

UOT 547.442.3

β-DİKETONLAR ƏSASINDA 2-(2-(4-HALOGENƏVƏZLİ FENİL)HİDRAZON)-1,3-DİFENİLPROPAN-1,3-DİONLARIN SİNTEZİ VƏ QURULUŞU

A.M.Məhərrəmov, A.Z.Sadiqova, L.T.Rüstəmov, F.M.Çıraqov, M.M.Qurbanova

*Bakı Dövlət Universiteti**AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: info@bsu.az*

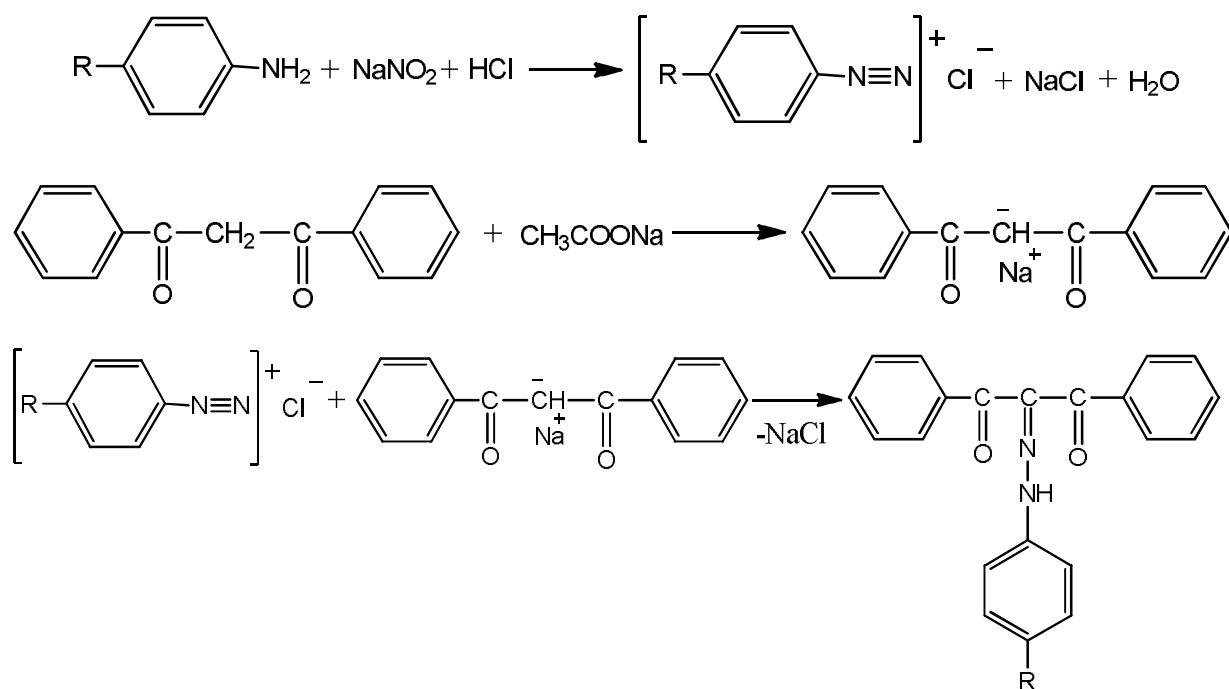
Halogenəvəzli müxtəlif aromatik aminlərin β-diketonla qarşılıqlı təsirindən bioloji aktiv 2-(2-(4-halogenəvəzli fenil)hidrazon)-1,3-difenilpropan-1,3-dionlar sintez edilmiş və onların quruluşu RQA metodu ilə təsdiq olunmuşdur. Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, sintez olunan birləşmələr kristal halında ketohidrazon formada mövcuddurlar.

