

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА
имени МИРЗО УЛУГБЕКА**

На правах рукописи

УДК 530.115

ДУЙСЕБЕКОВА АҚНУР ТУРСЫНБАЕВНА

**АНАЛИЗ СВОБОДНЫХ, МОДЕЛЬНОКООРДИНИРОВАННЫХ И
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ
ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМ
МЕТОДОМ**

02.00.04–Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ташкент-2011

**Работа выполнена в лаборатории физико-химического анализа
Института общей и неорганической химии Академии Наук Республики
Узбекистан**

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Азизов Тохир Азизович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Ташходжаев Баходир

кандидат физико-математических наук
Мухтаров Адил Позилович

Ведущая организация: **Ташкентский фармацевтический
институт**

Защита состоится «___» _____ 2011 года в «___» часов на заседании Объединенного специализированного совета Д. 067.02.09. при Национальном университете Узбекистана имени Мирзо Улугбека по адресу: 100174, г. Ташкент, Вузгородок, НУУз, химический факультет, аудитория 225.

Тел: (998-71) 214-52-36, факс: (998-71) 246-53-21, 246-02-24.

E-mail: daknura@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека по адресу: 100174, г. Ташкент, Вузгородок.

Автореферат разослан «___» _____ 2011 года

**Ученый секретарь Объединенного
специализированного совета
кандидат химических наук**

А.Х.Хаитбоев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность работы. Большой научный и практический интерес вызывают такие представители N, O, S – содержащих лигандов, как амиды, тиоамиды карбоновых кислот, анионы жирных и ароматических карбоновых кислот, производные этаноламинов, а также производные гуанилгидразонов, семикарбазонов и тиосемикарбазонов, которые участвуют во многих биологических, каталитических процессах и используются в качестве селективных комплексообразователей и экстрагентов металлов, применяются в аналитической химии, химическом производстве, медицине и сельском хозяйстве. Анализ электронной структуры, реакционной способности донорных атомов свободных и координированных молекул этих лигандов является одной из актуальных задач для понятия механизма действия этих соединений на молекулярном уровне.

Степень изученности проблемы. Изученные научно – технические материалы в области квантовохимических исследований в области неэмпирических и полуэмпирических квантовохимических расчетов и моделирования структур различных соединений для направленного синтеза соединений с заданными свойствами за период 1970-2010 гг. связаны с изучением строения, таутомерии и конформационного анализа, электронных и кристаллических структур, природы химической связи, установления взаимосвязи между структурой и биологическими свойствами, каталитической способностью и реакционной активностью. Квантовохимические методы позволяют количественно определить основные параметры электронной структуры, термодинамические параметры, реакционную способность органических и координированных соединений. Следует констатировать, что имеющиеся данные по изучению электронной структуры и реакционной способности лигандов, рассмотренных в данной работе, в зависимости от природы молекул, донорных атомов и их конкурентоспособности в процессе координации к металлу, а также их взаимного расположения вокруг центрального атома явно недостаточны для поиска оптимальных путей направленного синтеза координационных соединений. В связи с этим анализ координированных и свободных форм лигандов выбран в качестве основного направления исследований для установления строения, электронной структуры и реакционной способности N, O, S – содержащих полидентатных органических лигандов.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Диссертационная работа является одним из разделов результатов исследований лаборатории физико-химического анализа ИОНХ АН РУз в соответствии с тематическим планом НИР и гранта Центра по науке и технологиям при КМ РУз «Квантовохимическое исследование строения, электронной структуры и реакционной способности свободных и координированных молекул N, O, S – содержащих полифункциональные органические лиганды (2001-2003 гг.)» по контракту 10/01. «Разработка

научных основ синтеза и технологий получения эффективных стимуляторов роста хлопчатника и зерновых культур полифункционального действия (2003-2005 гг.)» - П-9.7, «Разработка технологий получения и применения эффективных стимуляторов повышения урожайности и качества хлопчатника (2006-2008 гг.)» - А-6-118, «Физико-химические основы синтеза и установление состава, структуры, химических и биологических свойств новых синтетических и природных соединений полифункционального действия (2007-2011 гг.)» - ФА-ФЗ-ТО98, «Разработка и внедрение ресурсосберегающих, эффективных технологий препаратов нового поколения с полифункциональными свойствами для повышения урожайности сельскохозяйственных культур» - ФА-А-6-ТО51.

Цель исследования: анализ результатов квантовохимических расчетов свободных и координированных молекул некоторых представителей N, O, S-содержащих органических соединений. Установление возможности синтеза соединений типа замещения, анионно-катионного характера, конформационного изменения и определение наиболее реального строения биологических активных соединений.

Задачи исследования:

- проведение квантовохимического расчета и анализ результатов изолированных свободных и координированных молекул формамида, ацетамида, пропионамида;
- проведение квантовохимического расчета изолированных свободных и координированных молекул моноэтаноламина, бисульфата моноэтаноламмония, сукцината моноэтаноламмония и бисульфата диэтаноламмония;
- проведение квантовохимического исследования свободных и координированных молекул монометилкарбамида, метилендикарбамида, никотинамида и гидразида изоникотиновой кислоты;
- проведение квантовохимического исследования свободных и координированных молекул производных гуанилгидразонов;
- установление кватовохимического изучения свободных и координированных молекул производных семикарбазонов;
- установление электронной структуры и реакционной способности свободных и координированных молекул производных тиосемикарбазонов;
- проведение исследований электронной структуры и реакционной способности формиата и ацетата цинка с формамидом, стеарата, никотината цинка с тиокарбамидом и карбамидом и бензоата магния с тиокарбамидом;
- изыскание возможности использования результатов анализа квантовохимических расчетов для направленного синтеза химических соединений и учебных процессов.

Объект и предмет исследования. Свободные и координированные молекулы формамида (ФА), ацетамида (АА), пропионамида (ПА) и продукт замещения пропионамида с ацетатом ртути состава $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CONH})_2$, моноэтаноламина, бисульфата моноэтаноламмония, сукцината моноэтанола-

аммония, бисульфата диэтаноламмония, монометилкарбамида, метилендикарбамида, никотинамида, гидразида изоникотиновой кислоты, сернокислого аминоксидина уксусного альдегида (ГГУАС), сернокислого аминоксидина салицилового альдегида (ГГСАС), хлорида семикарбазона метилэтилкетона (СКМЭКХ), хлорида семикарбазона уксусного альдегида (СКУАХ), тиосемикарбазона ацетона (ТСКА), тиосемикарбазона метилэтилкетона (ТСКМЭК), тиосемикарбазона бензоилацетона (ТСКБА), тиосемикарбазона уксусного альдегида (ТСКУА), тиосемикарбазона параоксибензальдегида (ТСК п-ОБА) и тиосемикарбазона ортооксиацетофенона (ТСК о-ОАФ), комплексных соединений формиата, ацетата цинка с формамидом, стеарата, никотината цинка с карбамидом и тиокарбамидом, бензоата магния с тиокарбамидом, смешанноамидных комплексных соединений пальмитата, олеата и стеарата цинка состава $Zn(R-COO)_2 \cdot 2L$, где $R-C_{15}H_{31}$, $C_{17}H_{33}$, $C_{17}H_{35}$ и $L-CO(NH_2)_2$, $CS(NH_2)_2$ синтезированных в ИОНХ АН РУЗ.

Методы исследования: полуэмпирический метод РМЗ в пакете программ МОРАС 7.

