

TARKIBIDA N VA S BOʻLGAN TFM-1 KOMPLEKS HOSIL QILUVCHI

SORBENTNING BOGʻ TABIATI, ATOMLARINING XUSUSIYATLARINING KVANT KIMYOVIY TAVSIFI

**Munisaxon Eshqurbonova,
Sherzod Kasimov,
Munavvar Bazarova,
Muhlisa Pardayeva**

Резюме:

В настоящее время квантово-химические расчёты всё чаще используются исследователями в различных областях физики и химии. Во многих случаях они также служат единственным прямым источником информации о структуре и энергии молекулярных переходных состояний¹. В данной статье исследуется реакционная способность молекулы сорбента TFM-1 с использованием программ квантово-химического расчёта: Avogadro, Hyper Chem 8.01 и Asselrys MS Modeling 3.0.1, с применением ограниченного полуэмпирического (UHF) метода с подходом SCF-MO, а также полуэмпирических методов AM1, MNDO, PM3, RM1 и MINDO3 на компьютере Intel Pentium 1,40 ГГц.

Ключевые слова:

квантовая химия, химическое программное обеспечение, углы скручивания, магнитный резонанс, Chem Draw, Chem 3D XML, Hyper Chem, 3D-структура.

Rezyume:

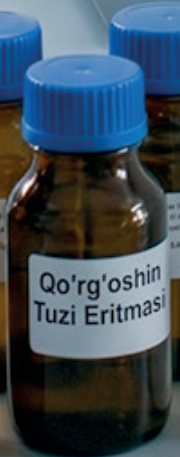
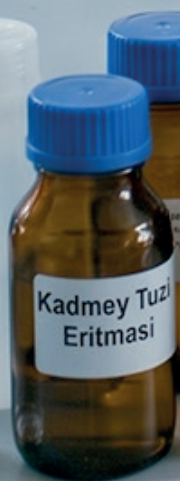
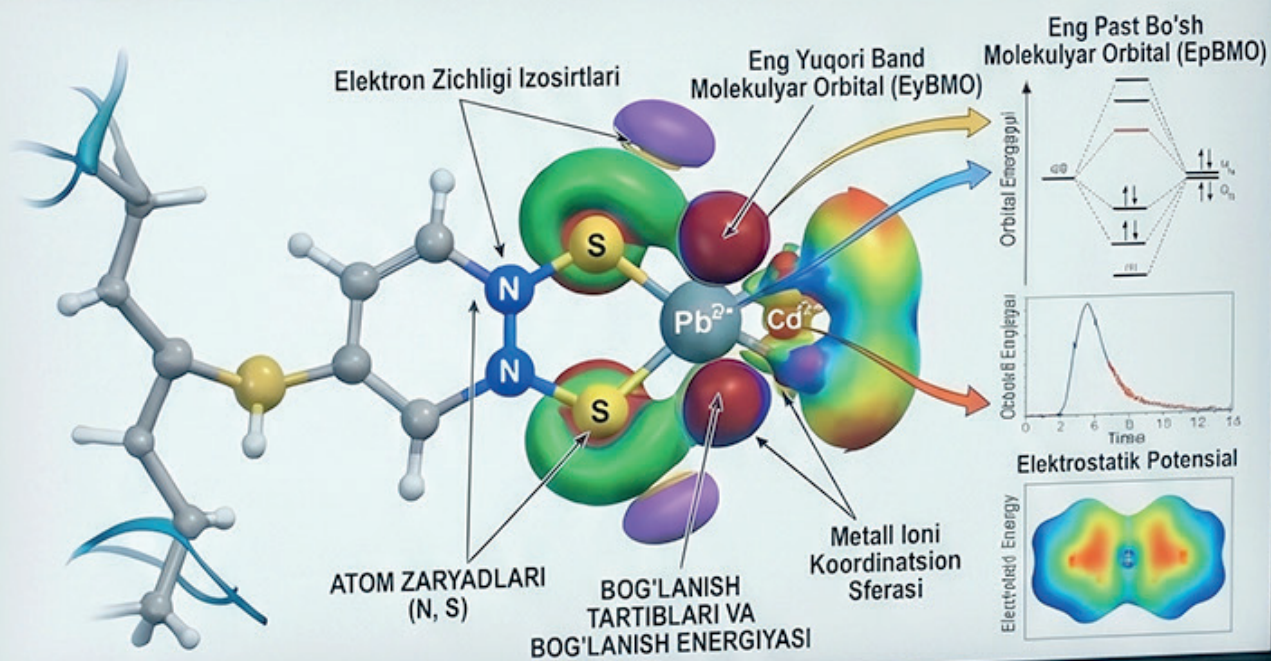
Quantum chemical calculations are increasingly being used by researchers in various fields of physics and chemistry today. In many cases, they also serve as the only direct source of information on the structure and energy of molecular transition states. In this article, the reactivity of the TFM-1 sorbent molecule is investigated using quantum chemical calculation programs Avogadro, Hyper Chem 8.01, and Asselrys MS Modeling 3.0.1 with the constrained Semi-empirical (UHF) method, applying the SCF-MO approach with the semi-empirical AM1, MNDO, PM3, RM1, and MINDO3 methods on an Intel Pentium 1.40 GHz computer.

