Journal of Chemistry of Goods and Traditional Medicine

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

USNIK KISLOTANING REAKTIVLIGI VA BARQARORLIGI: KVANT KIMYOVIY HISOBLASHLAR

Gulnozaxon Islom qizi Qoraboyeva
Farg'ona davlat universiteti Kimyo kafedrasi Tovarlar kimyosi ixtisosligi tayanch doktoranti
https://orcid.org/0009-0003-7549-3882

Iqboljon Jamolovich Jalolov
Farg‘ona davlat universiteti Kimyo kafedrasi professori, kimyo fanlari doktori
https://orcid.org/0009-0003-3530-5699

Sevara Baxtiyorovna Kazimova
Farg‘ona jamoat salomatligi tibbiyot instituti Farg‘ona Jamoat Salomatligi tibbiyot instituti Epidemiologiya yo’nalishi ordinatori
https://orcid.org/0009-0007-1724-2056
E-mail: sevarakazimovab@gmail.com

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

Kalit so'zlar:
usnik kislota, poliketid, kvant kimyo, Gaussian 09, DFT, molekulyar modellashtirish

Annotatsiya

Ushbu ilmiy ishda usnik kislotaning molekulyar tuzilmasi, zaryad taqsimoti va bog‘ uzunliklari Gaussian 09 dasturi asosida noempirik kvant-kimyoviy usullar orqali o‘rganildi. Hisoblashlar DFT (Density Functional Theory) metodining B3LYP funksionalidan va 6-31G bazis to‘plamidan foydalanilgan holda amalga oshirildi. Molekulyar modellashtirishda yordamchi dasturlar sifatida Avogadro 1.2.0 va GaussView 6.0.16 dasturlari qo‘llanildi. Natijalarda molekulaning asosiy (ground state) holatdagi geometriyasi, atomlararo bog‘ uzunliklari va elektron zaryadlarining taqsimoti aniqlandi. Zaryad taqsimoti molekula ichida elektron zichligining tarqalishini tahlil qilish, reaktsion faollik markazlarini aniqlash va molekulaning elektrostatik potentsialini baholash imkonini berdi. Bog‘ uzunliklarining aniqlanishi esa molekulaning geometrik barqarorligini, bog‘larning mustahkamlik darajasini va kimyoviy reaktivligini bashorat qilishga yordam berdi. Olingan natijalar molekulalarning fazoviy xatti-harakatlarini, reaktivlik xususiyatlarini chuqur tahlil qilishga zamin yaratadi. Tadqiqot natijalari dori dizayni, materialshunoslik va kataliz sohalarida molekulyar darajadagi o‘zaro ta’sirlarni tushunish, shuningdek yangi biofaol birikmalarni modellashtirish uchun nazariy asos bo‘lib xizmat qiladi.

Havola uchun

Qoraboyeva, G. I. qizi, Jalolov, I. J., & Kazimova, S. B. USNIK KISLOTANING REAKTIVLIGI VA BARQARORLIGI: KVANT KIMYOVIY HISOBLASHLAR. Tovarlar Kimyosi Va Xalq Tabobati Jurnali, 4(2). https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol4.iss2.2025.479

Kirish. Turli xil zamburug’ tolalari orasida suv o’tlari yoki siyanobakteriyalar joylashib, ular o’rtasida simbioz munosabatlar shakllanadi. Bundan tashqari, zamburug’lar va bakteriyalar birgalikda gibrid koloniyalar hosil qilishi mumkin. Bunday murakkab va o’zaro bog’langan hayot shakliga lishayniklar deyiladi [1][2]. Lishaynik ichidagi mikroorganizmlar tashqi qatlam — “korteks” yoki “teri”da joylashgan bo’lib, ular o’rtasida foydali mutualistik aloqalar mavjud [3][4][5][6][7]. Bugungi kunda lishayniklarning kimyoviy tarkibi va asniqsa lishaynik kislotalarini aniqlash, ajratib olish va xossalarini o’rganishga bo’lgan amaliy ishlar tadqiqotchilarda kata qiziqish uyg‘otmoqda.

Usnik kislotasi ($C_{18}H_{16}O_7$) — tabiiy kelib chiqishga ega bo‘lgan, lishayniklardan ajratib olingan poliketid strukturasidagi biologik faol modda [8] bo‘lib, uning antibakterial, antivirus, yallig‘lanishga qarshi va boshqa farmakologik faolligi ilmiy adabiyotlarda keng yoritilgan. Ammo uning fazoviy strukturasi va elektron xossalarini chuqur kvant-kimyoviy tahlil qilish zarurati hali ham dolzarb bo‘lib qolmoqda. Ayniqsa, molekuladagi bog‘ uzunliklari va zaryad taqsimotini aniqlash uning reaktivligi, biologik ta’siri va boshqa fizik-kimyoviy xususiyatlarini tushunishda muhim ahamiyatga ega.

Natija va muhokamalar. 2023-yil iyul oyida O‘zbekistonning tog‘li hududlaridan yig‘ilgan 1 kg miqdoridagi *Xanthoparmelia conspersa* lishaynigi namunasi mexanik iflosliklardan tozalandi. Namuna 40–50 °C dan oshmagan haroratda quritilib, kukun holiga keltirildi. Ekstraksiya uchun lishaynik kukuni shisha idishga solinib, ustidan 70% etanol quyildi (taxminiy nisbati 1:5 — 1 qism lishaynikga 5 qism erituvchi). Aralashma xona haroratida 48 soat davomida vaqti-vaqti bilan chayqatilgan holda tindirildi. So‘ngra ekstrakt avvalgina gazli dokadan, so‘ng filtr qog‘ozidan o‘tkazilib, lishaynik qoldiqlaridan tozalandi. Erituvchining ortiqcha miqdori bug‘lantirib olib tashlandi va natijada 1 g quruq ekstrakt olindi. Quruq qoldiqning bir qismi harakatlanuvchi faza — gemksanga eritilib, diqqat bilan sorbent ustki qatlamiga tomizildi. Sorbent sifatida silikagel ishlatildi. Kolonka (diametri 1,5–3 sm, uzunligi 30 sm) orqali avval gemksan, keyin esa xlorofrom o‘tkazildi. Chiqqan fraksiyalar probirkalarga yig‘ildi. Har bir fraksiyaning tozaligi yupqa qatlamli xromatografiya (TLC) usuli orqali tekshirildi. 365 nm to‘lqin uzunligidagi UF nurlanish ostida usnik kislotasi sariq-yashil florensensiya bilan ajralib turadi. Xlorofrom fraksiyalar yig‘ilib, ularga 10% li sirka kislotasining 10 tomchisi qo‘shildi. Natijada 2,5 g miqdorida och yashil-sariq cho‘kma hosil bo‘ldi. Hosil bo‘lgan cho‘kma distillangan suvda yuvilib, filtr qog‘ozda quritildi. TLC usulida usnik kislotasi standarti bilan taqqoslash asosida ushbu cho‘kma usnik kislotasi deb taxmin qilindi. Ajratib olingan usnik kislotasining barqarorligi, reaktivligi kabi xossalari kvant hisoblashlar bilan aniqlandi.

