяемых в различных отраслях народного хозяйства и повседневной жизни, сколько на разработке методов создания молекул со сложным строением, обладающих удобными для изучения и применения реакционными свойствами. Разнообразное применение комплексов на основе таких лигандов - в медицине в качестве лекарственных средств, в сельском хозяйстве как вещества, повышающие урожайность и как фунгициды для борьбы с вредителямивызывает всё больший интерес у химиков.

В данной работе изучены синтез, строение и свойства 4,4-дифтор-1-фенил-1,3-бутандион бензоилгидразона.

ISSN 3030-3907

Ключевые слова: арилдифтороацетилметан, 4,4-дифтор-1-фенил-1,3-бутандион, бензоилгидразон, таутомер, гидразон, азогидразин, 5-оксипиразолин, электроноакцепторный заместитель -CHF_2, электронодонорная арил (ароильная) группа, симметричные и антисимметричные валентные колебательные частоты, константа спин-спинового взаимодействия (ССВ), дублет, метиленовая группа, масс-спектрометр.

Abstract: In recent years, researchers have focused not so much on the synthesis of fluorine-containing organic compounds used in various sectors of the national economy and everyday life, but rather on the development of methods for creating complex-structured molecules with reactive properties that are convenient for study and application. The wide range of applications of complexes based on such ligands - in medicine as pharmaceutical agents, in agriculture as yieldenhancing substances, and as fungicides for pest control - continues to attract growing interest among chemists.

This study investigates the synthesis, structure, and properties of 4,4-difluoro-1-phenyl-1,3-butanedione benzoylhydrazone.

Key words: aryl difluoroacetylmethane, 4,4-difluoro-1-phenyl-1,3-butanedione, benzoyl hydrazone, tautomer, hydrazone, azohydrazine, 5-hydroxypyrazoline, electron-acceptor substituent -CHF_2, electron-donating aryl (aroyl) group, symmetric and antisymmetric valence vibration frequencies, spin-spin coupling constant (SSCC), doublet, methylene group, mass spectrometer.

Kirish.

Ftorli birikmalar o‘zining xossalariga ko‘ra kimyo sanoatida, qishloq xo‘jaligi, lazer texnikasi va tibbiyotda zaruriy maqsadlarda qo’llaniladi. Metall aralashmalaridan ayrim ionlarni ajratib olish, ligandlarning selektivligini oshirish, tarkibidagi bioelementlarning ta’sirchanligini oshirish kabi muammolar bu kunda kimyogarlarni izlanishga undamoqda.

So‘nggi yillarda xalq xo‘jaligi va kundalik turmushning turli sohalarida ishlatiladigan ftororganik birikmalarning (monomerlar, sintonlar, sovutgich agentlari va hokazo) sintezidan ko‘ra har xil ftortutgan polifunksional birikmalarning reaksion qobiliyatini o‘rganish va qo‘llash uchun qulay bo‘lgan murakkab tuzilishdagi molekulalar tutgan yirik bloklarni yaratish usullariga e’tibor qaratilmoqda.

Asosiy qism.

Aroildiftoratsetilmetan (4,4-diftor-1-fenil-1,3-butandion) Klyayzen kondensatlanish reaksiyasi bo‘yicha natriy metilati ishtirokida absolyut dietil efiri muhitida diftorsirka kislota etil efiriga asetofenon ta’sir ettirib sintez qilindi. Agar katalizator litiy gidrid hamda erituvchi sifatida geksandan foydalanilsa β–diketon

ISSN 3030-3907

sintezi osonlashib, selektivlik oshadi va sintez bosqichi kamayishi hisobidan vaqt kam sarflanadi. Ftorli 1,3-dikarbonil birikmalar bilan aroilgidrazonlari ochiq va halqali tautomer muvozanatni o'rganish uchin muhim ob'ekt hisoblanadi.

4,4-diftor-1-fenil-1,3-butandionning kislota gidrazidlari bilan kondensatlanish reaksiyasi ikki karbonil guruhi hisobidan borishi mumkin. Ftortutgan β-diketonlarning kondensatlanish reaksiyalari oddiy β-diketon reaksiyasiga nisbatan yumshoq sharoitda yuqori samaradorlik bilan kechadi. Mualliflarning fikricha, bu hodisa elektronakseptor RF-guruh ta'sirida keto-yenol tautomeriyasining oson yenollanishi bilan belgilanadi, chunki ftortutgan β-diketon molekulasida elektron bulut zichligining qayta taqsimlanishi o'zgaradi[1-3].