Key words:

Quantum chemistry, chemical software, torsion angles, magnetic resonance, ChemDraw, Chem3D XML, HyperChem, 3D structure.

¹ Wendy L. W., Lingyu Z., Tobias G., Matthew S. // "The Evolution of Data-Driven Modeling in Organic Chemistry", ACS Central Science Vol 7/ Issue 10 October 19, 2021.

TFM-1 KOMPLEKS HOSIL QILUVCHI SORBENTNING N VA S TARKIBLI TABIATINING KVANT KIMYOVIY TAVSIFI VA ATOMLARI XOSSALARI



KIRISH.

Kimyoviy birikmalarning tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalarni kvant nazariyasi, xususan, kvant mexanika qonuniyatlari o'rganadi. Kvant kimyo elementlarning valentligi, atomlararo kimyoviy bog'ning tabiati, molekullarning spektroskopik, elektrik, magnit xossalari va tuzilish masalalarini tahlil qiladi. Shu nuqtai nazardan kvant kimyo fizika va kimyo fanlari o'rtasidagi nazariy fan hisoblanadi.

Kvant kimyoviy hisoblashlarning rivojlanishi tufayli koordinatsion kimyo sohasidagi ishlarni oldindan rejalashtirish imkoniyati tug'ildi va kvant-kimyoviy xisoblashlar natijalariga asoslanib polifunksional ligandlarda koordinatsiyaga uchray oladigan markazlarni oldindan bashorat qila olish imkoni yaratildi¹.

Barcha kimyoviy o'zgarishlar asosida atomlar, ionlar, komplekslar, molekullar elektron qavatlari holatining o'zgarishi bilan bog'liq bo'lgan fizik proseslar yotadi. Kvant kimyo atomlar va molekullarining elektron tuzilishini o'rganadi. Atomlar va molekullarning elektron konfiguratsiyasi faqat kimyoviy emas, balki optik, elektrofizik va mexanik xossalarni belgilaydi, shu bilan birga valent elektronlar shu xossalarni tashuvchilar hisoblanadi. Masalan, moddalarning qattiqligi elektron bulutlarning qisilishiga nisbatan qarshiligi bog'liq, ularning deformatsiyasiga sarflanadigan energiya esa elektronlar energiyasining oshishiga olib keladi².

Kvant kimyoviy usullarning qo'llanilishi natijasi sifatida elektron holatlarning zichliklari, reaksiyalarning potensial sirti va qayta guruhlanish to'siqlari, turli spektroskopik kattaliklarni, ya'ni tebranma, elektron, rentgen, yutilish spektrlarini, yadro va elektron magnit rezonanslarni hisoblashlar imkonini beradi. Hozirda kvant kimyo moddaning atom va elektron tuzilishini o'rganishdagi eng arzon, qulay, universal usullardan biri hisoblanadi³.

Tadqiqot metodologiyasi

Maqolada TFM-1 ion almashinuvchisining geometriyasi Avogadro dastur to'plami yordamida hosil qilingan, so'ngra Gauss View 6.0.16 dasturiy ta'minotidan foydalangan holda Popl bazis to'plami - RHF/6-31G (d, p) yordamida to'liq optimallashtirildi. DFT (B3LYP) usulidan foydalanib Gauss View 6.0.16 hisob-kitoblarning natijalari Malliken usuli va barcha

atomlardagi zaryadlarni hisoblash uchun chegaraviy molekulyar orbital (FMO) yaqinlashuvidan foydalanildi hamda Avogadro dasturi yordamida vizualizatsiya qilindi. Muhim hisoblanadigan elektron xarakteristikalaridan biri bu Malliken bo'yicha atomlardagi effektiv zaryadlar (CHARGES) va sistemaning to'liq energiyasidir (TOTAL ENERGY).). Gauss hisoblash jarayonida, shkala ingibitor molekulasidagi atomlar o'zgarganligi sababli, u boshlang'ich kirish molekulyar tuzilishidagi har bir atomning zaryadidan butunlay farq qiladi va hisoblashdan oldin va keyin butun molekula elektr neytral bo'ladi. Shuning uchun, optimallashtirishdan keyin molekulyar tuzilish barqaror bo'lib qoladi⁴.

