

Xoliqova Gulyayra Qo'ldoshevna,

Buxoro davlat universiteti tayanch doktoranti,

E-mail: xoliqovagulyayra@gmail.com

Mardonov O'ktam Mardonovich

Buxoro davlat universiteti dotsenti, k.f.n., dotsent

E-mail: o.m.mardonov@buxdu.uz

UDK 544.4:547.26:541.64

MOCHEVINA VA MOCHEVINA NITRAT MOLEKULALARIDA

BAJARILGAN ZICHLIK FUNKTSIONAL NAZARIYASI (DFT)

HISOBLASHLARI

***Annotatsiya:** Ushbu maqolada mochevina hamda uning mono-, di- va tri-nitrat tuzlari uchun DFT (zichlik funksional nazariyasi) usuli yordamida olib borilgan tadqiqot natijalari bayon etilgan. Asosiy e'tibor ularning elektron tuzilishi, energetik va termodinamik xususiyatlari, reaksiya faolligi, shuningdek, donor-aktseptor o'zaro ta'sirlari natijasida shakllanish holatlarini aniqlashga qaratilgan. Mazkur parametrlar asosida olingan natijalar tahlil qilinadi va izohlanadi.*

***Kalit so'zlar:** mochevina, mono-, di-, trinitratlar, kvant-kimyoviy hisoblash, DFT, Malliken zaryadi, YuBMO, QBMO, dipol momenti.*

Холикова Гуляйра Кулдошевна,

Докторант Бухарского государственного университета,

Мардонов Уктам Мардонович

Доцент, кандидат химических наук, Бухарский государственный
университет

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РАСЧЕТОВ ПО ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ (DFT), ВЫПОЛНЕННЫХ ДЛЯ МОЛЕКУЛ МОЧЕВИНЫ И НИТРАТА МОЧЕВИНЫ

***Аннотация:** Это исследование представляет собой комплексное исследование мочевины и ее моно-, ди- и тринитратных солей с*

использованием теории функционала плотности (DFT). Анализ в основном сосредоточен на выяснении их электронной структуры, энергетических профилей, термодинамических характеристик, моделей реакционной способности и донорно–акцепторных взаимодействий. Кроме того, в обсуждении особое внимание уделяется интерпретации этих свойств на основе полученных результатов вычислений.

Ключевые слова: мочеви́на, моно-, ди-, тринитраты, квантово-химические расчеты, DFT, заряд Маллика́на, HOMO, LUMO, дипольный момент.

Gulyayra K. Kholiqova,

PhD student at Bukhara State University,

Uktam M. Mardonov

Associate Professor, PhD in Chemistry, Bukhara State University

Abstract: This study presents a comprehensive density functional theory (DFT) investigation of urea and its mono-, di-, and tri-nitrate salts. The analysis primarily concentrates on elucidating their electronic structures, energetic profiles, thermodynamic characteristics, reactivity patterns, and donor–acceptor interactions. Furthermore, the discussion emphasizes the interpretation of these properties based on the computational results obtained.

Keywords: urea, mono-, di-, tri-nitrates, quantum chemical calculations, DFT, Mulliken charge, HOMO, LUMO, dipole moment.

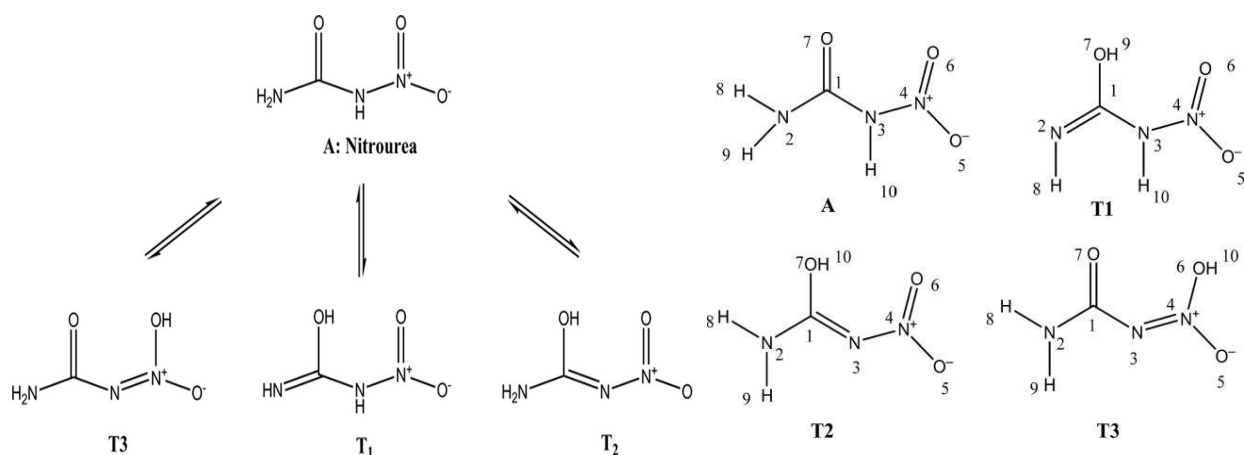
Kirish

O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining PQ-4265-son qaroriga muvofiq 2020-yilda umumiy qiymati 1272,3 mln dollarga teng “Navoiyazot” AJ negizida azot kislotalari ishlab chiqarishni tashkil etish”, “Navoiyazot” AJ negizida ammiak va karbamid ishlab chiqarishini qurish”, “Qo‘qon superfosfat zavodi” AJda ishlab chiqarish quvvatlarini modernizatsiya qilish va kengaytirish hamda mahsulotlarning yangi turlarini ishlab chiqarishni tashkil qilish” investitsiya loyihalari yakuniga yetkazilgan [1].

