Journal of Chemistry of Goods and Traditional Medicine

J Chem Good Trad Med, Volume 4, Issue 2, 2025 Chemistry of Goods

РЕАКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ УСНИНОЙ КИСЛОТЫ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ

Гулнозахон Ислом кизи Корабоева
Ферганский государственный университет Кафедра химии, базовый докторант по специальности «Химия товаров»
https://orcid.org/0009-0003-7549-3882

Икбол Жамолович Жалолов
Ферганский государственный университет Профессор кафедры химии, доктор химических наук
https://orcid.org/0009-0003-3530-5699

Севара Бахтияровна Казимова
Ферганского медицинского института общественного здоровья Ординатор по направлению эпидемиологии Ферганского медицинского института общественного здоровья
https://orcid.org/0009-0007-1724-2056
E-mail: sevarakazimovab@gmail.com

DOI: https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol4.iss2.2025.479

Ключевые слова:
усниновая кислота, поликетид, квантовая химия, Gaussian 09, DFT, молекулярное моделирование

Аннотация
В данной научной работе с использованием неабстрактных квантово-химических методов, реализованных в программе Gaussian 09, было исследовано молекулярное строение, распределение заряда и длины связей усниновой кислоты. Расчёты проводились методом функционала плотности (DFT) с применением функционала B3LYP и базисного набора 6-31G. Для молекулярного моделирования были использованы вспомогательные программы Avogadro 1.2.0 и GaussView 6.0.16. В результате были определены геометрия молекулы в основном (основном энергетическом) состоянии, длины межатомных связей и распределение электронного заряда. Анализ распределения заряда позволил оценить пространственное распределение электронной плотности в молекуле, выявить реакционно-активные центры и построить карту электростатического потенциала. Выявленные длины связей дали возможность оценить геометрическую стабильность молекулы, прочность химических связей и предсказать её химическую реактивность. Полученные данные создают теоретическую базу для глубокого анализа пространственного поведения молекул и их реакционной способности. Результаты исследования могут быть использованы в проектировании лекарственных препаратов, материаловедении, катализе, а также при моделировании новых биологически активных соединений на молекулярном уровне.

Как цитировать
Корабоева, Г. И. к., Жалолов, И. Ж., & Казимова, С. Б. РЕАКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ УСНИНОЙ КИСЛОТЫ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ. Журнал химии товаров и народной медицины, 4(2). https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol4.iss2.2025.479

Введение. Среди различных грибковых волокон располагаются водоросли или цианобактерии, между которыми формируются симбиотические отношения. Кроме того,

грибы и бактерии могут совместно образовывать гибридные колонии. Такая сложная и взаимосвязанная форма жизни называется лишайниками [1][2]. Микроорганизмы внутри лишайника размещаются во внешнем слое — «кортексе» или «коже», между ними существуют взаимовыгодные мутуалистические связи [3][4][5][6][7]. В настоящее время химический состав лишайников, особенно выделение и изучение свойств лишайниковых кислот, вызывает большой интерес у исследователей.

Усниновая кислота ($C_{18}H_{16}O_7$) — это природное биологически активное соединение поликетидной структуры, выделенное из лишайников [8], обладающее антибактериальной, противовирусной, противовоспалительной и другими фармакологическими активностями, широко описанными в научной литературе. Однако необходимость в глубоком квантово-химическом анализе её пространственной структуры и электронных свойств остаётся актуальной. Особенно важно определение длины связей и распределения зарядов в молекуле для понимания её реакционной способности, биологического воздействия и других физико-химических характеристик.

Результаты и обсуждение. В июле 2023 года в горных районах Узбекистана был собран образец лишайника *Xanthoparmelia conspersa* массой 1 кг, очищенный от механических загрязнений. Образец был высушен при температуре не выше 40–50 °C и измельчён до порошкообразного состояния. Для экстракции порошок лишайника помещали в стеклянную ёмкость и заливали 70% этанолом в соотношении примерно 1:5 (1 часть лишайника на 5 частей растворителя). Смесь настаивалась при комнатной температуре в течение 48 часов с периодическим встряхиванием. Затем экстракт фильтровали сначала через марлю, затем через фильтровальную бумагу для удаления остатков лишайника. Избыточное количество растворителя удаляли путём выпаривания, в результате чего получали 1 г сухого экстракта. Часть сухого остатка растворяли в гексане и аккуратно наносили на верхний слой сорбента. В качестве сорбента использовали силикагель. Через колонку (диаметром 1,5–3 см, длиной 30 см) последовательно пропускали гексан, затем хлороформ. Полученные фракции собирали в пробирки. Чистоту каждой фракции проверяли методом тонкослойной хроматографии (TLC). При облучении ультрафиолетом с длиной волны 365 нм усниновая кислота проявлялась жёлто-зелёной флуоресценцией. Хлороформные фракции объединяли, добавляли 10 капель 10% уксусной кислоты, в результате чего образовывался осадок светло-зелёно-жёлтого цвета массой 2,5 г. Осадок промывали дистиллированной водой и сушили на фильтровальной бумаге. Сравнение с эталоном усниновой кислоты методом TLC позволило предположить, что полученный осадок является усниновой кислотой. Стабильность и реакционная способность выделенной усниновой кислоты были определены с помощью квантовых расчётов.

