

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI
FARG'ONA DAVLAT UNIVERSITETI TABIIY FANLAR
FAKULTETI

5110300- Kimyo o'qitish metodikasi yo'nalishi

14.24 –guruh bitiruvchisi Nabiyeva Ozodaxon Aktamjon qizining

**“Anabazin alkaloidi va uning hosilalari reaksiyon faolligini
matematik modellashtirish asosida o'rganish”**

mavzusidagi

BITIRUV
MALAKAVIY ISHI

Ilmiy rahbar:

kimyo kafedrası o'qituvchisi

Sh. Turg'unboyev

Farg'ona-2018

Mundarija

KIRISH		4
I Bob.	Adabiyotlar sharhi	7
I.1.	Anabazin tuzilishi, xossalari va hosilalari.....	7
II Bob.	Matematik modellashtirish.....	26
II.1.	Tabiiy birikmalarni nazariy o'rganishda qo'llaniladigan hisoblash usullari va hisoblash majmualari.....	27
II.2	Yarim empirik hisoblash usullari.....	29
II.3	Noempirik hisoblash usullari.....	30
II.4	Kimyoda qo'llaniladigan hisoblash majmualari.....	32
II.5	UB va ko'rinuvchi spektrlar.....	41
III Bob.	Olingan natijalar tahlili.....	45
	Xulosa.....	55
	Foydalanilgan adabiyotlar.....	56

Qisqartma so'zlar

NDQ - Nol holatdagi differensial qoplanish

YUBMO-Yuqori molekulyar orbital

QBMO-Quyi bo'sh molekulyar orbital

YAMR-Yadro magnit rezonansi

AOCHK - atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi

CNDO-Complete Neglet of Differential Overlap

INDO -Intermediate Neglet of Differential Overlap

MINDO-Modified Intermediate Neglet of Differential Overlap

NDDO- Neglet of Diatomic Differential Overlap

MNDO- Modified Neglet of Differential Overlap

XFR - Xartri – Fok – Rutan

MMM - muvofiqlashgan maydon metodi

EHM- elektron hisoblash mashinasi

MOPAC - Molekular orbital Package

RKQK -reaksiyaga kirishish qobiliyati ko'rsatkichi

RTT -Rentgen tuzilish tahlili

FTU -Fizikaviy tadqiqot usullari

DOP-Dezoksipeganin

TMX-2,3-tetrametilen-3,4-digidroksinazolin

PMX-2,3-pentametilen-3,4-digidroksinazolin

Kirish

Mamlakatimiz ta'lim tizimida amalga oshirilayotgan islohotlar va ta'limning zamonaviy texnologiyalarining amaliyotga joriy etishni taqazo etmoqda. Ayniqsa, egallangan nazariy bilimlarning amaliy yo'nalishlarini ko'paytirishga alohida e'tibor qaratilmoqda. Xozirgi vaqtda o'qitish jarayonidagi dolzarb, masalalardan biri ta'lim oluvchilarda fikrlash qobiliyatini rivojlantirish, egallagan bilimlaridan amaliyotda ijodiy foydalana bilish xamda yangi bilimlarni mustaqil ravishda o'rgana olish shuningdek ta'lim samaradorligini oshirishda axborot kommunikatsion texnologiyalardan o'rinli foydalanish muhim ahamiyatga ega. Shu jumladan mamlakatimizda ta'lim-tizimida olib borilayotgan islohotlar o'quv jarayoniga nisbatan o'zgacha mazmun, o'zgacha talab va o'zgacha pedagogik munosabatlarni kashf etadi. Bu jarayon mazmun jihatidan avvalgidan tubdan farqlanadi. Mustaqil O'zbekistonning ta'lim tizimida amalga oshirilayotgan islohotlar negizida to'laligicha zamonaviy va raqobat bardosh kadrlar tayyorlash maqsadi yotadi. Zero, yurtimiz jahon ta'lim talablariga tenglashayotgan bir sharoitda zamonaviy teran fikrlaydigan, intellektual va madaniy-estetik qadriyatlarga jahoniy o'lchovlar bilan yondasha oladigan barkamol avlodni tarbiyalash bosh maqsadga aylandi.[1] Yoshlarimizning mustaqil fikrlaydigan, yuksak intellektual va ma'naviy salohiyatga ega bo'lib, dunyo miqyosida o'z tengdoshlariga hech qaysi sohada bo'sh kelmaydigan insonlar bo'lib kamol topishi, baxtli bo'lishi uchun davlatimiz va jamiyatimizning bor kuch va imkoniyatlarini safarbar etamiz.

Hozirgi vaqtda mamlakatimiz aholisining 32 foizini yoki 10 millionini 30 yoshgacha bo'lgan yoshlarimiz tashkil etadi.

Yoshlarimiz haqli ravishda Vatanimizning kelajagi uchun javobgarlikni zimmasiga olishga qodir bo'lgan, bugungi va ertangi kunimizning xal etuvchi kuchiga aylanib borayotgani barchamizga g'urur va iftixor bag'ishlaydi.[2]

Ma'lumki, informatsion texnologiyalar rivojlanishi bilan kimyoda qo'llaniladigan hisoblash usullari hamda majmualari sifat va miqdor jihatdan jadal rivojlanmoqda. Yana shuningdek, hisoblash majmualarida birikmalarning elektron tuzilishini va geometrik xarakteristikalarini ifodalash maqsadida besh mingdan ortiq nazariy parametrlar (deskriptorlar, ko'rsatkichlar) aniqlangan. Yaratilgan deskriptorlar birikmalarning reaksiya qobiliyati, fizik-kimyoviy xarakteristikalarini va biologik faolliklarini matematik modellashda, ya'ni miqdoriy jihatdan baholovchi matematik tenglamalar (modellar) tuzishda keng qo'llanilmoqda. Deskriptorlar orasida elektron tuzilishni ifodalovchi parametrlar muhim ahamiyat kasb qiladi. Sababi, birikmalarning kimyoviy, biologik va spektral xususiyatlarining nomoyon bo'lishida moddalarning elektron tuzilishi muhim rol o'ynaydi. Birikmalarning elektron tuzilishlarini Fotoelektron-, YAMR-, IQ- va UB-spektroskopiya usullari yordamida eksperimental o'rganish mumkin. SHuning uchun ham ayrim adabiyotlarda ushbu FTU kvant-kimyoning "eksperimental usullari" deb nomlangan. Ular kvant-kimyoviy hisoblash usullarini baholash uchun mezon vazifasini o'taydi. Yana shuningdek, fizikaviy tadqiqot usullaridan YAMR spektroskopiyasi usuli makromolekulalarni va ularga ligandlarning bog'lanishini o'rganishda keng qo'llanilmoqda. UB-spektroskopiya usuli elektronodonor (ligand) va elektronoakseptor (kichik molekula yoki makromolekula) molekulalarning o'zaro ta'sirlashuvini hamda "Mehmon-mezbon" tipidagi komplekslarni olishda va identifikatsiya qilishda keng qo'llanilmoqda.

Mavzuning dolzarbligi. Ma'lumki, anabazin va uning hosilalari keng yuqori biologik faollikka ega. Bu qator birikmalarlarning elektron tuzilishlarini UB-usuli hamda kvant-kimyoviy hisoblash usullari yordamida o'rganish elektron o'tishlar tabiatini aniqlash imkonini beradi. Undan tashqari, UB-spektrlarni nazariy o'rganish yordamida yutilish polosalariga sababchi xromoforlarni, molekulaning elektronodonor, elektronoakseptor qismlarini va ular orasidagi elektron ko'chish natijasida yuzaga keladigan ichki molekulyar zaryad ko'chish polosalarini aniqlash mumkin. Yana shuningdek, UB va kvant-kimyoviy hisoblashlar uyg'unligidagi

izlanishlar ta'sirlashayotgan molekular orasida molekulararo zaryad ko'chish (MZK) polosalari yuzaga kelish sohalarini aniqlash imkoniyatini beradi.

Ishning maqsadi va vazifalari. Kimyo fanining informatsion texnologiyalar bilan chambarchas bog'liqligini so'nggi yillarda yaratilayotgan dasturlarning kimyo fani rivojiga hissa qo'shayotganligini bevosita kuzatish mumkin. Bunga oddiy misollar sifatida ancha oldin yaratilgan darslik va qo'llanmalardagi kimyoviy formulalar qo'lda yozilganligini keltirish mumkin. Hozirgi kunda qo'llanilayotgan darslik va o'quv qo'llanmalarda kimyoviy formulalar kompyuter dasturlari asosida yozilganligini ko'rish mumkin. Shunday ekan, ayrim kompyuter dasturlari bir vaqtning o'zida modda tuzilishini 2D va 3D holida tasvirlash imkonini beradi. Bunday dasturlardan modda tuzilishini 2D holida ifodalovchi dasturlar deyarli barcha kimyo darslariga tadbiq qilish mumkin. 3D holida ifodalovchi dasturlar organik birikmalar tuzilishini tasvirlashda, o'quvchi va talabalarning ongida molekulaning fazoviy tuzilishini shakllantirishga xissa qo'shadi. Shunday dasturlar va ularning imkoniyatlari bilan tanishib chiqish bitiruv malakaviy ishimning maqsadi hisoblanadi.

Tadqiqot obyektlari: anabazin va uning xosilalari, dasturlar

Tadqiqot predmati: anabazin xosilalarini, ChemOficce, Avagadro, HyperChem, UB spektrlari

Ishning amaliy ahamiyati. o'rganilayotgan moddalar va ularning kimyoviy va fizik xossalarini o'rganishdagi yangi bosqichni joriy etishni tashkillashdan iborat.

Bitiruv malakaviy ish tuzilishi va hajmi. Bitiruv malakaviy ishi 59 betdan, 16 ta rasmdan iborat. Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati 56 adabiyotni tashkil qiladi.

I Bob. Adabiyotlar sharhi

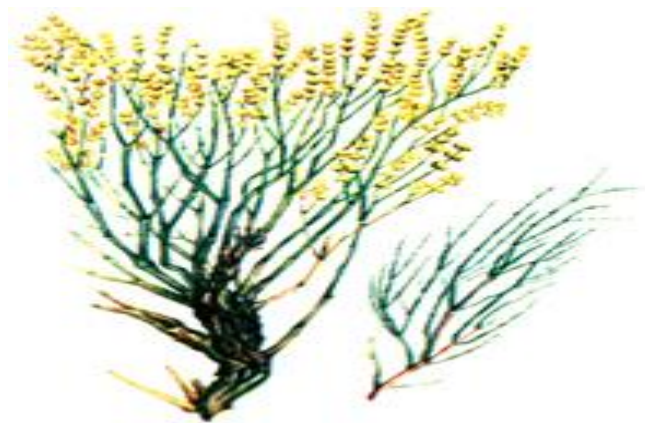
I.1. Anabazin alkaloidi tuzilishi, xossalari va hosilalari

Anabazis o'simligining yer ustki qismi - Herba Anabasisidis.

O'simlikning nomi: Bargsiz anabazis - *Anabasis aphylla*.

Oilasi: Sho'radoshlar (маревые) - *Chenopodiaceae*.