Natijada yiliga 500,0 ming tonna nitrat kislota, 660,0 ming tonna ammiak, 577,0 ming tonna mochevina (karbamid), 100 ming tonna superfosfat ishlab chiqarish bo'yicha yangi quvvatlar yaratilgan. Demak, mochevina va nitrat kislota asosida faqat o'g'it sifatida foydalaniladigan moddalar emas, balki noan'anaviy kimyoviy-texnologik muammolarni yechishda foydalaniladigan yangi turdagi mahsulotlar sintezi dolzarb vazifalar qatoriga kiradi. Mochevina nitrat tuzlarini ishlab chiqarishning sanoat muammolarini hal etishda, jumladan, turli kam eruvchan moddalar va sanoat jihozlari cho'kindi (quyqa) larini erituvchilar sifatida xossalari o'rganish, texnologik jarayonlar agressiv muhitlarda metall konstruksiyalari korroziyasini himoyalovchi ingibitorlar sifatida tadqiq etish hamda ular natijalariga ko'ra qo'llanilish sohasini aniqlash mualliflar oldidagi asosiy maqsad etib belgilangan. Ushbu maqsadni amalga oshirishda mochevina, nitrat kislota va nitrat tuzlarining hosil bo'lishish jihatlari kvant-kimyoviy hisoblashlar (KKH) asosida o'rganildi.

Adabiyotlar tahlili

Bugungi kunga qadar mochevinaning N-almashingan hosilasi - nitromochevina sintez qilinib, tarkibi, tautomer holatlari, ularning tuzilishi (1, 2-rasmlar) o'rganilgan. Shu bilan birga mochevinaning nitrat (MN) tuzlari ham mavjud bo'lib, lekin ularning hosil bolishi, takiblari, xossalari yetarli darajada tadqiq etilmagan. Masalan, nitromochevina (NM) bundan deyarli 100 yil avval 1925-yilda sintez qilinib, turli fizik-kimyoviy xossalari organik birima sifatida o'rganilgan va bu haqida ma'lumotlar "Organik synthesis" jurnalida keltirilgan [2]. Shuningdek, 1943-yilda esa NM sintezi bo'yicha AQSH patenti rasmiylashtirilgan [3]. 1-jadvalda NM va MN ning fizik xossalari tavsiflari keltiririlgan hamda o'zaro taqqoslangan. NMning turli tautomer holatlari [4] da o'rganilgan va kvant-kimyoviy hisoblashlari amalga oshirilgan (1-rasm). Tautomerlarning eng barqaror konfiguratsiya holatini aniqlash va energiya minimallariga olib keladigan barcha tuzilmalarning dastlabki geometriyasini optimallashtirish uchun molekulyar mexanika (MM2) usulidan foydalanilgan (2-rasm). So'ngra yarim empirik PM3 izchil maydonlar molekulyar orbital (SCF MO) usulidan foydalanilgan [5, 6].



1-rasm. NMning mavjud tautomer holatlari

2-rasm. NM tautomerlari
tarkibidagi atomlar tartib raqami

1-jadval

**NM tautomer holatlarlarining kvant-kimyoviy hisoblangan parametrlari
(bog'lanish uzunliklari va valent burchaklar) qiymatlari**

RHF/6-311G(d,p)						RHF/6-311++G(d,p)				
	C1-N2	C1-O7	C1-N3	N3- N4	O6-N4-N3- C1	C1-N2	C1-O7	C1-N3	N3- N4	O6-N4-N3- C1
A	1.3345	1.1875	1.4165	1.3465	179.9	1.3345	1.188	1.4155	1.3475	180.0
T ₁	1.2395	1.3135	1.4195	1.3485	21.6	1.2415	1.313	1.4205	1.3505	23.7
T ₂	1.3615	1.3195	1.2615	1.3915	109.2	1.3605	1.318	1.2635	1.3905	112.0
T ₃	1.3265	1.2935	1.3868	1.2729	180.0	1.3335	1.215	1.3875	1.2735	180.0
B3LYP/6-311G (d,p)						B3LYP/6-311++G(d,p)				
	C1-N2	Cl-O7	C1-N3	N3- N4	O6-N4-N3- C1	C1-N2	Cl-O7	C1-N3	N3- N4	O6-N4-N3- C1
A	1.3465	1.2095	1.4365	1.3875	12.9	1.3465	1.211	1.4365	1.3875	-165.5
T ₁	1.2605	1.3315	1.4305	1.3755	-17.1	1.2615	1.332	1.4305	1.3765	19.5
T ₂	1.3475	1.3445	1.3075	1.3965	170.7	1.3465	1.344	1.3075	1.3935	167.3
T ₃	1.3465	1.2435	1.3965	1.3025	180.0	1.3465	1.243	1.3985	1.2995	180.0

Shunday qilib, NM ning 1-jadvalda keltirilgan kvant-kimyoviy hisoblangan tautomer holatlari parametrlarini o'zaro taqqoslashlarga ko'ra, T1 tautomeri dastlabki bosqichida hisoblangan bog'lanish uzunliklariga ko'ra boshqa tautomerlardan farqli qiymatlarga ega. DFT hisoblash usullaridan N-NO₂ bog'lanish uzunliklari tautomerlardagi T₂ > A > T₁ > T₃ qatorida o'zgarishi, Xartri-Fok usulida esa T₂ > T₁ > A > T₃ tartibida o'zgarishi aniqlangan

Bu molekullarning kimyoviy reaktivligini, ya'ni elektrofillik xossalarini E_{YuBMO} (E_{HOMO}) nukleofil va E_{QBMO} (E_{LUMO}) belgilaydi va ularning qiymatlarini taqqoslash yoki farqlari ($\Delta E = E_{\text{YuBMO}} - E_{\text{QBMO}}$) ga asosanib ular ishtirokida boradigan reaksiyalarning amalda borishi yoki bormasligi to'g'risida xulosa qilinadi. Nitromochevinaning turli tautomer holatlari uchun hisoblangan chegaraviy molekulyar orbital energiyalari farqi qiymatlari 2-jadvalda keltirilgan. Natijalarga ko'ra, eng katta energiya farqi nitromochevina (A) ga, eng kichik energiya farqi B3LYP/6-311++G(d,p) bo'yicha T_1 va MP2/6-311++G(d,p) usuli bo'yicha T_2 tautomeriga to'g'ri keladi. Odatda, yuqori QBMO energiyasi va past YuBMO energiyasidan kelib chiqadigan farq qiymati shuni ko'rsatadiki, birikma tomonidan elektronning ko'chishi yoki birikishi osonlikcha sodir bo'lmaydi, shuning uchun nitromochevina (A) holati barqaror va asosiy mavjud bo'lish holati hisoblanadi [4].