Гипотеза исследования. Предполагается исследование результатов квантовохимического расчета биологически активных комплексных соединений. Намечается выяснить направление комплексообразования в зависимости от природы кристаллической и электронной структур, реакционной способности и поиск биологически активных соединений.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты и анализ квантовохимических расчетов изолированных свободных и координированных молекул формамида, ацетамида и пропионамида;

- результаты квантовохимического расчета изолированных свободных и координированных молекул моноэтанолamina, бисульфата моноэтанол-аммония, сукцината моноэтаноламмония и бисульфата диэтаноламмония;

- результаты квантовохимического исследования свободных и координированных молекул монометилкарбамида, метилендикарбамида, никотинамида и гидразида изоникотиновой кислоты;

- результаты квантовохимических расчетов свободных и координированных молекул производных гуанилгидразонов, семи- и тиосемикарбазонов;

- результаты исследований электронной структуры и реакционной способности формиата и ацетата цинка с формамидом, стеарата, никотината цинка с тиокарбамидом и карбамидом и бензоата магния с тиокарбамидом;

- использование материалов квантовохимических расчетов для направленного синтеза химических соединений и учебных процессов.

Научная новизна работы. Впервые квантовохимическим методом изучены 53 свободных и координированных молекул формамида, ацетамида, пропионамида и продукта замещения пропионамида с ацетатом ртути состава $Hg(C_2H_5CONH)_2$, моноэтанолamina, бисульфата

моноэтаноламмония, сукцината моноэтаноламмония, бисульфата диэтаноламмония, монометилкарбамида, метилендикарбамида, никотинамида, гидразида изоникотиновой кислоты, производных гуанилгидразонов, семикарбазонов, тиосемикарбазонов, комплексных соединений формиата, ацетата цинка с формамидом, стеарата, никотината цинка с карбамидом и тиокарбамидом, бензоата магния с тиокарбамидом, смешанноамидных комплексных соединений пальмитата, олеата и стеарата цинка с карбамидом и тиокарбамидом. Проанализированы энергетические величины – теплота образования, электронная энергия, полная энергия, потенциал ионизации, энергия граничных молекулярных орбиталей. Обсуждены значения зарядов на атомах, энергии связей, длины связей и валентных углов с изменением природы N, O и S – содержащих органических соединений. Показаны возможности синтеза соединений типа замещения, анионно-катионного характера, конформационного изменения и определены наиболее реальные строения биологически активных соединений.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Квантовохимические данные свободных и координированных молекул формиата, ацетамида, пропионамида и продукта замещения пропионамида с ацетатом ртути состава $Hg(C_2H_5CONH)_2$, моноэтаноламина, бисульфата моноэтаноламмония, сукцината моноэтаноламмония, бисульфата диэтаноламмония, монометилкарбамида, метилендикарбамида, никотинамида, гидразида изоникотиновой кислоты, производных гуанилгидразонов, семи- и тиосемикарбазонов, комплексных соединений формиата, ацетата цинка с формамидом, стеарата, никотината цинка с карбамидом и тиокарбамидом, бензоата магния с тиокарбамидом, смешанноамидных комплексных соединений цинка состава $Zn(R-COO)_2 \cdot 2L$, где $R-C_{15}H_{31}$, $C_{17}H_{33}$, $C_{17}H_{35}$ и $L-CO(NH_2)_2$, $CS(NH_2)_2$ позволяют анализировать реакционные способности выбранных соединений с позиции поиска оптимальных путей синтеза химических соединений. Проанализированные результаты квантовохимической оптимизации необходимы не только как справочные данные, но и служат для синтеза новых комплексных соединений типа замещения, анионно-катионного характера, конформационного изменения и определения наиболее вероятных структур биологически активных соединений, а также для интерпретации ИК-спектров поглощения органических и координационных соединений.

Реализация результатов. Найденные геометрические, энергетические параметры свободных и координированных молекул некоторых представителей N, O, S-содержащих органических соединений могут быть использованы бакалаврами, магистрантами, аспирантами и научными сотрудниками как справочные материалы при синтезе новых органических и координационных соединений. Акт внедрения диссертационной работы Ургенчского государственного университета от 05.05.2011 года и

Международного казахско-турецкого университета имени Х.А.Ясави от 06.04.2011 года.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы доложены на конференциях молодых ученых Института общей и неорганической химии АН РУз (Ташкент, 2004), I-Республиканской научно-практической конференции посвященной 70-летию академика А.Г. Ганиева (Термез, 2002), Мирзо Улугбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети, “Ўзбекистонда кимё таълими, фани ва технологияси” Республика илмий-амалий конференцияси (Тошкент, 2002), Термиз давлат университети академик А. Ганиевнинг “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” II-Республика илмий-амалий конференцияси (Термиз, 2005), республиканской научно-технической конференции “Технологии переработки местного сырья и продуктов” ТашХТИ (Ташкент, 2009), научно-практической конференции молодых ученых Самаркандского государственного медицинского института Министерства здравоохранения Республики Узбекистан (Самарканд, 2010), республиканской конференции посвященной 70-летию со дня рождения академика Х.А. Арипова “Актуальные проблемы химии природных соединений” (Ташкент, 2010), республика илмий-амалий конференцияси “Кимё ва кимё-технологиянинг долзарб муаммолари” (Ургенч, 2011), II Материалы международной научно-практической конференции “Инновационные технологии в науке и образовании” (Чимкент, 2011).

Опубликованность результатов. По материалам диссертации опубликовано 16 научных работ, из них 7 научных статей, 9 тезисов докладов на научно-практических конференциях.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора научной литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов исследований и их обсуждение (глава 3), применение полученных результатов исследований на практике (глава 4), выводов, списка использованной литературы, содержащего 194 отечественных и зарубежных источников и приложений. Работа изложена на 149 страницах компьютерного текста, основной текст - 124 страниц, содержит 27 таблиц и 51 рисунков.

Автор выражает искреннюю благодарность кандидату химических наук, старшему научному сотруднику О.Т. Азизову за научное содействие при выполнении диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении раскрыта актуальность темы, определены степень изученности проблемы, связь диссертационной работы с тематическими планами НИР, цель исследования, задачи исследования, основные объекты исследования, методы исследования, положения, выносимые на защиту, новизна работы, научная и практическая значимость результатов

исследования, апробация работы, опубликованность результатов, структура и объем диссертации.

В 1 главе анализируется современное состояние квантовохимических исследований N, O, S - содержащих органических соединений. Вместе с этим обсуждается возможность использования квантовохимического метода. Освещаются результаты квантовохимических исследований производных тиокарбамида.

Во 2 главе приведены результаты квантовохимических расчетов свободных и координированных молекул некоторых представителей N, O, S- содержащих органических и координационных соединений.

В 3 главе приведены результаты исследований и их обсуждение.

В 4 главе описано применение полученных результатов исследований на практике.

В таблице 1 приведены некоторые энергетические параметры (величины теплоты образования, потенциала ионизации, разности ВЗМО и НВМО), полученные в результате квантовохимических расчетов свободных и координированных 53 наиболее устойчивых форм представителей N, O, S – содержащих органических и координационных соединений. Отмечено, что переход в координированное состояние органического лиганда сопровождается уменьшением реакционной способности за счет уменьшения электронной плотности неподеленных пар донорных атомов, о чем свидетельствует уменьшение разницы между ВЗМО и НВМО.

При моделировании учитывались данные РСА для сходных соединений, при этом относительная ошибка по сравнению с кристаллическими структурами в основных геометрических параметрах для свободных и координированных формах лигандов составляет менее 10%, а для большинства длин связи и валентных углов не превышает 5%. Таким образом, данные РСА соответствуют расчетным данным, а отклонения обусловлены наличием межмолекулярных взаимодействий в реальных кристаллических структурах.

