UDK:546.562+547.288.3+544.175

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

Amonov Muxammad Murod o‘g‘li
Buxoro davlat universiteti tayanch doktorant)

Annotatsiya: Bugungi kunda olimlar tomonidan tarkibida ftortutgan β-dikarbonil birikmalarga alohida e’tibor qaratishmoqda. β-diketonlarning ftorli hosilalari asosida olingan kompleks birikmalar yuqori uchuvchanlikka ega. Bu xususiyat ftor atomining katta elektromanfiyligi bilan belgilanadi; buning oqibatida kristall panjara mustahkamligi buziladi va molekulalararo bog‘lar zaiflashadi. Ftortutgan β-diketonlarning aromatik kislota gidrazidlari bilan kondensatlanish reaksiyasi mahsulotlarining tuzilishi va xossalarini o‘rganish dunyo olimlarini qiziqtirib kelmoqda. Ushbu maqolada 4,4-diftor-1-fenil-1,3-butandionning benzoy kislota gidrazidi bilan kondensatlanish mahsulotining tuzilishi haqida ma’lumot berilgan

Tayanch so‘zlar: Ftortutgan diketon, gidrazon, benzoil gidrazid, infraqizil spektr, Yadro magnit rezonans.

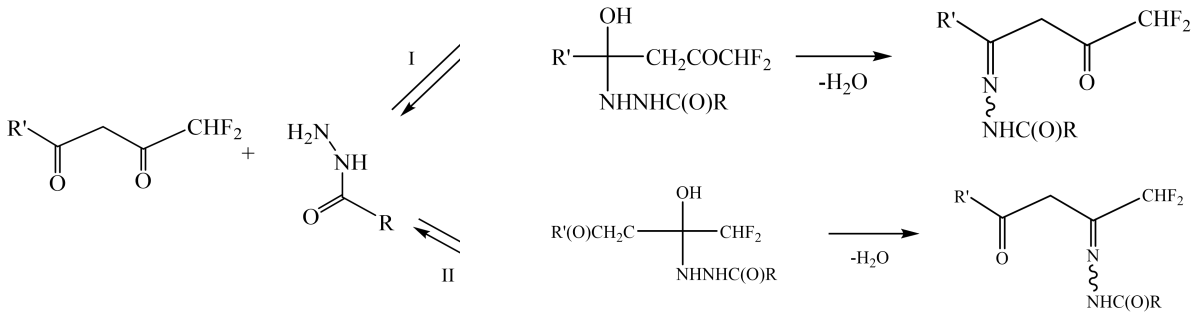
Аннотация: В настоящее время ученые уделяют особое внимание фторсодержащим β-дикарбонильным соединениям. Комплексные соединения, полученные на основе фторированных производных β-дикетонов, обладают высокой летучестью. Данное свойство обусловлено высокой электроотрицательностью атома фтора, в результате чего нарушается прочность кристаллической решетки и ослабевают межмолекулярные связи. Изучение структуры и свойств продуктов конденсации фторсодержащих β-дикетонов с гидразидами ароматических кислот представляет значительный интерес для мирового научного сообщества. В данной статье представлены сведения о структурных особенностях продукта конденсации 4,4-дифтор-1-фенил-1,3-бутандиона с гидразидом бензойной кислоты.

Ключевые слова: Фторсодержащий дикетон, гидразон, бензоилгидразид, ИК-спектр, ядерный магнитный резонанс.

Abstract: Currently, scientists are paying particular attention to fluorine-containing β-dikarbonyl compounds. Complex compounds obtained on the basis of fluorinated derivatives of β-diketones exhibit high volatility. This characteristic is governed by the high electronegativity of the fluorine atom, which consequently disrupts the crystal lattice stability and weakens intermolecular bonds. Investigating the structure and properties of the condensation products of fluorine-containing β-diketones with aromatic acid hydrazides continues to attract significant interest within the global scientific community. This article provides detailed insights into the structural characterization of the condensation product of 4,4-difluoro-1-phenyl-1,3-butanedione with benzoic acid hydrazide.

Keywords: Fluorinated diketone, hydrazone, benzoyl hydrazide, infrared spectrum, Nuclear Magnetic Resonance.

