

UOT 547.538.141:547.539

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

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

\*Bakı Dövlət Universiteti  
AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilovkürç, 23; e-mail: namiqst@gmail.com

\*\*Virginia Universiteti

\*\*\*Moskva Dövlət Universiteti

QSP-1, 1-3 Leninskiy Qoru, 119991 Moskva, Rusiya

Redaksiyaya daxil olub 28.02.2018

Katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında benzoil aldehid və bəzi törəmələrinin fenilhidrazonlarından dioxloridiazabutadien strukturlu birləşmələr sintez edilmişdir. Sintez olunmuş birləşmələrin monokristalları əldə edilmiş və onların molekulyar quruluşları RQA metoduna əsasən tədqiq edilmişdir. RQA tədqiqatları əsasında Cl...Cl qarşılıqlı təsirlərin mövcudluğu və bəzi parametrləri müəyyən edilmişdir. Benzoil aldehidinə elektronakseptor nitro qrupu və fluor atomunun, fenilhidrazinə isə elektrodonor metil qruplarının daxil edilməsi qeyri-kovalemt əlaqələrin parametrlərinə təsir etmiş və bu əlaqələrkristal qəfəsin dizaynında, kristal qəfəsin həcmində, qəfədəki molekulların sayında və eyni zamanda digər fiziki parametrlərdə özünü əsaslı surətdə büruzə vermişdir. Bununla yanaşı, birləşmələrin tərkibində azo qrupunu, heminal dioxlorovəzli ikiqat rabitəni, halogen əvəzli benzol nüvələrinin olması gərə sintez olunan birləşmələrin fizioloji aktivlik göstərəcəyini də qabaqcadan fikir söyləmək olar.

Açar sözlər: katalitik olefinləşmə reaksiyası, fenilhidrazon, diazabutadien, qeyri-kovalemt əlaqə, benzoil aldehid

## GİRİŞ

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

Halogen-halogen qarşılıqlı əlaqəsi ehtimal olunduğuna görə halogen atomları

üzərində elektrostatik potensialların anizotropiyası və bunun nəticəsində əzafi elektronlarla halogen atomları səthində olan müsbət sahələr (α-çuxurlar) arasında elektrostatik cazibəmə 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 molekullarda flüorun elektrostatik potensialı tamamilə mənfidir. Bununla belə flüor güclü elektronakseptor quruluşla əlaqəli olduqda zəif halogen rabitələri əmələ gətirə bilər [8].

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

azalması formal olaraq qeyri-kovalemt əlaqələrin əlaməti sayılır [1]. Qeyd edək ki, halogenlər qarşılıqlı əlaqə partnyorlarından və qeyri-kovalemt rabitənin quruluşundan asılı olaraq Lütis turşuları və yaxud əsasları kimi çıxış edə bilər. Beləliklə, Lütis turşuları ilə qarşılıqlı əlaqədə olduqda halogen atomları öz rabitə əmələ gətirməyən orbitalarından elektronları verərək, tipik 90-120° bucaqlı Y...X...LA<sup>+</sup> (burada Y – istənilən atom növü, X – halogen və LA<sup>+</sup> – Lütis 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 kC\*mol<sup>-1</sup> a qədər çata bilər və F > Cl > Br > I sırasında azalır. Halogen Lütis turşusu kimi çıxış etdikdə, Y...X...LB<sup>-</sup> rabitəsi (LB<sup>-</sup> Lütis əsası mənasını verir), bir qayda olaraq, 5 - 30 kC\*mol<sup>-1</sup> enerji ilə (istisna hallarda 180

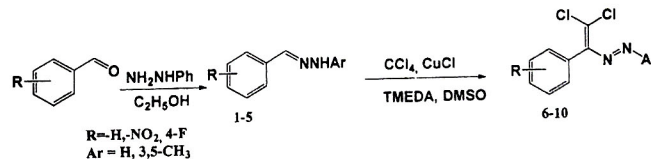
kC\*mol<sup>-1</sup> a qədər) xətti quruluşlu olur və əvvəlki ilə müqayisədə oks dəyişiklik ardicılığına malikdir. Başqa sözlə qarşılıqlı əlaqə qüvvəsi I > Br > Cl > F sırasında azalır [6]. Qarşılıqlı əlaqənin bu sonuncu növü “halogen əlaqələnməsi” adlanır və son onilliklərdə əzafi tez-tez RQA və hesablama 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 reaksiyasında dioxloridiazabutadien törəmələri sintez edilmiş, kristalın formalaşmasında halogen-halogen əlaqələrinin rolu RQA tədqiqatları ilə araşdırılmışdır.

## NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Katalitik olefinləşmə reaksiyası üçün müvafiq fenilhidrazonlar benzoil aldehidinin müvafiq törəmələrinin (4-F, 2-NO<sub>2</sub>) fenilhidrazin və 3,5-dimetilfenilhidrazin əsasında sintez edilmişdir. Bu cür seçimdə əsas məqsəd dioxloridiazabutadien törəmələrinin sintezi ilə yanaşı alınan birləşmələrdə yaranan yeni qeyri-kovalemt əlaqələrin öyrənilməsi olmuşdur. Sintez olunan birləşmələrin fizioloji

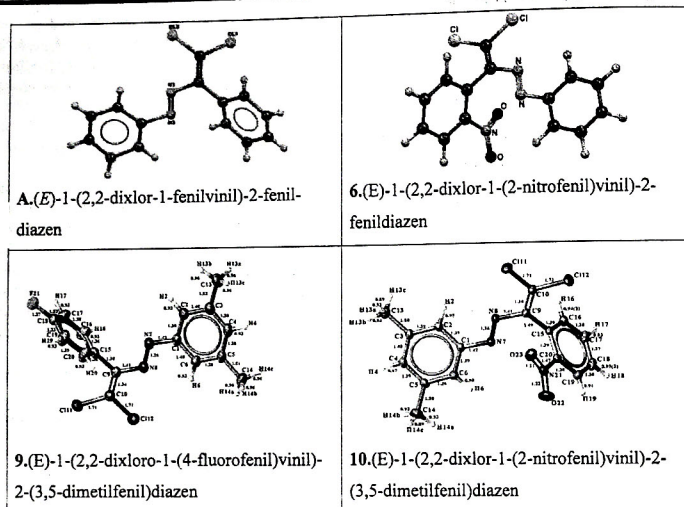
aktivlik göstərəcəyini də qabaqcadan söyləmək olar. Qeyd edək ki, birləşmələrin tərkibində azo qrupunu, heminal dioxlorovəzli ikiqat rabitəni, F və NO<sub>2</sub> qruplarının olması buna əsas verir. Fenilhidrazin və 3,5-dimetilfenilhidrazin əsasında sintez edilən fenilhidrazonların 1-5 katalitik olefinləşmə reaksiyaları tədqiq edilmişdir (Sxem 1).



Sxem 1. Dioxloridiazabutadien törəmələrinin sintezi

Sintez olunmuş birləşmələrin monokristalları əldə edilmiş (6,9 və 10) və onların molekulyar quruluşları RQA tədqiqatlarına əsasən tədqiq edilmişdir (Şəkil 1). RQA

tədqiqatları əsasında Cl...Cl qarşılıqlı təsirlərin mövcudluğu və parametrləri müəyyən edilmişdir.



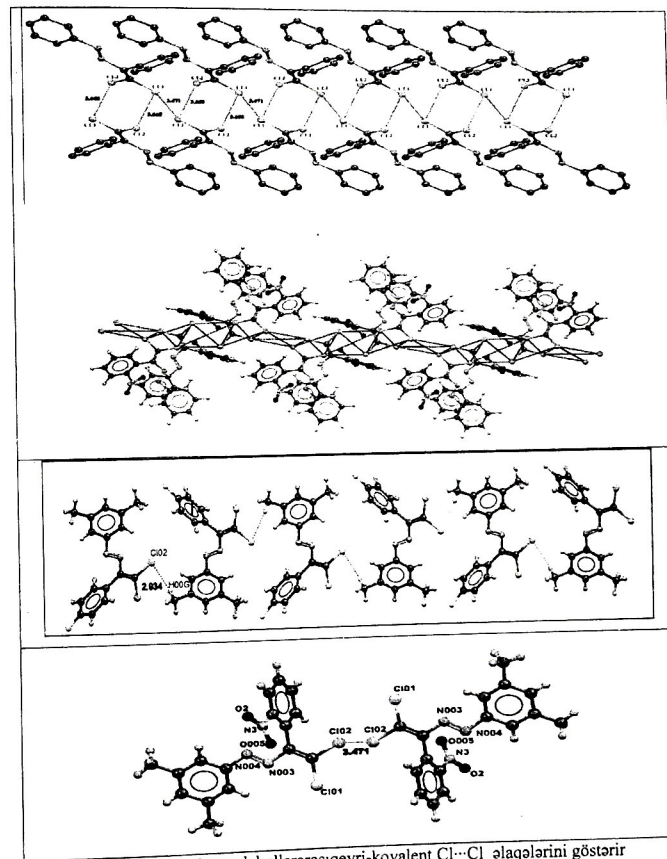
Şəkil 1. Dixloridiazabutadien törəmələrinin molekulyar quruluşları

