Journal of Chemistry of Goods and Traditional Medicine

J Chem Good Trad Med, Volume 3, Issue 3, 2024 Chemistry of Goods

M – (2` -KARBOKSIFERROTSENIL)BENZOY KISLOTANING MOLEKULYAR-ENERGETIK PARAMETRLARINI KVANT-KIMYOVIY, INFRAQIZIL, MASS SPEKTROSKOPIK TAHLILI

Nurillo Qosimovich To'lakov
Andijon davlat universiteti, Kimyo kafedrasi dotsenti, kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD)
https://orcid.org/0009-0008-2788-1166
E-mail: konferensiya11@mail.ru

Zuxritdin Xolboyevich Abduraimov
Andijon davlat universiteti, Kimyo kafedrasi katta o'qituvchisi, kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD)
https://orcid.org/0009-0000-1546-683X

DOI: https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol3.iss3.2024.315

Kalit so‘zlar:
Gaussian dasturi, kvant-kimyosi, ferrotsen, ferrotsenkarbon kislota, м -aminobenzoy kislota

Annotatsiya
Maqolada ferrotsenkarbon kislotasining м -aminobenzoy kislota bilan diazotirlash reaksiyasi natijasida hosil bo‘lgan м-(2`-karboksiferrotsenil)benzoy kislotani tuzilishi, xossalari va strukturalari kvant-kimyoviy usullar bilan tadqiq etilib, natijalar IQ va Mass spektromertiya kabi fizik-kimyoviy usullar bilan taqqoslab o‘rganilgan.

Havola uchun
To’lakov, N. Q., & Abduraimov, Z. X. м – (2` -KARBOKSIFERROTSENIL)BENZOY KISLOTANING MOLEKULYAR-ENERGETIK PARAMETRLARINI KVANT-KIMYOVIY, INFRAQIZIL, MASS SPEKTROSKOPIK TAHLILI. Tovarlar Kimyosi Va Xalq Tabobati Jurnali, 3(3). https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol3.iss3.2024.315

KIRISH

Ko'plab sohalardagi kabi zamonaviy kimyo fanida ham salmoqli yutuqlarga erishilmoqda. Bunga sabab, murakkab mehanizmlar asosida boradigan kimyoviy jarayonlarni, dastlab, imkoniyati yuqori bo'lgan kimyoviy kompyuter dasturlaridan foydalangan holda, kvant-kimyoviy hisoblash asosida tahlil qilish metodlarining takomillashib borishidir[1].

Hisoblash texnikasining rivojlanishi kvant mexanikasini kimyoda qo‘llanilish imkoniyatlarini juda ham oshirib yubordi. Masalan: yakuniy natijalarni olishni tezlatish bilan bir qatorda tadqiqotchilarda paydo bo‘lgan nazariy va amaliy masalalarni yechishda keng foydalanilmoqda. Kvant-kimyoviy hisoblashlar modda xossalari va reaksion qobiliyatini oldindan aytish, modda tuzilishi va xossasi orasidagi bog‘liqliklarni o‘rganish asosida ma’lum xossaga ega bo‘lgan kimyoviy birikmalarni sintez qilish yo‘llarini ishlab chiqish haqidagi ko‘nikmalarni shakllantiradi[2].

Ma'lumki, ihtiyoriy moddaning sintezini amalga oshirish, uni takomillashtirish o'nlab eksperiment o'tkazish va tahlil qilishni taqozo etadi. Bu esa amaliyotchidan ko'p vaqt va resurs talab qiladi. Zamonaviy kompyuter dasturlari yordamida kvant-kimyoviy hisoblashlarni amalga oshirish va sintez uchun eng maqbul sharoitni tanlash sanab o'tilgan muammolarni bartaraf etishda muhim ahamiyat kasb etadi. Temir tutgan kompleks birikmalarning sintezi, ularning tuzilishini o'rganish uchun kvant-kimyoviy hisoblashlar amalga oshirilib va olingan natijalar eksperiment bilan solishtirilgan[3].

Ferrotsen va ferrotsen hosilalari molekulalarining fazoviy tuzilishi, valent burchaklari, atomlarning energetik qiymatlari va tebranish spektrlarini nazariy hisoblashda Gaussian 09w dasturlar paketidan keng foydalaniladi[4].

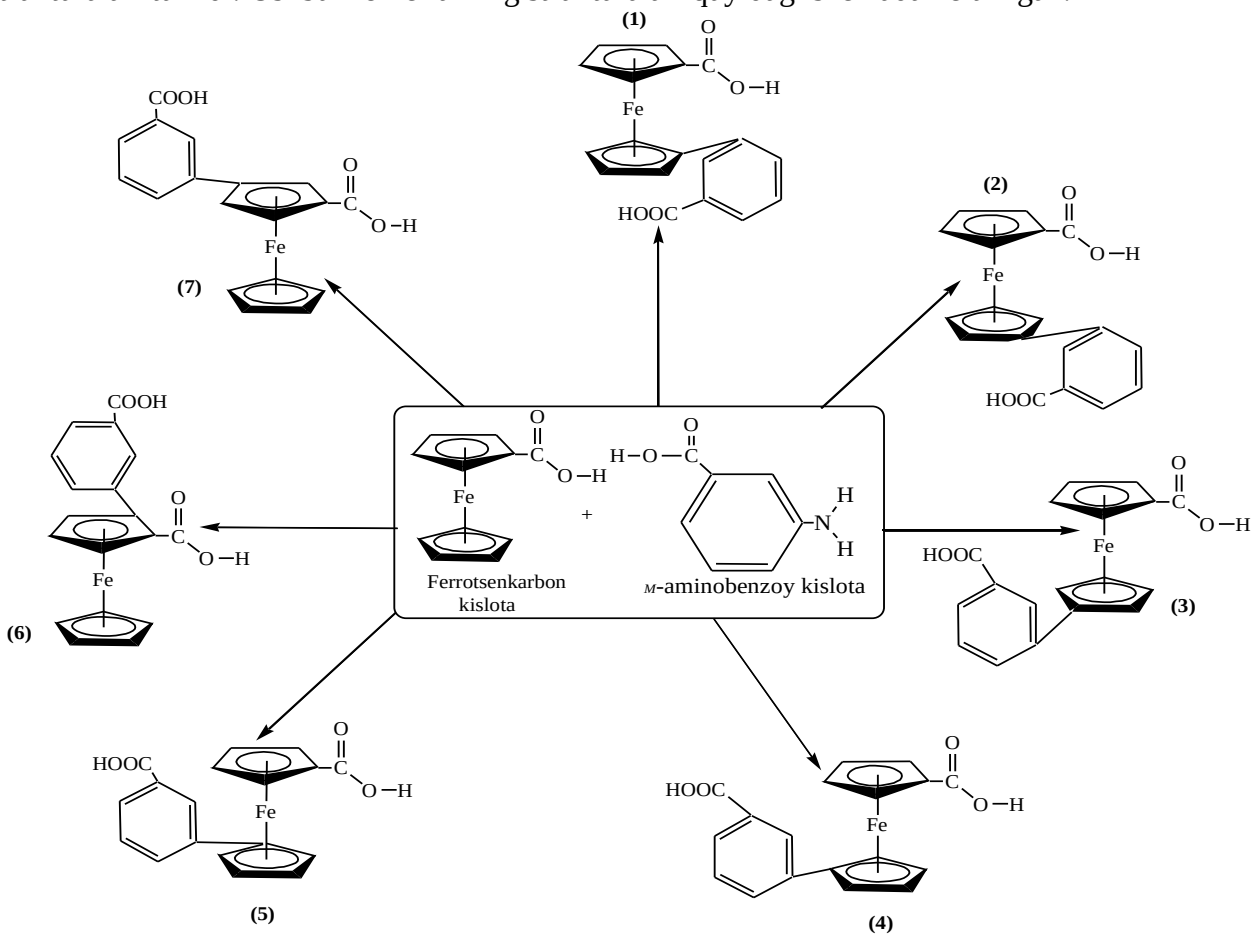
Ferrotsenkarbon kislota molekulasining DFT/B3LIP kvant-kimyoviy metodida hisoblashlar yordamida olingan natijalarga ko'ra mono-almashinmagan tsiklopentadienil halqasi valent tebranishlari qiymati ν=1011-1014 $см^{-1}$ ga teng bo'lib, bu eksperimental olingan IQ-spektr kattaliklariga mos kelishi, hisoblash aniqligi 99% ni tashkil etganligi isbotlangan[5].

Ferrotsenilkarbon kislotalarni fazoviy elektron strukturalari tuzilishini va ushbu birikmaning arillash reakciyalarini borish mehanizmini DFT metodi yordamida o'rganilgan. Natijada gomo- va getero dialmashingan mahsulotlar hosil bo'lishi nazariy hisoblangan [6].

Ferrotsenkarbon va o-aminobenzoy kislota orasidagi reaktsiya mahsulotining tuzilishini kvant-kimyoviy hamda IQ-spektroskopiya usullaridan foydalangan holda asoslangan[7].

Ushbu ilmiy izlanishlar va tadqiqot ishlaridan tegishli xulosalar chiqarib, ilmiy ishlarni davom ettirib ferrotsenkarbon kislotaning *м*-aminobenzoy kislota bilan reaksiyasi natijasida yangi modda *м*-(2`-karboksiferrotsenil)benzoy kislotani sintez qilishga erishildi.

Sintez qilib olingan mahsulotning bo‘lishi mumkin bo‘lgan barcha izomerlarining strukturalari tuzildi. Ushbu izomerlarning strukturalari quyidagi sxemada keltirilgan.



