UOT 547.538.141:547.539

KATALİTİK OLEFİNLƏŞMƏ REAKSİYASI ƏSASINDA BENZOY ALDEHİDİ VƏ BƏZİ TÖRƏMƏLƏRİNİN FENİLHİDRAZONLARINDAN DİXLORDİAZABUTADİEN STRUKTURLU BİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZİ

**A.M.Məhərrəmov*, G.T.Süleymanova*, G.V.Babayeva*, Ş.A.İbrahimova*,
A.A.Niyazova*, N.Q.Şıxaliyev*, F.N.Musayev**, V.G.Nenaydenko***,**

Bakı Dövlət UniversitetiAZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: namiqst@gmail.com****Virginia Universiteti*****Moskva Dövlət Universiteti**QSP-1, 1-3 Leninskiye Qoru, 119991 Moskva, Rusiya**Redaksiyaya daxil olub 28.02.2018*

Katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında benzoynun aldehid və bəzi törəmələrinin fenilhidrazonlarından dıxlordiazabutadien strukturlu birləşmələr sintez edilmişdir. Sintez olunmuş birləşmələrin monokristalları əldə edilmiş və onların molekulyar quruluşları RQA metoduna əsasən təsdiq edilmişdir. RQA tədqiqatları əsasında Cl...Cl qarşılıqlı təsirlərin mövcudluğu və bəzi parametrləri müəyyən edilmişdir. Benzoynun aldehidinə elektronakseptor nitro qrupun və flüor atomunun, fenilhidrazinə isə elektrodonor metil qruplarının daxil edilməsi qeyri-kovalent əlaqələrin parametrlərinə təsir etmiş və bu əlaqələrkristal qəfəsin dizaynında, kristal qəfəsin həcmində, qəfəsdəki molekulaların sayında və eyni zamanda digər fiziki parametrlərdə özünü əsaslı surətdə biruzə vermişdir. Bununla yanaşı, birləşmələrin tərkibində azo qrupun, heminal dıxlorəvəzli ikiqat rabitəni, halogen əvəzli benzol nüvələrinin olmasına görə sintez olunan birləşmələrin fizioloji aktivlik göstərəcəyini də qabaqcadan fikir söyləmək olar.

Açar sözlər: *katalitik olefinləşmə reaksiyası, fenilhidrazon, diazabutadien, qeyri-kovalent əlaqə, benzoynun aldehid*

GİRİŞ

Son illərdə halogen rabitəsi üzrə tədqiqatların çox hissəsi üzvi molekulalar arasında və eləcə də molekul daxilində qeyri-kovalent qarşılıqlı əlaqələrə əsaslanır ki, bu da görünür çoxlu sayda təcrübi məlumatların olması və nəzəri hesablamaların nisbi sadəliyi ilə bağlıdır. Halogen rabitəsi – halogen atomları, neytral və yaxud anion Lüis əsaslarının donor N, P, O, S, halogen atomları və yaxud da π -elektronu donorları ilə qarşılıqlı əlaqəsi zamanı elektron sıxlığının paylanması mənasını verən ümumiləşdirilmiş bir termdir. Bu yaxınlarda qəbul edilmişdir ki, halogen rabitəsi kristalların əmələ gəlməsində, anionların tanınmasında, koordinasiya çox əhəmiyyətli rol oynayır, halogen saxlayan materialların xassələrini müəyyən edir və s. [1-7].

Halogen-halogen qarşılıqlı əlaqəsi ehtimal olduğuna görə halogen atomları

üzərində elektrostatik potensialların anizotropiyası və bunun nəticəsində izafi elektronlarla halogen atomları səthində olan müsbət sahələr (α -çuxurlar) arasında elektrostatik cəzəbmə səbəbindən yaranır [1]. Halogenlərin qarşılıqlı əlaqəsinin istiqaməti və gücü adətən halogen rabitəsi donorunun və akseptorun təbiətindən asılıdır və onları əvəzləyicilər daxil etməklə və kooperativ effektlər sayəsində idarə etmək olur [4,5]. Qeyd etmək lazımdır ki, flüor halogen əlaqələnməsində nadir hallarda iştirak edir, belə ki, bir çox molekularda flüorun elektrostatik potensialı tamamilə mənfidir. Bununla belə flüor güclü elektronakseptor quruluşla əlaqəli olduqda zəif halogen rabitələri əmələ gətirə bilər [8].