Natijalar va ularning tahlili

Kvant-kimyoviy beshta yarim empirik metodlar natijalariga ko'ra shuni aytish mumkinki, TFM-1 molekulasida manfiy effektiv zaryadining yuqori qiymatlari C=S hamda triazin halqadagi azot va ikkilamchi amin N-H guruhlaridagi oltingugrt va azot atomlarida ekanligi ushbu atomlarning metall bilan koordinatsion bog' bilan bog'lanib, olti a'zoli xelat turdagi kompleksni hosil qilishi mumkinligidan dalolat beradi⁵. 1-rasmda dastur imkoniyatlaridan kelib chiqib, TFM-1 molekulasini modeli kvant-kimyoviy hisoblashlar yordamida qurilgan bo'lib, molekulaning elektron zichligi taqsimoti va uning yuzasidagi zaryadlarning qanday taqsimlanganligini ko'rsatadi. Bunday vizualizatsiyalar molekulaning reaksiyaga kirishish ehtimoli yuqori bo'lgan joylarini aniqlashda juda muhimdir. Molekulaning qiyshiq va murakkab struktura shakli sorbsiya yuzasi va faol markazlar sonini oshiradi. Modellashirilgan molekulada azot (N), uglerod (C) va oltingugurt (S) atomlari ishtirok etadi. Molekulaning murakkab shakli, konyugatsiyalangan tuzilmalari va ion-almashinuvi guruhlar mavjudligi uning sorbsion xususiyatlarini belgilaydi.

Taqdim etilgan kvant-kimyoviy usullar har bir tanlangan molekulyar tizimdagi o'rnbosarlarning elektron donorlik yoki tortib olish xususiyatlarini miqdoriy aniqlash imkonini beradi. Bu o'rganilgan adabiyot ma'lumoti bo'yicha Hammett konstantalariga nisbatan afzalligi, ular bu xususiyatlarni benzol hosilalarida tavsiflaydi, boshqa tizimlarda esa ular faqat o'xshashlik orqali qo'llaniladi⁶.

1 V. Pogorelov, L. Bulavin, I. Doroshenko, O. Fesjun, O. Veretennikov. The structure of liquid alcohols and the temperature dependence of vibrational bandwidth. J. Mol. Struct. 708, 61 (2004).

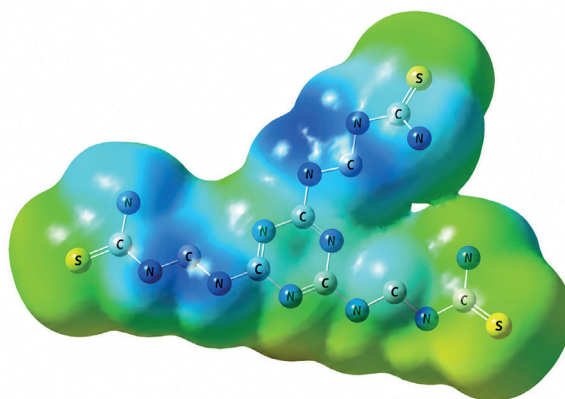
2 J.C Cramer, Essentials of computational chemistry. Theories and Models. Second Edition. John Wiley 2004.

3 Daniel S. Wigh, Jonathan M. Goodman, Alexei A. Lapkin., A review of molecular representation in the age of machine learning. First published: 18 February 2022 year.