***м*-(2`-karboksiferrotsenil)benzoy kislotaning mumkin bo‘lgan 1, 2, 3, 4, 5, 6 va 7 izomerlari modellari**

Mahsulotning tuzilishini qaysi izomerga mos ekanligini aniqlash maqsadida, mumkin bo‘lgan 1, 2, 3, 4, 5, 6, va 7 izomerlarining optimallashtirilgan strukturalarining Hartri energiyalari (EHart) “Gaussian 98” dasturlar paketi DFT/B3LYP gibrid metodi 3-21G bazisini qo‘llagan holda hisoblab topilib, ular orasidagi farqlar (ΔE) aniqlandi. Hisoblash natijalari 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

Ferrotsenkarbon kislota va *м* -aminobenzoy kislota orasidagi reaksiya mahsulotining izomerlarining optimallashtirilgan strukturalarinig Hartri energiyalari va ular orasidagi farqlar

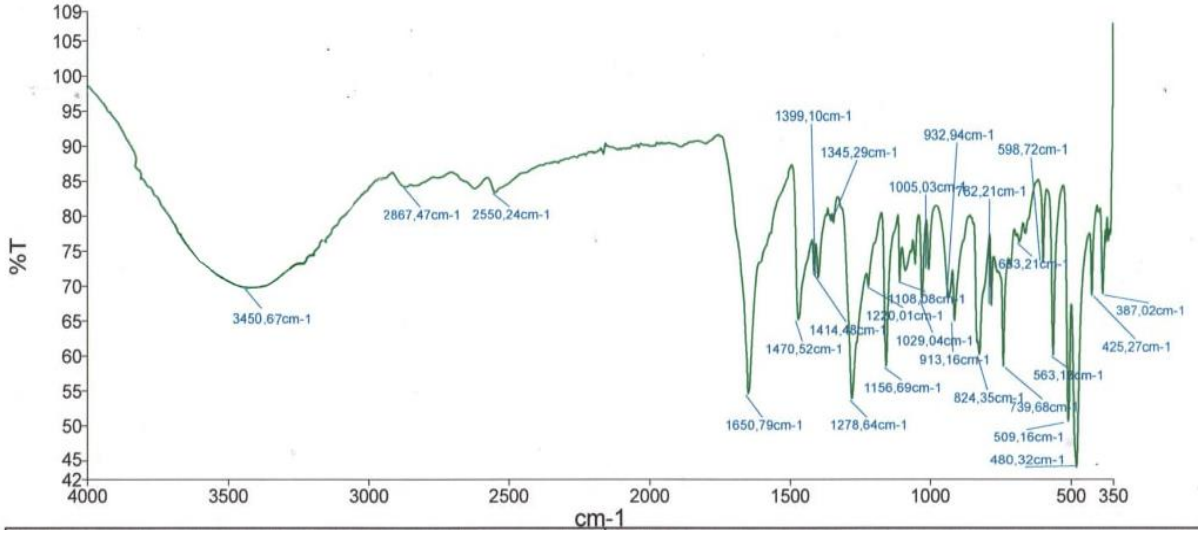
Izomerlar	EHart., кJ/mol	ΔE, (J)	Dipol momenti
1	-2247,5409	0	5,8697
2	-2247,1362	0,4047	4,1637
3	-2247,1373	0,4036	3,3604
4	-2247,1342	0,4067	2,9960
5	-2247,1346	0,4063	3,1924
6	-2247,1382	0,4027	5,2998
7	-2247,1403	0,4006	2,2092

Hisoblash natijalari ferrotsenkarbon kislota va *м*-aminobenzoy kislota orasidagi reaksiya mahsulotining 1, 2, 3, 4, 5, 6 va 7 izomerlari orasidan 1 ning energiyasi boshqalariga nisbatan kichik ekanligini ko‘rsatdi. Natijalar asosida ferrotsenkarbon kislotaning *м*-aminobenzoy kislota bilan reaksiyasining asosiy mahsuloti tuzilish jixatdan 1 strukturaga mos keladi deb xulosa qilish mumkin.

Reaksiya mahsulotlarini dastlab yupqa qatlamli xromatografiya usuli bilan tekshirildi va kolonkali xromatografiya usuli yordamida ajratildi.

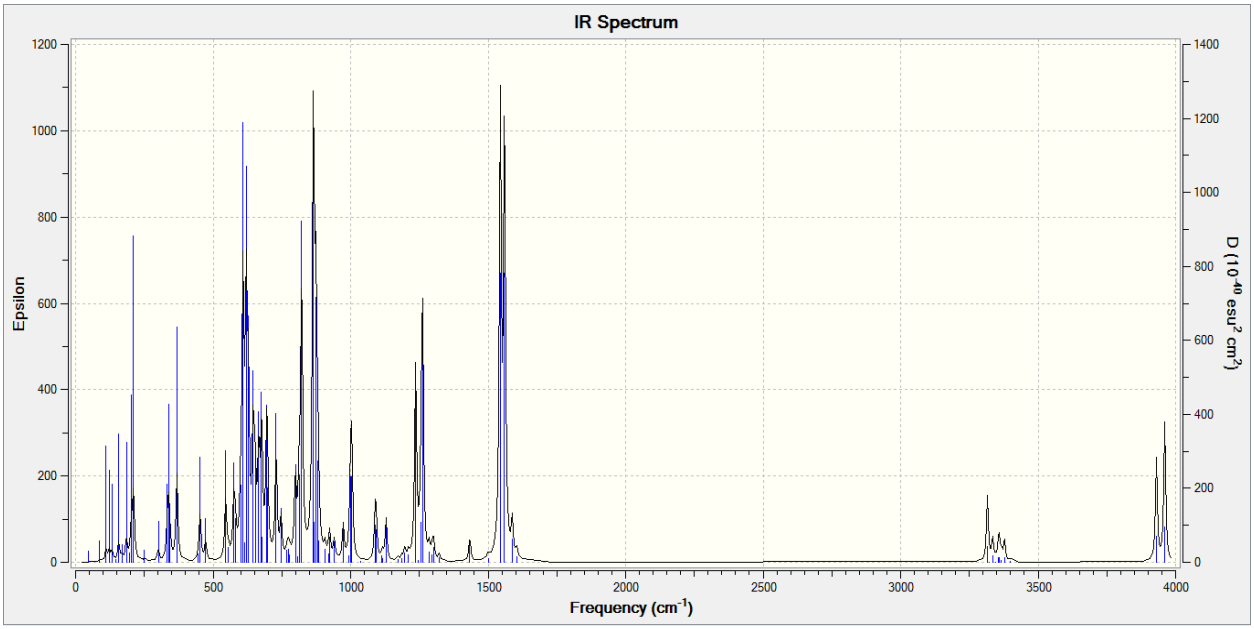
Sintez qilingan birikmani molekulyar tuzilishini yanada aniqroq o‘rganish maqsadida uning IQ spektri olinib tahlil qilinganda spektrning 1156 va 1029 sm^{-1} sohalaridagi yutilish chiziqlari geteroannulyar dialmashingan ferrotsenil guruhiga mansub, 3450 sm^{-1} dagi kuchsiz yutilish chizig‘i dimer holatidagi –OH guruhlarga xos, 2880, 2625sm^{-1} sohalardagi yutilish chiziqlari karboksil guruhning –OH guruhiga tegishli, spektrning 824 sm^{-1} sohasida 1,3-dialmashingan benzol halqasining deformatsion tebranishlariga xos yutilish chizig‘i, shuningdek, 1655 sm^{-1} sohasida –COOH ning >C=O guruhi tebranishlariga tegishli yutilish chiziqlari mavjudligidan dalolat beradi[8].

Sintez qilingan birikmani IQ spektri 1–rasmda ko‘rsatilgan.



***1-rasm. м*-(2`-karboksiferrotsenil)benzoy kislotaning IQ spektri**

Sintez qilib olingan *м*-(2`-karboksiferrotsenil)benzoy kislotaning tajribada kuzatilgan yutilish cho‘qqilari to‘lqin soni qiymatlarini taqqoslash uchun kvant-kimyoviy hisoblangan IQ-spektri olindi(2 -rasm).



2-rasm. *м*-(2`-karboksiferrotsenil)benzoy kislotaning kvant-kimyoviy hisoblangan IQ-spektri (Gaussian 98)

Mahsulotning IQ-spektridagi tajribada kuzatilgan yutilish cho‘qqilari to‘lqin soni qiymatlari molekuladagi tegishli tebranishlar uchun kvant-kimyoviy hisoblangan yutilish sohalari maksimumi to‘lqin soni qiymatlariga taqqoslandi. Taqqoslash natijalar 2–jadvalda kelitirilgan.

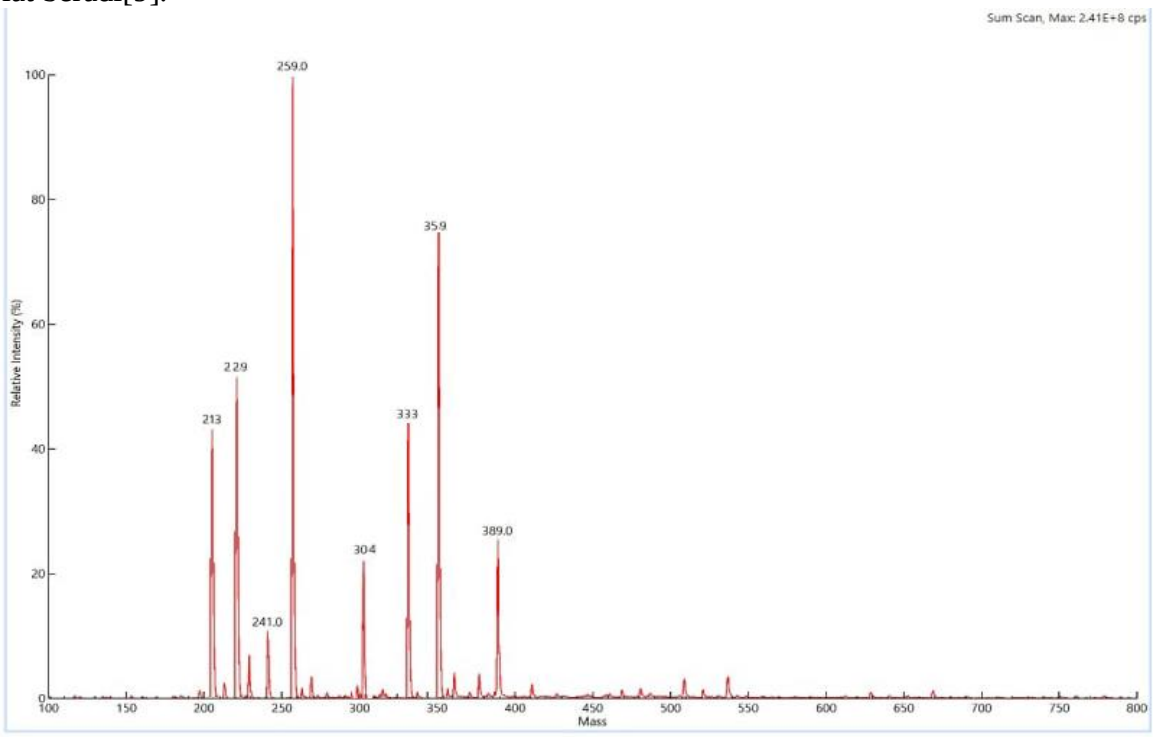
2-jadval

***м*-(2`-karboksiferrotsenil)benzoy kislotaning IQ-spektrida tajribada kuzatilgan cho‘qqilar to‘lqin soni va molekula turli izomerlarining tegishli tebranishiga mos keluvchi soxasi maksimumi to‘lqin sonining hisoblangan qiymatlari sm^{-1}**

