



# **UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

Научный журнал  
Издается ежемесячно с ноября 2013 года  
Является печатной версией сетевого журнала  
Universum: химия и биология

**Выпуск: 5(107)**

Май 2023

Часть 2

Москва  
2023

<b>Содержание</b>	
<b>Статьи на русском языке</b>	<b>5</b>
<b>Физиология</b>	<b>5</b>
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФЛАВОНОИДА КВЕРЦЕТИНА НА ЭНДОТЕЛИЙ ЗАВИСИМЫЙ АОРТЫ КРЫС	5
Омонтурдиев Сирожиддин Зоирович	
Кадиров Темурмирзо Давлатбек ўғли	
Иномжонов Долимжон Рахматуллаевич	
Абдуллаев Азизбек Акбар ўғли	
Комилов Баҳром Жамолдинович	
Гаилов Улуғбек Гаппаржонович	
Арипов Тахир Фатихович	
<b>Химические науки</b>	<b>10</b>
<b>Биоорганическая химия</b>	<b>10</b>
ИЗУЧЕНИЕ ПРОФИЛЕЙ ФАЗОВОЙ РАСТВОРИМОСТИ СПИРТОВОГО ЭКСТРАКТА ЭНДЕМИКА <i>Ajuga Turkestanica</i> (Regel) Briq. В ПРИСУТСТВИИ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ	10
Вахабова Мехринисо Мухиддин кизи	
Абдуллаева Муяссархон Олимжоновна	
Рузибоев Хайдарали Собиржонович	
Гайинова Сабина Наримановна	
Арипов Тахир Фатихович	
ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ВОЗМОЖНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 8-ФОРМИЛ-1,4-БЕНЗОДИОКСАНОВ В КАЧЕСТВЕ ИСХОДНЫХ ПРОДУКТОВ	14
Исмаилова Гулзира Оринбаевна	
Каримова Шаира Фатхуллаевна	
Алланиязова Зухра Дурисберген кизи	
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕТАБОЛИТЫ ГРИБОВ. 22-ДИМЕТИЛСТАХИБОТРИН ИЗ <i>Stachybotrys chartarum</i>	20
Камолов Лукмон Сиражиддинович	
Тожиева Севара Номозовна	
Намозова Мохигул Завқиевна	
ФЛАВОНОИДНЫЙ СОСТАВ СТЕБЛЕЙ И СЕМЯН РАСТЕНИЯ <i>Cistanche mongolica</i> G.Beck, ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В ФЕРГАНСКОЙ ОБЛАСТИ УЗБЕКИСТАНА	25
Турсунов Жахонгир Исроилович	
Ибрагимов Алиджан Аминович	
<b>Медицинская химия</b>	<b>31</b>
ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА <i>Leonurus cardiaca</i> auct. fl. Ross. И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИ ПРОФИЛАКТИКЕ И ЛЕЧЕНИИ ЗАБОЛЕВАНИЙ	31
Турдалиева Паризод Кадировна	
<b>Неорганическая химия</b>	<b>34</b>
DFT-РАСЧЕТЫ БЕНЗОИЛГИДРАЗОНА 2-ТРИФТОРАЦЕТИЛ-ЦИКЛОГЕКСАНОНА И ЕГО КОМПЛЕКСА Ni (II)	34
Авезов Кувондик Гиесович	
Умаров Бако Бафаевич	
Ганиев Бахтиёр Шукуруллаевич	
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОСТОГО СУПЕРФОСФАТА С ГУМИНОВОЙ ДОБАВКОЙ	38
Оспанов Тимур Амир угли	
Реймов Ахмед Мамбеткаримович	
Усанбаев Нажимуддин Халмурзаевич	
Курбаниязов Рашид Калбаевич	
Намазов Шафоат Саттарович	

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2023.107.5.15409

DFT-РАСЧЕТЫ БЕНЗОИЛГИДРАЗОНА 2-ТРИФТОРАЦЕТИЛ-ЦИКЛОГЕКСАНОНА  
И ЕГО КОМПЛЕКСА Ni (II)*Авезов Кувондик Гиесович**канд. хим. наук, доц.,  
Бухарский государственный университет,  
Республика Узбекистан, г. Бухара**Умаров Бако Бафаевич**д-р хим наук, проф.,  
Бухарский государственный университет,  
Республика Узбекистан, г. Бухара**Ганиев Бахтиёр Шукуруллаевич**преподаватель,  
Бухарский государственный университет,  
Республика Узбекистан, г. Бухара  
E-mail: [b.ganiyev1990@gmail.com](mailto:b.ganiyev1990@gmail.com)*DFT CALCULATIONS OF BENZOYL HYDRAZONE 2-TRIFLUOROACETYL CYCLOHEXANONE  
AND ITS Ni (II) COMPLEX*Kuvondik Avezov**PhD of Chemical Sciences, associate professor,  
Bukhara State University,  
Republic of Uzbekistan, Bukhara**Bako Umarov**Doctor of Chemical Sciences, professor,  
Bukhara State University,  
Republic of Uzbekistan, Bukhara**Bakhtiyor Ganiyev**Lecturer,  
Bukhara State University,  
Republic of Uzbekistan, Bukhara*