Adətən qarşılıqlı əlaqədə olan polyarlaşmış halogenlərlə akseptor atomlarının van-der-vaals radiusları cəminin 5%-dən çox

azalması formal olaraq qeyri-kovalent əlaqələrin əlaməti sayılır [1]. Qeyd edək ki, halogenlər qarşılıqlı əlaqə partnyorlarından və qeyri-kovalent rabitənin quruluşundan asılı olaraq Lüs turşuları və yaxud əsasları kimi çıxış edə bilər. Beləliklə, Lüs turşuları ilə qarşılıqlı əlaqədə olduqda halogen atomları öz rabitə əmələ gətirməyən orbitallarından elektronları verərək, tipik $90-120^\circ$ bucaqlı $Y-X\cdots LA^+$ (burada Y – istənilən atom növü, X – halogen və LA^+ – Lüs turşusudur) rabitələr əmələ gətirərək əsas rolunda çıxış edir [6]. Rabitə enerjilərinə gəldikdə isə, buna tipik misal olaraq, hidrogen rabitələrini göstərmək olar ki, bunlar üçün qarşılıqlı əlaqə enerjisi $140 \text{ kC}^*\text{mol}^{-1}$ -a qədər çata bilər və $F > Cl > Br > I$ sırasında azalır. Halogen Lüs turşusu kimi çıxış etdikdə, $Y-X\cdots LB^-$ rabitəsi (LB^- Lüs əsası mənasını verir), bir qayda olaraq, $5 - 30 \text{ kC}^*\text{mol}^{-1}$ enerji ilə (istisna hallarda $180 \text{ kC}^*\text{mol}^{-1}$ -a qədər) xətti quruluşlu olur və

əvvəlki ilə müqayisədə əks dəyişiklik ardıcılığına malikdir. Başqa sözlə qarşılıqlı əlaqə qüvvəsi $I > Br > Cl > F$ sırasında azalır [6]. Qarşılıqlı əlaqənin bu sonuncu növü “halogen əlaqələnməsi” adlanır və son onilliklər ərzində tez-tez RQA və hesablama üsullarının köməyi ilə tədqiq olunur.

Bizim elmi qrup tərəfindən də bu yeni istiqamət üzrə aparılan tədqiqatlar əsasında mühüm nəticələr əldə edilmişdir [9-16]. Halogen qarşılıqlı təsirlərinin müşahidəsi ilə gedən sintezlərdə, halogen-halogen əlaqələrinin parametrlərini tədqiq etmək məqsədi ilə tərəfimizdən bir çox aldehidlərin CuCl katalizatoru iştirakında katalitik olefinləşmə reaksiyasından dıxlordiazabutadien törəmələri sintez edilmiş, kristalın formalaşmasında halogen-halogen əlaqələrinin rolu RQA tədqiqatları ilə araşdırılmışdır.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Katalitik olefinləşmə reaksiyası üçün müvafiq fenilhidrazonlar benzoy aldehidinin müvafiq törəmələrinin (4-F, 2- NO_2) fenilhidrazin və 3,5-dimetilfenilhidrazin əsasında sintez edilmişdir. Bu cür seçimdə əsas məqsəd dıxlordiazabutadien törəmələrinin sintezi ilə yanaşı alınan birləşmələrdə yaranan yeni qeyri-kovalent əlaqələrin öyrənilməsi olmuşdur. Sintez olunan birləşmələrin fizioloji

aktivlik göstərəcəyini də qabaqcadan söyləmək olar. Qeyd edək ki, birləşmələrin tərkibində azo qrupun, heminal dıxlorəvəzli ikiqat rabitənin, F və NO_2 qruplarının olması buna əsas verir. Fenilhidrazin və 3,5-dimetilfenilhidrazin əsasında sintez edilən fenilhidrazonların 1-5 katalitik olefinləşmə reaksiyaları tədqiq edilmişdir (Sxem 1).

Sxem 1. Dıxlordiazabutadien törəmələrinin sintezi

Sintez olunmuş birləşmələrin mono-kristalları əldə edilmiş (6,9 və 10) və onların molekulyar quruluşları RQA tədqiqatlarına əsasən təsdiq edilmişdir (Şəkil 1). RQA

tədqiqatları əsasında $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ qarşılıqlı təsirlərin mövcudluğu və parametrləri müəyyən edilmişdir.