Anabazis bo'yi 20 - 70 sm ga yetadigan sershira yarim buta bo'lib, yer ostida uzun, yo'g'on bo'lgan ildizga ega. Ildizdan o'sib chiqqan poyasi qarama - qarshi shoxlangan, shoxchalari bo'g'im - bo'g'im, usti silliq, silindrsimon, mo'rt, yuqori qismi yashil, o'tsimon, kuzda yer ustki qismini deyarli hammasi qurib qoladi.[6-7]



1.1 Rasm Itsigak o'simligi

Katta rivojlangan barglari bo'lmaydi, uning o'rnida barg shaklini o'zgartirgan qinchalargina mavjud. Gullari mayda, ikki jinsli, ko'rimsiz, guloldi bargchalarining qo'ltig'ida joylashgan bo'lib: boshoqchasimon to'p gulni tashkil qiladi. Gulkosacha bargi 5 ta bo'lib: 3 tasi tashqarida va 2 tasi ichkari kismida joylashgan. Tashqari qismida joylashgan gulkosacha bargidan meva pishganda yopishib qoladigan g'ildirak buyraksimon, sarg'ish yoki qizg'ishroq qanotcha hosil bo'ladi. Mevasi - atrofida aylana shaklda qanoti bo'lgan suvsizroq meva. Iyun

oyining oxiridan boshlab, avgustning oxirigacha gullaydi, mevasi oktabr oxirlarida pishadi. O'simlikning hamma qismi zaxarli.[6]

Geografik tarqalishi: Itsigak o'simligi cho'l, yarim cho'l va sho'r tuproqli yerlarda o'sadi. U asosan Qozog'iston, Qirg'iziston, Turkmaniston, O'zbekiston va Ozarbayjon respublikalarida, quyi Volga bo'yida hamda shimoliy Kavkazda uchraydi. Mahsulot shu tumanlarda tayyorlanadi.

Mahsulot tayyorlash: O'simlikning bir yillik novdalari iyul-sentabr oylarida, ya'ni gullashidan yoki meva pishishidan oldin o'roq bilan o'rib olinadi. Yig'ilgan mahsulot g'aram qilib bir kun so'ltiladi. Keyin quritiladi. Quritilgan mahsulot mashinada maydalanib, elakda elanib, yog'ochlangan qismlardan tozalanadi.

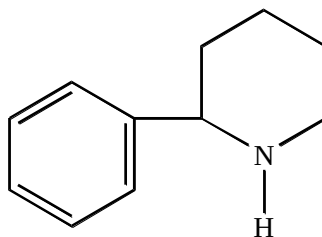
O'simlikda kelasi yili yashil rangli shoxchalar ko'payishi uchun kuzda ildiz bo'g'izidan 10 sm yuqori qilib qirqib tashlanadi.

Mahsulotning tashqi ko'rinishi. Tayyor mahsulot bo'g'imlaridan singan o'tsimon shoxchalardan iborat. Bir yillik novdalari kulrang yoki yashil rangli, silindirsimon, qattiq, tuksiz, uzunligi 2 - 4 sm va diametri 3 mmli bo'lakchalardan tashkil topgan bo'ladi. Barglari yaxshi taraqqiy etmagan, ikkita uchburchak shaklida bo'lib, novdalarda qini bilan birlashgan holda tangacha hosil qiladi. Tangachalar qo'ltig'ida tuklar bo'ladi (qizilchadan farqi, maydalangan mahsulot qizilchaga – efedraga o'xshab ketadi). Mahsulot kuchsiz kuchsiz hid va achchiq ta'mga ega. Shoxchalari qattiq usti yaltiroq bo'lib, o'zi zaharlidir.[6]

Itsigakning yer ustki qismi namlikni tez shimib oladi. Shuning uchun u faqat quruq joyda saqlanishi lozim.

Kimyoviy tarkibi. Anabazis o'simligining yer ustki qismida 2 - 3%(ba'zan yosh shoxchalarda 12% gacha) alkaloid bor bo'ladi. Gul va mevalarida alkaloidlar kam, ildizi va ko'p yog'ochlangan poyasida deyarli bo'lmaydi. O'simlikning asosiy alkaloidi anabazis hisoblanadi. U nihoyatda zaxarli, uchuvchan, suyuq

alkaloid bo'lib, piridin va piperidin xalqalardan tashkil topgan. Mahsulot tarkibidagi alkaloidlarning 60% anabazindan tashkil topgan, undan tashqari organik kislotalar ham bor. [5]



Anabazin

Mahsulot tarkibida anabazindan tashqari yana affilin, afillidin, lupinin va boshqa alkaloidlar hamda 13-26% organik kislotalar va boshqa moddalar bo'ladi.

Mahsulot tarkibida anabazis miqdori 1.2 % dan kam bo'lmasligi kerak. Ishlatilishi. Anabazis alkaloidi o'zining farmakologik xossasi bo'yicha nikotin, sitizin va lobelinga yaqin. Uning gidroxlid tuzi kichik miqdorda tamaki chekishni tashlash uchun qo'llaniladi. [10]

Anabazis unumi- metilanabazis nafas olish markazini qo'zg'atuvchi stimulyator vosita sifatida ishlatishga tavsiya etiladi. Anabazindan yana nikotin kislota (vitamin PP) olinadi. Qishloq xo'jaligi ekinlariga zarar keltiruvchi hasharotlarga qarshi kurashishda anabazis sulfatni (sulfat kislota bilan hosil qilgan birikmasi) suvdagi eritmasidan foydalaniladi.

Anabazin 15 mm simob ustuni bosimida 145⁰C da qaynaydigan suyuqlikdir. U erkin holida yoki, ko'pincha , sulfat tuzi anabazin sulfat holida ishlatiladi.[8-9]



1.2 Rasm Anabazin sulfat

Dorivor pereparatlari: anabazis gidroxlorid 0.003g li tabletka holida chiqariladi.

Mahsulotdan olinadigan anabazin sulfat preparati insektitsid sifatida ishlatiladi. Anabazin sanoatda nikotin kislotasini olishda manba' bo'lib xizmat qiladi. Anabazin gidroxlorid tabletkasi chekishga (kashandalik) qarshi qo'llaniladi.[10]

Akademik A.P.Orexov (1881-1939) sobiq SSSR davrida alkaloidlar sohasidagi ilmga asos soldi.U 1928 yilda o'zining bir grupp shogirtdlari bilan sobiq SSSR da o'sadigan va tarkibiga alkaloidi bo'lgan o'simliklar ustida ish olib borib, 800 ga yaqin shunday o'simlikni va tarkibida alkaloid bo'lgan bir qancha yangi o'simlik oilasini kashf etdi. U O'rta Osiyoda o'sadigan Anabasis aphylla o'simligidan G.M. Menshinov bilan birga beshta alkaloid ajratib oldi. Anabazin, lupinin ham shular jumlasidan hisoblanadi.

A.P.Orexov tomonidan kashf etilgan va o'rganilgan anabazin alkaloidi qishloq xo'jaligida zararkunandalarga qarshi insektitsid, tibbiyot esa xloridrat holida chekishga qarshi vosita sifatida qo'llaniladi.[4]

Anabazin bilan lupinin shu o'simlik tarkibidagi asosiy alkaloidlar hisoblanadi. Ular shu o'simlikdan Chimkent-xim-farm zavodida anabazin sulfat hinida ajratib olinadi. Anabazin sulfatning 30-40 % anabazin hamda lupinidan iborat bo'lib, unga ishqorning 40% eritmasi bilan (NaOH) ishlov berib, erituvchilar(benzol, xloroform) bilan ekstraksiya qilib olinadi.

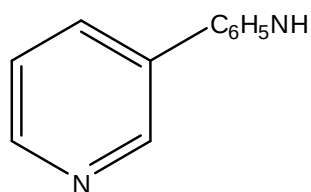
Anabazinning tuzilishi va kimyoviy xossalari

Anabzinning tuzilishi Orexov va uning hamkasblari tomonidan isbotlangan. Orexov va Menshikov anabazinning kaliy permanganat bilan oksidladilar. Bunda yuqori unum bilan nikotin kislota (β - piridin karbon kislota) olingan (2). Demak,

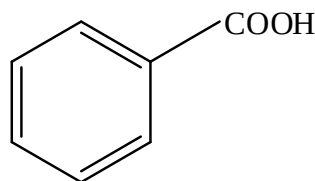
anabazin ham nikotin kislota kabi piridinning β holatda almashingan hosilasi hisoblanadi.[10]

Anabazinning 3g miqdorini 150 ml suvdagi xona haroratidagi eritmasi, 15 g KMnO_4 450 ml suv bilan tayyorlangan eritmasi bilan sekin – asta aralashtiriladi. KMnO_4 eritmasi hammasi qo‘shilgandan keyin eritma suv hammomida rangsizlangungacha qizdiriladi va so‘ngra 10-15 daqiqa davomida qaynatiladi. Cho‘kmaga tushgan MnO_2 cho‘kmasini qaynoq holatda filtirlab olindi va 2 marta qaynatish yo‘li bilan olindi. Qaynatish jarayonida har gal 150 ml suv foydalaniladi. Filtrat va yuvuvchi suv, suv hammomida qattiq bug‘lantirildi, xlorid kislota bilan neytrallandi va mis (II) atsetat bilan aralashtirildi. Mis tuzi so‘rib olindi, suv bilan yuvildi, suv bilan suspenziyaga aylantirildi va vodorod sulfid bilan parchalandi. Olingan rangsiz filtratni, ozgina hajmi qolguncha bug‘lantirildi. Sovutilganda nikotin kislota rangsiz kristallari cho‘kdi. Qaynoq suvdan qayta kristallanganda kislota 232°C da suyuqlanadi va toza nikotin kislota bilan suyuqlanishi harorati pasaymadi. Unumi -1.2 %.

Anabazindagi ikkinchi azot atomi, aniqlanishicha, imino-guruh ko‘rinishida joylashgan (benzollash, nitrolizlash). Shuning uchun anabazinning formulasi quyidagi ko‘rinishida ifodalanishi mumkin (1-2).

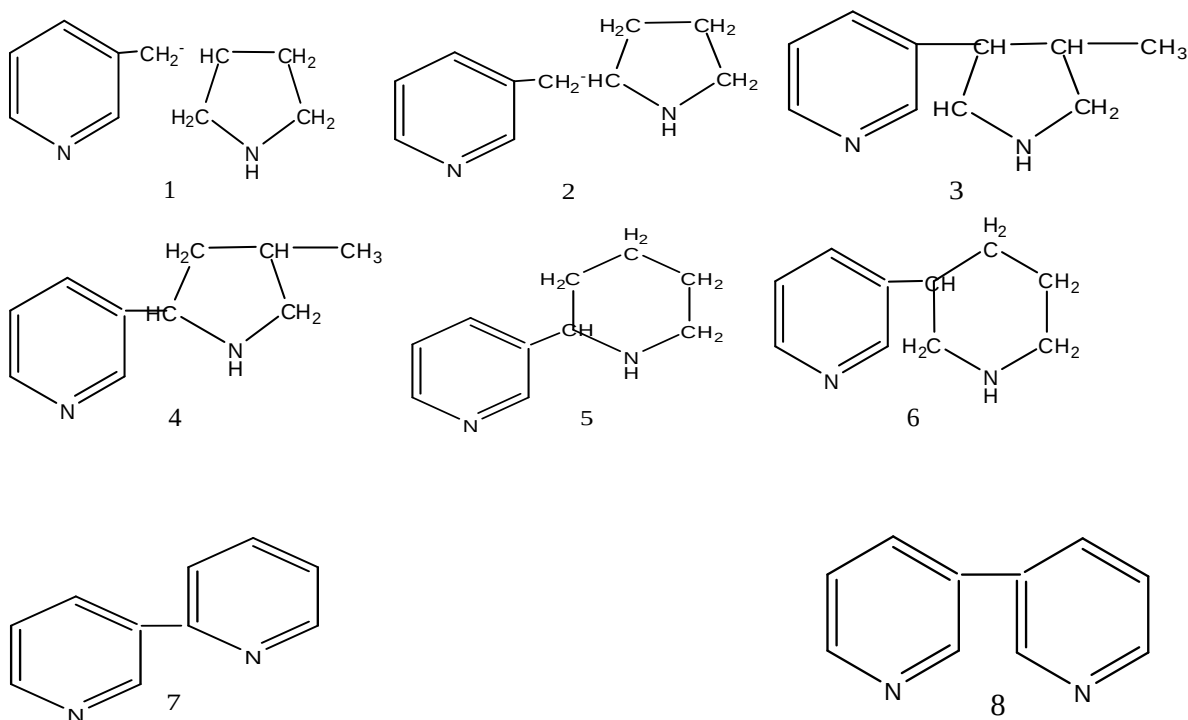


1



2

$\text{C}_5\text{N}_9\text{NH}$ qoldig‘i yoyib ko‘rsatilganda anabazin uchun nazariy jihatdan bir qator formulalarni taklif qilish mumkin bo‘ladi (3-8)