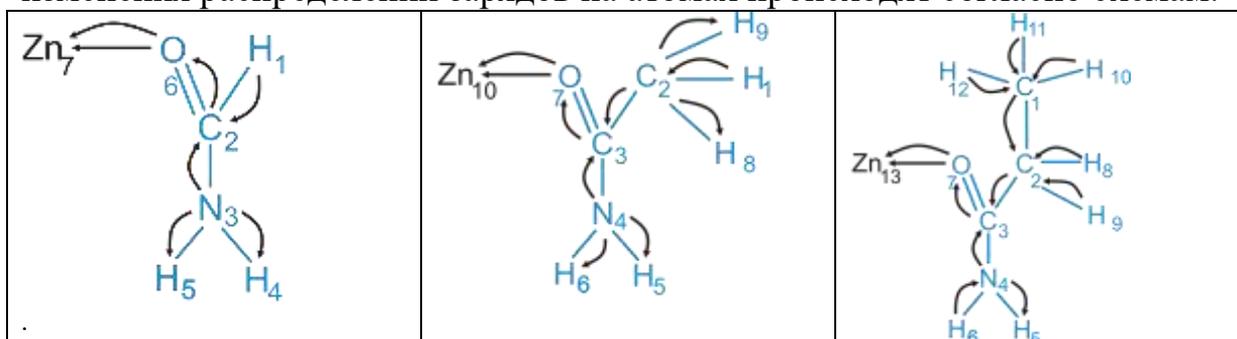
Таблица 1
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ СВОБОДНЫХ И КООРДИНИРОВАННЫХ НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ N, O, S – СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединение	Теплота образования, ккал/моль	Потенциал ионизации, эВ	ВЗМО - НВМО, эВ	Соединение	Теплота образования, ккал/моль	Потенциал ионизации, эВ	ВЗМО - НВМО, эВ
1. Формаид (ФА)	-40,53	9,84	-11,20	28 Хлорид семикарбазона метилэтилкетона (ХСКМЭК)	-44,22	9,72	-9,63
2 ФА+Zn	15,50	7,27	-7,53	29 ХСКМЭК+Zn	152,52	13,68	-3,83
3 Ацетамид (АА)	-49,49	9,84	-11,01	30 Тиосемикарбазон ацетона (ТСКА)	55,58	8,61	-7,80
4 АА+Zn	1,46	6,89	-7,15	31 ТСКА+Zn	206,19	12,72	-3,98
5 Пропиоамид (ПА)	-53,60	9,83	-11,02	32 Тиосемикарбазон уксусного альдегида (ТСКУА)	67,41	8,50	-7,93

6 ПА+Zn	4,59	7,12	-7,39	33 ТСКУА+Zn	217,26	12,83	-3,98
7 Комплекс ПА с Hg	-92,46	9,21	-9,46	34 Тиосемикарбазон метилэтилкетона (ТСКМЭК)	48,98	8,77	-7,98
8 Моноэтаноламин (МЭА)	-49,63	9,50	-12,28	35 ТСМЭК+Zn	203,64	12,69	-3,98
9 МЭА++Zn	-24,11	7,55	-9,50	36 Тиосемикарбазон (ТСК n-ОБА)	49,32	8,81	-7,95
10 Бисульфат моноэтаноламмония (БСМЭА)	-242,98	10,66	-11,27	37 ТСК+Zn	-202,93	12,16	-3,90
11 Сукцинат моноэтаноламмония (СМЭА)	-249,10	10,33	-11,24	38 Тиосемикарбазон о-ацетофенона (ТСК о-ОАФ)	51,36	8,49	-7,65
12 H ₂ SO ₄	-94,52	9,41	-11,40	39 ТСК о-ОАФ +Zn	208,20	12,08	-3,94
13 Диэтаноламин (ДЭА)	-168,02	12,59	-14,58	40 Тиосемикарбазон салицилового альдегида (ТСКСА)	53,63	8,58	-7,42
14 - Бисульфат диэтаноламмония (БДЭА)	-292,23	10,30	-10,83	41 ТСКСА +Zn	204,05	12,13	-3,36
15 Монометилкарбамид (ММК)	-89,22	10,05	-11,12	42 ТСКСА +Zn	216,69	12,14	-3,92
16 ММК+Zn	97,60	14,56	-10,20	43 Тиосемикарбазон бензальдегида (ТСКБА)	55,47	8,61	-7,79
17 Метилендикарбамид (МДК)	-83,99	9,84	-10,62	44 ТСКБА+Zn	216,19	12,65	-3,97
18 МДК+Zn	112,49	13,04	-7,24	45 Комплекс формиата цинка с формамидом состава Zn(HCOO) ₂ ·2HCONH ₂	-197,25	10,30	-10,57
19 МДК+Zn	474,34	13,48	-1,73	46 Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2HCONH ₂	-208,14	10,13	-10,49
20 Амид никотиновой кислоты (АНК)	-8,42	10,21	-9,45	47 Zn(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂ ·2CS(NH ₂) ₂	-309,46	9,10	-8,15
21 АНК+Zn	34,57	7,02	-5,71	48 Zn(C ₃ H ₄ NCOO) ₂ ·2CO(NH ₂) ₂ (H ₂ O) ₂	-332,21	9,29	-9,5820
22 Гидразид изоникотиновой кислоты (ГИНК)	19,29	9,66	-8,94	49 Mg(БК-Н) ₂ ·4ТК·2H ₂ O	-226,59		-4,29
23 ГИНК+Zn	61,24	7,17	-5,99	50 Zn(C ₁₅ H ₃₁ COO) ₂ ·CO(NH ₂) ₂ ·CS(NH ₂) ₂	-449,70	9,07	-8,08
24 - Продукт конденсации амингуанидина сернокислого с уксусным альдегидами	-131,85	8,91	-8,52	51 Zn(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂ ·AA·ТК	-318,06	9,60	-8,45
25 - Продукт конденсации амингуанидина сернокислого с салициловым альдегидами	-153,86	8,82	-8,04	52 Zn(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂ ·AA·НТК·H ₂ O	-592,66	8,91	-4,82
26 Хлорид семикарбазона уксусного альдегида (ХСКУА)	-35,77	9,99	-9,98	53 - Zn(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂ ·K·ТК·H ₂ O.	-559,06	8,15	-4,79
27 ХСКУА+Zn	166,35	14,18	-4,22				

- - величина энергии в ккал/моль

Квантовохимическое исследование электронной структуры, строения и реакционных способностей изолированных шести наиболее устойчивых свободных и координированных форм молекул ФА, АА, ПА и продукта замещения пропионамида с ацетатом ртути (Рис.1) показывают, что при переходе от свободных молекул амида к координированным состояниям изменения распределений зарядов на атомах происходят согласно схемам:



Смещение электронной плотности амидного фрагмента формамида и ацетамида имеют симбатный характер. В молекуле координированного пропионамида смещение электронной плотности происходит в противоположную сторону от протонов аминной группы к атому азота с увеличением значения эффективного отрицательного заряда на атоме N₄ и повышением его полярности. Это приводит к увеличению подвижности протона и последующей миграции одного протона к атому кислорода, реализации имидоалкогольной формы. Данное свойство пропионамида при взаимодействии с ацетатом ртути (II) привело к образованию соединения состава Hg(C₂H₅CONH)₂. Валентные углы координационного узла имеют следующие значения O(1) Hg(12) O(13) – 133,6°; N(5) Hg(12) O(13) – 147,9°; O(13) Hg(12) N(17) – 59,8° и N(17) Hg(12) O(1) – 136,1°. При этом ион ртути (II) имеет искаженное тетраэдрическое окружение.

