

(E)-3-(2-BENZOYLGLIDRAZILIDEN)-N FENILBUTANAMIDNING HIRSHFELD SIRTI TAHLILI

S.Z.Sattorova

Buxoro davlat universiteti tayanch doktoranti

E.A.Xudoyorova-

Buxoro davlat universiteti dotsenti k.f.f.d.PhD

S.F.Abduraxmonov

Buxoro davlat universiteti dotsenti k.f.f.d.PhD

B.B.Umarov

Buxoro davlat universiteti professori

Annotatsiya: Ushbu maqolada (E)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N fenilbutanamidning Hirshfeld sirt xossalari haqida ma'lumotlar keltirilgan. (E)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N fenilbutanamid sintez qilindi, uning kristall parametrlari CrystalExplorer(CE) hisoblash dasturidan foydalanib, Hirshfeld sirt xossalari tahlil qilindi. Hirshfeld sirtlari (E)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N fenilbutanamid molekulasi uchun moslashtirilgan standart yuqori sirt o'lchamlari yordamida hisoblangan. Barcha o'zaro ta'sirlarning foiz hissalarini ko'rsatuvchi ikki o'lchovli barmoq izlari maydoni keltirilgan. O'rganilayotgan strukturada kuchli vodorod bog'larining barcha donorlari va akseptorlari uchun yorqin qizil dog'lar kuzatiladi, bu ularning molekularlarning o'zaro ta'sirlarda ishtirok etishini ko'rsatadi (E)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N fenilbutanamid molekulasi yorqin qizil nuqtalar deprotonlanishi yoki metallar ionlari bilan koordinatsiyada ishtirok etish qobiliyatini ko'rsatadi.

Kalit so'zlar: Hirshfeld sirt tahlili, CrystalExplorer, atsetoatsetanilid, benzoilgidrazon, qutblanish, almashinadigan elektronlarning itarilish energiyasi, energetik karkaslar.

Аннотация: В статье представлена информация о поверхностных свойствах Хиршфельда (E)-3-(2-бензоилгидразилен)-N фенилбутанамида. Синтезирован (E)-3-(2-бензоилгидразилен)-N фенилбутанамид, его кристаллические параметры и свойства поверхности Хиршфельда проанализированы с использованием расчетной программы CrystalExplorer(CE). Поверхности Хиршфельда рассчитывали с использованием стандартных размеров поверхности, адаптированных для молекулы (E)-3-(2-бензоилгидразилен)-N-фенилбутанамида. Представлен двумерный график отпечатков пальцев, показывающий процентный вклад всех взаимодействий. В изученной структуре у всех доноров и акцепторов сильных водородных связей наблюдаются ярко-красные пятна, что указывает на их участие в молекулярных взаимодействиях. Молекула (E)-3-(2-бензоилгидразилен)-N фенилбутанамида, ярко-красные пятна указывают

на ее способность участвовать в депротонировании или координации с ионами металлов.

Ключевые слова: анализ поверхности Хиршфельда, CrystalExplorer, ацетоацетанилид, бензоилгидразон, поляризация, энергия отталкивания обменных электронов, энергетические каркасы.

Abstract: The paper presents the information on the Hirschfeld surface properties of (E)-3-(2-benzoylhydrazidene)-N-phenylbutanamide. (E)-3-(2-benzoylhydrazidene)-N-phenylbutanamide was synthesized, its crystal parameters and Hirschfeld surface properties were analyzed using the CrystalExplorer(CE) calculation program. The Hirschfeld surfaces were calculated using the standard surface dimensions adapted for the (E)-3-(2-benzoylhydrazidene)-N-phenylbutanamide molecule. A two-dimensional fingerprint plot showing the percentage contribution of all interactions is presented. In the studied structure, all donors and acceptors of strong hydrogen bonds exhibit bright red spots, indicating their participation in molecular interactions. Molecule of (E)-3-(2-benzoylhydrazidene)-N-phenylbutanamide, bright red spots indicate its ability to participate in deprotonation or coordination with metal ions.

Key words: Hirshfeld surface analysis, CrystalExplorer, acetoacetanilide, benzoylhydrazone, polarization, repulsive energy of exchangeable electrons, energetic frameworks.