2-jadval

NM tautomerlarining B3LYP/6-311++G(d,p) va MP2/6-311++G(d,p) usullarida bilan kvant-kimyoviy hisoblangan energetik parametrlari (eV)

B3LYP/6-311++G(d,p)				
Parametr	A	T_1	T_2	T_3
E_{YuBMO}	-8.559	-8.221	-7.932	- 8.479
E_{QBMO}	-2.739	-2.984	-2.413	-2.817
MP2/6-311++G(d,p)				
Parametr	A	T_1	T_2	T_3
E_{YuBMO}	- 12.329	- 11.647	-11.615	-11.732
E_{QBMO}	1.027	1.201	0.475	0.917

Yuqorida keltirilgan hisoblashlar shuni ko'rsatdiki, nitromochevinaning barqarorligi T_3 (aci shakli) tautomer shaklida yaqqol kuzatiladi. Boshqa tomondan, gomolitik BDE hisoblashlariga asosanib, N-N bog'lanish yoki $T_2 \leftrightarrow T_1$ nitromochevina tautomerlariga nisbatan parchalanishga ko'proq moyil, ammo shuni ta'kidlash kerakki, tadqiqot asosida hisoblashlar vakuum sharoitida izolyatsiyalangan molekullar uchun amalga oshirilgan. Eksperimental va kristall

holda yuqorida ko'rib chiqilgan barcha tautomerlarning KKH natijalaridan farq qilishi mumkin [4].

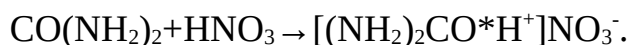
Ko'rib chiqilgan tadqiqotlar natijalari muhokamalariga asoslangan holda ushbu maqolada mualliflar tomonidan mochevina mono-, di-, tri- nitrat tuzlarining kvant-kimyoviy hisoblashlari natijalarining strukturaviy, energetik va nazariy jihatdan tahlili bayon etilgan.

EKSPERIMENTAL QISM

2.1. Mochevinaning nitrat tuzlari sintezi

Mononitrat mochevina tuzi sintezi

Mochevinadan 6 g (0,1 mol) o'lchab olinib, 28 ml 20% li ($\rho=1,12125$ g/ml) HNO_3 eritmasida M: $\text{HNO}_3 = 1:1$ (Q:S-1:5) eritildi. Hosil bo'lgan eritma 40°C da, 30 daqiqa davomida magnitli aralashtirgichda qizdirilib, rangsiz qattiq modda hosil qilindi. Sintez reaksiya tenglamasi:



Hosil bo'lgan qattiq modda 1 soatdan so'ng vakuumli filtrlandi va ajratib olingan oq rangli, gigroskopik kristall modda massasi 10,332 g, unumi 84%, $t_{\text{suyuq}}=137^\circ\text{C}$, suvda yaxshi eriydi, eritmasi $\chi=160,1$ mCm/sm (25°C) elektrolitik xossaga ega.

Dinitrat va trinitrat mochevina tuzlari sintezi yuqoridagi usul hamda tegishli (M: HNO_3) 1:2 va 1:3 nisbatlarda olib borildi. Ajratib olingan qattiq moddalarning $t_{\text{suyuq}}=139,5^\circ\text{C}$ va $t_{\text{suyuq}}=142^\circ\text{C}$, suvli eritmadagi $\chi=106,2$ va $\chi=101,3$ mCm/sm ga teng ekanligi aniqlandi.

2.2. Mochevinaning mono-, di-, tri- nitrat tuzlarining DFT usuli tadqiqotlari.

Mochevina mono-, di-, trinitrat (MNM, DNM, TNM) tuzlari molekularining kvant-kimyoviy hisoblashlari ORCA 5.0.2. dasturida DFT/B3LYP metodi va 6-311G(d,p) bazis to'plamini qo'llab amalga oshirildi [7-11]. Bunda YUBMO (HOMO) va QBMO (LUMO) molekulyar orbitallarning energetik parametrlari hisoblandi. Hisoblash natijalari Avogardo va ChemCraft dasturlaridan foydalanilgan holda tahlil etildi hamda vizuallashtirildi [9, 12].

3. NATIJALAR VA ULARNING MUHOKAMASI

3.1. Mono-, di- va trinitrat mochevina molekulalarining DFT hisoblash natijalari va tahlili.

Mochevina va nitrat kislota molekulalarining tarkibi, tuzilishi, elektron tabiati ular tarkibidagi elektron donorlik va akseptorlik xossalariga ega bo'lgan kislorod, azot atomlari va ular asosidagi funksional guruhlar C=O, -NH₂, HO-, va ionlar -H⁺, NO₂⁻, NO₃⁻ mavjudligi hamda ular ishtirokida sodir bo'ladigan barcha kimyoviy o'zgarishlar tahlil qilindi.

Yuqorida qayd etib o'tilgan holatlarni o'rganish uchun mochevina va uning nitrat kislotasi bilan turli (1:1, 1:2, 1:3) molyar nisbatlarda hosil qiladigan birikmalari elektron tuzilishi va parametrlarining DFT hisoblashlari Avogadro, Orca va Chemcraft dasturiy paketlarni qo'llab amalga oshirildi. Hisoblashlar natijalari 3,4- jadvallarda keltirilgan bo'lib, ularning muhokamasi quyidagilarni qayd etish imkoniyatlarini berdi.

Kvant-kimyoviy hisoblashlar asosida olingan natijalarga asoslanib mochevina mono-, di-, trinitrat tuzlari molekulalari atomlarida Malliken zaryad taqsimoti 3-rasmda keltirilgan.

