

L-Leysin Aminokislotasining Kimyoviy Xossalari Va Kvant-Kimyoviy Hisoblashlari

**Ganiyev Baxtiyor Shukurulloevich, Xoliqova Gulyayra Qo'ldoshevna,
Jumayeva Zarina Rustam qizi, Samiyev Sultonali Nasimovich,
Jumaqulov Shaxzod Tolibjon o'g'li**
Buxoro davlat universiteti

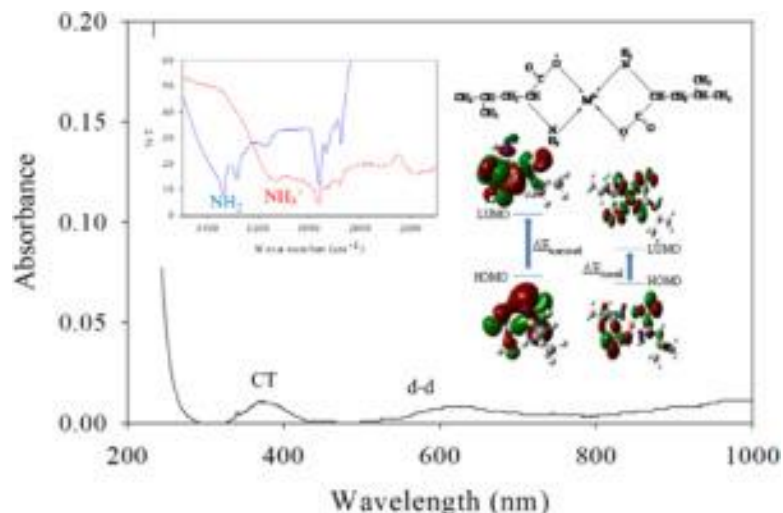
ANNOTATSIYA: Maqolada aminokislotalar, jumladan leysin aminokislotasining kimyoviy xossalari va kvant-kimyoviy hisoblashlarini o'rganishga bag'ishlangan adabiyotlar ko'rib chiqiladi. Ushbu natijalar o'rtasidagi bog'liqlik o'rganiladi va ORCA dasturida leysinning geometriyasini to'liq optimallashtirish bilan elektron tuzilishini hisoblash B3LYP bazis to'plami va 6-311G(d,p) valent bo'lingan asosli to'plam bilan funktsional zichlik nazariyasi usuli (DFT) doirasida amalga oshirildi.

Kalit so'zlar: aminokislota, kvant-kimyoviy hisoblash, DFT, Mulliken, zaryad, HOMO, LUMO, leysin, IQ-spektroskopiya.

Leysin (leyko...), aminoizokapron kislota, 2-amino-4-metilpentan kislota - monoaminomonokarbon aminokislota, rangsiz kristall modda bo'lib, suyuqlanish temperaturasi 293—295° (parchalanish bilan), sovuq suvda yomon eriydi, 1820-yilda fransuz olimi A.Brakonno muskul to'qimasidan olgan. Hayvon va o'simlik organizmidagi oqsillar tarkibiga kiradi. Odam va hayvon organizmida sintezlanmagani sababli almashtirib bulmaydigan aminokislotalardan biri hisoblanadi. Ovqatda leysin bo'lmasa, azot balansi buziladi va yosh bolalar o'smay qoladi. Jigar kasalliklari, anemiya, ba'zi psixik kasalliklarni davolashda boshqa aminokislotalar bilan birga ishlatiladi.

Chexiyaning Kimyo va texnologiya universiteti Fizikaviy kimyo kafedrasida olimlari tomonidan L-alanin, L-valin, L-izoleysin va L-leysinning issiqlik sig'implari: Eksperimental va hisoblash tadqiqoti nomli maqolasida DFT metodi va PBE-D3(BJ)/PAW aproksimatsiyalangan to'plamlarini qo'llash orqali hisoblashlarni amalga oshirib, ularning DSC – differensial skanerlovchi kalorimetrik tajriba natijalari bilan taqqoslab o'rganilgan [1].

