

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЯ, ТАУТОМРИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОЕДИНЕНИЯ 2-(4,6-ДИОКСО-1,3,5-ТРИАЗИНАН-2-ИЛИДЕН)ГИДРАЗИНКАРБОКСИАМИДА

Ганиев Бахтиёр Шукуруллаевич

преподаватель

Бухарский государственный университет,
ул. М. Икбол 11, 200117, г. Бухара, Узбекистан

Умаров Бако Бафаевич

доктор химических наук, профессор

Бухарский государственный университет,
ул. М. Икбол 11, 200117, г. Бухара, Узбекистан

Холикова Гульяйра Кулдошевна

магистрант

Бухарский государственный университет,
ул. М. Икбол 11, 200117, г. Бухара, Узбекистан

Салимов Фуркат Гайрат угли

студент

Бухарский государственный университет,
ул. М. Икбол 11, 200117, г. Бухара, Узбекистан

Аслонова Ферангиз Садиллоевна

студент

Бухарский государственный университет,
ул. М. Икбол 11, 200117, г. Бухара, Узбекистан

SYNTHESIS, STRUCTURE, TAUTOMERISM AND INVESTIGATION OF SOME QUANTUM CHEMICAL PARAMETERS OF COMPOUND 2-(4,6-DIOXO-1,3,5-TRIAZINAN-2-YLIDENE)HYDRAZINECARBOXYAMIDE

Ganiyev Bakhtiyor

Teacher of Bukhara State University

M. Ikbol 11, 200117, Bukhara, Uzbekistan

Umarov Bako

Doctor of Chemistry, Professor of Bukhara State University

M. Ikbol 11, 200117, Bukhara, Uzbekistan

Kholikova Gulyayra

Master's of Bukhara State University

M. Ikbol 11, 200117, Bukhara, Uzbekistan

Salimov Furqat

Student of Bukhara State University

M. Ikbol 11, 200117, Bukhara, Uzbekistan

Aslonova Ferangiz

Student of Bukhara State University

M. Ikbol 11, 200117, Bukhara, Uzbekistan

DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2020.5.76.930

АННОТАЦИЯ

В представленной статье описан синтез и таутомерия 2-(4,6-диоксо-1,3,5-триазинан-2-илиден)гидразинкарбоксиамида. Синтезированное соединение исследовано с применением методов элементного анализа, и квантово-химических расчетов, произведенных в программах ChemCraft 1.8 и Gaussian. Использовали композитные методы семейства Gaussian (G4), а также методы теории функционала плотности (DFT) (BLYP/6-311+G(d,p)). Полученные данные свидетельствует, что метод BLYP/6-311+G(d,p) хорошо подходит для описания подобных систем с целью экономии машинного ресурса. На основании рассчитанных рядов устойчивости установлено, что основной формой является дикето-енолформа.

ABSTRACT

This article describes the synthesis and tautomerism of 2-(4,6-dioxo-1,3,5-triazinan-2-ylidene)hydrazinecarboxyamide. The synthesized compound was investigated using elemental analysis methods, and quantum chemical calculations performed in ChemCraft 1.8 and Gaussian programs. Composite methods of the Gaussian family (G4) and density functional theory (DFT) methods (BLYP / 6-311 + G (d, p)) were used. The data obtained indicate that the BLYP / 6-311 + G (d, p) well suited for describing such systems in order to save

machine resources. Based on the calculated resistance series, it was established that the main form is diketo-enolform.

Ключевые слова: изоциануровая кислота, семикарбазид, тautомерия, молекула, заряд, структура, квантово-химический расчеты.

Keywords: isocyanuric acid, semicarbazide, tautomerism, molecule, charge, structure, quantum chemical calculations.

Введение

Триазиновые соединения представляют собой важный класс гетероциклической химии и интенсивно изучаются [1, 2].

Циануровая кислота является недорогим, коммерчески доступным реагентом, используемым для приготовления разнообразных *s*-триазинов производные. Легкость смещения атомов кислорода в изоциануровой кислоте различными нуклеофилами усиливает полезность этого реагента для получения моно-, ди- и три замещенных производных 1,3,5-триазина под контролем температурные условия [3, 4].

Триазиновые каркасы послужили основой для разработки соединений с широким спектром свойств, полезных в лекарственные и сельскохозяйственные применения [5-7].

