

## ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АЦИЛГИДРАЗОНОВ АРОИЛПЕРФТОРАЦИЛМЕТАНОВ

*Авезов Кувондик Гиясович*

*старший научный сотрудник-исследователь Бухарского государственного университета,  
200117, Узбекистан. г. Бухара, ул. М. Икбол 11  
E-mail: [avezovkg@mail.ru](mailto:avezovkg@mail.ru)*

*Умаров Бако Бафоевич*

*д-р хим. наук, профессор Бухарского государственного университета,  
200117, Узбекистан. г. Бухара, ул. М. Икбол 11  
E-mail: [umarovbako@mail.ru](mailto:umarovbako@mail.ru)*

### SYNTHESIS, STRUCTURE AND CRYSTAL STRUCTURE OF ACYLHYDRAZONES OF AROYLPERFLUOROACYLMETHANES

*Kuvondik Avezov*

*senior scientific employee-researcher of Bukhara State University,  
200117, Uzbekistan, Bukhara, M. Ikbol 11*

*Bako Umarov*

*doctor of Chemical sciences, professor of Bukhara State University,  
200117, Uzbekistan, Bukhara, M. Ikbol 11*

#### АННОТАЦИЯ

Взаимодействием спиртовых растворов ароилперфторацилметанов и гидразидов ароматических кислот в соотношении 1:1 синтезированы новые органические лиганды  $H_2L^1$ -  $H_2L^8$ . Методами элементного анализа, ИК и ПМР спектроскопии установлены состав и строение полученных лигандов. Выращенные монокристаллы бензоилгидразона 1,1,1-трифтор-4-(4-хлор-фенил)-бутандиона-2,4 ( $H_2L^4$ ) и формилгидразона 1,1,1-трифтор-4-фенил-бутандиона-2,4 ( $H_2L^8$ ) изучены методом РСА.

#### ABSTRACT

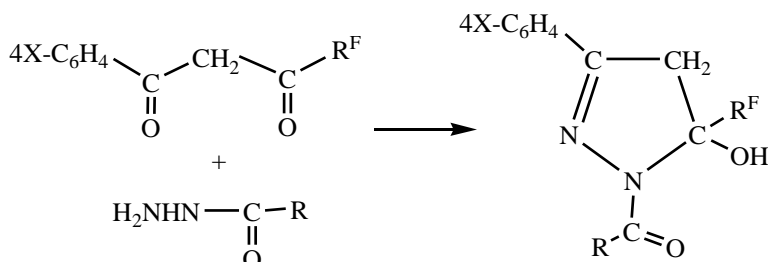
New organic ligands ( $H_2L^1$ - $H_2L^8$ ) have been synthesized by the interaction of spirit solutions aroylperfluoroacylmetanes and hydrazines of aromatic acids in the ratio 1:1. The composition and structures of the ligands obtained are defined by the method of elemental analysis, IR and NMR spectroscopy. The obtained monocrystals of 1,1,1-trifluoro-4-(4-chlorophenyl)-butandion-2,4 benzoylhydrazone ( $H_2L^4$ ) and 1,1,1-trifluoro-4-phenyl-butandion-2,4 formylhydrazone ( $H_2L^8$ ) are studied by method of X-ray diffraction analysis.

**Ключевые слова:** ароилперфторацилметаны, гидразоны, кристаллическая структура.

**Keywords:** aroylperfluoroacylmetanes, hydrazones, crystal structure.

Среди большого многообразия органических лигандов, способных к комплексообразованию, особое место занимают полидентатные многофункциональные лиганды. Принципиальная способность к таутомерному переходу ацилгидразонов различных фторированных 1,3-дикарбонильных соединений представляет, прежде всего, интерес для решения проблем стабилизации ионами металлов определенных таутомеров [9, 12].