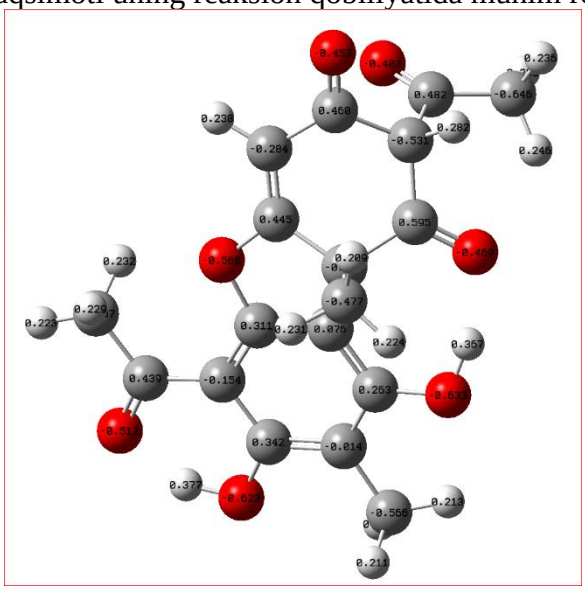
Bugungi kunda amaliyotda noempirik hisoblashlar uchun zamonaviy Gaussian dasturlarini qo‘llab yuqori darajadagi aniqlikga erishish mumkin. Gaussian– molekulyar modellashtirishning turli-tuman usullarini o‘zida mujassamlashtirgan molekulyar sistemalarning tuzilishi va xossalarini hisoblashga qaratilgan kompyuter dasturi. Bu dastur nobel mukofoti laureati Jon Popl va uning tadqiqot guruhi tomonidan yaratilgan bo‘lib, bugungi kunda ham yangilanib kelinmoqda. Dasturning foydalanishdan eng so‘nggisi Gaussian-09 hisoblanadi. Kvant mexanikasining fundamental qonunlariga asoslangan holda Gaussian molekulyar sistemaning gaz va kompleks holatlarida ham assosiy, ham qo`zg`algan holatlaridagi energiyasi, molekulyar tuzilishi va tebranish chastotlari, hamda bir qator molekula xossalari to‘g‘risida ma’lumot beradi.

Bunda hisoblash natijalari (Gaussian 09 dasturi paketida Ground state, DFT, Undestricted, B3LYP) metodi asosida 6-31G basis set (o’rnatmasi)da olib borildi. Yordamchi dasturlar sifatida Avogadro 1.2.0 va GaussView 6.0.16. dastur paketlaridan foydalanildi.

Bog’ uzunligi va zaryad taqsimoti. Hisoblash kimyosida bog’ uzunligi va zaryad taqsimoti molekulalarning tuzilishi, barqarorligi va reaktivligi haqida qimmatli ma'lumotlarni taqdim etadigan muhim molekulyar xususiyatlardir. Bu xususiyatlar odatda kvant mexanik hisob-kitoblar orqali olinadi va ular bir nechta muhim natijalarni beradi

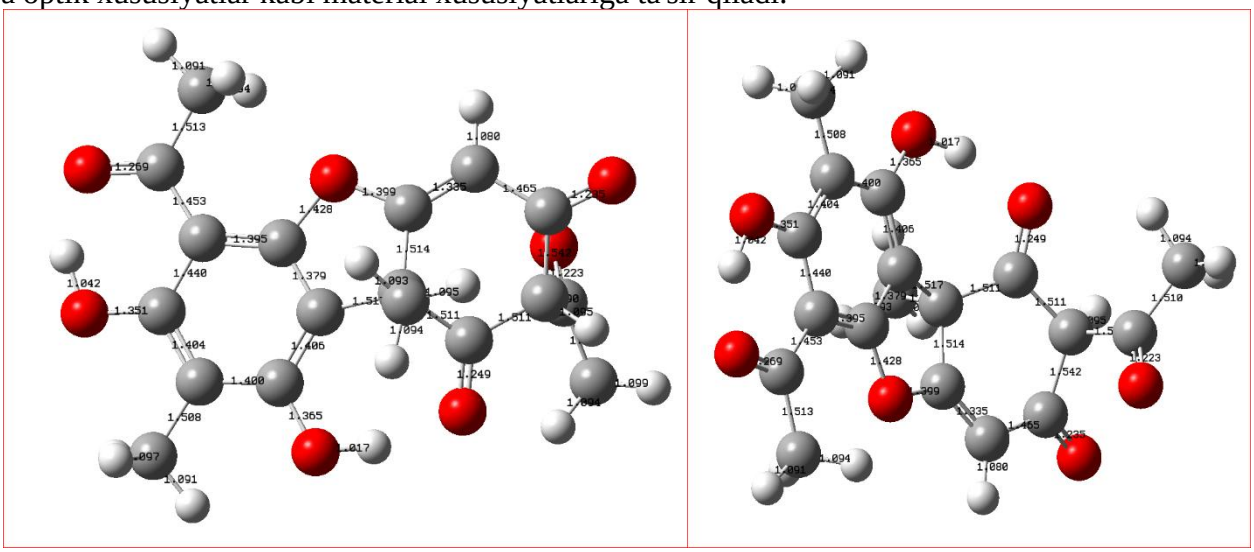
Bog'larning uzunligi molekuladagi atomlar orasidagi masofa bo'lib, ular molekulaning umumiy shakli va geometriyasini belgilaydi. Bog'lanish uzunligini bilish molekulaning gibridlanishini aniqlashga yordam beradi. Bu ma'lumotlar molekuladagi atomlarning uch o'lchovli (3D) joylashishini va uning xususiyatlarini tushunishda muhim ahamiyatga ega. Bog' uzunligi bog'lanish kuchi bilan bog'liq; qisqaroq bog'lanish uzunligi odatda kuchliroq bog’larni ko'rsatadi, uzunroq bog'lanish uzunligi esa zaifroq bog’larni anglatadi. Bog'lanish kuchlarini bilish molekulalarning barqarorligini va ularning kimyoviy reaktsiyalarga moyilligini bashorat qilishda juda muhimdir.

Molekuladagi zaryad taqsimoti uning atomlari atrofidagi elektronlarning taqsimlanishi bilan aniqlanadi. Zaryad taqsimotini hisoblash orqali hisoblash kimyosi molekulaning elektrostatik potentsial energiyasi haqida ma'lumot berishi mumkin. Ushbu ma'lumotlar molekulaning turli muhitlarda va kimyoviy reaktsiyalarda barqarorligi va xatti-harakatlarini baholashda juda muhimdir. Molekula ichidagi zaryad taqsimoti uning reaksion qobiliyatida muhim rol o'ynaydi.



Rasm-1. Usnik kislotaning zaryad taqsimoti

Zaryad taqsimotini tushunish reaktsiya mexanizmlarini bashorat qilishga va ba'zi reaktsiyalar nima uchun sodir bo'lishini tushunishga yordam beradi. Dori dizayni va materialshunoslik kabi sohalarda bog’ uzunligi va zaryad taqsimotini bilish molekulyar o'zaro ta'sirlarni tushunish uchun juda muhimdir. Ushbu o'zaro ta'sirlar molekulaning biologik faolligiga, maqsadli bog'lanishiga, kuch va optik xususiyatlar kabi material xususiyatlariga ta'sir qiladi.



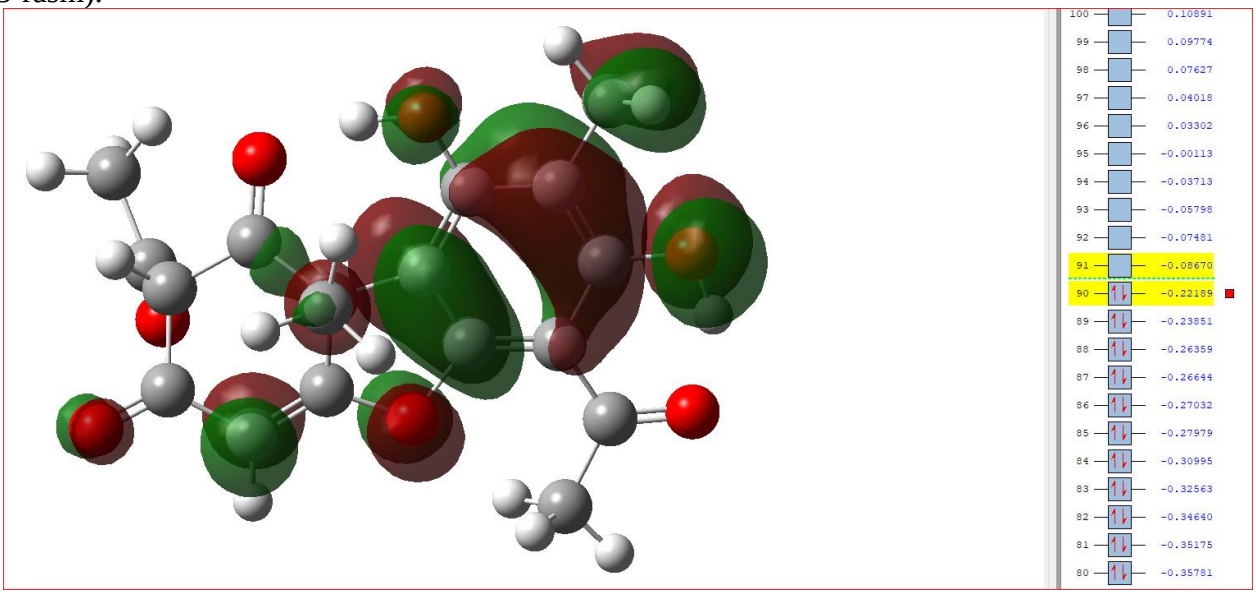
Rasm-2. Usnik kislotaning bog’ uzunliklari