## АННОТАЦИЯ

В данной работе приведены результаты DFT-анализа с применением квантово-химического расчета электронно-структурных и координационных свойств, граничных молекулярных орбиталей и дескрипторов глобальной реактивности бензоилгидразона 2-трифторацетил-циклогексанона и его комплекса Ni(II). С помощью квантово-химического расчета определены энергии связей для бензоилгидразона 2-трифторацетил-циклогексанона и его комплекса Ni(II) ВЗМО ( $H_2L=-6,860$ ;  $NiL\cdot NH_3=-5,229$  eV), НСМО ( $H_2L=-1,235$ ;  $NiL\cdot NH_3=-1,611$  eV), электроотрицательность ( $H_2L=4,0475$ ;  $NiL\cdot NH_3=3,42$  eV).

## ABSTRACT

This paper presents the results of DFT analysis using quantum chemical calculations of electron-structural and coordination properties, boundary molecular orbitals and descriptors of global reactivity of benzoyl hydrazone 2-trifluoroacetyl-cyclohexanone and its Ni+2 complex. The binding energies for benzoyl hydrazone 2-trifluoroacetyl-cyclohexanone and its Ni(II) complex were determined by quantum chemical calculation HOMO ( $H_2L=-6,860$ ;  $NiL\cdot NH_3=-5,229$  eV), LUMO ( $H_2L=-1,235$ ;  $NiL\cdot NH_3=-1,611$  eV), electronegativity ( $H_2L=4,0475$ ;  $NiL\cdot NH_3=3,42$  eV).

**Ключевые слова:** теория функционала плотности, заряд, структура, квантово-химический расчет, ВЗМО, НСМО, молекулярный орбитал.

**Keywords:** density functional theory, charge, structure, quantum chemical calculation, HOMO, LUMO, molecular orbital.

### Введение

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 исследования проблем стабилизации определенных таутомерных форм лигандов с ионами переходных металлов [7; 16; 8; 4; 3; 2; 6; 5].

В последнее время для реакций фторметилирования использовали несколько устойчивых катализаторов на основе переходных металлов первого ряда. Среди них никелевые катализаторы из-за их распространенности, меньшей токсичности и высокой каталитической активности все чаще используются для введения различных фторированных функциональных групп, таких как моно-, ди- и трифторметильные группы [11; 13].

Ранее нами был синтезирован лиганд на основе фторированного дикарбонильного соединения и бензоилгидразида с помощью конденсации Клайзена, из полученного лиганда синтезировали комплекс Ni(II) [15; 1]. Пригодные кристаллы для рентгеноструктурного анализа лиганда и комплекса изучены на автоматическом дифрактометре CAD-4 ( $\lambda$  MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{\max}=50^\circ$ ). По данным рентгеноструктурного анализа кристаллы бензоилгидразона 2-трифторацетил-циклогексана C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub> (M=312,29) (H<sub>2</sub>L) орто-ромбические с параметрами ячейки: a=15,288(7), b=9,996(3), c=18,491(7) Å,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , V=2826(3) Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{выч}}=1,468$  г/см<sup>3</sup>, Z=8,

пр.гр. P<sub>бса</sub>. и кристаллы комплекса C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Ni триклинные (M=387.03, F(000)=398): a=7.787(10), b=10.428(2), c=11.178(2) Å,  $\alpha=108.58(2)^\circ$ ,  $\beta=90.14(2)^\circ$ ,  $\gamma=110.57(2)^\circ$ , V=798.98(2) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{выч}}=1.609$  г/см<sup>3</sup>, Z=2, пр.гр. P1 [11; 13].

