

АМБИДЕНТ ГУРУҲ ТУТГАН БИРИКМАЛАР УЧУН КВАНТ-КИМЁВИЙ ҲИСОБЛАШ УСУЛЛАРИНИ ТАНЛАШ

Ешимбетов А.Г., Хаитбоев А.Х., Яшинов А.Ш., Тошов Ҳ.С. *

РЕЗЮМЕ

Айрим яримэмпирик ва нозмпирик толуол молекуласининг, пиридин катиони ва тиоционат анионининг чегаравий электрон зичликлари ва умумий электрон зичликлари ҳисобланди. Сабаби бу бирикмалар орбитал ҳамда заряд назорати билан борадиган реакцияларда ҳар хил марказларга эга. Шу сабабга кўра бу бирикмалар ҳисоблаш усулларини баҳолаш мақсадида танланди.

Калит сўзлар: Winmostar V3.806t, яримэмпирик, нозмпирик, Mopac2012, AM1, PM3, PM6, PM7, Firefly 7.1.G, толуол, пиридин, тиоционат, Малликен, DFT.

Толуол, пиридин катиони ва тиоционат аниони атомларининг чегаравий молекуляр орбиталларидаги ҳамда умумий электрон зичликлари Малликен электрон зичлик тақсимоли асосида бир неча ярим эмпирик ва нозмпирик квант-кимёвий усулларда ҳисобланди. Бу бирикмалар заряд ва орбитал назорати билан борадиган реакцияларда ҳар хил реакция марказларга эга бўлганлиги учун ҳисоблаш усулларини танлаш мақсадида қараб чиқилди. Ҳисоблашлар натижасида 6-31G*, 6-31G**, DFT/6-31G, DFT/6-31G**, 6-311G ва TZ усуллари ўрганилган бирикмаларнинг тажрибада аниқланган реакция марказларини тўғри акс эттириши аниқланди.

Амбидент (икки хил реакция марказли) гуруҳ тутган бирикмаларда “орбитал назорат” билан ҳам “заряд назорат” билан ҳам борадиган реакцияларни кузатиш мумкин [1, 2]. Амбидент гуруҳ тутган бирикмалар учун кимёвий тажрибалар асосида аниқланган қонуниятлар, амбидент гуруҳ тутган, назарий ўрганилмаган бирикмалар учун ҳисоблаш усулларини танлашда мезон вазифасини ўтайди. Толуол, пиридин катиони ва тиоционат аниони заряд ва орбитал назорати билан борадиган реакцияларда ҳар хил реакция марказларга эга бўлган бирикмалар қаторига киради. Ушбу бирикмаларнинг тажрибада аниқланган реакция марказларини тўғри акс эттирадиган ҳисоблаш усулларини танлаш мақсадида бир неча ярим эмпирик ва нозмпирик усуллар қараб чиқилди. Яна шунингдек, Меллер Плессетнинг иккинчи тартибли ғалаёнланиш назарияси (MP2) ва функционал зичлик назариясининг B3LYP5 (DFT - Density Functional Theory) энергетик корреляцияларини иноватта олган ҳолда айрим нозмпирик усуллар ёрдамида ҳисобланди.

Ўрганилган моддаларнинг дастлабки геометриялари Winmostar V3.806t [3] ва MaSK [4] интерфейсида тузиб олинди. Кейинги ҳисоблашлар Mopac2012 [5] программасида AM1 (Austin Model 1 [6]), PM3 (Parametric Model 3 [7]), RM1 (Recife Model 1 [8]), PM6 (Parametric Model 6 [9]) ва PM7 (Parametric Model 7 [10]) усуллари билан бирикма геометриясини тўлиқоптимизация қилган ҳолда олиб борилди. Толуол молекуласини ҳисоблашда CHARGE=0 PRECISE AM1 (PM3, RM1, PM6, PM7) калит сўзларидан фойдаланилди. Пиридин катиони ва тиоционат аниони ҳисобида молекула заряди мос равишда CHARGE=1 ҳамда CHARGE=-1 деб олинди. Нозмпирик ҳисоблашлар Firefly 7.1.G (олдинги PC GAMESS) [11] программасида бажарилди. Ҳамма ҳисоблаш усулларида (базис тўпламларида) бирикма заряди ICHARG=0 (1 ёки -1) кўрсатилган ҳолда тўлиқ оптимизация қилинди. Атом атрофидаги электрон зичликлар (атом зарядлари) фақат Малликен [12] усули бўйича ҳисобланди.