Aromatik kislota gidrazidlari bilan bir tomonidan elektronakseptor CHF_2-o'rinbosari, ikkinchi tomondan elektrondonor aroil guruhi tutgan β-diketonning kondensatlanishi o'rganildi.

2. Eksperimental qism.

100 ml dumaloq tubli kolbaga 8,0 g 4,4-diftor-1-fenil-butandion-1,3 dan (0,04 mol) va 5,5 g benzoy kislota gidrazididan (0,04 mol) o'lchab solindi. Ustiga 40 ml etanol qo'shildi, so'ngra ustiga 4-5 tomchi sirka kislota (katalizator sifatida) qo'shildi. Kolbaga qaytarma sovutgich ulandi va aralashma 78°C haroratda qaynatildi. Reaksiyaning borishini YQX (yupqa qatlamli xromatografiya) yordamida nazorat qilib borildi. Olingan barcha reagentlar sarflangach, aralashma xona haroratiga qadar sovitildi. Aralashma xona sharoitida 1 hafta qoldirildi. So'ngra eritma filtrlab olib, ochiq havoda quritildi. Mahsulot alohida ravishda Fosfatidiletanolamin/etilatsetat (1/2) eritmasida bir necha marta kristallantirib (yuvib), kerakli tozalik darajasiga yetkazildi. Natijada 9 g mahsulot olindi (71,2%) hosil bo'ldi.

Benzoilgidrazonning dastlab diftoratsetil karbonili bilan reaksiyaga kirishi aroil karboniliga nisbatan ancha oson bo'lib tuyuladi: diftoratsetil guruhi manfiy induktiv effektiga ega va uning fazoviy hajmi aromatik halqaga nisbatan kichikroq, bundan tashqari aroil guruhidagi C=O bog'ining aromatik halqa bilan tutash tizim hosil qilish natijasida elektrofilligi zaiflashgan. Aniqroq qilib aytganda benzoilgidrazin ayni bir paytda ham aroil-, ham diftoratsetil guruhlar karbonili bilan oson reaksiyaga kirishadi, ammo fenil halqaning sterik jihatdan katta hajmni egallashi kondensatlanish diftorasetil karbonili bo'yicha reaksiyaning amalga oshishi har jihatdan qulay hisoblandi. Natijada asosan yoki katta miqdorda diftoratsetil karbonili bo'yicha nukleofil almashinish reaksiyasi mahsuloti olindi.

Tanlangan β-dikarbonil birikma nosimmetrik tuzilishga ega bo'lgani uchun reaksiya propanol eritmasida ekvimolyar nisbatda qattiq sharoitda (yuqori harorat) olib borishi natijasida kondensatlanish diftoratsitil karbonilidan boradi va

ISSN 3030-3907

natijasida quyidagi tautomer tuzilishli izomerlar aralashmasi hosil bo‘lishi mumkin [2-4]:

$$CHF_2 – CO – CH_2 – CO – C_6H_5 + H_2N–NH–CO–C_6H_5 (-H_2O)$$

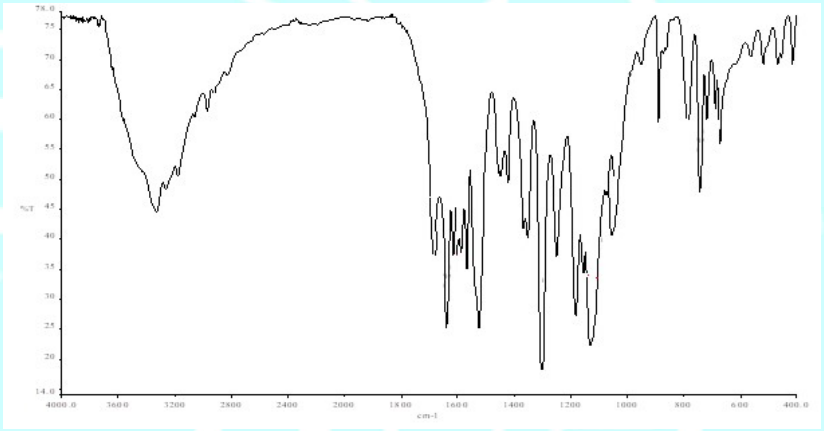
A B C

A-gidrazon, B-yengidrazin, C-pirazolin tautomer shakllar

Aroildiftoratsetilmetanni benzoiy kislota gidrazidi bilan kondensatlanish mahsuloti eritmada gidrazon, yengidrazin va 5-oksipirazolin tautomer tuzilshga ega bo’lishi mumkin.