4 Yu Zhao, He Zhao, Shengxu Shao, Gaochen Wen. "Scale inhibition mechanism of itaconic acid-sodium methacrylate sulfonate on calcite: Quantum chemical calculation and molecular dynamics simulation"// Journal of Molecular Liquids, Volume 411, 1 October 2024, 125672. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125672>

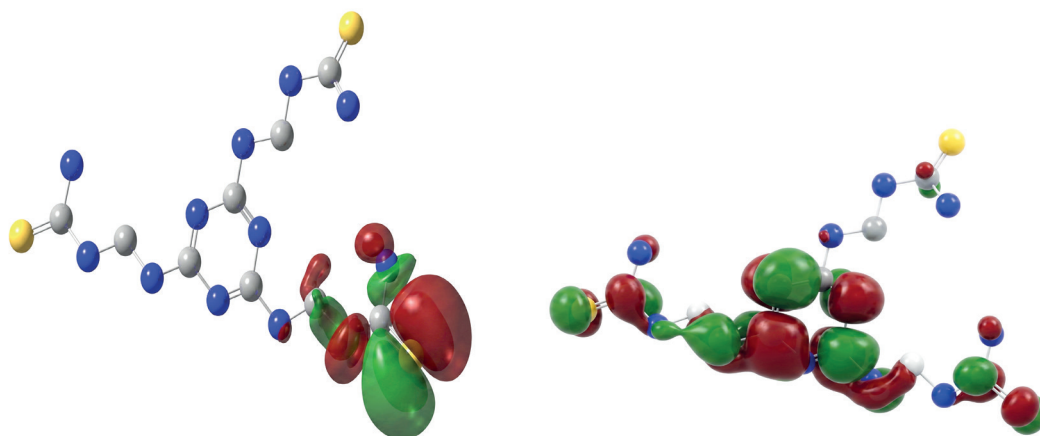
5 Sh.N. Jalilov., "Kvant kimyosi va kvant mexanikasi", Buxoro davlat universiteti. O'quv qo'llanma., "FAN ZIYOSI" NASHR., Toshkent-2024.

6 Anna Jezuita, Paweł A. Wiczorkiewicz, Tadeusz M. Krygowski, Halina Szatylowicz.// "Proximity effects: Structural implications and quantum-chemical description. Review". Journal of Molecular Structure Volume 1310, 15 August 2024, 138283 <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138283>



1-rasm. TFM-1 sorbent molekulasiining elektrostatik potensial (ESP – Electrostatic Surface Potential) modeli

Ayniqsa, ESP modeli asosida aniqlangan reaktiv markazlar kelgusida TFM-1 sorbentining ionlarni bog'lash va ajratishdagi samaradorligini tushunishda muhim ahamiyat kasb etadi. Molekulada elektron zichlik va potensial nisbatan o'rtacha va ular nukleofillar bilan o'zaro ta'sirlashishga moyildir.



$HOMO = -6,33eV$

$LUMO = -2,19eV$

2-rasm. TFM-1 da zaryadning atomlarda taqsimlanishi va chegaraviy orbitallarning lokallashuvi

Molekulyar orbitalar nazariyasi asosida TFM-1 sorbent molekulasiining eng yuqori to'ldirilgan molekulyar orbitali (HOMO) va eng past bo'sh molekulyar orbitali (LUMO) hisoblab chiqildi va ularning fazoviy konfiguratsiyasi grafik tarzda tasvirlandi (2-rasm).

TFM-1 ion almashinuvchisining molekulasini uchun olib borilgan kvant-kimyoviy hisob-kitoblar natijasida uning elektron tuzilmasiga oid muhim parametrlar aniqlangan bo'lib, ular quyidagi 1-jadvalda keltirilgan. Hisoblashlar HOMO-LUMO energiyalari asosida olingan bo'lib, molekulaning asosiy reaktivlik xossalarini baholash imkonini beradi.

Molekuladagi past HOMO-LUMO oralig'i va yuqori elektrofilik indeks uning ion almashinish jarayonlarida faol ishtirok etishini tasdiqlaydi. Dipol momentning yuqoriligi esa uning suvda yoki qutbli muhitlarda yaxshi erish xossasini bildiradi⁷. Xususan, dipol momenti nisbatan sintez qilingan TFM-1 sorbentida kichik-o'rtacha qiymatga ega va uning suvda qutbli erituvchilarda erish qobiliyati kam.

3-rasm bo'yicha Mulliken hisoblash metodi orqali hisoblash usullari orqali olib borildi Mulliken zaryad taqsimoti usuli har bir atomning elektron zichligi to'g'ridan-to'g'ri orbitalar orasida qanday taqsimlanganiga asoslanadi.