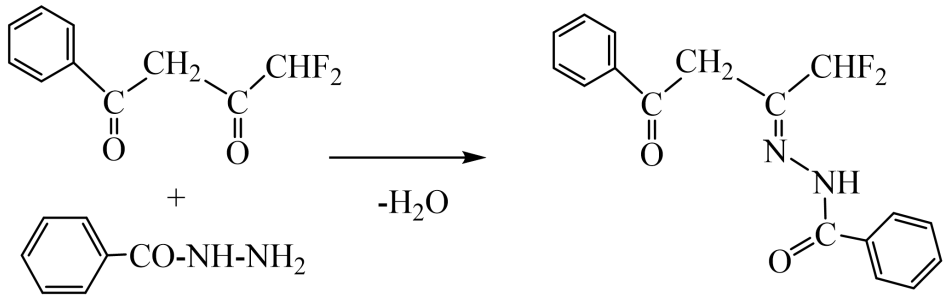
Bu tanlab olingan 1,3-diketonlarning aroilgidrazinlar bilan reaksiyasining regioyo‘nalishini 1-sxema bilan tushuntirish mumkin. Nukleofil agentlarning substratga birikishi qaytar ekanligini inobatga olsak, reaksiya mahsuloti hosil bo‘lishini ikki faktor belgilaydi: 1,3-dikarbonil birikma tarkibidagi ikki karboksillarni o‘zaro raqobatli reaksion qobiliyati va hosil bo‘lgan gidrazingidratlar molekulasidagi suv ajralib chiqish tezligi yuqori bo’ladi.



1-sxema

Elektronakseptor xossali ftoralkil o‘rinbosari nukleofil zarrachani (atsilgidrazin) II yo‘nalish bo‘yicha birikishini osonlashtiradi va olingan barqaror intermediatining suvni parchalab ajratish reaksiyasini susaytiradi. Demak tegishli ravishda, reaksiyaning amalga oshish tezligi va yo‘nalishini hosil bo‘lgan gidroksigidrazinning konsentratsiyasi belgilaydi. Sterik jihatdan hajmi katta va elektrondonor o‘rinbosar (R^I) gidrazingidrat konsentarsiyasini pasaytirgani uchun, reaksiyaning oxirgi maxsulot hosil qilishini perftoralkil guruhga qo‘shni bo‘lgan C=O bog‘i orqali kechishni osonlashtiradi. Haroratning ko‘tarilishi gidroksigidratning degidratlanish jarayonini maksimal tezlashtiradi va reaksiya mahsulotining II yo‘nalish unumini oshiradi.

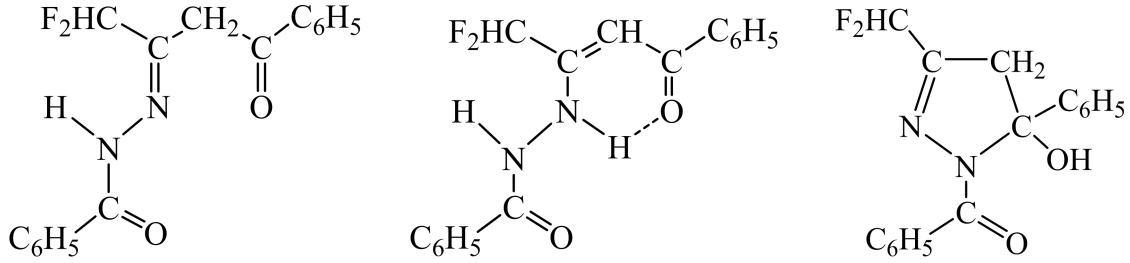
1,98 g (0,01 mol) 4,4-diftor-1-fenil-1,3-butandionning absolyut etanoldagi eritmasiga 1,36 g (0,01 mol) benzoilgidrazinining absolyut etil spirtdagi eritmasi qo‘shildi va reaksion aralashma 50-55 °C da ultratovushli suv hammomida 2 soatga qoldirildi. Reaksiya davomiylik nazorati yupqa qatlamli xromotografiya usuli bilan Silufol UV-254 plastinkasida (elyuent $CHCl_3$) amalga oshirildi. Reaksiya tugagandan so’ng erituvchining uchdan ikki qismi yo‘qotildi. Natijada 2,53 g (80%) diftorasetilaseton benzoilgidrazoni (H_2L) olindi. [1-5]



2-sxema

Diftormetil (F_2HC-) o‘rinbosari tutgan 1,3-diketonlardan aroildiftoratsetil-metan (4,4-diftor-1.3-butandion) oddiy tuzilishli vakili hisoblanib, aroilgidrazidlar bilan fenil o‘rinbosariga qo‘shni karbonil guruhi hisobidan kondensatlanish reaksiyasiga kirishadi. Oldingi ilmiy ishlarda ftorli atsetilatseton benzoilgidrazin bilan atsetil karbonili hisobidan reaksiyaga kirishib, kristall holda va qutbsiz erituvchilardi halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tuzilishda bo‘ladi. Agar qutbli (DMSO-d_6) erituvchilarda tautomer muvozanat yana murakkablashadi. Chiziqli gidrazon va engidrazin tautomer shakllar muvozanati hosil bo‘ladi.