### Материалы и методы

В данной работе представлены результаты энергетического преобразования молекулярных орбиталей ВЗМО(НОМО) и НСМО(LUMO) с помощью DFT-расчетов бензоилгидразона 2-трифторацетил-циклогексана и его комплекса ионами Ni(II). Вычисления DFT-расчетов выполнены по программе ORCA. Расчеты электронной структуры с полной оптимизацией геометрии двух систем выполнены в рамках неограниченного метода функционала плотности (DFT) с функционалом B3LYP и валентно-расщепленным базисным набором def2-TZVP [12; 14]. Результаты расчета были проанализированы и визуализированы с помощью программ Avogadro и ChemCraft [14; 9].

### Результаты и обсуждение

В квантово-химическом расчете для оценки общей химической реакционной способности молекул используется концептуальная теория функциональной плотности, учитывающая электроотрицательность ( $\chi$ ), химический потенциал ( $\mu$ ), общую твердость ( $\eta$ ), общую мягкость (S),  $\sigma$ -абсолютную мягкость и индекс электрофильности ( $\omega$ ) молекулы вещества (рис. 1) [12].

По-другому эти параметры определяют глобальные дескрипторы реактивности молекул и достаточно успешно предсказывают принципиальные тенденции реактивности на основе теоремы Купманса [10].

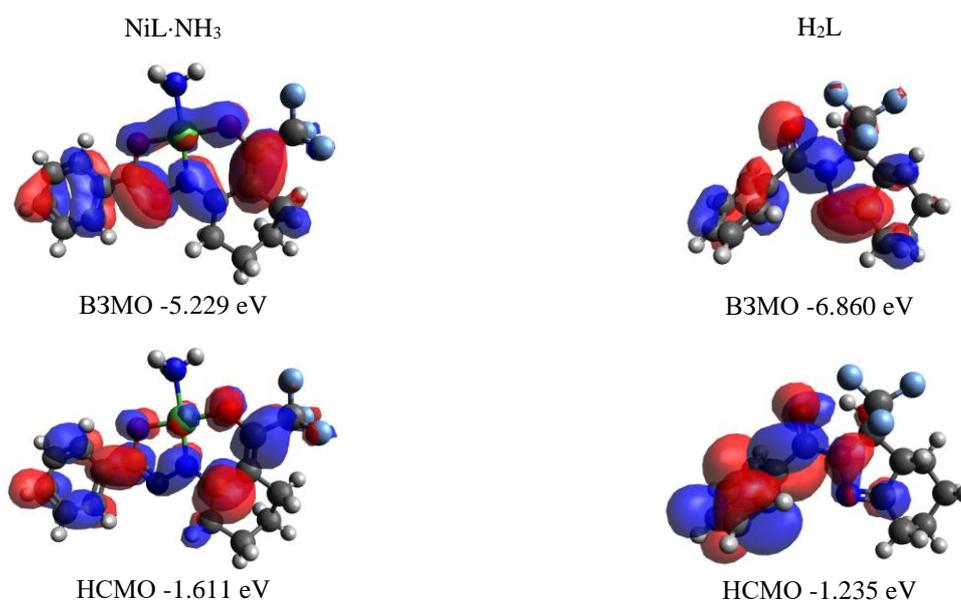


Рисунок 1. Распределение электронной плотности лиганда и комплекса

Эти особенности реактивности вычисляются с использованием энергии граничных молекулярных орбиталей  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ , таких как  $\chi = -1/2(E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}})$ ,  $\mu = -\chi = 1/2(E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}})$ ,  $\eta = 1/2(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$ ,  $\sigma = 1/\eta$ ,  $S = 1/2\eta$  и  $\omega = \mu^2/2\eta$ . Значения граничных энергий молекулярных орбиталей ( $E_{\text{LUMO}}$ ,

$E_{\text{HOMO}}$ ) дескрипторов реактивности для бензоилгидразона 2-трифторацетил-циклогексанола ( $H_2L$ ) и его комплекса ( $NiL \cdot NH_3$ ) приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Значения рассчитанных квантово-химических параметров бензоилгидразона 2-трифторацетил-циклогексанола и его комплекса

Комплек	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$\Delta$	$\chi$	$\eta$	$\sigma$	$\mu$	S	$\omega$	$\Delta N_{\text{max}}$
c	, eV	, eV	E							x
$H_2L$	-6,860	-1,235	5,625	4,047	2,812	0,35	4,047	0,17	2,91	1,439
$NiL \cdot NH_3$	-5,229	-1,611	3,618	3,42	1,809	0,55	3,42	0,27	3,23	1,891

Установлено, что относительная энергия комплекса, необходимая для перехода электрона с высшей занятой (HOMO) на низшую свободную молекулярную орбиталь (LUMO) в отличие от лиганда возрастает. Разница энергии ВЗМО и НСМО равна для лиганда  $\Delta E = -5,625$  eV и для комплекса  $\Delta E = -3,618$  eV. Это показывает, что разница энергии при комплексообразовании увеличивается в 1,5 раза.