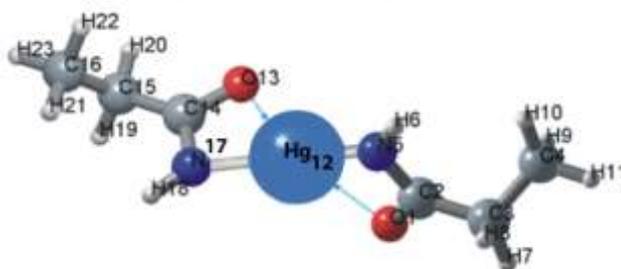


Рис. 1 Пространственная модель продукта замещения ацетата ртути с пропионамидом состава Hg(C₂H₅CONH)₂

Анализ результатов квантовохимического исследования свободных и координированных молекул МЭА и ДЭА (Рис.2), пространственных моделей соединений БСМЭА, СМЭА, БСДЭА (Рис.2) показал, что переход в координированное состояние и образование солей моно- и диэтаноламинов с серной и янтарной кислотами приводит к изменению зарядов на атомах, энергии связей, длин связей и валентных углов. Согласно расчетам, миграция протона между молекулами диэтаноламина и серной кислоты приводит к

существенному перераспределению заряда на атомах. Значение расстояния между атомами N₄, N₅ составляет 1,042 Å, что соответствует образованию анионно-катионного типа соединения. Проведенный анализ соединений этаноламинов с кислотами не только подтвердил ранее полученные по диаграммам растворимости данные, но и углубил исследования структуры этих соединений на электронно-молекулярном уровне.

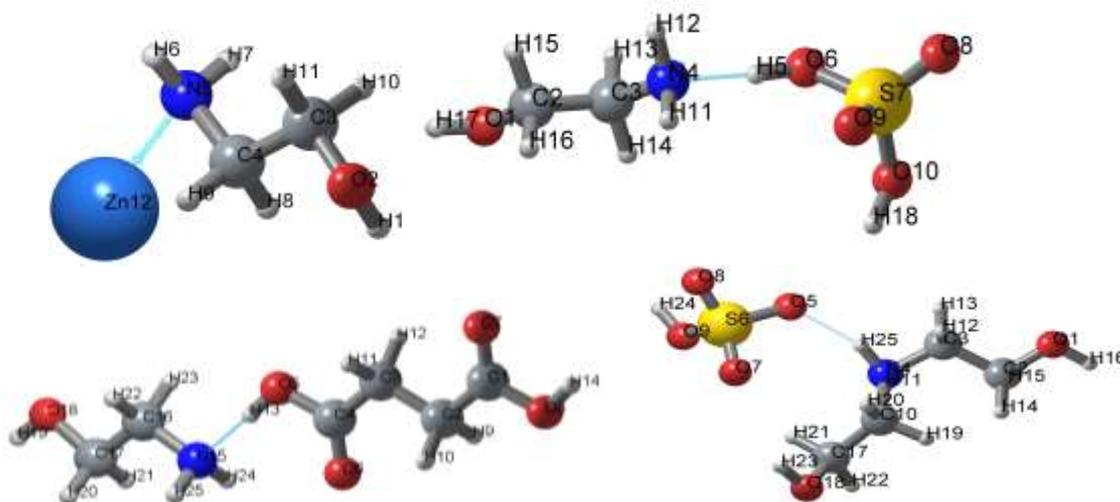


Рис. 2 Пространственные модели координированных форм молекул МЭА и ДЭА

Квантовохимическое исследование электронной структуры, строения и реакционной способности 9 наиболее устойчивых свободных и координированных молекул ММК, МДК, АНК, ГИНК дало новое представление о характере взаимодействия лигандов с атомом цинка. При этом атом цинка становится отрицательно заряженным. Значения энергии $Zn \leftarrow O = C - 16$, $Zn \leftarrow O = C - 18$, $Zn \leftarrow O = C - 19 - C=O \rightarrow Zn$, $Zn \leftarrow N - 23$ составляет -8,3226; -4,9223; -8,1708; -5,2340; -4,9000 и -4,9600 эВ, соответственно.

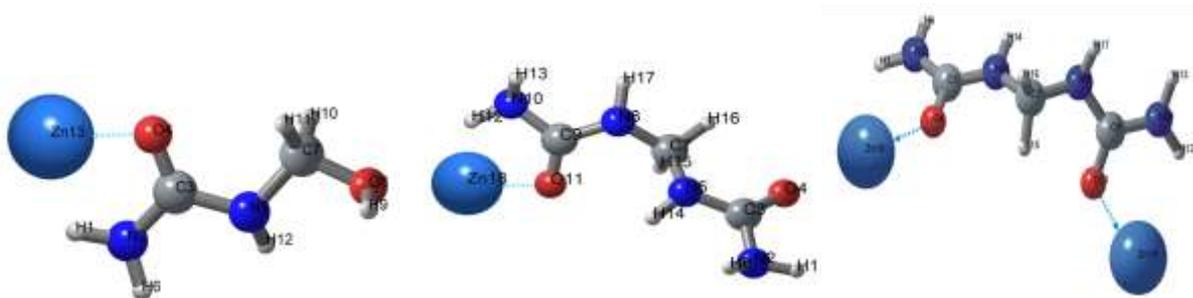


Рис. 3 Пространственные модели координированных форм молекул ММК и МДК

Отмечено, что в процессе координирования никотинамида к атому цинка не происходят конформационные изменения молекулы АНК (Рис.4). В то время как в молекуле 23 изменение значений валентных углов C(7) C(5) C(4), N(8) C(7) O(9), N(15) N(8) H(14) повышены на 120,85°, 119,18° и 119,40°

соответственно, что указывает на конформационные изменения молекулы ГИНК в процессе комплексообразования (Рис.4).

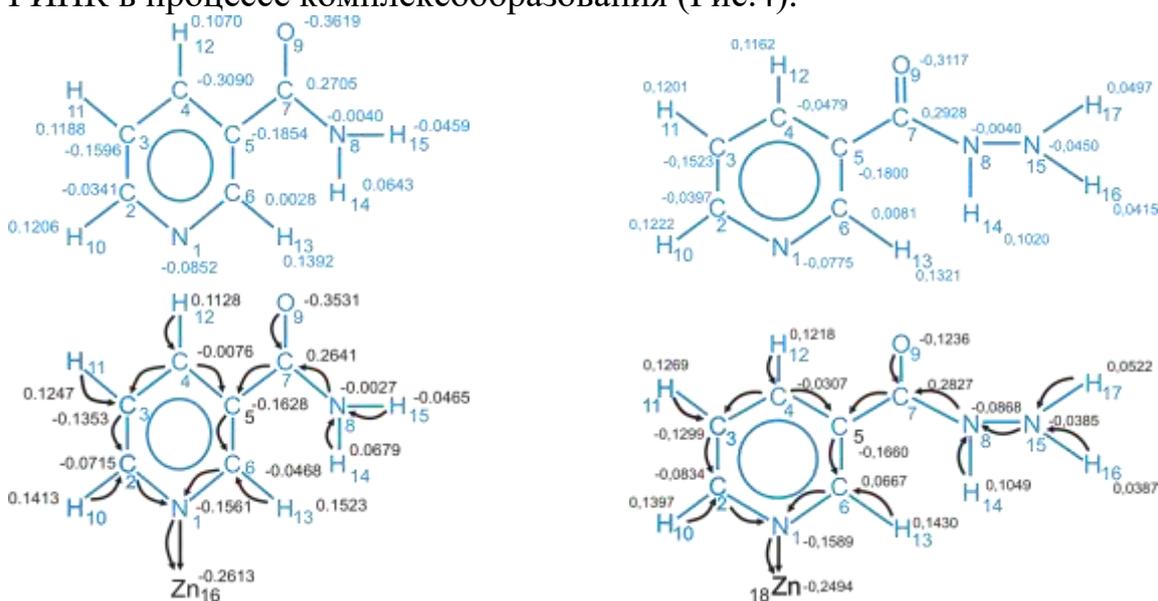


Рис. 4 Распределение зарядов по молекулам свободных и координированных форм АНК и ГИНК

По рассчитанному значению энергий связей (эВ) $Zn \leftarrow O$ (N) лиганды располагаются в ряду: ММК (-8,3206) > ГИНК (-4,9600) > МДК (-4,9223) > АНК (-4,9000) > ПА (-3,8373) > ФА (-3,7501) > МЭА (-3,0136).