Açar sözlər: β-diketonlar, ketohidrazon, diazolaşma reaksiyası, benzoilasetofenon

Məlumdur ki, β-diketonlar və onlar əsasında alınan komplekslər bioloji aktiv birləşmələr kimi geniş tətbiq sahələrinə malikdirlər [1-2]. Həmçinin bu birləşmələr bir sıra metalların fotometrik təyininə geniş tətbiq olunurlar. Tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, bu birləşmələrin əvəz olunmuş reagentlər və lazer xelatlar [3], kimyəvi və fotokimyəvi katalizatorlarla [4] alınmış bioloji aktiv törəmələri antioksidant, antivirus xassəli, iltihabi xəstəliklərin müalicəsində istifadə olunur [5,6]. Yuxarıda

deyilənləri nəzərə alaraq β-diketonlar və onların törəmələrinin sintezi aktual bir məsələ kimi qarşıya qoyulmuşdur.

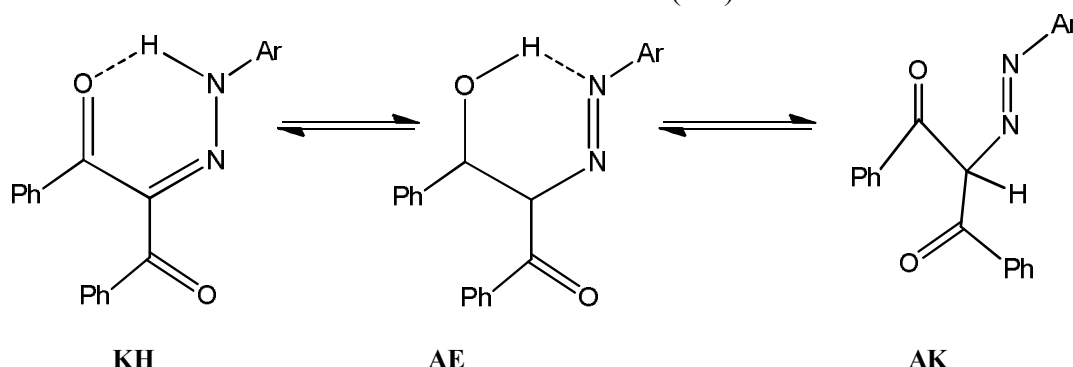
Təqdim olunan işin məqsədi müxtəlif aromatik aminlərin β-diketonlarla diazolaşma reaksiyasını tədqiq etmək və alınan birləşmələrin quruluşunu öyrənməkdir. Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, müxtəlif halogenəvəzli aromatik aminlərin benzoilasetofenonla diazolaşmasından 2-(2-(4-halogenəvəzli fenil)hidrazon)-1,3-difenilpropan-1,3-dionlar alınır:



R= -H(I), -F(II), -Cl(III), -Br(IV), -J(V)

Reaksiyanın gedişinə və alınan maddələrin təmizliyinə nəzarət nazik təbəqəli xromatoqrafiya NTX metodu ilə aparılmışdır.

Məlumdur ki, 2-(2-(4-halogenəvzli fenil)hidrazon)-1,3-difenilpropan-1,3-dionlar üçün ketohidrazon (KH), azoketon (AK) və azoenol (AE) tautomer formalar xarakterikdir.

