



Journal of Natural Sciences

№2
(2021)

<http://www.natsciences.jspi.uz>



<u>ТАХРИР ҲАЙЪАТИ</u>	<u>ТАХРИРИЯТ АЪЗОЛАРИ</u>
<p>Бош муҳаррир – У.О.Худанов т.ф.н., доц.</p> <p>Бош муҳаррир ёрдамчиси-Д.К.Мурадова, PhD, доц.</p> <p>Масъул котиб- Д.К.Мурадова</p>	<ol style="list-style-type: none">1. Худанов У – Табиий фанлар факултети декани, т.ф.н., доц.2. Кодиров Т- к.ф.д, профессор3. Абдурахмонов Э – к.ф.д., профессор4. Султонов М-к.ф.д, доц5. Рахмонкулов У-б.ф.д., проф.6. Хакимов К –г.ф.н., доц.7. Азимова Д- б.ф.н.8. Мавлонов Х- б.ф.д., доц9. Юнусова Зебо – к.ф.н., доц.10. Гудалов М- фалсафа фанлари доктори (география фанлари бўйича) (PhD)11. Мухаммедов О- г.ф.н., доц12. Хамраева Н- фалсафа фанлари доктори (биология фанлари бўйича) (PhD)13. Рашидова К- фалсафа фанлари доктори (кимё бўйича) (PhD), доц14. Мурадова Д- фалсафа фанлари доктори (кимё фанлари бўйича) (PhD), доц
<p>Муассис-Жиззах давлат педагогика институти</p>	
<p>Журнал 4 марта чиқарилади (хар чоракда)</p>	
<p>Журналда чоп этилган маълумотлар аниқлиги ва тўғрилиги учун муаллифлар масъул</p>	
<p>Журналдан кўчиб босилганда манбаа аниқ кўрсатилиши шарт</p>	

Жиззах давлат педагогика институти Табиий фанлар факултети

Табиий фанлар-Journal of Natural Sciences-электрон журнали

[/http://www.natscience.jspi.uz](http://www.natscience.jspi.uz)

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

К.Х.Рашидова, Ш.Рузимурадова, О.Акбарова

Джизакский государственный педагогический институт

Аннотация. В статье представлены результаты синтеза и обсуждение соответствующих гетероциклических соединений. В результате трехкомпонентной конденсации гетероциклических соединений фосфористой кислоты синтезированы пиперидин-фосфоновые кислоты, а также трициклический 2,3-триметилпиперидо [2,3-d] пиримидин-4-он (1) был синтезирован из 2-аминоникотиновой (2-амино-3-пиперидинкарбоновая) кислота, которая подвергалась конденсации с пирролидоном-2 в присутствии $POCl_3$.

Ключевые слова : пиперидин, фосфористая кислота, трёхкомпонентная конденсация, м-нитробензальдегид, 3-нитрофенил-пиперидин-1-илметилфосфоновая кислота, 2,3-триметил-3,4-дигидропиперидо [2,3-d] пиримидин-4-он

В настоящее время квантовая химия является теоретической основой всех разделов химии – органической, неорганической, физической, различных видов спектроскопии и т.д. Она успешно решает многие научные задачи, в стыковке со многими видами спектроскопии при помощи ее изучается строение вещества, исследуются механизмы протекания химических реакций, в том числе - и на поверхности металлов [100; с.8-11].

Результатом применения методов квантовой химии является информация о плотностях электронных состояний, распределении электронной плотности, потенциальных поверхностях реакций и барьерах перегруппировок, расчет различных спектроскопических величин, таких как колебательные спектры, электронные и рентгеновские спектры, оптические спектры, параметры спектров ядерного и электронного магнитного резонансов. В настоящее время квантовая химия является, пожалуй, самым дешевым, доступным и универсальным методом исследования атомной и электронной структур веществ. На сегодняшний день в мире функционирует достаточно много современных вычислительных комплексов, реализующих методы квантовой химии и молекулярной динамики, однако, для широкого круга пользователей наиболее доступно использование этих методов обеспечивается известной квантово-химической и молекулярно-

динамической программой HyperChem. Результаты молекулярно-динамического моделирования, представленные в данной работе, получены с использованием версии HyperChem 7.0 в полуэмпирическом приближении PM-3 [101; с. 1-9].