3-jadval

Azot va kislorod atomlari bo'yicha Malliken zaryad taqsimoti

MNM			DNM			TNM		
1	C	0.473	1	C	0.510	1	C	0.466
2	N	-0.479	2	N	-0.518	3	N	-0.468
3	N	-0.494	3	N	-0.450	4	N	-0.450
8	O	-0.408	6	O	-0.439	2	O	-0.465
9	N	0.442	7	N	0.429	9	N	0.430
10	O	-0.274	8	O	-0.329	14	O	-0.285

11	O	-0.228	9	O	-0.225	15	O	-0.210
12	O	-0.233	10	O	-0.244	22	O	-0.182
HNO ₃			12	N	0.415	10	N	0.437
1	N	0.425	13	O	-0.284	11	O	-0.175
2	O	-0.250	14	O	-0.218	17	O	-0.250
3	O	-0.210	15	O	-0.253	19	O	-0.250
4	O	-0.238				12	N	0.417
CO(NH ₂) ₂						13	O	-0.311
1	C	0.467				16	O	-0.246
2	N	-0.486				20	O	-0.225
3	N	-0.486						
4	O	-0.395						

CO(NH₂) va HNO₃ larning qutbli molekulardan iboratligi ular ishtirokida elektrostatik ta'sirlashuvning orientatsion (U_{or}) va induksion (U_{ind}) turlari amal qilishini ko'rsatadi. Ikkala ta'sir turlarining tashkil etuvchilari va tabiatiga ko'ra ular quyidagicha matematik ifodalanadi [13, 14]:

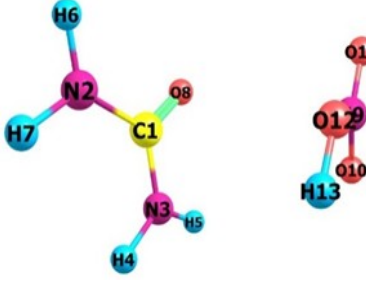
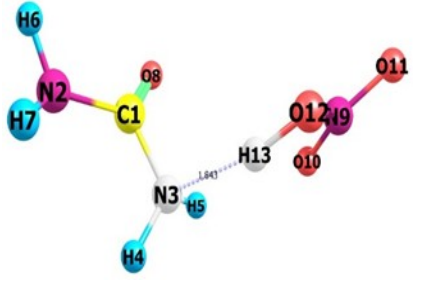
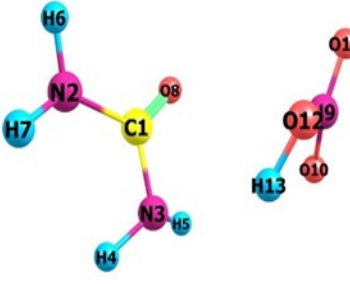
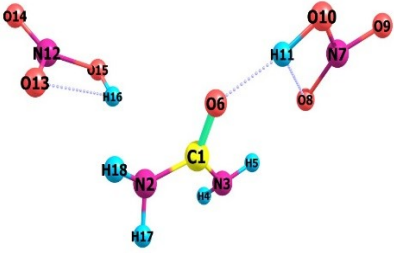
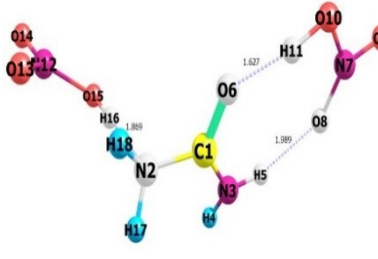
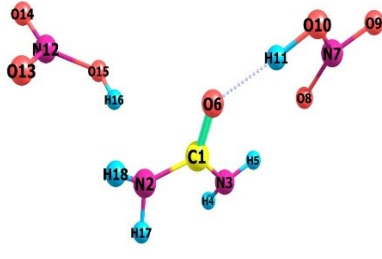
$$U_{or} = -1,5(\mu^4/r^6 kT) \quad \text{va} \quad U_{ind} = -(2\alpha \mu^6)/r^6.$$

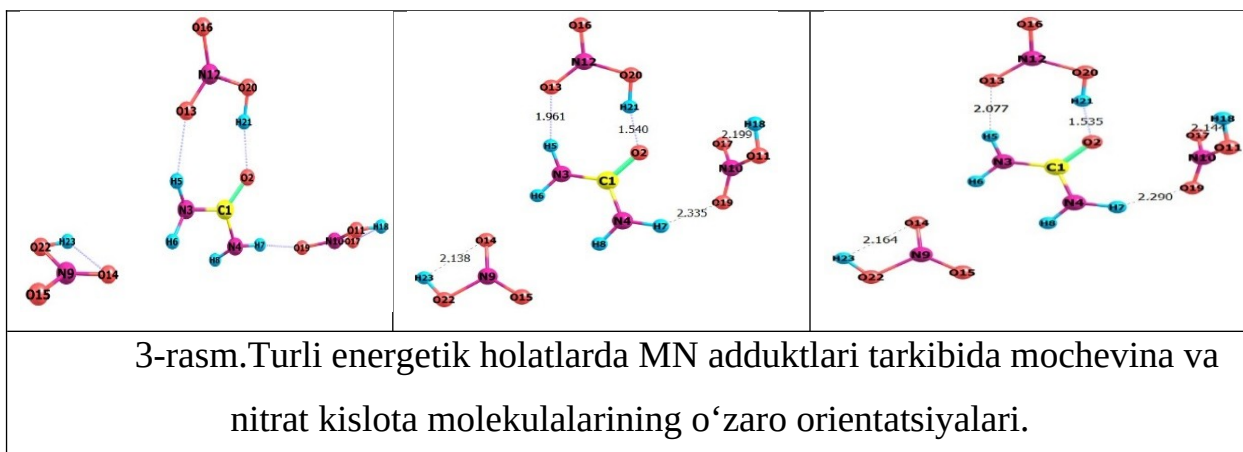
Bunda μ – dipol momenti (D) , α -qutublanganlik, k-Boltsman doimiysi, $1,380649 \cdot 10^{-23}$ J/K, T – temperatura (K). kT – birgalikda zarrachalarning issiqlik harakatini belgilaydi va yuzaga keladigan ta'sir kuchiga nisbatan teskari proportsionallikni ifodalaydi. Shuningdek ikkala ta'sirlashuv kuchi qarama-qarshi qutbli markazlar orasidagi masofaning (r^6) oltinchi darajasiga teskari bog'liq. Hosil bo'ladigan MNM, DNM va TNM larning barqarorligi CO(NH₂) va HNO₃ molekulalarining dipol momentlari yuqori (μ^4 va μ^6) darajalari va qutublanganliklari (α) qiymati bilan belgilanadi. Bu moddalar tuzilishining kvant va matematik bashoratlarning KKH natijalari bilan qanchalik mos kelishini ORCA dasturini qo'llash bilan o'rganildi. Natijalar komponentlarning molyar nisbatlari