Нами [1-3, 6, 7] детально изучено взаимодействие ацилгидразинов с 1,3-дикетонами  $R^F\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{X-4}$  ( $R^F = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_3\text{F}_7$ ;  $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}, \text{Cl}, \text{Br}$ ), в которых одним из концевых заместителей является сильная электроноакцепторная перфторалкильная группа, а вторым – арильный или гетероарильный цикл:



$R^F = CF_3$ ;  $R = C_6H_5$ ;  $X = H$  ( $H_2L^1$ ),  $CH_3$  ( $H_2L^2$ ),  $OCH_3$  ( $H_2L^3$ ),  $Cl$  ( $H_2L^4$ );  $Br$  ( $H_2L^5$ );  $NO_2$  ( $H_2L^6$ );  $R^F = C_3F_7$ ;  $X = Cl$  ( $H_2L^7$ );  $R = X = H$  ( $H_2L^8$ ).

**Объектами исследования** являются ацилгидразоны, полученные на основе продуктов конденсации гидразидов карбоновых кислот с ароилтрифторацетилметанами.

**Методы исследования:** элементный анализ, ТСХ, ИК-, ЯМР ( $^1H$  и  $^{13}C$ ) спектроскопия и РСА.

#### Экспериментальная часть

**Синтез 1-бензоил-3-фенил-5-гидрокси-5-трифторметил-2-пиразолина.** В круглодонной колбе емкостью 100 мл перемешивали спиртовые растворы 1,08 г (0,005 моля) 1,1,1-трифтор-4-фенилбутандиона-2,4 и 0,68 г (0,005 моля) гидразида бензойной

кислоты. Реакционную смесь оставили при комнатной температуре. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ. После отгонки части растворителя выпавшие кристаллические вещества промывали этанолом. Выход продукта  $H_2L^1$  – 1,37 г (82%),  $T_{пл.} = 49^\circ C$ .

Аналогично проведены реакции по получению 1-ацил-3-арил-5-гидрокси-5-трифторметил-2-пиразолинов ( $H_2L^2$ – $H_2L^8$ ) взаимодействием спиртовых растворов ароилтрифторацетилметанов с ацилгидразидами при комнатной температуре (табл. 1.).

Таблица 1.

Выходы, температуры плавления и результаты элементного анализа  
1-бензоил-3-фенил-5-гидрокси-5-трифторметил-2-пиразолинов

№ соед.	Выход, %	$T_{пл.,} ^\circ C$	Найдено, %		Брутто-Формула	Вычислено, %	
			С	Н		С	Н
$H_2L^1$	82	49	60,93	3,98	$C_{17}H_{13}N_2O_2F_3$	61,08	3,92
$H_2L^2$	84	93	61,96	4,50	$C_{18}H_{15}N_2O_2F_3$	62,07	4,34
$H_2L^3$	83	77	59,09	4,21	$C_{18}H_{15}N_2O_3F_3$	59,34	4,15
$H_2L^4$	78	76	55,33	3,24	$C_{17}H_{12}N_2O_2ClF_3$	55,37	3,28
$H_2L^5$	84	100	49,08	2,70	$C_{17}H_{12}N_2O_2BrF_3$	49,42	2,93
$H_2L^6$	81	128	53,60	3,21	$C_{17}H_{12}N_3O_4F_3$	53,83	3,19
$H_2L^7$	78	132	48,53	2,51	$C_{19}H_{12}N_2O_2ClF_7$	48,68	2,58
$H_2L^8$	89	93	50,96	3,45	$C_{11}H_9N_2O_2F_3$	51,17	3,51

Элементный анализ органических соединений ( $H_2L^2$ – $H_2L^8$ ) выполнен на приборе Carlo Erba. ИК спектры лигандов снимали на приборе UR-20 в области  $400$ – $4000\text{ см}^{-1}$ , в прессованных таблетках КВг. Спектры ПМР зафиксированы на приборе MHZ-100-Spectrum (100 МГц) для 10%-ных растворов в ДМСО- $d_6$  (внутренний эталон – ГМДС). РСА проведен на автоматическом дифракто-метре САД-4 (комнатная температура, графитовый монохроматор  $\omega$ -сканирование,  $\theta_{max} = 60^\circ$ ).