Олинган натижалар 1-расмда келтирилган тиоционат аниони, пиридин катиони ва толуолнинг орбитал ва заряд назорати билан борадиган реакция марказлари билан солиштирилди. Унга кўра, тиоционат анионинг олтингугурт атоми алкиллаш реагентлари учун реакция марказ ҳисобланади. Ациллаш реагентлари учун эса умумий электрон зичлиги юқори бўлган азот атоми реакция марказ ҳисобланади.

Пиридин катиони ва толуол молекуласида эса 2-чи ҳамда 4-чи углерод атомлари мос равишда заряд ҳамда орбитал назорати бўйича борадиган реакциялар учун реакция марказлар ҳисобланади (1-расм).

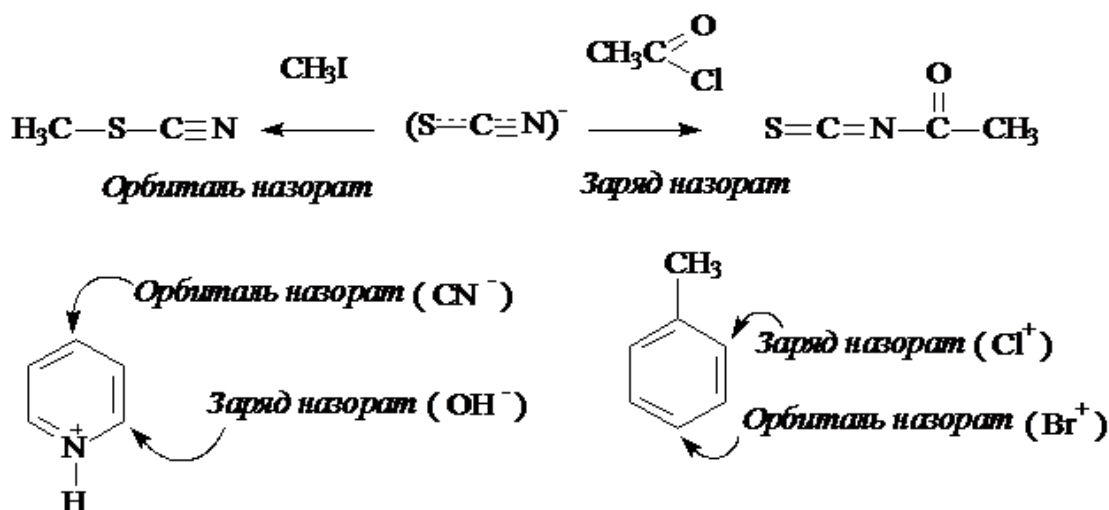
Маълумки, анион ва нейтрал молекулаларнинг юқори банд молекуляр орбиталида (ЮБМО) электрон зичлиги юқорироқ бўлган атом орбитал назорат билан борадиган электрофил алмашилиш реакцияларида электрофил марказ ҳисобланади [1, 2]. Ҳисоблаш усулларининг ҳаммаси тиоционат аниони S атомида N атомига нисбатан бирмунча кўп заряд локаллашганини кўрсатди (2-расм, *а*). Худди шунингдек, толуол молекуласи ЮБМО-да ҳам пара ҳолатда орто ҳолатга нисбатан кўпроқ заряд локаллашган (2-расм, *б*).

* Ешимбетов А.Г. — к.ф.н., ЎМКИ кичик илмий ходими, ЎзР ФА.

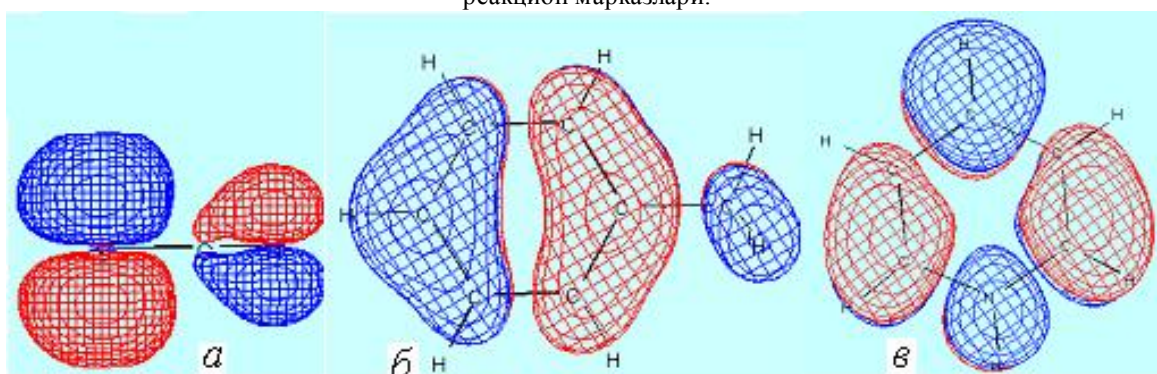
Хаитбоев А.Х. — к.ф.н., доцент, кимё факультети декани, ЎзМУ.