Şəkil 1. Dixlordiazabutadien törəmələrinin molekulyar quruluşları

Cədvəl. 6,9 və 10 birləşmələrinin kristaloqrafik və quruluş məlumatları

	6	9	10
Formul	C ₁₄ H ₉ Cl ₂ N ₃ O ₂	C ₁₆ H ₁₃ Cl ₂ FN ₂	C ₈ H ₆ Cl ₄ N ₄ O ₂
Mr	322.14	323.18	331.97
Kristallik qəfəsi	Rombik	Rombik	Triklinik
Fəza qrupu	Pbcn	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P1
a, (Å)	15.0020 (6)	5.4674(10)	7.6115(11)
b, (Å)	15.0993 (6)	15.586(3)	11.5961(17)
c, (Å)	13.0629 (5)	18.687(3)	37.959(5)
α, °			84.661(4)
β, °			88.681(4)
γ, °			85.477(4)
V, (Å ³)	2959.0 (2)	1592.4(5)	3325.1(8)
ρ(hesab.), g/cm ³	1.446	1.348	1.326
Z	8	4	8

Alınmış birləşmələrin kristal quruluşlarını əvvəlki tədqiqatlarda sintez etdiyimiz **A** birləşməsilə (*E*)-1-(2,2-dixlor-1-fenilvinil)-2-fenildiazen [15] müqayisə etdikdə görürük ki, fenilhidrazin molekulunda elektrodonor metil qruplarının, aldehid

molekulunda isə elektroakseptor nitro qrupun və flüor atomunun olması kristal qəfəsin dizaynına, kristal qəfəsin həcminə, qəfəsdəki molekulların sayına və beləliklə də molekullarası qeyri-kovalent əlaqələrin parametrlərinə əsaslı təsir etmişdir.

Şəkil 2. Ştrixlənmiş xətlər molekullarası qeyri-kovalent Cl...Cl əlaqələrini göstərir

Beləliklə, CuCl katalizatoru iştirakında katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında dioxlordiazabutadien sturukturlu birləşmələr sintez edilmiş, onların molekulyar quruluşları RQA tədqiqatları ilə təsdiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, benzoy aldehidinə və

fenilhidrazinə müxtəlif funksional qrupların daxil edilməsi qeyri-kovalent əlaqələrin parametrlərinə təsir etmiş və bu əlaqələr kristal qəfəsin dizaynında özünü əsaslı surətdə biruzə vermişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

6, 9 və 10 birləşmələrinin rentgenquruluş analizi Bruker APEX II CCD ($T = 273 \text{ K}$, $\lambda \text{MoK}_\alpha$ -şüalanma, qrafit monoxromator, ω -skan) difraktometri ilə aparılıb (cədvəl). NMR ^1H və ^{13}C spektrləri Bruker Avance 300 (iş tezliyi uyğun olaraq 300 MHz spektrometrində CDCl_3 və DMSO-da da qeydə alınmışdır. Daxili standart kimi SiMe_4

istifadə edilmişdir. NTX Silufol lövhəsində UB-254 indikatorla aparılmış, əmələ gəlmiş ləkələrin aydın görünməsi üçün isə turşulaşdırılmış KMnO_4 məhlulundan və UB lampası şüalarından istifadə edilmişdir. Kolonka xromatoqrafiyası Merk firmasının (63-200) silikogelində aparılmışdır.

Hidrazonların sintezinin ümumi metodikası

Üçboğazlı yumrudibli kolbaya əlavə edilmiş (5 mmol) fenilhidrazin üzərinə etanol (20-50 ml) və 0.820 q CH_3COONa (10 mmol) əlavə edilir. Kolba əks soyuducu, damcı qığı və termometrlə birləşdirilir. Damcı qığı vasitəsilə 5 mmol aldehyd əlavə olunur və reaksiya qarışığı qarışdırılaraq qızdırılır. Temperatur 78°C -yə çatdıqda qarışıq 5-10 dəqiqə qaynadılır. Daha sonra reaksiya qarışığı otaq temperaturuna qədər soyudulduqdan sonra

onun üzərinə 50 ml su əlavə edilir. İntensiv qarışdırmaqla temperatur yenidən 60°C -yə çatdırılır və qızdırılma dayandırılır. Otaq temperaturuna qədər soyudulmuş reaksiya qarışığı filtdən keçirilir. Lazım gələrsə məhsulun qalığı su ilə yuyulur. Alınmış hidrazon otaq temperaturunda qurudulur (15-20 saat). NMR ^1H və ^{13}C spektrləri ədəbiyyat göstəriciləri ilə uyğunluq təşkil edir.