Bangladeshning Qizil-yashil tadqiqot markazi Kvant kimyosi bo'limi olimlari olib borgan tadqiqotlarida Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) va Hg(II) bilan leysin va izoleysin asosidagi metall komplekslari haqida batafsil to'xtalib o'tilgan. Komplekslar suvli muhitda sintez qilinib, so'ngra turli xil eksperimental usullar bilan tavsiflangan. Eksperimental tekshiruvdan tashqari, zichlikning funktsional nazariyasi (DFT) hisoblashlari amalga oshirilgan va bu Co, Ni va Cu komplekslari uchun tekis kvadrat tuzilishini tasdiqlaydi, Zn, Cd va Hg komplekslari esa buzilgan tetraedrik tuzilishni qabul qiladi. Komplekslarning barqarorligi ba'zi hisoblangan termodinamik parametrlar bilan aniqlangan. Bundan tashqari, elementar va termogravimetrik tadqiqotlar ham olib borilgan.

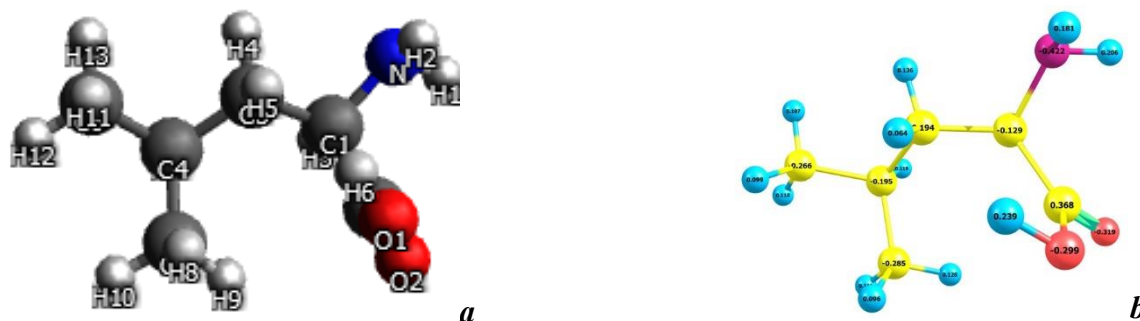


1-rasm. Leysin va izoleysin asosidagi metall komplekslari IQ-spektrlari va HOMO-LUMO tuzilishi. Metall xelatlash ligandning chegara molekulyar orbital energiyasiga ta'sir qiladi va HOMO-LUMO bo'shlig'ini kamaytiradi bu esa hosil bo'lgan komplekslar asosiy ligandga qaraganda ko'proq faollikka ega ekanligini anglatadi (1-rasm) [2].

[3] tadqiqotda L-leysinning eritmadagi tuzilishi zichlik funktsional nazariyasi bilan birlashtirilgan qutblangan doimiylik modeli (DFT-PCM) yordamida tekshirilgan. L-leysin svitter-ion geometriyasi B3LYP/6-311++G(d,p)-CPCM usuli bilan o'rganilgan va natijalar L-leysinning adabiyotda ilgari xabar qilingan natijalar kristall tuzilishi parametrlari bilan taqqoslangan. B3lyp/6-311++g(d,p) da L-leysinning eng barqaror svitter-ion konformerlarida hisoblangan tebranish chastotalari aniqlanmagan va eksperimental ma'lumotlar bilan yaxshi mos kelgan.

Buxoro davlat universitetida ham kimyo fanlari nomzodi Mardonov O'ktam Mardonovich boshchiligidagi tadqiqotchilar jamoasi aminokislotalar va ularning turli komplekslarining tuzilishi va xossalari o'rganish bo'yicha tadqiqotlar olib borgan [4-8].

