

# ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЯ, ТАУТОМЕРИЯ 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 Бафоевич**

доктор химических наук, профессор

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

**Холикова Гуляйра 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)hydrazinecarboxamide. 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, таутомерия, 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 лекарственных и сельскохозяйственные применения [5-7].

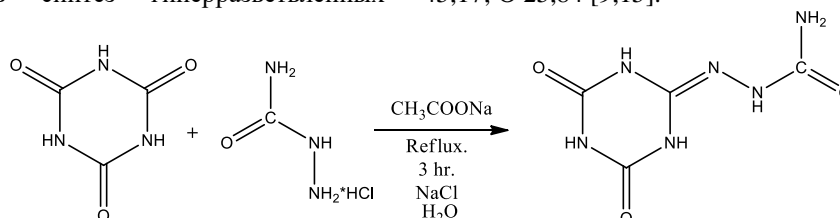
Реакционная способность функциональных групп заместителей прикрепленные к 1,3,5-триазиновой кольцевой системе также имеют нарисованные значительный интерес. В последнее время реактивность периферических функциональные группы на арильных заместителях, добавленных на структурные единицы мономера типа s-триазина АВ<sub>2</sub> используются в синтез гиперразветвленных

полимеров [10, 11]. Хотя было изучено и рассчитано [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.

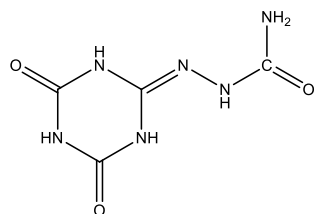
К 0,446 г (0,004 моля) солянокислого семикарбазид в 50 мл воде прибавляли при перемешивании по каплям 0,516 г (0,004 моля) изоциануровую кислоты в 100 мл воде и затем добавляли 0,41 г ацетата натрия. Реакционную смесь оставляли в течении 3 суток при комнатной температуре. Выпавший поликристаллический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



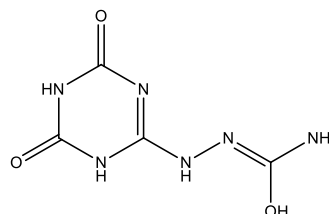
### Результаты и исследования

Полученные нами органического лиганда изучена кето - енольная (4 таутомерных форм) таутомерии 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.

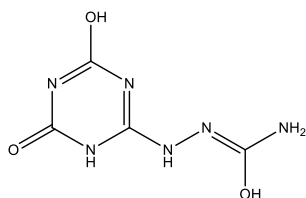
Метод квантовой химии используется для изучения фотофизических свойств линейных и угловых семикарбазидов и тиосемикарбазидов с сопряженными внешними карбонильным соединениями. Основой нашего теоретического подхода являются концепции и методы квантовой химии и теория без излучательных переходов в многоатомных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



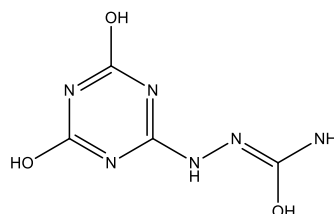
A) 2-(4,6-dioxo-1,3,5-triazin-2-ylidene)hydrazinecarboxamide



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



С) (Z)-N'-(4-hydroxy-6-oxo-1,6-dihydro-1,3,5-triazin-2-yl)carbamohydrazonic acid



Д) (Z)-N'-(4,6-dihydroxy-1,3,5-triazin-2-yl)carbamohydrazonic 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)гидразинкарбоксамид 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)гидразинкарбоксамид 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 Тохиру 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., Ostionov F., Kholikova G., Salimv F. Calculations of quantum chemical parameters of the compound of isocyanuric acid with semicarbazide // International Independent Scientific Journal. 2020. Vol.2. №. 16. P. 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-триазиан-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 «Инновационные 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. М. Соловьев. – М. : Солон-Пресс, 2005. – 536 с.

15. Литвак М.М. Расчет геометрических параметров и конформационный анализ 1,2-О-цианэтиленовых производных углеводов методом молекулярной 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-оксипиразолинов // *Universum: химия и биология.* – 2019. – №. 12 (66). –С. 50-55

УДК: [546.56 + 546.19]:546-54.05

## СОЛВОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ТРОЙНЫХ НАНОСОЕДИНЕНИЙ $\text{BiSbSe}_3$ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Гараев А.М., Рзаева А.Б.

Нахчыванское Отделение НАН Азербайджана,  
Институт Природных Ресурсов

## SOLVOTHERMAL SYNTHESIS OF TRIPLE NANO COMPOUNDS $\text{BiSbSe}_3$ IN A LIQUID PHASE

A.M. Garayev, A. B. Rzaeva

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 сольвотермальных условиях в этиленгликолевой 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 соединения и установлено, что кристаллы соединения представлены в виде нано и микрополочки. Результаты показали, что состав селенида висмута сурьмы соответствует формулам  $\text{BiSbSe}_3$

### 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  $\text{BiSbSe}_3$  formulas

**Ключевые слова:** сольвотермальный метод, висмут сурьмы селенида этиленгликолевой среде, наночастицы, ДТА, РФА, нано, микрополочки.

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