Maddə 1. (E)-1-(2-nitrobenziliden)-2-fenilhidrazin

2-nitrobenzaldehydin fenilhidrazinlə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 92%, al qırmızı bərk maddə, $T_{\text{ər}} = 150^\circ\text{C}$, ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 10.89 (s, 1H), 8.26 (s, 1H), 8.16 (dd, $J = 8.1, 1.6 \text{ Hz}$, 1H), 8.00 – 7.91 (m, 1H), 7.70 (t, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 1H), 7.48 (s, 0H), 7.47 (dt, $J = 15.5, 1.7 \text{ Hz}$, 1H), 7.26 (t, $J = 7.8$

Hz, 2H), 7.11 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H), 6.82 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 147.18, 144.98, 133.53, 131.08, 130.38, 129.67, 128.56, 127.41, 124.95, 120.24, 112.88, 40.82, 40.54, 40.27, 39.99, 39.71, 39.43, 39.15.

Maddə 2. (E)-1-(4-fluorobenziliden)-2-fenilhidrazin

4-fluorobenzaldehydin fenilhidrazinlə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 93%, ağ rəngli bərk maddə, $T_{\text{ər}} = 144^\circ\text{C}$, ^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 10.32, 7.85, 7.70, 7.69, 7.68, 7.67, 7.66, 7.65, 7.64, 7.24, 7.23, 7.22, 7.21,

7.19, 7.18, 7.17, 7.14, 7.08, 7.07, 7.05, 7.04, 6.77, 6.74, 6.72, 3.55, 2.52, 2.51, 2.50, 2.50, 2.49. ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ 145.67, 135.81, 129.58, 127.96, 127.85, 119.25, 116.21, 115.92, 112.40.

Maddə 3. 1-benziliden-2-(3,5-dimetilfenil)hidrazin

benzaldehydin 3,5-dimetilfenilhidrazilə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 80%, ağ rəngli bərk maddə, $T_{ar} = 90-93^{\circ}C$, 1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 10.21(s, 1H), 7.83(s, 1H), 7.64(d, $J=6Hz$, 2H), 7.41(t, $J=9Hz$, 2H), 7.30(t, $J=6Hz$, 1H), 6.69(s, 2H), 6.40(s, 1H), 2.22(s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 145.66, 138.50, 136.43, 136.34, 129.08, 128.24, 126.00, 121.10, 110.32, 21.72.

Maddə 4. 1-(3,5-dimetilfenil)-2-(4-fluorbenziliden)hidrazin

4-fluorobenzaldehydin 3,5-dimetilfenilhidrazinlə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 93%, ağ rəngli bərk maddə, $T_{ar} = 95^{\circ}C$, 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 10.19 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.66 (d, $J = 14.4$ Hz, 1H), 7.20 (d, $J = 15.6$ Hz, 2H), 6.68 (s, 2H), 6.39 (s, 1H), 2.20 (s, 6H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 145.61, 138.54, 135.38, 132.89, 127.88, 121.13, 116.19, 115.90, 110.29, 21.68.

Maddə 5. (E)-1-(3,5-dimetilfenil)-2-(2-nitrobenziliden)hidrazin

2-nitrobenzaldehydin 3,5-dimetilfenilhidrazinlə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 90%, bənövşəyi rəngli bərk maddə, $T_{ar} = 98^{\circ}C$, 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 10.79 (s, 2H), 8.28 – 8.13 (m, 4H), 7.96 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 7.70 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.47 (s, 1H), 6.74 (s, 4H), 6.46 (s, 2H), 2.23 (s, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO) δ 147.06, 144.89, 138.68, 133.59, 130.58, 130.55, 128.40, 127.25, 125.01, 122.13, 110.76, 40.79, 40.51, 40.23, 39.96, 39.68, 39.40, 39.12, 21.67.