Bundan kelib chiqadiki, Bog'larning uzunligi va zaryad taqsimoti hisoblash kimyosining asosiy parametrlari bo'lib, molekulalarning xatti-harakati va xususiyatlari haqida chuqur ma'lumot beradi. Bog'lanish uzunligini aniq aniqlash molekulyar geometriyalarni, reaktsiya mexanizmlarini va barqarorlikni bashorat qilishga yordam beradi. U o'ziga xos xususiyatlarga ega yangi molekulalarni loyihalash uchun juda muhim bo'lgan kimyoviy bog'lanishlarning tabiatini tushunishda hal qiluvchi rol o'ynaydi. Boshqa tomondan, zaryad taqsimotini tahlil qilish elektron zichligi, elektrostatik

potentsial va elektronga boy / taqchil hududlar haqida ma'lumot beradi, bu uni molekulyar o'zaro ta'sirlarni, reaktivlikni va murakkab tizimlarning elektron tuzilishini o'rganish uchun ajralmas vositaga aylantiradi.

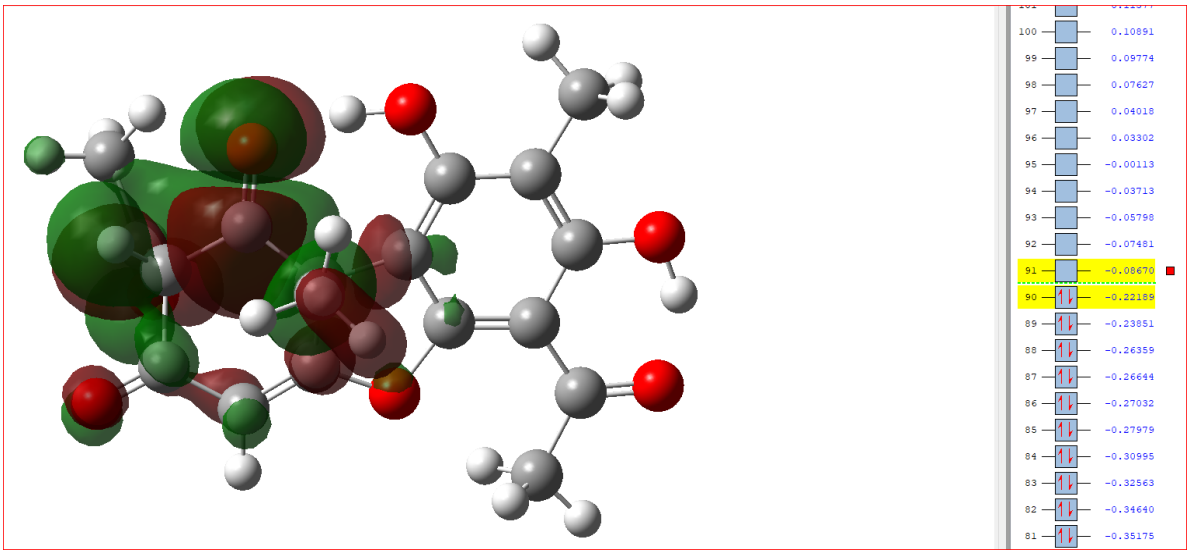
Bog' uzunligi va zaryad taqsimoti tahlillarining kombinatsiyasi tadqiqotchilarga molekulyar xatti-harakatlar haqida keng qamrovli tushunchaga ega bo'lish va turli sohalarda, jumladan, dori kashfiyoti, materialshunoslik va katalizda asosli qarorlar qabul qilish imkonini beradi.

HOMO va LUMO orbitallari. Hisoblash kimyosida HOMO va LUMO mos ravishda yuqori band bo'lgan molekulyar orbital va quyi bosh molekulyar orbitalni anglatadi (1 va 2-rasmlar). Ushbu orbitallar molekulalarning kimyoviy va fizik xususiyatlarini aniqlashda muhim rol o'ynaydi. HOMO elektronlarni o'z ichiga olgan eng yuqori energiya darajasiga ega orbitaldir. U molekuladagi eng erkin bog'langan elektronlarni ifodalaydi va elektron uzatish, nukleofil hujum va Lyuis kislota-asos o'zaro ta'siri kabi kimyoviy reaktsiyalarda ishtirok etadi. HOMO (Usnik kislotaning E_H=-0.22189 eV) energiyasi molekulaning ionlanish potentsialiga, reaktivligiga va barqarorligiga ta'sir qilishi mumkin (3-rasm).



Rasm-3. Usnik kislotasining HOMO qiymati

Boshqa tomondan, LUMO molekulada bo'sh bo'lgan eng past energiya darajasiga ega bo'lgan orbitaldir. U molekulaning elektronni qabul qilish qobiliyatini ifodalaydi va elektrofil hujum va radikal reaktsiyalar kabi reaktsiyalarda ishtirok etadi. LUMO (Usnik kislotaning E_L= -0.08670 eV) energiyasi molekulaning elektronga yaqinligi, reaktivligi va barqarorligiga ta'sir qilishi mumkin (4-rasm).



Rasm-4. Usnik kislotasining LUMO qiymati

Usnik kislota uchun bo'shliq energiyasini (HOMO-LUMO energiya farqi) hisoblash uchun eng quyi band bo'lmagan molekulyar orbital (LUMO) energiyasidan eng yuqori band bo'lgan molekulyar orbital (HOMO) energiyasi ayiriladi.

- LUMO energiyasi (EL) = -0,08670 eV
- HOMO energiyasi (EH) = -0,22189 eV

Bo'shliq energiyasi = LUMO energiyasi - HOMO energiyasi

Bo'shliq energiyasi = (-0,08670 eV) - (-0,22189 eV)

Bo'shliq energiyasi = 0,13519 eV

Bo'shliq energiyasi molekuladagi eng yuqori band molekulyar orbitaldan (HOMO) elektronni eng quyi band bo'lmagan molekulyar orbitalga (LUMO) olib borish uchun zarur bo'lgan energiyani ifodalaydi. Bunday holda, usnik kislota uchun hisoblangan bo'shliq energiyasi 0,13519 eV ni tashkil qildi.

Kichikroq HOMO-LUMO bo'shlig'i molekula elektron o'tishlarga yoki boshqa molekulalar yoki yorug'lik bilan o'zaro ta'sirga ko'proq moyil bo'lishi mumkinligini ko'rsatadi. Bo'shliq energiyasi 0,13519 eV bo'lgan usnik kislotasi bo'lsa, molekula mos energiyadagi fotonlar bilan o'zaro ta'sir qilishi yoki katta bo'shliq energiyasiga ega bo'lgan molekulalarga nisbatan osonlik bilan elektron o'tishlarda ishtirok etishi mumkinligini ko'rsatadi.

