

## QUANTUM-CHEMICAL BASIS OF THE SYNTHESIS OF $\alpha$ -AMINONITRILE

**Kodirov Abduakhad**

DSc, docent.

Head of the Department of Organic Chemistry of Karshi State University

*E-mail: [kodirov.aa@qarshidu.uz](mailto:kodirov.aa@qarshidu.uz)*

**Turabaeva Nargisa**

Head teacher of Karshi Engineering Economics Institute

**Kholikova Gulnoza**

Laboratory assistant of the Department of Organic Chemistry of Karshi State University

**Khamraeva Komila**

Doctorant of Karshi State University.

<https://doi.org/10.5281/zenodo.14451499>

**Abstract.** This article is devoted to quantum chemical research, the influence of the number of methylene groups on the reactivity of propylenediamine. An analysis of the data on the electronic structure and energy characteristics makes it possible to determine the role of methylene groups in the reactivity of the reagents and the productivity of the synthesis.

**Keywords:** propylenediamine, quantum chemical calculation, electronic structure, reactivity, product of synthesis.

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА $\alpha$ -АМИНОНИТРИЛА

**Аннотация.** Статья посвящена квантово-химическому исследованию, влиянию числа метиленовых групп на реакционную способность пропилендиамин. Анализ данных по электронной структуре и энергетическим характеристикам позволяет определить роль метиленовых групп в реакционной способности реагентов и производительности синтеза.

**Ключевые слова:** пропилендиамин, квантово-химический расчет, электронная структура, реакционная способность, продукт синтеза.

### $\alpha$ -АМИНОНИТРИЛЛАР СИНТЕЗИНИНГ КВАНТ-КИМЁВИЙ АСОСЛАРИ

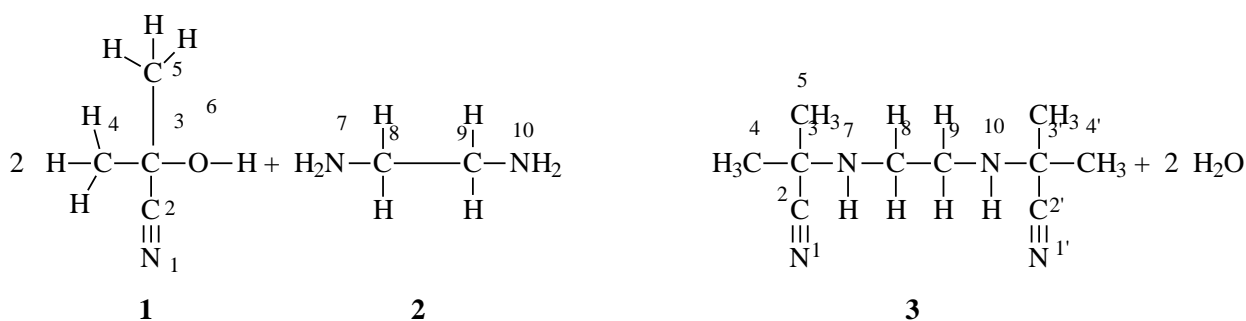
**Аннотация.** Ушбу мақола квант кимёвий тадқиқотларга, метилен гуруҳлари сонининг пропилендиамин реактивлигига таъсирига бағишланган. Электрон тузилиши ва энергия характеристикалари ҳақидаги маълумотларни таҳлил қилиши, реагентларнинг реактивлиги ва синтезнинг маҳсулдорлигида метилен гуруҳларининг ролини аниқлаш имконини беради.

**Калит сўзлар:** пропилендиамин, квант кимёвий ҳисоби, электрон тузилма, реактивлик, маҳсулот синтези.

**Кириш.** Жаҳонда қишлоқ хўжалиги ва тиббиёт амалиётида турли синф аминонитриллар асосида яратилган препаратлар инсектицидлар (фломикамид), антигельминт, анти-гипергликемик воситалар (вилдаглиптин, саксаглиптин, анаглиптин), остеопороз ва суяк метастази (оданакатиб, баликатиб), ўпка касаллиги (COPD), саратон, яллиғланиш ва диабетга қарши воситалар сифатида қўлланилмоқда.