((2,2-dixlor-1-fenilvinil)diazenil)fenil)metanların sintezinin ümumi metodikası

Kolbaya 1 mmol başlanğıc hidrazon, üzərinə 10-12 ml DMSO, daha sonra (290 mq; 1,25 mol/ekv) TMEDA əlavə edilir. Bundan sonra CuCl (6 mq; 3 mol %) əlavə edilir. Sonuncu olaraq CCl₄ (4-5 mol/ekv; 1.5 q) əlavə edilir. Maqnit qarışdırıcı işə salınır. Reaksiyanı NTX ilə yoxlayırıq. Adətən reaksiya 1,5-3 saata başa çatır. Reaksiya qarışığı ayırıcı qıfa keçirilir. 50-60 ml su əlavə edirik. Metilen xlorid (3*15 ml) ilə ekstraksiya edilir. Üzvi faza (3*50 ml) su ilə

yuyulduqdan sonra bir dəfə də doymuş NaCl (1*50 ml) məhlulu ilə yuyulur. Na₂SO₄ (MgSO₄) ilə qurudulur, filtdən keçirilir və vakuumda rotor buxarlandırıcı ilə dixlormetan qovulur. Qalıq (elüent dixlormetan/heksanın 1:5) kalonka xromatoqrafiya üsulu ilə yenidən təmizlənir. NTX ilə ayırd edilmiş əsas reaksiya məhsulu olan fraksiyalar toplanaraq yenidən rotorda buxarlandırılmış və çıxım hesablanmışdır.

Maddə 6. (E)-1-(2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil)-2-fenildiazen

(E)-1-(2-nitrobenziliden)-2-fenilhidrazinin CCl₄ -lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 71%, tünd-qırmızı kristal, $T_{ar} = 130^{\circ}C$, 1H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.25- 7.33(m, 9H, Ar), 1H NMR (500 MHz, Chloroform- d) δ 7.86 (dd, $J = 7.5, 2.0$ Hz, 1H), 7.67 (ddd, $J = 16.5, 7.5, 2.0$ Hz, 3H), 7.57 (td, $J = 7.5, 2.0$ Hz, 1H), 7.51 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.46 – 7.38 (m, 1H), 7.35 (td, $J = 7.5, 2.0$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 154.48, 149.53, 133.89, 132.53, 130.28, 129.70, 129.11, 128.20, 127.84, 123.72, 121.88, 121.74.

Maddə 7. (E)-1-(2,2-dixlor-1-(4-fluorofenil)vinil)-2-fenildiazen

1(E)-1-(4-fluorobenziliden)-2-fenilhidrazin : ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 168.02, CCl_4 -lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 53%, 153.03, 144.5, 132.03, 131.91, 131.73, 130.55, narıncı rəngli kristal, $T_{\text{ər}} = 100^\circ\text{C}$. ^1H NMR 129.09, 123.26, 115.52, 115.23, 77.48, 77.05, (300 MHz, CDCl_3) δ_{Ar} 6.85- 7.83(m, 9H, Ar), 76.63.

Maddə 8. (E)-1 -(2,2-dixlor-1-fenilvinil) -2-(3,5-dimetilfenil) diazen

1-benziliden-2-(3,5-dimetilfenil)hidrazin CCl_4 7.26(2H), 7.17(s, 1H), 2.44(s, 6H). : ^{13}C NMR ilə reaksiyasından alınib. Çıxım 77%, tünd (75 MHz, CDCl_3) δ 153.16, 152.45, 138.76, qırmızı rəngli bərk maddə. $T_{\text{ər}} = 51-53^\circ\text{C}$. ^1H 134.78, 133.45, 132.89, 130.09, 128.73, NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.51(s, 5H), 7.29- 128.22, 121.17, 77.61, 21.29.

Maddə 9. (E)-1-(2,2-dixloro-1-(4-fluorofenil)vinil)-2-(3,5-dimetilfenil)diazen

1-(3,5-dimetilfenil)-2-(4-fluorbenziliden)hidra 7H, Ar), 2.39(s, 6H, $2\text{CH}_3\text{-Ar}$) : ^{13}C NMR (75 zinin CCl_4 -lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım MHz, CDCl_3) δ 161.12, 152.96, 151.46, 51%, narıncı rəngli kristal, $T_{\text{ər}} = 100^\circ\text{C}$. ^1H 138.77, 132.00, 131.89, 128.47, 121.06, NMR (300 MHz, CDCl_3) δ_{Ar} 7.42- 7.11 (m, 115.48, 115.19, 21.20.