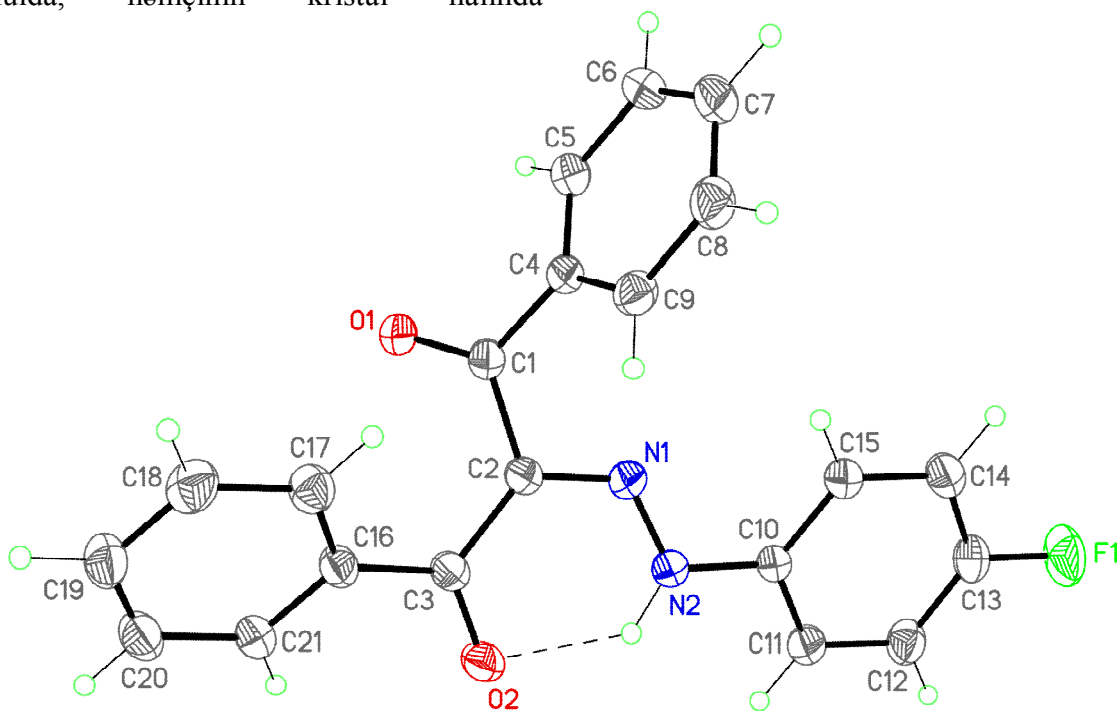


Ədəbiyyat materiallarını analiz edərkən belə qənaətə gəlmək olar ki, tədqiq olunan birləşmələr məhlulda əsasən ketohidrazon (KH) formada mövcuddurlar. ^{15}N NMR spektroskopiyaya metodu ilə və “*ab initio*” hesablamalar (HF/ 3-21G) nəticəsində bu sübut olunmuşdur [7,8]. Bizim tərəfimizdən sintez olunan 2-(2-(4-flüorfenil)hidrazon)-1,3-difenilpropan-1,3-dionun quruluşu “Bruker APEX II CCD” difraktomerində tədqiq olunmuşdur. Buradan belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, 2-(2-(4-flüorfenil)hidrazon)-1,3-difenilpropan-1,3-dion (II) üçün həm məhlulda, həmçinin kristal halında

ketohidrazon forma (KH) daha stabil hesab olunur.

Triklinik quruluşa malik 2-(2-(4-flüorfenil)hidrazon)-1,3-difenilpropan-1,3-dion (II) Kembric quruluş bankında depozit olunmuşdur (CCDC 1468118). Birləşmənin qəfəs bucaqları $a=8.384(7)$ Å, $\alpha=90^\circ$; $b=24.42(2)$ Å, $\beta=99.94(3)^\circ$; $c=8.676(8)$ Å, $\gamma=90^\circ$; $Z=2$; $V=1750(3)$ Å³; $D_x=1,315\text{mq/sm}^3$; $\mu=0,093\text{mm}^{-1}$.

RQA vasitəsi ilə tədqiq olunan (II) birləşməsinin molekulyar quruluşu aşağıdakı kimidir:



Şək.1. 2-(2-(4-Flüorfenil)hidrazon)-1,3-difenilpropan-1,3-dionun (II) molekulyar quruluşu

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Reaksiyanın gedişinə və alınan maddələrin təmizliyinə NTX metodu ilə (*Sorbil*) nəzarət olunmuşdur. II birləşməsinin quruluşu “Bruker APEX II CCD”

difraktometrində tədqiq olunmuşdur ($T = 100$ K, λ MoK $_{\alpha}$ -şüalanma, qrafit monoxramator, φ -və ω -skaner olunma, $2\theta_{\max} = 56^{\circ}$).

