

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

КИМЁ ФАКУЛЬТЕТИ



**ЎзР ФА академиги, ЎзР хизмат кўрсатган фан арбоби,
Халқаро олий мактаб академияси академиги,
кимё фанлари доктори, профессор**

ПАРПИЕВ НУСРАТ АГЗАМОВИЧ

таваллудининг 90 йиллик хотирасига бағишланган
«КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАР КИМЁСИНИНГ
ДОЛЗАРБ МУАММОЛАРИ»

мавзусидаги Республика илмий-амалий конференция
материаллари тўплами

2021 йил 14-15 сентябрь

ТАШКЕНТ – 2021

ГРАНИЧНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ И ДЕСКРИПТОРЫ ГЛОБАЛЬНОЙ РЕАКТИВНОСТИ ТРИАЗИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

¹ Б.Ш. Ганиев, ¹ У.М. Мардонов, ² Ж.М. Ашуров, ¹ Г.К. Холикова, ¹ Ф.И. Музафаров

¹ Бухарский государственный университет,

² Институт биоорганической химии Академии Наук Республике Узбекистан

В данном сообщении приведены и обсуждены результаты квантово-химических расчетов (КХР) одно-, двух- и трех замещенных по карбонильному атому производных циануровой кислоты, условными обозначениями L¹-L³.

Расчет электронных свойств, энергии ВЗМО-НСМО/(НОМО-LUMO) осуществлены использованием метода функциональной теории (DFT) (B3LYP) с базисным набором 6-311G⁺⁺(d,p).

Граница молекулярной орбитали определяет путь, в котором молекула взаимодействует с другими молекулами.

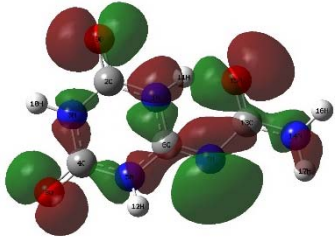
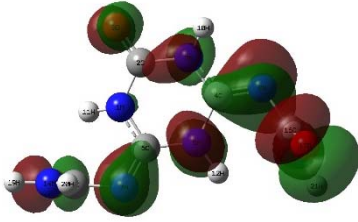
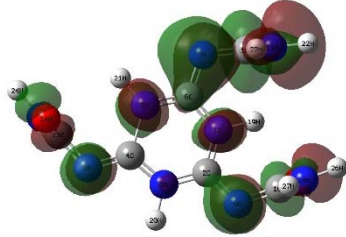
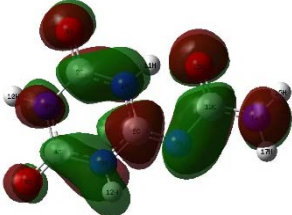
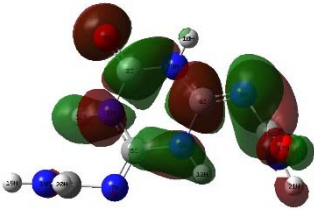
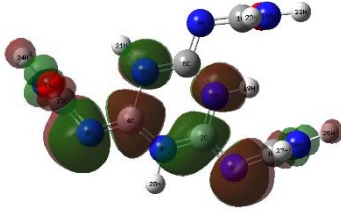
Химическая реакционная способность молекулярных систем был определен концептуальной теории функциональной плотности, учитывающая электроотрицательность (χ), химический потенциал (μ), общая твердость (η), общая мягкость (S), σ -абсолютная мягкость и индекс электрофильности (ω). По другому эти параметры определяют глобальные дескрипторы реактивности молекул и в достаточно успешно предсказывает глобальные тенденции реактивности на основе теоремы Купманса [1]. Эти особенности реактивности рассчитываются с использованием энергии граничных молекулярных орбиталей E_{НОМО}, E_{LUMO}, таких как $\chi = -1/2(E_{LUMO} + E_{НОМО})$, $\mu = -\chi = 1/2(E_{LUMO} + E_{НОМО})$, $\eta = 1/2(E_{LUMO} - E_{НОМО})$, $\sigma = 1/\eta$, $S = 1/2\eta$ и $\omega = \mu^2/2\eta$. Энергии границы молекулярных орбиталей (E_{LUMO}, E_{НОМО}) дескрипторы реактивности для L¹-L³ приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Энергетические параметры моно-, ди-, три- мочевины замещенных молекул циануровой кислоты