Yuqoridagilardan ayonki, gap qo‘shbog‘li ochiq zanjir, ya‘ni monoxalqali sistema haqida ham boryapti. Biroq anabazinnning kislotali sharoitda KMnO_4 eritmasida turg‘unligi bu holatni inkor qiladi. Tegishlicha qoldiq o‘rinbosar gidrogenlangan besh a‘zoli yoki olti a‘zoli halqa holatida bo‘lishi kerak.[10]

Agar pirrolidin yadrosi mavjudligi inobatga olinsa, unda bu halqa metilen guruh orqali piridin bilan bog‘lanishini (3va4) yoki ikkala halqa ham bevosita bir-biri bilan bog‘lanishi mumkinligini taxmin qilishi mumkin. Bunday holatda pirrolidin yadrosi metil guruh tutushi lozim, bu esa bir qator izomer formulalar yuzaga kelishiga olib keladi. Masalan (5 va 6), agar qoldiq $\text{C}_5\text{N}_9\text{NH}$ piperidin yadrosi ekanligini qabul qilsak, bunda faqat 2 ta formula bo‘lishi mumkin (7 va 8).

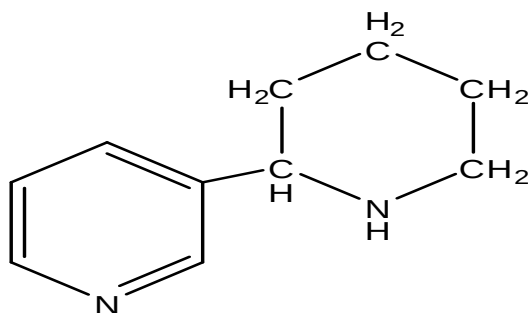
Menshikov va Grigorovich Smitaning ishini takrorlab, uni to‘liq o‘rganishdi. Mualliflar bu yo‘l bilan kutilgan natijaga erisha olmagan bo‘lsalarda, lekin bu urinishlar ikkala yadroni turli kimyoviy o‘zgarishlarga nisbatan harakterini aniqlash imkonini berdi. Halqadagi β -almashingan azot atomini biriktirib olish xususiyati α - yadrodagi azot atomiga nisbatan yuqori, monogidrat va monometilat

qiyinchiliklarsiz hosil bo‘ladi, ikkinchi vodorod yodid kislota yoki metilyodidni α - yadrodagı azotga biriktirish esa, qiyinchilik bilan amalga oshadi va uzoq vaqt qizdirishni talab etadi. β -almashingan yadroni gidrogenlash yadroga nisbatan sezilarli darajada oson, lekin ishqoriy muhitda, hech qanday farq sezilmaydi. Tegishlicha ishqoriy eritmada α -halqani gidrogenlashning osonligi yanada oshadi, lekin bu yadroni kerakli darajada gidrogenlash uchun yetarli emas.

Anabazin tarkibida piperidin halqasining mavjudligi yana boshqa ishlar bilan ham isbotlangan. Masalan, Orexov va Brodiskiyar chapga aylantiruvchi anabazinni Veshnigradiskiy bo‘yicha (metall holidagi natriy bilan spirtida qaytarish) va platina oksidi ishtirokida katalitik yo‘l bilan gidrogenlashga uchratishdi. Bunda asoslar aralashmasi hosil bo‘ladi, undan α -dipiperidilni ajratib olishga muvaffaq bo‘lindi.

Menshikov, Grigorovich va Orexovlar metil va benzol anabazinning iodmetilatini kaliy temir rodanid bilan oksidlashdi. Oksidlanishini boshqa mahsulotlari bilan bir qatorda ular α -pipekolin kislotani ajratib olishga muvaffaq bo‘lishdi.

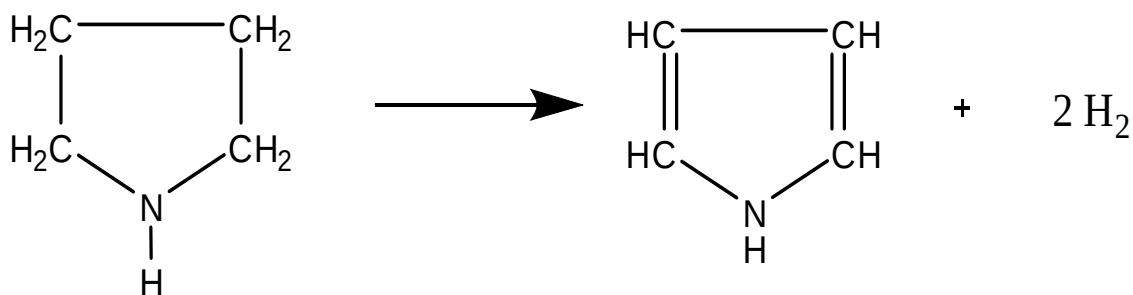
Shunday qilib anabazinning tuzilishi to‘liq isbotlandi. U quyidagicha formulaga ega (7):



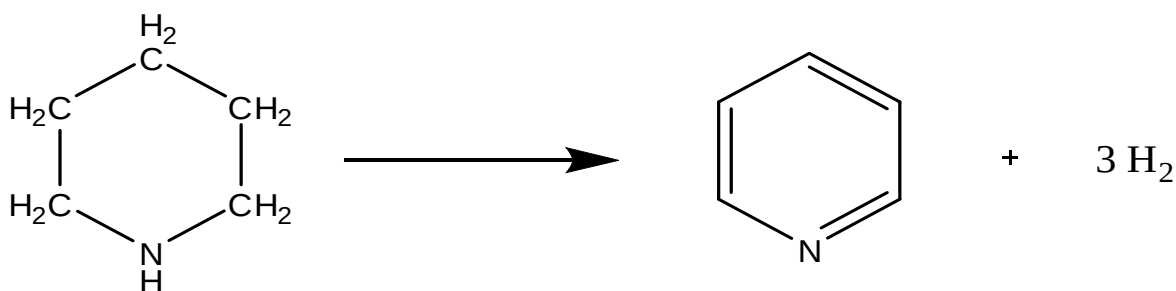
Anabazin sintezi

Anabazinning haqiqiy sintezi 1936-yilda deyarli bir vaqtning o‘zida Shpet va Mamoli, Menshikov va Grigorovichlar tomonidan amalga oshirilgan.

Imiridin yadrosi pirimidin yadrosidagi γ - holatdagi uglerod atomi orqali bog'langan uchini formula assimetrik uglerod atomi yo'qligi tufayli mustasno hisoblanadi. Tanlov mualliflar tomonidan quyidagi mulohazalar inobatga olingani holida amalga oshirildi. Agar pirollidin hosilasi degidrogenlashga uchratilsa unda 4 ta vodorod atomi ajralib chiqadi va piroll hosilasi hosil bo'ladi.



Agar piperiden hosilasi degidrogenlansa 6 ta vodorod atomi ajraladi va piridin hosil bo'lishi shart.



Anabazin ikki xil usul bilan degidrogenlanadi :

1. Uni kumush atsetat bilan qizdirib
2. Anabazinga sirka kislota eritmasida rux changi bilan ishlov berish yo'li bilan.

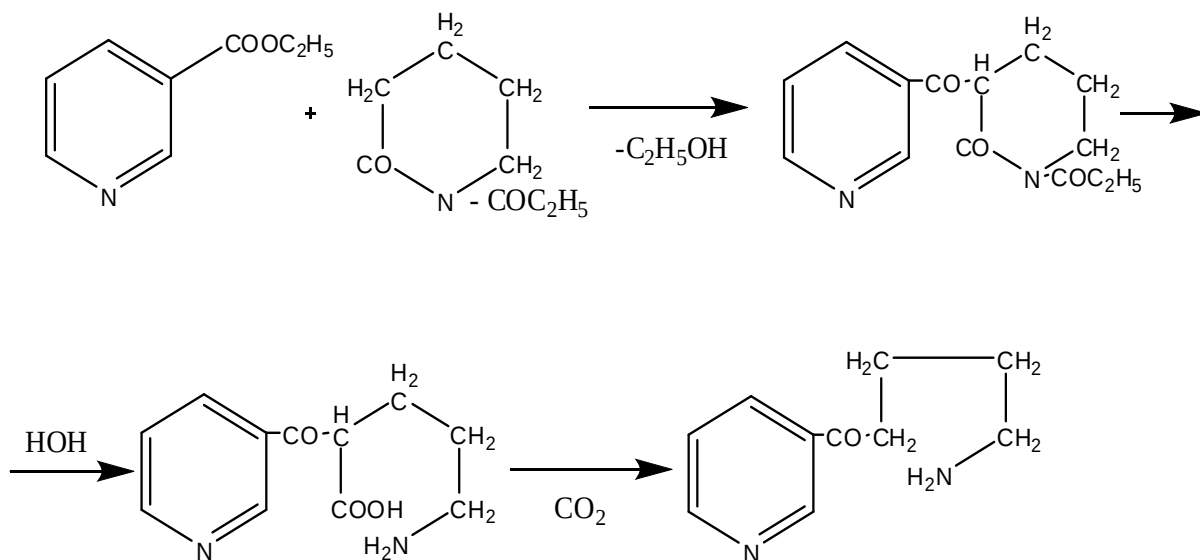
Ikkiala holatda ham $\text{C}_{10} \text{H}_8 \text{N}_2$ tarkibli modda hosil bo'lgan, ya'ni 6 ta vodorod atomi ajralib chiqqan. Bundan anabazin piperidin yadrosini tutadi degan xulosaga kelish mumkin. Endi (7) va (8) formulalardan birini tanlash qoldi. Ular bir-biridan piperidin yadrosi o'rtasidagi bog'ni joylashish joyi bilan farqlanadi. Anabazin degidrogenlanganda tegishlicha deperidil va ($\alpha_1 \beta'$ yoki $\beta_1 \beta'$) (9) va (10) formulalar hosil bo'lishi mumkin. Bu ikkala moddalar ham allaqachon

Sarayn, Vordman va Blaular tomonidan tavsiflab berilgan. Ular bu moddalarni sintetik yo'l bilan olishgan. Bu mualliflarning bergan ma'lumotlariga ko'ra ($\alpha_1 \beta'$) –dipiridil 295-296⁰C da qaynaydi va suyuqlanish harorati 149.5 ⁰C bo'lgan pikratni hosil qiladi, ($\beta_1 \beta'$) izomer dipiridil 291-292⁰ C da qaynaydi va faqat 232 ⁰ C da suyuqlanadigan pikratni hosil qiladi.