Были проанализированы длины связей и валентные углы оптимизированной структуры лиганда ( $H_2L$ )

и комплекса ( $NiL \cdot NH_3$ ) методом DFT. При изучении кристаллической структуры комплекса было показано, что длины связей между атомами Ni и O равны Ni–O(1) 1,798; Ni–O(2) 1,831 Å, что в молекуле комплекса, оптимизированной в вакууме Ni–O(1) 1,797; Ni–O(2) 1,831 Å, а в молекуле оптимизированной в среде этанола равны на Ni–O(1) 1,801; Ni–O(2) 1,833 Å (рис. 2, табл. 2).

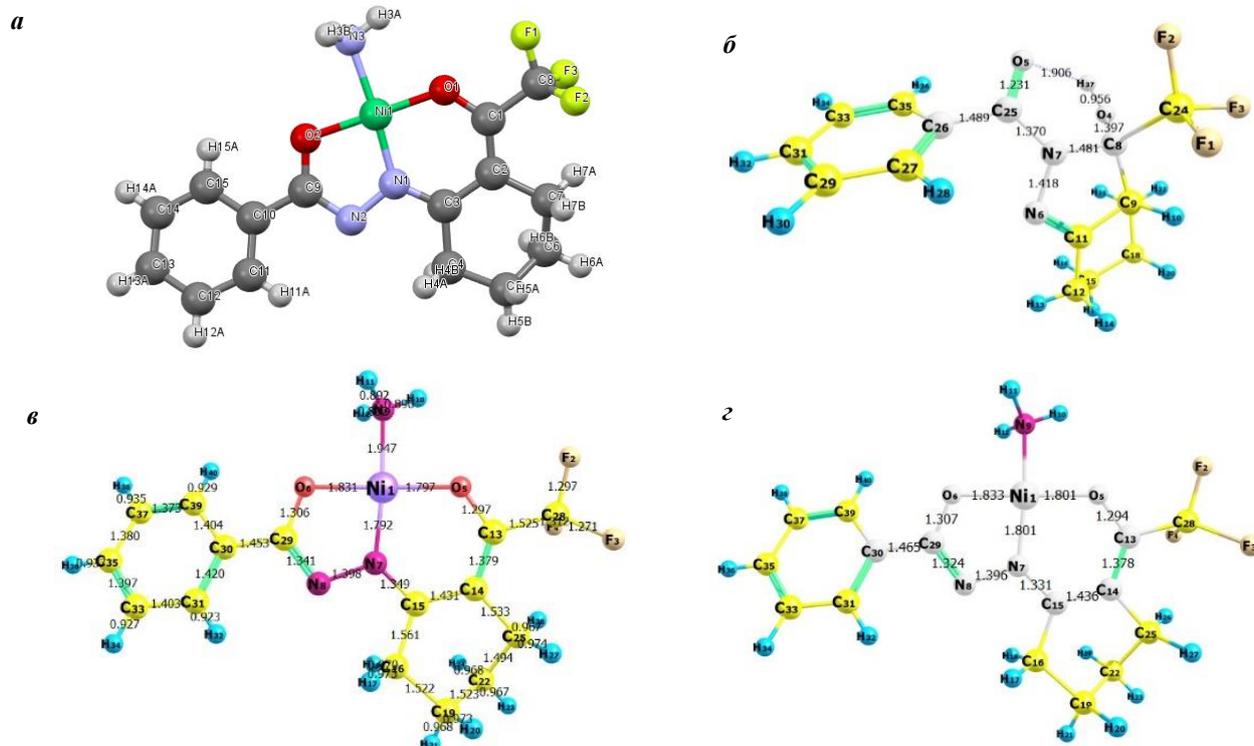


Рисунок 2. Кристаллическая структура комплекса (а) и оптимизированная структура лиганда ( $H_2L$ ) (б), комплекса ( $NiL \cdot NH_3$ ) в вакууме (в), в этаноле (г)

Таблица 2.