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

	6	9	10
Formul	$C_{14}H_9Cl_2N_3O_2$	$C_{16}H_{13}Cl_2FN_2$	$C_8H_6Cl_4N_4O_2$
Mr	322.14	323.18	331.97
Kristallik qəfəsi	Rombik	Rombik	Triklinik
Fəza qrupu	Pbcn	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	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)
$\alpha^0$			84.661(4)
$\beta^0$			88.681(4)
$\gamma^0$			85.477(4)
V, (Å <sup>3</sup> )	2959.0 (2)	1592.4(5)	3325.1(8)
$\rho$ (hesab.), g/cm <sup>3</sup>	1.446	1.348	1.326
Z	8	4	8

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

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



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

Beləliklə, CuCl katalizatoru iştirakında dixloridiazabutadien strukturlu birləşmələr katalitik olefinləşmə reaksiyası əsasında sintez edilmiş, onların molekulyar quruluşları

RQA tədqiqatları ilə təsdiq olunmuşdur. Mütəyyən edilmişdir ki, benzoy aldehydina 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 (cadvöl). NMR  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  spektrləri Bruker Avance 300 (iş tezliyi uyğun olaraq 300 MHz) spektrometrlərdə  $\text{CDCl}_3$  və DMSO-da də qeydə alınmışdır. Daxili standart kimi SiMe<sub>4</sub> istifadə edilmişdir.

#### Hidrazonların sintezinin ümumi metodikası

Üçboğazlı yumrudilib kolbaya əlavə edilmiş (5 mmol) fenilhidrazin üzərinə etanol (20-50 ml) və 0.820 q  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (10 mmol) əlavə edilir. Kolba əks soyuducu, damcı qığı və termometrlə birləşdirilir. Damcı qığı vasitəsilə 5 mmol aldehid əlavə olunur və reaksiya qarışığı qarışdırılaraq qızdırılır. Temperatur  $78^\circ\text{C}$ -yə çatdıqda qarışıq 5-10 dəqiqə qaynadılır. Daha sonra reaksiya qarışığı otaq temperaturuna qədər soyudulduqdan sonra

NTX Silufol ləvhəsində UB-254 indikatorla aparılıb, əmələ gəlmiş ləkələrin aydın görünməsi üçün işə turşulaşdırılmış  $\text{KMnO}_4$  məhlulundan və UB lampa şüalanımından istifadə edilmişdir. Kolonka xromatografiyası Merk firmasının (63-200) silikogelində aparılmışdır.

onun üzərinə 50 ml su əlavə edilir. İntensiv qarışdırmaqla temperatur yenidən  $60^\circ\text{C}$ -yə çatdırılır və qızdırılma dayandırılır. Otaq temperaturuna qədər soyudulmuş reaksiya qarışığı filtərdən keçirilir. Lazım gələrsə məhsulun qalıqı su ilə yuyulur. Alınmış hidrazon otaq temperaturunda qurudulur (15-20 saat). NMR  $^1\text{H}$  və  $^{13}\text{C}$  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,  $T_{\text{er}} = 150^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  10.89 (s, 1H), 8.26 (s, 1H), 8.16 (dd,  $J = 8.1, 1.6$  Hz, 1H), 8.00 – 7.91 (m, 1H), 7.70 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 7.48 (s, 0H), 7.47 (dt,  $J = 15.5, 1.7$  Hz, 1H), 7.26 (t,  $J = 7.8$