Имеется множество публикаций, в которых пытаются связать структуру ингибиторов с их способностью к адсорбции на поверхности металл/раствор. Полуэмпирические квантово-химические методы успешно позволяют провести корреляцию вычисленных данных с эффективностью ингибирования [102; с.102-106].

Известно [74; с.8-11;], что для многих эффективных ингибиторов коррозии в кислых средах характерно наличие в молекулах нескольких гетероциклических атомов азота и некоторых других полярных групп. Подобные органические молекулы могут адсорбироваться на металлической поверхности, при этом химическая связь может быть образована с участием электронной пары атомов N и π -электронного облака, таким образом уменьшается коррозионная атака на металлы в кислых средах. Антикоррозионное действие органических молекул может быть объяснено их адсорбцией на поверхности металла, где за физической адсорбцией происходит хемосорбция. Вследствие того, что в кислом растворе поверхность железа заряжена положительно, органические молекулы, обладающие отрицательно заряженными центрами, могут адсорбироваться на его поверхность. Взаимосвязь между эффективным зарядом и эффективностью ингибирования вероятно происходит вследствие химической адсорбции, следующей за физической [107; с.150]. Молекулы ингибиторов могут предоставлять электроны свободным d-орбиталям металлов и принимать электроны от орбиталей металлов на разрыхляющие орбитали, образуя дативные связи. Следует отметить, что при рассмотрении энергии атомных орбиталей наиболее важными являются верхняя занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) и низшая вакантная (свободная) молекулярная орбиталь (НВМО или НСМО). ВЗМО характеризует электронодонорные свойства молекулы, а энергия ВЗМО является потенциалом ионизации. НВМО характеризует электроноакцепторные свойства молекулы и энергия НСМО представляет собой энергию сродства электронов. Таким образом, чем выше энергия ВЗМО органических молекул, тем легче происходит переход электронов на свободные d-орбитали металла и тем выше их антикоррозионная активность [107; с.150]. Чем ниже энергия НВМО молекул органических веществ, тем легче они принимают электроны d-орбиталей металла и тем выше их ингибиторная способность. Другими важными

рассчитываемыми электронными характеристиками являются эффективные заряды на атомах по Малликену (CHARGES) и энергия системы. Рассчитанные энергетические параметры, позволяющие судить об устойчивости молекулы, приведены в таблице 1.