Anabazinni degidrogenlanishidan olingan mahsulot 293-294⁰C da haydaladi va suyuqlanish harorati 151-152⁰C bo'lgan pikratni hosil qiladi. Shundan kelib chiqib, mualliflar degidrogenlangan anabazin ($\alpha_1 \beta'$) – depiridil deb hisoblashgan.

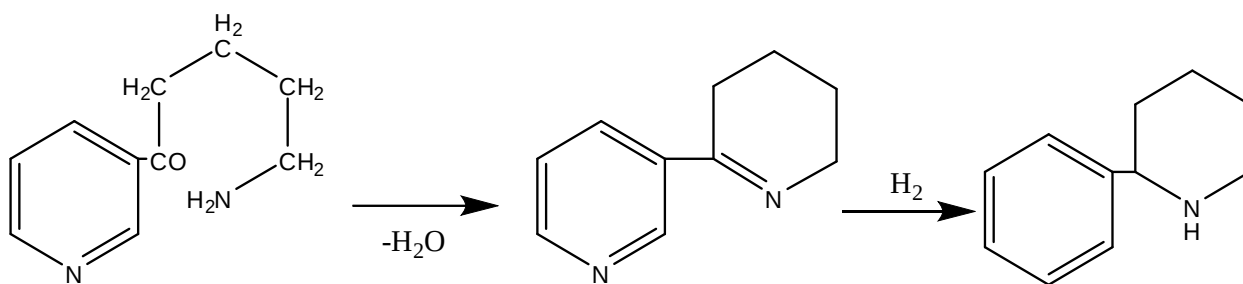
Mualliflar qo'l ostida ($\alpha_1 \beta'$) –dipiridil bo'lmaganligi sababli ko'rsatilgan usul bilan uni sintezi amalga oshirilgan. Sintetik ($\alpha_1 \beta'$) –dipiridilni anabazinning degidrogenlash mahsulotlari bilan o'xshashligi aniqlangandan so'ng, α - piperidil – β piridinining (7) tuzilishini taklif qilishdi.[10]

Shpet va Mamoli sintezi. Nikotin kislotaning etil efirini (11) α -piperidenning N-benzoil halqasi(12) bilan kondensatsiyasidan hosil bo'lgan modda (13) ni xlorid kislota bilan qizdiriladi. Bunda laktam halqasining uzilishi yuz beradi, hosil bo'lgan ketokislota esa shu ondayoq ajratib chiqardi va benzoil guruh sovunlanishga uchradi (14-15).



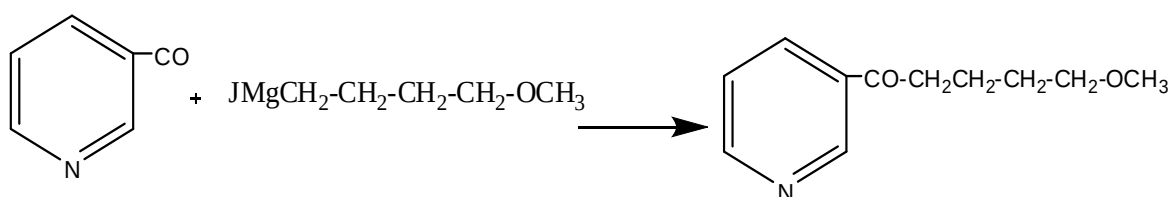
Bu usulda olingan ketoasos barqaror (turg'un) emas va anabazin nomli (16) to'yinmagan modda hosil bo'lishi bilan yakunlanadigan halqalanishga osongina

uchraydi. Oxirgi modda katalitik gidrogenlanganda 2 ta vodorod atomini biriktirib d,l- anabazinga aylanib asosni (17) hosil qiladi.

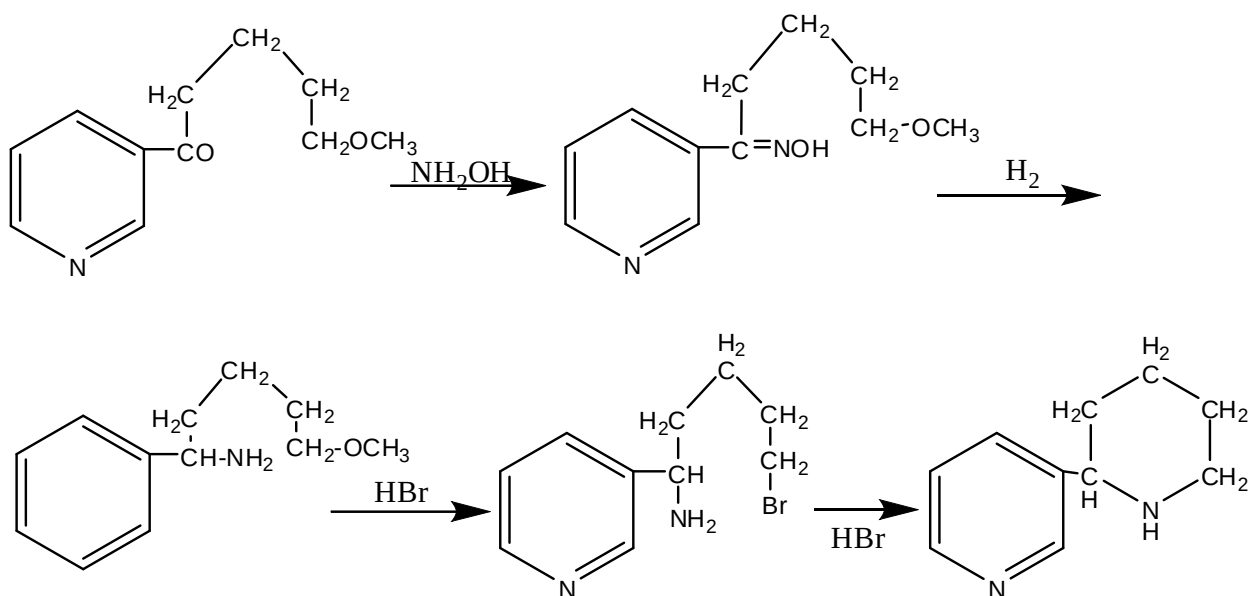


Ratsementlarni optik izomerlarga ajratish dinitrodifen kislotaning optik faol tuzlarini kristallash yo‘li bilan amalga oshiriladi.

Menshikov va Grigorovichlar sintezi. Boshlang‘ich modda β -sianpiridin(18) bo‘lib, u yodmagniy metoksibutan (19) bilan kondensirlanadi.

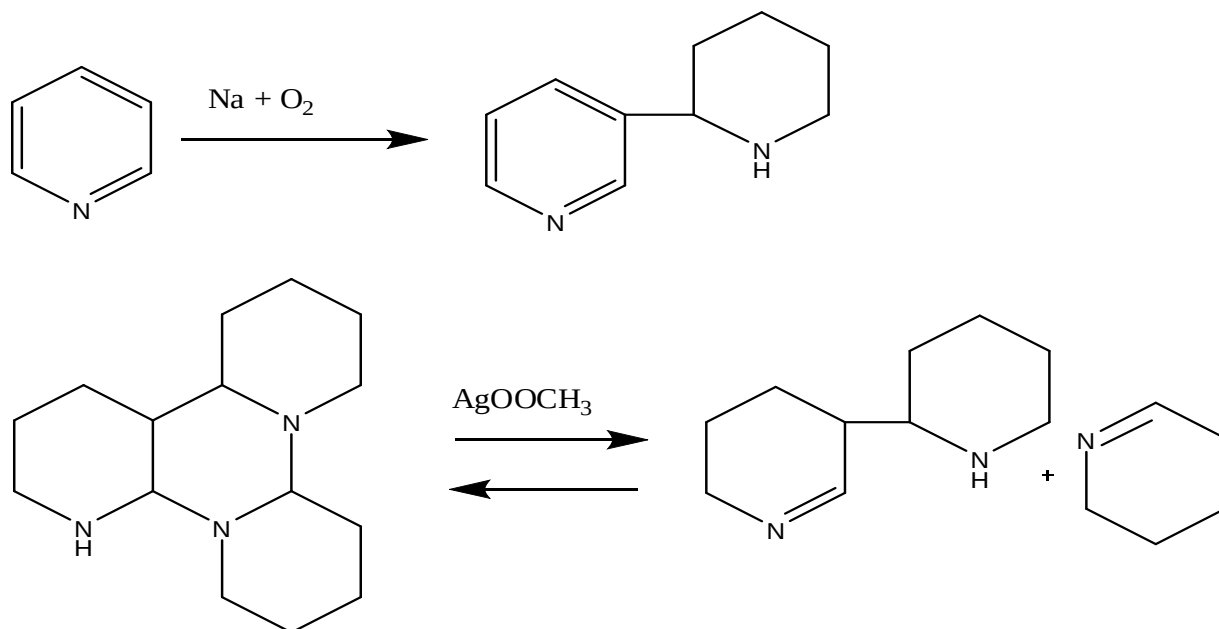


Bu usulda olingan keton (20) oksimga aylangan (21) va u tegishli amingacha (22) qaytarilgan. Aminni vodorod bromid kislotasi bilan qizdirilganda metoksil puruppani bromga almashinishi va bu bilan bir vaqtda piperidin yadrosini (23) hosil bo‘lishi bilan sodir bo‘ladigan halqalanish amalga oshdi.



Sintezlangan asos anabazin bilan bir xil bo'lib chiqdi. Xuddi yuqoridagi kabi, ratsimentlarni optik izomerlarga ajratishi faol dinitrodifen kislota yordamida amalga oshirildi.[11]

Anabazinni Smit bo'yicha piridindan va Sherf bo'yicha tripiperideindan sintez qilish.



Shunday qilib, amalga oshirilgan sintezlar anabazinning yuqoridagi formulasi to'g'ri ekanligini to'liq tasdiqladi.

Anabazinni parchalanishi

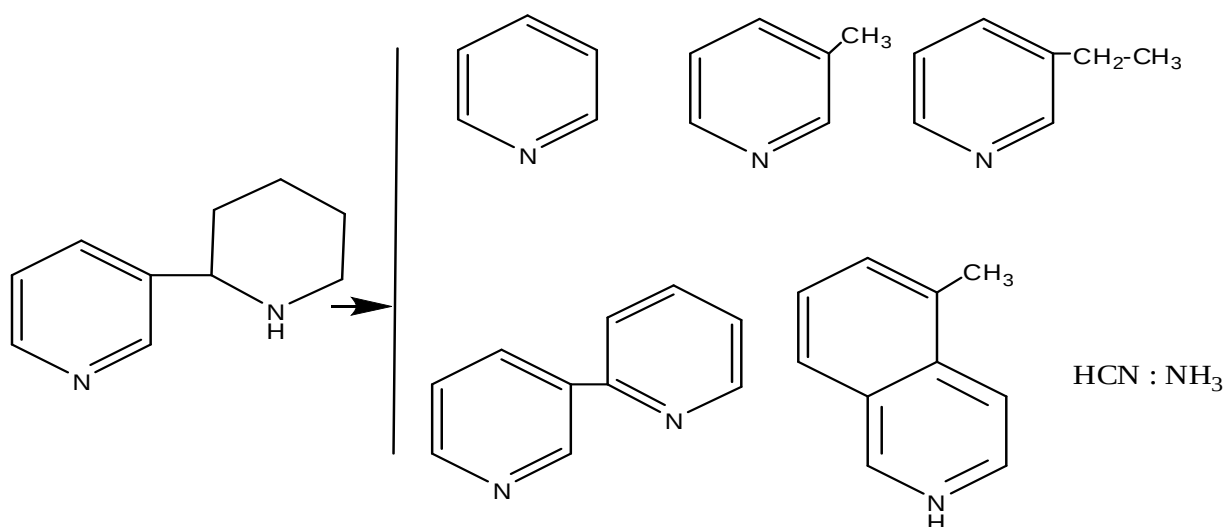
Anabazin molekulasining parchalanishi ikki tomoni qiziqish uygʻotadi. Birinchidan, adabiyotlarda getero halqalarni bogʻlab turuvchi uglerod atomlari orasidagi bogʻni uzulishi haqidagi dalillar mavjud emas. Ikkinchidan, bunday tartibdagi bogʻ uzulishi natijasida piridin molekulasini hosil boʻlishi kutilgan edi.