4,4-diftor-1-fenil-1,3-butandion (fenildiftoratsetilmetan) bilan benzoy kislota gidrazidining spirtli eritmalari ekvimolyar (1:1) nisbatda qaytarma sovutgich ulangan dumaloq tubli kolbaga solib qizdirilganda o‘zaro reaksiyasi natijasida tegishli organik ligandlar sintezi amalga oshirildi. Bu ligandlar eritmada murakkab tautomer: chiziqli gidrazon (A) va engidrazin (B) hamda halqali pirazolin (C) shakllar muvozanatda bo‘ladi. Ftortutgan β-dikarbonil birikmalarlarning o‘zaro kondensatlanish reaksiyalari oddiy β-dikarbonil birikmalarning reaksiyasiga ko‘ra yumshoq sharoitda osonlik bilan boradi. CHF_2-elektronoakseptor guruh ta’sirida keto-yenol tautomeriyasini qulay enollanishi sodir bo‘ladi, chunki ftortutgan β-diketon molekulasida elektron bulut zichligining qayta taqsimlanishi o‘zgaradi.

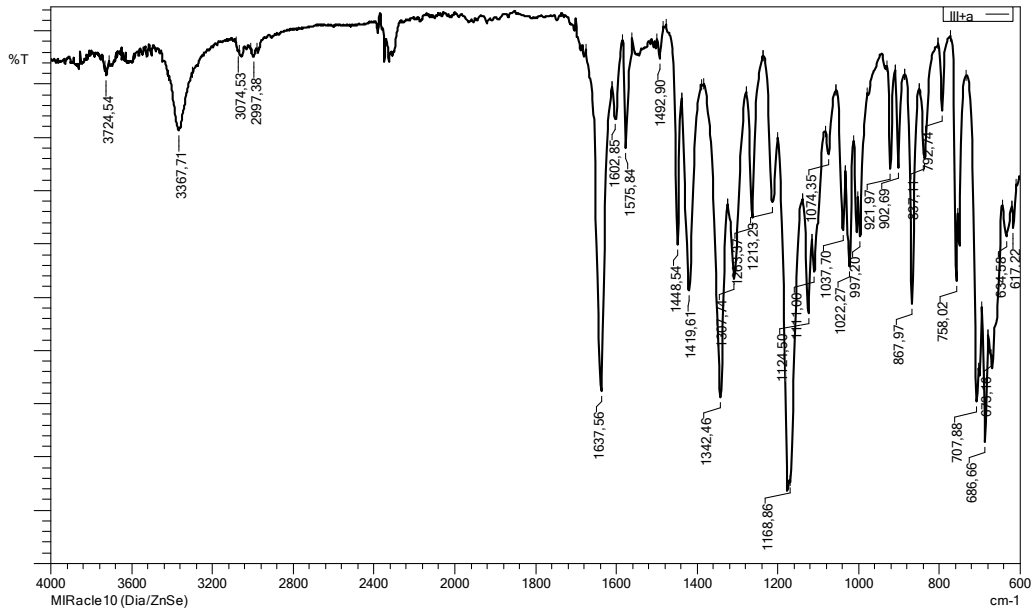


A **B** **C**

A – gidrazon, B – yengidrazin, C – 5-gidroksi-2-pirazolin

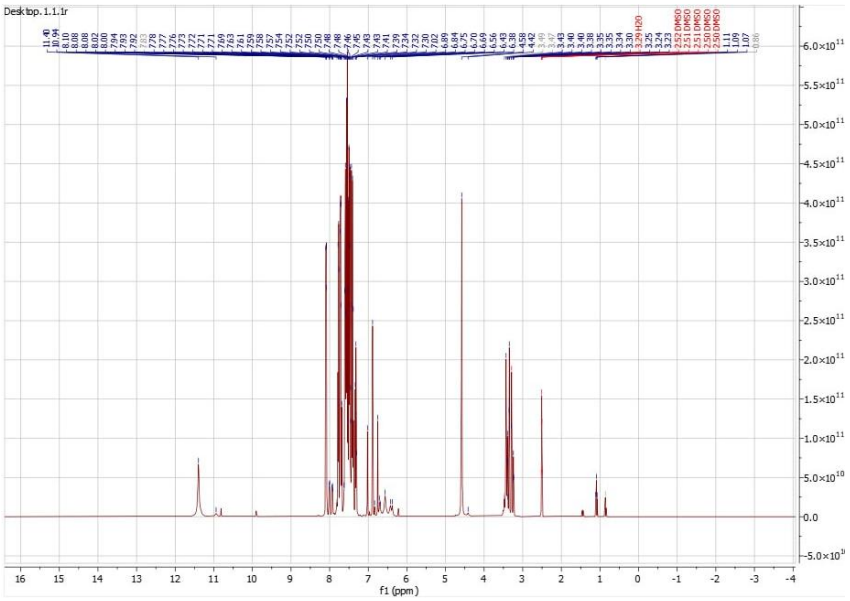
Ushbu birikmalarning IQ spektrlari olib tahlil qilinganda H_2L ligand qattiq holatda chiziqli gidrazon (A) tautomer shaklda namoyon bo‘ladi.

H_2L ligandining IQ spektrida 2950 sm^{-1} sohasidagi yutilish C_6H_5-guruhining $\nu_{(C-H)}$ valent tebranishiga xosdir. Yuqori chastotali sohadagi o‘zgarishlar tiosemikarbazid qoldig‘i aminoguruhi simmetrik va antisimmetrik valent tebranishi bo‘lib, 3400, 3310, 3200 va 3145 sm^{-1} sohalarida namoyon bo‘ladi. Ammo, shuni alohida qayd qilish lozimki, IQ spektroskopik tadqiqot yordamida olingan xulosalar kondensatlanish reaksiyasining