Яшинов А.Ш. — кимё факультети талабаси, ЎзМУ.

Тошов Ҳ.С. — кимё факультети ассистенти, ЎзМУ.



1-Расм. Тиоционат аниони, пиридин катиони ва толуолнинг орбитал ва заряд назорати билан борадиган реакция марказлари.



2-Расм. Тиоционат аниони (а) ва толуолнинг (б) юқори банд ҳамда пиридин катионинг (в) куйи бўш МО-лардаги электрон тақсимотлари.

Протонланган бирикмаларнинг куйи бўш молекуляр орбиталидаги (ҚБМО) электрон зичлиги юқорироқ бўлган атом нуклеофил реагентлар учун реакция марказ ҳисобланади [1, 2]. Пиридин катионинг 4-чи ҳолатида 2-чи ҳолатига қараганда нисбатан кўпроқ электрон зичлик локаллашганлиги тажрибалар билан мос тушади (2-расм, в).

Шунинг учун 1-жадвалда толуол молекуласи, тиоционат аниони ва пиридин катионлари учун “орбитал” назорати билан борадиган реакциялардаги реакция марказларни тўғри кўрсатган ҳисоблаш усулларида “+” ишора қўйилган.

Танланган ярим эмпирик усулларнинг ҳаммаси орбитал назорати билан борадиган реакция марказни тўғри кўрсатди, лекин заряд назорати билан борадиган реакция марказларни аниқлашда тажриба билан мос келмади (1-жадвалда “-” ишора қўйилган). Толуол ва пиридин катионини ҳисоблашда PM7 усули орбитал ва заряд назоратини тўғри кўрсатди. Толуол молекуласидаги атом заряди тақсимотларини ҳисоблашда PM6 ва PM7 методлари қолган ярим эмпирик усуллардан метил гуруҳи С атоми зарядининг ароматик ҳалқадаги С2 углерод атоми зарядидан бир неча баробар катталиги билан устунлигини кўрсатди.

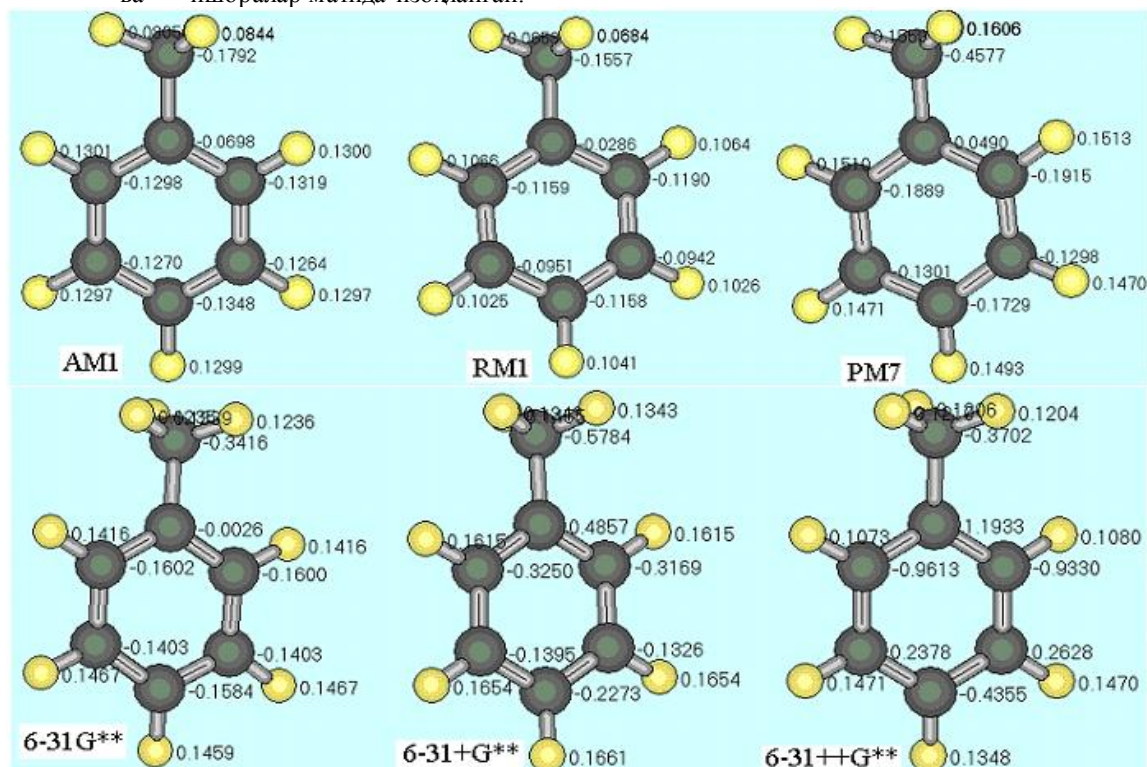
Ноэмпирик ҳисоблаш усулларида ҳам толуолнинг метил гуруҳи С атоми умумий заряди кўпчилик усулларда ҳалқадаги С2 углерод атоми зарядидан анча юқорилиги кузатилди (1-жадвалда “+” ишора қўйилган). Аммо, 6-31++G** базис тўплами орто ҳолат углерод атомининг умумий электрон зичлигини метил гуруҳи углерод атомининг умумий электрон зичлигидан анча ошириб, катталаштириб юборди (3-расм). Бу ҳолатнинг тажрибага мос келмаслигини толуол ¹³C ЯМР спектрида метил гуруҳи углероди сигналининг ароматик ҳалқа углеродлари сигналичан анча кучли магнит майдонида кузатилиши сифат жиҳатдан тасдиқлайди [13].