№	Tebranish turi	Yutilish soxasi mksimumi to‘lqin soni, sm^{-1}							
		Hisoblangan							O‘lchangan
		1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	
1.	Fc ν(CCC)	**389**	392	378	360	360	368	384	387
2.	Fc ν(C-Fe)	**432**	472	448	443	430	441	443	425
3.	Fc ν(CCC)	**487**	504	474	471	501	545	476	480
4.	Fc ν(CCC)	**564**	532	574	575	574	565	576	563
5.	ν(COOH)	**599**	592	620	618	619	593	608	598
6.	νCp(CH)	**742**	617	712	744	645	745	748	740
7.	δCp(CH)	**781**	781	795	781	789	786	729	782
8.	s νCp2(CH)	**822**	809	871	864	839	812	818	824
9.	νCp2(CH)	**913**	926	905	923	913	913	913	913
10.	δCp(CC)	**932**	934	949	971	938	879	932	933
11.	δCp2(CC)	**1031**	1035	1033	1017	1034	1004	1035	1029
12.	νsp(CH)	**1154**	1065	1128	1112	1148	1092	1158	1156
13.	νCp2(CH)	**1218**	1183	1195	1199	1239	1233	1129	1220
14.	s νCp1(CH)	**1266**	1232	1263	1255	1267	1236	1286	1278
15.	as ν δ (CO)	**1643**	1493	1588	1597	1550	1551	1601	1650
16.	δ(OH)	**3448**	3491	3360	3357	3382	3370	3944	3450

Jadvalda keltirilgan malumotlar *м*-(2`-karboksiferrotsenil)benzoy kislotaning tajribada olingan IQ spektridagi yutilish sohalari to‘lqin sonlari, kvant-kimyoviy hisoblashlar natijasida olingan IQ spektrdagi yutilish sohalari to‘lqin sonlariga mos kelishini tasdiqlaydi.

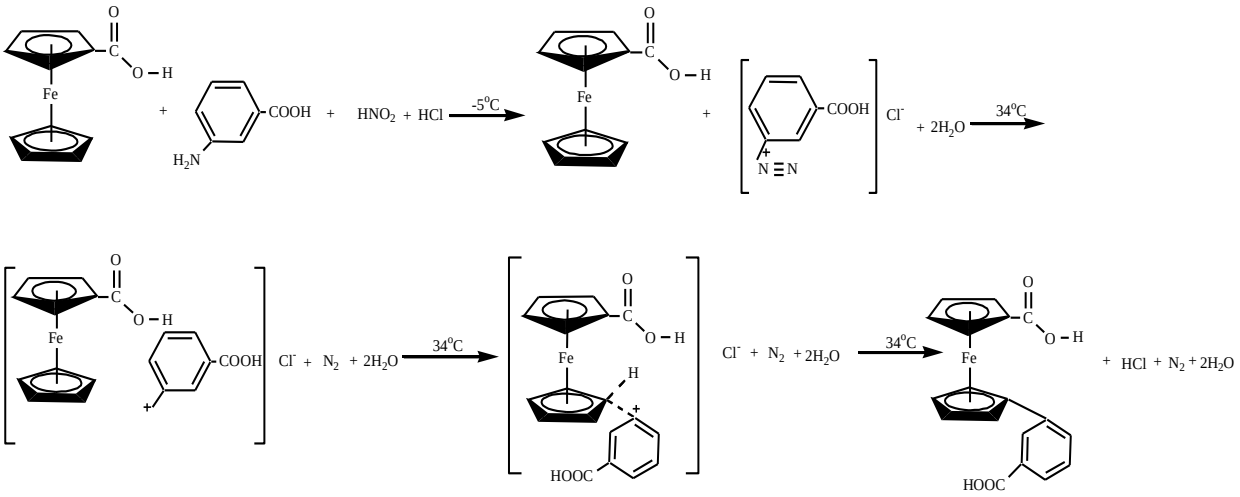
Sintez qilingan *м*-(2`-karboksiferrotsenil)benzoy kislotaning Mass-spektrometri usul yordamida molekulyar tuzilishi taxlil qilindi. Tahlil natijalaridan 213 m/z, 229 m/z, 259 m/z, 304 mz/, 333 m/z, 349 m/z da modda fragmentlarini cho‘qqi berganligini ko‘rishimiz mumkin. asosan diazotirlash reaksiyasi natijasida hosil bo‘lganligini ko‘rishimiz mumkin. Bunda 70% nisbiy intensivlik bilan 350 m/z bo‘lgan asosiy mahsulotning protonlangan molekulyar ionga ekanligidan dalolat beradi[9].



***3-rasm. м*-(2`-karboksiferrotsenil)benzoy kislotaning Mass spektri**

№	formulasi	m/z	Nisbiy intensivlik %
1.	$(C_5H_4)_2FeCO + H^+$	213	40
2.	$(C_5H_4)C_5H_5FeCOOH$	229	45
3.	$(C_5H_4)_2FeC_6H_4 + 2H^+$	259	100
4.	$(C_5H_4)_2Fe(COOH)_2C_6H_4$	350	70

Spektral ma’lumotlarga asosan olingan moddaning hosil bo‘lishi quyidagi reaksiya tenglamasi bo‘yicha borishini ko‘rsatish mumkin:



Xulosa qilib shuni aytish mumkinki, kimyoviy birikmalarni molekulyar tuzilishini aniqlashning eng maqbul yechimi tajribada olingan spektral ma’lumotlarni kvant kimyoviy hisoblangan spektral ma’lumotlarga taqqoslab o‘rganishdir. Bu esa mavjud bo‘lgan moddalardan eng maqbul bo‘lgan birikmani maqsadli sintezlash imkonini beradi.

Adabiyotlar

1. Хожиматов М.М. Ферроцен ва амигдалин ҳосилалари асосида биологик фаол моддалар синтези ҳамда уларни синфлаш: Кимё фанлари доктори (DSc) дисс.–Andijon. 2021. -Б. 183.
2. Мамарахмонов М.Х. “Пиримидин ва ферроцен айрим ҳосилаларини квант-кимёвий ўрганиш ва кимёвий таркибига кўра синфлаш”: Кимё фанлари бўйича PhD дисс.–Фарғона, 2018. Б. 97.
3. Абдуллоев О.Ш. Таркибида темир тутган биостимуляторлар, уларни синфлаш ва сертификатлаш //Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори диссертацияси. Андижон,-2019. Б. – 2018. – Т. 123 http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.33032.60162.
4. Zhan Ch-G., Nichols J.A., and Dixon D.A. Ionization Potential, Electron Affinity, Electronegativity, Hardness, and Electron Excitation Energy: Molecular Properties from Density Functional Theory Orbital Energies // J. Phys Chem. A. 2003. − vol. 107. − p. 4184-4195.
5. Тўлаков Н.Қ. Ферроценкарбон кислотанинг айрим ҳосилалари синтези ва уларни синфлаш: Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси: – Фарғона, 2018. – 133 б.
6. Аскаров И.Р., Мамарахмонов М.Х., Тулаков Н.К., Исаев Ю.Т. Квантово-химическое изучение реакции арилирования ферроценилкарбоновой кислоты пара-аминофенолом // Universum. – 2018. - №9(51). - С. 39-42.
7. Askarov I.R., Tulakov N.K., Abduraimov Z.X. Justification of the structure of the reaction product between ferrocarbon and o-aminobenzoic acid using quantum-chemical and ir-spectroscopy methods// International Journal of Advance Scientific Research (ISSN – 2750-1396) VOLUME 04 ISSUE 07 Pages: 22-29
8. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применения УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. 2-е издание. Изд. - МГУ. 1979. Стр. 127, 210, 211, 215.
9. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. М., Мир. 1992. С.59.

Journal of Chemistry of Goods and Traditional Medicine

J Chem Good Trad Med, Volume 3, Issue 3, 2024 Chemistry of Goods

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ, ИНФРАКРАСНЫЙ, МАСС-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ М-(2`-КАРБОКСИФЕРРОЦЕНИЛ)БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Нурилло Косимович Тулаков
Андижанский государственный университет, Доцент кафедры химии, доктор философии по химии (PhD)
https://orcid.org/0009-0008-2788-1166
E-mail: konferensiya11@mail.ru

Зухритдин Холбоевич Абдураимов
Андижанский государственный университет, Старший преподаватель кафедры химии, доктор философии по химии (PhD)
https://orcid.org/0009-0000-1546-683X

DOI: https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol3.iss3.2024.315

Ключевые слова:
Программа Gaussian, квантовая химия, ферроцен, ферроценкарбоновая кислота, м-аминобензойная кислота

Аннотация
В статье исследуются структура, свойства и структура м-(2`-карбоксиферроценил)бензойной кислоты, образующейся в результате реакции диазотирования ферроценкарбоновой кислоты с м-аминобензойной кислотой, с помощью квантово-химических методов, сравнивая результаты с физико-химическими методами, такими как ИК-и масс-спектрометрия.