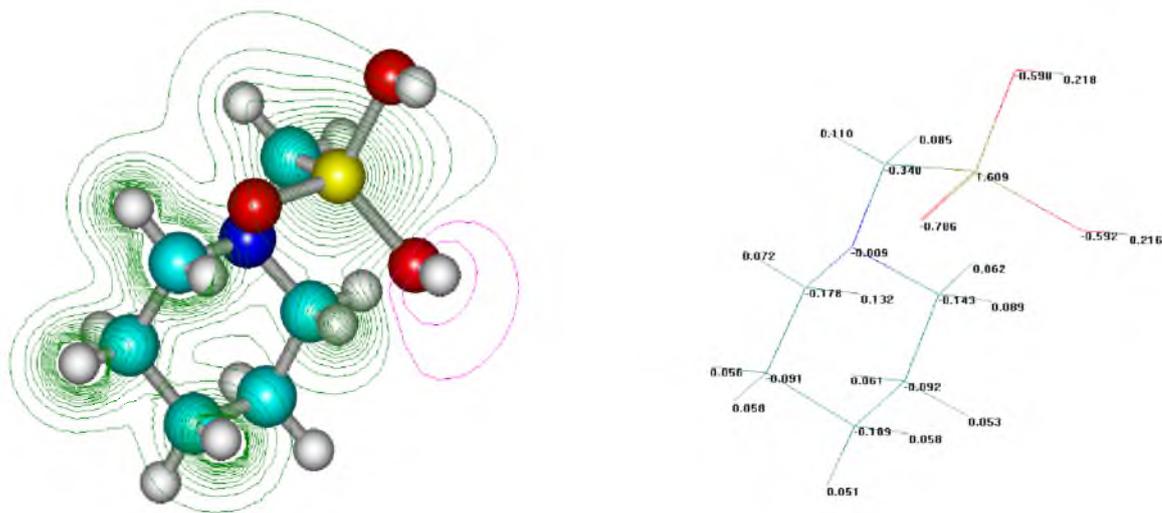


Рис.4. Распределение электронной плотности в молекуле пиперидин 1-илметилефосфоновой кислоты и её шаро-стержневая модель

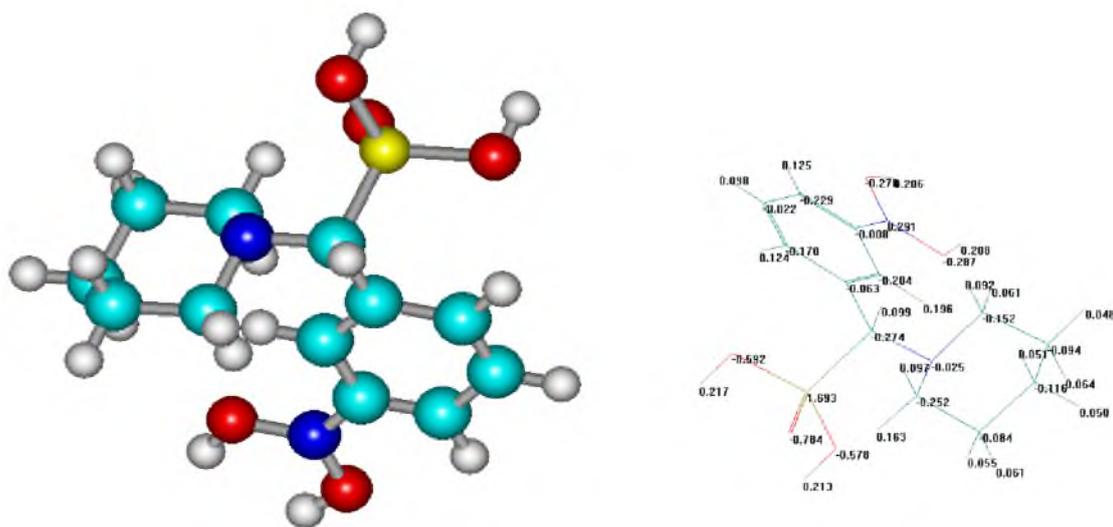


Рис.5. Распределение электронной плотности в молекуле 3-нитрофенилпиперидин фосфоновой кислоты и её шаро-стержневая модель.