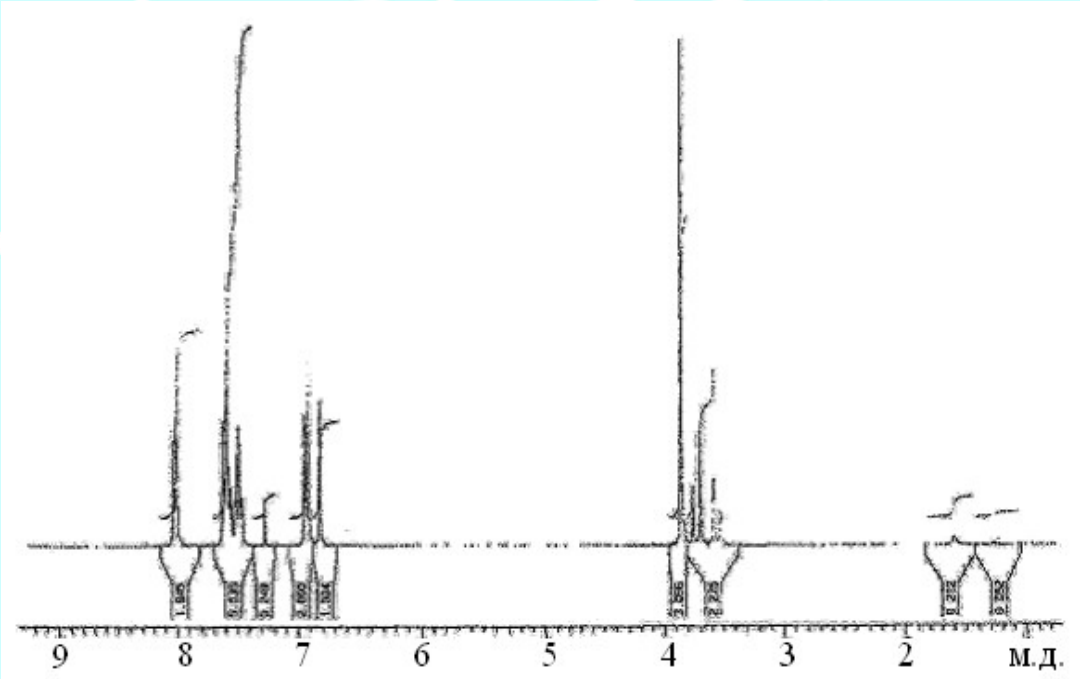
Aroildiftoratsetilmetan benzoiygidrazidini presslangan KBr tabletkasida olingan IQ spektri o‘rganilganda qo‘shbog‘larning valent tebranishlari sohasida bir qator intensiv chiziqlar, shu jumladan 1740 sm^{-1} dagi yutilish qattiq holatda olingan H_2L birikmasi halqali pirazolin shaklga ega. Bu xulosalarning to‘g‘riligini molekulaning IQ spektrdagi amid fragmentining $\nu_{(C=O)}$ valent tebranish chastotasi (1660 sm^{-1}) va oksipirazolin halqa 5-uglerod atomi bilan bog‘langan gidroksil guruhining ~3400–3500 sm^{-1} bo‘lgan sohadagi valent tebranishlari ham tasdiqlaydi [4-7]. IQ spektridagi bir qator valent tebranish chastotalari (1635,1590, 1560 va 1480 sm^{-1}) qo’sh bog‘larga xos tebranishlar hisoblanadi. 1620-1635 sm^{-1} sohasidagi katta intensivlikdagi yutilish C=N guruhga tegishli bo’lib, qolgan tebranish chastotalari benzol halqasidagi aromatik xarakterdagi yaxlit π-bog‘ va N–H bog‘iniing deformatsion tebranishlariga mos keladi. Bu bog‘ molekuladagi konyugatsiyalangan sistemasiga bog‘liq holda biroz pastroq chastotada paydo bo‘lgan. Aromatik halqalarga xos bo‘lgan C=C bog’ning tebranishlari 1520–1460 sm^{-1} da, C–H bogning valent tebranishlari esa 800–700 sm^{-1} oralig‘ida hosil bo’ldi. C–F-bog‘lariga xos bo‘lgan yutilishlar 1238–1277 hamda 1040–1060 sm^{-1} sohalarida qayd qilingan o‘rta va kuchli intensivlikdagi yutilish maksimumlari C–F-bog‘ining simmetrik va antisimmetrik tebranish chastotalariga mos keladi [4-7].