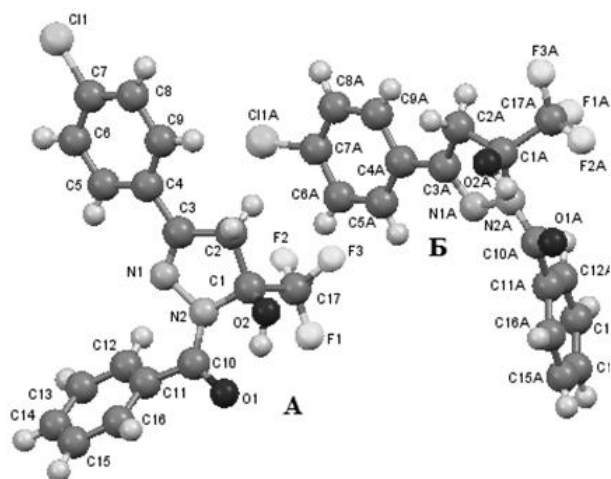
#### Результаты и их обсуждение

Как показывают результаты исследований, реакции конденсации использованных  $\beta$ -дикетонов с бензоилгидразином проведены в мягких условиях, в среде абсолютного этанола. Окончание реакции фиксировалось с помощью тонкослойной хроматографии, растворитель удалялся, получающаяся кристаллическая масса анализировалась с помощью метода ПМР. В спектре ПМР лиганда  $H_2L^1$  непосредственно после растворения в растворе ДМСО- $d_6$  имеется только один набор резонансных сигналов. Наличие в спектре ПМР соединения  $H_2L^1$  двух несимметричных

дублетных сигналов интенсивностью в один протон каждый при  $\delta$  3,70 и 4,07 м.д. с КССВ 19,5 Гц, образующих типичную АВ-систему, указывает на 5-гидрокси-2-пиразолиновую структуру. Положение сигнала протона функции ОН при  $\delta$  8,39 м.д. свидетельствует в пользу продукта конденсации по карбонилу с арильным заместителем. Однако для однозначной констатации результатов необходимо было снять спектр ЯМР  $^{13}C$ . В спектре ЯМР  $^{13}C$  соединения  $H_2L^3$  в растворе  $CDCl_3$  сигнал атома углерода в положении 5 пиразолинового цикла проявляется в виде квартета при  $\delta$  93,85 м.д. с КССВ 33,9 Гц, а сигнал атома углерода в положении 3 гетероцикла резонирует как синглет при  $\delta$  151,31 м.д. Это однозначно указывает на реакцию конденсации по функции  $C=O$ , соседней с арильным радикалом. При тех же условиях взаимодействие бензоилгидразина с  $\beta$ -дикетоном имеющий  $R = C_6H_4-NO_2-4$  приводит к смеси продуктов по обоим возможным направлениям, но доля конденсации по

C=O-группе, соседствующей с CF<sub>3</sub>-функции, составляет не более 25%, в основном реакция идет по первому направлению.

Выводы, сделанные по данным ИК и ЯМР спектроскопии о строении синтезированных органических лигандов, однозначно доказаны нами методом РСА на примере двух кристаллов: бензоилгидразона 1,1,1-трифтор-4-(4-хлорфенил)-бутандиона-2,4

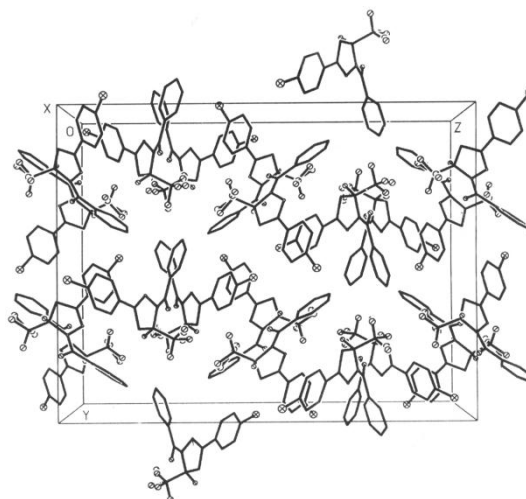


**Рисунок 1. Кристаллическая структура бензоилгидразона 1,1,1-трифтор-4-(4-хлорфенил)-бутан-2,4-диона (H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>)**