va ularning o'zaro ta'sirlashuv jarayoni turli (yuqori, minimal, past) energetik holatlari bog'liqligida tahlil qilindi (3-rasm).

Mavjud tadqiqotlar natijalariga ko'ra $\text{CO}(\text{NH}_2):\text{HNO}_3 = 1:1$ tarkibli adduktda mochevinaning $>\text{C}=\text{O}$ guruhi va nitrat kislotaning H^+ ioni ishtirokida $[(\text{H}_2\text{N})_2\text{CO}\cdots\text{H}^+](\text{NO}_3)$ ionlar juftligi hosil bo'ladi. Bunday bog'anish IQ-spektroskopiya va boshqa usullar bilan isbotlangan [15, 16].

Lekin bizning KKH tadqiqotlarimiz natijalariga ko'ra bunday tarkibli adduktning hosil bo'lishida $\text{CO}(\text{NH}_2)$ ning NH_2 -guruhi azot atomi ishtirok etib, yakunida $[(\text{H}_2\text{N}(\text{O})\text{C}-\text{NH}_3^+)(\text{NO}_3)]$ hosil bo'ladi (3-rasm, $\text{AE}_{\min}$). Bu orientatsion ta'sirlashuv mahsuloti minimal energetik holatda molekulararo ta'sir kuchlari ortishiga olib keladi va ularning elektromanfiyligi yuqori atomlari ishtirokida donor-aktseptor bog'i $(\text{H}_2\text{N}-\text{CO})-\text{NH}_2\cdots\text{H}-\text{ONO}_2$ yuzaga keladi.

Yuqori energetik holat (E_{hig})	Minimal energetik holat (E_{min})	Past energetik holat (E_{liv})
A MNM ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{HNO}_3 = 1:1$)		
		
B DNM ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{HNO}_3 = 1:2$)		
		
C TNM ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : \text{HNO}_3 = 1:3$)		



N(3) atomida zaryad qisman ortishi HNO_3 molekulasidan qisman yuqori manfiy zaryadli O(12) atomi bilan bog'langan O_2NOH atomi bilan ta'sirlashib, $r_{\text{N}\cdots\text{H}} = 1.843^\circ\text{A}$ uzunligidagi ($r_{\text{NH}} = 2\sqrt{r_{\text{N}} \cdot r_{\text{H}}}$ ga ko'ra $r_{\text{N}\cdots\text{H}} = 2,638^\circ\text{A}$ dan ancha qisqa) bog'lanish hosil bo'lishi va uning energiyasi $E_{\text{N}\cdots\text{H}} \geq 8,0 \text{ kJ/mol}$ donor-aktseptor ta'sirlashuvga to'g'ri keladi. (Kovalent radiuslar: $r_{\text{N}} = 1,5$, $r_{\text{H}} = 1,2$, $r_{\text{O}} = 1,4^\circ\text{A}$ va $E_{\text{N}\cdots\text{H}} = 8,0 \text{ kJ/mol}$, $E_{\text{O}\cdots\text{H}} = 21,0 \text{ kJ/mol}$ qiymatlari [14, 18] lardan olingan.

Shu bilan birga ayni HNO_3 molekasining manfiy zaryadi ($-0,2739 \text{ z.b.}$) nisbatan yuqori O10 atomi mochevina aminoguruhining $(\text{H}_2\text{N})\text{H}_5$ atomi bilan ham ta'sirlashib, ikkinchi bog'lanishni hosil qilgan (3-rasm, AE_{min}). Ular orasidagi masofa $r_{\text{O}\cdots\text{H}} = 2.517^\circ\text{A}$ ancha uzun bolsada, atomlarning kovalent radiuslari ($r_{\text{O}\cdots\text{H}} = 2\sqrt{r_{\text{O}} \cdot r_{\text{H}}}$) bo'yicha hisoblangan $r_{\text{O}\cdots\text{H}} = 2.592^\circ\text{A}$ qiymatdan kichikligi shunday xulosaga asos bo'ldi [13]. Ikkala molekulaning minimal energiyali holatdagi elektrostatik ta'sirlashuvi $\text{N}_3\text{H}_5\text{O}_{10}\text{N}_9\text{O}_{12}\text{H}_{13}$ atomlaridan iborat 6 a'zoli geterohalqa shakllanishiga olib kelishi, bizning fikrimizcha, MNM molekulasi barqarorligini ta'minlovchi asosiy energiyaviy hamda struktura faktoridir. Yuqori va past energetik holatlarda $\text{CO}(\text{NH}_2)$ va HNO_3 molekulari o'zaro uzoq masofada ($r \gg 2,683 \text{ \AA}$) joylashuvi va noqulay orientatsiyalanganligi sababli 1:1 molyar nisbatda ular deyarli molekulyar assotsiatlar hosil qilmaydi (3-rasm, AE_{hig} , AE_{liv}).

$\text{M}:\text{HNO}_3 = 1:2$ nisbatda HNO_3 miqdorining ortishi bilan hajm birligidagi zarracyhalar soni (fazoviy tig'islik, zichlik) ortib, molekular orasidagi masofa qisqarishi, ular atomlaridagi zaryadlar taqsimoti va uzaro ta'sirlashuvlar turi hamda sonining ortganligi bilan xarakterlanadi. Buning isboti sifatida uchchala energetik (3- rasm, $\text{B}_{\text{Ehig}} - \text{B}_{\text{Eliv}}$) holatlarda $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, HNO_3 molekulari masofa (r) ning

sezilarli qisqargani va barcha energetik holatlar molekulyar kompleks hosil bo'lishiga olib kelishidir.