Adabiyotlarda piridinni anabazindan olishga harakat qilib koʻrilgan bir nechta tajribalar mavjud edi.

Dastlab, Chelintsev va Dubinin, soʻngra Aliev va Xanlarov, anabazinni nitrat kislota va kaliy permanganat bilan nikotin kislotaga oksidlashgan. Uni katalizatorlar ishtirokida dikarboksillash yordamida piridin olingan.

Sodiqov tomonidan nikotin kislotani suvli eritmasini 230 ° (15 atm) da avtoklavda parchalab ham piridin hosil qilgan.

Dubinin va Chelintsev anabazinni parchalashni koʻmir ishtirokida vodorod oqimida 580-650° C haroratda amalga oshirildi. Mualliflar tajriba sharoitida piridin ahamiyatsiz miqdorda ajratib olishga muvaffaq boʻldilar. Piridindan tashqari oʻzgarishga uchramagan anabazin ham boʻlgan murakkab aralashma hosil boʻlgan, bu aralashmadan piridin, β -pikolin, β -netil-piridin, α , β -dipiridil, 5-metilizoxinolin , gidroksil kislota va ammiak ajratib olingan.[10]



Amalga oshirilgan tajribalarga asoslanib , xulosa qilingan reaksiya sharoitida piperidin yadrosini bir necha joyidan parchalanishi sodir bo‘ladi. Ikkala yadroni bog‘lovchi uglerod atomlari orasidagi bog‘ mustahkam ekanligi, shuning uchun anabazinni pirolizlab piridin olishda foydalanish qiyinligi aniqlandi.

Knunyants va Benevolenskayalar piridin sintez uchun α - pikolin va piridin asosini qaynash harorati 140-146⁰ C va 140-160⁰ C da havo kislorodi, vanadiy (v) oksidi ishtirokida oksidladi. α -pikolin, pikolin kislota hosil qilib, oksidlanib va dekarboksillanib, 35% gacha piridin asosi esa 17% gacha piridin berdi (reaksiyaga qatnashgan moddalar miqdoridan).

Sodiqov anabazinni termik yo‘l bilan va kimyoviy reagentlar bilan o‘rgangan. Anabazin va lupinin aralashmasi, shuningdek toza anabazinning termik parchalanishi ijobiy natija bermadi. Alkaloidlarni bug‘ini qizil ranggacha qizdirilgan va shunga o‘xshash sharoitda to‘ldiruvchisiz temir trubka orqali o‘tkazilganda ham piridin deyarli hosil bo‘lmadi. Barcha tajribalarda deyarli to‘liq boshlang‘ich moddaga qaytarilgan.[10]

Kagur va Etar farfor bo‘laklari bilan to‘ldirilgan, qizarguncha qizdirilgan trubka orqali nikotin o‘tkazganlarida boshqa boshqa maxsulotlar qatorida ozgina miqdorda piridin hosil bo‘lgan.

N-metilanabazin bilan yuqoridagi sharoitda tajribalar o‘tkazilganda salbiy natijalar berdi. Shunday qilib, anabazinning nikotindan farq qilib, yuqori termik barqarorlikka egaligi aniqlandi.

Parchalovchi sifatida kimyoviy reagentlardan, rux xlorid , alyuminiy xlorid, natron ohagi va metall holidagi natriylar sinalgan. Yaxshi natijalar faqat alyuminiy xlorid va metall holidagi nartiy qo‘llanilgandagina kuzatilgan.

Turli tadqiqotlarning ishida, ayniqsa Zelinskiyning ishlarida halqali birikmalarni alyuminiy xlorid bilan tasirlashuvida halqali uglevodorodlar nisbatan

oddiyroq yoki aksincha murakkabroq tuzilishli uglevodorodlarga aylangani ko'rsatilgan. Ammoniy xlorid ishtirokida reaksiyaning bunday ishlashi haqida adabiyotlarda bir necha ko'rsatmalar mavjud.

Kursanov va Ignatevalar ammoniy xloridni benzol ishtirokida N-nitroaminopiridinga ta'sirini o'rganishga bag'ishlangan juda qiziqarli ishlarni amalga oshirganlar. Mualliflar bunda quyidagi moddalarni ajratib olishdi: α – xlorpiridin, α - fenil piridin va fenil - α -piridilamin.

Adabiyotlardagi ma'lumotlarni tahlil qila turib, quyidagi xulosaga keldik: ammoniy xlorid girdroaromatik birikmalarga degidrogenlovchi va parchalovchi modda sifatida ta'sir ko'rsatadi. Uning bu qobiliyati ba'zi alkaloidlarni, xususan anabazinni, parchalash uchun qo'llashga asosiy sabab bo'ldi.

Anabazinni parchalash ammoniy xlorid ishtirokida erituvchisiz anabazinning qaynash haroratida amalga oshirildi. O'tkazilgan o'ndan ortiq tajribalardan ammoniy xlorid va boshlang'ich moddalarning optimal miqdoriy nisbati ma'lum bo'ldi. Bundan tashqari, agar anabazin parchalanishi amalga ohsa, albatta doim piridin hosil bo'lishi ham aniq bo'ldi. Boshqa mahsulotlar hosil bo'lishi holatda ham biz tomondan ko'rsatilmadi.

Xuddi shunday holatda , anabazin – lupinin aralashmasida ham parchalanishga uchratilishi mumkin, lupinin piridinnning unumdorligiga deyarli ta'sir etmaydi.

Misol sifatida parchalanishning ko'rgazmaviy tajribasini keltiramiz:

Anabazin- asos (1 mol) , 0.5 mol alyuminiy xlorid bilan aralashtiriladi. Reaksion aralashma 3-4 soat davomida 270-300 ° C haroratda qaytar sovutgich bilan qizdiriladi. Sovutilganda va o'yuvchi natriy bilan parchalangandan so'ng reaksiya mahsuloti, efir bilan ajratib olinadi. Erituvchini haydash bo'yicha qoldiq deorigmator bilan haydaladi. Piridinning unumdorligi 60-65% (reaksiyaga

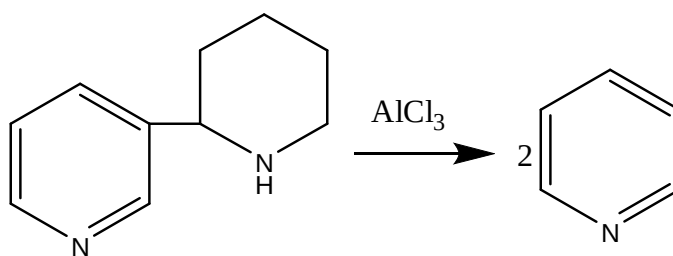
kirishgan anabazinning massasidan).Reaksiyaga kirishmagan anabazin o'zgarmagan holatda qaytadi. Keltirilgan reaksiyalarda deyarli sodir bo'lmaydi.

Reaksiyaning bunday o'ziga xos tarzda kelishi uning mexanizmini o'rganish bo'yicha bir qator tajribalarni o'tkazishimizga turtki bo'ldi. Bu reaksiyalarda hammadan ham birinchi navbatda α - β -dipiridindan anabazinning degidrogenlanishi mahsulotini hosil bo'lishi kuzatilishi zarur edi.

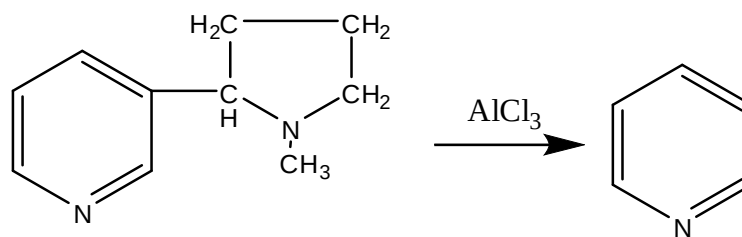
O'xshash sharoitlarda α - β' va γ, γ' dipiridinlarining parchalanishi amalga oshadi. Ikkala holatda ham, o'zgargan boshlang'ich moddalar qaytgan tegishlicha, ular alyuminiy xloridga nisbatan turg'un hisoblanadilar.

Pipiridin yadrosini o'zgarishini harakterini analizlash uchun uni alyuminiy xlorid bilan o'zaro tasirlashuvi reaksiyasi o'rganildi va bu bilan bu sharoitlarda piperidin degidrogenlashga deyarli miqdoriy jihatdan piridinga unum 80-85% aylanishini ko'rsatib berishga muvaffaq bo'lindi.[10]

Ko'rib chiqilganlar bo'yicha, anabazin molekula alyuminiy xlorid ta'sirida xuddi shunday degidrogenlanadi va bir vaqtning o'zida parchalanishga uchraydi. Piridinning yuqori unumdorligi bu yerda anabazinning quyidagi sxema bo'yicha parchalanishi sodir bo'ladi, deb hisoblashga imkon berdi.



Shunga o'xshash sharoitlarda , shuningdek, nikotinning ham parchalanishi amalga oshirildi. Aniqlanishicha , bu alkaloid ham anabazin kabi piridingacha parchalanadi.

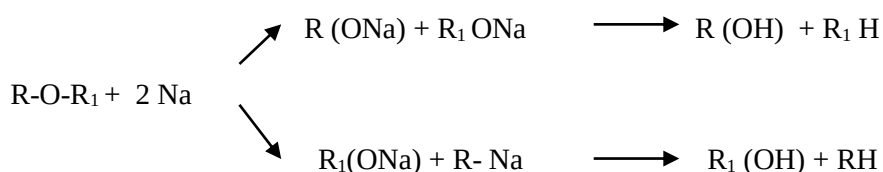


Biroq piridinning hosil bo'lishi bu holatda ahamiyatli emas (12-15). O'zaro ta'sirlashuv reaksiyasi bu yerda yuqori darajada neytrallanishi bilan kechadi. Reaksiya mahsulotlari orasidan pirrolidinni axtarish ijobiy natija bermadi. Tegishlixa nikotin tarkibidagi pirrolidin yadrosi to'liq buzilib ketadi.

So'ngra xinolin va izoxinolinning alyuminiy xlorid bilan o'zaro ta'sirlashuvi o'rganildi. Teng molekulyar miqdordagi asoslarni ularning qaynash haroratlarida ammoniy xlorid bilan 4-5 soat davomida qaynatish ularning parchalanishiga olib kelmadi. Har bir holatda reaksiya mahsulotlarini odatdagidek usul bilan qayta ishlangandan keyin boshlang'ich moddalar deyarli o'zgarmagan miqdorda qaytgan. Xinolin va izoxinolinining barqaror xarakteri aniqlanganda biz ularning ba'zi tetragidroxosilalarini parchalashga urunib ko'rdi. Qo'l ostimizda bu sinfning oddiy vakillari yo'qligi sababli salsolidin parchalanishga o'rgatildi.

Bu ishalarning davomi, shubhasiz, kimyogar qo'liga alkaloidlarning asosiy vositasini olish uchun yangi vositalarni berdi.