ISSN 3030-3907



1-rasm. 4,4-diftor-1-fenil-1,3-butandion benzoilgidrazonining presslangan KBr tabletkasida presslab olingan IQ spektri

Shuni aytish joizki, IQ spektroskopik ma’lumotlar va tadqiqot natijalarining xulosasi kondensatlanish reaksiyasining CHF_2 yoki C_6H_5 o‘rinbosarlariga qo‘shni bo‘lgan karbonillar hisobidan amalga oshganligini to‘liq tasdiqlash uchun yetarli bo’lmaydi. Bunday mavhumlikni yo‘qotish va olingan ligandni eritmadagi tuzilishini tasdiqlash uchun sintez qilingan organik ftortutgan birikmani bevosita yangi tayyorlangan eritmani ^{1}H YaMR spektri tahlil qilindi. Yangi tayyorlangan deyteriylangan xloroformdagi eritmasidan olingan ^{1}H YaMR spektrida (2-rasm) 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shaklga xos bo‘lgan signallar majmuasi kuzatiladi.



7-rasm. 4,4-diftor-1-fenil-1,3-butandion benzoilgidrazonining $CDCl_3$ eritmasida olingan ^{1}H YaMR spektri.

Umumiy intensivligi ikkita protonga mos keluvchi spin-spin ta’sir konstantasi (SSTK) 18 Gs bo‘lgan ikkita nosimmetrik dublet AV-sistema ko‘rinishidagi δ 3,60 va 3,75 m.h. da qayd etilgan signallar 5-gidroksi-2-pirazolin halqasining metilen guruhi protonlariga, intensivligi bitta protonga teng bo‘lgan δ

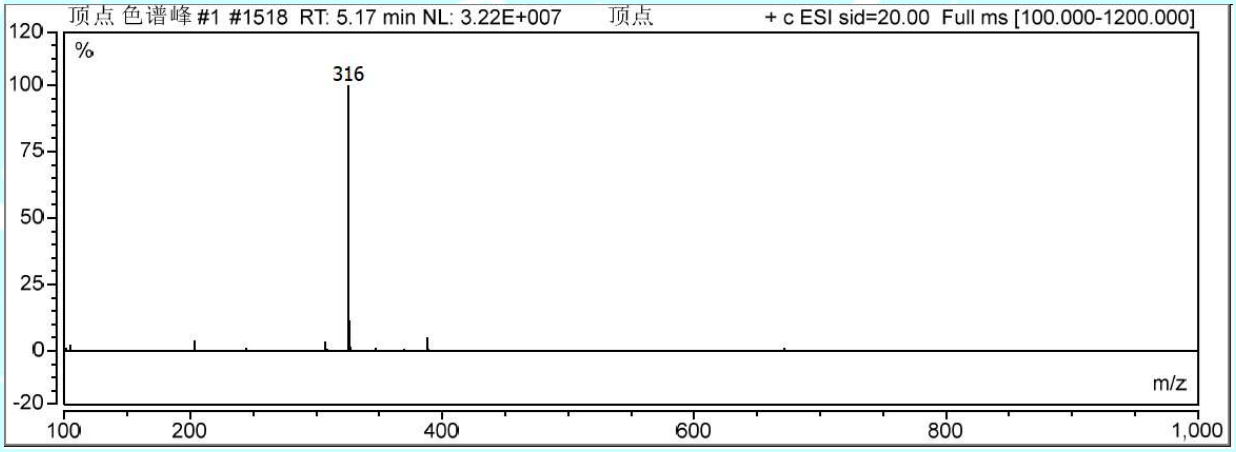
ISSN 3030-3907

2.80 m.h. dagi singlet signal molekulaning β-dikarbonil qismidagi aromatik halqa bilan bog‘langan CHF_2-guruhi protoniga, δ 6,78 m.h. sohadagi intensivligi bitta protonga teng bo‘lgan signal OH-guruhiga, δ 6.98-8.01 m.h. dagi signallar esa aromatik halqalarning protonlariga tegishlidir [4,6,8,9] (2-rasm).