Kirish

Hirshfeld sirti - kristallda elektron zichligini molekulyar bo'laklarga bo'lish orqali elektron zichlik egallagan hududni aniqlashga urinish natijasida paydo bo'lgan [1,2]. Buning uchun u kristallda massa va elektron zichlik funksiyalarini kiritilgan. Hirshfeld sirt tahlili molekulalarning o'zaro ta'sirlarni yanada analitik o'rganish imkonini beruvchi zamonaviy usullardan biridir [4]. Kristaslldagi massa funksiyasi quyidagi formula yordamida hisoblanadi.

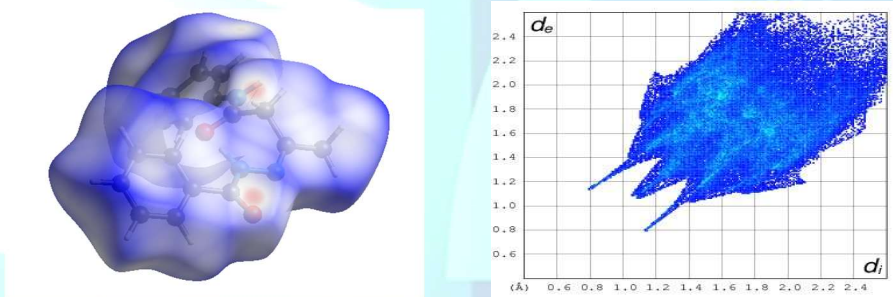
$$w_A(r) = \sum_{i \in \text{molecule } A} \frac{\rho_i^{at}(r)}{\sum_{i \in \text{crystal}} \rho_i^{at}(r)} = \frac{\rho_{\text{promolecule}}(r)}{\rho_{\text{procrystal}}(r)}$$

Bu yerda $w_A(r)$ -kristalldagi elektron zichlik yoki vzn funksiyasi bo'lib, $\rho_{\text{promolecule}}(r)$ -o'rganilayotgan molekula ρ_{kristall} struktura bo'yicha olinadi.

Vzn funksiyasi $w_A(r) 0 < w_A(r) < 1$ orasida o'zgaradi. M.A. Spakman va D. Jayatilaka vzn funktsiyasining $w_A(r) = 0,5$ qiymati bo'lgan nuqtalarni alohida o'rganib, bu nuqtalar hosil qilgan sirtni Hirshfeld sirti (HS), deb atadilar va bu sirtni kristall strukturalar uchun hisoblash dasturini yaratdilar. CrystalExplorer Hirshfeld sirt tahlilidan foydalanib moddalarning kristall strukturalarida molekulalararo ta'sirlashish va ularning energiyalarini hisoblash mumkin. Shuningdek molekulalararo o'zaro ta'sirlar miqdoriy jihatdan aniqlanib,

vizuallashtiriladi. Hirshfeld yuzasi hajmi (V) va umumiy molekulararo ta'sirlar energiyasi topiladi. Ushbu usul neytral (E)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N fenilbutanamid molekulasini va uning turli xil molekulararning o'zaro ta'sirlarda ishtirok etish qobiliyatini solishtirish uchun samaralidir [3].

Hirshfeld sirtlari (E)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N fenilbutanamid molekulasini uchun d_{norm} (sirtidagi berilgan nuqtadan mos ravishda tashqi va ichki eng yaqin atomgacha bo'lgan masofalarning simmetrik funksiyasi) 1-rasmda moslashtirilgan standart yuqori sirt o'lchamlari yordamida hisoblangan barcha o'zaro ta'sirlarning foiz hissalarini ko'rsatuvchi ikki o'lchovli barmoq izlari maydoni keltirilgan. O'rganilayotgan strukturada kuchli vodород bog'larining barcha donorlari va akseptorlari uchun yorqin qizil dog'lar kuzatiladi, bu ularning molekulararning o'zaro ta'sirlarda ishtirok etishini ko'rsatadi[5]. Shuni ta'kidlash kerakki, (E)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N fenilbutanamid molekulasidagi yorqin qizil nuqta uning deprotonlanishi yoki metallar ionlari bilan koordinatsiyalanishda ishtirok etish qobiliyatini ko'rsatadi.



1-rasm. Neytral (E)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N fenilbutanamid molekulasining d_{norm} (yuqori) va ikki o'lchovli barmoq izlari (pastki) bo'yicha tasvirlangan Hirshfeld sirtlari tasviri.