aroildiftorasetilmetan misolida C_6H_5- yoki CHF_2-guruhlarga qo‘shni karbonil hisobidan kechishini aniq ko‘rsata olmaydi. Amid fragmentining 1670-1690 sm^{-1} sohasidagi $\nu_{(C=O)}$ yutilish chiziqlari bu ma’lumotlarimiz to‘g‘riligini tasdiqlaydi. Olingan ligandning IQ spektrlarida C–F-bog‘lariga xos bo‘lgan tebranishlar mavjud. 1220-1230, 1125-1135 va 1050-1070 sm^{-1} sohalaridagi o‘rta, kuchli intensivlikdagi yutilish chiziqlari C–F-bog‘larining simmetrik va antisimmetrik tebranish chastotalariga mos bo‘lib, 750-770 sm^{-1} sohasidagi C–F-bog‘larining elpig‘ichsimon (γ_w), 535-555 sm^{-1} sohada kuchsiz yutilish aylanma (δ) tebranishlariga to‘g‘ri keladi [6-9].



1-rasm. Aroildiftoratsetilmetan benzoilgidrazoni (H_2L) ning IQ spektri.

Aroildiftoratsetilmetan benzoilgidrazoni (H_2L) ning DMSO-d_6 eritmasidagi ^1H YaMR spektrida birikmaning tuzilishiga mos keladigan aromatik va alifatik protonlar signallariga mos keladi. Aromatik halqaga tegishli protonlar δ 7,2–8,1 m.h. olig'ida ko'p signal (multiplet) ko'rinishida namoyon bo'ladi. Bu signallar fenil va benzoil fragmentlaridagi protonlarga mos keladi. Gidrazon guruhidagi =NH protoni signali kuchsiz quyi maydonda, δ 10,5–12,0 m.h. oraliqda singlet ko'rinishida namoyon bo’ladi. Uch signal gidrogen bog'lanishlari tufayli kengaygan bo'lishi mumkin. Metilen protonlari δ 3,0–5,5 m.h. oralig’ida joylashadi. 4,4-diftor fragmenti sabab, ushbu hududdagi protonlar ^{19}F yadrolari bilan spin-spin o'zaro ta'sir natijasida splitting (ko'pincha dublet yoki multiplet) berishi mumkin.