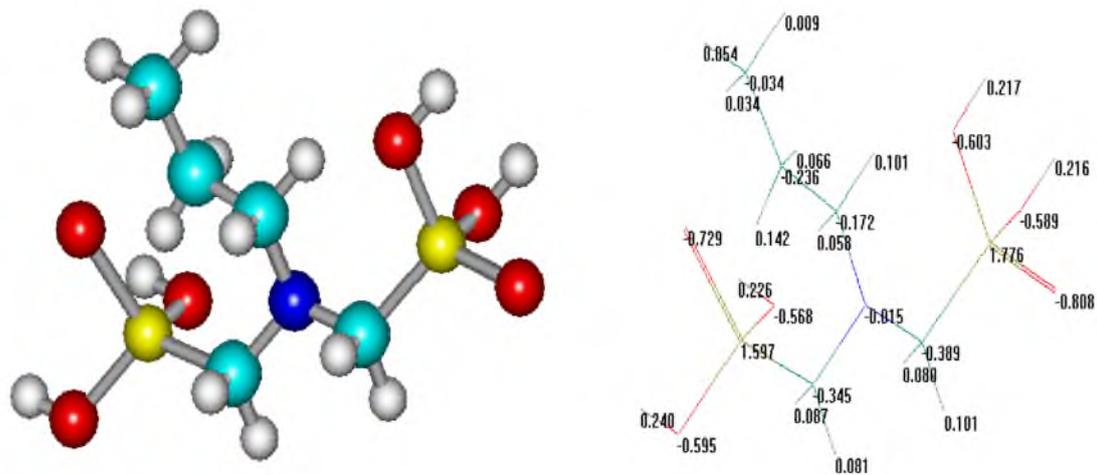


Рис.6. Геометрическое строение пропиламинометилефосфоновой кислоты.

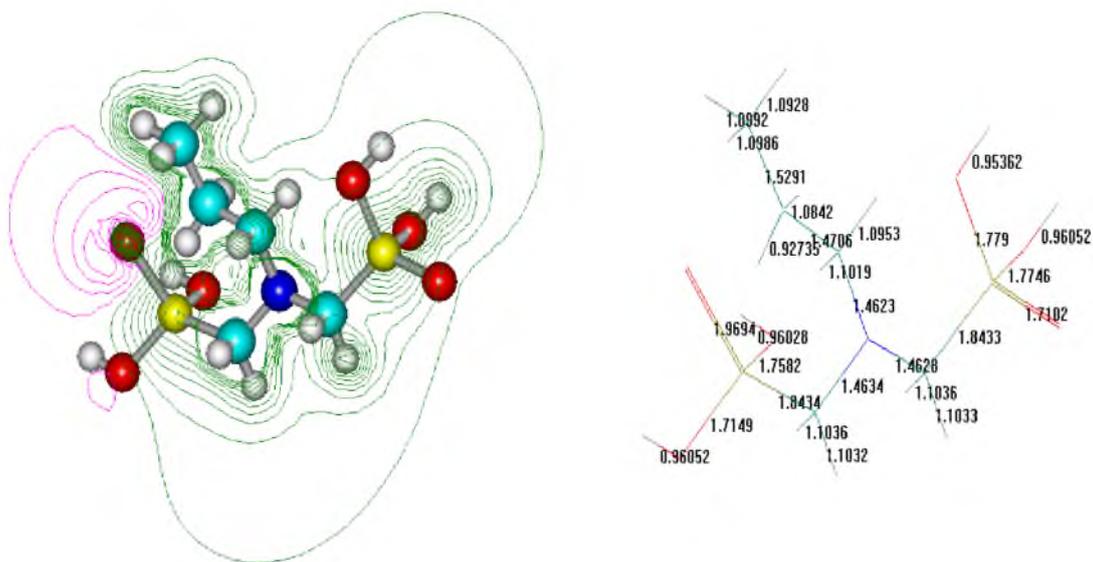


Рис.7. Длина связи пропиламинометилефосфоновой кислоты.