O'zaro ta'sir energiyasini hisoblash. (E)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N fenilbutanamid strukturasi uchun o'zaro ta'sir energiyalari (2-rasm) Crystal Explorer 17.5 da mavjud HF/3-21G kvant darajasi nazariyasi yordamida hisoblab chiqilgan. Elektrostatik ($E_{\text{zo'rg'a}}$), qutblanish (E_{disp}) va almashinadigan elektronlarning itarilish energiyasi (E_{repulsiv}) to'rtta energiya o'zgaruvchilari bo'lib, ular molekulararo o'zaro ta'sirning umumiy energiyasini (E_{umumiy}) tashkil qiladi. 1-jadvalda molekulararning o'zaro ta'sir energiyalari kJ/mol da, molekulyar markazlar orasidagi masofa (o'rtacha atom holati) R-Å da keltirilgan.

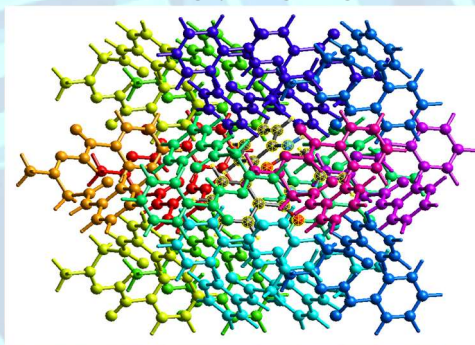
1-jadval.

Molekulalarning o'zaro ta'sir energiyalari (kJ/mol) va molekulyar markazlar orasidagi masofa (R-Å)

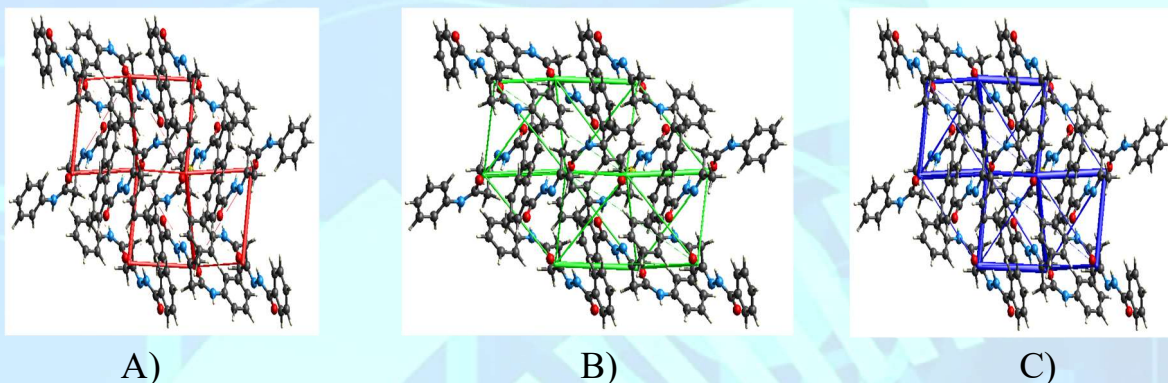
№	N	Simmetriya	R	Elektron zichlik	E_{ele}	E_{pol}	E_{dis}	E_{rep}	E_{tot}
1	1	-x, -y, -z	7.48	HF/3-21G	-18.5	-4.8	-37.5	18.7	-40.6

1	-x, -y, -z	11.08	HF/3-21G	-2.8	-0.5	-7.4	1.9	-8.3
2	-x, y+1/2, -z+1/2	9.20	HF/3-21G	-1.8	-0.8	-11.7	5.7	-8.4
2	-x, y+1/2, -z+1/2	12.77	HF/3-21G	0.9	-0.4	-4.8	0.0	-3.7
2	x, y, z	12.05	HF/3-21G	-1.5	-0.4	-6.9	0.0	-8.1
2	x, -y+1/2, z+1/2	8.14	HF/3-21G	-3.3	-4.7	-22.5	5.1	-22.6
2	-x, y+1/2, -z+1/2	7.49	HF/3-21G	-60.7	-23.2	-25.5	32.0	-74.0
2	x, -y+1/2, z+1/2	8.34	HF/3-21G	-0.7	-3.8	-24.2	10.7	-16.3
1	-x, -y, -z	8.62	HF/3-21G	-11.7	-3.7	-28.7	17.6	-26.0
1	-x, -y, -z	6.87	HF/3-21G	-40.6	-14.0	-63.3	35.7	-78.5