Metall holidagi natriyning parchalovchi ta'siri haqidagi adabiyotlarda faqatgina Shorigin va uning hamkasblari tomonidan boshlangan va muvaffaqiyatli bajarilgan bir necha ishlar mavjud. Birinchi marta Shorigin oddiy efirlarni metall holidagi natriy bilan parchalashni amalga oshirgan. Reaksiya mehanizmi bo'yicha quyidagi tushuntirish amalga taklif qilingan:



Shorigin va Skolinskaya bu reaksiyani yog' va aromatik qatordagi ko'p sonli efirlarni suyuq ammiak eritmasida o'rganib, metall holidagi natriyga nisbatan alohida birikmalarni mustahkamlik darajasini ko'rsatib berishdi. Bundan tashqari mualliflar, parchalanish paytida qayta guruhlanish amalga oshishini aniqlashdi. Masalan, o-totil-trifenil-metil efir parchalanganda o-krezol va trifenilmetan, difenilefiri parchalanganda esa fenol hosil bo'lgan.

Anabazinning parchalanishi teng molekulyar miqdordagi nabazin va metall holidagi natriyni 130-140⁰ C haroratda qizdirish yo'li bilan amalga oshirilgan. Reaksiya natijasida hosil bo'lgan piridin bevosita reaksiya kolbadan haydab olingan. Tegishli tozalov ishlaridan keyin piridinning hosil bo'lish unumi 70-75% ni (reaksiyaga kirishgan anabazin miqdoridan) tashkil qilgan.[10]

Piridin unumi bo'yicha boshlang'ich moddalarning optimal miqdoriy nisbati aniqlangan.

Shunday qilib birinchi marta bir necha geterohalqali yadrolarni uglerod atomlari o'rtasidagi bog'ni parchalanish reaksiyasi o'rganilgan va izohlangan.

Anabazin alkaloidi uchun sifat reaksiyalari

1. Dragendorf reaktivi bilan (reaktsiya nikotindagi kabi olib boriladi) bunda anabazin romba shaklidagi qo'ng'ir rangli mikrokristallar hosil qiladi.
2. Reyneke tuzi bilan (nikotinga qarang) anabazin mayda ninasimon pushti rangli mikrokristallar hosil qiladi.
3. Pikrin kislotasi bilan reaksiyasi. Buyum oynasidagi 2 tomchi xloroformli eritmadan qolgan qoldiqqa 2 tomchi pikrin kislotasining suvdagi to'yingan eritmasidan tomiziladi va 15-20 daqiqa ho'l kamerada saqlangach mikroskop ostida tekshirilsa, sariq rangli, o'ziga xos shaklli mikrokristallarlar ko'riladi.[5]

Anabazinni gidrogenlash va degidrogenlash.

Geterohalqali birikmalarni gidrogenlash hosil bo'lgan moddaning farmakologik faolligini oshirish haqidagi mulohazalardan Orexov va Brodskiyalar birinchi anabazinni Vishnegradskiy bo'yicha va platina ishtirokida katalitik yo'l bilan gidrogenlashga uchratdilar. Natijasida xosil bo'lgan dipiperidillar aralashmasidan mualliflar optik faol 1-dipiperidilni ajratib olishga va tavsiflab berishga muvaffaq bo'lishdi. Optik faol bo'lmagan A B dipiperidil allaqachon olingan edi. Mualliflar α , β -dipiperidilni benzillashda aylantirish burchagini kugli o'simligida kuzatdilar. Agar A B dipiperidilning aylantirish burchagi $[A] = -5$ bo'lsa uning dibenzoil xosilasini $[A] = -180^\circ$ ga ega. Dipiperidillarni chuqur o'rganish katta qiziqishga ega. α, β' dipiridil suyuqlanish temperaturasi $68-69^\circ$ (kavsharlangan kapillyarda) va qaynash temperaturasi $113-114^\circ\text{C}$ bo'lgan rangsiz ignasimon moddadir, u gigroskopik va havodagi CO_2 kuchli tortadi tuz hosil qiladi: pikrat suyuqlanish temperaturasi $214-215^\circ\text{C}$ (parchalanish bilan) xlororuat suyuqlanish temperaturasi $211-212^\circ\text{C}$ (parchalanishi bilan) xlorplatinat suyuqlanish temperaturasi $231-232^\circ\text{C}$ (parchalanishi bilan). Xosilalari: dinitrozo-1 - α, β' dipiperidil suyuqlanish temperaturasi $112-113^\circ\text{C}$ bo'lgan uzun ignasimon modda va dibenzoil -1- α, β' dipiperidil suyuqlanish temperaturasi $149-150^\circ\text{C}$ bo'lgan plazma ko'rinishidagi modda xisoblanadi. Farmakologik tadqiqotlar α, β' -dipiperidil anabazin bilan taqqoslanda zaxar pastroq ekanligini ko'rsatdi.

Birinchi marta anabazinning degidrogenlanish Orexov va Menshinkov tomonidan kumush atsetat va rux metali rangi vositasida amalga oshirilgan. Olingan α, β' -dipiridil adabiyotlardagi ma'lumotlarga asoslangan xolda qaynash temperaturasi $293-294^\circ\text{C}$ bo'lgan moysimon modda va u suyuqlanish temperaturasi $151-152^\circ\text{C}$ bo'lgan pikratni xosil qiladi.

Sodiqov tomonidan anabazinni degidrogenlash oltingugurt yordamida amalga oshirilgan. Bunda N metil anabazin va piridindan farq qilib anabazin oltingugurt bilan α, β' dipiridin va vodorod sulfid hosil qilib tasirlashadi. Bundan

tashqari shuningdek anabazinni sulfirlash natijasida N- atsetil- anabazin sulfat kislota bilan 300°C haroratda tasirlashuvi natijasida α,β' dipiridin hosil bo'lishini isbotlangan. Anabazinning kimyoviy tabiatini o'rnatishda α,β' dipiridil ahamiyatli o'rin tutgani uchun dipiridinlarni chuqur o'rganish katta qiziqishga ega bo'ldi.[10]

II BOB Matematik modellash

Matematik modellash va uning bosqichlari

Matematik modellash aniq fanlardagi turli amaliy masalalarni yechishda muvaffaqiyat bilan qo'llanib kelinmoqda.

Matematik model deb o'rganilayotgan obyektning matematik formula yoki algoritmi ko'rinishida ifodalangan xarakteristikalarini orasidagi funksional bog'lanishga aytiladi.

Kompyuter ixtiro etilganidan so'ng matematik modellashning ahamiyati keskin oshdi. Murakkab texnik, iqtisodiy va ijtimoiy tizimlarni yaratish, so'ngra ularni kompyuterlar yordamida tatbiq etishning xaqiqiy imkoniyati paydo bo'ldi. Endilikda obyekt, ya'ni haqiqiy tizim ustida emas, balki uni almashtiruvchi matematik model ustida tajriba o'tkazila boshlandi. Kosmik kemalarning harakat traektoriyasi, murakkab muhandislik inshootlarini yaratish, transport magistralarini loyihalash, iqtisodni rivojlantirish va boshqalar bilan bog'liq bo'lgan ulkan hisoblashlarning kompyuterda bajarilishi matematik modellash uslubining samaradorligini tasdiqlaydi. Odatda, matematik model ustida hisoblash tajribasini o'tkazish haqiqiy ob'ektni tajribada tadqiq etish mumkin bo'lmagan yoki iqtisodiy jihatdan maqsadga muvofiq bo'lmagan hollarda o'tkaziladi. Bunday hisoblash tajribasining natijalari haqiqiy ob'ekt ustida olib boriladigan tajribaga qaraganda juda aniq emasligini ham hisobga olish kerak. Lekin shunday misollarni keltirish mumkinki, kompyuterda o'tkazilgan hisoblash tajribasi o'rganilayotgan jarayon yoki hodisa haqidagi ishonchli axborotning yagona manbai bo'lib xizmat qiladi. Masalan, faqat matematik modellash va kompyuterda hisoblash tajribasini o'tkazish yo'li bilan yadroviy urushning iqlimga ta'siri oqibatlarini oldindan aytib berish mumkin. Kompyuter yadro qurolli urushda mutlaq g'olib bo'lmashligini ko'rsatadi. Kompyuterli tajriba yer yuzida bunday urush oqibatida ekologik o'zgarishlar, ya'ni haroratning keskin o'zgarishi, atmosferaning changlanishi,

qutblardagi muzliklarning erishi ro'y berishi, xatto yer o'z o'qida chiqib ketishi mumkinligini ko'rsatadi.

Matematik modellashda berilgan fizik jarayonlarning matematik ifodalari modellashtiriladi. Matematik model tashqi dunyoning matematik belgilar bilan ifodalangan qandaydir hodisalari sinfining taqribiy tavsifidir.

Birinchi bosqich - modelning asosiy ob'ektlarini bog'lovchi qonunlarni ifodalash.

Ikkinchi bosqich - modeldagi matematik masalalarni tekshirish.

Uchinchi bosqich - modelning qabul qilingan amaliyot mezonlarini qanoatlantirishini aniqlash. Boshqacha aytganda, modeldan olingan nazariy natijalar bilan olingan ob'ektni kuzatish natijalari mos kelishi masalasini aniqlash.

To'rtinchi bosqich - o'rganilayotgan hodisa haqidagi ma'lumotlarni jamlash orqali modelning navbatdagi tahlilini o'tkazish va uni rivojlantirish, aniqlashtirish.

Shunday qilib, modellashtirishning asosiy mazmunini ob'ektni dastlabki o'rganish asosida modelni tajriba orqali va (yoki) nazariy tahlil qilish, natijalarni obyekt haqidagi ma'lumotlar bilan taqqoslash, modelni tuzatish (takomillashtirish) va shu kabilar tashkil etadi.

Matematik model tuzish uchun, dastlab masala rasmiylashtiriladi. Masala mazmuniga mos holda zarur belgilar kiritiladi. So'ngra kattaliklar orasida formula yoki algoritm ko'rinishida yozilgan funksional bog'lanish hosil qilinadi.

II.1 Tabiiy birikmalarni nazariy o'rganishda qo'llaniladigan hisoblash usullari va hisoblash majmualari

Kvant-kimyoviy hisoblashlardan foydalanish birikmalarning elektron tuzilishini to'liq tavsiflash imkonini beradi, jumladan, ularning tuzilishining o'ziga xosligini, reaksiyaga kirishish xususiyati va hakozolarni aniqlash imkonini beradi. Biroq, hisoblash jarayonining qiyinligi yana shuningdek, ko'p elektronli to'lqin funksiyalari tarkibida ortiqcha axborotlarning mavjudligi kimyoviy yoki fizik ma'noga ega bo'lgan ma'lumotlarni olish uchun kvant nazariyasini kimyoviy

masalalarga tadbqiq etish uchun konsepsiyalar tizimini tuzib chiqish talab qilinishini belgilab beradi. Ushbu ko‘rinishda, molekulalarning elektron tuzilishining kvant nazariyasi rivojlanishi faqatgina mutloqo amaliy matematikaning ishi bo‘lmasdan, balki bu masala kimyoviy yondoshuvlarni ham talab qiladi [22].

Molekulyar orbitalar (MO) usulining tavsiflanishiga bag‘ishlangan juda ko‘plab adabiyotlar mavjud shu sababli, biz asosiy tushunchalarga to‘xtalib o‘tish bilangina cheklanamiz [23-27].