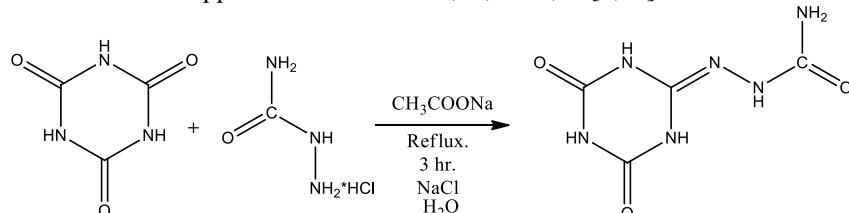
Реакционная способность функциональных групп заместителей прикрепленные к 1,3,5-триазиновой кольцевой системе также имеют нарисованные значительный интерес. В последнее время реактивность периферических функциональные группы на арильных заместителях, добавленных на структурные единицы мономера типа *s*-триазина AB₂ используются в синтез гиперразветвленных

полимеров [10, 11]. Хотя было изучено и расчитано [8,9] работе некоторые квантово-химические параметры гидразона и семикарбазона изоциануровую кислоту, но реакционной способности его периферические функциональные группы не изучены.

Экспериментальная часть

Синтез семикарбазона изоциануровой кислоты.

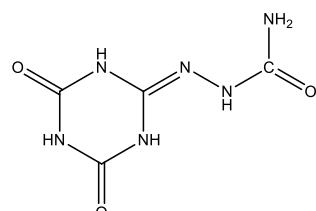
К 0,446 г (0,004 моля) солянокислого семикарбазида в 50 мл воде прибавляли при перемешивании по каплям 0,516 г (0,004 моля) изоциануровую кислоту в 100 мл воде и затем добавляли 0,41 г ацетата натрия. Реакционную смесь оставляли в течении 3 сутки при комнатной температуре. Выпавший поликристаллический осадок 1,02 г (78 %) 2-(4,6-диоксо-1,3,5-триазинан-2-илиден)гидразинкарбоксиамида (H₂L¹) с т. плав. 177-183 °C, который отфильтровывали, промывали небольшим количеством бензола и гексана [10-12]. Перекристаллизацией H₂L¹ из смеси этанола и бензола в соотношении 1:1,5 получены моноклинные кристаллы коричневого цвета. Найдено, %: C, 25,81; H, 3,25; N, 45,15; O, 25,79. Для C₄H₆N₆O₃ вычислено, %: C 25,77; H 3,22; N 45,17; O 25,84 [9,15].



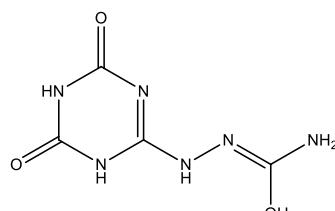
Результаты и исследования

Полученные нами органического лиганда изучена кето - енольная (4 таутомерных форм) тautомерии 2-(4,6-диоксо-1,3,5-триазинан-2-илиден)гидразинкарбоксиамида. Относительную устойчивость таутомеров рассчитывали квантово-химическими методами с учетом конденсированной фазы для воды и ДМСО.

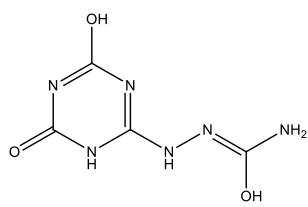
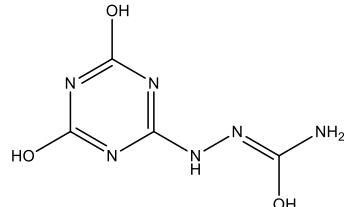
Метод квантовой химии используется для изучения фотофизических свойств линейных и угловых семикарбазидов и тиосемикарбазидов с сопряженными внешними карбонильным соединениями. Основой нашего теоретического подхода являются концепции и методы квантовой химии и теория без излучательных переходов в многоатомных органических молекулах [13-16].



A) 2-(4,6-dioxo-1,3,5-triazinan-2-ylidene)hydrazinecarboxamide



B) (Z)-N'-(4,6-dioxo-1,3,5-triazinan-2-yl)carbamohydrazonic acid

C) (Z)-*N'*-(4-hydroxy-6-oxo-1,6-dihydro-1,3,5-triazin-2-yl)carbamohydrazone acidД) (Z)-*N'*-(4,6-dihydroxy-1,3,5-triazin-2-yl)carbamohydrazone acid

В программе Chem3D Pro 12.0 с использованием расширенной и модифицированной версии силового поля MM2 методом молекулярной механики произведены оптимизация геометрии и конформационный анализ H_2L^1 – представителя группы эффективных карбонильных и гидроксильных агентов в синтезах семикарбазоновых или тиосемикарбазоновых лигандов [8,9,17,18].