Как видно из рис.1, молекула H<sub>2</sub>L<sup>4</sup> имеет циклическое 5-гидрокси-2-пиразолиновое строение. В кристаллической решетке лиганда есть две независимые молекулы А и Б. Пятичленное оксипиразолиновое и фенильные кольца в молекуле монокристалла H<sub>2</sub>L<sup>1</sup> являются практически плоскими (табл.2). Максимальный выход атомов из “средних” плоскостей в этих циклах не превышают 0,0035, 0,01 Å (для двух

(H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>) и формилгидразона 1,1,1-трифтор-4-фенилбутандиона-2,4 (H<sub>2</sub>L<sup>8</sup>) [6, 7].

Кристаллы C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ClF<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>) (M=368,74) орторомбические с параметрами элементарной ячейки: a= 12,249(3), b=20,650(5), c=26,073(7) Å, α=β=γ=90°C, V=6595(3) Å<sup>3</sup>, F(000)= 3008, μ(MoKα)=0,711 мм<sup>-1</sup>, Z=16, пр.гр. P<sub>bca</sub>, ρ<sub>выч</sub>=1,486 г/см<sup>3</sup>. 2θ<sub>max</sub>= 60°.



**Рисунок 2. Расположение молекул H<sub>2</sub>L<sup>4</sup> в кристаллической ячейке**

фенильных колец) (табл.3). Двугранный угол между оксипиразолиновым и фенильным кольцами β-дикетонного фрагмента в молекуле (А) равен 12,06°, а фенильное кольцо бензгидразидного остатка развернуто относительно пиразолинового цикла на 62,61°, угол между двумя фенильными кольцами равен 60,44°.

**Таблица 2.**

**Длины связей и валентные углы в кристаллической структуре бензоилгидразона 1,1,1-трифтор-4-(4-хлорфенил)-бутандиона-2,4 (H<sub>2</sub>L<sup>4</sup>)**

Связь	d, Å (А/Б)	Связь	d, Å (А/Б)
C1(1) – C(7)	1,738(4)/1,726(4)	F(1) – C(17)	1,310(17)/1,46(4)
F(2) – C(17)	1,36(3)/1,29(3)	F(3) – C(17)	1,35(2)/1,349(17)
O(1) – C(10)	1,229(4)/1,232(4)	O(2) – C(1)	1,392(5)/1,393(5)
N(1) – C(3)	1,265(4)/1,289(4)	N(1) – N(2)	1,409(4)/1,401(4)
N(2) – C(10)	1,355(5)/1,361(5)	N(2) – C(1)	1,481(4)/1,478(4)
C(1) – C(2)	1,516(6)/1,518(5)	C(1) – C(17)	1,551(6)/1,548(6)
C(2) – C(3)	1,498(6)/1,489(5)	C(3) – C(4)	1,464(5)/1,446(5)
C(4) – C(9)	1,375(5)/1,384(5)	C(4) – C(5)	1,388(5)/1,375(5)
C(5) – C(6)	1,376(6)/1,382(5)	C(6) – C(7)	1,369(5)/1,380(5)
C(7) – C(8)	1,367(6)/1,368(5)	C(8) – C(9)	1,387(6)/1,383(5)
C(10) – C(11)	1,480(5)/1,490(5)	C(11) – C(12)	1,371(5)/1,375(5)
C(11) – C(16)	1,393(5)/1,375(5)	C(12) – C(13)	1,381(6)/1,375(5)
C(13) – C(14)	1,383(7)/1,377(6)	C(14) – C(15)	1,349(7)/1,366(7)
C(15) – C(16)	1,381(6)/1,393(6)		