Как цитировать
Тулаков, Н. К., & Абдураимов, З. Х. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ, ИНФРАКРАСНЫЙ, МАСС-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ м-(2`-КАРБОКСИФЕРРОЦЕНИЛ)БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ. Журнал химии товаров и народной медицины, 3(3). https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol3.iss3.2024.315

ВВЕДЕНИЕ

Современная химия добивается значительных успехов, как и многие области науки. Причиной этого является совершенствование методов анализа химических процессов, основанных на сложных механизмах, первоначально с использованием химических компьютерных программ с высокими возможностями на основе квантово-химических расчетов [1].

Развитие вычислительной техники значительно расширило возможности квантовой механики в химии. Например: помимо ускорения получения конечных результатов, он широко используется для решения теоретических и практических задач, возникающих среди исследователей. Квантово-химические расчеты формируют навыки прогнозирования свойств и реакционной способности веществ, разработки способов синтеза химических соединений с определенными свойствами на основе изучения взаимосвязей между строением и свойствами веществ [2].

Известно, что синтез произвольного вещества, его усовершенствование требуют десятков экспериментов и анализов. Это требует от практикующего много времени и ресурсов. Большое значение в преодолении перечисленных проблем имеет проведение квантово-

химических расчетов с помощью современных компьютерных программ и подбор оптимальных условий синтеза. С целью изучения синтеза железосодержащих комплексных соединений, были изучены их строения были проведены квантово-химические расчеты и полученные результаты сопоставлены с экспериментами [3].

Пакет программ Gaussian 09w широко используется при теоретических расчетах пространственной структуры, валентных углов, значений энергии атомов и колебательных спектров молекул ферроцена и производных ферроцена [4].

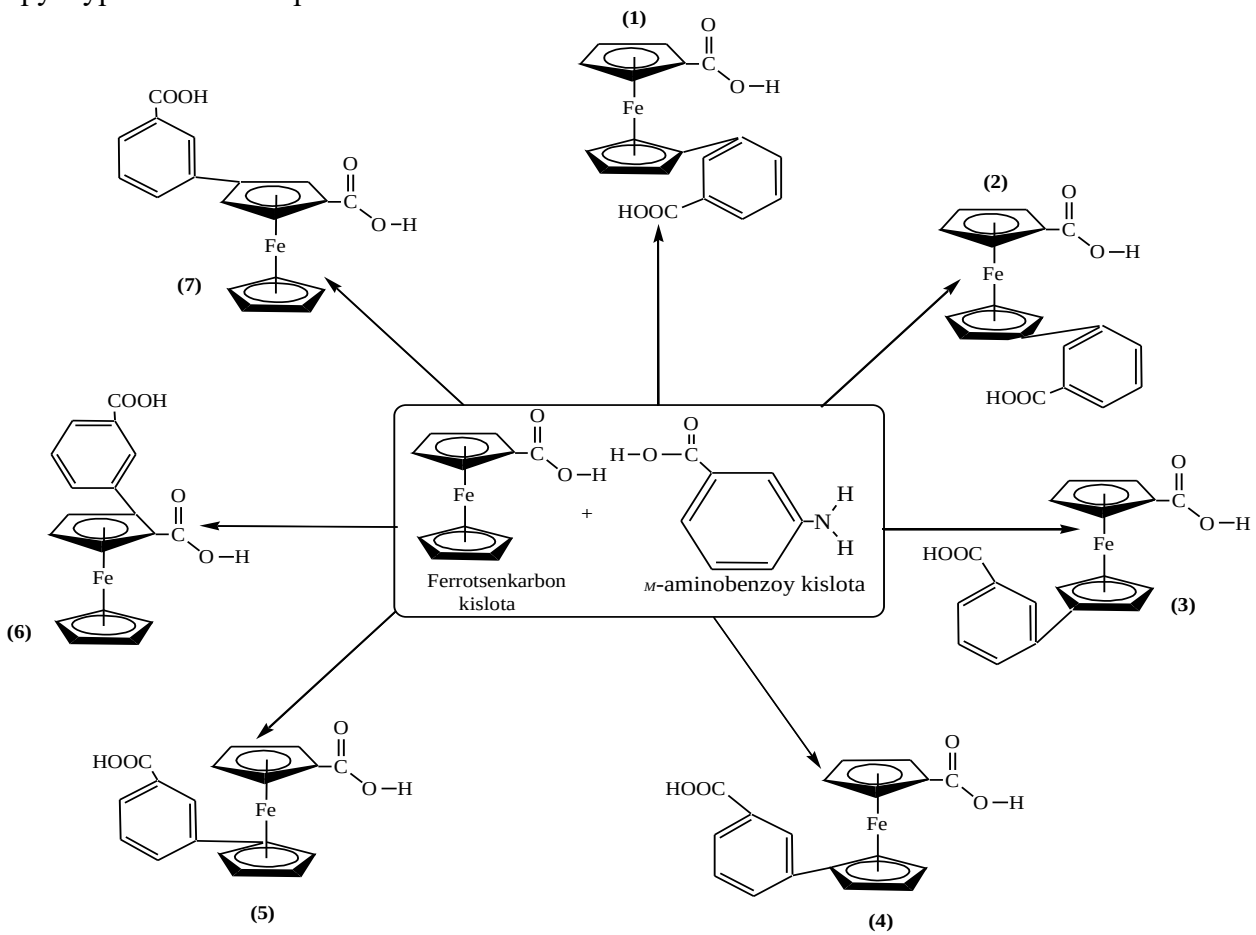
Согласно результатам, полученным при расчете квантово-химическим методом DFT/B3LIP молекулы ферроценкарбоновой кислоты, величина валентных колебаний монозамещенного циклопентадиенильного кольца равна ν=1011-1014 $см^{-1}$, что соответствует экспериментально полученному ИК-спектру. Доказано, что точность составляет 99% [5].

Методом DFT изучена структура пространственных электронных структур ферроценилкарбоновых кислот и механизм реакций арилирования этого соединения. В результате теоретически рассчитано образование гомо- и гетеродизамещенных продуктов [6].

Структура продукта реакции ферроценкарбоновой с о-аминобензойной кислотой установлена на основе квантово-химических методов и методов ИК-спектроскопии [7].

Сделав соответствующие выводы из этих научных исследований и исследовательских работ, продолжая научную работу, в результате реакции ферроценкарбоновой кислоты с м-аминобензойной кислотой было синтезировано новое вещество м-(2`-карбоксиферроценил)бензойная кислота.

Построены структуры всех возможных изомеров синтезированного продукта. Структуры этих изомеров показаны на схеме ниже.



Модели возможных изомеров 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 м-(2`-карбоксиферроценил)бензойной кислоты

Чтобы определить, какой изомер соответствует структуре продукта, были рассчитаны энергии Хартри (EHart) гибридным методом DFT/B3LYP 3-21G оптимизированных структур возможных изомеров 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 на основе пакета программ «Gaussian 98» и рассчитывались разности (DE) между ними. Результаты расчета представлены в таблице 1.

Таблица 1

Энергии Хартри оптимизированных структур изомеров продукта реакции ферроценкарбоновой кислоты с *м*-аминобензойной кислотой и их различия

Изомеры	EHart., кДж/моль	ΔE, (J)	Дипольный момент
1	-2247,5409	0	5,8697
2	-2247,1362	0,4047	4,1637
3	-2247,1373	0,4036	3,3604
4	-2247,1342	0,4067	2,9960
5	-2247,1346	0,4063	3,1924
6	-2247,1382	0,4027	5,2998
7	-2247,1403	0,4006	2,2092

Результаты расчета показали, что среди изомеров 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 продукта реакции ферроценкарбоновой кислоты с м-аминобензойной кислотой энергия 1 ниже остальных. На основании результатов можно сделать вывод, что основной продукт реакции ферроценкарбоновой кислоты с м-аминобензойной кислотой соответствует структуре 1.

Продукты реакции сначала подвергали проверке тонкослойной хроматографией и разделяли колоночной хроматографией.

Для более точного изучения молекулярной структуры синтезированного соединения был снят ИК-спектр и при его анализе были утверждены линии поглощения в областях спектра 1156 и 1029 см$^{-1}$ принадлежащие гетероаннулярной дизамещеннной ферроценильной группе, а слабая линия поглощения при 3450 см$^{-1}$ была характерна для –ОН групп в димерном состоянии, линии поглощения в области 2880, 2625 см$^{-1}$ принадлежали группе –ОН карбоксильной группы, в области 824 см$^{-1}$ в спектре присутствует линия поглощения, характерная для деформационных колебаний 1,3-дизамещенного бензольного кольца, а также в области 1655 см$^{-1}$ указывает на наличие линий поглощения, соответствующих >C=O колебаниям –COOH группы[8] .

ИК-спектр синтезированного соединения представлен на рис. 1.