Silindr shaklidagi energetik karkaslar o‘zaro ta’sir energiyalarining nisbiy kuchini alohida yo‘nalishlarda ifodalaydi va kristall ichidagi molekulararo o‘zaro ta’sirlarning juft energiyalari topologiyasini taqdim etadi. Molekulyar juftliklar orasidagi energiyalar silindrlar shaklida tasvirlangan bo‘lib, ular molekula juftliklarining markazlarini bog‘laydi, shuningdek, silindr radiusi molekular orasidagi o‘zaro ta’sir energiyasi miqdoriga teng. To‘q-ko‘k rangdagi molekula (-x, y+1/2, -z+1/2) simmetriya holatida joylashgan bo‘lib, u tanlangan molekulaning og‘irlik markazida 7,49 Å uzoqlikda joylashgan. Ushbu molekula 74 kJ mol⁻¹ bilan eng yuqori umumiy o‘zaro ta’sir energiyasiga ega 2-rasm.

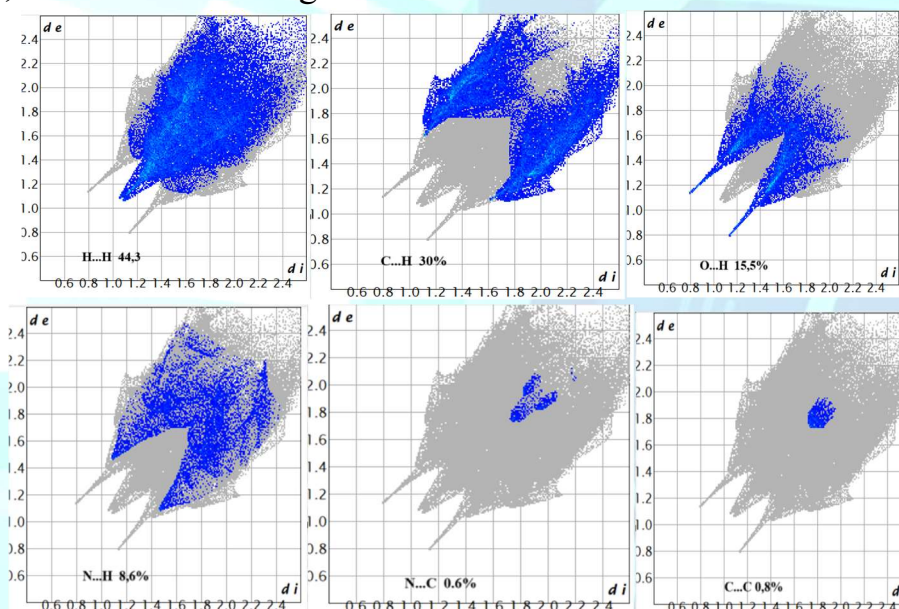


2-rasm. HF/3-21G model yordamida (E)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N fenilbutanamid strukturasi uchun o‘zaro ta’sir energiyalari.



3-rasm. 2x 2x2, superkatak uchun energetik karkaslar. Kulon energiyasi (A), dispers energiya (B), umumiy energiya (C).

(E)-3-(2-benzoylidraziliden)-N fenilbutanamid uchun umumiy o'zaro ta'sir energiyalari $E_{\text{ele}} = 142.5 \text{ kJ/mol}^{-1}$, $E_{\text{pol}} = -56.3 \text{ kJ/mol}^{-1}$, $E_{\text{dis}} = 232,53 \text{ kJ/mol}^{-1}$, $E_{\text{tot}} = 286,5 \text{ kJ/mol}^{-1}$ hisoblangan 3-rasm.