Для расчетов методом молекулярной механики и молекулярной динамики в Chem3D Pro 12.0 существует в меню строки Calculations пункт MM2, в котором имеются соответствующие пункты Minimize Energy для оптимизации геометрии молекулярной системы и Molecular Dynamics для запуска алгоритма молекулярной динамики. Результаты вычислений оформляем в виде таблицы 1.

Таблица 1.

Результаты анализа Minimize Energy

| Соединение | А | Б | С | Д |
|------------------|-------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| Растянуть: | 0.3065 | 0.4913 | 0.4343 | 0.4023 |
| Изгиб: | 5.4504 | 4.4746 | 4.2657 | 3.1684 |
| Стретч-Бенд: | 0.0438 | -0.0022 | 0.0291 | 0.0030 |
| Торсион: | 9.3529 | 4.9200 | 0.8400 | 0.0160 |
| Non-1,4 VDW: | -1.9163 | -2.3810 | -2.7916 | -3.0005 |
| 1,4 VDW: | -6.9144 | 1.4374 | 6.1543 | 9.3533 |
| Диполь / Диполь: | -20.7114 | -6.0702 | -4.5543 | 5.2488 |
| Общая энергия: | -17.3859 kcal/mol | 2.8699 kcal/mol | 4.3777 kcal/mol | 15.1912 kcal/mol |

Нами проведен расчет геометрических параметров (длины связей, валентные и торсионные углы) и конформационный анализ для 2-(4,6-диоксо-1,3,5-триазинан-2-илиден)гидразинкарбоксиамида в специализированном приложении Chem3D Pro 12.0 программного комплекса ChemOffice Ultra [14] с использованием расширенной и модифицированной версии силового поля MM2 методом молекулярной механики.

Заключение

Таким образом, рассчитан ряд относительной устойчивости таутомеров 2-(4,6-диоксо-1,3,5-триазинан-2-илиден)гидразинкарбоксиамида с учетом неспецифической (вода, ДМСО) и специфической сольватации в воде (шести водный кластер). Из квантово-химических расчетов следует, что наиболее устойчивым таутомером семикарбазона изоциануровой кислоты во всех моделях расчета является дикето-енолформа.

Благодарность

Авторы выражают благодарность доктор химических наук, профессору Института общей и неорганической химии АН РУз Азизову Тохири Азизовичу и доценту Самаркандского государственного университета Узбекистана Абдулла Куватову, а также сотрудникам Института биоорганической химии Академии наук

Узбекистана за их практическую помощь в подготовке статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Giacomelli, A. Porcheddu, 1,3,5-Triazines, In Comprehensive Heterocyclic Chemistry III; K. Turnbull (Eds.), Elsevier Science & Technology, 2008, 197-290.
2. E. M. Smolin, L. Rapoport, s-Triazine and Derivatives in The Chemistry of Heterocyclic Compounds; Interscience: New York, 1959.
3. V. I. Mur, Russ. Chem. Rev., 1964, 33, 92–103 and references therein.
4. M. E. Quirke, 1,3,5-Triazines. Comprehensive Heterocyclic Chemistry; Katritzky, A. R., Rees, C. W., Eds.; Pergamon: New York, NY, 1984, 3, 457–530.
5. D. L.Comins, O’ Connor. Advances in Heterocyclic Chemistry; Katritzky, A. R., Ed.; Academic: New York, NY, 1988, 44, 243.
6. G. Giacomelli, A. Porcheddu, L. De Luca, Curr. Org. Chem., 2004, 8, 1497–1519.
7. H. M. LeBaron, J. E. McFarland, O. C. Burnside, The Triazine Herbicides; Elsevier, San Diego, USA, 2008.
8. Ganiyev B., Ostonov F., Kholikova G., Salimov F. Calculations of quantum chemical parameters of the compound of isocyanuric acid with semicarbazide // International Independent Scientific Journal. 2020. Vol.2. №. 16. Р. 3-9.
9. Ганиев Б.Ш., Холикова Г.К., Салимов Ф.Г. Синтез и исследование методами ИК-спектроскопии и квантовой химии -6-((2,4-

- динитрофенил) гидразон-1,3,5-триазинан-2,4-диона // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2020. № 6(72). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/9514>
10. Пучков Сергей Вениаминович. Компьютерные технологии в науке, технике, образовании. Расчеты физико-химических и термодинамических характеристик органических соединений: методические указания к лабораторным работам и самостоятельной работе. – Кемерово: КузГТУ, 2013. – С. 23
11. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономарёвой. – 9-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Специальная Литература, 1999. – С. 232
12. Ганиев Б.Ш., Холикова Г.К., Салимов Ф.Г. Использование циануровой кислоты в качестве дезинфицирующих средств для окружающей среды. Материалы международной научной конференции «Иновационные решения инженерно-технологических проблем современного производства». 2 ТОМ. 14-16 ноябр. Бухара, -2019. С. 21-23
13. ChemOffice // CambridgeSoft [Electronic resource]. – Mode of access : <http://www.cambridgesoft.com/software/details/?ds=1>. – Date of access : 22.11.2010.
14. Соловьев, М.Е. Компьютерная химия / М. Е. Соловьев, М. Соловьев. – М. : Соловьев, 2005. – 536 с.
15. Литвак М.М. Расчет геометрических параметров и конформационный анализ 1,2-Оцианэтилиденовых производных углеводов методом молекуллярной механики // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. -2012. – Т.21. - №.21 (140)
16. Литвак М.М. Компьютер как инструмент исследования при изучении химии и смежных дисциплин // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Гуманитарные науки. -2014. – Т.21. - №.6 (177)
17. Shibayama, A.; Kajiki, R.; Kobayashi, M.; Mitsunari, T.; Nagamatsu, A. 6-Acyl-1,2,4-triazine-3,5-dione derivative and herbicides. Patent WO 2012002096; Chem. Abstr. 2012, 156, 122559.
18. Fesenko, Anastasia A., et al. "N2-Alkylation of semicarbazones. A general and efficient protocol for the synthesis of 2-alkylsemicarbazides from semicarbazide." Organic Chemistry part ii (2019): 176-189.
19. Абдурахмонов С. Ф. и др. Синтез и исследование биядерных комплексов ванадила(II) на основе бис-5-оксипирализолинов //Universum: химия и биология. – 2019. – №. 12 (66). –С. 50-55

УДК: [546.56 + 546.19]:546-54.05

СОЛВОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ТРОЙНЫХ НАНОСОЕДИНЕНИЙ BiSbSe₃ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Гараев А.М., Рзаева А.Б.
Нахчыванское Отделение НАН Азербайджана,
Институт Природных Ресурсов

SOLVOTHERMAL SYNTHESIS OF TRIPLE NANO COMPOUNDS BiSbSe₃ IN A LIQUID PHASE

A.M. Garayev, A. B. Rzayeva
Nakhchivan Branch of Azerbaijan NAS,
Institute of Natural Resources
DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2020.5.76.931

АННОТАЦИЯ

Тройные наносоединение висмут сурьмы селенида синтезированы в сольватермальных условиях в этиленгликоловой среде в интервале температур 453-463 К в течение 15 часов из оксида висмута(III), оксида сурьмы(III), элементарный селена (аморф) и гидразин моногидрата. При температуре 453-463 К после 15 часового синтеза получается хлопьевидный осадок. Выполнены термографический, дифференциально-термические (ДТА), рентгенографический (РФА), химический, и морфологический анализы соединение и установлено, что кристаллы соединения представлены в видеnano и микрополочки. Результаты показали, что состав селенида висмута сурьмы соответствует формулам BiSbSe₃

ABSTRACT

Ternary compounds of bismuth antimony selenide have been synthesized under solvothermal conditions in ethylene glycol medium at the temperature of 453-463 K during 15 hours from bismuth (III) oxide, antimony (III) oxide, elemental selenium (amorph) and hydrazine monohydrate. At a temperature of 453-463 K, after a 15-hour synthesis, a flocculent precipitate is obtained. The thermographic, differential thermal (DTA), X-ray (XRD), chemical, and morphological analyses of the compound were performed and it was found that the crystals of the compound are presented in the form of nano and micro-shelves. The results showed that the composition of selenium compounds of antimony bismuth corresponds to the BiSbSe₃ formulas

Ключевые слова: сольватермальный метод, висмут сурьмы селенида этиленгликоловой среде, наночастицы, ДТА , РФА, nano, микрополочки.

Keywords: solvothermal, bismuth (III) oxide, antimony (III) oxide antimony bismuth selenide, ethylene glycol medium, nanoparticles, DTA, XRD, nano, micro-shells.