Таъкидлаш лозимки,  $\alpha$ -аминонитрил фрагменти турли табиий бирикмалар молекуласида аниқланган,  $\alpha$ -амидоацетонитрил гуруҳи эса янги гипогликемик дорилар, истиқболли фармакологик ва агрокимёвий препаратларнинг муҳим фрагменти ҳисобланади. Шунинг учун, таркибида  $\alpha$ -аминонитрил фрагментини сақлаган алифатик, ароматик ва гетероциклик бирикмаларнинг мақсадли синтезини ва кимёвий ўзгаришларини амалга ошириш, уларнинг физик-кимёвий ва биологик хоссаларини аниқлаш, танлаб олинган “номзод” бирикмалар асосида янги дори воситаларини яратиш учун илмий тадқиқотлар олиб бориш жуда долзарбдир.

Этилендиамин  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  - органик синтезда кенг қўлланиладиган аминобирикма ҳисобланади. Унинг кимёвий тузилиши ва симметрияси фаол марказлар билан реакцияга киришиш имконини беради. Этилендиаминнинг турли реагентлар билан кимёвий ўзгаришлари биз томонимиздан илгари кенг ўрганилган [1, 2]. Диаминларнинг спиртлар билан ўзаро бирикиш реакцияси одатда қуйидаги диаграммада кўрсатилганидек, реактивларнинг нисбатига қараб бир нечта сув молекулаларининг ажралиб чиқиши билан бирга келади:



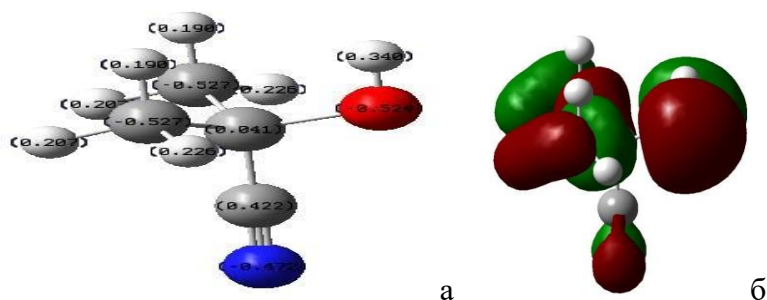
1-расм.  $\text{N,N}'$ -бис ( $\alpha$ -цианоизопропил)этилендиамин (3) ҳосил бўлиш реакциясида реагентлардаги (1 ва 2) атомларни рақамлаш

Бундай ўзгаришларда реакция маркази, одатдагидек, цианоизопропил спиртининг учинчи даражали углерод атомининг карбокацияси бўлиб, ундан назарий фикрга кўра, гидроксил аниони кислотали муҳитда чиқиб кетиш гуруҳи шаклида осонгина ажралиши керак. Бундай ҳолда, этилендиамин молекуласида иккала аминогуруҳ ҳам бир протонни параллел равишда осонгина ажратиб олиши мумкин, бу эса дикарбанион ҳосил қилади ва кейинчалик унга иккита карбокатион қўшилиши реакция маҳсулотига олиб келади ва чиқиб кетадиган гуруҳлар сув молекуласини ҳосил қилади. Бу реакцияни квант кимёвий усули ёрдамида ўрганиш назарий жиҳатдан қизиқиш уйғотади. Бу реакцияда реагентлар нисбати:  $\alpha$ -цианоизопропил спирти: этилендиамин = 2/1. Ва шунга кўра, реакция охир-оқибат иккита сув молекуласининг чиқиши билан яқунланади.

Тадқиқот методологияси. Ушбу ишда биз  $\alpha$ -цианоизопропил спирти (1) ва этилендиамин (2) нинг квант кимёвий ҳисобини ўтказдик. Ҳисоб-китоблар Gaussian 98 дастуридан [3], DFT-B3LYP усули ёрдамида 3-21G асосли тўплам билан амалга оширилди. Дастлабки матрица GaussView 5.0 дастури ёрдамида тузилган. Ҳисоблаш жараёнида барча геометрик параметрлар тўлиқ оптималлаштирилади. Натижада чегара молекуляр

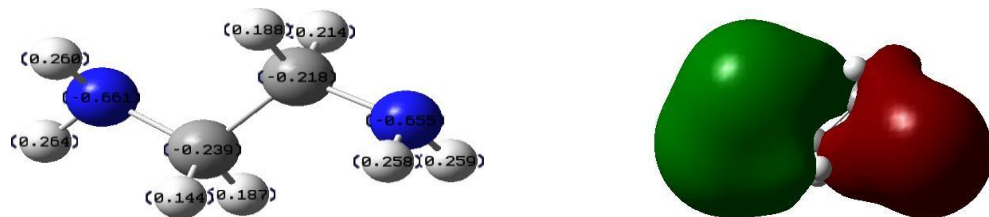
орбиталларнинг (ЧМО) электрон тузилиши ва ҳажмли кўриниши олинди. 1-жадвалда келтирилган ҳисоблаш натижалари ва чегара орбиталлари (ЧО) маълумотлари асосида иккала реактивнинг реактивлиги илмий адабиётларда муваффақиятли қўлланилаётган реактивлик кўрсаткичларидан бири сифатида баҳоланди [4-6].