Кичик базис тўплами (3-21G) ҳисоблашларда d (иккинчи давр элементлари учун) ҳамда d, p (водород атоми учун) орбиталлари, яна шунингдек MP2 ва DFT корреляцион усуллари инобатга олинганда ҳам толуолнинг реакция марказларидаги умумий электрон тақсимотларини нотўғри кўрсатди. Ҳисоблашларга диффуз орбитал қўшилганда (3-21+G) толуол реакция марказлари заряд тақсимотларини тўғри акс эттирди аммо, пиридин катиони реакция марказларининг заряд тақсимотларини нотўғри акс эттирди (1-жадвал).

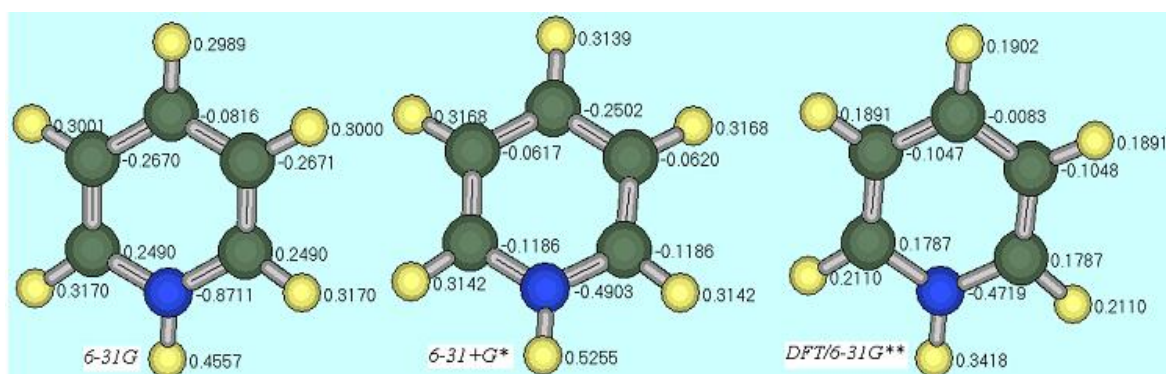
1-Жадвал. Толуол молекуласи, тиоционат аниони ва пиридин катионлари учун умумий ва орбитал электрон таксимотларини ҳисоблашда синалган усуллар*