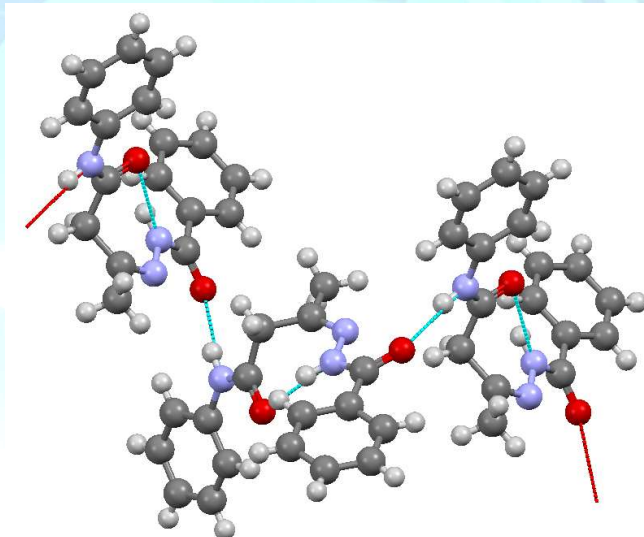


4-rasm. (E)-3-(2-benzoylidraziliden)-N fenilbutanamiddagi o'zaro ta'sirlarning alohida turlarini ko'rsatuvchi ikki o'lchovli barmoq izlari maydonlari.

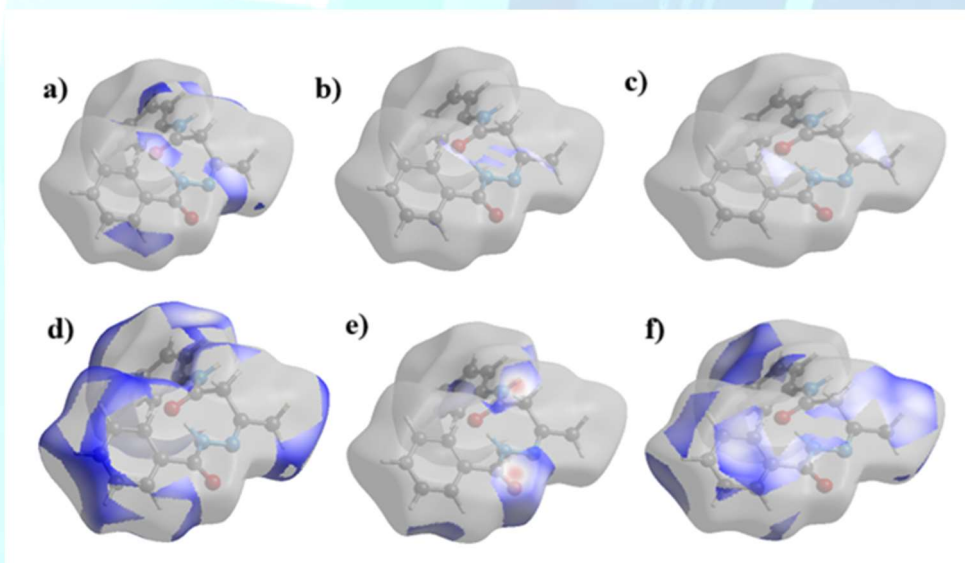
Hirshfeld sirti barmoq izlari – turli ikki atomlararo ta'sirning umumiy ta'sirga nisbatan ulushlarini hisoblaydi. Barmoq izlari molekulyar kristall tuzilishidagi murakkab ma'lumotlarni yagona, noyob, to'liq rangli chizmaga jamlashning yangi usuli bo'lib, kristalldagi molekulararo o'zaro ta'sirlarning “barmoq izi”ni tasvirlash bilan birga molekula gidrofob yoki gidrofilligini baholash mumkin. 4-rasmda (E)-3-(2-benzoylidraziliden)-N fenilbutanamidning atomlararo ta'sir ulushlarini ko'rishimiz mumkin.

Ikki o'lchovli barmoq izlari sohasi chizmalarining tahlili $\text{H}\cdots\text{H}$ (44,3%), $\text{C}\cdots\text{H}$ (30%), $\text{O}\cdots\text{H}$ (15,5%), $\text{N}\cdots\text{H}$ (8,6%), $\text{N}\cdots\text{C}$ (0,6%), $\text{C}\cdots\text{C}$ (0,8%) ekanligini ko'rsatadi. $\text{O}\cdots\text{H}$ (15,5%) ta'sirlarining Hirshfeld yuzasiga ko'p hissa qo'shishi molekulararo vodorod bog'larning ko'pligi bilan isbotlanadi va bu holat

Mercuriy 3.5.1. dasturida o'rganildi (5-rasm). Umumiy yuzaning eng ko'p ulushi metilen va benzol halqalari vodorodlarining o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'lgan $H \cdots H$ ta'sirlashuvlari tomonidan band qilinadi. Shuningdek, $C \cdots H$, $N \cdots H$ ta'sirlar ham sezilarli hissani band qilgan holda, $N \cdots C$, $C \cdots C$ ta'sirlarning hissasi esa kamroq ulushni ko'rsatadi.



5-rasm. Mercuriy 3.5.1. dasturida o'rganilgan (E)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N fenilbutanamidning molekulararo hosil qilgan vodorod bog'lari tasviri.



6-rasm. (E)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N fenilbutanamidning $N \cdots H$ (a), $N \cdots C$ (b), $C-C$ (c), $H \cdots H$ (d), $O \cdots H$ (e), $C \cdots H$ (f) tasirlashuvlariga mos keladigan d_{norm} yuzalarining ko'rinishlari.

(E)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N fenilbutanamid molekulasidagi fenilamin guruhining azot atomiga bog'langan vodorodi ikkinchi molekulasida tarkibidagi karbonil guruhidagi kislorod bilan molekulararo vodorod bog'lar hosil qiladi. Xuddi shunday ikkinchi molekuladagi fenilamin guruhining azot atomiga bog'langan vodorodi uchinchi molekulaning karbonil guruhi uglerod atomiga

bog‘langan kislorod bilan bog‘lanadi shu yo‘nalishda molekulalararo tizimli vodorod bog‘lar hosil qilib supramolekula hosil qiladi[6].

Xulosa qilib aytganda, (E)-3-(2-benzoyilgidraziliden)-N fenilbutanamiddagi o‘zaro ta’sirlarning alohida turlarini ko‘rsatuvchi ikki o‘lchovli barmoq izlari va miqdoriy hissalari, turli xil ta’sirlashuvlarga mos keladigan d_{norm} yuzalari orqali ham ifodalanishi mumkin (6-rasm), bu esa Hirshfeld yuzasi taxlilidagi molekulalararo o‘zaro ta’sirlarni oson va tezkor tarzda to‘liq tushunishni ta’minlaydi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Spackman P. R. et al. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molekular crystals //Journal of Applied Crystallography. – 2021. – T. 54. – №. 3. –P. 1006-1011.
2. Sheldrick G. Using phases to determine the space group //Acta Crystallogr. A. – 2018. – T. 74. – P. 353-364.
3. Henderson W.R. et al. Tuning supramolekular polymer assembly through stereoelectronic interactions //Journal of the American Chemical Society. – 2021. – T. 143. – №. 32. – P. 12688-12698.
4. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б., Минин В.В. Гетеробидерные комплексы меди(II) и никеля(II) с диацилдигидразонами бензоилацетона // “Zamonaviy kimyoning dolzarb muammolari” Respublika miqyosidagi xorijiy olimlar ishtirokidagi onlayn ilmiy-amaliy anjuman materiallari.- Buxoro.- BuxDU.- 2020-yil 4-5-dekabr, 404-406 betlar.
5. Xudoyarova E A., Aminova H.S., Abduraxmonov S.F. Umarov B.B. Para-[bis-1,4-(4,4,4-triflorbutandion-1,3)]-benzol benzoilgidrazonining Cu(II) va Ni(II) geterobiyadroli kompleksining EPR spektri // Kompleks birikmalar kimyosi va analitik kimyoning dolzarb muammolari Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi materiallari to‘plami 1-qism. Termiz-2022. 195-196- betlar.
6. Abduraxmonov S.F., Xudoyarova E.A., Umarov B.B., Ganiyev B.Sh., Asadov J.I., Abdurajabova Z.Sh., Karimova S.Ya, Rahmatova R.S. Atsetilatsetoanilid atsetilgidrazoni kvant-kimyoviy hisoblash natijalari va tahlili // “Zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullarining ilmiy va ishlab chiqarish sohasidagi integratsiyasi” xalqaro olimlar ishtirokidagi Respublika ilmiy amaliy konferensiyasi materiallari to‘plami. Toshkent-2023. 113-114-betlar.