Натижаларни муҳокама қилиш. Расмга кўра. 1а, учинчи даражали спирт молекуласининг гидроксил гуруҳи молекуланинг энг юқори тўлдирилган молекуляр орбиталини шаклланишига катта ҳисса қўшади.



Шакл 1. Электрон зарядларнинг реагентлар атомлари бўйича тақсимланиши (а) ва молекуланинг энг юқори тўлдирилган молекуляр орбиталининг оммавий шакли ва цианоизопропил спиртининг энергияси = -0,273 eV (б).

Ва шунингдек,  $q = -0,524$  e га тенг бўлган катта манфий заряд гидроксил гуруҳининг кислород атомида тўпланган, бунинг натижасида у қўшни реагентнинг ҳаракатланувчи протонини осонгина боғлаб, молекулани қолдириб, тарк этувчи гуруҳ ҳосил қилиши мумкин. 1-жадвал ва расмга кўра. 2а, 2 бирикмадаги N7 ва N10 атомлари мос равишда  $q = -0,661e$  ва  $-0,655e$  га тенг максимал манфий электрон зарядларни ўз ичига олади. Бундан ташқари, экстремал аминокислоталар энг паст бўш бўлмаган молекуляр орбитал (ЭПБМО) шаклланишига юқори ҳисса қўшади (2б-расмга қаранг).



Шакл 2. Электрон зарядларнинг атомларга тақсимланиши (а) ва этилендиамин (ЭПБМО) (б) ва энергиянинг ( $E_{\text{ЭПБМО}} = 0,106$  эВ) пастки эркин МО нинг ҳажмли кўриниши.

Демак, иккита ҳаракатланувчи протон ажратилгандан сўнг янги ҳосил бўлган карбанион  $C_2H_8N_2 \rightarrow C_2H_6N^{2-} + 2H^+$  юқорида айтиб ўтилган карбокациялар билан реакцияга киришиш тенденцияси юқори бўлиб, улар билан конденсация реакциясига киришади деб тахмин қилиш мумкин.

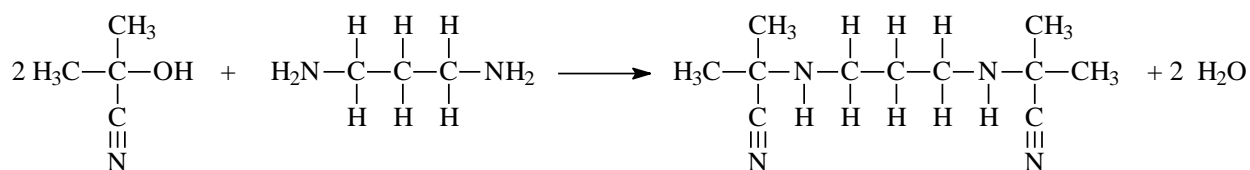
Реагентлар атомларидаги электрон зарядлар ( $q$ , e).

Атом заряди, (q, e)	$\alpha$ -Цианоизопропил спирт	Атом заряди, (q, e)	Этилендиамин
N1	-0,472	N7	-0,661
C2	0,422	C8	-0,239
C3	0,041	C9	-0,218
C4	-0,527	N10	-0,655
C5	-0,527	H7	0,264
O6	-0,524	H8	0,187
H4	0,226	H9	0,214
H5	0,226	H10	0,259
H6	0,340		

Электрон зарядларнинг реагентлар атомларига тақсимланиши ва ГО ҳосил бўлишига максимал ҳиссаси тўғрисидаги берилган маълумотлардан шуни тахмин қилиш мумкинки, бу учинчи даражали углерод атомининг карбоксид атомларига таъсир қиладиган конденсация реакцияси. 1-реагент ва 2-реагентдаги карбанионнинг азот атомлари. Ўтказилган ҳисоб-китоблар ва уларни қайта таҳлил қилиш натижалари гомологларнинг селектив конденсация реакциясини ўрганиш учун зарур шарт бўлиши мумкин. (полиметилен) реактив 1 билан бирикма 2 серияси. Бу ҳолда полиметилен парчаси реакция тезлиги ва унумдорлигига катта таъсир кўрсатиши мумкин, бу бизнинг кейинги назарий тадқиқотларимизнинг илмий объекти ҳисобланади.