Анализ результатов квантовохимической оптимизации свободных и координированных молекул продуктов конденсации амингуанидина уксусным и салициловым альдегидами и ряда семикарбазонов и тиосемикарбазонов наиболее устойчивой формы свидетельствует об изменении зарядов на атомах согласно схеме энергии связей, длин связей, валентных углов. В молекулах производных амингуанидина отмечено, что каждая группа сульфатного аниона окружена двумя катионами продуктов конденсации амингуанидина уксусным и салициловым альдегидами и одной молекулой воды за счет водородных связей (Рис.5). Образование сильных водородных связей $H_{21} - O_9$; $H_{23} - O_8$; $H_{16} - O_6$; $H_{18} - O_6$ и $H_{38} - O_{10}$, которые имеют энергии связей -0,8193, -2,6741, -2,6470, -2,6941 и -2,8808 эВ, наличие которых держит структуры молекулы. Значения энергии связей $Zn_{17} \leftarrow O_1$, $N_4 - 27$; $Zn_{23} \leftarrow O_1$, $N_4 - 29$; $Zn_{18} \leftarrow S_1$, $N_4 - 31$; $Zn_{15} \leftarrow S_1$, $N_4 - 33$; $Zn_{21} \leftarrow S_1$, $N_4 - 35$; $Zn_{23} \leftarrow S_1$, $N_4 - 37$; $Zn_{23} \leftarrow S_1 - 41$; $Zn_{23} \leftarrow S_1$, $N_4 - 42$ и $Zn_{30} \leftarrow S_1$, $N_4 - 44$ составляют -12,6280, -3,1860; -4,0031, -5,5203; -6,7565, -4,8753; -6,7570, -4,7790; -6,8350, -4,9760; -6,8075, -5,4589; -6,8145; -6,9625 -5,0610; -7,0051, -5,2394 эВ, соответственно.

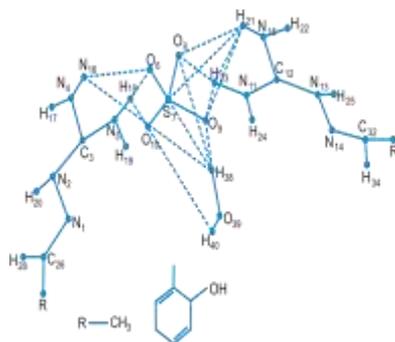
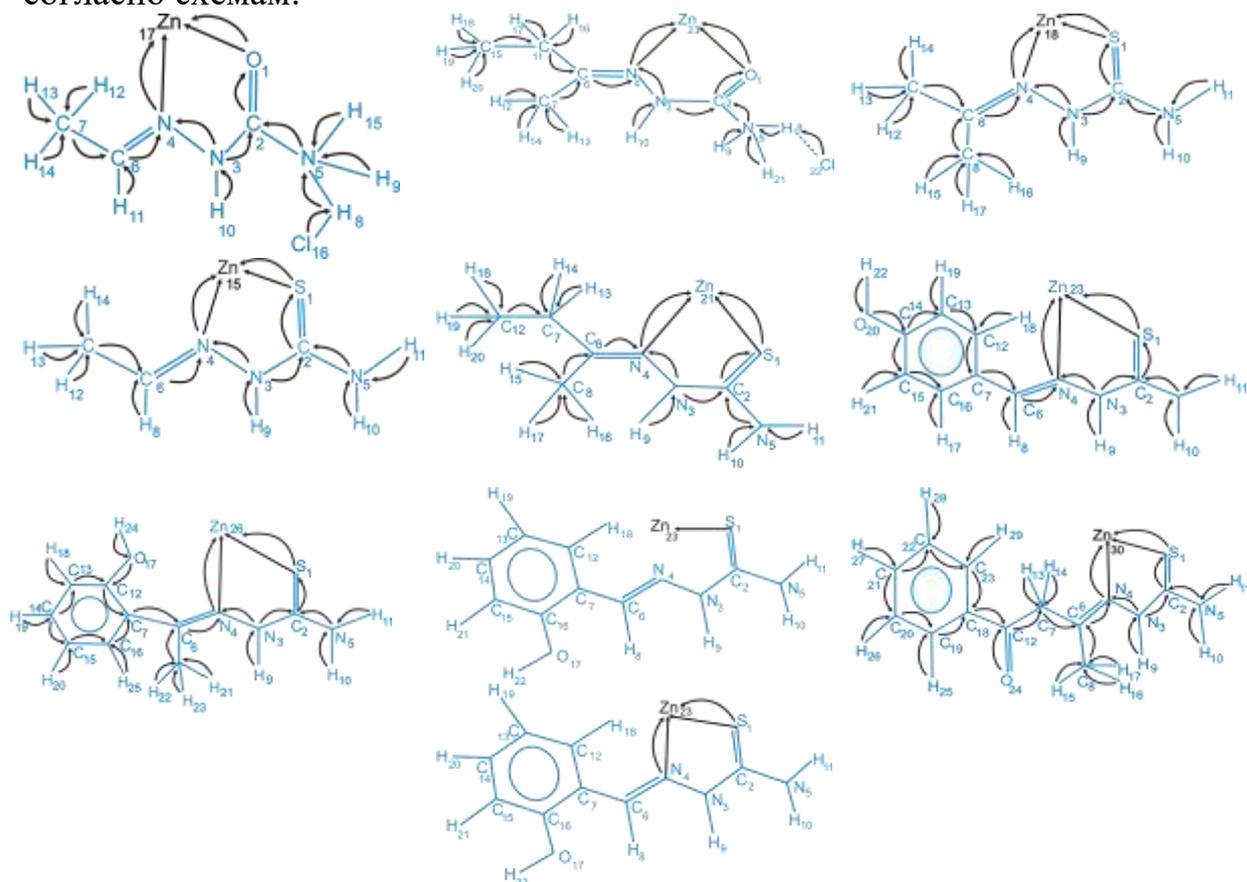


Рис. 5 Пространственная модель продукта конденсации аминоксидина сернокислого с уксусным и салициловым альдегидами

По сумме двух связей - $Zn \leftarrow N + Zn \leftarrow O(S)$ пятичленного кольца органические лиганды располагаются в следующей последовательности: СКУАХ (-15,8140) > ТСК n-ОБА (-12,2664) > ТСКБА (-12,2445) > ТСКСА (-12,0235) > ТСКМЭЖ (-11,8110) > ТСКА (-11,6318) > ТСКУА (-11,5360) > СКМЭЖХ (-9,5234). Изменения распределений зарядов на атомах происходят согласно схемам:



Квантовохимическое исследование молекул 9 наиболее устойчивых форм смешаннолигандных комплексов карбоновых кислот с производными карбамида дало возможность выбрать наиболее энергетически выгодные структуры соединений. Анализ значений энергии связей формиатных групп комплекса $Zn(HCOO)_2 \cdot 2HCONH_2$ показывает, что значения энергий связей O