Вещество	E _(НОМО) эВ	E _(LUMO) эВ	ΔE	χ	η	σ	μ	S	ω
L ¹	-0,28427	-0,06143	0,22284	0,17285	0,11142	8,975	-0,1729	4,487	0,134
L ²	-0,27061	-0,0629	0,20775	0,13845	0,10387	9,627	-0,1385	4,814	0,092
L ³	-0,26602	-0,05934	0,20668	0,16268	0,10334	9,677	-0,1627	4,838	0,128

Разница в энергии между НОМО (ВЗМО – висящей занятой молекулярной орбиталь) и LUMO (НСМО – низкой свободной молекулярной орбиталь) орбиталей называется энергетической щелью, определяющая устойчивость образующейся молекулы. Устойчивость конструкций LUMO помогает охарактеризовать химической реакционной способности и кинетической стабильности молекулы [2]. Молекула с небольшим зазором больше поляризована и известна как мягкая молекула. В последнее время энергетический разрыв между НОМО и LUMO был использован для доказательства биологической активности от внутримолекулярного переноса заряда (ICT). потому, что это мера электронной проводимости. Пограничные орбитали (НОМО, LUMO) моно-, ди-, три замещенных молекул L¹-L³, определены применением B3LYP / 6-311G⁺⁺(d,p) и графически показаны на рис. 1-6. Энергетические параметры орбиталей НОМО и LUMO, а также других характеристик изученных соединений рассчитаны по методу B3LYP / 6-311G⁺⁺(d,p) равны приведены в таблице 1.

		
<i>Рис. 1. Электронное строение молекулы ВЗМО L¹</i>	<i>Рис. 2. Электронное строение молекулы ВЗМО L²</i>	<i>Рис. 3. Электронное строение молекулы ВЗМО L³</i>
		
<i>Рис. 4. Электронное строение молекулы HСМО L¹</i>	<i>Рис. 5. Электронное строение молекулы HСМО L²</i>	<i>Рис. 6. Электронное строение молекулы HСМО L³</i>

По таблице 2 изменяются некоторые свойства соединений моно- к три- замещенному.

- при переходе от L¹ к L² значение энергетической разницы (ΔE) резко уменьшается (0,01509=6,6%); а между L² и L³ разница незначительно 0,00107=0,52% на этом фоне видно что стабильной (или химическая устойчивость молекул в основном определяется значением E(нomo) для которого характерно понижение при переходе от L¹ и L³. Такая же изменение характерно для η -общая твердости молекул.

- Общая (η) и абсолютная (σ) мягкость претерпевой обратного характера изменения, т.е. повышаются с увлечением числа мочевиных остатков в составе образуемых продуктов (L¹-L³);

- своеобразия практика наблюдается в зависимости величин электроотрицательности, химического потенциала и изменение мочевиного фрагмента понижает указанных параметров, а появление третьего фрагмента в составе L³ способствует их повышению. Видимо, этот факт объясняется не только изменением электронный природы с присоединением -HN-C(O)-NH₂ фрагмента в молекулу циануровую кислоте. Но и изменение строения (геометрии) молекулы при вхождение второго мочевиного остатка в сторону повышения симметричности и ее нарушения с появлением третьего фрагмента - HN-C(O)-NH₂ в составе L³.

Результатами квантово-химическими расчетами определены фронтальные (граничные) молекулярные орбитали в основном и возбужденном состояниях соединений L¹-L³.

Список литературы:

1. Koopmans T. Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms. Physica. 1993;1(1 -6):104-113.
2. Padmaja L, Kumar C.R, Sajan D, Joe I.H, Jayakumar V, Pettit G.R. Density functional study on the structural conformations and intramolecular charge transfer from the vibrational spectra of the anticancer drug combretastatin-A2. Journal of Raman Spectroscopy. 2009;40(4):419-428
3. Pereira F. et al. Machine learning methods to predict density functional theory B3LYP energies of HOMO and LUMO orbitals //Journal of chemical information and modeling. – 2017. – Т. 57. – №. 1. – С. 11-21.

ИЗУЧЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МОЧЕВИНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОДУКТОВ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

¹Б.Ш. Ганиев, ¹У.М. Мардонов, ²Ж.М. Ашуров, ¹Г.К. Холикова, ¹Ф.Г. Салимов

¹Бухарский государственный университет,

²Институт биоорганической химии Академии Наук Республике Узбекистан

В данном сообщении приводятся результаты кванто-химического изучения и установления электронного строения, прогнозировать комплексобразующую способность и предпочтительную конкуренцию к координацию донорных атомов в процессах комплексообразования различной степени замещенных мочевиновых производных циануровой кислоты.

Расчет и определение зарядов Малликаена осуществлены использованием метода функциональной теории (DFT) с базисным набором (B3LYP) 6-311G⁺⁺(d,p) программы Gaussian.

Заряды атомов Малликаена для соединений L¹-L³, рассчитанные на уровне B3LYP/6-311G⁺⁺(d, p) в газовой фазе, представлены на рис 1-3.

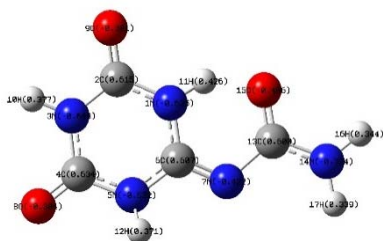


Рис. 1. Распределение зарядов по Малликену в молекуле L¹

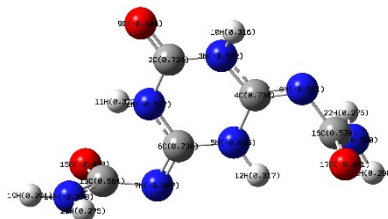


Рис. 2. Распределение зарядов по Малликену в молекуле L²

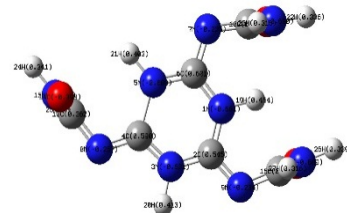


Рис. 3. Распределение зарядов по Малликену в молекуле L³

Результаты (табл.1) КХР теоретически составленных моно-, ди-, тримочевино-замещенных производных ЦК показывают, что замена одного экзоциклического карбонильного атома на молекуле мочевины сопровождается изменением симметричного строения и электронного распределения на атомах обоих исходных веществ. В молекуле продукта величины отрицательного заряда на атомах N1, N3, N5 гетероцикла и N1, N2 мочевинового фрагмента в монозамещенном продукте неравномерно понижены. Заряды двух экзоциклических атомов кислорода ЦК также претерпевают аналогичного изменения, а у атома кислорода мочевинового фрагмента заряд заметно повышен.

Появление мочевинового остатка в боковой цепи ЦК превращает ее молекулы в монохелатирующего N,O-бидентатного лиганда с шестичленным металлоциклом, вероятно, из-за координации через атом N5 и атом O15 бокового заместителя. В образовании хелатного цикла атом азота N7 не может участвовать из-за низкого заряда и пространственного затруднения, а N14 хотя имеет наибольший отрицательный заряд, но с его участием энергетически не выгодно образование семичленного координационного цикла.

При переходе к двух замещенному продукту наблюдается заметное повышение атомных зарядов N1, N3, N5 гетероцикла, экзоциклического атома кислорода и понижение зарядов атомов азота и карбонильного кислорода мочевиновых фрагментов. При перехода от L1 к L2, видимо, частично восстанавливается нарушенная симметричность с повышением ароматичности гетероцикла, о чем свидетельствует увеличение плотности отрицательного заряда атомов гетероцикла и понижение зарядов на атомах двух остатков мочевины.

В трехзамещенном продукте с появлением следующего бокового заместителя =N-C(O)-NH₂ продолжается увеличение зарядов эндоциклических атомов азота цианурового фрагмента и почти неизменности зарядов периферийных атомов азота и карбонильных кислородов мочевиновых остатков. Соединения L² и L³ по составу, набору и пространственному расположению донорных атомов в боковой цепи превращаются в