Shuningdek, ushbu ishda leysin molekulasining DFT hisoblashlari yordamida YuBMO(HOMO) va QBMO(LUMO) molekulyar orbitalarining energiya taqsimoti, Mulliken zaryad taqsimoti, Gibbs energiyasi, entalpiya va entropiya qiymatlari va dipol momentini aniqlash natijalari o'rganildi. DFT hisoblashlari ORCA dasturiga muvofiq amalga oshirildi. Molekulalarning geometriyasini to'liq optimallashtirish bilan elektron tuzilishini hisoblash B3LYP bazis to'plami va 6-311G(d,p) valent bo'lingan asosli to'plam bilan funktsional zichlik nazariyasi usuli (DFT) doirasida amalga oshirildi [9,10]. Hisoblash natijalari Avogadro va ChemCraft dasturlari yordamida tahlil qilindi va vizuallashtirildi [10, 11]. 1-rasmda L-leysinning optimizatsiyalangan molekulasini tuzilishi va Mulliken zaryadlar taqsimoti keltirilgan.



1-rasm. Leysin molekulasining tuzilishi (a) va Mulliken zaryad taqsimoti (b)

Leysin molekulasining tuzilishida Mulliken zaryadlar taqsimoti tahlil etilganda karboksil – COOH guruhidagi O atomlari O= holat uchun -0.319 va –OH holat uchun -0.299 birlikka teng bo'ladi. Molekuladagi elektronodonor atom hisoblangan N atomi esa kislorod atomlariga nisbatan kichik qiymatga ega -0.422 bo'ladi. Bu qiymatlar asosida dastlabki koordinatsiyalanish imkoniyat N atomida yuqori ekanligini kuzatish mumkin.

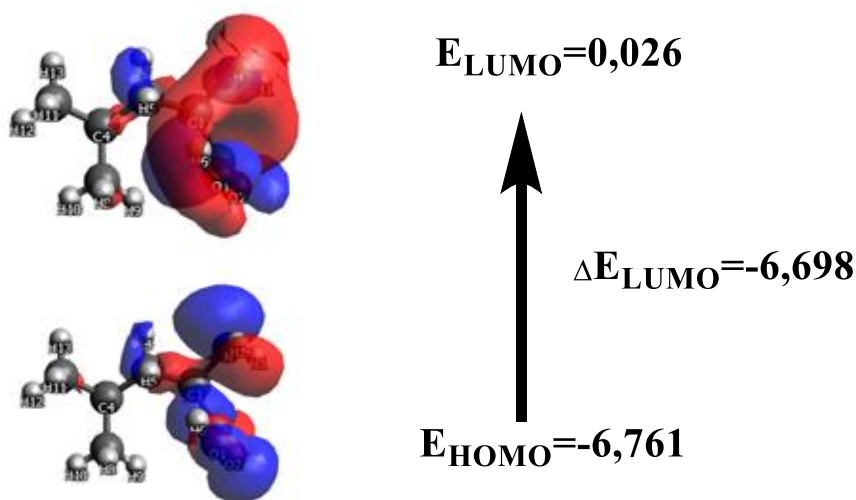
1-jadval Leysin molekulasining Mulliken zaryad taqsimoti

0 N : -0.422482	11 H : 0.145267
1 C : -0.129180	12 H : 0.135868
2 C : 0.367927	13 H : 0.064254
3 C : -0.194120	14 H : 0.239418
4 O : -0.298559	15 H : 0.119370
5 O : -0.318725	16 H : 0.095728
6 C : -0.195026	17 H : 0.127823
7 C : -0.285437	18 H : 0.110881
8 C : -0.266497	19 H : 0.099457
9 H : 0.205557	20 H : 0.110368
10 H : 0.181030	21 H : 0.107079

L-leysin molekulasining funksional zichlik nazariyasi DFT asosida reaksiya qobiliyati 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 E_{HOMO} , E_{LUMO} $\chi = -1/2(E_{LUMO} + E_{HOMO})$, $\mu = -\chi = 1/2(E_{LUMO} + E_{HOMO})$, $\eta = 1/2(E_{LUMO} - E_{HOMO})$, $\sigma = 1/\eta$, $S = 1/2\eta$ i $\omega = \mu/2\eta$ kabi chegara molekulyar orbitalarining energiyasidan foydalangan holda hisoblab topildi (2-jadval, 2-rasm).