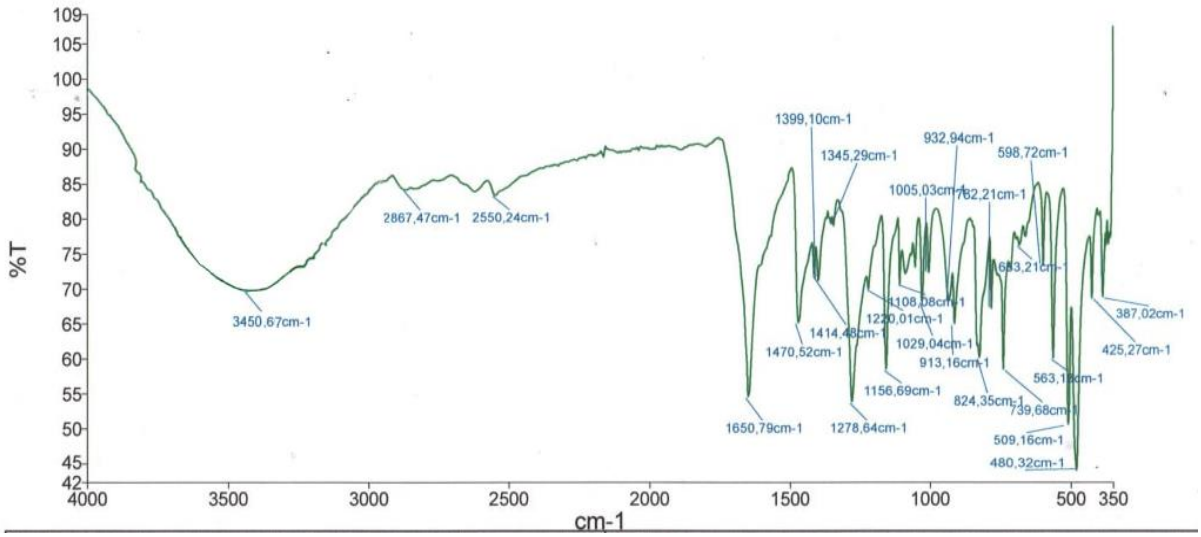


Рисунок 1. ИК спектр *м*-(2`-карбоксиферроценил)бензойной кислоты

Для сравнения экспериментально наблюдаемых значений пиков поглощения синтезированной м-(2`-карбоксиферроценил)бензойной кислоты был получен квантово-химически рассчитанный ИК-спектр ***(рис. 2).***

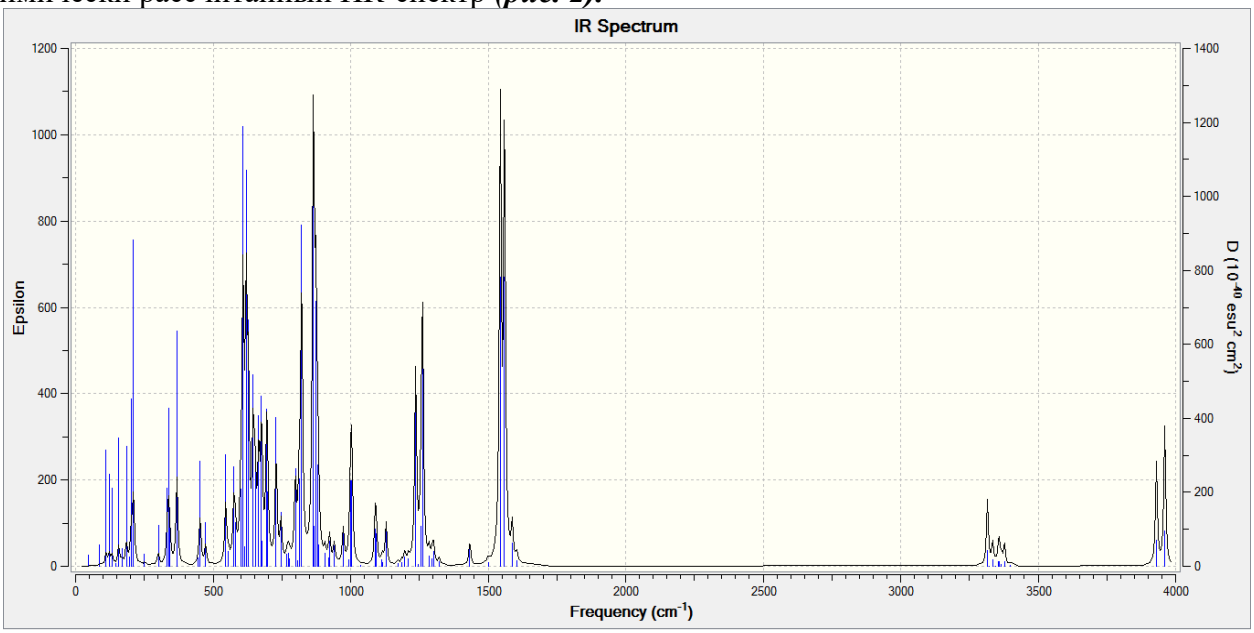


Рисунок 2. Квантово-химически расчитанный ИК-спектр *м*-(2`-карбоксиферроценил)бензойной кислоты (Gaussian98)

Значения волновых чисел пиков поглощения, наблюдаемые экспериментально в ИК-спектре продукта, сравнивались со значениями волновых чисел максимумов полей поглощения, рассчитанными квантово-химически для соответствующих колебаний в молекуле. Результаты сравнения представлены в таблице 2.

Таблица 2

Волновое число экспериментально наблюдаемых пиков в ИК спектре *м*-(2`-карбоксиферроценил)бензойной кислоты и расчетные значения максимального волнового числа поля, соответствующего соответствующему колебанию разных изомеров молекулы см$^{-1}$

№	Вид колебания	Максимум области поглощения число волн, см$^{-1}$							
		Рассчитанный							Измеренный
		1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	
1.	Fc ν(CCC)	**389**	392	378	360	360	368	384	387
2.	Fc ν(C-Fe)	**432**	472	448	443	430	441	443	425
3.	Fc ν(CCC)	**487**	504	474	471	501	545	476	480
4.	Fc ν(CCC)	**564**	532	574	575	574	565	576	563
5.	ν(COOH)	**599**	592	620	618	619	593	608	598
6.	νCp(CH)	**742**	617	712	744	645	745	748	740
7.	δCp(CH)	**781**	781	795	781	789	786	729	782
8.	s νCp2(CH)	**822**	809	871	864	839	812	818	824
9.	νCp2(CH)	**913**	926	905	923	913	913	913	913
10.	δCp(CC)	**932**	934	949	971	938	879	932	933
11.	δCp2(CC)	**1031**	1035	1033	1017	1034	1004	1035	1029
12.	νsp(CH)	**1154**	1065	1128	1112	1148	1092	1158	1156
13.	νCp2(CH)	**1218**	1183	1195	1199	1239	1233	1129	1220
14.	s νCp1(CH)	**1266**	1232	1263	1255	1267	1236	1286	1278

15.	as ν δ (CO)	**1643**	1493	1588	1597	1550	1551	1601	1650
16.	δ(OH)	**3448**	3491	3360	3357	3382	3370	3944	3450

Данные, представленные в таблице, подтверждают, что полученные в эксперименте волновые числа областей поглощения в ИК спектре *м*-(2`-карбоксиферроценил)бензойной кислоты соответствуют волновым числам областей поглощения в ИК спектре, полученных в результате квантово-химических расчетов.

Молекулярную структуру синтезированной *м*-(2`-карбоксиферроценил)бензойной кислоты проанализировали методом масс-спектрометра. По результатам анализа видно, что фрагменты вещества имеют пики при 213 m/z, 229 m/z, 259 m/z, 304 m/z, 333 m/z, 349 m/z. Как видно он образуется в основном в результате реакции диазотирования. Это указывает на то, что основным продуктом при 350 m/z с относительной интенсивностью 70% является протонированный молекулярный ион [9].

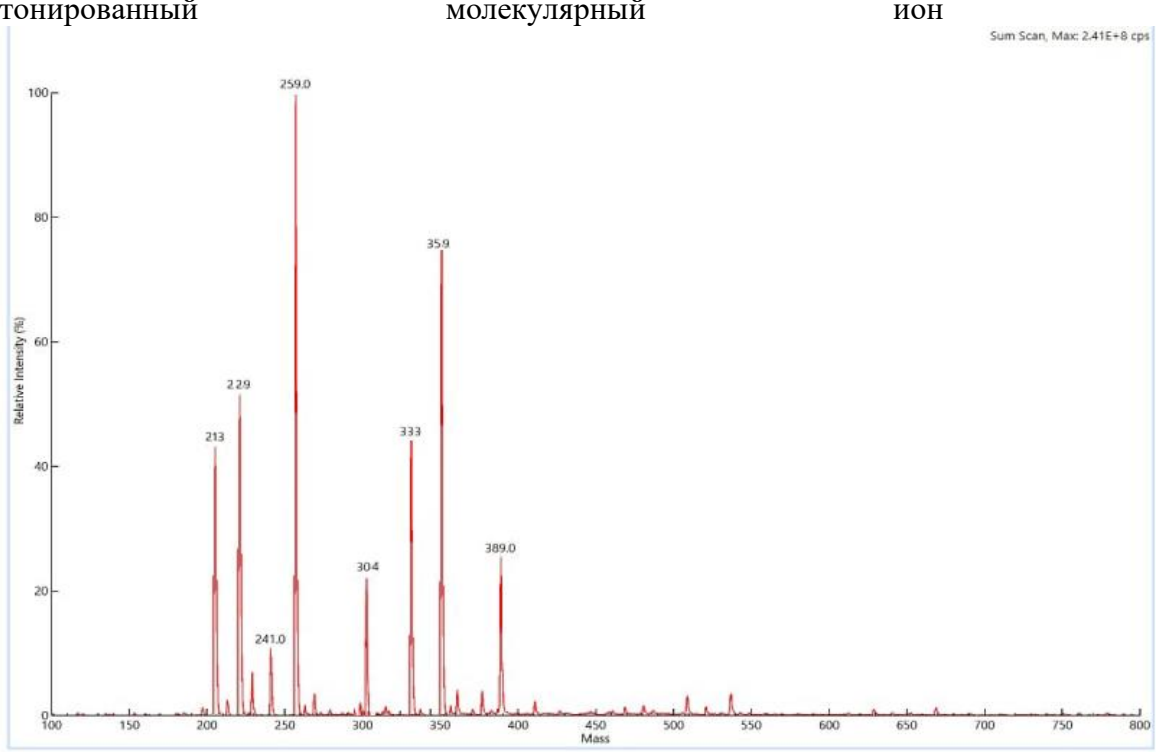
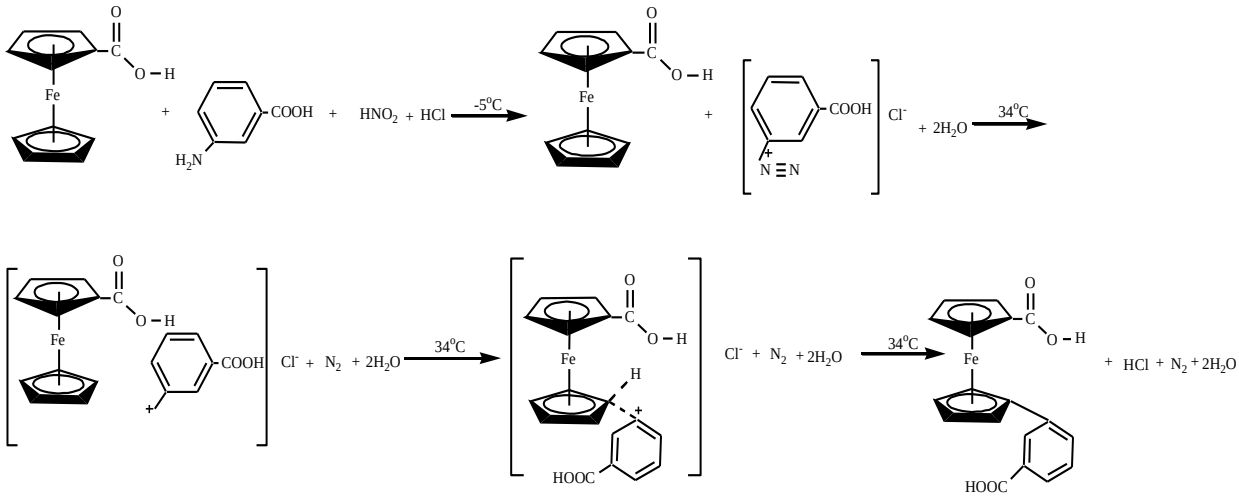