Угол	$\omega$ , град (А/Б)	Угол	$\omega$ , град (А/Б)
C(3)-N(1)-N(2)	108,6(3) / 107,7(3)	C(10)-N(2)-N(1)	121,8(3) / 120,4(3)
C(10)-N(2)-C(1)	123,7(4) / 122,8(3)	N(1)-N(2)-C(1)	111,3(3) / 112,4(3)
O(2)-C(1)-N(2)	113,8(3) / 113,9(3)	O(2)-C(1)-C(2)	111,7(4) / 111,4(4)
N(2)-C(1)-C(2)	102,3(3) / 101,7(3)	O(2)-C(1)-C(17)	108,8(4) / 109,9(4)
N(2)-C(1)-C(17)	108,9(4) / 109,1(3)	C(2)-C(1)-C(17)	111,3(4) / 110,6(4)
C(3)-C(2)-C(1)	103,0(4) / 103,6(3)	N(1)-C(3)-C(4)	122,5(4) / 121,9(3)
N(1)-C(3)-C(2)	114,4(4) / 114,1(3)	C(4)-C(3)-C(2)	123,1(4) / 124,0(3)
C(9)-C(4)-C(5)	118,0(4) / 117,3(4)	C(9)-C(4)-C(3)	121,1(4) / 119,9(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120,9(4) / 122,7(4)	C(6)-C(5)-C(4)	121,2(4) / 121,7(4)
C(7)-C(6)-C(5)	119,0(5) / 119,3(4)	C(8)-C(7)-C(6)	121,8(4) / 120,7(4)
C(8)-C(7)-Cl(1)	118,5(4) / 119,0(4)	C(6)-C(7)-Cl(1)	119,7(4) / 120,4(4)
C(7)-C(8)-C(9)	118,3(4) / 118,8(4)	C(4)-C(9)-C(8)	121,7(4) / 122,3(4)
O(1)-C(10)-N(2)	120,5(4) / 119,9(4)	O(1)-C(10)-C(11)	121,3(4) / 121,3(4)
N(2)-C(10)-C(11)	118,2(4) / 118,7(4)	C(12)-C(11)-C(16)	118,7(5) / 119,7(4)
C(12)-C(11)-C(10)	124,0(4) / 122,3(4)	C(16)-C(11)-C(10)	117,2(4) / 117,8(4)
C(11)-C(12)-C(13)	120,7(5) / 121,0(5)	C(12)-C(13)-C(14)	119,8(6) / 119,5(5)
C(15)-C(14)-C(13)	119,9(6) / 120,0(5)	C(14)-C(15)-C(16)	120,7(6) / 120,7(5)
C(15)-C(16)-C(11)	120,1(5) / 119,2(5)	F(1)-C(17)-F(3)	115,3(15) / 112,5(14)
F(3)-C(17)-F(2)	113,0(17) / 100,2(15)	F(1)-C(17)-C(1)	111,1(8) / 109,2(11)
F(3)-C(17)-C(1)	103,2(13) / 109,0(10)	F(2)-C(17)-C(1)	107,9(12) / 104,1(15)

Эти же углы в молекуле (Б) равны 15,96, 60,34 и 66,01° соответственно, что связано с эффектами кристаллической упаковки. Длины связей O(1)–C(10) 1,229(4) (А) и 1,232(4) (Б), N(1)–C(3) 1,265(4) (А) и 1,289(4) (Б) отвечают двойным, а остальные, судя по их величинам, являются одинарными (табл. 2) [2, 4, 5, 8].

Из других особенностей молекулы  $H_2L^4$  следует отметить взаимную ориентацию C–OH и C=O-групп в пространстве. В этом фрагменте обеих молекул реализуется ВМВС O(2)–H...O(1), на что указывают длины связей C(1)–O(2) 1,392(5) (А) и 1,393(3) (Б). Значения для расстояний O(1)–O(2) 2,651, O(2)–H 0,300, H...O(1) 1,858 Å и угол O(2)HO(1) равен 145,7°.

Таблица 3.

**Отклонение атомов от некоторых плоских фрагментов кристалла  
бензоилгидразона 1,1,1-трифтор-4-(4-хлорфенил)-бутан-2,4-диона  $C_{17}H_{12}N_2O_2ClF_3$  ( $H_2L^4$ )**

	N(1)	N(2)	C(1)	C(2)	C(3)	
А	0,0070	-0,0302	0,0378	-0,0338	0,0192	
Б	-0,0074	0,0331	-0,0416	0,0375	-0,0216	
	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)	C(9)
А	0,0087	-0,0038	-0,0055	0,0100	-0,0048	-0,0045
Б	-0,0026	0,0017	0,0024	0,0056	0,0047	-0,0006
	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(15)	C(16)
А	-0,0075	0,0024	0,0058	-0,0090	0,0038	0,0045
Б	-0,0069	-0,0098	0,0150	-0,0033	-0,0133	0,0183