В настоящее время для неэмпирических расчётов широко используются современные программы Gaussian, обеспечивающие высокий уровень точности. Gaussian — это программа для моделирования молекул, включающая различные методы расчёта структуры и свойств молекулярных систем. Эта программа была разработана лауреатом Нобелевской премии Джоном Поплом и его исследовательской группой и продолжает обновляться. Последней версией программы является Gaussian-09. Основываясь на фундаментальных законах квантовой механики, Gaussian предоставляет информацию о энергии, молекулярной структуре, колебательных частотах и ряде других свойств молекул как в основном, так и в возбуждённом состояниях, в газовой и комплексной фазах.

В данном исследовании расчёты проводились с использованием метода DFT (Density Functional Theory) с функционалом B3LYP и базисным набором 6-31G в пакете программ Gaussian 09. В качестве вспомогательных программ использовались Avogadro 1.2.0 и GaussView 6.0.16.

Длина связей и распределение зарядов. В вычислительной химии длина связей и распределение зарядов являются важными молекулярными характеристиками,

предоставляющими ценную информацию о структуре, стабильности и реакционной способности молекул. Эти характеристики обычно определяются с помощью квантово-механических расчётов и предоставляют ряд важных результатов.

Длина связей — это расстояние между атомами в молекуле, определяющее её общую форму и геометрию. Знание длины связей помогает определить гибридизацию молекулы. Эти данные важны для понимания трёхмерного (3D) расположения атомов в молекуле и её свойств. Длина связи связана с прочностью связи; более короткая длина связи обычно указывает на более прочные связи, тогда как более длинная — на более слабые. Знание прочности связей важно для прогнозирования стабильности молекул и их склонности к химическим реакциям.

Распределение зарядов в молекуле определяется распределением электронов вокруг её атомов. Расчёт распределения зарядов позволяет вычислительной химии предоставлять информацию об электростатической потенциальной энергии молекулы. Эти данные важны для оценки стабильности и поведения молекулы в различных средах и химических реакциях. Внутримолекулярное распределение зарядов играет важную роль в её реакционной способности.

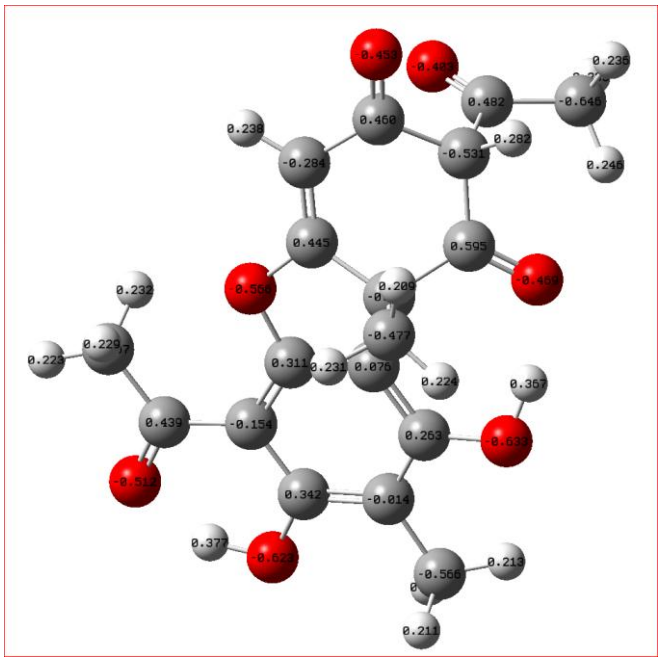


Рисунок 1. Распределение заряда усниновой кислоты

Понимание распределения заряда помогает предсказать механизмы реакций и объяснить, почему происходят те или иные химические процессы. В таких областях, как разработка лекарств и материаловедение, знание длины связей и распределения заряда имеет важное значение для понимания молекулярных взаимодействий. Эти взаимодействия влияют на биологическую активность молекулы, её связывание с целевыми структурами, а также на такие свойства материалов, как прочность и оптические характеристики.