2-jadval L-leysin molekulasining energetik parametrlari

Aminokislota	$E_{(HOMO)}$ eV	$E_{(LUMO)}$ eV	ΔE	χ	η	σ	μ	S	ω
<chem>C6H13NO2</chem>	-6.761	0.026	-6.698	3.3225	-3.3935	-0.295	-3.3225	-1.697	-1.626



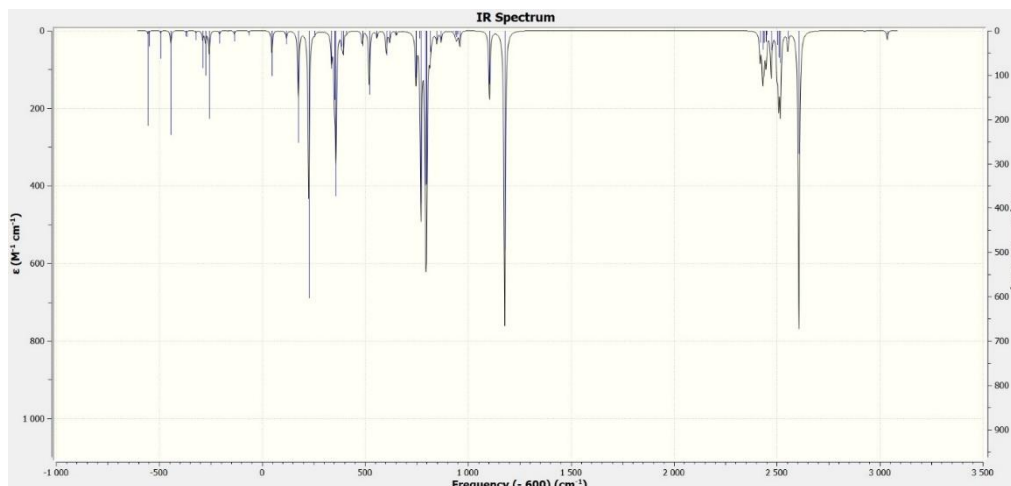
2-rasm. L-leysin molekulasining HOMO-LUMO elektron tuzilishi

Shuningdek, L-leysin molekulasining dipol momenti x, y, z o'qlari bo'yicha, elektron va yadroning hissasi asosida hamda umumiy dipol moment qiymatlari ikki kattalikda 1.35048 (a.u.) va 3.43264 (Debay) ga teng bo'ladi (3-jadval).

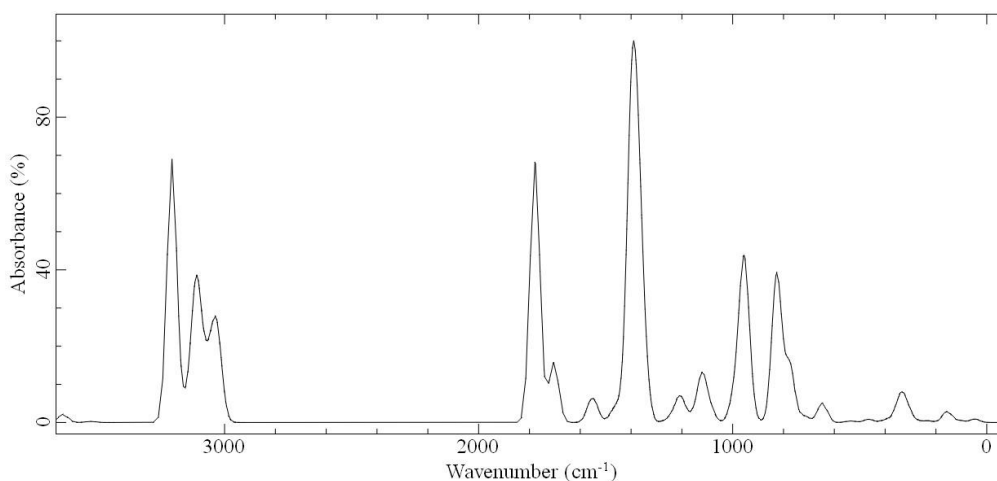
Xossa	X	Y	Z
Elektron hissasi	-6.13493	-10.21029	-1.19224
Yadroviy hissa	5.98104	11.54541	1.05973
Umumiy dipol moment	-0.15389	1.33512	-0.13251