Vaqt o‘tishi bilan olingan ^1H YaMR spektri ko‘rinishi o‘zgarmaydi, mumkin bo‘lgan gidrazon A yoki yengidrazin B tautomer shakllarga o‘tishlar kuzatilmaydi. Bu ma’lumotlar, albatta, kondensatlanish mahsuloti aroil karbonili tomonidan borganligi to‘g‘risida xulosa chiqarish uchun yetarli hisoblanmaydi.

Aroildiftoratsetilmetan sifatida olingan 4,4-diftor-1-fenil-1,3-butandion bilan benzoy kislota gidrazidining o‘zaro kondensatlanishidan olingan mahsulotning spektral tadqiqot natijalariga ko‘ra reaksiya β-diketonning diftorasetil karbonili hisobidan amalga oshganligi birikmani metanolda qayta kristallash orqali olingan monokristalni roentgen struktur tahlil qilish orqali fikrimizni tasdiqladik.

4,4-diftor-1-fenil-1,3-butandion benzoilgidrazonining nisbiy molekulyar massasi va miqdoriy o‘rganilishini aniqlash uchun namuna metanol eritmasida YUESX-mass spektrometriyasi orqali tahlil qilindi [4,6,9-12].



3-rasm. 4,4-diftor-1-fenil-1,3-butandion benzoilgidrazonining mass-spektri.

Ligandni mass-spektri bergan ma’lumotlardan ko‘rinib turibdiki, moddada parchalanish kuzatilmaydi va yaxlit molekulyar ko’rinishida bo‘ladi. 316 dagi cho‘qqi esa to‘liq sintez qilingan ligandning nisbiy molekulyar massasiga mos keladi (3-rasm).

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. Турсунов М.А. Комплексы некоторых 3d-металлов на основе производных кетоальдегидов и кетоэфиров, их строение и свойства. Дис… PhD по специальности 02.00.01. – Неорганическая химия. - Бухара.- БухГУ.- 2019.- 120 с.

2. Синтез, ИК- и ЯМР – спектроскопическое исследование ароилгидразонов 1 - (3-фуранила)-4,4,4-трифторбутандиона-1,3 // Universum: химия и

ISSN 3030-3907

биология: электрон. научн. журн. Ганиев Б.Ш. [и др.]. 2023. 12(114). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/ 16387
3. Ilkogretim Online -Elementary Education Online, 2021; Vol 20 (Issue 5): pp. 7246-7254http://ilkogretim-online.orgdoi: 10.17051/ilkonline.2021.05.818.
4. Umarov B.B., Avezov Q.G'., Tursunov M.A., Fizikaviy tadqiqot usullari.: Toshkent, 2020.-334 b.
5. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.- М.: Мир.- 1991.- 536 с.
6. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии.- М.: Мир.- 2003.- 683 с.
8. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений // - М.: МГУ. - 2012. - 55 с.
9. Ершов Б.А. Спектроскопия ЯМР в органической химии.- СПб.- Изд-во СП(б)ГУ.- 1995.- 264 с.
10. Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R. Fundamentals of Analytical Chemistry. Brooks // Cole C, Cengage Learning. - 2014. - 958 p.
11. Umarov B.B., Avezov K.G., Tursunov M.A., Sevinchov N.G., Parpiev N. A., and Aleksandrov G.G. Synthesis and Crystal Structure of Nickel(II) Complex Based on 2-Trifluoroacetylcyclo-alkanone Benzoylhydrazones. ISSN 1070 3284, Russian Journal of Coordination Chemistry, 2014, Vol. 40, No. 7, pp. 474-477.
12. Liu, J.; Xue, J.; Yang, G.-P.; Dang, L.-L.; Ma, L.-F.; Li, D.-S.; Wang, Y.-Y. Recent advances of functional heterometallic-organic framework (HMOF) materials: Design strategies and applications. *Coord. Chem. Rev.* 2022, *463*, 214521.
13. Nehra, K.; Dalal, A.; Hooda, A.; Bhagwan, S.; Saini, R.K.; Mari, B.; Kumar, S.; Singh, D. Lanthanides β-diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: A review. *J. Mol. Struct.* 2022, *1249*, 131531.

ISSN 3030-3907