Рисунок 3. Масс-спектр *м*-(2`-карбоксиферроценил)бензойной кислоты

№	Формула	m/z	Относительная интенсивность %
1.	$(C_5H_4)_2FeCO + H^+$	213	40
2.	$(C_5H_4)C_5H_5FeCOOH$	229	45
3.	$(C_5H_4)_2FeC_6H_4 + 2H^+$	259	100
4.	$(C_5H_4)_2Fe(COOH)_2C_6H_4$	350	70

На основании спектральных данных можно показать, что образование полученного вещества протекает по следующему уравнению реакции:



В заключение можно сказать, что наиболее оптимальным решением для определения молекулярной структуры химических соединений является сравнение экспериментально полученных спектральных данных с квантово-химически рассчитанными спектральными данными. Это позволяет целенаправленно синтезировать наиболее оптимальное соединение из доступных веществ.

Литературы

1. Хожиматов М.М. Ферроцен ва амигдалин ҳосилалари асосида биологик фаол моддалар синтези ҳамда уларни синфлаш: Кимё фанлари доктори (DSc) дисс.–Andijon. 2021. -Б. 183.
2. Мамарахмонов М.Х. “Пиримидин ва ферроцен айрим ҳосилаларини квант-кимёвий ўрганиш ва кимёвий таркибига кўра синфлаш”: Кимё фанлари бўйича PhD дисс.–Фарғона, 2018. Б. 97.
3. Абдуллоев О.Ш. Таркибида темир тутган биостимуляторлар, уларни синфлаш ва сертификатлаш //Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори диссертацияси. Андижон,-2019. Б. – 2018. – Т. 123 http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.33032.60162.
4. Zhan Ch-G., Nichols J.A., and Dixon D.A. Ionization Potential, Electron Affinity, Electronegativity, Hardness, and Electron Excitation Energy: Molecular Properties from Density Functional Theory Orbital Energies // J. Phys Chem. A. 2003. − vol. 107. − p. 4184-4195.
5. Тўлаков Н.Қ. Ферроценкарбон кислотанинг айрим ҳосилалари синтези ва уларни синфлаш: Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси: – Фарғона, 2018. – 133 б.
6. Аскаров И.Р., Мамарахмонов М.Х., Тулаков Н.К., Исаев Ю.Т. Квантово-химическое изучение реакции арилирования ферроценилкарбоновой кислоты пара-аминофенолом // Universum. – 2018. - №9(51). - С. 39-42.
7. Askarov I.R., Tulakov N.K., Abduraimov Z.X. Justification of the structure of the reaction product between ferrocarbon and o-aminobenzoic acid using quantum-chemical and ir-spectroscopy methods// International Journal of Advance Scientific Research (ISSN – 2750-1396) VOLUME 04 ISSUE 07 Pages: 22-29
8. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применения УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. 2-е издание. Изд. - МГУ. 1979. Стр. 127, 210, 211, 215.
9. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. М., Мир. 1992. С.59.

Journal of Chemistry of Goods and Traditional Medicine

J Chem Good Trad Med, Volume 3, Issue 3, 2024 Chemistry of Goods

QUANTUM-CHEMICAL, INFRARED, MASS-SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF MOLECULAR-ENERGY PARAMETERS OF M-(2`-CARBOXYFERROCENYL)BENZOIC ACID

Nurillo K. Tulakov
Andijan State University, Associate Professor of Chemistry, Doctor of Philosophy in Chemistry (PhD)
https://orcid.org/0009-0008-2788-1166
E-mail: konferensiya11@mail.ru

Zukritdin Kh. Abduraimov
Andijan State University, Senior Lecturer in the Department of Chemistry, Doctor of Philosophy in Chemistry (PhD)
https://orcid.org/0009-0000-1546-683X

DOI: https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol3.iss3.2024.315

Keywords:
Gaussian program, quantum chemistry, ferrocene, ferrocenecarboxylic acid, m-aminobenzoic acid

Abstract
The article examines the structure, properties and structure of m-(2`-carboxyferrocenyl) benzoic acid formed as a result of the diazotization reaction of ferrocenecarboxylic acid with m-aminobenzoic acid using quantum chemical methods, comparing the results with physico-chemical methods such as IR and mass spectrometry.

How to Cite
Tulakov, N. K., & Abduraimov, Z. K. QUANTUM-CHEMICAL, INFRARED, MASS-SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF MOLECULAR-ENERGY PARAMETERS OF m-(2`-CARBOXYFERROCENYL)BENZOIC ACID. Journal of Chemistry of Goods and Traditional Medicine, 3(3). https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol3.iss3.2024.315

INTRODUCTION

Modern chemistry is making significant progress, as are many areas of science. The reason for this is the improvement of methods for analyzing chemical processes based on complex mechanisms, initially using chemical computer programs with high capabilities based on quantum chemical calculations [1].

The development of computer technology has significantly expanded the capabilities of quantum mechanics in chemistry. For example: in addition to accelerating the receipt of final results, it is widely used to solve theoretical and practical problems that arise among researchers. Quantum chemical calculations form the skills of predicting the properties and reactivity of substances, developing methods for synthesizing chemical compounds with certain properties based on the study of the relationship between the structure and properties of substances [2].

It is known that the synthesis of an arbitrary substance, its improvement require dozens of experiments and analyzes. This requires a lot of time and resources from the practitioner. Of great importance in overcoming the listed problems is the implementation of quantum chemical calculations using modern computer programs and the selection of optimal synthesis conditions. In order to study the synthesis of iron-containing complex compounds, their structures were studied, quantum chemical calculations were carried out and the results obtained were compared with experiments [3].

The Gaussian 09w software package is widely used in theoretical calculations of the spatial structure, valence angles, atomic energy values and vibrational spectra of ferrocene molecules and ferrocene derivatives [4].

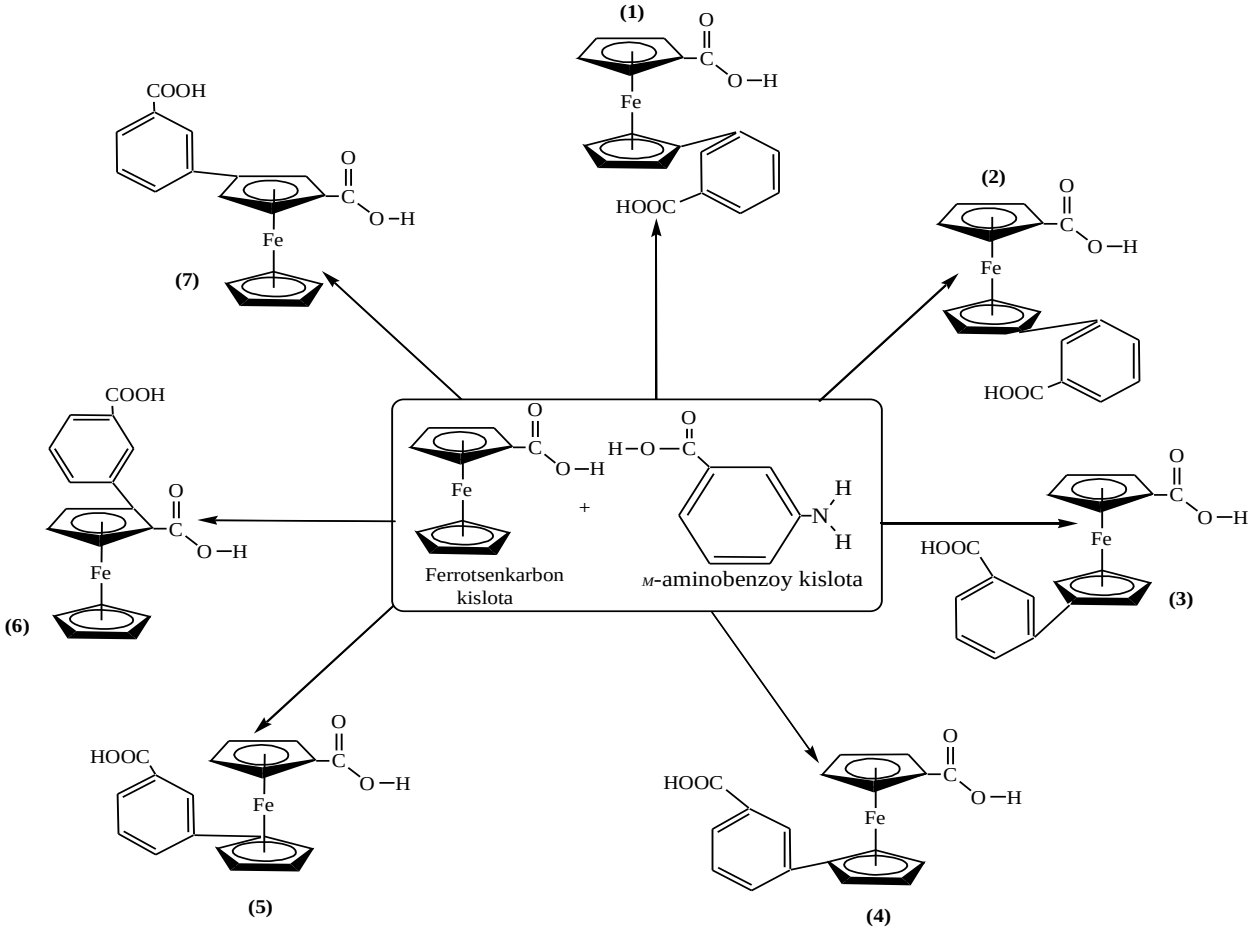
According to the results obtained in the calculation of the ferrocenecarboxylic acid molecule by the quantum chemical DFT / B3LIP method, the value of the valence vibrations of the monosubstituted cyclopentadienyl ring is v = 1011-1014 cm-1, which corresponds to the experimentally obtained IR spectrum. The accuracy has been proven to be 99% [5].