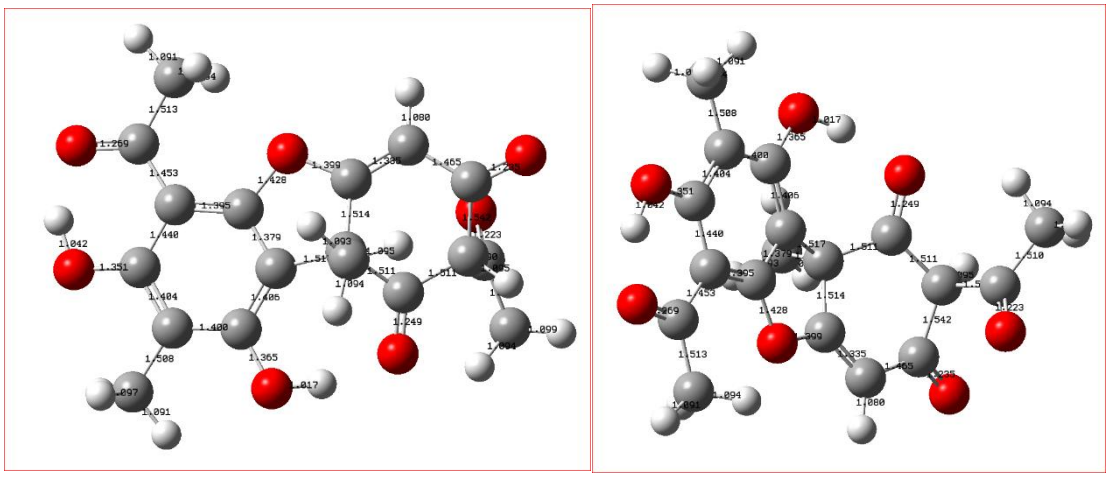


Рисунок 2. Длины связей усниновой кислоты

Следовательно, длины химических связей и распределение заряда являются основными параметрами вычислительной химии, которые предоставляют глубокую информацию о поведении и свойствах молекул. Точное определение длины связей помогает предсказать молекулярную геометрию, механизмы реакций и стабильность соединений. Это играет решающую роль в понимании природы химических связей, что имеет важное значение для разработки новых молекул с особыми свойствами. С другой стороны, анализ распределения заряда предоставляет информацию о плотности электронов, электростатическом потенциале и электронно-обогащённых или -обеднённых участках, что делает его незаменимым инструментом для изучения молекулярных взаимодействий, реакционной способности и электронной структуры сложных систем.

Комбинация анализа длин связей и распределения заряда позволяет исследователям получить всестороннее представление о молекулярном поведении и принимать обоснованные решения в различных областях, включая разработку лекарств, материаловедение и катализ.

HOMO и LUMO-орбитали. В вычислительной химии HOMO и LUMO обозначают соответственно высшую занятую молекулярную орбиталь и низшую свободную молекулярную орбиталь (см. рисунки 1 и 2). Эти орбитали играют важную роль в определении химических и физических свойств молекул. HOMO — это орбиталь с наивысшим энергетическим уровнем, содержащая электроны. Она представляет собой наиболее свободно связанные электроны в молекуле и участвует в химических реакциях, таких как передача электронов, нуклеофильные атаки и кислотно-основные взаимодействия по Люису. Энергия HOMO (для усниновой кислоты EH = -0.22189 эВ) может влиять на ионизационный потенциал молекулы, её реакционную способность и стабильность (см. рисунок 3).