Yuqori energetik holatda (3-rasm, B_{Ehig}) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ va HNO_3 molekulari bir-biriga yetarlicha yaqinlashib, orientatsion markazda joylashgan mochevina molekulasini bilan juda qulay holda joylashuvi tufayli uchta bog'lanish yuzaga keladi. Ulardan birinchisi, $>\text{C}=\text{O}$ guruhi O(6) atomi HNO_3 ning H11 atomi bilan $r_{\text{OH}}=1.681 \text{ \AA}$ uzunlikdagi $[(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}^+](\text{ONO}_2)$ bog'ini hosil bo'lishidir. Ikkinchi tomondan amid molekulasining NH_2 guruhi H5 atomi HNO_3 ning O(8) atomi bilan ikkinchi vodorod bog'i ($r_{\text{H}\cdots\text{O}}=1.996 \text{ \AA}$) va $(\text{H}_2\text{NC}(\text{O})-\text{NH}_2\cdots\text{ONO}_2\text{H})$ ning hosil bo'lishi tufayli ikkala molekula birlashib, 8 a'zoli halqasimon tuzilma yuzaga keladi. Uchinchisi - ikkinchi (3-rasm, B_{Ehig}) HNO_3 molekulasini H16 atomi $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ning ikkinchi amid N2 atomi bilan ($r=1.946 \text{ \AA}$) $\text{N12}\cdots\text{H16}$ bog'ini va $[(\text{H}_2\text{N}(\text{O})\text{C}-\text{NH}_3^+)(\text{ONO}_2)]$ ni hosil qiladi, lekin bu faqat birlamchi tartibga ega. Mochevina NH_2 -guruhlarining H4, H17-atamlari fazoviy qulay joylashgan bo'lsada, masofa jihatidan molekulararo ta'sirlashuvda ishtirok etmagan.

Past energiyali holatda (3-rasm, B_{Eliv}) ham mochevina va HNO_3 molekulari o'zaro orientatsiyasi va joylashuvi, ularda ishtirok etuvchi H,N,O atamlari soni, turi bo'yicha 1:2 molyar nisbatning yuqori energetik holatdagiga o'xshash bo'lib, faqat $r(\text{O6}\cdots\text{H11})=1.627$, $r(\text{H5}\cdots\text{O8})=1.989 \text{ \AA}$ bo'lganishlar uzunliklari nisbatan qisqaligi va $r(\text{N2}\cdots\text{H16})=2.151 \text{ \AA}$ bog'ining uzayganligi bilan farqlanadi.

Minimal energiyali holatda (3-rasm, B_{Emin}) ham yuqoridagiga o'xshash o'zgarishlar kuzatilib, mochevina $\text{C}=\text{O}$, NH_2 guruhlari O6, H5 atamlari va HNO_3 ning H11, O8 atamlari ishtirokidagi bog'lanishlar uzunliklari $r(\text{O6}\cdots\text{H11})=1.627$, $r(\text{H5}\cdots\text{O8})=1.989 \text{ \AA}$ ni tashkil etib, qisqargan. Shu bilan birga ikkinchi HNO_3 molekulasining yanada yaqinlashuvi kuzatilib, uning H16 atomi bilan mochevinaning N2 atomi orasidagi masofa $r(\text{H16}\cdots\text{N2})=1.869 \text{ \AA}$ sezilarli qisqargan va $\text{O15}\cdots\text{H18}$ ($\text{NH}_{2\text{amid}}$) lararo masofa $3.051 \text{ \AA}$ ni tashkil etgan.

Bu natijalar $\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{HNO}_3=1:2$ nisbatning uchchala energetik holatida ham ($B_{\text{Ehig}} - B_{\text{Eliv}}$) DNМ molekulasini hosil bo'lishini va ular o'zaro solishtirilganda umumiy energiya va geometrik parametrlar bo'yicha minimal energetik holat eng

optimal holat ekanligidan dalolat berdi. Energetik nuqtai-nazardan minimal (-786.9540) < past (-786.9491) < yuqori (-786.9317) j/mol holatlar qatorini tashkil etishi aniqlandi.

Dastlabki komponentlarning $\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{HNO}_3=1:3$ molyar nisbatlarining turli energetik holatlari (3-rasm $\text{CE}_{\text{hig}} - \text{CE}_{\text{liv}}$)dagi o'zaro ta'sirlashuvlari KKH natijalarining 1:1 ($\text{AE}_{\text{hig}}-\text{AE}_{\text{liv}}$) va 1:2 nisbatlaridagi ($\text{BE}_{\text{hig}} - \text{BE}_{\text{liv}}$) dan farq qiladi. Asosiysi, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ molekulasining atrofidagi (1:3 molyar nisbatga ko'ra) uchala HNO_3 molekullari bilan ta'sirga egalidir.

Yuqori energetik (3-rasm, CE_{hig}) holatda $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ning $>\text{C}=\text{O}(2)$, NH_2 (H5) atomlari bitta HNO_3 molekulasining OH21 va O13 atomlari ishtirokida 8 a'zoli halqa hosil qilgan, $r(\text{H5}\cdots\text{O13})=1.979 \text{ \AA}$, $r(\text{O2}\cdots\text{H11})=1.666 \text{ \AA}$ ni tashkil etgan. O'ng tomondagi HNO_3 molekulasida barcha atomlari bir tekislikda joylashib, uning O19 atomi $-\text{NH}_2$ amid H2 atomi bilan $r=1.912 \text{ \AA}$ uzunlikdagi bitta bog'lanishda ishtirok etgan. Deyarli shunday orientatsiyalangan uchinchi (chapdagi) HNO_3 molekulasida O14 atomi orqali ikkinchi $\text{NH}_{2(\text{amid})}$ H6 atomi bilan $r=2.0976 \text{ \AA}$ uzunlikdagi bog'lanishni hosil qilgan. Bu ta'sirlashuvda birinchi $\text{NH}_{2(\text{amid})}$ guruhi H8 atomi qatnashmagan. Umumiy energiya o'zgarishi -1067.774 j/mol ni tashkil etgan.