Kvant mexanikasi qoidalariga muvofiq, molekulaning tuzilishi va xususiyatlari uning to‘lqin funksiyalari (Ψ) orqali aniqlanishi mumkin. To‘lqin funksiya kvant – mexanikasining asosiy tenglamasi hisoblangan Shredinger tenglamasi asosida hisoblab topilishi mumkin (1.1):

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

Koordinata qismlari (*MO-lar*) atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyalari (*AOCHK*) ko‘rinishidan tashkil topgan va to‘lqin funksiya (Ψ) qiymati spin – orbitallarining antisimmetrik hosilasi ko‘rinishida yozilishi asosidagi kvant – mexanik usullar nisbatan keng tarqalgan. Yadroning holati muzlatilgan (adiabatik yaqinlashuv) deb hisoblaniladi. Kvant – kimyoviy hisoblashlar algebraik tenglamalar tizimidan tashkil topgan *Xartri – Fok – Rutan tenglamasi* asosida hisoblab topiluvchi *MO* bo‘yicha atom orbitallarining taqsimlanish koeffitsientini topishi asosida amalga oshiriladi. *Xartri – Fok – Rutan* tenglamasi yechimlariga nisbatan yondoshuvlarga bog‘liq holatda kvant – kimyoviy usullar noempirik (*ab initio*) va yarim empirik turlarga ajratiladi.

Noempirik usullar *Xartri – Fok – Rutan* tenglamasining qat’iy echimlariga asoslangan. Hisoblashlar davomida molekula tarkibidagi barcha elektronlar va elektronlararo o‘zaro ta’sirlashish integrallari hisobga olinadi. *Ab initio* usulida hisoblashlarning muhim tomonlaridan biri *MO*-larda taqsimlanuvchi bazis *AO*-lar turini tanlashdan iborat. *Ab initio* usullarining kamchiliklaridan biri ko‘p atomli birikmalarda hisoblash vaqtining sezilarli darajada ko‘pligi bilan bog‘liqdir.

II.1.1.Yarim empirik hisoblash usullari

Yarim empirik usullarda Xartri – Fok – Rutan tenglamasi molekula tarkibidagi elektronlarning faqat bir qismi (π -elektronlar yoki valent elektronlar) o'rtasidagi o'zaro ta'sirlashishlarni inobatga olgan holda, bir qator soddalashtirishlar asosida hisoblaniladi. Bu ko'rinishdagi soddalashtirishlarning o'rni gamiltonian tuzib chiqilayotganda tajriba ma'lumotlari asosida tanlab olingan empirik parametrlar bilan to'ldiriladi (kompensatsiyalanadi). Yarim empirik usullarda parametrlarning aniq tartibda tanlab olinishi hisobiga molekulaning ayrim fizik – kimyoviy xususiyatlarini to'g'ri ifodalashga muvaffaq bo'linadi, jumladan ularning gomologik birikmalar qatori bo'yicha o'zgarishlarini aniqlash imkoni tug'iladi [23]. Yarim empirik usullarning rivojlanishida differensial qoplanishni umuman e'tiborga olmaydigan – nol holatdagi differensial qoplanish (ingliz tilida *ZDO – Zero Differential Overlap*) [23] yaqinlashuviga asoslangan usullar katta rol o'ynadi. Bu yaqinlashuv usuli 1953 yilda bir – biridan mustaqil holatda Parizer va Parr hamda Popl [28] tomonidan kiritilgan (shu sababli PPP usuli deb ham nomlanadi).

Nol holatdagi differensial qoplanish (NDQ) yaqinlashuvining asosiy maqsadi – hisoblashlarni sezilarli darajada soddalashtirishga qaratilgan. NDQ yaqinlashuvining ikki elektronli integralga tadbiq etilishi alohida darajada muhim ahamiyatga ega bo'lib, bu holat barcha uchta va to'rtta markazli integrallar, va shuningdek ko'pgina bir va ikki markazli integrallarni mustasno qilishga olib keladi [23].

NDQ yaqinlashuvining nisbatan soddalashtirilgan varianti - *CNDO* usuli va uning variantlari – *CNDO/1* va *CNDO/2* hisoblanadi. Bu usulda differensial qoplanish to'liq inobatga olinmaydi (*CNDO-Complete Neglet of Differential Overlap*). Bu usullardan keyin differensial qoplanishni qisman inobatga oluvchi – *INDO* va *MINDO* usullari yaratildi. Shuni ta'kidlab o'tish lozimki, *CNDO* va

INDO usullarining elektron spektrlarini tavsiflash uchun yaratilgan variantlari, mos ravishda CNDO/S va INDO/S –lar hozirgacha o‘z ahamiyatini yo‘qotmagan.

Keyinchalik, NDDO yaqinlashuviga asoslangan yuqori darajada parametrlangan – MNDO [29], AM1 [30] va PM3 [31] kabi usullar yaratildi va yaqin-yaqingacha keng miqyosda foydalanilib kelindi. Bu usullar organik birikmalarning xosil bo‘lish issiqligi qiymatini va geometrik ko‘rsatkichlarini baholash uchun parametrlangan. Ko‘pgina izlanishlar natijasida MNDO, AM1 va PM3 usullarining kamchiliklari aniqlandi. Masalan, nitro- va aminoguruhlarining atom zaryadlarini hisoblashda AM1 va PM3 usullari kamchiliklarga ega ekanligi, yana shuningdek metall komplekslarini muqobillash jarayonida RTT usuli natijalaridan ancha farq qiladigan ma’lumotlar olingan.

Keltirilgan kamchiliklar keyinchalik yaratilgan RM1 [32] , PM6 [33] va RM7 [34] hisoblash usullarida bir muncha kamaytirilgan . Undan tashqari, RM7 usuli davriy sistemadagi 70 ta element uchun parametrlangan yagona yarim empirik hisoblash usuli sanaladi .

II.1.2. Hisoblashning noempirik usullari

Hisoblashning noempirik usullari *Xartri – Fok – Rutan* (XFR) tenglamalarini qat’iy tartibda yechishga asoslaniladi. Bunda hisoblash davomida molekula tarkibidagi barcha elektronlar va shuningdek, elektronlararo o‘zaro ta’sirlashishlarda barcha integrallar hisobga olinadi. *Ab initio* usulida hisoblashning muhim jihatlaridan biri – bu molekulyar orbitalar (MO) tarkibigi kiruvchi atom orbitallar (AO) turini tanlashdan iborat. *Ab initio* usulining kamchiligi – katta molekulalar uchun hisoblashda mashina vaqtining sezilarli darajada ko‘p sarflanishi bilan bog‘liqdir [16-18].

Ab initio usuli Shredinger tenglamasini to‘liq holatda yechadi va o‘zining hisoblashlarida yetarlicha darajada ko‘p sondagi hisoblash resurslarini talab qiladi. *Ab initio* atamasi Shredinger tenglamasini yechishda molekulyar tizimning noempirik holatda qarab chiqilishini nazarda tutadi va uning asosida olingan

Rutaan tenglamasini yechishni amalga oshiradi. Lekin, *ab initio* usullarida ayrim xolatlarda ko'p elektronli tenglamalarni echishni osonlashtirish maqsadida bir qator cheklovlariga yo'l qo'yiladi. Noempirik hisoblashlar maqbul bo'lgan holatdagi yechimga nisbatan to'liq va ravshan erishish imkonini beradi, biroq amaliyotda ulardan foydalanish cheklangan bo'lib, bu holat EHM mashina vaqti resurslari cheklanganligi bilan bog'liqdir, bu esa faqat uncha katta o'lchamga ega bo'lmagan molekulalar uchungina hisoblashlarni amalga oshirish imkonini beradi. Bunday holatlarda katta bazis to'plami yoki elektron korrelyasiyalardan voz kechiladi va albatta hisoblash aniqligi ancha pasayadi [23].

Barcha mavjud bo'lgan, noempirik usullar birinchi bosqichda muvofiqlashgan maydon metodi (MMM) rejimida MO AOCHK (Atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi) usuli bo'yicha bitta determinantli hisoblashlarni amalga oshiradi. Hisoblashning noempirik usullarida, yarim empirik hisoblash usullari kabi Born – Oppengeymer yaqinlashuvidan foydalaniladi, bu yaqinlashuvga muvofiq, atom yadrosi vaqt davomida harakatsiz holatda qoladi (muzlatilgan hisoblanadi) va elektron zichlikning qayta taqsimlanishi yadroning har bir qayd qilingan holati uchun bir zumda amalga oshadi. Bu holatda elektronlarning to'liq funksiyasi yadro harakatiga bog'liqmas deb nazarda tutadi hamda hisoblash aniqligiga sezilarli ta'sir qilmaydi [27].

Ko'pincha, noempirik hisoblash usullarining aniqligi qanday bazis to'plami (hisoblash usuli) tanlanishiga bog'liq. Barcha mavjud bo'lgan, zamonaviy noempirik dasturlaridagi hisoblashlarda Gauss tipidagi atom orbitallaridan foydalaniladi. Har bir ekvivalent sleyter tipidagi AO elektron zichlikning taqsimlanishi bo'yicha bir nechta Gauss funksiyalari bilan ifodalanib, bu holat bir va ikki markazli integrallarni hisoblashda mashina vaqtini tejash imkonini beradi.

Noempirik hisoblashlarda keng tarqalgan bazis to'plamlari sifatida STO-3G, 3-21G, 6-31G va boshqalarni keltirish mumkin [26-27].

II.1.3. Kimyoda qo'llaniladigan hisoblash majmualari

Ta'kidlab o'tilganidek, informatsion texnologiyalar rivojlanishi bilan kimyoda ishlatiladigan programma majmualari sifat va miqdor jihatdan rivojlandi va rivojlanmoqda. Ularning turlari adabiyotlarda [27] keng tavsiflangan. Biz faqat ayrimlari xaqida to'xtalamiz xolos. Eng birinchi yaratilgan va mashhur hisoblash majmualaridan biri Popl tomonidan yaratilgan GAUSSIAN hisoblash majmuasidir [27]. Bugungi kunda ushbu usulning shaxsiy kompyuterlarga mo'ljallangan Windos hamda Linux operatsion sistemalarida ishlaydigan variantlari yaratilgan. GAUSSIAN hisoblash majmuasi keng imkoniyatga ega bo'lib, kimyoning deyarli barcha sohalaridagi muammolarni echishga mo'ljallangan va o'z ichiga ayrim yarim empirik hamda juda ko'p noempirik hisoblash usullarini qamrab olgan.

GAMESS Gordon guruhi [35] tomonidan yaratilgan kvant kimyoviy hisoblash usuli sanaladi. Bu majmuaning kimyoda qo'llanilishi GAUSSIAN programmasiga nisbatan ancha chegaralangan. Buning sababi GAMESS hisoblash programmasining bepulligi bilan izohlash mumkin. GAUSSIAN programmasi ko'pgina litsenziyaga ega bo'lgan (pullik) programmalarini o'z ichiga olgan. Masalan, Zindo/S programmasini, NPA va AIM atom zaryadlarini hisoblash usullari va boshqalar. GAUSSIAN va GAMESS programmalarida hisoblashlar uchun dastlabki geometriyalar maxsus shaklda - input fayl ko'rinishida kiritiladi va hisoblash natijalari vizualizatsiya qilib beruvchi interfeyslar yordamida amalga oshiriladi.

Ham yarim empirik ham noempirik, yana shuningdek molekulyar mexanika (empirik) usullarda hisob-kitoblar o'tqazish imkoniyatini beruvchi majmualardan biri Hyperchem hisoblanadi. GAUSSIAN va GAMESS programmalaridan farqli ravishda hisoblanishi kerak bo'lgan birikmaning geometriyasi xuddi qalam bilan chizgandek chiziladi va hisoblashlarni bevosita kuzatib turish imkoniyati mavjud, ya'ni vizualizatsiya qilingan [36].