Maddə 10. (E)-1-(2,2-dixlor-1-(2-nitrofenil)vinil)-2-(3,5-dimetilfenil)diazen

(E)-1-(3,5-dimetilfenil)-2-(2-nitrobenziliden) 7.65 (m, 1H, Ar), 7.75 (m, 1H, Ar), 8.23 (m, hidrazinin CCl_4 -lə reaksiyasından alınmışdır. 1H, Ar); ^{13}C NMR (75 MHzs, $\text{CDCl}_3\text{-d}_3$): Çıxım 60%, narıncı kristal, $T_{\text{ər}} = 165^\circ\text{C}$. ^1H 31.61, 121.15, 124.46, 128.70, 130.04, 132.22, NMR (300 MHzs, $\text{CDCl}_3\text{-d}_3$): 2.39 (s, 6H, 133.61, 133.69, 134, 138.73, 148.10, 152, $2\text{CH}_3\text{-Ar}$), 7.1 (s, 1H, Ar), 7.38 (m, 3H, Ar), 152.55.

REFERENCES

1. Halogen bonding: Fundamentals and Applications (Structure and Bonding). Editors: Metrangolo P., Resnati G. Springer: 2008 th edition. 221p.
2. Cavallo G., Metrangolo P., Pilati T., Resnati G., Sansotera M., Terraneo G. Halogen bonding: a general route in anion recognition and coordination. *Chem. Soc. Rev.* 2010, vol. 39, p. 3772-3783.
3. Parisini E., Metrangolo P., Pilati T., Resnati G., Terraneo G. Halogen bonding in halocarbon-protein complexes: a structural survey. *Chem. Soc. Rev.* 2011, no. 4, p. 2267-2278.
4. Berger R., Resnati G., Metrangolo P., Weber E., Hulliger J. Organic fluorine compounds: a great opportunity for enhanced materials properties. *Chem. Soc. Rev.* 2011, no. 4, p. 3496-3508.
5. Cametti M., Crousse B., Metrangolo P. The fluorous effect in biomolecular applications. *Chem. Soc. Rev.* 2012, vol 41, pp. 31-41.
6. Erdelyi M. Halogen bonding in solution. *Chem. Soc. Rev.* 2012, vol 41, pp. 3547-3557.
7. Priimagi A., Cavallo G., Metrangolo P. The Halogen Bond in the Design of Functional Supramolecular Materials: Recent Advances. *Acc. Chem. Rev.* 2013, vol. 46, pp. 2686-2695.
8. Politzer P., Murray J.S., Concha M.C. Halogen and hydrogen bonding to the Br atom in complexes of FBr. *J. Jurnal Model.* 2007, vol. 13, p. 643-650.
9. Shikhaliev N.G., Maharramov A.M., Gurbanov A.V., and others. Halogen -bonded tris (2,4-bis(trichloromethyl) -1,3,5-triazapentadienato)-M(III) [M=Mn, Fe, Co] complexes and their catalytic in the peroxidative oxidation of 1-phenylethanol to acetophenone. *New J. Chem.*, 2014, vol. 38, pp. 4807-4815.

10. Shikhaliev N.G., Maharramov A.B., Gurbanov A.V. and others. Zinc (II)-1,3,5-triazapentadienate complex as effective catalyst in Henry reaction. *Catalysis Today*. 2013, vol. 217, pp. 76–79.
11. Shikhaliev N.G., Maharramov A.B., Gurbanov A.V. and others. Structure and supramolecular arrangement of bis(2,4-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazapenta-dienato)-M(II) [M=Ni(II), Cu(II) and Pd(II)] complexes. *Journal of Molecular Structure*. 2013, vol.1041. pp. 213-218.
12. Shikhaliev N.G., Maharramov A.M., Muzalevskiy V.M. [N-(1-Azanidyl-2,2,2-trichloroethylidene)-2,2,2-trichloro-ethanimidamide]copper(II). *Acta Cryst.* 2012. E68. m1220-m1221.
13. Muzalevskij V.M., Shikhaliev N.G., Magerramov A.M., i dr. Synthesis of dienes with tetrafluorinephenyl bridge on the basis of catalytic olefinization reaction. New perspective monomers for designing of molecular architectures with halogen-halogen interactions. *Russian Chemical Bulletin*. 2016, vol. 65, no. 6, pp. 1541-1544.
14. Maharramov A.M., Shikhaliev N.G., Gurbanov A.V. Halogen bonding in the synthesis and design of coordination and organometallic compounds. In the book “Non-covalent interactions in the synthesis and design of new compounds”. 2016, Chapter 8, pp.145-162.
15. Şıxaliyev N.G., Gurbanova N.V., Ahmedova N.E. et al. Synthesis of dihalogendiazadienes on the basis of catalytic olefinization reaction of benzilidene-2-phenylhydrazine. *BDU Xeberleri – News Baku University*. 2016, no. 3, pp. 5-12. (In Azerbaijan).
16. Garibov E.N., Shixaliev N.Q., Rzaeva I.A., Synthesis and antioxidation properties of 2,6-bis-(2'-hidroxyphenil)-hexahydro-1.3.5-triazin-4-thions. *Kimya Problemleri - Chemical Problems*. 2008, no. 3, pp. 482-486. (In Azerbaijan).