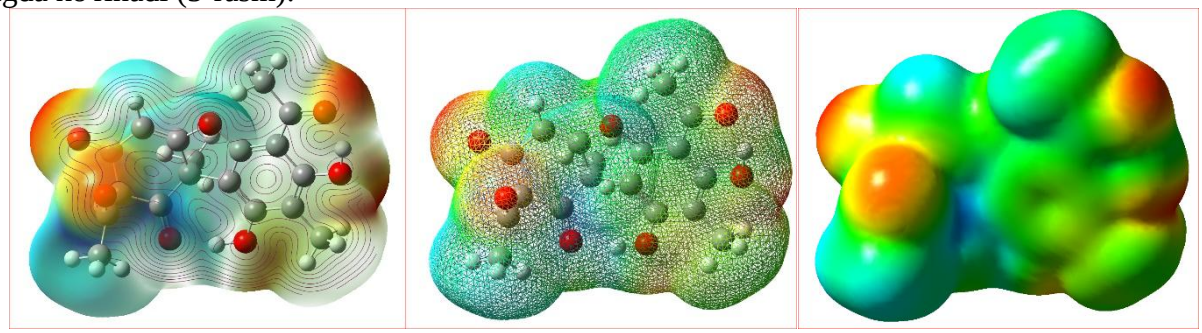
HOMO-LUMO bo'shlig'ini tushunish molekulaning elektron xususiyatlari, ayniqsa uning reaktivligi, barqarorligi va optoelektronika yoki fotokimyo kabi sohalarda potentsial qo'llanilishi haqida tushuncha beradi. Xulosa qilib aytganda, HOMO va LUMO molekulyar orbital nazariyaning asosiy tushunchalari bo'lib, ular molekulaning reaktivligi va uning kimyoviy reaktsiyalarda ishtirok etish qobiliyati haqida tushuncha beradi. HOMO elektron donorlik uchun javobgar, LUMO esa elektron qabul qilishda ishtirok etadi. Ushbu orbitallarning nisbiy energiyalari va xususiyatlarini tushunish kimyogarlarga oddiy reaktsiyalardan tortib murakkab transformatsiyalargacha bo'lgan turli xil kimyoviy jarayonlardagi molekulalarning harakatini bashorat qilish va tushuntirishga yordam beradi.

Elektrostatik potentsial (ESP) tahlillari. Elektrostatik potentsial (ESP) hisoblash kimyosi va molekulyar modellashtirish sohasidagi asosiy tushunchalardan biri bo'lib, molekula ichidagi elektron zaryadlarining taqsimlanishi haqida muhim tushunchalarni beradi. ESP tahlili molekulalarning o'zaro ta'siri, reaktivligi va turli fizik-kimyoviy xususiyatlarini tushunishda muhim rol o'ynaydi. Shu nuqtai nazardan, elektrostatik potentsial elektronlar va atom yadrolarining molekula ichida taqsimlanishidan kelib chiqadi. Elektronlar manfiy zaryadlangan bo'lib, yuqoriroq elektron

zichlikka ega bo'lgan hududlarni hosil qiladi, atom yadrolari esa musbat zaryadlari bilan kamroq elektron zichlikli hududlarni hosil qiladi.

Elektron zichligidagi bu o'zgarishlar butun molekulyar muhitda tarqaladigan elektr potentsial maydonlarini keltirib chiqaradi. ESP ni molekulaning elektron strukturasini aniqlash uchun Shredinger tenglamasini hal qiladigan zichlik funktsional nazariyasi (DFT) yoki ab initio hisoblari kabi kvant kimyoviy usullari yordamida hisoblash mumkin. Bu usullar atomlar va elektronlarning fazoviy joylashishini hisobga oladi, molekulyar fazoning turli nuqtalarida elektrostatik potentsialni hisoblash imkonini beradi.

Elektrostatik potentsial uning molekulyar sirtda tarqalishini tasavvur qilish uchun rang bilan kodlangan. Odatda, manfiy ESP hududlari qizil rangda ko'rsatilgan, bu yuqori elektron zichligi yoki elektronga boy hududlarni ko'rsatadi, musbat ESP hududlari esa nisbatan pastroq elektron zichligi yoki elektron taqchil hududlarni ifodalovchi ko'k rangda ko'rsatilgan. Neytral hududlar oq yoki yashil rangda ko'rinadi (5-rasm).



Rasm-5. Usnik kislotasining ESP (elektrostatik potensial sathi)

ESP tahlilidan olingan ma'lumotlar turli yo’nalishlarda juda katta ahamiyatga ega. U ligandlar va retseptorlar o'rtasidagi molekulyar tanib olish va bog'lanish o'zaro ta'sirini tushunishga, kimyoviy reaktsiyalarda reaktsiya joylarini bashorat qilishga, oqsil-ligandlarning o'zaro ta'sirini o'rganishga, molekulyar qutblanishni baholashga va o'ziga xos xususiyatlarga ega yangi dori va materiallarni loyihalashga yordam beradi. Bundan tashqari, ESP vizualizatsiyasi tadqiqotchilarga molekula ichidagi zaryad taqsimoti haqida intuitiv tushunchaga ega bo'lishga yordam beradi va molekulyar dizayn va rivojlanishni ratsionalizatsiya qilish va boshqarish uchun kuchli vositani taqdim etadi.

Xulosa. Ushbu tadqiqotda usnik kislotaning molekulyar tuzilmasi, bog‘ uzunliklari va elektron zaryad taqsimoti Gaussian 09 dasturi yordamida B3LYP/6-31G darajasida o‘rganildi. Hisoblash natijalari molekulaning kvant-mexanik asosda barqaror geometriyasini aniqlash, kimyoviy bog‘larning tabiati va elektron zichligining taqsimlanishini chuqur tahlil qilish imkonini berdi. Bu esa mazkur birikmaning molekulyar darajadagi xatti-harakatlarini yanada chuqurroq tushunishga xizmat qiladi.

Ushbu tadqiqotda usnik kislotasi *Xanthoparmelia conspersa* turiga mansub lishaynikdan ajratib olindi va uning molekulyar tuzilmasi zamonaviy kvant-kimyoviy usullar yordamida chuqur tahlil qilindi. Gaussian 09 dasturining DFT (B3LYP/6-31G) metodi asosida olib borilgan hisoblashlar usnik kislotaning elektron zaryad taqsimoti va bog‘ uzunliklari haqida aniqlangan ma’lumotlarni taqdim etdi.

Natijalarga ko‘ra, molekuladagi asosiy kimyoviy bog‘larning uzunligi, sp^2-gibridlangan karbon atomlarining joylashuvi va elektron zichlikning taqsimoti molekulaning barqaror tuzilishga ega ekanligini ko‘rsatdi. Zaryad taqsimoti esa usnik kislotaning elektrostatik fazoviy xususiyatlarini aniqlashda muhim rol o‘ynadi va uning reaksion markazlarini belgilashga yordam berdi.

Shuningdek, molekulada kuzatilgan muvozanatli geometriya, vodorod bog‘lanishlari va ehtimoliy tautomerik shakllar mavjudligi bu birikmaning kimyoviy va biologik xossalarini chuqurroq o‘rganishda muhim omil bo‘lishi mumkin. Olingan natijalar usnik kislotaning strukturaviy va elektron xossalarini to‘liq tushunishga xizmat qiladi va ularni farmakologik tadqiqotlar, dori dizayni yoki yangi bioaktiv moddalar sintezi uchun nazariy asos sifatida foydalanish mumkinligini ko‘rsatadi.

Ushbu tadqiqotda *Xanthoparmelia conspersa* lishaynigidan ajratib olingan usnik kislotasining elektrostatik potentsial (ESP) taqsimoti kvant-kimyoviy DFT usuli yordamida tahlil qilindi. ESP xaritasi molekuladagi elektron zichligi va zaryad taqsimotini aniqlashga imkon berib, uning reaktiv markazlarini va qutblanish xususiyatlarini aniqlashda muhim rol o‘ynadi. Olingan natijalar usnik kislotasining kimyoviy reaksiyalardagi faol nuqtalarini bashorat qilish, biologik faolligi va molekulyar o‘zaro ta’sirlarini tushunish uchun nazariy asos bo‘lib xizmat qiladi.