2-(2-(4-halogenəvəzli fenil)hidrazon)-1,3-difenilpropan-1,3-dionların (I-V) ümumi sintez üsulu

Üçboğazlı kolbaya 0.0625 mol p-halogenəvəzli anilin və 0.35 q KOH- in 10 ml distillə suyunda məhlulu əlavə olunur. Amin tam həll olaraq qələvi xassəli qarışıq əmələ gətirir. Həll olunmuş qarışıqın üzərinə 0.0625 mol NaNO₂- in 2ml distillə suyunda məhlulu əlavə edilir və mexaniki qarışdırıcı ilə qarışdırılır. Sistemin temperaturuna (0°C) nəzarət etməklə qarışıqın üzərinə 2ml HCl məhlulu damcı-damcı əlavə olunur. HCl məhlulu əlavə edərkən temperatur 0°C- dən yuxarı qalxarsa qarışıqın üzərinə distillə suyundan hazırlanmış buz parçaları əlavə edilir. Reaksiya 0°C- də 30 dəq. müddətində aparılır.

Sonra 0.0625mol 1,3-difenil-1,3 propandion, 0.5125 q CH₃COONa və 10 ml C₂H₅OH əlavə olunmuş qarışıq hazırlanır. Alınmış qarışıq 0°C- yə qədər soyudulur və mexaniki qarışdırıcı ilə qarışdırılmaqla damcı-damcı əvvəlki qarışıqın üzərinə əlavə olunur. Azobirləşmənin sintez reaksiyası 0°C- də 1 saat müddətində aparılır. Alınmış reaksiya məhsulu filtr kağızında süzülür və etanolda yenidən kristallaşdırılır.

I. 2-(2-(4-fenil)hidrazon)-1,3-difenilpropan-1,3-dion (I). (Çıxım 71%), $T_{\text{er}} = 153-155^{\circ}\text{C}$. Element analizi: C₂₁H₁₆N₂O₂; Hesablanan (%): C 76.82;

H 4.87; N 8.53 Tapılan (%): C 76.78; H 4.81; N 8.57.

II. 2-(2-(4-flüorofenil)hidrazon)-1,3-difenilpropan-1,3-dion (II). (Çıxım 73%), $T_{\text{er}} = 119-121^{\circ}\text{C}$. Element analizi: C₂₁H₁₅N₂O₂F; Hesablanan (%): C 72.83; H 4.33; N 8.09; F 5.49 Tapılan (%): C 76.79; H 4.28; N 8.11; F 5.52.

III. 2-(2-(4-xlorfenil)hidrazon)-1,3-difenilpropan-1,3-dion(III). (Çıxım 71%), $T_{\text{er}} = 160-162^{\circ}\text{C}$. Element analizi: C₂₁H₁₅N₂O₂Cl; Hesablanan (%): C 69.51; H 4.13; N 7.72, Cl 9.79 Tapılan (%): C 69.53; H 4.17; N 7.70, Cl 9.72.

IV. 2-(2-(4-bromfenil)hidrazon)-1,3-difenilpropan-1,3-dion(IV). (Çıxım 72%), $T_{\text{er}} = 148-15^{\circ}\text{C}$. Element analizi: C₂₁H₁₅N₂O₂Br; Hesablanan (%): C 61.91; H 3.68; N 6.87; Br 19.65 Tapılan (%): C 61.85; H 3.63; N 6.81; Br 19.60.

V. 2-(2-(4-yodfenil)hidrazon)-1,3-difenilpropan-1,3-dion(V). (Çıxım 70%), $T_{\text{er}} = 145-147^{\circ}\text{C}$. Element analizi: C₂₁H₁₅N₂O₂J; Hesablanan (%): C 55.50; H 3.30; N 6.16; J 27.97 Tapılan (%): C 55.45; H 3.33; N 6.19; J 27.90.