The structure of spatial electronic structures of ferrocenylcarboxylic acids and the mechanism of arylation reactions of this compound were studied using the DFT method. As a result, the formation of homo- and heterodisubstituted products was theoretically calculated [6].

The structure of the reaction product of ferrocenecarboxylic acid with o-aminobenzoic acid was established based on quantum-chemical methods and IR spectroscopy methods [7].

Having made the appropriate conclusions from these scientific studies and research works, continuing scientific work, as a result of the reaction of ferrocenecarboxylic acid with m-aminobenzoic acid, a new substance m-(2`-carboxyferrocenyl)benzoic acid was synthesized.

The structures of all possible isomers of the synthesized product were constructed. The structures of these isomers are shown in the diagram below..



Models of possible isomers 1, 2, 3, 4, 5, 6 and 7 of m-(2`-carboxyferrocenyl)benzoic acid

To determine which isomer corresponds to the structure of the product, the Hartree energies (EHart) of the optimized structures of possible isomers 1, 2, 3, 4, 5, 6 and 7 were calculated using the hybrid DFT/B3LYP 3-21G method based on the Gaussian 98 software package and the differences (DE) between them were calculated. The calculation results are presented in Table 1.

Table 1

Hartree energies of the optimized structures of the isomers of the reaction product of ferrocenecarboxylic acid with m-aminobenzoic acid and their differences

Isomers	EHart., kJ/mol	ΔE, (J)	Dipol moment
1	-2247,5409	0	5,8697
2	-2247,1362	0,4047	4,1637
3	-2247,1373	0,4036	3,3604
4	-2247,1342	0,4067	2,9960
5	-2247,1346	0,4063	3,1924
6	-2247,1382	0,4027	5,2998
7	-2247,1403	0,4006	2,2092

The calculation results showed that among isomers 1, 2, 3, 4, 5, 6 and 7 of the reaction product of ferrocenecarboxylic acid with m-aminobenzoic acid, the energy of 1 is lower than the others. Based on the results, it can be concluded that the main product of the reaction of ferrocenecarboxylic acid with m-aminobenzoic acid corresponds to structure 1.

The reaction products were first tested by thin-layer chromatography and separated by column chromatography.

For a more accurate study of the molecular structure of the synthesized compound, an IR spectrum was recorded and its analysis confirmed the absorption lines in the spectral regions of 1156 and 1029 cm^{-1} belonging to the heteroannular disubstituted ferrocenyl group, and a weak absorption line at 3450 cm^{-1} was characteristic of –OH groups in the dimeric state, the absorption lines in the region of 2880, 2625 cm^{-1} belonged to the –OH group of the carboxyl group, in the region of 824 cm^{-1} in the spectrum there is an absorption line characteristic of the deformation vibrations of the 1,3-disubstituted benzene ring, and also in the region of 1655 cm^{-1} indicates the presence of absorption lines corresponding to >C=O vibrations of the –COOH group [8].

The IR spectrum of the synthesized compound is shown in Fig. 1.

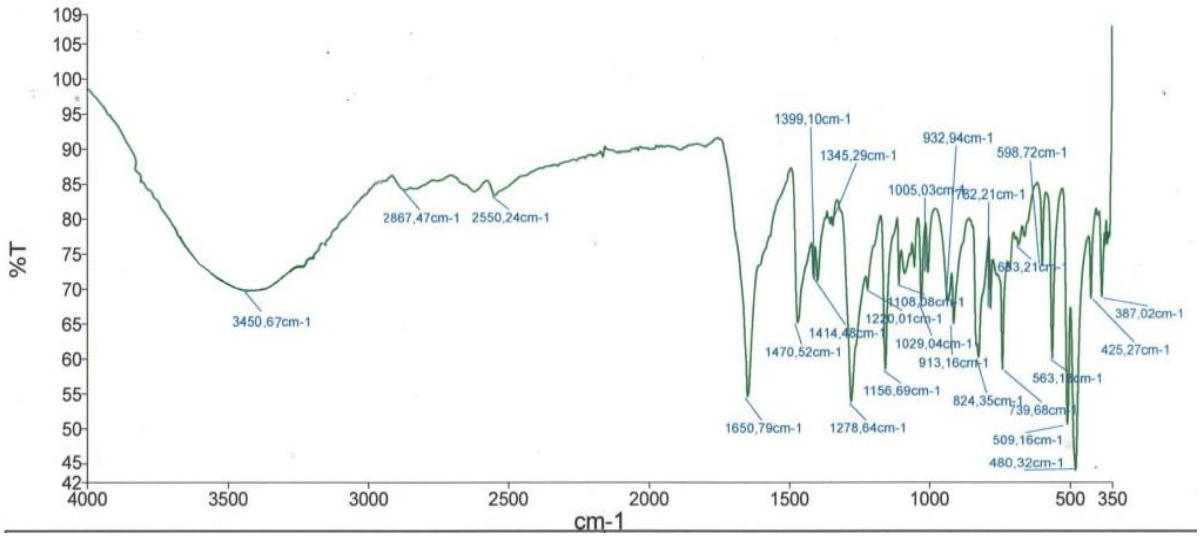


Figure 1. IR spectrum of m-(2`-carboxyferrocenyl)benzoic acid

To compare the experimentally observed values of the absorption peaks of the synthesized m-(2`-carboxyferrocenyl)benzoic acid, a quantum-chemically calculated IR spectrum was obtained (Fig. 2).

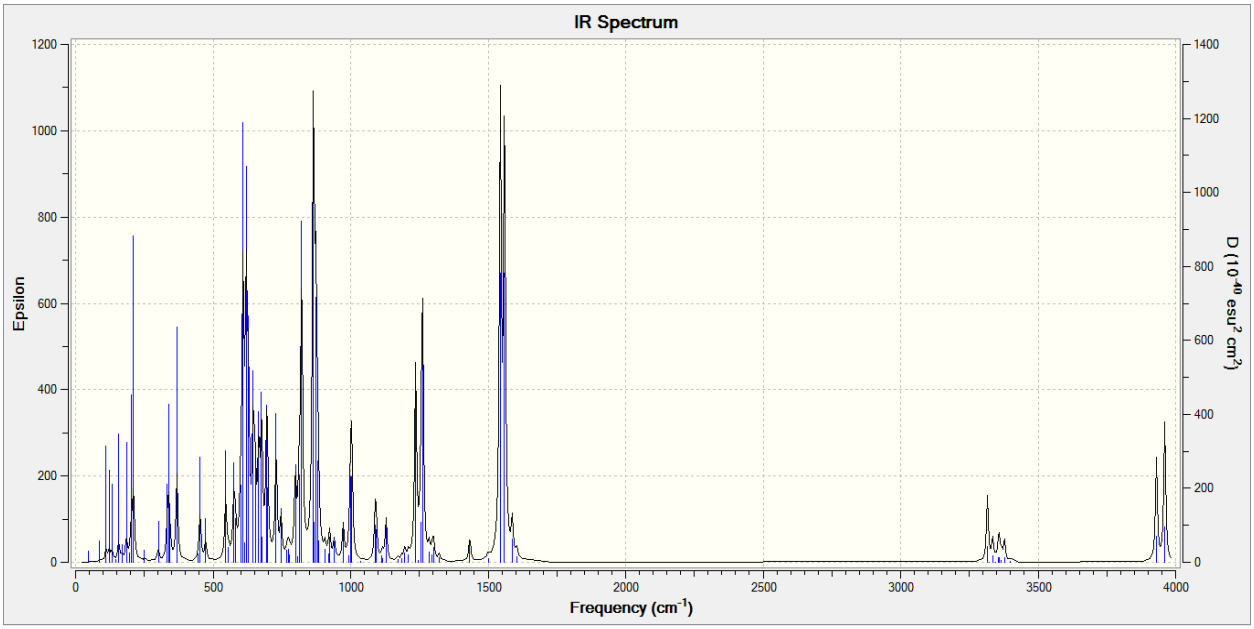


Figure 2. Quantum-chemically calculated IR spectrum of m-(2`-carboxyferrocenyl)benzoic acid (Gaussian98)

The values of the absorption peak wave numbers observed experimentally in the IR spectrum of the product were compared with the values of the absorption field maxima wave numbers calculated quantum-chemically for the corresponding vibrations in the molecule. The results of the comparison are presented in Table 2.