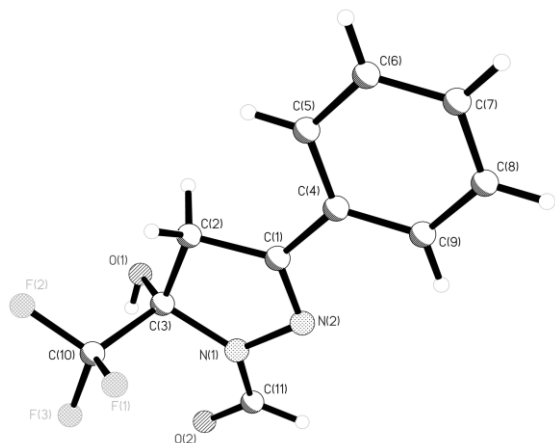
Экспериментальный материал для бесцветного кристалла  $H_2L^4$  с размерами 0,35x0,52x0,45 мм (12515 отражений, из них 4378 независимых рефлексов  $\{R_{int}=0,0994\}$ ) получен на автоматическом дифрактометре CAD-4 (комнатная температура, графитовый монохроматор  $\omega$ -сканирование,  $\theta_{max}=60^\circ$ ). Отражения собраны в интервале индексов  $15 \leq h \leq 11$ ,  $-25 \leq k \leq 26$ ,  $-14 \leq l \leq 33$ .

При обработке экспериментальных данных поправки на поглощение не вводилось. Структура расшифрована методом тяжелого атома (SHELXS-86 [10]) и уточнена МНК относительно  $F^2$  по программе (SHELXL-93 [11]) в полноматричном приближении. Атомы водорода локализованы из разностных синтезов и уточнены изотропно с общим температурным параметром. Окончательные значения факторов:

$R_1=0,0460$ ,  $wR_2=0,0859$ ,  $GOOF=1,005$  по 4378 отражениям с  $l > 2\sigma(l)$ ;  $R_1=0,1085$ ,  $wR_2=0,0944$ .

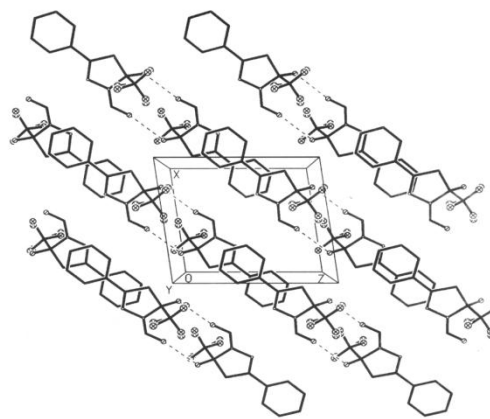
Были изучены монокристаллы, выращенные перекристаллизацией из этанола продукта конденсации 1,1,1-трифтор-4-фенилбутан-2,4-диона с гидразидом муравьиной кислоты в соотношении 1:1 при комнатной температуре в среде этанола.

Кристаллы молекулы ( $H_2L^8$ ) моноклинные  $C_{11}H_9N_2O_2F_3$  с параметрами элементарной ячейки:  $a=7,6711(16)$ ,  $b=16,002(3)$ ,  $c=9,1240(19)$  Å,  $\beta=97,820(5)^\circ$ ,  $V=1109,6(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $\rho_{выч.}=1,546$  г/см<sup>3</sup>, пр.гр. P2(1)/c,  $2\theta_{max}=60^\circ$ . Судя по данным PCA, молекула формилгидразона 1,1,1-трифтор-4-фенилбутан-2,4-диона ( $H_2L^8$ ), как и молекула  $H_2L^4$ , имеет 5-гидрокси-2-пирозолиновое строение (рис.3, 4, табл. 4).