Ҳисоблаш усули	Тиоционат аниони		Пиридин катиони		Толуол	
	Орбитал	Заряд	Орбитал	Заряд	Орбитал	Заряд
AM1	+	-	+	-	+	-
PM3	+	-	+	-	+	-
RM1	+	-	+	+	+	-
PM6	+	-	+	-	+	+
PM7	+	-	+	+	+	+
3-21G	+	+	+	+	+	-
3-21G*	+	+	+	+	+	-
3-21G**	+	+	+	+	+	-
3-21+G	+	+	+	-	+	+
6-31G	+	+	+	+	+	+
6-31G*	+	+	+	+	+	+
6-31G**	+	+	+	+	+	+
6-31+G*	+	-	+	-	+	+
6-31+G**	+	-	+	-	+	+
6-31++G*	+	-	+	-	+	+
6-31++G**	+	-	+	+	+	+
6-311G	+	+	+	+	+	+
6-311+G*	+	-	+	-	+	+
6-311+G**	+	-	+	-	+	+
6-311++G**	+	-	+	-	+	+
DZ	+	-	+	-	+	+
DZ**	+	-	+	-	+	+
TZ	+	+	+	+	+	+
TZ**	+	-	+	+	+	+
DFT/3-21G	+	+	+	+	+	-
DFT/6-31G	+	+	+	+	+	+
DFT/6-31G**	+	+	+	+	+	+
MP2/3-21G	+	+	+	+	+	-
MP2/6-31G**	+	-	+	+	+	+

* “+” ва “-” ишоралар матнда изоҳланган.

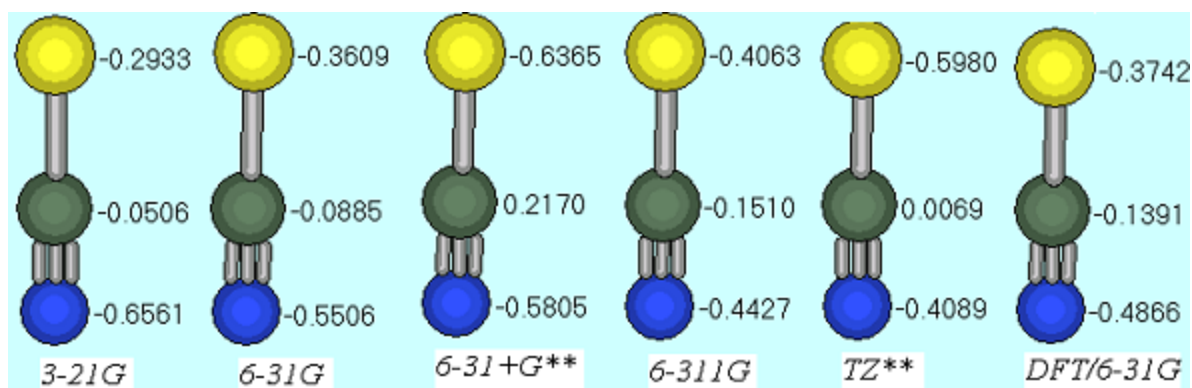


3-Расм. Толуол учун айрим усуллар билан ҳисобланган умумий (малликен) атом заряди таксимотлари.



4-Расм. Пиридин катиони учун айрим усуллар билан ҳисобланган умумий (малликен) атом заряди таксимотлари.

Қаралган бирикмаларнинг ҳаммасига тўлиқ мос келадиган базис тўплами сифатида 6-31G, яъни ички қават электронларини ифодалашда олтига, валент электронларнинг ички ва ташқи қисмларини ифодалашда эса мос равишда учта ва битта гаусс функцияларидан фойдаланиладиган ўрта базис тўпламини кўрсатиш мумкин. Худди шунингдек, 6-31G*, 6-31G**, 6-311G ва TZ (Triple-Zeta valence) базис тўплamlари ҳам ўрганилган бирикмалар учун яроқлилигини кўрсатди (1-жадвал). 6-31G ва 6-31G** базис тўплamlари кичик базис тўплamlидан фарқли равишда функционал зичлик назарияси бўйича энергетик корреляцияларни инобатга олиб ҳисобланганда ҳамма бирикмалар учун реакция марказлардаги умумий электрон таксимотларини тўғри кўрсатди (1-жадвал). Аммо, 6-31G* базис тўплами ҳисоблашларда диффуз орбиталларни инобатга олганда (6-31+G*) пиридин катионидаги C2 атомининг умумий электрон зичлигини -0.1186 кўрсатди. 6-31G ва DFT/6-31G** усуллари мос равишда 0.2490 ҳамда 0.1787 кўрсатди (4-расм).



5-Расм. Тиоционат аниони учун айрим усуллар билан ҳисобланган умумий (малликен) атом заряди таксимотлари.