Past energiyali holatda (3-rasm, CE_{liv}) molekullararo bog'lanishlar soni 5 tani tashkil etib, 2 ta HNO_3 molekulasida $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ molekulasida bilan ikkilamchi 4 ta, 1 ta HNO_3 molekulasida 1 ta birlamchi bog'lanishda ishtirok etgan. Bunda $>\text{C}=\text{O}(2)\cdots\text{H21}(\text{HNO}_3)$ bog'i $r=1.535 \text{ \AA}$ gacha qisqarib, $(-\text{NH}_2)\text{H5}\cdots\text{O15}((\text{HNO}_3))$ bog'ida $r=2.154 \text{ \AA}$ kuzatilib, yangi $(-\text{NH}_2)\text{H8}\cdots\text{O15}((\text{HNO}_3))$ $r=2.661 \text{ \AA}$ bog'i hosil bo'lganligi tufayli, TNM molekulasining umumiy hosil bo'lish energiyasi -1067.7976 j/mol , ya'ni MNM va DNM ga nisbatan yuqori barqarorligidan dalolat beradi.

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{HNO}_3=1:3$ molyar nisbatning minimal energiyali holati (3-rasm, CE_{min}) da ham mochevinaning amid guruhlari (NH_2) H va karbonil O atomi to'liq molekullararo ta'sirlashuvda ishtirok etgan. Ulardan $(\text{NH}_2)\text{H5}\cdots\text{O13}(\text{HNO}_3)$ $r=1.961$, $>\text{C}=\text{O}(2)\cdots\text{H21}(\text{HNO}_3)$ $r=1.540 \text{ \AA}$ uzunlikdagi o'zaro ikkilamchi

bog'lanishlar tufayli 8 atomli geterohalqali tuzilma hosil bo'lgan va bu TNM molekulasi barqarorligiga sezilarli hissa qo'shgan. Ikkinchi shunday halqasimon tuzilma (3-rasm, CE_{min} chap tomoni) keyingi HNO_3 molekulasini nitrat kislorod atomlari (O_{14} , O_{15}) va amid molekulasi H_6 , H_8 atomlari ishtirokida $r(H_6 \cdots O_{14}) = 2.1502$; $r(H_8 \cdots O_{15}) = 2.688 > r = 2.592 \text{ \AA}$ (chegaraviy qiymatdan yuqori) 7 a'zoli ikkinchi kvazi geterohalqani vujudga keltirgan. Uchinchi HNO_3 molekulasini O_{19} atomi mochevinaning (NH_2) H_7 atomi bilan $r = 2.290 \text{ \AA}$ uzunlikdagi birlamchi bog'lanishni hosil qilgan. Bu HNO_3 molekulasi $CO(NH_2)_2$ bilan boshqa bog'lanish hosil qilinishiga ularning o'zaro orientatsiyasidagi fazoviy nomuvofiqliklar va amid molekulasidagi barcha H va O atomlarining atomlararo ta'sirlashuvlarda band ekanligi bilan izohlanadi. Umuman, minimal energiyali holatda TNM molekulasi hosil bo'lishidagi energiya o'zgarishi -1067.8049 j/mol bo'lib, yuqori (CE_{hig}) va past (CE_{liv}) energetik holatlarga nisbatan eng kamligi bilan xarakterlanadi (4-rasm).

Xulosa o'rnida shuni qayd qilish mumkinki, KKH lar natijalariga ko'ra $CO(NH_2)_2$ va HNO_3 molekulalari o'zaro ta'sirlashganda turli molyar nisbatlar 1:1, 1:2, 1:3 ga mos keluvchi MNM, DNM, TNM adduktlarini hosil qiladi. Bu birikmalar hosil bo'lishida qutbli molekulalarning (dipol-dipol) o'zaro orientatsion va dispersion elektrostatik ta'sirlari amal qiladi. Mochevinaning dipol molekulasini o'zaro ta'sirlashuv markazida joylashib, uning atrofida HNO_3 molekulalari turlicha orientatsiyalanadi va uning miqdoriga bog'liq holda avval $H_2N \cdots HONO_2$ keyin $>C=O \cdots HONO_2$ va $NH_2 \cdots ONO_2H$ ta'sirlashuvlar yuzaga keladi. Bu ta'sirlarning eng optimal natijalari minimal energiyali (AE_{min} , BE_{min} , CE_{min}) holatlarda namoyon bo'ladi.

3.2. chegaraviy molekulyar orbitallar va global reaktivlik deskriptorlari

Molekulyar komplekslarning reaksiya qobiliyati funksional zichlik nazariyasi usuli bilan elektromanfiylik (χ), kimyoviy potensial (μ), umumiy qattiqlik (η), umumiy yumshoqlik (S), σ -absolut yumshoqlik va elektrofillik indeksini (ω) hisobga olgan holda aniqlangan. Boshqacha qilib aytganda, bu

parametrlar molekularning reaktivligining global deskriptorlarini aniqlaydi va Koopmans teoremasi asosida global reaktivlik tendensiyalarini muvaffaqiyatli ravishda oldindan ko'rsatib beradi. Ushbu reaktivlik xususiyatlari chegaraviy molekulyar orbitallarining energiyasidan foydalangan holda hisoblab topildi (4-jadval).