**Рисунок 3. Молекулярная структура формилгидразона 1,1,1-трифтор-4-фенилбутан-2,4-диона ( $H_2L^8$ )**

Анализ длин связей молекулы  $H_2L^8$  показывает, что в молекуле имеются две двойные связи (табл. 4): C(1)=N(2) 1,288(3) Å, C(11)=O(2) 1,222(3) Å. Связь атома углерода формилгидразонного остатка C(11) с



**Рисунок 4. Расположение молекул  $H_2L^8$  в кристаллической ячейке**

атомом азота N(1) имеет величину 1,347 Å и несколько отличается от другой одинарной связи C(3)–N(1) 1,470 Å, незначительной укороченностью.

**Таблица 4.**

**Длины связей и валентные углы в структуре формилгидразона 1,1,1-трифтор-4-фенилбутан-2,4-диона  $C_{11}H_9N_2O_2F_3$  ( $H_2L^8$ ).**

Связь	d, Å	Связь	d, Å
F(1) – C(10)	1,274(15)	F(2) – C(10)	1,374(18)
F(3) – C(10)	1,410(17)	O(1) – C(3)	1,381(3)
O(2) – C(11)	1,222(3)	N(1) – C(11)	1,347(3)
N(1) – N(2)	1,402(2)	N(1) – C(3)	1,470(3)
N(2) – C(1)	1,288(3)	C(1) – C(4)	1,472(3)
C(1) – C(2)	1,490(3)	C(2) – C(3)	1,542(3)
C(3) – C(10)	1,520(4)	C(4) – C(9)	1,378(3)
C(4) – C(5)	1,389(3)	C(5) – C(6)	1,396(3)
C(6) – C(7)	1,361(3)	C(7) – C(8)	1,372(3)
C(8) – C(9)	1,392(3)		
Угол	ω, град	Угол	ω, град
C(11)–N(1)–N(2)	118,6(2)	C(11)–N(1)–C(3)	126,8(2)
N(2)–N(1)–C(3)	113,43(18)	C(1)–N(2)–N(1)	107,71(18)
N(2)–C(1)–C(4)	121,7(2)	N(2)–C(1)–C(2)	114,2(2)
C(4)–C(1)–C(2)	124,1(2)	C(1)–C(2)–C(3)	103,52(19)
O(1)–C(3)–N(1)	113,9(2)	O(1)–C(3)–C(10)	111,3(2)
N(1)–C(3)–C(10)	109,6(2)	O(1)–C(3)–C(2)	110,5(2)
N(1)–C(3)–C(2)	101,05(19)	C(10)–C(3)–C(2)	110,0(2)
C(9)–C(4)–C(5)	119,2(2)	C(9)–C(4)–C(1)	121,4(2)
C(5)–C(4)–C(1)	119,4(2)	C(4)–C(5)–C(6)	119,7(2)
C(7)–C(6)–C(5)	120,6(3)	C(6)–C(7)–C(8)	120,1(2)
C(7)–C(8)–C(9)	120,1(3)	C(4)–C(9)–C(8)	120,4(2)
F(1)–C(10)–F(2)	110,1(13)	F(1)–C(10)–F(3)	108,9(13)
F(2)–C(10)–F(3)	106,7(10)	F(1)–C(10)–C(3)	109,1(10)
F(2)–C(10)–C(3)	109,1(8)	F(3)–C(10)–C(3)	113,0(7)
O(2)–C(11)–N(1)	123,0(2)		

Это объясняется, на наш взгляд, включением атома азота N(1) в π-π-сопряжение за счет неподеленной электронной пары р-электронов азота с соседними C(1)=N(2) и C(11)=O(2) двойных связей. Такое взаимодействие электронов ранее было обнару-

жено и обсуждено в работах [5, 8], с чем хорошо согласуются наши выводы. Величины валентных углов O(2)C(1)C(4) 123,0(2)°, N(2)C(2)C(4) 121,7(2)° и C(2)C(1)C(4) 124,1° свидетельствуют о том, что атом

углерода C(1) и C(11) находятся в  $sp^2$ -гибридном состоянии и образует плоско-тригональную конфигурацию.