Adabiyotlar

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.

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.

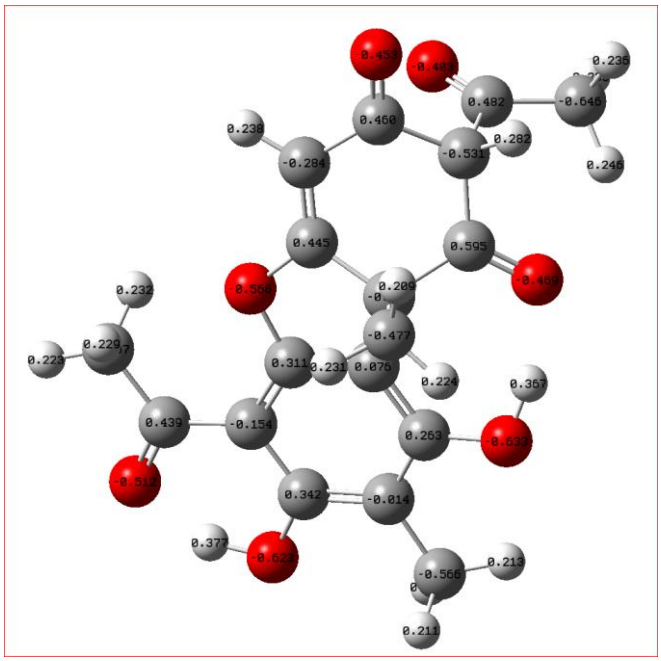


Рисунок 1. Распределение заряда усниновой кислоты

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.

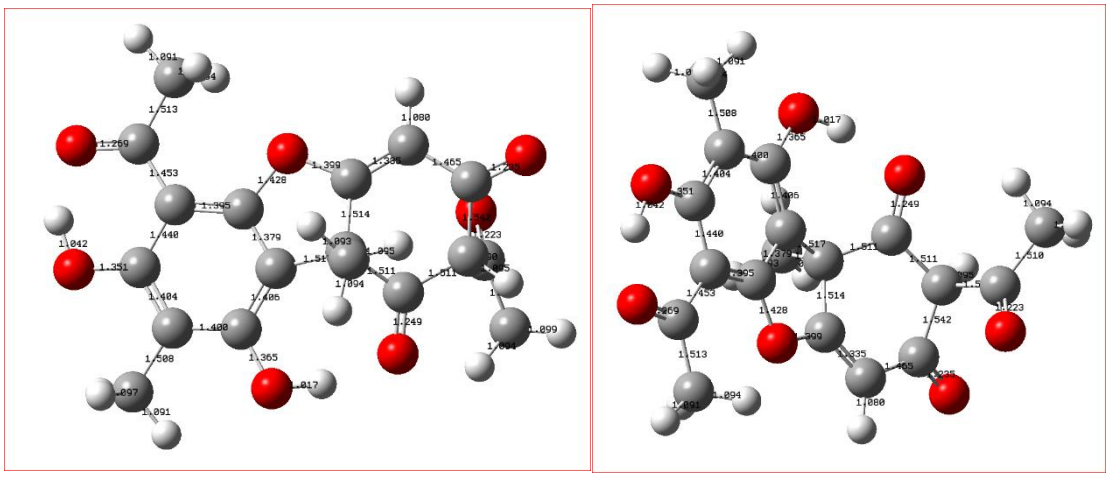


Рисунок 2. Длины связей усниновой кислоты

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).

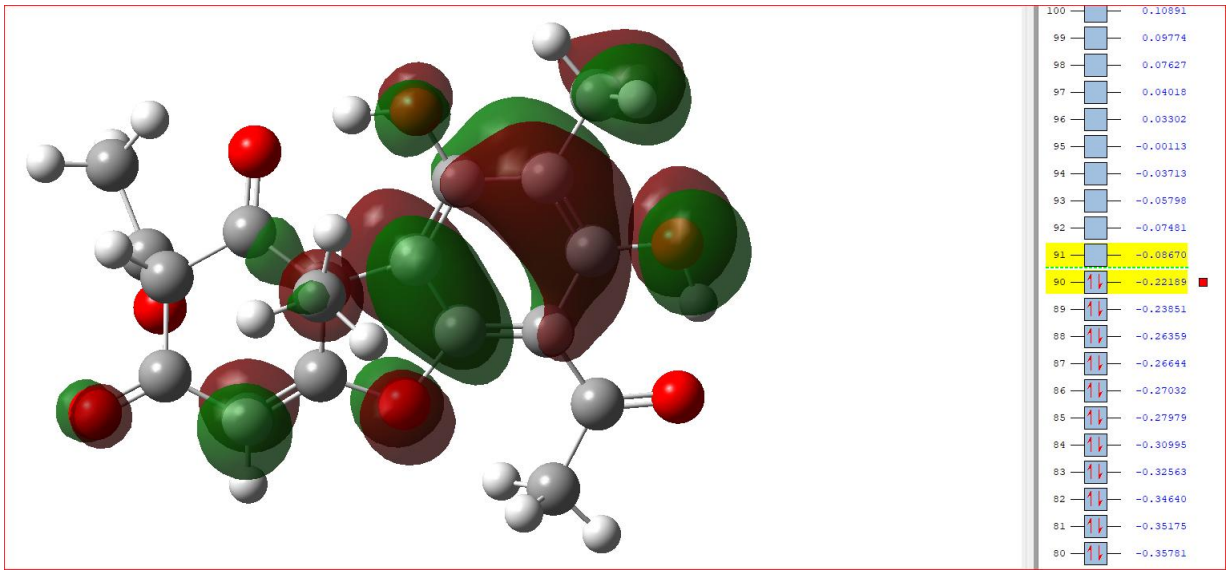


Рисунок 3. Значение HOMO-орбитали усниновой кислоты

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).

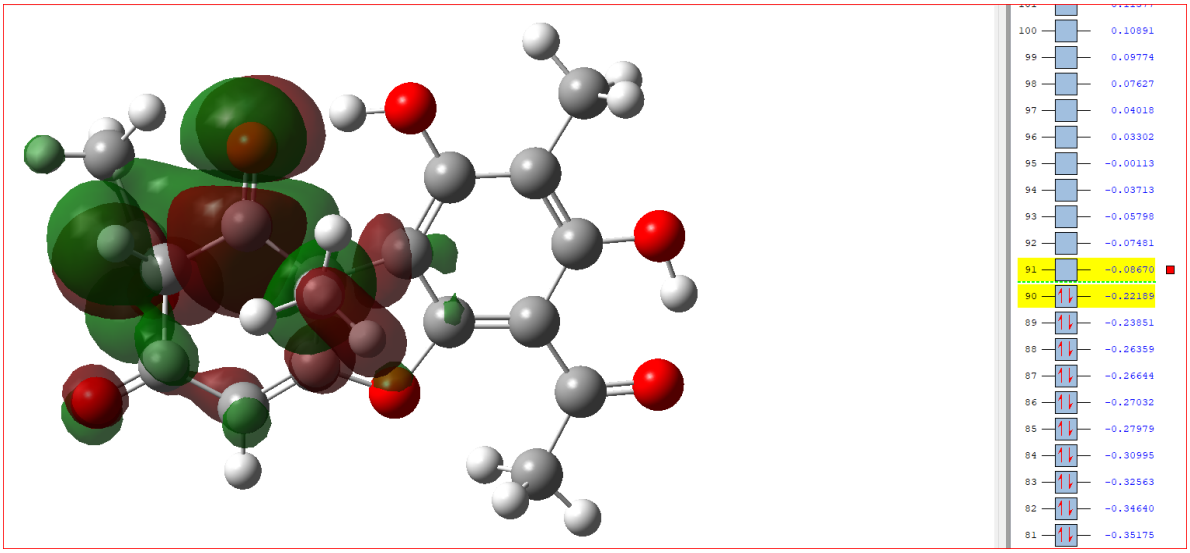


Рисунок 4. Значение LUMO-орбитали усниновой кислоты

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).