N,N'-бис-( $\alpha$ -цианоизопропил)пропилендиамин синтези қишлоқ хўжалиги экинлари учун истиқболли ўстирувчи стимулятор сифатида муваффақиятли ишлатилиши мумкин бўлган бирикма ҳисобланади. Ушбу бирикма ғўза экиннинг турли касалликларга чидамлилигини ошириши ва ғўза ҳосилининг эрта етилишига замин яратиши мумкин, шунингдек, ғалла ва бошқа қишлоқ хўжалиги экинларининг ҳам ҳосилдорлигини ошириши аниқланган. Маҳсулот унумдорлиги мос келадиган реагентларнинг оғирлигига қараб 3,2 г (89%) ни ташкил қилади.

Реакция қуйида келтирилган схема бўйича давом этади:

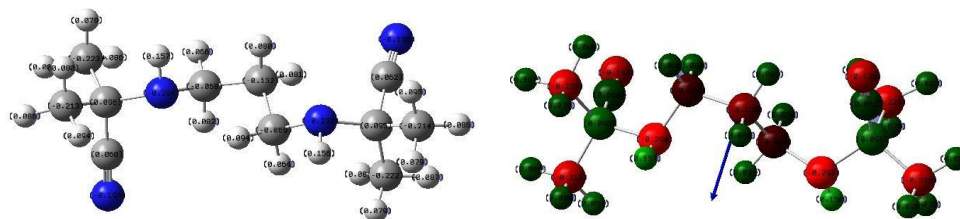


N,N'-бис( $\alpha$ -цианоизопропил)пропилендиамин синтези схемаси

Реакция ацетонциангидриннинг пропилендиамин билан 2:1 моляр нисбатида содир бўлади. Олдинги тадқиқотларимизда [2; 4; 5] биз ацетонитрил, ацетонциангидрин, этилендиамин ҳосилаларининг синтез реакцияларини, шунингдек, метилен гуруҳлари сонининг молекулаларнинг реактивлигига таъсирини ўргандик. Ушбу тахминни тасдиқлаш учун ушбу мақолада биз пропилендиамин ва ацетонциангидрин молекуласининг квант кимёвий ҳисобини ўтказдик. Шу билан бирга, юқоридаги маълумотлар билан геометрия ва

электрон тузилмани ҳисоблаш натижаларини таққослаш амалга оширилди. Натижада, метилен гуруҳлари сонининг электрон зарядларнинг молекула атомларига қайта тақсимланишига таъсири тўғрисида илмий хулоса чиқариш ва шу билан реактивларнинг реакция қобилитини аниқлашимиз мумкин.

Дастлабки геометрия GaussView 5.0 дастурида тузилган ва Gauss 98 дастурида DFT-B3LYP усули ёрдамида 3-21G асосли тўплам [6] билан ҳисоб-китобларни бажаришда барча геометрик параметрлар тўлиқ оптималлаштирилган. Ушбу ҳисоблаш усули биз томонимиздан илгари муваффақиятли қўлланилган [1; 3]. Қуйидаги расмда электрон зарядларнинг пропилендиамин атомлари бўйича тақсимланиши кўрсатилган, тизимнинг умумий энергияси  $E_p = -402921,553$  ккал/мол, дипол моменти  $m = 2,077$  dB.



3-расм. Реакция маҳсулотининг чегара орбиталларининг кўриниши: энг юқори тўлдирилган молекуляр орбитал (чапда ЭЮТМО) ва энг паст банд бўлмаган молекуляр орбитал (ўнгда ЭПБМО)

Атомлардаги электрон зарядлар ва дипол момент векторининг йўналишлари:

Умуман олганда, молекула анча қутбли ҳисобланади. Полярлик вектори асосий скелетнинг чизигига перпендикуляр йўналтирилган.