(6) Zn (3); O (7) Zn (3); O (8) Zn (3); O (9) Zn (3) составляет -7,0429; -3,9597; -6,7318 и -4,2673 эВ. При такой последовательности длины связей имеют следующие значения 2,1028; 2,3974; 2,1269 и 2,3667 Å. В то время как, энергии связей Zn (3) O (2) и Zn (3) O (4) составляют -3,6740 и -3,5303 эВ и длины связей имеют 2,3713 и 2,3891 Å. Рассчитанные значения валентных углов O(2) Zn (3) O (8) – 84,636; O (2) Zn (3) O (9) – 87,121; O (2) Zn (3) O (4) – 179,981; O (2) Zn (3) O (6) – 95,906; O (2) Zn (3) O (7) – 91,366; O (8) Zn (3) O(6) – 177,020 и O (9) Zn (3) O (7) – 176,989 свидетельствуют о наличии определенного искажения октаэдрического окружения центрального иона. С изменением природы ацидолиганд, т.е. с переходом формиатной группы в ацетатные группы наблюдаются определенные изменения в значениях энергии связей всего координационного узла. Так, значения энергии связей и длины связей четырех ацетатных групп O (6) Zn (3), O (7) Zn (3), O (8) Zn (3) и O (9) Zn (3) составляют -7,0219; -4,0406; -6,9069; -4,2238 эВ и 2,1017, 2,3888, 2,1109, 2,3650 Å, соответственно. Значения энергии и длины связей Zn (3) O (2), Zn (3) O (4) составляют -3,7087, -3,6360 эВ и 2,3591, 2,3674 Å, соответственно. Определенное изменение происходит и в валентных углах O (4) Zn (3) O (6), O (4) Zn (3) O (7), O (4) Zn (3) O (2), O (4) Zn (3) O (8), O (4) Zn (3) O (9), O (9) Zn (3) O (7) имеют значения 84,177, 87,972, 179,980, 94,783, 95,559, 176,419, 178,556°, соответственно. Значение энергии связей окружения центрального атома Zn₁-O₂, O₂₂-Zn₁, S₁₁₂-Zn₁ и S₁₂₀-Zn₁ соответственно составляет -0,6500, -7,2739, -7,6135 и -7,6231 эВ. Валентные углы O₂₂Zn₁O₂, S₁₁₂Zn₁O₂, S₁₂₀Zn₁O₂ равны, соответственно, 132,55, 87,74 и 88,02°.

По характеру геометрическое окружение центрального иона молекулы стеарата имеет форму искаженного тетраэдра. Анализ зарядов на атомах молекулы Zn(C₅H₄NCOO)₂·2CO(NH₂)₂·(H₂O)₂ показывает, что отрицательное значение имеют атомы окружения центрального иона O(15), O(14), O(19), O(27), O(1) и O(49), -0,492, -0,476, -0,344, -0,187, -0,178 соответственно (рис. 3.37). Длины связей Zn(13) – O(15); Zn(13) – O(14); Zn(13) – O(19); Zn(13) – O(27); Zn(13) – O(1); Zn(13) – O(49) имеют значения 1,9824; 1,9900; 2,1018; 2,0970; 2,1361 и 2,1337Å соответственно. Оптимизированная пространственная модель показывает, что координационный узел центрального иона имеет искаженное октаэдрическое окружение, о чем свидетельствуют валентные углы связей.

На рис. 5 приведены пространственные модели и распределение зарядов на атомах в комплексах цинк стеаратов и бензоатов с амидами.

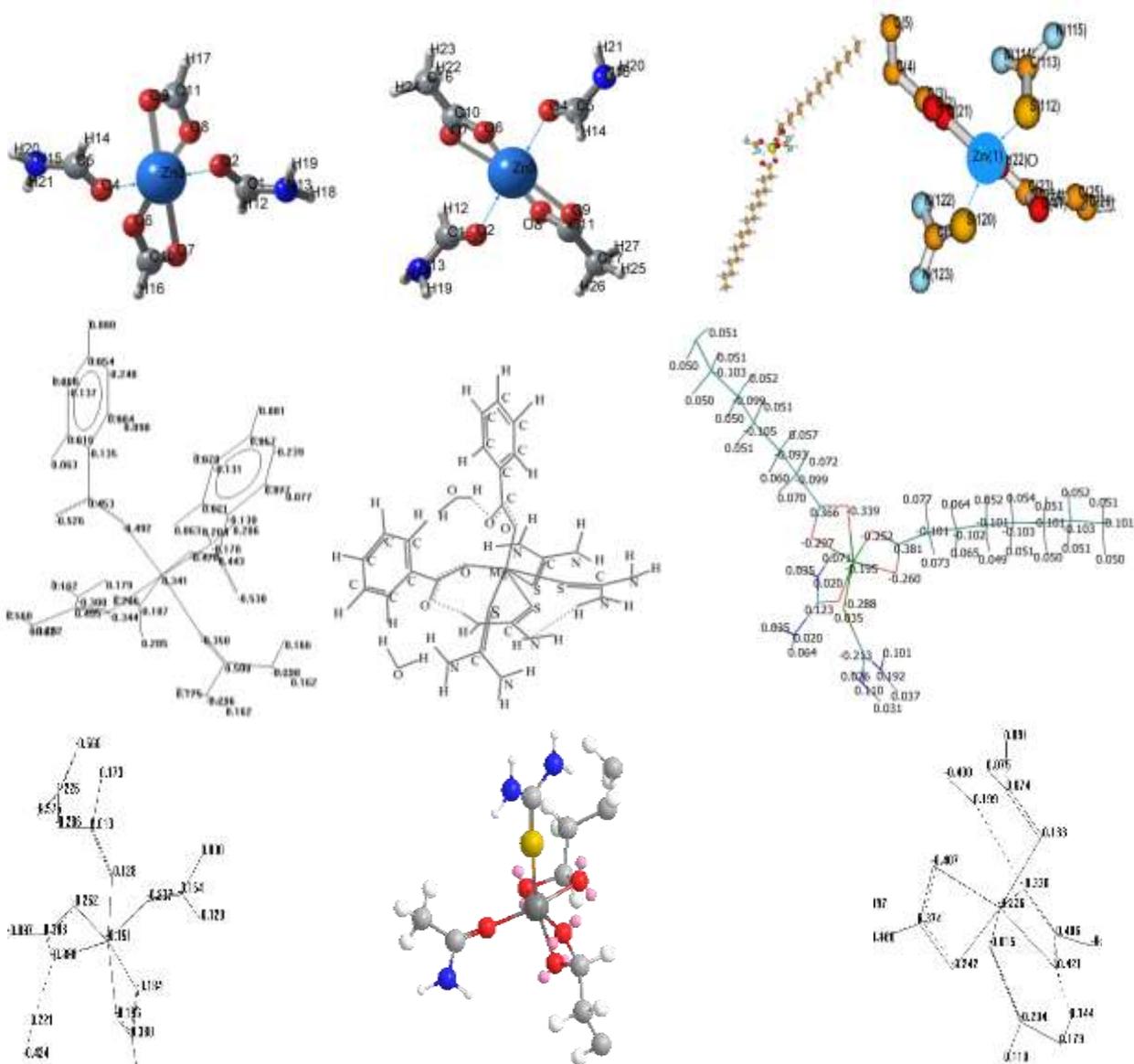


Рис. 6 Пространственные модели и распределение зарядов на атомах в комплексах цинк стеаратов и бензоатов с амидами

Рассмотренный комплекс никотината цинка с карбамидом состава $Zn(C_5H_4NCOO)_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot (H_2O)_2$ обладает стимулирующей активностью, что важно для повышения урожайности хлопчатника. Основываясь на зарядовом приближении, можно предположить, что координация к центральному атому в молекуле комплекса бензоата цинка и тиокарбамида должна проходить через атом серы, а молекулы бензоата координируются монодентатно с образованием водородных связей с атомом водорода тиокарбамида и молекулой гидратной воды. Одна молекула участвует в водородных связях, а другая взаимодействует с помощью электростатического или дипольного взаимодействия, не принимая участия в системе водородных связей.