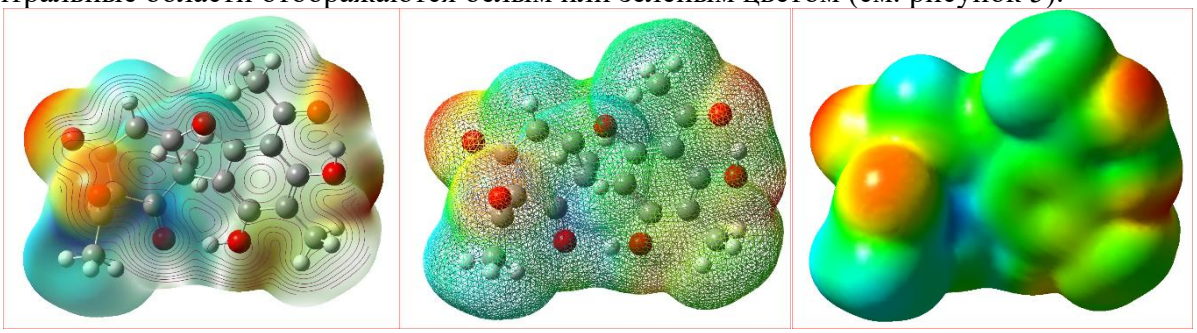


Рисунок 5. Электростатический потенциал (ESP) усниновой кислоты

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.

REACTIVITY AND STABILITY OF USNIC ACID: QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

Gulnozakhon I. Koraboyeva
Fergana State University Department of Chemistry, basic doctoral student in the specialty "Chemistry of goods"
https://orcid.org/0009-0003-7549-3882

Iqbol J. Jalolov
Fergana State University Professor of the Department of Chemistry, Doctor of Chemical Sciences
https://orcid.org/0009-0003-3530-5699

Sevara B. Kazimova
Fergana Institute of Public Health Resident Doctor in the Epidemiology Department of Fergana Institute of Public Health
https://orcid.org/0009-0007-1724-2056
E-mail: sevarakazimovab@gmail.com

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

Keywords:
Usnic acid, polyketide, quantum chemistry, Gaussian 09, DFT, молекулярное моделирование

Annotation
In this scientific study, the molecular structure, charge distribution, and bond lengths of usnic acid were investigated using ab initio quantum-chemical methods based on the Gaussian 09 software package. Calculations were carried out using the Density Functional Theory (DFT) method with the B3LYP functional and the 6-31G basis set. Avogadro 1.2.0 and GaussView 6.0.16 programs were employed as auxiliary tools for molecular modeling. As a result, the geometry of the molecule in its ground state, interatomic bond lengths, and the distribution of electronic charges were determined. The analysis of charge distribution enabled the assessment of electron density within the molecule, the identification of reactive sites, and the evaluation of the molecule's electrostatic potential. Determination of bond lengths allowed prediction of the geometric stability, bond strength, and chemical reactivity of the molecule. The obtained results provide a basis for in-depth analysis of the spatial behavior and reactivity characteristics of the molecule. The findings of this study can serve as a theoretical foundation for understanding molecular-level interactions in drug design, materials science, and catalysis, as well as for modeling novel bioactive compounds.

How to Cite
Koraboyeva, G. I., Jalolov, I. J., & Kazimova, S. B. REACTIVITY AND STABILITY OF USNIC ACID: QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS. Journal of Chemistry of Goods and Traditional Medicine, 4(2). https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol4.iss2.2025.479

Introduction. Among various fungal filaments, algae or cyanobacteria may be embedded, and a symbiotic relationship develops between them. Additionally, fungi and bacteria can form hybrid colonies together. Such complex and interconnected life forms are referred to as lichens [1][2]. The microorganisms within the lichen are located in the outer layer, called the "cortex" or "skin", and mutualistic interactions between them are beneficial [3][4][5][6][7]. Nowadays, researchers are

increasingly interested in the chemical composition of lichens, particularly in identifying, isolating, and investigating the properties of lichen acids.

Usnic acid ($C_{18}H_{16}O_7$) is a biologically active compound of natural origin, isolated from lichens and classified as a polyketide structure [8]. Its antibacterial, antiviral, anti-inflammatory, and other pharmacological activities are widely reported in scientific literature. However, there remains a significant need for in-depth quantum-chemical analysis of its spatial structure and electronic properties. Determining bond lengths and charge distribution within the molecule is crucial for understanding its reactivity, biological effects, and other physicochemical characteristics.

Results and Discussion. In July 2023, 1 kg of *Xanthoparmelia conspersa* lichen was collected from mountainous regions of Uzbekistan and cleaned of mechanical impurities. The sample was dried at temperatures not exceeding 40–50 °C and ground into powder. For extraction, the powdered lichen was placed into a glass container and 70% ethanol was added (at an approximate ratio of 1:5 — 1 part lichen to 5 parts solvent). The mixture was left at room temperature for 48 hours with periodic shaking. It was then filtered through gauze and subsequently through filter paper to remove lichen residues. Excess solvent was evaporated, yielding 1 g of dry extract.

A portion of the dry residue was dissolved in hexane as the mobile phase and carefully applied to the top layer of a sorbent. Silica gel was used as the sorbent. The column (1.5–3 cm in diameter and 30 cm in length) was first eluted with hexane, followed by chloroform. The eluted fractions were collected into test tubes. The purity of each fraction was verified using thin-layer chromatography (TLC). Under UV radiation at 365 nm, usnic acid appears as a yellow-green fluorescence. The chloroform fractions were pooled, and 10 drops of 10% acetic acid were added. As a result, 2.5 g of a light green-yellow precipitate was obtained. The precipitate was washed with distilled water and dried on filter paper. By comparing with a standard using TLC, the compound was presumed to be usnic acid. The stability and reactivity of the isolated usnic acid were analyzed via quantum chemical calculations.

Currently, modern Gaussian software is widely used in practice for non-empirical calculations, achieving high accuracy. Gaussian is a computational chemistry software designed for modeling molecular systems and calculating their properties, incorporating a wide range of molecular modeling techniques. It was created by Nobel Laureate John Pople and his research group and continues to be updated. The latest commonly used version is Gaussian 09. Based on fundamental quantum mechanical laws, Gaussian provides data on the energy, molecular structure, vibrational frequencies, and several other properties of molecular systems in both ground and excited states, whether in gas or complex phases.

In this work, calculations were performed using the Gaussian 09 software package with the Ground state, DFT, Unrestricted, B3LYP method, and 6-31G basis set. Auxiliary software packages used included Avogadro 1.2.0 and GaussView 6.0.16.

Bond Length and Charge Distribution. In computational chemistry, bond length and charge distribution are key molecular features that provide valuable insight into the structure, stability, and reactivity of molecules. These characteristics are typically obtained through quantum mechanical calculations and yield several important results.

Bond length refers to the distance between atoms in a molecule and defines its overall shape and geometry. Knowledge of bond lengths helps determine the hybridization states within the molecule. This data is essential for understanding the 3D spatial arrangement and properties of atoms in the molecule. Bond length is directly related to bond strength; shorter bond lengths usually indicate stronger bonds, while longer bond lengths suggest weaker ones. Understanding bond strength is critical for predicting molecular stability and chemical reactivity.

Charge distribution in a molecule is determined by the distribution of electrons around its atoms. By calculating charge distribution, computational chemistry can provide insights into the electrostatic potential energy of a molecule. This information is crucial in evaluating molecular

stability and behavior in various environments and chemical reactions. Intramolecular charge distribution plays a significant role in a molecule's reactivity.