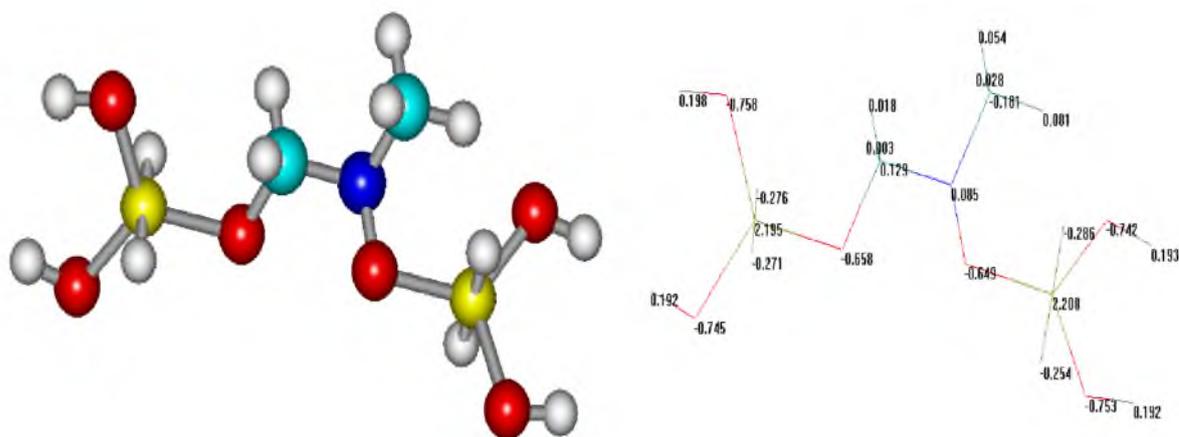


Рис.8. Распределение зарядов в молекуле бутиламинометилен-фосфоновой кислоты.

Результаты квантово-химических расчетов по исследованию электронной структуры синтезированных соединений были подтверждены методом рентгеноструктурного анализа.

В табл.2 приведены основные параметры рентгеноструктурных экспериментов и расчетов уточнения структуры гидрохлорида пиперидин 1-ил метилфосфоновой кислоты [107; с.150]. . Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены изотропно. Факторы достоверности: $R_1 = 0.0509$ и $wR_2 = 0.1280$ для отражений с $I > 2\sigma(I)$. Остаточная электронная плотность $\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min} = 0.529/-0.287 \text{ e}/\text{\AA}^{-3}$. Построение молекулярной графики осуществляли программой XP в пакете программ SHELXTL-Plus [103; с.64-112].

В кристаллической структуре ионы водородно-связаны тремя типами Н-связи: O3-H...C11) 2.975(6) Å, N1-H...C11 (1.5-x, y, 0.5+z) 3.175(6) Å O1-H...O2(0.5+x, -y, z) и 2.491(6) Å.

Структура расшифрована прямым методом по программе SHELXS-97 и уточнены по программе SHELXL-2014/7 . Все неводородные атомы уточнены методом наименьших квадратов (по F2) в полноматричном анизотропном приближении. Атомы водорода при атомах углерода заданы геометрически и уточнены по схеме наездника с фиксированными параметрами изотропного смещения $U_{\text{iso}}=nU_{\text{eq}}$, (U_{eq} – эквивалентный изотропный параметр смещения соответствующих атомов углерода).

Таблица 1

Рассчитанные энергетические параметры молекул по методу PM-3

Соединение	E общ., ккал/моль	Эффективные заряды на атомах, эВ		
		qO, (P=O)	qN	qO, (O-H), (qH)
Пропиламинометил енфосфоновая кислота	-68898.69	-0,808 -0,729	-0,815	-0,603 (+0,217) -0,589(+0,216) -0,568(+0,226) -0,595(+0,240)
Дипропиламиномет иленфосфоновая кислота	-52335.62	-0,790	-0,032	-0,573(+0,215) -0,596(+0,221)
Бутиламинометилен фосфоновая кислота	-60077.37	-0,658	0,085	-0,742(+0,193) -0,753(+0,192) -0,758(+0,198) -0,745(+0,192)

Пиперидиновый цикл имеет слегка искаженную конформацию кресла, в нём атом азота протонирован благодаря протону HCl. Расстояние связи в N-C