В разноамидных комплексах жирных кислот молекул кислотных анионов стеариновой кислоты координированы бидентатно-циклическим способом. Два координационных места заполняются двумя различными амидами кислот. Геометрия окружения центрального иона имеет форму искаженного октаэдра. Исключение составляет соединение АА, ТК и стеарата цинка, характер окружения которого представляет сильно искаженную тригонально-пирамидальную конформацию, за счет достаточно сильного удаления молекулы ацетамида от иона цинка по сравнению с тиокарбамидом. В соединениях стеаратов с АА и НТК, а также К и ТК одна молекула воды образует водородную связь с атомом кислорода карбоксильной группы стеарата цинка. Обнаружено, что распределение зарядов отличается для двух молекул стеарата цинка. Возможно, это обусловлено пространственными препятствиями, так как один из атомов кислорода лежит в аксиальной, а другой в экваториальной плоскостях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые методами квантовохимического анализа изучены 53 свободных и координированных молекул формамида, ацетамида, пропионамида, комплекса ацетата ртути с пропионамидом состава $Hg(C_2H_5CONH)_2$, моноэтанолamina, диэтанолamina, их соединений с серной и янтарной кислотой, монометилкарбамида, метилендикарбамида, никотинамида, гидразида изоникотиновой кислоты, производных гуанилгидразонов, семикарбазонов, тиосемикарбазонов, комплексных соединений карбоксилатов цинка и магния с амидами.

2. Рассчитаны и обсуждены энергетические параметры: теплота образования, электронная энергия, полная энергия, энергия отталкивания ядер, потенциал ионизации, энергия верхних занятых и нижних вакантных молекулярных орбиталей, а также распределение зарядов на атомах, длин, энергии связей и валентные углы.

3. На основании изучения электронной структуры и реакционной способности формиата и ацетата цинка с формамидом, стеарата, никотината цинка с карбамидом и тиокарбамидом, бензоата магния с тиокарбамидом, смешанноамидных комплексных соединений пальмитата, олеата, стеарата цинка с ацетамидом, карбамидом и тиокарбамидом, выявлены наиболее энергетически выгодные строения координационных соединений. Представлены новые данные по значению энергий связей атомов кислорода формиатной и ацетатной групп в формамидных комплексах цинка.

4. По рассчитанному значению энергий связей $Zn \leftarrow O(N)$ лиганды располагаются в ряду: ММК > ГИНК > МДК > АНК > ПА > ФА > МЭА. По сумме двух связей - $Zn \leftarrow N + Zn \leftarrow O(S)$ пятичленного кольца органические лиганды располагаются в следующей последовательности: СКУАХ > ТСК n-ОБА > ТСКБА > ТСКСА > ТСКМЭК > ТСКА > ТСКУА > СКМЭКХ.

5. Установлено, что проанализированные результаты квантово-химических расчетов необходимы не только как справочные данные, но и послужат для синтеза новых комплексных соединений типа замещения, анионно-катионного характера, конформационного изменения и определения наиболее реальных строений биологических активных соединений, а также для интерпретации ИК-спектров поглощения органических и координационных соединений.

6. Показано применение полученных результатов исследований на практике.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Азизов Т.А., Дуйсебекова А.Т., Гулбаев Я.И. Квантовохимическое исследование строения и электронной структуры свободной изолированной молекулы тиосемикарбазона о-оксиацетофенона // Узб. хим. журн. - Ташкент, 2002. - №2. - С. 49-52.

2. Жапаров О.Т., Дуйсебекова А.Т., Мурзубраимов Б., Токтомаматов А.Т., Брусков В.П. Квантовохимическое исследование продукта конденсации аминогуанидина серноокислого с салициловым альдегидом // Вестник Ошского государственного университета. - Ош, Киргизия 2002. - №4. - С. 41-47.

3. Азизов Т.А., Ибрагимова М.С., Дуйсебекова А.Т., Гулбаев Я.И., Шарипов Х.Т. Синтез и исследование некоторых тиосемикарбазонов // Нац. унив. Уз. им. М. Улугбека: Тез. докл. Респ. науч. конф. 28-29 ноября 2002. - Ташкент, 2002. - С. 63-65.

4. Дуйсебекова А.Т., Азизов Т.А., Гулбаев Я.И., Брусков В.П. Квантовохимическое исследование состояния аниона серной кислоты и молекулы воды в соединении моногидрата серноокислого аминогуанидина уксусного альдегида // Термезский государственный университет «Актуальные проблемы аналитической химии»: I Республиканская научно-практическая конференция, посвященная 70-летию академика А.Г. Ганиева. - Термез, 2002. - С. 68-70.

5. Дуйсебекова А.Т., Гулбаев Я.И., Азизов Т.А. Квантовохимическое исследование электронной структуры свободной и координированной молекул хлорида семикарбазона уксусного альдегида // Вестник Международного казахско-турецкого унив. им. Х.А.Ясави. - Туркестан, 2003. - №4. - С. 39-42.

6. Дуйсебекова А.Т., Шодмонова Ш.К., Азизов Т.А., Исматов Д.Н. Квантовохимическое исследование электронной структуры свободной и координированной молекул тиосемикарбазон уксусного альдегида // Хим. и хим. техн. - Ташкент, 2005. - №1. - С. 18-21.

7. Азизов Т.А., Дуйсебекова А.Т., Баешов А.А., Сулейманова Г.Г. Квантовохимическое исследование электронной структуры свободной и

координированной молекул тиосемикарбазона метилэтилкетона // Термезский государственный университет «Актуальные проблемы аналитической химии»: II Республиканская научно-практическая конференция, посвященная 75-летию академика А.Г. Ганиева 19-21 апрель 2005. - Термез, 2005. - С. 296-298.

8. Азизов Т.А., Дуйсебекова А.Т., Баешов А.А. Квантовохимическое исследование электронной структуры свободной и координированной молекул хлорида семикарбазона метилэтилкетона // Термезский государственный университет «Актуальные проблемы аналитической химии»: II Республиканская научно-практическая конференция, посвященная 75-летию академика А.Г. Ганиева 19-21 апрель 2005. - Термез, 2005. - С. 380-382.

9. Дуйсебекова А.Т. Квантовохимическое исследование молекулы комплексного соединения бензоата магния с тиокарбамидом // Науч. журн. «Поиск». - Алматы, 2009. - №(1). - С. 14-17.

10. Азизов Т.А., Дуйсебекова А.Т., Азизов О.Т., Миркамилов Ш.М. Квантовохимическое исследование комплексного соединения стеарата цинка с тиокарбамидом // Сборник трудов Республиканской научно-технической конференции «Технологии переработки местного сырья и продуктов» Таш. хим. тех. инст. - Ташкент, 2009. - С. 296-300.

11. Дуйсебекова А.Т. Квантовохимическое исследование свободных и координированных молекул тиосемикарбазона ацетона // Науч. журн. «Поиск». - Алматы, 2010. - №2. - С. 31-33.

12. Дуйсебекова А.Т., Азизов Т.А. Квантовохимическое исследование строения, электронной структуры и реакционной способности свободных и координированных молекул некоторых производных гуанилгидразона, семи- и тиосемикарбазона // Самаркандский государственный медицинский институт: Научно-практическая конф. молодых ученых 2 марта 2010. - Самарканд, 2010. - С. 20-21.

13. Азизов О.Т., Дуйсебекова А.Т., Мячина О.В., Азизов Т.А., Сулейманова Г.Г., Азизжанов Х.М., Хасанов Ш.Б. Квантовохимическое исследование электронной структуры и реакционной способности ряда свободных и координированных молекул N, O, S – содержащих органические соединения // Институт химии растительных веществ имени акад. С.Ю. Юнусова АН РУз: конф. «Актуальные проблемы химии природных соединений» 12-13 октября 2010. - Ташкент, 2010. - С. 141-142.

14. Дуйсебекова А.Т. Квантовохимическое исследование электронной структуры и реакционной способности свободной и координированной молекул гидразида изоникотиновой кислоты // Вестник Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева. - Астана, 2011. - № 2(81). - С. 295-299.

15. Азизов Т.А., Азизов О.Т., Дуйсебекова А.Т., Ибодуллоева М.И., Ибодуллоева Т.А., Туракулов Ж.У., Ибрагимова М.Р., Хасанов Ш.Б., Азизжанов Х.М., Джуманазарова З.К., Холматов Д.С., Холмуродова Д.,

Сулейманова Г.С., Дустматова А.Д., Шомуродов Ф.С. Смешаннолигандные координационные соединения солей ряда макро- и микроэлементов // Сборник трудов I Республиканской научно-технической конференции, Ургенчский государственный университет. - Ургенч, 2011. - С. 8-9.