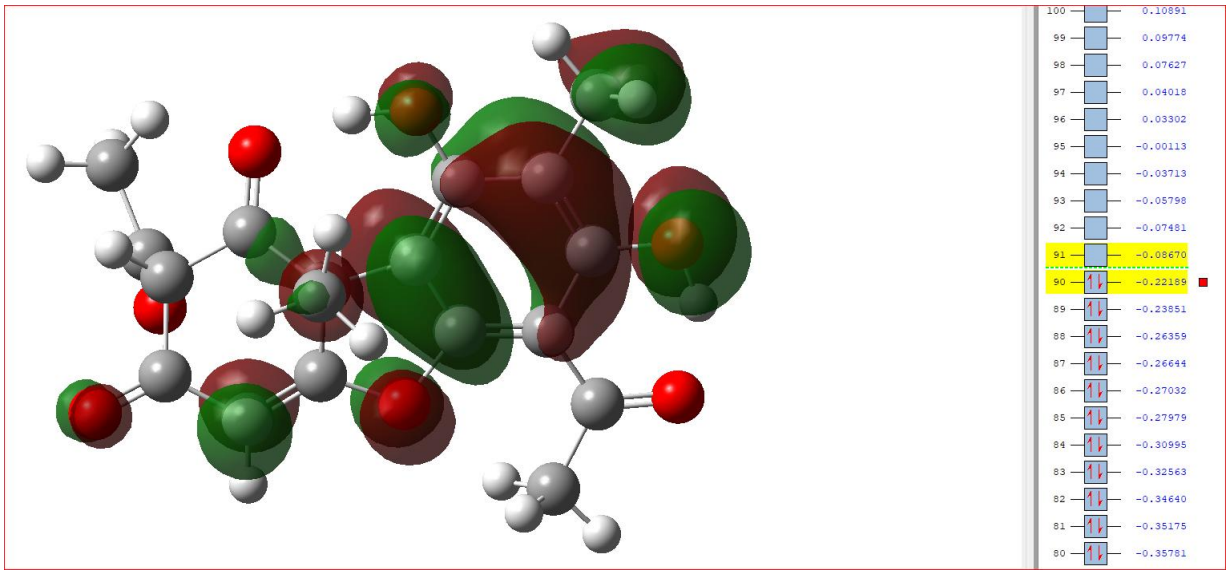


Рисунок 3. Значение HOMO-орбитали усниновой кислоты

С другой стороны, LUMO представляет собой молекулярную орбиталь с наименьшей энергией, которая остаётся незаполненной в молекуле. Она отражает способность молекулы принимать электроны и участвует в реакциях, таких как электрофильные атаки и радикальные превращения.

Энергия LUMO (для усниновой кислоты EL = -0.08670 эВ) может оказывать влияние на сродство молекулы к электрону, её реакционную способность и устойчивость (см. рисунок 4).

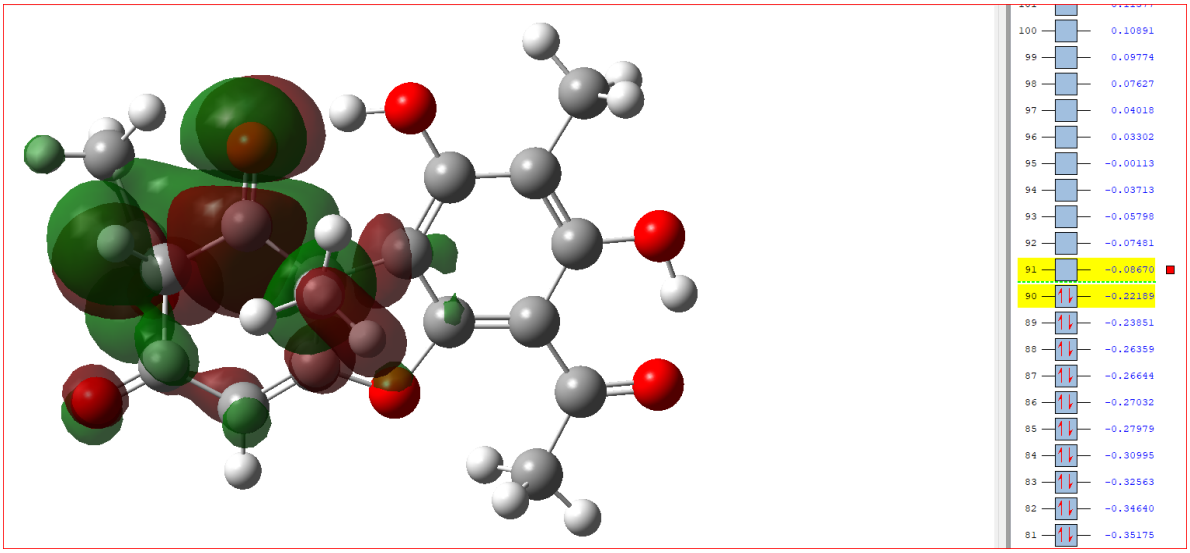


Рисунок 4. Значение LUMO-орбитали усниновой кислоты

Для усниновой кислоты энергетический зазор (энергия между HOMO и LUMO) рассчитывается как разность между энергией самой высокой занятой молекулярной орбитали (HOMO) и самой низкой незанятой молекулярной орбитали (LUMO):

-Энергия LUMO (EL) = -0,08670 эВ

-Энергия HOMO (EH) = -0,22189 эВ

Энергия зазора = энергия LUMO − энергия HOMO

Энергия зазора = (−0,08670 эВ) − (−0,22189 эВ)

Энергия зазора = 0,13519 Эв

Этот энергетический зазор указывает на количество энергии, необходимое для переноса электрона с самой высокой занятой орбитали (HOMO) на самую низкую незанятую

орбиталь (LUMO). В данном случае, энергетический зазор для усниновой кислоты составляет 0,13519 эВ.