7 S.Mamajonov, "Kvant kimyo", O'quv-uslubiy majmua., Namangan davlat universiteti, Namangan-2023

№	Parametr nomi	Qiymati	O'lchov birligi
1	Yuqori to'ldirilgan molekulyar orbital energiyasi (HOMO)	-6,33	eV
2	Eng past bo'sh molekulyar orbital energiyasi (LUMO)	-2,19	eV
3	HOMO-LUMO energiya oralig'i	4,14	eV
4	Ionlanish potentsiali	6,33	eV
5	Elektron affiniteti	2,19	eV
6	Elektromanfilik	4,26	eV
7	Kimyoviy qattqlik	2,07	eV
8	Kimyoviy potentsial	-4,26	eV
9	Kimyoviy yumshoqlik	0,24	eV ⁻¹
10	Elektrofilik indeks	4,38	eV
11	Dipol moment	3,86	Debay

1-jadval. TFM-1 molekulasida uchun kvant kimyoviy parametrlar

Tahliliy kuzatishlar asosida eng katta manfiy zaryad N atomida: -0.98, S atomlari (S: -0.39, S: -0.37) – kuchsiz manfiy zaryadga ega, bu ularning periferiyada joylashganini ko'rsatadi. C atomlari ko'pincha yengil manfiy yoki deyarli neytral holatda tasvirlangan.

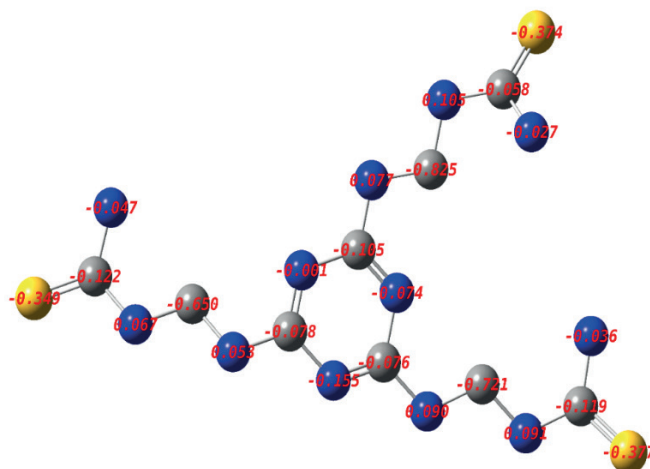
TFM-1 molekulasida azot (N) atomlari ham mavjud bo'lib, ularda manfiy zaryad yuqori, bu molekulada kuchli elektron tortishish mavjudligini ko'rsatadi.

O'ta manfiy zaryadlangan atomlar (masalan, N: -0.98, -0.85) elektron zichligi ko'proq joylashgan qismlardir.

Molekulada ikkita S atomlari bor bo'lib, ularning atom zaryadlari S₁ -0.39, S₂ -0.37 atom zaryadiga ega va rasm asosida ko'rinadiki, ikkala S atomi manfiy zaryadlangan → bu ularning nukleofilik xususiyatga ega bo'lishini bildiradi.

Shuning uchun ular elektrofilik markazlar bilan reaksiyaga kirishish ehtimoli yuqori.

Kimyoviy reaksiyalarda bu S atomlari, masalan, C=O, C⁺, yoki metall ionlar bilan oson bog'lanadi.



3-rasm. TFM-1 ion almashinuvchi molekulasining har bir atomining Mulliken usuli orqali hisoblangan zaryad taqsimoti

Reaksiyaga kirishuvchanligi esa zaryad, orbital joylashuv, bog'lanish atrofidagi muhit, va molekulyar geometriya birgalikda ko'rib chiqiladi.

Ushbu molekula uchun o'tkazilgan kvant kimyoviy hisoblar natijasida har bir atom ustida Mulliken zaryadlari aniqlangan bo'lib, molekulaning ichki elektron taqsimoti va reaksiyon xususiyatlari haqida 2-jadvalda ma'lumotlar berib o'tilgan.

Jadvaldan ko'rinib turibdiki, barcha atomlar manfiy zaryadga ega, bu esa molekulaning umumiy elektron zichligi yuqoriligini ko'rsatadi. Ayniqsa, ayrim azot (N) va uglerod (C) atomlari ustida sezilarli darajada yuqori manfiy zaryad to'plangan.

Eng kuchli manfiy zaryadlangan atomlar: (N): $-0.98 e$, (C): $-0.96 e$, (N): $-0.85 e$, (C): $-0.721 e$, (N): $-0.72 e$. Bu atomlar nukleofilik markazlar bo'lib xizmat qiladi, ya'ni ular elektrofil moddalarga qarshi kuchli reaksiyaga kirishishi mumkin. Bu molekulani elektrofilik reaksiyalar uchun faol qiladi. Azot atomlari (N) esa odatda kuchli manfiy zaryadga ega, bu ularning erkin elektron juftlariga ega ekanligini va shu sababli yuqori reaksiyon faollikka ega bo'lishini ko'rsatadi.