Хусенов К.Ш., Умаров Б.Б., Бахронова О.Ж., Самадов С.С., Мухиддинов Б.Ф. ТИАДИАЗОЛ-1,3,4 ҲОСИЛАЛАРИ АСОСИДА РУХ(II)НИНГ ҲАР ХИЛ АЦИДОЛИГАНДЛИ КОМПЛЕКСЛАРИНИНГ ГЕОМЕТРИК СТРУКТУРАВИЙ ТУЗИЛИШИНИ ЎРГАНИШ	33
Ганиев Б.Ш., Мардонов У.М., Ашууров Ж.М., Холикова Г.К., Музафаров Ф.И. ГРАНИЧНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ И ДЕСКРИПТОРЫ ГЛОБАЛЬНОЙ РЕАКТИВНОСТИ ТРИАЗИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ	35
Ганиев Б.Ш., Мардонов У.М., Ашууров Ж.М., Холикова Г.К., Салимов Ф.Г. ИЗУЧЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МОЧЕВИНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОДУКТОВ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ	37
Торамбетов Б.С., Аташов А.К., Кадирова Ш.А. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛ ЛИГАНДА 2-АМИНО-5-ЭТИЛТИО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛА И ЕГО КОМПЛЕКСА С ХЛОРИДОМ МЕДИ(II)	38
Музафаров Ф.И., Ганиев Б.Ш., Мардонов У.М., Холиқова Г.Қ. ВАНАДИЛ(II) ИОНИ КАРБОКСИЛАТЛАРИНИНГ БИОЛОГИК ФАОЛЛИГИНИ НАЗАРИЙ ЎРГАНИШ (PASS АНАЛИЗ)	40
Рузиева Б.Ю., Даминова Ш.Ш., Тожибоева И.М. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕШАННОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНА (III)	42
Сайдуллаева Х.Т., Якубова Н.Х., Эсанов Р.С., Юлдашев Х.А., Гафуров М.Б. ГЛИЦИРРИЗИН КИСЛОТАСИ ВА N-(ФЕНИЛМЕТИЛ)-7Н-ПУРИН-6-АМИН СУПРАМОЛЕКУЛЯР КОМПЛЕКСЛАРИНИНГ БАҲАРАРЛИК КОНСТАНТАСИНИ АНИҚЛАШ	43
Азизов О.Т., Шарипов Х.Т., Дусматов А.Ф. ИЗУЧЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ СТЕАРАТА КАЛЬЦИЯ С КАРБАМИДОМ	44
Эшкурбонов Ф.Б., Тоирова Г.Х., Бакиров Ж.А. СОРБЦИЯ ИОНОВ ХРОМА (VI) ИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОКАРБАМИДА И ПОЛЭТИЛЕНПОЛИАМИНА	45
Эшкурбонов Ф.Б., Гаффарова Ш.В., Рахмонкулов Ж. ИЗУЧЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ Cu^{2+} И Co^{2+} ИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ПРОИЗВОДНОГО КАРБАМИДА И ПОЛИАМИНОВ	46
Култаев Кузибай Казакбаевич d-ОРАЛИҚ МЕТАЛЛАР КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРИ ТУЗИЛИШИ	47
Алиева Г.К., Нуралиева Г.А., Кадирова Ш.А. МАСС-СПЕКТРОМЕТР УСУЛИ ЁРДАМИДА КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРНИ ЎРГАНИШ	49
Нуралиева Г.А., Умирзокова О.Т., Алиева М.З., Парниев Н.А. Zn(II), Ni(II), Co(II), Cr(II) ВА Mn(II) ЛАРНИНГ КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРИНИ ТУЗИЛИШИНИ ФИЗИК-КИМЁВИЙ УСУЛЛАР АСОСИДА ЎРГАНИШ	51
Нуралиева Г.А., Умирзокова О.Т., Алиева М.З., Парниев Н.А. ТЮСЕМИКАРБАЗИД ВА САЛИЦИЛ КИСЛОТА БИЛАН Zn(II), Ni(II), Co(II), Cr(II) ВА Mn(II) ЛАРНИНГ КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРНИ ИҚ-СПЕКТРОСКОПИЯ АСОСИДА ЎРГАНИШ	53
Султонова С., Умирзокова О.Т., Нуралиева Г.А., Парниев Н.А. 3d-ОРАЛИҚ МЕТАЛЛ ТУЗЛАРИНИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ ВА АЦЕТАМИД БИЛАН АРАЛАШ ЛИГАНДЛИ КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРИНИ ЎРГАНИШ	54
Каримова Гавхар Шовкатжановна СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА α -(N-БЕНЗОКСАЗОЛИН-2-ОН) УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ЦИНКОМ	55