4-jadval

Mochevina nitrat (MN) tuzlarining KKH energetik parametrlari

Kvant-kimyoviy parametr	Mochevina	Nitrat kislota	MNM	DNM	TNM
E_{HOMO} , eV	-6.904	-9,042	-6,786	-8,522	-7,349
E_{LUMO} , eV	0.601	-2.144	-1,266	-1,992	-2,942
$ \Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$, eV	7.505	6.898	5,52	6,53	4,407
Ionlanish potentsiali, $I = -E_{\text{HOMO}}$, eV	6.904	9,042	6,786	8,522	7,349
Elektronga moyillik, $A = -E_{\text{LUMO}}$, eV	0.601	2.144	1,266	1,992	2,942
Elektromanfiylik, $\chi = (I + A)/2$, eV	3.7525	5.593	4.026	5,257	5,1455
Kimyoviy qattqlik, $\eta = (I - A)/2$, eV	3.1515	3.449	2,76	3,265	2,2035
Kimyoviy potentsial, $\mu_p = -(I + A)/2$, eV	-3.7525	-5.593	-4.026	-5,257	-5,1455
Kimyoviy yumshoqlik, $\sigma = 1/2 \eta$ (eV ⁻¹)	0.1586	0.1449	0,1812	0,1531	0.2269
Elektrofillik ko'rsatkichi, $\omega = \mu_p^2/2\eta$, eV	2.234	4.534	2,9364	4,2322	6.0077
Maksimal zaryad uzatish indeksi, $(\Delta N_{\text{max.}} = -\mu_p/\eta)$	1.191	1.621	1.4587	1.610	2.3351
Dipol momenti, μ , (Debay)	$x=-0.68065$ $y=-1.54775$ $z=-0.0000$ 4.29769	$x=-0.89498$ $y=-0.14745$ $z=0.00474$ 2.30555	$x=-1.25527$ $y=-2.14696$ $z=-1.0243$ 6.83643	$x=0.28289$ $y=2.35174$ $z=-0.03938$ 6.02157	$x=3.94967$ $y=-1.84981$ $z=-2.09473$ 12.29810

Umumiy energiya	-280.8472	-225.2178	-506.08074	-786.9540	-1067.7986
-----------------	-----------	-----------	------------	-----------	------------

XULOSA

CO(NH₂)₂:HNO₃ nisbatda HNO₃ miqdorining ortib borishi MNM, DNM, TNM tarkibli adduktlar hosil bo'lishi va ularning umumiy energiyalari -506.0807; -786.9540; -1067.8049 j/mol monoton kamayib borishini, ya'ni hosil bo'ladigan adduktlarning barqarorligini ortib borishini ta'minlaydi. Bu KKH (diagnostik) xulosalarning qanchalik o'rinli ekanligi keyingi tajriba (eksperimental) tadqiqotlar natijalari bilan solishtirilib tahlil etiladi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Sidiqov S., Saydullayeva Z., Normamatova Sh., Ermatova M. Suyuq suspenszion kompleks o'g'itlar qo'llash-jahon va O'zbekiston tajribasi, afzalliklari va istiqbollari //Modern education and development. – 2024. – T. 1. – №. 1. – C. 326-337.
2. Ingersoll A.W., Armendt B.F. Nitrourea, Journal of Organic Synthesis. 1925.P.85.
3. Spaeth C.P., Woodbury N.J. Preparation of Nitrourea. US Patent 2,279,765, Company, Wilmington DL, USA, 1943.
4. Türker, L., Gümüş, S., Atalar, T., & Atlanel, S. (2008). A theoretical study on nitrourea and its tautomers. Journal of Energetic Materials, 26(3), 181-195.
5. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semi empirical methods I, Method. Journal of Computational Chemistry, 10: 1989. P.209–220.
6. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semi empirical methods II. Applications. Journal of Computational Chemistry, 1989. P.221–264.
7. Турабекова М.А., Левкович М.Г., Математическое моделирование строения химических соединений и их реакционной способности, Тошкент.- Университет. 2008.- 136 с.

8. Snyder H. D., Kucukkal T. G. Computational chemistry activities with Avogadro and ORCA //Journal of Chemical Education. – 2021. – Т. 98. – №. 4. – С. 1335-1341.
9. Andrienko, G. A. "ChemCraft, Version 1.8 (build 489)." URL: <http://www.chemcraftprog.com> (2020).
10. Ganiev B., Mardonov U., Kholikova G. Molecular structure, HOMO-LUMO, MEP—Analysis of triazine compounds using DFT (B3LYP) calculations //Materials Today: Proceedings. – 2023.
11. Avezov K.G., Ganiev B.S., Kholikova G.K., Tukhtaeva M.O. Спектроскопическое (ИК-и ЯМР), DFT, предсказание PASS, ADMET и молекулярное докинг-исследование тиосемикарбазонов монокарбониллов. BULLETIN of the LN Gumilyov Eurasian National University. Chemistry. Geography. Ecology Series, 149(4), 2024. С. 11-25.
12. Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G.R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform //Journal of cheminformatics. – 2012. – Т. 4. – С. 1-17.
13. Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М. Успехи химии. 58(5). 1989. С.713-746.
14. Зоркий П.М. Физическая химия: Современные проблемы. М.: Химия, 1982. С.134-179
15. Холикова Г.К., Фатуллаев Н.Н., Турдиева Г.А., Мардонов У.М., Ганиев Б.Ш. Синтез и изучение нитратных солей мочевины. Узбекско-японская международная конференция «Energy-Earth-Environment-Engineering», Ташкент. 15-18 ноября 2022 г. С.143.
16. Xoliqova G.Q., Avezov Q.G., Mardonov O.M., Ganiyev B.Sh. Mochevina nitrat tuzi va nitrat kislotalar bilan qayta ishlangan fosforitlarining rentgen fazaviy tahlili. Scientific journal of the Fergana State University 4 (2023): 73-73.
17. Холикова Г.К., Ганиев Б.Ш., Мардонов У.М., Жумаева З.Р., Самиев С.Н. Синтез и исследование антикоррозионный свойств нитратных и орто-фосфатных солей мочевины. Актуальные вопросы химии 21 века: сборник

тезисов докладов II Международной научной студенческой конференции, посвященной 220-летию КФУ. 25-26 май. 2024 год. Казань.С.55

18. Pauling L., Corey R. B. Atomic coordinates and structure factors for two helical configurations of polypeptide chains //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 1951. – Т. 37. – №. 5. – С. 235-240.