Маълумки, пиридин катионида заряд назорати билан борадиган нуклеофил алмашиниш реакцияларида нуклеофил реагентлар учун умумий электрон зичлиги энг кам, яъни мусбат зарядга эга бўлган C атоми реакция марказ ҳисобланади. Шундан келиб чиққан ҳолда, 6-31+G* усули 6-31G ва DFT/6-31G** усуллариغا нисбатан пиридин катиони реакция марказларининг умумий электрон таксимотларини нотўғри кўрсатди деб ҳисоблаш мумкин. Яна шунингдек, 6-31G ва DFT/6-31G** усуллари тиоционат анионида умумий электрон зичлиги юқори бўлган азот атоми, заряд назорати билан борадиган электрофил реакцияларда электрофил реагентлар учун реакция марказ эканлигини тўғри кўрсатди.

Ҳисоблашлар натижасида ярим эмпирик усулларнинг амбидент гуруҳ тўтган бирикмалар реакция марказларини баҳолашда камчиликларга эга эканлиги аниқланди. Ноэмпирик ҳисоблашларнинг 6-31G, 6-31G*, 6-31G**, 6-311G ва TZ базис тўплamlари, худди шунингдек DFT/6-31G ва DFT/6-31G** усуллари ҳам қараб чиқилган бирикмалар учун кимёвий тажрибаларда аниқланган реакция марказларни тўғри кўрсатди.

АДАБИЁТЛАР

1. ДжТеддер Дж., Нехватал Э. Орбитальная теория в контурных диаграммах.- М., 1988.- С. 124.
2. Реакционная способность и пути реакций / Под. Ред. Г. Клопмана.- М., 1977. – С. 383.
3. Norio Senda. Winmostar 3.806t. TENCUBE Ltd. www.winmostar.com
4. Y. Podolyan. MaSK - Molecular Modeling and Simulation Kit. www.ccmsi.us/mask
5. J.J.P. Stewart. Mopac-2012 program package for Windows. www.openmopac.net
6. Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. F. /AM1: A new General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model// Am.Chem.Soc.- 1985. -V.107.- P. 3902-3909.
7. Stewart J. J. P Optimization of parameters for semiempirical methods.II. Applications // Comp.Chem.- 1989. -V.10.- P. 221-264.

8. Rocha G.B., Freire R. O., Simas A. M., Stewart J.J.P. RM1: A Reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br and I // Comput. Chem.- 2006. - V.27.- P. 1101-1111.
9. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements // Mol. Model.- 2007. - V.13.- P. 1173-1213.
10. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // Mol. Model.- 2013. -V. 19.- P. 1-32
11. Alex A. Granovsky, Firefly version 7.1.G, <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>
12. Storer J. W., Giesen D. J., Cramer C. J., Truhlar D. G. Class IV Charge Models: A New Semiempirical Approach in Quantum Chemistry // Comput.-Aided Mol. Design-Netherlands.- 1995. - V.9. - P. 87.
13. Gottlieb H.E., Kotlyar V., Nudelman A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities // Org. Chem.- 1997.- V. 62.- P. 7512-7515.

РЕЗЮМЕ

Некоторые полуэмпирические и неэмпирические методы были использованы для расчета граничных электронных плотностей и общих зарядов на атомах по Малликену для молекулы толуола, катиона пиридиния и аниона тиоционата. Эти соединения имеют разные реакционные центры в орбитально и зарядово контролируемых реакциях. Поэтому, они были выбраны в качестве стандарта для тестирования расчетных методов. Обнаружено, что расчетные данные методов 6-31G*, 6-31G**, DFT/6-31G, DFT/6-31G**, 6-311G и TZ соответствуют экспериментально определенным данным по реакционным способностям этих соединений.

Ключевые слова: Winmostar V3.806t, полуэмпирический, неэмпирический, Mopac2012, AM1, PM3, PM6, PM7, Firefly 7.1.G, толуол, пиридин, тиоционат, Малликен, DFT.

RESUME

Some semiempirical and non-empirical methods were used for calculation of frontier electron densities and Mulliken atomic charges of toluene, pyridine cation and thiocyan anions. The compounds have different reactivity centers in orbital and charge controlled reactions. Therefore, these compounds were chosen as a model compounds for testing calculation methods. The good agreement between calculated data by means of 6-31G*, 6-31G**, DFT/6-31G, DFT/6-31G**, 6-311G, TZ methods and experimental data on reactivity of the compounds are observed.

Key words: semiempiric, non-empiric, Winmostar V3.806t, Mopac2012, AM1, PM3, PM6, PM7, Firefly 7.1.G, toluene, pyridine, thiocyanate, Mulliken, DFT.