Меньший HOMO–LUMO зазор указывает на то, что молекула более восприимчива к электронным переходам или взаимодействию с другими молекулами или светом. Это означает, что усниновая кислота с зазором 0,13519 эВ может легче взаимодействовать с фотонами соответствующей энергии и участвовать в электронных переходах по сравнению с молекулами, имеющими больший зазор.

Понимание HOMO–LUMO зазора предоставляет информацию об электронных свойствах молекулы, особенно её реакционной способности, устойчивости и потенциале применения в областях, таких как оптоэлектроника или фотохимия. В заключение, HOMO и LUMO являются ключевыми понятиями теории молекулярных орбиталей, которые помогают предсказать реактивность молекулы и её поведение в химических реакциях. HOMO участвует в передаче электронов (донор), а LUMO — в приёме электронов (акцептор). Изучение относительных энергий и свойств этих орбиталей позволяет химикам прогнозировать и объяснять широкий спектр химических процессов от простых реакций до сложных преобразований.

Электростатический потенциал (ESP). Анализ электростатического потенциала (ESP) — одно из ключевых понятий в квантовой химии и молекулярном моделировании, предоставляющее важную информацию о распределении зарядов в пределах молекулы. ESP играет критическую роль в понимании молекулярных взаимодействий, реакционной способности и различных физико-химических свойств.

С точки зрения физики, электростатический потенциал возникает из-за распределения электронов и атомных ядер внутри молекулы. Электроны, обладая отрицательным зарядом, создают области с высокой электронной плотностью, в то время как атомные ядра с положительным зарядом образуют области с пониженной электронной плотностью.

Изменения в электронной плотности создают электрические потенциалы, распространяющиеся по всей молекулярной среде. Электростатический потенциал (ESP) можно вычислить с помощью квантово-химических методов, таких как теория функционала плотности (DFT), решающая уравнение Шрёдингера, или *ab initio* расчёты. Эти методы учитывают пространственное расположение атомов и электронов, что позволяет рассчитывать электростатический потенциал в различных точках молекулярного пространства.

Для визуализации распределения электростатического потенциала на поверхности молекулы используют цветовое кодирование. Обычно области с отрицательным ESP показаны красным цветом, что указывает на высокую электронную плотность или области, богатые электронами. Положительные области ESP, характеризующиеся относительно низкой электронной плотностью или дефицитом электронов, изображаются синим цветом. Нейтральные области отображаются белым или зелёным цветом (см. рисунок 5).

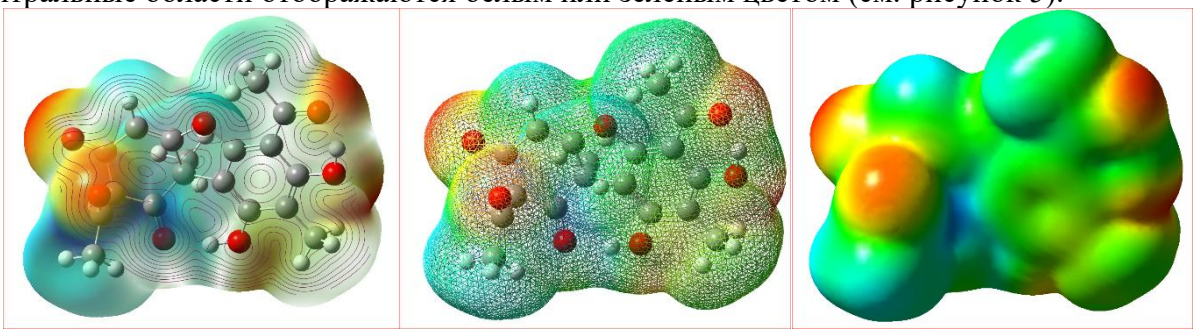


Рисунок 5. Электростатический потенциал (ESP) усниновой кислоты

Данные, полученные из анализа ESP, имеют большое значение в различных направлениях. Они помогают понять молекулярное распознавание и взаимодействие между

лигандами и рецепторами, предсказать реакционные участки в химических реакциях, исследовать взаимодействие белок-лиганд, оценить молекулярную поляризацию, а также способствуют разработке новых лекарств и материалов с уникальными свойствами. Кроме того, визуализация ESP предоставляет исследователям интуитивное представление о распределении заряда внутри молекулы и служит мощным инструментом для рационализации и управления молекулярным дизайном и разработкой.