Длины связей и валентные углы в структуре комплекса NiL·NH<sub>3</sub>

Кристаллическая структура		Оптимизированная структура в вакууме		Оптимизированная структура в этаноле	
Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å
Ni(1)-N(1)	1.790(16)	Ni(1)-N(1)	1.792(16)	Ni(1)-N(1)	1.795(16)
Ni(1)-O(1)	1.798(13)	Ni(1)-O(1)	1.797(17)	Ni(1)-O(1)	1.801(10)
Ni(1)-O(2)	1.831(13)	Ni(1)-O(2)	1.831(16)	Ni(1)-O(2)	1.833 (11)
Ni(1)-N(3)	1.951(18)	Ni(1)-N(3)	1.947(18)	Ni(1)-N(3)	1.950(18)

## Заключение

Пространственное строение комплексных соединений и расчет электронных плотностей атомов, анализ свойств взаимодействия молекул позволяют выявить новые свойства веществ. Из квантово-химических расчетов можно сделать вывод, что

электрофильность изучаемых веществ равна: для H<sub>2</sub>L=2,912 и NiL·NH<sub>3</sub>=3,233; эти показатели объясняют, что обе молекулы являются электрофильными реагентами.

## Список литературы:

1. Аvezов К.Г., Умаров Б.Б. Синтез, ИК И ЯМР спектроскопия комплексов никеля (II) на основе бензоилгидразонов 2-перфторацетицикло-алканонов // *Universum: химия и биология*. – 2016. – № 12. – С. 45–49.
2. Кристаллохимия комплексов металлов с гидразидами и гидразонами / М.Т. Тошев, В.Г. Юсупов, Х.Б. Дустов, Н.А. Парпиев. – Ташкент : Фан, 1994. – 266 с.
3. Перевалов С.Г. Производные пентафторбензоилпировиноградной кислоты в синтезах фторсодержащих гетероциклических соединений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Екатеринбург : УГТУ, 2000. – 22 с.
4. Синтез и исследование строения ацилгидразонов ароилтрифторацетилметанов / Б.Б. Умаров, Р.Р. Кучкарова, К.Г. Аvezов [и др.] // *Материалы V Республиканской конференции молодых химиков «Проблемы биоорганической химии» (НамГУ, 24–25 ноября 2006 г.)*. – Наманган, 2006. – С. 7–10.
5. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля (II) с бензоилгидразоном 2-трифторацетилциклогексанона / Х.С. Гайбуллаев, К.Б. Пумпор, С.И. Якимович [и др.] // *III Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений нейтронов и электронов «РСНЭ-2001» ИК РАН: Тез. докл. (г. Москва, 21–25 мая 2001 г.)*. – С. 58.
6. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами : дис. ... д-ра хим. наук. – Ташкент : ИУ АН РУз, 1996. – 350 с.
7. Филякова В.И. Новые полифункциональные фторалкилсодержащие синтоны: методы получения и синтетические возможности : дис. ... д-ра хим. наук. – Екатеринбург : Институт органического синтеза Уральского отделения РАН, 1999. – 56 с.
8. Чехлов А.Н., Ткачев В.В. Кристаллическая структура молекулярного комплекса 1:2 тетраборфторной кислоты с трифенилфосфиноксидом // *Коорд. химия*. – М., 2003. – Т. 48, № 7. – С. 1141–1144.
9. Andrienko G.A. ChemCraft, Version 1.8 (build 489) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chemcraftprog.com>.
10. Koopmans T. Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms // *Physica*. – 1993. – № 1 (1–6). – P. 104–113.
11. Nair Pravva P., Rose Mary Philip, Gopinathan Anilkumar. Nickel-catalysed fluoromethylation reactions // *Catalysis Science & Technology*. – 2021. – P. 6317–6329.
12. Neese F. *Wiley Interdiscip. Rev. // Comput. Mol. Sci.* – 2012. – V. 2, № 1. – P. 73–78.
13. Nickel (II) Complexes Based in Products of Condensation of Aroyl-(perfluoroacyl) methanes with 11ю Benzoylhydrazine / K.G. Avezov, S.I. Yakimovich, B.B. Umarov [et al.] // *Russian J. of Coord. Chem.* – 2011. – Vol. 37, № 4. – P. 275–280.
14. Snyder H.D., Tugba G.K. Computational chemistry activities with Avogadro and ORCA // *Journal of Chemical Education*. – 2021. – V. 98, № 4. – P. 1335–1341.
15. Synthesis and crystal structure of nickel (II) complex based on 2-trifluoroacetyl cycloalkane benzoylhydrazones / B.B. Umarov [et al.] // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2014. – Т. 40. – P. 473–476.
16. Synthesis of Polyfluoroalkylcontaining 1,3,5-Triketones / M.V. Nikonov, D.L. Chizhov, V.G. Ratner, K.I. Pashkevich // *J. Fluorine Chem.* – 2000. – Vol. 106. – P. 115–116.