Table 2

Wave number of experimentally observed peaks in the IR spectrum of m-(2`-carboxyferrocenyl)benzoic acid and calculated values of the maximum field wave number corresponding to the corresponding vibration of different isomers of the molecule cm^{-1}

№	Type of oscillation	Maximum absorption region number of waves, cm^{-1}							
		Calculated							Measured
		1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	
1.	Fc ν(CCC)	**389**	392	378	360	360	368	384	387
2.	Fc ν(C-Fe)	**432**	472	448	443	430	441	443	425
3.	Fc ν(CCC)	**487**	504	474	471	501	545	476	480
4.	Fc ν(CCC)	**564**	532	574	575	574	565	576	563
5.	ν(COOH)	**599**	592	620	618	619	593	608	598
6.	νCp(CH)	**742**	617	712	744	645	745	748	740
7.	δCp(CH)	**781**	781	795	781	789	786	729	782
8.	s νCp2(CH)	**822**	809	871	864	839	812	818	824
9.	νCp2(CH)	**913**	926	905	923	913	913	913	913
10.	δCp(CC)	**932**	934	949	971	938	879	932	933
11.	δCp2(CC)	**1031**	1035	1033	1017	1034	1004	1035	1029
12.	νsp(CH)	**1154**	1065	1128	1112	1148	1092	1158	1156
13.	νCp2(CH)	**1218**	1183	1195	1199	1239	1233	1129	1220
14.	s νCp1(CH)	**1266**	1232	1263	1255	1267	1236	1286	1278
15.	as ν δ (CO)	**1643**	1493	1588	1597	1550	1551	1601	1650
16.	δ(OH)	**3448**	3491	3360	3357	3382	3370	3944	3450

The data presented in the table confirm that the experimentally obtained wave numbers of the absorption regions in the IR spectrum of m-(2`-carboxyferrocenyl)benzoic acid correspond to the

wave numbers of the absorption regions in the IR spectrum obtained as a result of quantum-chemical calculations.

The molecular structure of the synthesized m-(2`-carboxyferrocenyl)benzoic acid was analyzed using a mass spectrometer. The analysis results show that the fragments of the substance have peaks at 213 m/z, 229 m/z, 259 m/z, 304 m/z, 333 m/z, 349 m/z. As can be seen, it is formed mainly as a result of the diazotization reaction. This indicates that the main product at 350 m/z with a relative intensity of 70% is a protonated molecular ion [9].

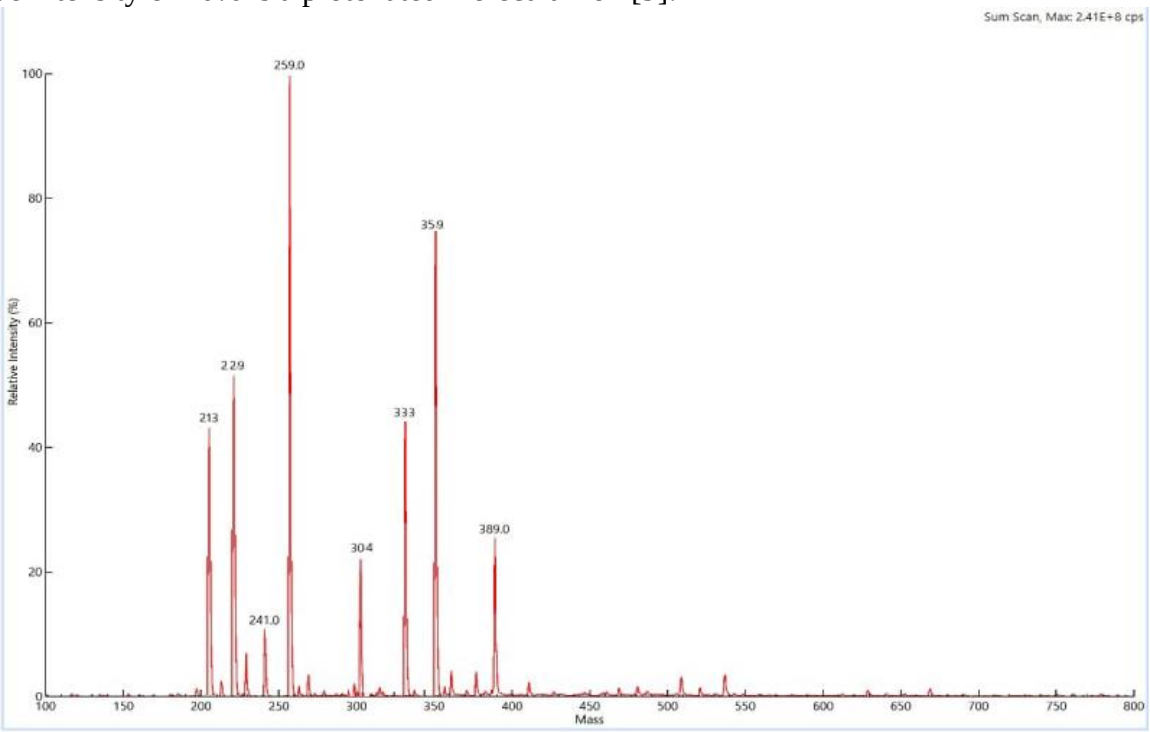
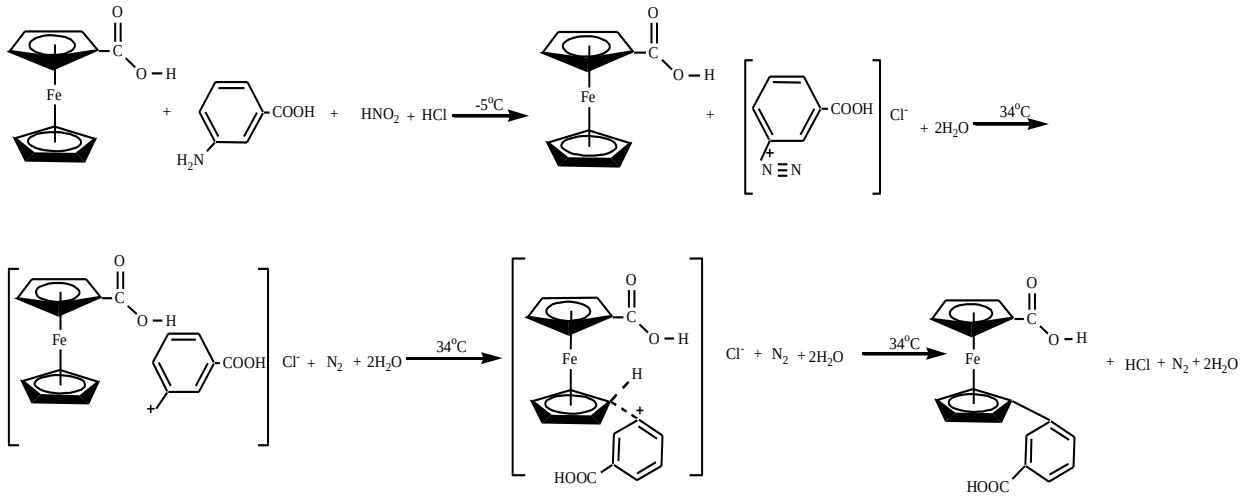


Figure 3. Mass spectrum of m-(2`-carboxyferrocenyl)benzoic acid

№	Formula	m/z	Relative intensity %
1.	$(C_5H_4)_2FeCO + H^+$	213	40
2.	$(C_5H_4)C_5H_5FeCOOH$	229	45
3.	$(C_5H_4)_2FeC_6H_4 + 2H^+$	259	100
4.	$(C_5H_4)_2Fe(COOH)_2C_6H_4$	350	70

Based on the spectral data, it can be shown that the formation of the obtained substance proceeds according to the following reaction equation:



In conclusion, it can be said that the most optimal solution for determining the molecular structure of chemical compounds is a comparison of experimentally obtained spectral data with quantum-chemically calculated spectral data. This allows for the targeted synthesis of the most optimal compound from available substances.

References

1. Хожиматов М.М. Ферроцен ва амигдалин ҳосилалари асосида биологик фаол моддалар синтези ҳамда уларни синфлаш: Кимё фанлари доктори (DSc) дисс.–Andijon. 2021. -Б. 183.
2. Мамарахмонов М.Х. “Пиримидин ва ферроцен айрим ҳосилаларини квант-кимёвий ўрганиш ва кимёвий таркибига кўра синфлаш”: Кимё фанлари бўйича PhD дисс.–Фарғона, 2018. Б. 97.
3. Абдуллоев О.Ш. Таркибида темир тутган биостимуляторлар, уларни синфлаш ва сертификатлаш //Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори диссертацияси. Андижон,-2019. Б. – 2018. – Т. 123 http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.33032.60162.
4. Zhan Ch-G., Nichols J.A., and Dixon D.A. Ionization Potential, Electron Affinity, Electronegativity, Hardness, and Electron Excitation Energy: Molecular Properties from Density Functional Theory Orbital Energies // J. Phys Chem. A. 2003. − vol. 107. − p. 4184-4195.
5. Тўлаков Н.Қ. Ферроценкарбон кислотанинг айрим ҳосилалари синтези ва уларни синфлаш: Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси: – Фарғона, 2018. – 133 б.
6. Аскаров И.Р., Мамарахмонов М.Х., Тулаков Н.К., Исаев Ю.Т. Квантово-химическое изучение реакции арилирования ферроценилкарбоновой кислоты пара-аминофенолом // Universum. – 2018. - №9(51). - С. 39-42.
7. Askarov I.R., Tulakov N.K., Abduraimov Z.X. Justification of the structure of the reaction product between ferrocarbon and o-aminobenzoic acid using quantum-chemical and ir-spectroscopy methods// International Journal of Advance Scientific Research (ISSN – 2750-1396) VOLUME 04 ISSUE 07 Pages: 22-29
8. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применения УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. 2-е издание. Изд. - МГУ. 1979. Стр. 127, 210, 211, 215.
9. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. М., Мир. 1992. С.59.