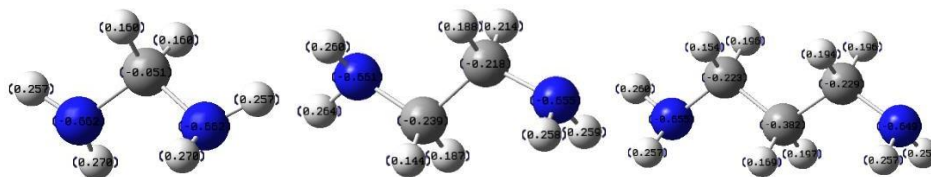
Одатда, чегара орбиталларининг нақш ва энергия қийматлари реактивликнинг муҳим кўрсаткичи сифатида ишлатилади, шунинг учун биз ГО реагентининг энергия қийматини бердик.

### 1. Реакция маҳсулотининг энергия қийматлари ва чегара орбиталларининг тури

МО	Орбиталлар энергияси		
	E, а.е.	E, кКал/мол	dE, кКал/мол
ЭПБМО	0,127	79,537	175,038
ЭЮТМО	-0,152	-95,501	

Реакция маҳсулотининг орбитал расмидан шуни таъкидлаш мумкинки, марказдан функционал гуруҳларнинг жойлашиши симметриясига қарамай, чегара орбиталари (ЭПБМО ва ЭЮТМО) молекуляр скелетнинг турли учларида жойлашган.

Атомлардаги электрон қайта тақсимланишдаги ўзгаришлар ва метилен гуруҳлари сонининг кўпайиши ўртасидаги боғлиқликни аниқлаш учун биз а-с бирикмалари учун ҳисоб-китобларни амалга оширдик. Қуйидаги расм ва жадвалда ҳисоблаш маълумотлари кўрсатилган.



2. Шакл 4. Моно- (а), ди- (б), триметилендиамин (с) атомлари бўйича зарядларнинг тақсимланиши.

3. а-с бирикмаларида метилен гуруҳлари сонининг ўзгариши билан электрон зарядларнинг ўзгаришининг қиёсий жадвали

Бирикма	Бирикмаларнинг атомлари бўйича рақамлаш									
	1	2	3	4	5	H1	H2	H3	H4	H5
<i>a</i>	-0.662	-0.051	-0.662			0.257	0.160	0.270		
<i>b</i>	-0.651	-0.239	-0.218	-0.655	-	0.264	0.187	0.188	0.259	
<i>c</i>	-0.651	-0.223	-0.382	-0.220	-0.649	0.260	0.196	0.197	0.196	0.259

Жадваллар ва расмларда келтирилган маълумотларнинг таҳлили шуни кўрсатадики, метилен гуруҳлари сонининг кўпайиши билан реагентнинг аминокислоталарининг атомларидаги зарядлар ўзгаради ва шунинг учун реакция унумдорлиги сезиларли даражада ошади.

## REFERENCES

1. Аскарлов И.Р., Мамарахмонов М.Х., Обидова Ш.А. Квантово-химическое исследование электронного строения биологически активного препарата фенибут // *Universum: химия и биология : электрон. научн. журн.* – 2021. – № 11 (89) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/12465> (дата обращения: 30.10.2022).
2. Квантово-химическое изучение реакции синтеза N,N'-бис(а-цианизопропил)этилендиамин / М.Х. Мамарах-монов [и др.] // *Universum: химия и биология : электрон. научн. журн.* – 2022. – № 8 (98) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/14118>.
3. Мамарахмонов М.Х., Жалолов И.Ж., Усмонова А.А. Квантово-химическое исследование электронного строения и реакционной способности донаксина, выделенного из растения *Arundo Donax L.* // *Universum: химия и биология : электрон. научн. журн.* – 2021. – № 11 (89) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/12515> (дата обращения: 30.10.2022).
4. Synthesis, crystal structure of mono-and bis  $\alpha$ -aminonitriles and classification based on chemical composition / А.А.Кодиров [и др.] // *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences.* – 2020. – № 9 (47-53)
5. Синтез различных  $\alpha$ -аминонитрилов / Ж.Р. Чулиев [и др.] // *Universum: химия и биология : электрон. научн. журн.* – 2019. – № 3 (57) / [Электронный ресурс]. – Режим

доступа: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/7024>.

6. Изучение реакции бензоилирования  $\alpha$ -аминонитрилов/ ж.р. Чулиев [и др.] // Universum: химия и биология : электрон. НаучнЖурн. – 2019. – № 11/2 (65)