в цикле слегка длиннее (N1-C1 1.513(9) Å, N1-C5 1.492(9) Å) чем внецикловой валентной связью (N1-C6 1.478(7) Å). Фосфонатная группа содержит в своем составе два протона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сикачина А.А. Квантово-химическое моделирование адсорбции органических соединений на стали углеродистой конструкционной. // Интернет-журнал «Науковедение», 2015. -Т.7. -№4.-С.1-9.
2. Сикачина А.А. Квантово-химическое моделирование реакции различных форм 2-аминопропановой кислоты с атомами железа. // Вестник Кузбасского гос. тех. универ.- 2015.-№6.-С.102-106.
3. Sheldrick, G.M. A Short History of SHELX. Acta Crystallographica.- 2018.-С.64-112.
4. Pech-Canul M.A., Bartolo-Perez P. Inhibition effects of N-phosphono-methylglycine/Zn²⁺ mixtures on corrosion of steel in neutral chloride solutions. // Surface and Coatings Technology.- 2004.- V.184.- № 2-3.- P.133-140.
5. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Бердимуродов Э.Т., Рашидова К.Х., Атакулова Н.А. Новые фосфор- и азотсодержащие ингибиторы для защиты металлов от коррозии // Композиционные материалы. - Ташкент, -2014,-№2.- С.44-46.
6. Rashidova, K. (2020). УДК 541: 543: 544: 546: 547: ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ ИНГИБИТОРОМ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ. Архив Научных Публикаций JSPI.
7. Rashidova, K. (2020). УДК: 541.128. 1 КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ С ПОМОЩЬЮ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ИНГИБИТОРОВ. Архив Научных Публикаций JSPI.
8. Rashidova, K. (2020). ISSN 2575-7999 АНТИКОРРОЗИОННЫХ с во й ств ра зра б о т а н н ы х ИНГИБИТОРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ И ГРАВИМЕТРИЧЕСКИ ИССЛЕДОВАНИ. Архив Научных Публикаций JSPI.
9. Rashidova, K. (2020). ISBN 978-4-9783419-8-3 ЭФФЕКТИВНОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ИНГИБИТОРОВ. Архив Научных Публикаций JSPI.
10. Rashidova, K. (2020). ISSN 2072-0297 Селективные полупроводниковые сенсоры для определения содержания фтористого водорода. Архив Научных Публикаций JSPI.
11. Rashidova, K. (2020). ISSN: 1475-7192 Quantitative Evaluation of the Efficiency of Two Component Inhibitors based on Polyelectrolytes. Архив Научных Публикаций JSPI, 1-6.

12. Rashidova, K. (2020). ISSN: 2311-5459 КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ. Архив Научных Публикаций JSPI.
13. Rashidova, K. (2020). Ўзбекистон Миллий университети СИНТЕЗ И УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУР ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОМЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ. Архив Научных Публикаций JSPI.
14. Rashidova, K. (2020). ISSN 2091-5446 Электрохимические свойства алкиламинометиленфосфоновых ингибиторов. Архив Научных Публикаций JSPI.
15. Rashidova, K. (2020). УДК 574.372. 850 ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗРАБОТАННЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ИНГИБИТОРОВ В СЕТЯХ ВОДОСНАБЖЕНИЯ И ЦИРКУЛИРУЮЩИХ ВОДАХ. Архив Научных Публикаций JSPI.
16. Rashidova, K. (2020). ISBN 978-4-9783419-8-3 ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ИНГИБИТОРОВ. Архив Научных Публикаций JSPI.
17. Rashidova, K. (2020). МИРЗО УЛУГБЕК НОМИДАГИ УЗБЕКИСТ КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПРИСУТСТВИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОМЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ. Архив Научных Публикаций JSPI.
18. Rashidova, K. (2020). : <http://7universum.com/ru/natur> РАЗРАБОТКА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. Архив Научных Публикаций JSPI.
19. Rashidova, K. (2020). ISSN раками: 2181-6131 КИМЁ ФАНИНИ УКИТИШДА КУЛЛАНИЛАДИГАН ИНТЕРФАОЛ УСЛУБЛАР. Архив Научных Публикаций JSPI.
20. Рашидова, К. Х., Акбарова, О. Ж., Бердиёрова, А. И., & Акбаров, Х. И. (2020). ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ИНГИБИТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ. In НОВЫЕ ВЫЗОВЫ НОВОЙ НАУКИ: ОПЫТ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО И ЭМПИРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА (pp. 119-122).
21. Рашидова, К. Х., & Акбаров, Х. И. (2020). КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ. Universum: химия и биология, (11-2 (77)).