Bundan tashqari, azot va oltingugurt atomlarining zaryadlanish holati ularning biologik faol markazlarda ishtirok etish ehtimolini kuchaytiradi, ayniqsa dori moddalari yoki bioaktiv birikmalar faoliyatida.

№	Element	Mulliken zaryadi (e)
1	S	-0.39
2	C	-0.12
3	H	-0.07
4	C	-0.16
5	H	-0.02
6	C	-0.05
7	N	-0.08
8	C	-0.061
9	N	-0.105
10	C	-0.074
11	C	-0.04
12	C	-0.099
13	C	-0.721
14	N	-0.72
15	C	-0.96
16	H	-0.086
17	C	-0.19
18	C	-0.086
19	S	-0.37
20	C	-0.34
21	N	-0.98
22	C	-0.27
23	N	-0.07
24	C	-0.25
25	N	-0.85
26	C	-0.05

2-jadval. Mulliken zaryad taqsimoti (rasmdagi atomlar asosida)

Kvant kimyoviy hisob-kitoblarini hatto noma'lum reaksiya jarayonlarida ham bajarish imkoniyati tufayli, ularning reaksiyalarni bashorat qilishda qo'llash metodologiyani rivojlantirish uchun katta salohiyatga ega. Biokimyoda oqsil-oqsil o'zaro ta'sirini yoki kichik molekulalar va maqsadli oqsil bog'lanishlari o'rtasidagi dok simulyatsiyalarini molekulyar dinamika, molekulyar mexanika yoki ularning gibrid usullari kabi hisoblash usullaridan foydalangan holda simulyatsiya qilish uchun analog tadqiqotlar ko'pincha o'tkaziladi¹.

XULOSA

Xulosa o'rnida aytish mumkinki, kimyoviy birikmalarda "tarkib-tuzilish-xossa" tizimini o'rganish natijasida kompleks birikmalarning tarkibi, xossalari va molekula tuzilishini oldindan bashorat qilish mumkin. Bunday ma'lumotlar tanlangan tarkib, xossa va tuzilishga ega bo'lgan turli xil birikmalar sintez qilishga imkoniyat beradi. Murakkab tuzilishli xoh monomer xoh polimer birikma bo'lsin ularning hosil bo'lishining nazariy asoslari va ularni amaliyotga qo'llash imkoniyatlarini yaratish hozirgi zamon kimyo sohasining dolzarb muammolaridan biri hisoblanadi. Kvant kimyoviy hisoblashlarning rivojlanishi tufayli koordinatsion kimyo sohasidagi ishlarni oldindan rejalashtirish imkoniyati tug'ildi va kvant-kimyoviy hisoblashlar natijalariga asoslanib, har qanday turdagi ionitl yoki sorbentlardagi faol guruh yoki donor atomlarning joylashuv holatini, birikmalar markazlarini oldindan bashorat qila olish imkoni yaratildi. Bundan tashqari, molekula ichidagi kovalent bo'lmagan o'zaro ta'sir energiyasini baholashning boshqa ko'plab usullari mavjud. Tadqiqat ishida eng mashhur usullardan turli rotamerlar/konformerlarning energiyalarini taqqoslash usullaridir. Eng soddasi - bu ikkita konformerning energiyalarini taqqoslaydigan ochiq-yopiq usul: o'zaro ta'sir bilan (yopiq) va bitta guruh aylantirilganda, bu o'zaro ta'sir uziladi (ochiq). Ushbu turdagi bir nechta usullar mavjud, ba'zan ular konformerlar orasidagi energiya farqiga boshqa hissalarini, masalan, atomlararo itarishlarni bartaraf etish uchun model tizimlari uchun qo'shimcha hisob-kitoblardan foydalanadilar².

1 Hiroki Hayashi, Satoshi Maeda, Tsuyoshi Mita. "Quantum chemical calculations for reaction prediction in the development of synthetic methodologies", Chemical Science Volume 14, Issue 42, 1 November 2023, Pages 11601-11616. <https://doi.org/10.1039/d3sc03319h>

2 Anna Jezuita, Paweł A. Wiczorkiewicz, Tadeusz M. Krygowski, Halina Szatyłowicz. "Proximity effects: Structural implications and quantum-chemical description. Review", Journal of Molecular Structure Volume 1310, 15 August 2024, 138283. <https://doi.org/10.1016/j.mol-struct.2024.138283>