16. Дуйсебекова А.Т. Квантовохимический анализ производных тиокарбамидов, семикарбазонов и тиосемикарбазонов // II Материалы международной научно-практической конференции: «Инновационные технологии в науке и образовании». - Чимкент, 2011. - С. 238-242.

Кимё фанлари номзоди илмий даражасига талабгор Дуйсебекова Акнур Турсынбаевнанинг 02.00.04 - Физикавий кимё ихтисослиги бўйича «**Квант кимёвий усул билан органик лигандлар вакилларининг эркин, моделкоординацияланган ва координацион бирикмаларини таҳлили**» мавзусидаги диссертациясининг

РЕЗЮМЕСИ

Таянч (энг муҳим) сўзлар: квант кимёвий тадқиқот, ҳосил бўлиш энергияси, юқори банд молекуляр орбитал, қуйи вакант молекуляр орбитал, атом заряди, боғ энергияси.

Тадқиқот объектлари: эркин ва координацияланган амидлар, этаноламинлар, гуанилгидразон, семикарбазон ва тиосемикарбазонлар ҳосилалари, рух ва магний карбоксилатларини амидли комплекс бирикмалари.

Ишнинг мақсади: таркибида азот, кислород, олтингугурт тутувчи айрим органик бирикмалар вакилларини эркин ва координацияланган молекулаларини квант кимёвий тадқиқоти.

Тадқиқот усуллари: МОРАС 7 пакетидаги РМЗ ярим эмперик усул.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: илк бор 53 эркин ва координацияланган формаид, ацетаид, пропионаид, симоб ацетатини пропионаид билан ҳосил қилган $Hg(C_2H_5CONH)_2$ таркибли комплекси, моноэаноламин, диэаноламин, уларнинг сульфат, қаҳрабо кислотали бирикмалари, монометилолкарбаид, метилендикарбаид, никотинаид, изоникотин кислотасининг гидразиди, гуанилгидразон, семикарбазон, тиосемикарбазон ҳосилалари, рух ва магний карбоксилатларининг амидли комплекс бирикмалари квант кимёвий ҳисоблашлар асосида тадқиқ қилинган. Энергетик курсаткичлар ҳисобланган ҳосил бўлиш энергияси, электрон энергия, тўлиқ энергия, ядродан итарилиш энергияси, ионланиш потенциали, юқори банд ва қуйи вакант молекуляр орбиталлар энергияси ҳамда атомларда зарядларнинг тақсимланиши, боғнинг узунлиги, энергияси, валент бурчаклар аниқланиб муҳокама қилинган.

Амалий аҳамияти: оптималлашган квант кимёвий натижалар таҳлили нафақат маълумотнома балки алмашиниш турига оид, анион-катион характердаги, конформацион ўзгаришли ва биологик фаол янги комплекс бирикмаларнинг синтези учун ҳамда органик ва координацион бирикмаларнинг ютилиш ИК-спектрларини изоҳлашда хизмат қилади.

Татбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самародорлиги: биологик фаолликни намоён қилувчи, барқарор кимёвий бирикмалар синтезини квант кимёвий натижалар асосида режалаштириш мумкин. Олинган натижаларни маълумотнома асосида қўллашга далолатнома олинган.

Қўлланиш (фойдаланиш) соҳаси: физик кимё ва қишлоқ хўжалиги.

РЕЗЮМЕ

диссертации Дуйсебековой Акнур Турсынбаевны на тему: «**Анализ свободных, модельнокоординированных и координационных соединений представителей органических лигандов квантовохимическим методом**» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Ключевые слова: квантовохимическое исследование, теплота образования, верхняя занятая молекулярная орбиталь, нижняя вакантная молекулярная орбиталь, заряд атома, энергия связи.

Объекты исследования: свободные и координированные амиды, этаноламины, производные гуанилгидразонов, семикарбазонов и тиосемикарбазонов, амидные комплексные соединения карбоксилатов цинка и магния.

Цель работы: анализ результатов квантовохимических расчетов свободных и координированных молекул некоторых представителей N, O, S – содержащих органических соединений.

Методы исследования: полуэмпирический метод PM3 в пакете программ MORAC 7.

Полученные результаты и их новизна: впервые методами квантовохимического анализа изучены 53 свободных и координированных молекул формамида, ацетамида, пропионамида, комплекса ацетата ртути с пропионамидом состава $Hg(C_2H_5CONH)_2$, моноэтанолamina, диэтанолamina, их соединений с серной и янтарной кислотами, монометилкарбамида, метилендикарбамида, никотинамида, гидразида изоникотиновой кислоты, производных гуанилгидразонов, семикарбазонов, тиосемикарбазонов, комплексных соединений карбоксилатов цинка и магния с амидами. Рассчитаны и обсуждены энергетические параметры: теплота образования, электронная энергия, полная энергия, энергия отталкивания ядер, потенциал ионизации, энергия верхних занятых и нижних вакантных молекулярных орбиталей, а также распределение зарядов на атомах, длин, энергии связей, валентные углы.

Практическая значимость: проанализированные результаты квантовохимической оптимизации необходимы не только как справочные данные, но и служат для синтеза новых комплексных соединений типа замещения, анионно-катионного характера, конформационного изменения и биологической активности и для интерпретации ИК-спектров поглощения органических и координационных соединений.

Степень внедрения и экономическая эффективность: синтез устойчивых химических соединений, проявляющих биологическую активность может быть планирован на основе квантовохимических расчетов. Получен акт об использовании полученных результатов в качестве справочных данных.

Область применения: физическая химия и сельское хозяйство.

RESUME

Thesis of Duysebekova Aknur Tursunbaevna on the scientific degree competition of the doctor of philosophy in chemistry on specialty 02.00.04 – Physical chemistry subject: «**Analysis of free, coordination model and coordination compounds of organic ligands of representatives by the quantum-chemical methods**»

Key words: quantum chemical research, heat of formation, top occupied molecular orbital, bottom vacant molecular orbital, an atom charge, bond energy.

Subjects of research: free and coordinated amides, ethanolamine's, guanilehydrozone, semicarbazone, thiosemicarbazones, amide complex substances of zinc and magnesium carboxylates.

Purpose of work: analysis of the results of computations quantum chemical research of free and coordinated representatives of some N, O, S – containing organic substances.

Methods of research: semiempirical method of PM3 in MOPAC 7.

The results obtained and their novelty: for the first time by methods of quantum chemical analysis 53 free and coordinated molecules of formamide, acetamide, propionamide, a mercury acetate complex with propionamide of $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CONH})_2$ composition, of monoethanolamine, diethanolamine, of their compounds with sulfuric and amber acid, of monomethylolcarbamide, methyldicarbamide, nicotineamide, of hydrazine is nicotinic acid, of guanilehydrazone derivatives, semicarbazones, thiosemicarbazones, of zinc and magnesium carboxylate with amides complex compounds. Are studied power parameters are expected and discussed: heat of formation, the electronic energy, full energy, energy of repulsion of atomic nuclear, ionization potential, energy of top occupied and bottom vacant molecular orbital's as well as atoms charges distribution, bond lengths, bonds energy, valence corners.

Practical value: analyzed results of quantum chemical optimization are necessary not only as a reference data but they serve for synthesis of a new complex compounds of a replacement type of anion-cation character conformation change and biological activity and for interpretation of absorbing organic and coordinated compounds spectra.

Degree of embed and economic effectivity: synthesis of the steady chemical compounds showing biological activity can be planned on a basis of quantum chemical calculations. The certificate about application of the results obtained as help data is received.

Field of application: physical chemistry and agriculture.

Соискатель: