

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2021.84.6.11876

РАСЧЕТЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОЕДИНЕНИЯ
АНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С КРОТОНАЛЬДЕГИДОМ**Назаров Нурулло Ибодуллоевич**

ст. преп.,

Бухарский государственный университет,

Республика Узбекистан, г. Бухара

E-mail: nazarov.nurullo@list.ru**Бекназаров Хасан Сойибназарович**

д-р техн. наук,

Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

Ортиков Шерзод Шароф узли

преподаватель,

Бухарский государственный университет,

Республика Узбекистан, г. Бухара

Мирзаева Гулрух Ахтамовна

преподаватель, академический лицей при

Бухарском инженерно-технологическом институте,

Республика Узбекистан, г. Бухара

THE CALCULATION OF QUANTUM CHEMICAL PARAMETERS OF COMPOUNDS
OF ANTHRANILIC ACID WITH CROTONALDEHYDE**Nurullo Nazarov**

Senior teacher, Bukhara state University,

Bukhara, Uzbekistan

Khasan Beknazarov

Doctor of technical Sciences,

Tashkent research Institute of chemical technology,

Uzbekistan, Tashkent

Sherzod Ortiqov

Teacher, Bukhara state University,

Bukhara, Uzbekistan

Gulrukh Mirzayeva

Teacher,

Academic Lyceum at Bukhara Engineering Technological Institute,

Bukhara, Uzbekistan

АННОТАЦИЯ

На примере молекулы кротонилиденимин-о-бензойной кислоты с использованием программы Chem3D Pro предлагаются алгоритмы и результаты расчетов некоторые эмпирических и полуэмпирических орбитальных свойств молекулы. Определены длина и угловые соотношения связей, оптимизированы и вычислены энергии молекулы, осуществлены кванто-химические расчеты изучаемой молекулы методом MM2.

ABSTRACT

Some empirical and semi-empirical orbital properties of the crotonylidenimine-o-benzoic acid molecule were calculated using the Chem3D Pro program. The length and angular relations of bonds, optimization and calculation of the energy of the molecule, and quantum-chemical calculations of the studied molecule by the MM2 method are shown.

Ключевые слова: антралиловая кислота, кротоновый альдегид, соединение, молекула, заряд, структура, квантово-химические параметры, квантово-химический расчет.

Keywords: anthranilic acid, croton aldehyde, compound, molecule, charge, structure, quantum chemical parameters, quantum chemical calculation.

Метод квантовой химии традиционно используется для изучения фотофизических свойств линейных и угловых аминов с сопряженными внешними карбонильными соединениями. Основой применения теоретического подхода являются концепции и методы квантовой химии и теория безизлучательных переходов в многоатомных органических молекулах.

Эмпирические и полуэмпирические орбитальные свойства синтезированного кротонылиденимин-о-бензойной кислоты (КБК) изучили с помощью созданного нами алгоритма.

На **первом** этапе алгоритма исследований создаётся молекулярная структура в химическом редакторе ChemDraw Ultra 12.0. При активировании пункта «Convert Structure to Name» главного меню «Structure» программа выдает химическое название: 2-(((E)-but-2-en-1-ylidene)amino)benzoic acid [1].

Молекулярные модели 2-(((E)-бутен-2-1-илиден)амино)бензойной кислоты, полученные с помощью программ ChemDraw Ultra 12.0 и Chem3D Pro 12.0, представлены на рис. 1. Этот этап у нас будет **вторым** алгоритмом [2, 3].

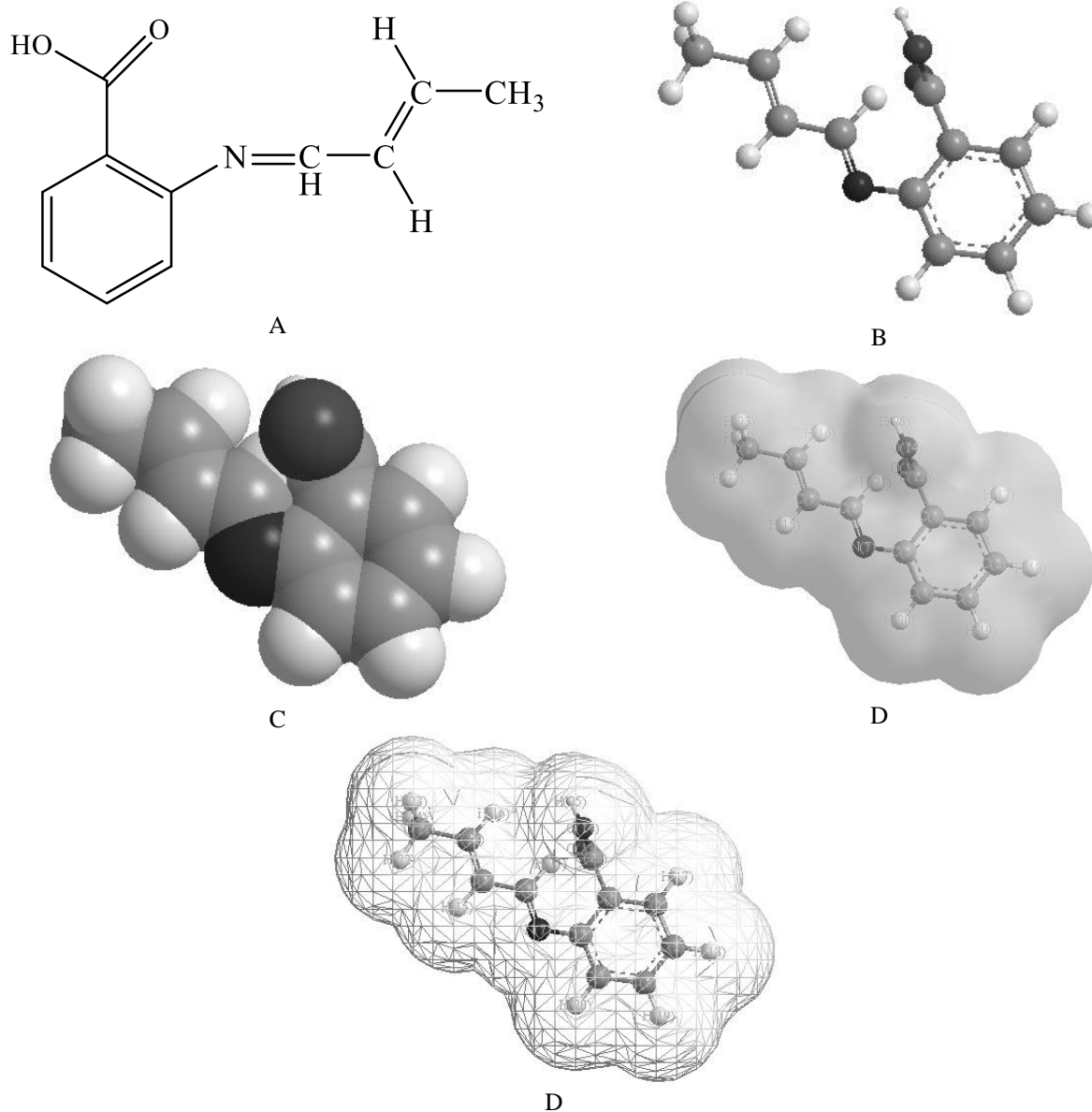
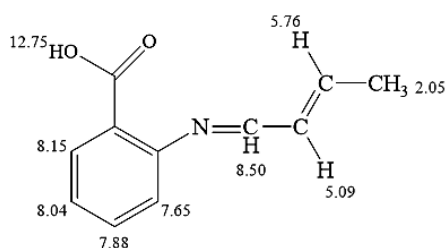
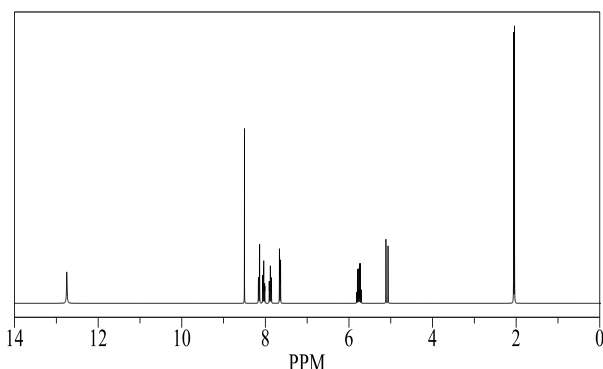


Рисунок 1. 2-(((E)-бутен-2-1-илиден)амино)-бензойная кислота:
 а - исходная формула; б - шаростержневая; в - пространственно заполненная;
 д - прозрачная с границей ван-дер-ваальсова радиуса.

Квантово-химические расчеты позволяют делать некоторую оценку, которая зачастую отражает реальное положение вещей.

ChemNMR ^1H Estimation

Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough



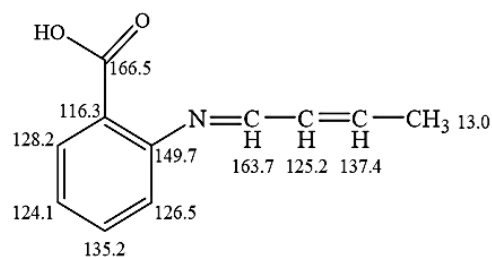
Protocol of the H-1 NMR Prediction (Lib=SU Solvent=DMSO 300 MHz):

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
OH	12,75	11,00	carboxylic acid
		1,00	1 -C*R
		0,75	general corrections
CH	7,65	7,26	1-benzene
		-0,10	1 -N=C
		0,21	1 -C(=O)O
		0,28	general corrections
CH	8,15	7,26	1-benzene
		0,00	1 -N=C
		0,87	1 -C(=O)O
		0,02	general corrections
CH	7,88	7,26	1-benzene
		0,00	1 -N=C
		0,34	1 -C(=O)O
		0,28	general corrections
CH	8,04	7,26	1-benzene
		-0,05	1 -N=C
		0,21	1 -C(=O)O
		0,62	general corrections
CH	8,50	7,50	aldimine
CH3	2,05	1,00	1 -1:C*C*C*C*C*1
		0,86	methyl
		0,85	1 alpha -C=C
		0,34	general corrections
H	5,09	5,25	1-ethylene
		?	1 unknown substituent(s)
		-0,22	1 -C cis
		0,06	general corrections
H	5,76	5,25	1-ethylene
		?	1 unknown substituent(s)
		0,45	1 -C gem
		0,06	general corrections

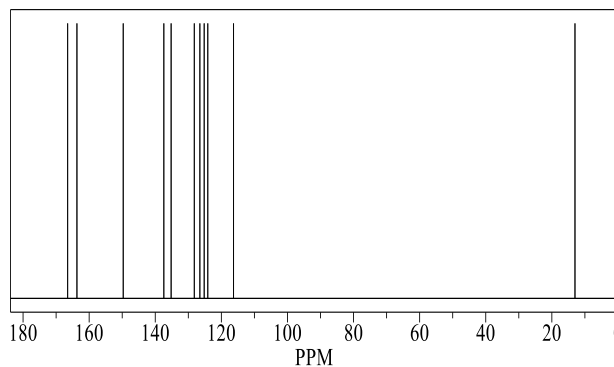
1H NMR Coupling Constant Prediction

shift	atom index	coupling partner	constant and vector
12,75	14		
7,65	4		
8,15	1	3 7,5 H-C*C-H	
		2 1,5 H-C*CH*C-H	
7,88	3	2 7,5 H-C*C-H	
		3 1,5 H-C*CH*C-H	
8,04	2	4 7,5 H-C*C-H	
		2 7,5 H-C*C-H	
		1 1,5 H-C*CH*C-H	
8,50	8	1 7,5 H-C*C-H	
2,05	11	3 7,5 H-C*C-H	
		4 1,5 H-C*CH*C-H	
5,09	15	16 6,4 H-CH2-C(sp2)-H	
		8 6,2 H-C(sp2)-C-H	
		16 15,1 H>C=C>H	
5,76	16	15 15,1 H>C=C>H	
		11 6,4 H-C(sp2)-CH2-H	

На третьем этапе алгоритма выполнено построение молекулы в ChemDraw Ultra 12.0 и оценен его спектр протонного магнитного резонанса (рис. 2.).

ChemNMR ^{13}C Estimation

Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough



Protocol of the C-13 NMR Prediction: (Lib=S)

Node	Shift	Base + Inc.	Comment (ppm rel. to TMS)
C	149,7	128,5	1-benzene
		20,5	1 -N=C
		1,6	1 -C(=O)-O
		-0,9	general corrections
C	116,3	128,5	1-benzene
		-6,5	1 -N=C
		2,1	1 -C(=O)-O
		-7,8	general corrections
CH	126,5	128,5	1-benzene
		-6,5	1 -N=C
		-0,1	1 -C(=O)-O
		4,6	general corrections
CH	128,2	128,5	1-benzene
		1,3	1 -N=C
		1,6	1 -C(=O)-O
		-3,2	general corrections
CH	135,2	128,5	1-benzene
		1,3	1 -N=C
		5,2	1 -C(=O)-O
		0,2	general corrections
CH	124,1	128,5	1-benzene
		-1,5	1 -N=C
		-0,1	1 -C(=O)-O
		-2,8	general corrections
C	166,5	166,0	1-carboxyl
		6,0	1 -1:C*C*C*C*C*1
		-5,5	general corrections
CH	163,7	162,8	1-imine
		0,9	1 -C=C
		0,0	1 -C*R from N-imine
CH	125,2	123,3	1-ethylene
		?	1 unknown substituent(s)
		-7,4	1 -C
		9,3	general corrections
CH	137,4	123,3	1-ethylene
		?	1 unknown substituent(s)
		9,4	1 -C
		4,7	general corrections
CH3	13,0	-2,3	aliphatic
		19,5	1 alpha -C=C
		-2,4	1 gamma -C=N
		-1,8	general corrections

Рисунок 2. Оценка ЯМР спектра молекулы 2-((E)-бутен-2-1-илиден)амино)-бензойной кислоты

В программе Chem3D Pro 12.0 с использованием расширенной и модифицированной версии силового поля MM2 методом молекулярной механики произведены оптимизация геометрии и конформационный анализ КБК [5,12].

Для расчетов методом молекулярной механики и молекулярной динамики в Chem3D Pro 12.0 в меню строки Calculations существует пункт MM2, в котором имеются соответствующие пункты Minimize Energy для оптимизации геометрии молекулярной системы и Molecular Dynamics для запуска алгоритма молекулярной динамики.

Теоретические расчеты длин связей, валентных и торсионных углов, а также конформацию молекулы и минимум энергии определяли в следующем четвертом алгоритме. Для этого выбираем из строки меню Calculations в пункте меню MM2 пункт Molecular Dynamics и запускаем Run (Calculations → MM2 → Molecular Dynamics → Run). В закладке Dynamics все опции открывшейся формы, принятые по умолчанию, оставляли без изменения: Step

interval (Размер шага интегрирования) – 2 fs (фемтосекунды); Frame interval (Интервал снятия данных) – 10 fs; Terminate After 10000 steps (Остановить после 10000 шагов); Heating/Cooling Rate – 1.000 Kcal/atom/ps (Скорость нагревания/охлаждения, ккал/атом/пс); Target Temperature (Целевая температура) – 300 К. В закладке Job Type отключаем пункт Record Every Iteration с тем, чтобы не сохранялась молекулярно-динамическая траектория. По результатам алгоритма видно, что при увеличении температуры от 64.848±1.26 до 273.2± 3.51 К кинетическая энергия молекулы уменьшается от 67.297 до 29.5555 кДж/моль [6, 7,11].

Далее проводили оптимизацию геометрии молекулы и расчет геометрических параметров эмпирическим методом молекулярной механики, выбрав «Minimize Energy» в пункте MM2 или последовательно используя программу молекулярной механики (Calculations → MM2 → Minimize Energy → Run).

Результаты вычислений пятого алгоритма оформляем в виде таблицы 1.

Таблица 1.

Результаты анализа Minimize Energy

English language	Russian language	Properties
Stretch:	Растянуть:	1.5417
Bend:	Изгиб:	10.6441
Stretch-Bend:	Стретч-Бенд:	0.1547
Torsion:	Торсион:	0.1156
Non-1,4 VDW:	Non-1,4 VDW:	3.4133
1,4 VDW:	1,4 VDW:	12.0694
Dipole/Dipole:	Диполь / Диполь:	1.6167
Total Energy:	Общая энергия:	29.5555 kcal/moll

Нами проведен расчет геометрических параметров (длины связей, валентные и торсионные углы) и конформационный анализ для КБК в специализированном приложении Chem3D Pro 12.0 программного комплекса ChemOffice Ultra [4] с использованием расширенной и модифицированной версии силового поля MM2 методом молекулярной механики.

Структурную формулу копировали в буфер обмена, а затем вставляли в окно визуализации

Chem3D Pro 12.0. Молекула автоматически преобразует ее в трехмерный вид. Программа допускает различные способы визуализации трехмерной модели. Для того чтобы присвоить всем длинам связей и валентным углам стандартные для соответствующих элементов значения (табл.2), необходимо выделить в программе соединение и активировать функцию «Clean Up Structure»[8,9].

Таблица 2.

Результаты анализа Internal Coordinates

Atom	Bond Atom	Bond Length (°A)	Angle Atom	Angle (°)	2nd Angle Atom	2nd Angle (°)	2nd Angle Type
C(1)							
C(2)	C(1)	1.340					
C(3)	C(2)	1.336	C(1)	119.038			
C(4)	C(3)	1.339	C(2)	118.660	C(1)	3.542	Dihedral
C(5)	C(4)	1.354	C(3)	123.151	C(2)	-0.135	Dihedral
C(6)	C(1)	1.354	C(2)	123.106	C(3)	-1.693	Dihedral
N(7)	C(5)	1.273	C(4)	109.141	C(6)	132.884	Pro-S
C(12)	C(6)	1.374	C(1)	116.193	C(5)	125.984	Pro-S
C(8)	N(7)	1.264	C(5)	128.567	C(4)	-153.434	Dihedral

Atom	Bond Atom	Bond Length (°A)	Angle Atom	Angle (°)	2nd Angle Atom	2nd Angle (°)	2nd Angle Type
Lp(26)	N(7)	0.600	C(5)	108.051	C(8)	108.051	Pro-S
C(9)	C(8)	1.344	N(7)	122.785	C(5)	-179.375	Dihedral
C(10)	C(9)	1.343	C(8)	123.265	N(7)	-177.593	Dihedral
C(11)	C(10)	1.506	C(9)	123.717	C(8)	-179.786	Dihedral
O(14)	C(12)	1.355	C(6)	125.458	C(1)	-169.476	Dihedral
O(13)	C(12)	1.215	C(6)	122.777	O(14)	111.626	Pro-S
Lp(27)	O(13)	0.600	C(12)	120.000	C(6)	180.000	Dihedral
Lp(28)	O(13)	0.597	C(12)	119.547	C(6)	2.437	Dihedral
Lp(29)	O(14)	0.593	C(12)	110.259	C(6)	-78.639	Dihedral
Lp(30)	O(14)	0.600	C(12)	110.614	C(6)	51.023	Dihedral

Необходимые исправления в структуре сделаны автоматически. Для удобства в окне модели указывали порядковые номера атомов. Нами методом молекулярной механики рассчитаны длины связей,

валентные и торсионные углы, а также конформация и минимум энергии, которая для молекулы КБК составляет 29.5555 kcal/mol.

Список литературы:

1. Kuznetsov An.M. Ab initio quantum chemical studies of halogen atoms and halogenide ions chemisorbed on a Cu(111) surface // *Electrochim. Acta*. 1995. V. 40. P.2483-2485.
2. Пучков С.В. Компьютерные технологии в науке, технике, образовании. Расчеты физико-химических и термодинамических характеристик органических соединений: методические указания к лабораторным работам и самостоятельной работе. – Кемерово: КузГТУ, 2013. – С. 23
3. Ganiyev B., Ostonov F., Kholikova G., Salimov F. Calculations of quantum chemical parameters of the compound of isocyanuric acid with semicarbazide // *International independent scientific journal*. -2020. -№16. –С.3-8.
4. ChemOffice // CambridgeSoft [Electronic resource]. –Mode of access : <http://www.cambridgesoft.com/software/details/?ds=1>. – Date of access : 22.11.2010.
5. Назаров Н.И. и др. Синтез и исследование методами ИК-спектроскопии и квантовой химии кротонилденимино-бензойной кислоты // *Universum: технические науки*. – 2020. – №. 11-3. – С. 93-97.
6. Соловьев М.Е. Компьютерная химия / М.Е. Соловьев, М.М.Соловьев. – М. : Солон-Пресс, 2005. – 536 с.
7. Цирельсон В.Г. Квантовая химия: молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по хим.-технолог. направлениям и специальностям. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 496 с. Режим доступа : <http://www.biblioclub.ru/book/95498/>
8. Литвак М.М. Расчет геометрических параметров и конформационный анализ 1,2-О-цианэтилиденовых производных углеводов методом молекулярной механики // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки*. -2012. – Т.21. - №.21 (140)
9. Литвак М.М. Компьютер как инструмент исследования при изучении химии и смежных дисциплин // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Гуманитарные науки*. -2014. – Т.21. - №.6 (177)
10. Shibayama A., Kajiki R., Kobayashi M., Mitsunari, T., Nagamatsu A. 6-Acy1-1,2,4-triazine-3,5-dione derivative and herbicides. Patent WO 2012002096; *Chem. Abstr.* 2012, 156, 122559.
11. Расчеты квантово-химических параметров соединения изоциануровой кислоты с семикарбазидом // *International independent scientific journal*. 2020. - №16. -С.3-7.
12. Назаров Н.И., Бекназаров С.Х. Синтез основания шиффа на основе кротонного альдегида и о-аминобензойной кислоты и их комплексные соединения // *Научный вестник НамГУ*.- 2020. -№ 9.-С.46-49.