Величины валентных углов и длины межатомных связей свидетельствуют о выполнении требований правила Хюккеля об ароматичности бензольного ядра в молекуле и соседствующего с ним циклического 5-гидрокси-2-пиразолинового кольца. Атом углерода C(3), включенный в пиразолиновый цикл, находится в  $sp^3$ -гибридном состоянии и вследствие этого связи C(3)–O(1) и C(3)–C(1) отклонены на величину тетраэдрических углов в разные стороны 5-гидрокси-2-пиразолинового цикла. В этом фрагменте молекулы образуется ММВС O(1)–H(1)···O(2). Длины связей O(1)–H(1) (0,75 Å), H(1)···O(2) (2,068

Å) и O(1)–H(1)···O(2) (2,709 Å), а также угол между атомами O(1)H(1)O(2) порядка  $143,34^\circ$  достаточно и однозначно свидетельствуют о правильности выводов, сделанных нами. За счет образования ММВС молекулы кристаллов образуют димерные цепочки в кристаллической ячейке, а в этом случае для образования сети водородных связей принимают участие OH-группа и C=O фрагмент гидразидной части соседних молекул лигандов (рис. 4).

Таким образом, эти лиганды в твердом состоянии и в растворе неполярных растворителей находятся в циклической 5-гидроксипиразолиновой форме. По данным ИК, ЯМР спектроскопии и РСА установлено, что лиганды в растворе  $CDCl_3$  и твердом состоянии существуют в кольчатой таутомерной форме.

### Список литературы:

1. Аvezов К.Г. Таутомерия ацилгидразонов ароилтрифторацетилметанов / Аvezов К.Г. [и др.] : тез. докл. I Респ. конф. "Актуальные проблемы аналитической химии". 23-25 апреля 2002. – Термез, ТермГУ. – С. 78.
2. Парпиев Н.А., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г. Производные перфторалкиль-ных  $\beta$ -дикетонных и их комплексов. – Ташкент: Dizaun-Press. – 2013. – 332 с.
3. Парпиев Н.А. Синтез, строение фторированного тетракарбонильного соединения и его бензоилгидразонов / Н.А. Парпиев [и др.]: докл. АН РУз. – 2004. – № 1. – С. 69–73.
4. Парпиев Н.А. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами / Н.А. Парпиев [и др.] – Ташкент: Фан. – 1988. – 161 с.
5. Тошев М.Т. Кристаллохимия комплексов металлов с гидразидами и гидразонами / М.Т. Тошев [и др.] – Ташкент: Фан. – 1994. – 266 с.
6. Умаров Б.Б. Кристаллическая структура бензоилгидразона 1,1,1-трифторметил-4-(4-хлорфенил)-бутандиона-2,4. / Б.Б. Умаров [и др.] : тез. докл. V Нац. конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем РСНЭ НАНО-2005. – М.: ИК РАН. – 14-19 ноября 2005. – С. 157
7. Умаров Б.Б. Синтез и исследование строения ацилгидразонов ароилтрифторацетилметанов / Б.Б. Умаров [и др.]: материалы V Респ. конф. молодых химиков "Проблемы биоорганической химии", посвященной 93-летию академика А.С. Садикова. – Наманган. НамГУ. – 24–25 ноября 2006. – С. 7–10.
8. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами: дисс. ... докт. хим. наук. – Ташкент: ИУ АН РУз, 1996. – 350 с.
9. Avezov K.G., Yakimovich S.I., Umarov B.B. et al. Nickel(II) Complexes Based in Products of Condensation of Aroyl-(perfluoroacyl)methanes with Benzoylhydrazine // Russian J. of Coord. Chem. 2011. Vol. 37. No 4. – P. 275–280.
10. Sheldrick B.M. SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures. Universitate of beltingen Germany, 1986.
11. Sheldrick G.M. SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures. Universitate of beltingen Germany, 1993.
12. Umarov B.B., Avezov K.G., Tursunov M.A. et al. Synthesis and Crystal Structure of Nickel(II) Complex Based on 2-Trifluoroacetyl cycloalkanone Benzoylhydrazones // Russian J. of Coord. Chem. 2014. Vol. 40. No 7. – P 474–477.