H<sub>z</sub>, 2H), 7.11 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 6.82 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO)  $\delta$  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,  $T_{\text{er}} = 144^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO)  $\delta$  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.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  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-dimetilfenilhidrazinlə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 80%, ağ rəngli bərk maddə,  $T_{\text{er}} = 90-93^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO)  $\delta$  10.21 (s, 1H), 7.83 (s, 1H), 7.64 (d,  $J = 6$  Hz, 2H), 7.41 (t,  $J = 9$  Hz, 2H), 7.30 (t,  $J = 6$  Hz, 1H), 6.69 (s, 2H), 6.40 (s, 1H), 2.22 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO)  $\delta$  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-fluorobenziliden)hidrazin

4-fluorobenzaldehydin 3,5-dimetilfenilhidrazinlə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 93%, ağ rəngli bərk maddə,  $T_{\text{er}} = 95^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  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).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO)  $\delta$  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,  $T_{\text{er}} = 98^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  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).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, DMSO)  $\delta$  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)fenilmetanların 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  $\text{CCl}_4$  (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 qıfı keçirilir. 50-60 ml su əlavə edilir. 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.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{MgSO}_4$ ) ilə qurudulur, filtərdən keçirilir və vakuunda rotor buxarlandırıcı ilə dixlorometan qovulur. Qalıq (əltənt dixlorometan/heksanın 1:5) kalonka xromatografiya üsulu ilə yenidən təmizlənir. NTX ilə ayırılmış əsas reaksiya məhsulu olan fraksiyalar toplanaraq yenidən rotorda buxarlandırılmış və çıxım hesablanmışdır.

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

(E)-1-(2-nitrobenziliden)-2-fenilhidrazinin  $\text{CCl}_4$ -lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 71%, tünd-qırmızı kristal,  $T_{\text{er}} = 130^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.25- 7.33 (m, 9H, Ar),  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, Chloroform- $d$ )  $\delta$  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).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  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-fenilidiazen**

1(E)-1-(4-fluorobenziliden)-2-fenilhidrazin : <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 168.02, CCl<sub>4</sub>-lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 53%, narıncı rəngli kristal, T<sub>ar</sub> = 100°C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 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<sub>4</sub> 7.26(2H), 7.17(s, 1H), 2.44(s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.16, 152.45, 138.76, 134.78, 133.45, 132.89, 130.09, 128.73, 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-fluorobenziliden) hidrazinin CCl<sub>4</sub>-lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 51%, narıncı rəngli kristal, T<sub>ar</sub> = 100°C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ Ar 121.06, 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) hidrazinin CCl<sub>4</sub>-lə reaksiyasından alınmışdır. Çıxım 60%, narıncı kristal, T<sub>ar</sub> = 165 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>-d<sub>3</sub>): 2.39 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>-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 fluororous 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. Journal 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-triazapentadienato 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. Muzalevskiy V.M., Shikhaliev N.G., Magerramov A.M., i dr. Synthesis of dienes with tetrafluorophenyl 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. Şixaliev 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 Xeberləri - News Baku University.* 2016, no. 3, pp. 5-12. (In Azerbaijan).
16. Garibov E.N., Shikhaliev N.Q., Rzaeva I.A., Synthesis and antioxidation properties of 2,6-bis-(2'-hidroxyphenil)-hexahydro-1,3,5-triazin-4-thions. *Kimya Problemləri - 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\*, Y.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-Cl...Cl interactions and some of its parameters established. The introduction of electron-donor methyl groups into the fluorine atom into benzoic aldehyde, and the electron-donor methyl groups into the 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, geminaldichlorine-lattice, 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 olefination reaction, phenylhydrazon, diazabutadiene, non-covalent bond

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

**А.М. Маггеррамов\*, Г.Т. Сулейманова\*, Г.В. Бабаева\*, Ш.А. Ибрагимова\*, А.А. Ниязова\*,  
Н.Г. Шыхалиев\*, Ф.Н. Мусав\*\*, 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 дихлородиазабутадиеновой 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 нитрогруппы и атома 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, диазабутадиен, нековалентная связь