2-rasm. Aroildiftoratsetilmetan benzoilgidrazoni (H_2L) ning DMSO-d_6 eritmasida olingan ^1H YaMR spektri

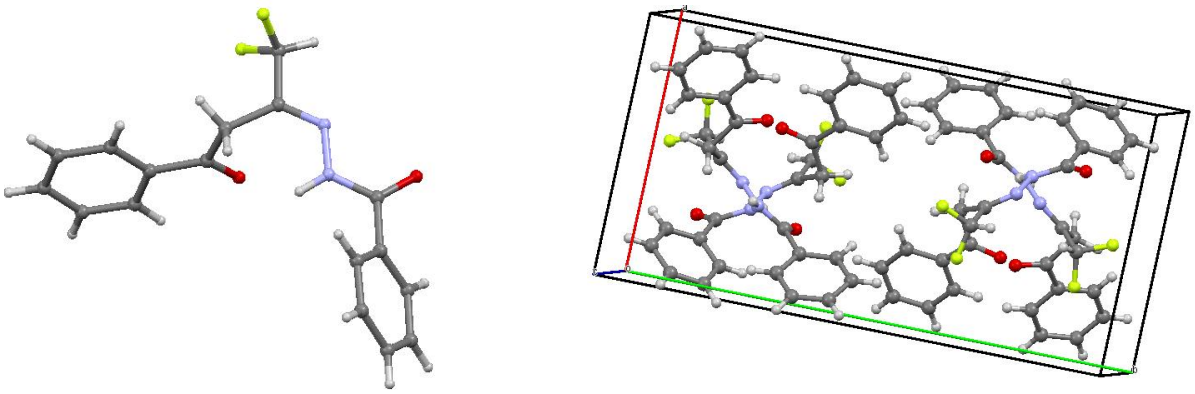
CHF_2 guruhiga yaqin joylashgan protonlar kuchli qutblangan bo'lib, undan pastroq maydonda δ (≈4.5–6.0 m.h.) foydalanish va ular uchun xos bo'lgan J(H–F) ajralish konstantalari spektrda aniq ko'rinadi.

Shunday qilib, aroildiftoratsetilmetan benzoilgidrazoni (H_2L) ^1H YaMR spektri parametrlari eritmada gidrazon(A) tautomer shaklga mos ekanligini ko'rsatadi. Spektrdagi integratsiya qiymatlari barcha protonlar soniga mos bo'lib, signallarda siljishlar hosil bo'lganini, diftor fragmentining elektron tortuvchi ta'sirini yaqqol ta'siru sabab bo'ladi.

IQ spektroskopiya ma'lumotlarini tasdiqlash maqsadida biz H_2L^1 ligandni metanoldan qayta kristallash orqali RTT uchun yaroqli $C_{17}H_{14}F_2N_2O_2$ monokristallari o'stirildi va kristall strukturasi aniqlandi.

H_2L molekulasining kristall singoniyasi tetragonal singoniyaga mansub bo'lib, kristall yacheyka parametrlari: a=9,6114(10), b=9,6114(10), c=18,1664(6) Å, V=1718(4) $Å^3$, Z=4, fazoviy guruh $R4_3$, R_{int}=0,035.

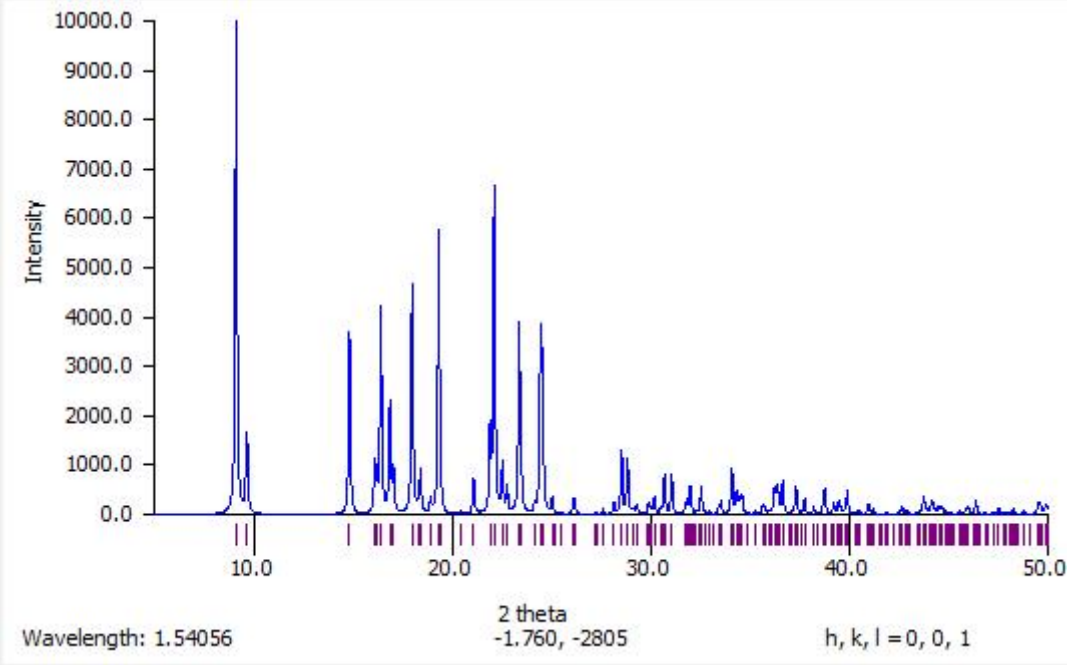
3-rasmda H_2L molekula chiziqli gidrazon (A) shakl ekanligi ko'rsatilgan. Monokristall molekulasidagi fenil halqasi deyarli yassi konfiguratsiyaga ega bo'lib, atomlarning o'rtacha yassi tekisligidan maksimal og'ish qiymati 0,002 Å dan oshmaydi [10-12].



a b

3-rasm. H_2L molekulalarining molekulyar strukturasi-(a) va yacheykada (*ac* tekisligidagi proyeksiyasi) joylashuvi-(b)

Olingan kristallografik ma’lumotlar asosida ligand molekulasining asosiy strukturaviy xususiyatlari tahlil qilindi. Bog‘ uzunliklari tahlili shuni ko‘rsatadiki, O(1)–C(7) (1,224 Å), O(2)–C(9) (1,203 Å), O(4)–C(13) (1,207 Å) hamda N(2)–C(8) (1,290 Å) bog‘lari qo‘sh bog‘ xarakteriga ega. O(1)–C(7) bog‘ uzunligi boshqa O–C turidagi bog‘ uzunliklaridan ma’lum darajada farq qiladi. Qo‘sh bog‘ uzunliklari qiymatlaridagi ushbu farq molekulaning C=O fragmentidagi π-bog‘ning qisman zaiflashishi bilan izohlanadi. Bu holat aromatik yadroning π-elektron tizimi bilan p–π tutash tizim hosil qilgan. C(7) atomi yassi trigonal konfiguratsiyaga ega bo‘lib, sp^2-gibridlangan holatda mavjud. Shu sababli molekulaning mazkur fragmenti fazoda deyarli koplanar joylashgan. Buni tegishli torsion burchak qiymatlari ham tasdiqlaydi. Jumladan, N(2)–N(1)–C(7)–O(1), O(1)–C(7)–C(6)–C(5), N(1)–C(7)–C(6)–C(1) va N(2)–N(1)–C(7)–C(6) torsion burchaklari mos ravishda −3,3(8)°, −172,7(6)°, −174,5(5)° va 177,3(4)° qiymatlar-ga ega bo‘lib, ushbu fragmentning deyarli tekis tuzilishga ega ekanligini kuzatiladi.



4-rasm. Aroildiftoratsetilmetan benzoilgidrazonining rentgenogrammasi

H_2L kristallining strukturaviy birliklari 3-rasm (b)da keltirilgan. Kristall panjarada molekulalararo o‘zaro ta’sirlar ham muhim rol o‘ynaydi. Xususan, N–H bog‘idagi vodorod atomi kislorod atomi bilan molekulalararo vodorod bog‘lanish-da ishtirok etadi. Bunda N(1)–H(1)···O(2) hamda C(12)–H(12A)···N(1) tipidagi vodorod bog‘lanishlari kuzatiladi. Ushbu o‘zaro ta’sirlar natijasida markazlari simmetrik bo‘lgan dimer strukturalar hosil bo‘ladi. N(1)–H(1)···O(2) vodorod bog‘lanishida N(1)–H(1), H(1)···O(2) va N(1)···O(2) masofalari mos ravishda 0,86 Å, 2,56 Å va 3,068 Å ni tashkil etadi. Mazkur vodorod bog‘lanishda burchak N(1)–H(1)···O(2) 118,66° ga teng. C(12)–H(12A)···N(1) tipidagi vodorod bog‘lanishida esa C(12)–H(12A), H(12A)···N(1) va C(12)···N(1) masofalari mos ravishda 0,97 Å, 2,56 Å va 2,92 Å ni tashkil etadi, hamda C(12)–H(12A)···N(1) burchagi 102,22° ga teng.

Shunday qilib, aroildiftoratsetilmetan hosilalari (H_2L) holatda IQ spektri tahlili natijalariga ko’ra gidrazon (A) tautomer shaklda ekanligini RTT usuli tasdiqladi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Турсунов М.А. Комплексы некоторых 3d-металлов на основе производных кетоалдегидов и кетоэфиров, их строение и свойства. Дис… PhD по специалности 02.00.01. – Неорганическая химия. - Бухара.- БухГУ.- 2019.- 120 с.
2. Tursunov M.A. Ni(II), Cu(II) va Zn(II) ionlarining ketoaldegid va ketoefir hosilalari asosida komplekslari, tuzilishi va xossalari // Monografiya. – Buxoro. – “Kamolot” nashriyoti. – 2022 y. – 128 b.

3. Tursunov M.A., Umarov B.B., Tulisova N.Z. 2,4-dioksopentan kislota etil efiri asosida organik ligandlar sintezi va tuzilishi. NamDU Ilmiy axborotnomasi. -2025. -№10.- B. 213-217.
4. Husenov Q.Sh., Tursunov M.A., Xudoyarova E.A., Ilhomov A.A. 4-fenil-2,4-dioksobutan kislota metil efiri aroilgidrazoni asosida Ni(II) va Cu(II) ionlarining kompleks birikmalar sintezi, tuzilishi va xossalari. International Journal of Advanced Technology and Natural Sciences ISSN: 2181-144X. Vol.3(6), 2025, IF=4.372, ICV 59.69. B. 31-39.
5. Tursunov M.A., Umarov B.B., Tulisova N.Z. 2,4-dioksopentan kislota etil efirining aroilgidrazonlarining Cu(II) ioni bilan kompleks birikmalari. Development of science. 2025. OKTYABR/10. Volume/3. - Б. 95-102.
6. Юсупов В.Г. Комплексные соединения переходных металлов на основе atsil-, тиоatsилгидразонов и их циклических таутомеров. Дис. … докт. хим. наук.- Ташкент.- ИХ АН РУз.- 1990.- 407 с.
7. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами. Дис. … докт. хим. наук.- Ташкент.- ИУ АН РУз.- 1996.- 351 с.
8. Savriyeva N.Q., Tursunov M.A., Ganiev B.S.. Novel [5-hdroxy-3-phenyl-5-(trifluoromethyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1 yl](phenyl)methanone: Synthesis, Characterization, and Computational Analysis. Adv. J. Chem. A, 2026, 9(2), 192-207. DOI: 10.48309/AJCA.2026.530286.1865.
9. Elizaveta V Panova, Murod A Tursunov, Maftuna J Ruzieva, Julia K Voronina, Damir A Safin. Time-dependent interaction of benzohydrazide with trifluoroacetyl-2-furanoylmethane: Hydrazone versus pyrazoline formation. Journal of Molecular Structure. 2026/3/3. P.145834.
10. Ruzieva M.J., Tursunov N.A., Belgibayeva D.S., Karomatov S.A., Ganiev B.Sh., Savriyeva N.Q. Synthesis, IR and NMR–Spectroscopic, DFT Study of Aroyl Hydrazones 4,4,4-Trifluoro-1-(3-Furanyl)-1,3-Butanedione. Adv. J. Chem. A, 2026, 9(6), 1031-1047. DOI: 10.48309/AJCA.2026.530286.1865.
11. Ibrohimova M.B., Tursunov M.A. Benzoilsirkaaldegid gidrazonlari asosida Ni(II) kompleks birikmalari tuzilishini IQ- spektroskopiya usulida tadqiqi. Conference of modern science & pedagogy/ Washington/the USA. Volume 1, Issue 9. P. 600-603.
12. Amonov M.M., Tursunov M.A., Boboqulova O.V. 4,4-diftor-1-fenil-1,3-butandion benzoilgidrazoni sintezi, tuzilishi va xossalari. Development of science 2025 / oktyabr/10. volume 3. p 208-214.