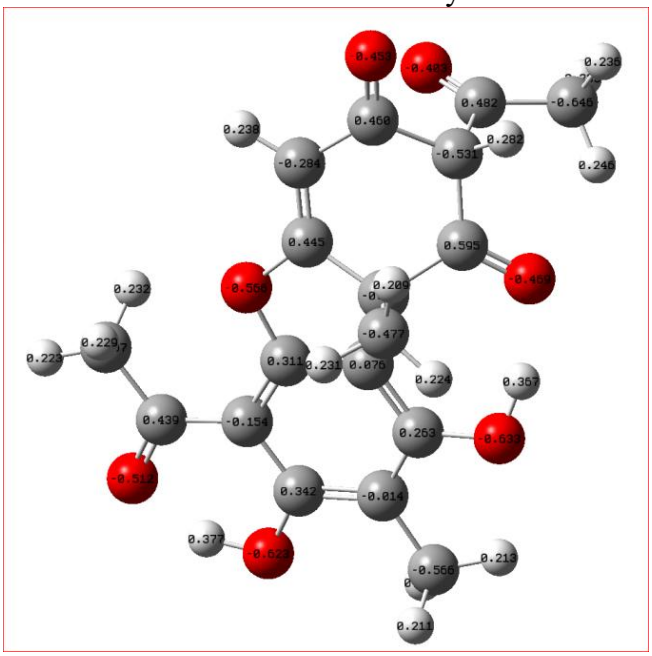


Figure 1. Charge distribution of usnic acid

Understanding the charge distribution helps predict reaction mechanisms and provides insights into why certain reactions occur. In fields such as drug design and materials science, knowledge of bond length and charge distribution is essential for understanding molecular interactions. These interactions influence the molecule's biological activity, target binding, and material properties such as strength and optical characteristics.

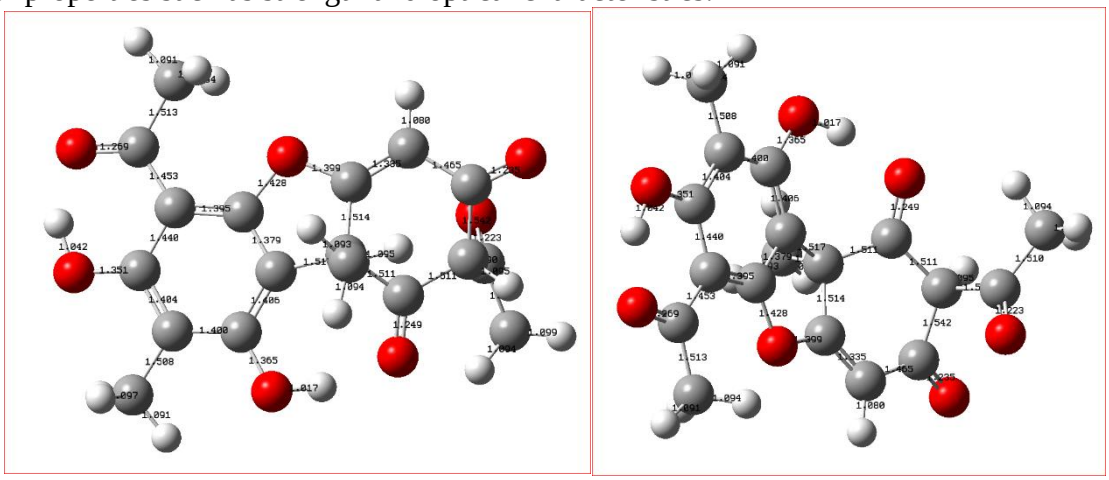


Figure 2. Bond lengths in usnic acid

Consequently, bond lengths and charge distribution are fundamental parameters in computational chemistry, offering deep insights into molecular behavior and properties. Accurate determination of bond lengths assists in predicting molecular geometries, reaction mechanisms, and stability. It plays a crucial role in understanding the nature of chemical bonding, which is essential for designing new molecules with specific properties.

On the other hand, analyzing charge distribution provides information about electron density, electrostatic potential, and electron-rich or electron-deficient regions. This makes it an indispensable tool for studying molecular interactions, reactivity, and the electronic structure of complex systems.

The combination of bond length and charge distribution analyses gives researchers a comprehensive understanding of molecular behavior and enables informed decisions in various fields, including drug discovery, materials science, and catalysis.

HOMO and LUMO orbitals. In computational chemistry, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) and LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) represent the highest and lowest energy molecular orbitals, respectively (Figures 1 and 2). These orbitals play a key role in determining the chemical and physical properties of molecules. HOMO corresponds to the orbital with the highest energy electrons in a molecule. It represents the most weakly bound electrons and participates in chemical reactions such as electron transfer, nucleophilic attack, and Lewis acid-base interactions. The HOMO energy of usnic acid (EH = –0.22189 eV) can influence the molecule's ionization potential, reactivity, and stability (Figure 3).

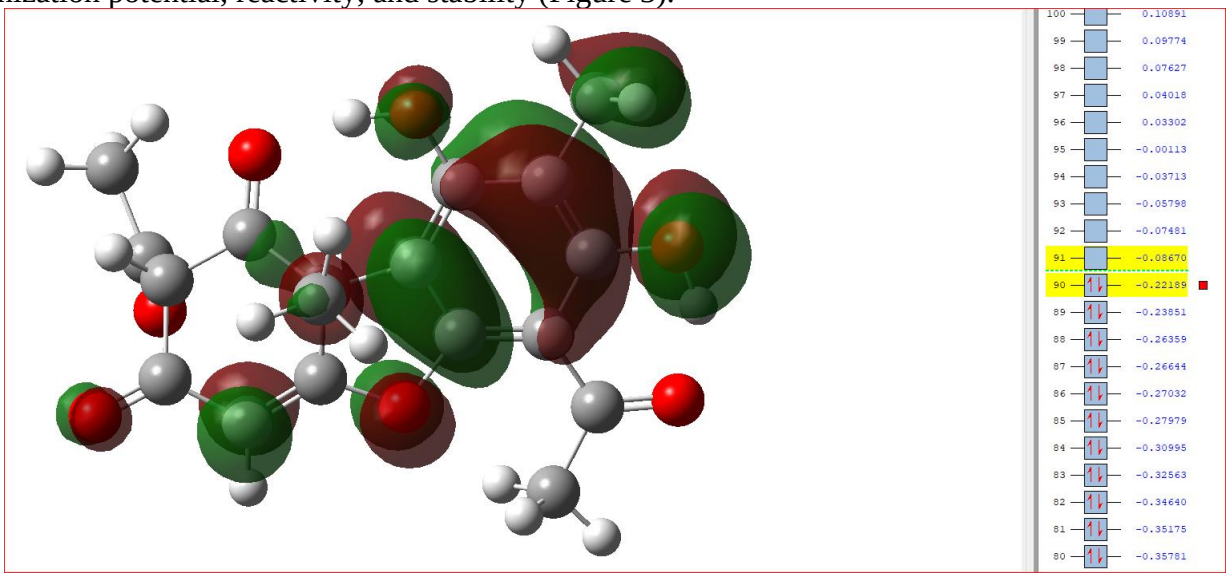


Figure 3. HOMO energy level of usnic acid

On the other hand, the LUMO represents the lowest energy molecular orbital that is unoccupied in a molecule. It reflects the molecule's ability to accept electrons and is involved in chemical processes such as electrophilic attacks and radical reactions. The LUMO energy of usnic acid (EL = –0.08670 eV) can influence its electron affinity, reactivity, and stability (Figure 4).

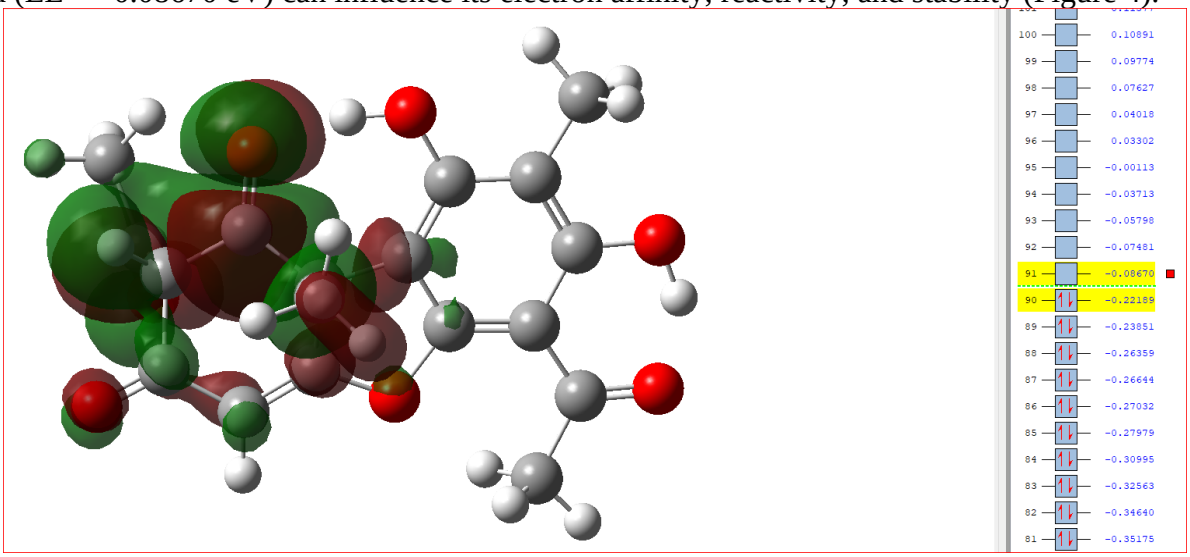


Figure 4. LUMO energy level of usnic acid

For usnic acid, the energy gap (HOMO–LUMO gap) is calculated by subtracting the energy of the highest occupied molecular orbital (HOMO) from the energy of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO):

-LUMO energy (EL) = -0.08670 eV
-HOMO energy (EH) = -0.22189 eV
-Energy gap = LUMO energy - HOMO energy
-Energy gap = (-0.08670 eV) - (-0.22189 eV)
-Energy gap = 0.13519 eV

The energy gap represents the amount of energy required to transfer an electron from the highest occupied molecular orbital (HOMO) to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) in the molecule. In this case, the calculated energy gap for usnic acid is 0.13519 eV.

A smaller HOMO–LUMO gap indicates that a molecule may be more reactive or more susceptible to interactions with light or other molecules. With a gap energy of 0.13519 eV, usnic acid is likely to interact with photons of appropriate energy or participate in electron transitions more readily than molecules with a larger gap.

Understanding the HOMO–LUMO gap provides insight into the electronic properties of the molecule, especially its reactivity, stability, and potential applications in fields such as optoelectronics and photochemistry. In summary, HOMO and LUMO are fundamental concepts in molecular orbital theory that help predict and explain a molecule's behavior in chemical reactions. While the HOMO is associated with electron donation, the LUMO is involved in electron acceptance. Understanding their relative energies and characteristics enables chemists to rationalize molecular activity across a wide range of chemical processes.

Electrostatic Potential (ESP) Analysis. Electrostatic potential (ESP) is a key concept in computational chemistry and molecular modeling, providing critical insights into the distribution of electronic charges within a molecule. ESP analysis plays a vital role in understanding molecular interactions, reactivity, and various physicochemical properties. From this perspective, electrostatic potential arises from the distribution of electrons and atomic nuclei within a molecule. Electrons, being negatively charged, generate regions of high electron density, whereas atomic nuclei, with their positive charges, contribute to regions of lower electron density.

These variations in electron density produce an electric potential field throughout the molecular environment. The ESP can be calculated using quantum chemical methods such as **Density Functional Theory (DFT)** or **ab initio** approaches that solve the Schrödinger equation to determine the molecular electronic structure. These methods account for the spatial positions of atoms and electrons, enabling calculation of the electrostatic potential at various points in molecular space.

The electrostatic potential is color-coded to visualize its distribution on the molecular surface. Typically, negative ESP regions are shown in red, indicating areas of high electron density or electron-rich regions, while positive ESP regions are shown in blue, representing areas of relatively lower electron density or electron-deficient regions. Neutral areas appear in white or green (Figure 5).

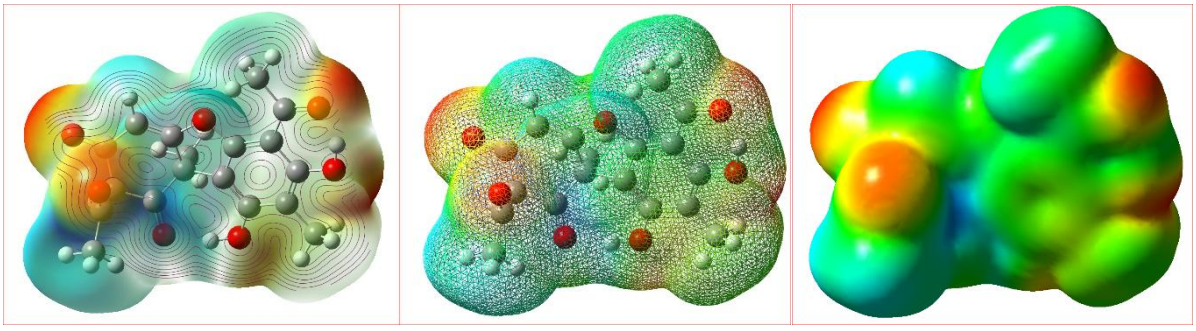


Figure 5. Electrostatic Potential (ESP) Map of Usnic Acid

Data obtained from ESP analysis hold great significance in various fields. It aids in understanding molecular recognition and binding interactions between ligands and receptors, predicting reactive sites in chemical reactions, studying protein-ligand interactions, evaluating molecular polarity, and designing novel drugs and materials with specific properties. Moreover, ESP visualization provides researchers with an intuitive insight into the charge distribution within a molecule and serves as a powerful tool for rationalizing and guiding molecular design and development.

Conclusion. In this study, the molecular structure, bond lengths, and electronic charge distribution of usnic acid were investigated using Gaussian 09 software at the B3LYP/6-31G level of theory. The computational results enabled determination of the molecule's stable geometry based on quantum mechanics, a detailed analysis of chemical bonds, and the distribution of electron density. This facilitates a deeper understanding of the molecular behavior of this compound.

Usnic acid was isolated from the lichen species *Xanthoparmelia conspersa* and its molecular structure was thoroughly analyzed using modern quantum chemical methods. Calculations performed with the DFT method (B3LYP/6-31G) implemented in Gaussian 09 provided detailed information on the electronic charge distribution and bond lengths in usnic acid.

The results revealed that the primary chemical bonds in the molecule, the positioning of sp^2-hybridized carbon atoms, and the electron density distribution contribute to the molecule's stable structure. Charge distribution played a critical role in determining the electrostatic spatial characteristics of usnic acid and identifying its reactive centers.

Furthermore, the observed balanced geometry, presence of hydrogen bonding, and possible tautomeric forms may be significant factors in understanding the compound's chemical and biological properties in greater depth. The findings offer comprehensive insights into the structural and electronic features of usnic acid and demonstrate their utility as a theoretical foundation for pharmacological studies, drug design, or the synthesis of novel bioactive compounds.

This study analyzed the electrostatic potential (ESP) distribution of usnic acid extracted from *Xanthoparmelia conspersa* lichen by employing quantum chemical DFT methods. The ESP map revealed the electron density and charge distribution within the molecule, playing a key role in identifying reactive centers and polarity characteristics. The obtained results provide a theoretical basis for predicting active sites in chemical reactions, understanding biological activity, and interpreting molecular interactions of usnic acid.

References

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.