Shuningdek, ushbu maqolada MASK dasturidan entropiya, jami elektron va issiqlik energiyasi, entalpiya va Gibbsning erkin energiyasi kabi ma'lumotlarni olib tahlil etishda foydalanildi [12].

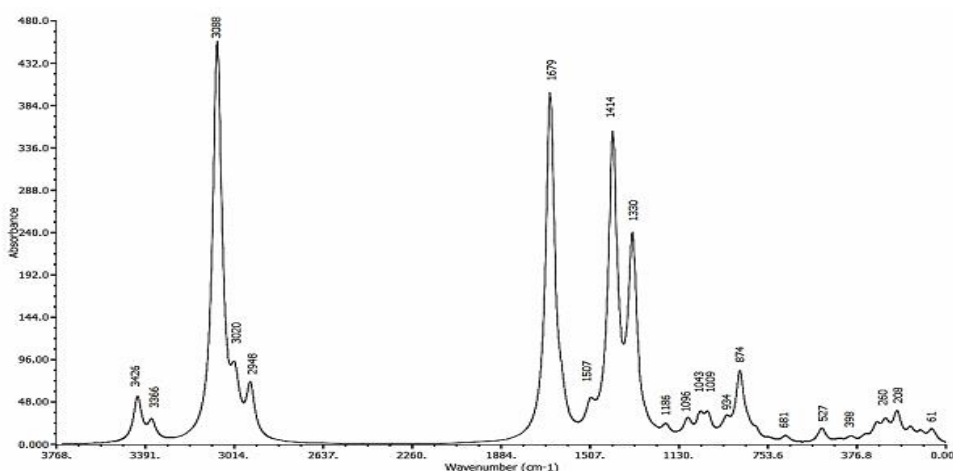
Gibbsning erkin energiyasi $G = H - T \cdot S$ formulasi asosida hisoblandi. Umumiy enthalpiya qiymati -441.33431385 Eh birlikka va umumiy entropiya tuzatishlari -0.04699635 Eh yoki -29.49 kcal/mol ga teng bo'lib, yakuniy Gibbsning erkin energiya qiymati -441.38131020 Eh ekanligi xulosalandi. Hisoblash natijasiga ko'ra to'liq aniqlik uchun-Gibbsning erkin energiyasidan elektron energiya olib tashlanadi va $G-E(e)$ 0.15688903 Eh 98.45 kcal/mol ga teng bo'ladi. L-leysinning kvant-kimyoviy hisoblashlar natijasida nazariy IQ spektri olindi, adabiyotlarda keltirilgan va eksperimental IQ spektrlar bilan mos ekanligi tahlil etildi (3-rasm).



3-rasm. L-leysinning GAUSSIAN dasturida olingan IQ-spektri



4-rasm. L-leysinning AVOGADRO dasturida olingan IQ-spektri



4-rasm. Svitter-ion tuzilishdagi L-leysin B3LYP / 6-311++G (d,p) darajasida AVOGADRO dasturida olingan IQ-spektri [3]

[3] ishda svitter-ioni L-leysin uchun infraqizil taklif qilingan spektri 4-rasmda keltirilgan. Shunday qilib, eksperimental qiymatlar uchun tadqiqotchilarni faqat suvli eritmada ($500-1800 \text{ cm}^{-1}$) [13] o'lchangan L-leysin IQ spektrlari yoki turli pH ($0-700 \text{ cm}^{-1}$) da suvli eritmalaridan olingan plyonka namunasi qiziqirga bo'lib, bizning tadqiqotimizda esa suvsiz vakuum muhitida hisoblashlar amalga oshirilgan [3,14].