Вывод. В настоящем исследовании молекулярная структура, длины связей и распределение электронного заряда усниновой кислоты были изучены на уровне B3LYP/6-31G с использованием программы Gaussian 09. Полученные расчётные данные позволили определить стабильную геометрию молекулы на основе квантово-механических принципов, провести глубокий анализ природы химических связей и распределения электронной плотности. Это, в свою очередь, способствует более глубокому пониманию поведения данного соединения на молекулярном уровне.

В этом исследовании усниновая кислота была выделена из лишайника *Xanthoparmelia conspersa*, и её молекулярная структура была подробно проанализирована с использованием современных квантово-химических методов. Расчёты, проведённые методом DFT (B3LYP/6-31G) в программе Gaussian 09, предоставили точные данные о распределении электронного заряда и длинах связей в молекуле усниновой кислоты.

Согласно результатам, длины основных химических связей в молекуле, расположение sp^2-гибридизованных атомов углерода и распределение электронной плотности указывают на стабильную структуру молекулы. Распределение заряда сыграло ключевую роль в определении пространственных электростатических характеристик усниновой кислоты и помогло выявить её реакционноспособные центры.

Кроме того, наблюдаемая сбалансированная геометрия, наличие водородных связей и возможные таутомерные формы молекулы могут играть важную роль в дальнейшем изучении её химических и биологических свойств. Полученные данные служат основой для полного понимания структурных и электронных характеристик усниновой кислоты и показывают возможность их использования в фармакологических исследованиях, в дизайне лекарств или синтезе новых биологически активных соединений.

В данном исследовании распределение электростатического потенциала (ESP) усниновой кислоты, выделенной из лишайника *Xanthoparmelia conspersa*, было проанализировано с помощью квантово-химического метода DFT. Карта ESP позволила определить распределение электронной плотности и зарядов в молекуле, что сыграло важную роль в выявлении реакционноспособных центров и оценки поляризационных свойств. Полученные результаты служат теоретической основой для прогнозирования активных участков усниновой кислоты в химических реакциях, а также для понимания её биологической активности и молекулярных взаимодействий.

Литературы

1. Grube M., Cardinale M., de Castro J.V., Müller H., Berg G. Species-specific structural and functional diversity of bacterial communities in lichen symbioses // The ISME Journal. 2009. Vol. 3, № 9. P. 1105–1115. DOI: 10.1038/ismej.2009.63.
2. Grube M., Berg G. Microbial consortia of bacteria and fungi with focus on the lichen symbiosis // Fungal Biology Reviews. 2009. Vol. 23, № 3. P. 72–85. DOI: 10.1016/j.fbr.2009.10.001
3. Spribille T., Tuovinen V., Resl P., Vanderpool D., Wolinski H., Aime M.C., Schneider K., Stabentheiner E., Toome-Heller M. Basidiomycete yeasts in the cortex of ascomycete macrolichens // Science. 2016. Vol. 353, № 6298. P. 488–492. DOI: 10.1126/science.aaf8287.
4. Lepp H. What is a lichen? // Australian National Botanic Gardens. 2011. 7 March. URL: https://www.anbg.gov.au/lichen/what-is-lichen.html (data obrashcheniya: 10.10.2014).

5. Introduction to Lichens – An Alliance between Kingdoms // University of California Museum of Paleontology. 2014. URL: https://ucmp.berkeley.edu/fungi/lichens.html (data obrashcheniya: 22.08.2014).
6. Brodo I.M., Sharnoff S.D. Lichens of North America. New Haven; London: Yale University Press, 2001. 795 p. ISBN 978-0300082494.
7. Yeast emerges as hidden third partner in lichen symbiosis // ScienceDaily. 2016. 21 July. URL: https://www.sciencedaily.com/releases/2016/07/160721110529.htm (data obrashcheniya: 31.03.2024).
8. Ingolfsdottir K. Usnic acid // Phytochemistry. 2002. Vol. 61, № 7. P. 729–736.