SYNTHESIS OF COMPOUNDS OF DICHLORODIAZABUTADIENE STRUCTURE FROM BENZOIC ALDEHYDE AND SOME OF ITS DERIVATIVES BASED ON THE CATALYTIC OLEFINATION REACTION

**A.M. Maharramov^{*}, G.T. Suleymanova^{*}, G.V. Babayeva^{*}, Sh.A. Ibragimova^{*}, A.A. Niyazova^{*},
N.G. Shikhaliev^{*}, F.N. Musayev^{**}, V.G. Nenaidenko^{***}**

^{*}Baku State University

Z.Xalilov str., 23, Baku AZ 1148, Azerbaijan Republic, e-mail: namiqst@gmail.com

University of Virginia

^{***}Moscow State University

GSP-1, 1-3 Leninskiye Gory, 119991 Moscow, Russia

Based on the catalytic olefination reaction of phenylhydrazones of benzoic aldehyde and some of its derivatives, compounds of the dichlorodiazabutadiene structure were synthesized. Mono crystals of synthesized compounds were generated and their molecular structures established by means of the X-ray diffraction method. Proceeding from the X-ray diffraction studies in the crystal packing, the presence of Cl...Cl interactions and some of its parameters established. The introduction of electron-acceptor nitro-groups and the fluorine atom into benzoic aldehyde, and the electron-donor methyl groups into phenylhydrazine, has an effect on the parameters of non-covalent bonds, and these bonds show themselves thoroughly in the design of the crystal lattice, its volume and the number of molecules in the lattice, other physical parameters. Along with this, due to the presence of azo group, geminal dichlorine-substituted double bond, halogen-substituted benzene rings in the composition of synthesized compounds, it becomes possible to predict the physiological activity of these compounds.

Keywords: Catalytic olefinization reaction, phenylhydrazon, diazabutadiene, non-covalent bond

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ ДИХЛОРОДИАЗАБУТАДИЕНОВОЙ СТРУКТУРЫ ИЗ БЕНЗОЙНОГО АЛЬДЕГИДА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОЛЕФИНИРОВАНИЯ

**А.М. Магеррамов^{*}, Г.Т. Сулейманова^{*}, Г.В. Бабаева^{*}, Ш.А. Ибрагимова^{*}, А.А. Ниязова^{*},
Н.Г. Шыхалиев^{*}, Ф.Н. Мусаев^{*}, В.Г. Ненайденко^{***}**

^{}Бакинский государственный университет
AZ 1148 Баку, ул. З.Халилова, 23; e-mail : namiqst@gmail.com*

^{**}Университет Вирджиния

*^{***}Московский государственный университет
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3*

На основе реакции каталитического олефинирования из фенилгидразонов бензойного альдегида и некоторых его производных синтезированы соединения дихлородиазобутадиеновой структуры. Получены монокристаллы синтезированных соединений и их молекулярные структуры доказаны методом РСА. На основе исследований РСА в упаковке кристалла установлены наличие Cl...Cl взаимодействий и некоторые его параметры. Введение электроноакцепторных нитрогрупп и атомов фтора в бензойный альдегид, а электронодонорных метильных групп в фенилгидразин оказывает влияние на параметры нековалентных связей и эти связи основательно показывают себя в дизайне кристаллической решетки, ее объеме, числе молекул в решетке и в других физических параметрах. Наряду с этим, благодаря наличию азогруппы, геминальной дихлорзамещенной двойной связи, галогензамещенных бензольных колец в составе синтезированных соединений, заранее можно прогнозировать физиологическую активность данных соединений.

Ключевые слова: реакция каталитического олефинирования, фенилгидразон, диазобутадиен, нековалентная связь