REFERENCES

1. Maurya R.C., Rajput S. Encapsulation of N,N- ethylenenis(salisylamide) metal complexes in fly ash based zeolite, characterization and catalytic activity. *J.Mol. Struct.* 2004, 687, pp.35.
2. John V.D., Krishanankutty K. Antitumour activity of synthetic curcuminoid analogues (1,7-diaryl-1,6-heptadiene-3,5-diones) and their copper complexes. *Apply.Organoment. Chem.* 2006, 20, pp.477.

3. Hinckley C.C. Paramagnetic shifts in solutions of cholesterol and the dipyridine adduct of trisdipivalomethanatoeuropium (III). A shift reagent. *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, pp. 5160.
4. Marciniak B., Buono-Core G.E. Photochemical properties of 1,3-diketonate transition metal chelates. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1990, vol.52, no.1, pp. 1-25.
5. Karvembu R., Chinnasamy Jayabalakrishanan, Natarajan K. Thiobis (β -diketonato)-bridged binuclear ruthenium(III) complexes containing triphenylphosphine or triphenylarsine. *Trans. Met. Chem.* 2002, 27, p.574.
6. Jadhav S.M., Shelke V.A., Munde A.S., Shankarwar S.G., Patharkar V.R., Chondhekar T.K. Synthesis, characterization, potentiometry and antimicrobial studies of transition metal complexes of a tridentate ligand. *J. Coord. Chem.* 2010, 23, p.4153.
7. Kalevi P., Antti T., Ryszard G., Henryk J. Behaviour of 1,3-diphenyl-2-arylhydrazono-1,3-propanediones under electron ionisation. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2003, 17, pp.104-106.
8. Ryszard G., Erkki K., Henryk J., Reijo K., Maija N., Borys O. Preponderance of 2-arylhydrazones of 1,3-diphenylpropane-1,2,3-trione over its proton transfer products. *J. Phys. Org. Chem.* 2001, 14, pp.797-803.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА 2-(2-(4-ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛ)ГИДРАЗОН)-1,3-ДИФЕНИЛПРОПАН-1,3-ДИОНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ β -ДИКЕТОНОВ

А.М.Магэррамов, А.З.Садыхова, Л.Т.Рустамова, Ф.М.Чырагов, М.М.Курбанова

*Бакинский государственный университет
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail: info@bsu.az*

Синтезирована и изучена структура методом РСА 2-(2-(4-галогензамещенных фенил)гидразон)-1,3-дифенилпропан-1,3-дионов полученных при взаимодействии β -дикетоннов с галогензамещенными ароматическими аминами. Было установлено, что синтезированные соединения в кристаллической форме существуют в виде кетогидразона.

Ключевые слова: *β -дикетоны, кетогидразон, реакция диазотирования, бензальацетофенон*

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF 2-(2-(4-HALOGEN-SUBSTITUTED PHENYL) HYDRAZONE)-1,3-DIPHENILPROPANE-1,3-DIONES OBTAINED ON THE BASIS OF β -DIKETONES.

A.M.Maharramov, A.Z.Sadikhova, L.T.Rustamova, F.M.Chiragov, M.M.Kurbanova

*Baku State University
Z.Xalilov str., 23, Baku AZ 1148, Azerbaijan Republic : e-mail: info@bsu.az*

Using the RSA method, 2-(2-(4-halogen-substituted phenyl)hidrazone)-1,3-diphenylpropane-1,3-diones obtained through the interaction of β -diketon with halogen-substituted aromatic amines synthesized and studied the structure. It established that synthesized compounds in crystalline form are existent as ketohidrazone.

Keywords: *β -diketon, ketohidrazone, diazotisation, benzoilasetofenon*

Redaksiyaya daxil olub 23.03.2016.