Hisoblangan L-leysin molekulasidagi IQ spektrlari modellashtirish orqali tahlil etilganda amino- va karboksilat ionlaridagi H ionlari o'zaro vodorod bog' tabiatiga xarakterli $3206,99$ va $3526,27 \text{ cm}^{-1}$ sohada tebranishi kuzatiladi. O'zaro simmetrik hisoblangan CH_3 – guruhiga xos tebranishlar $1448,36$ va $1469,34 \text{ cm}^{-1}$ sohada kuzatildi [15].

Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati

1. Pokorný V. et al. Heat capacities of L-Alanine, L-Valine, L-Isoleucine, and L-Leucine: experimental and computational study //Journal of Chemical & Engineering Data. – 2020. – T. 65. – №. 4. – С. 1833-1849.
2. Hasan M. M. et al. Experimental and computational studies on transition metals interaction with Leucine and Isoleucine //Journal of Molecular Structure. – 2022. – T. 1270. – С. 133862.
3. Groşan C. B., ALMĂŞAN V. Structure and vibrational spectrum of l-leucine: A dft-pcm investigation //Chemia. – 2011. – С. 199.
4. Б.Ш. Ганиев, Ф.И. Музафаров, У.М. Мардонов, М.С. Сайфуллаев. Глутаминнинг Na^+ , Mg^{+2} va Zn^{+2} ионлари билан бирикмалари биологик фаоллигини ўрганиш (PASS тахлили). Наманган давлат университети Илмий ахборотномаси. 2022 й. 1-сон. Б. 128-134
5. Ганиев Б.Ш., Музафаров Ф.И., Мардонов У.М., Сайфуллаев М.С. Изучение методами кванто-химического расчета и ЭПР спектроскопии электронно-структурных и координационных свойств различных форм глутамина. Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. № 2(92). 2022. С. 49-54.
6. Ganiyev B.Sh., Mardonov U.M., Ashurov J.M. Study of IR, ESR-spectroscopy, structural and biological properties of 3d metal ion complexes with glutamine. Nanoscience and Nanotechnology: An Indian Journal. Vol. 16. Issue. 6. 2022. Mini Review. doi: 10.37532/0974-7494.2022.16(6).169.
7. Ганиев Б.Ш., Музафаров Ф.И., Мардонов У.М., Сайфуллаев М.С. Изучение электронно-структурных, реакционных и координационных свойств глутамина. Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2022» г. Минск, Республика Беларусь. 23-24 марта. 2022 г. С.319-323
8. Ганиев Б.Ш., Сайфуллаев М.С., Мардонов У.М., Музафаров Ф.И. Глутаминнинг Cu^{+2} иони билан комплексининг биологик фаоллигини ўрганиш (PASS тахлили). “Биологик кимё фанининг замонавий тиббиётдаги ўрни – кеча, бугун ва эрта” Республика илмий-амалий конференцияси. 15-16 апрель. 2022 й. 60-62 б.
9. Neese F. // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput.Mol.Sci. 2012. V.2. N.1. P.73-78.
10. Snyder, Henry David, and Tugba G. Kucukkal. "Computational chemistry activities with Avogadro and ORCA." Journal of Chemical Education V.98. N.4 2021. P.1335-1341
11. Andrienko, G. A. "ChemCraft, Version 1.8 (build 489)." URL: <http://www.chemcraftprog.com> (2020).
12. B.Sh. Ganiyev, G.Q. Xoliqova, F.S. Aslonova. MASK dasturida ishlash va uning imkoniyatlari. Buxoro. “Durdona” nashriyoti. 2020. 60 bet.
13. M. Wolpert, P. Hellwig, Spectrochimica Acta Part A, 2006, 64, 987.
14. A. Trivella, T. Gaillard, R.H. Stote, P. Hellwig, J. Chem. Phys., 2010, 132, 115105
15. B.B. Umarov, Q.G'. Avezov; M.A. Tursunov. Fizikaviy tadqiqot usullari - Toshkent: “Navro'z” nashriyoti, 2020. 322 b.