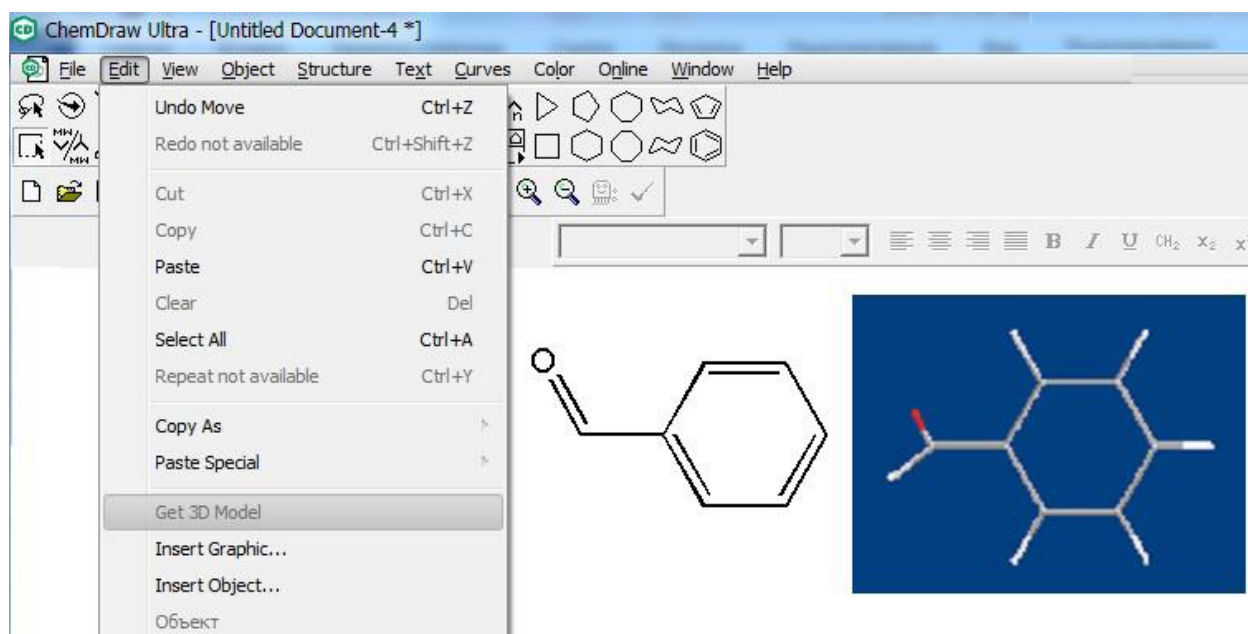
Yarim empirik hisoblashlar uchun mo'ljallangan keng tarqalgan majmualardan biri MORAS sanaladi [37]. Kimyoviy birikmalarning asosiy va

qo'zg'algan holatlaridagi elektron strukturalarini hisoblashda MORAS dan foydalanish mumkin. MORAS2012 programmasida MINDO/3, MNDO, AM1, PM3, RM1, PM6 va RM7 yarim empirik metodlari mujassam.

Kimyoviy birikmalarni modellash jarayonida turli xil yordamchi programmalaridan-interfeyslardan ham foydalaniladi.

Kimyoviy ilovalar majmuasi ChemOfficeUltra bir qancha programmalaridan ChemDraw, Chem3D, ChemFinder, ChemFinder forOffice tashkil topgan [37].

1. ChemDraw–organik va anorganik moddalarning struktura formulalarini tuzishda qo'llaniladigan programma. Unda Mendeleyev jadvalimavjud,turli moddalarning YAMR va PMR spektrlari hisob-kitobini tuzadi, struktura formulalari asosida moddalarni nomlaydi, kimyoviy strukturalar nusxasini saqlovchi bazaga ega.[3]



2.3 Rasm ChemDraw programmasi ishchi holati

2. ChemCraft (www.chemcraftprog.com/order.html) programmasining cheklangan imkoniyatli, olti oylik demo varianti mavjud. Unda birikma geometriyasini chizish mumkin emas. Gaussian va Gamess input fayllarinida keltirilgan birikma strukturasini visual qilish imkoniyatiga ega. Ushbu programmada Gaussian va Gamess hisoblash natijalarini tahlil qilish mumkin. Ayrim input fayllarni bir-biriga o'gira oladi.

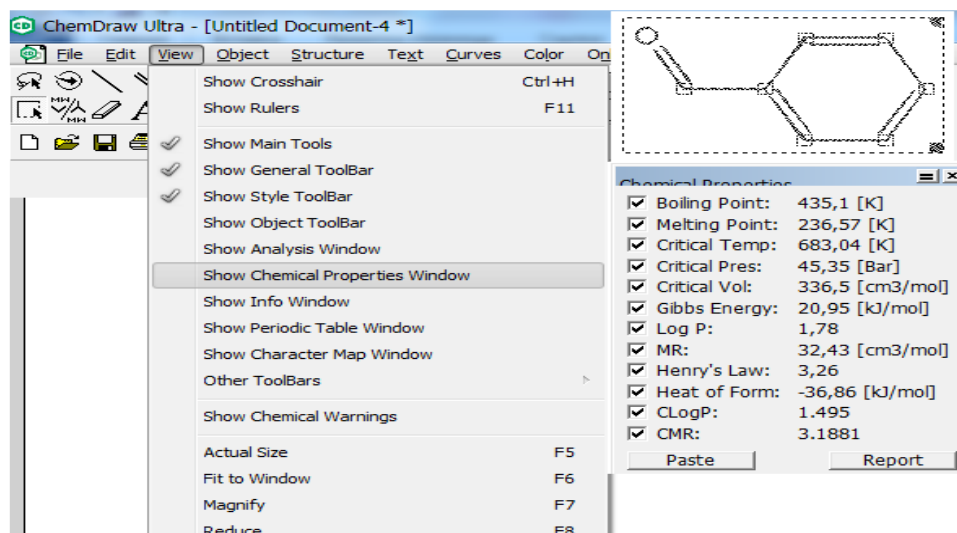
MaSK interfeysi Gamess programmasi uchun birikma geometriyasini chizish yo'li bilan input fayl tuzish imkoniyatiga ega. Yuklab olish va o'rnatish mumkin (*bepul*). Birikma geometriyasini chizish uchun avvalo “++” (Add atoms or groups of atoms) belgi va kerakli atom tanlanadi. Keyingi atom tanlangandan keyin “++” oldingi atom ustiga bosiladi va programmaning o'zi kimyoviy bog' hosil qiladi. Masalan, “++” bilan H atomi tanlanib, oldingi C atomi ustiga bosilsa C-H bog'i hosil bo'ladi. Shu amal yana takrorlansa H-C-H guruhini hosil qiladi. **ChemDraw**, **ChemWindow** va **IsisDraw** programmalarida birikmalarning faqat ikki o'lchamli geometriyasi chizilishi mumkin. Bu programmalarida chizilgan geometriyalar kvant-kimyoviy hisoblashlarga yaroqsiz. Ammo, **ChemOffice** programmasi ikki o'lchamli birikma geometriyasini uch o'lchamli holatga o'tkaza oladi (Get 3D Model → Edit 3D):[3]

Umuman olganda, **ChemOffice** keng imkoniyatga ega, kimyogarlarga to'liq ko'makchi vazifasini o'tay oladigan programma (*pullik*). ChemOffice programmasi quyidagi tarkibiy qismlardan iborat:

1. ChemDraw;
2. Chem 3D;
3. ChemFinder.

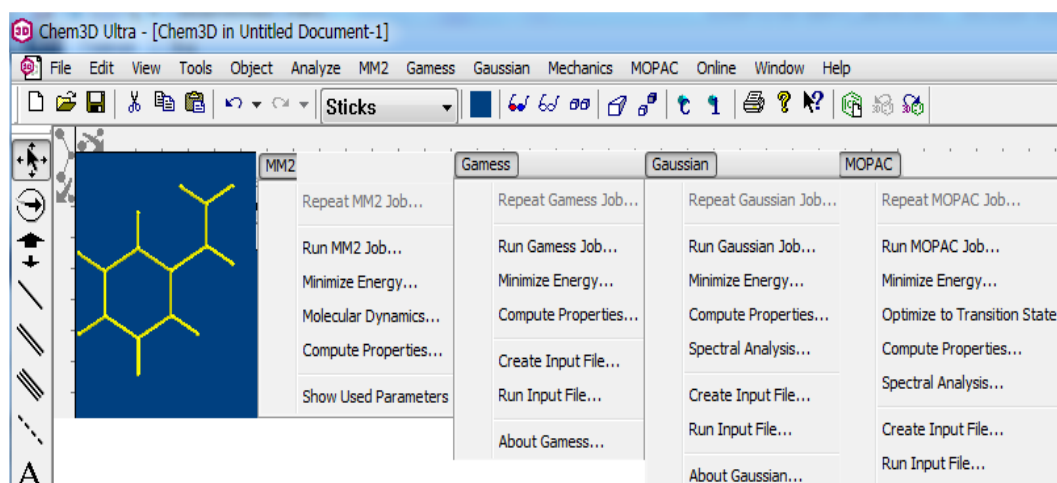
ChemDraw birikmalarning ikki o'lchamli tuzilish formulalarini chizish mumkin. Chizilgan strukturani nomlash mumkin (Structure→Convert Structure to Name) va nom asosida struktura chizish mumkin (Convert Name to Structure

Birikmalarning fizikaviy xossalarini (qayn., suyuq va b.) hisoblash mumkin.[3]



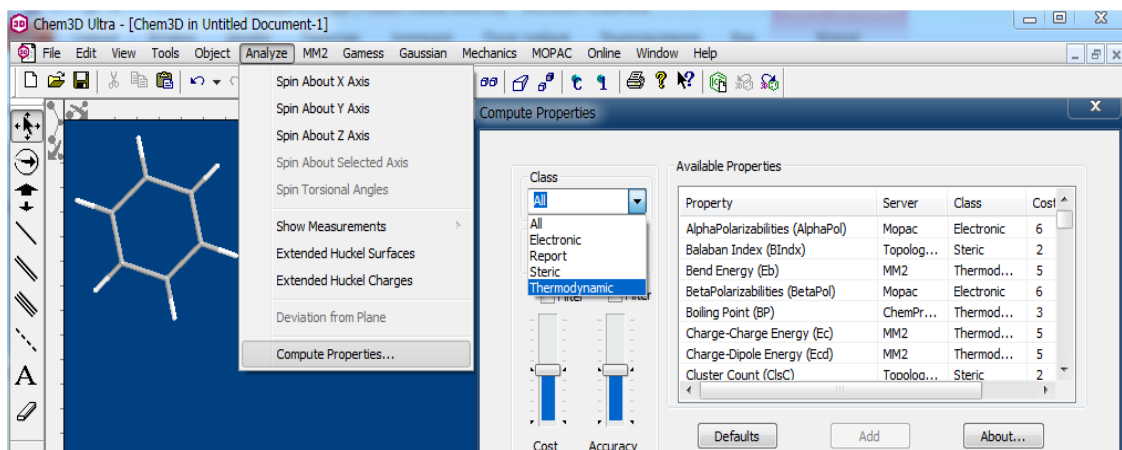
2.4 Rasm ChemDraw Ultra programmasi ishchi holati

Chem 3D –ko'pgina programmalar uchun interfeys vazifasini o'taydi.



2.5 Rasm ChemDraw Ultra programmasida moddaning 3D holati

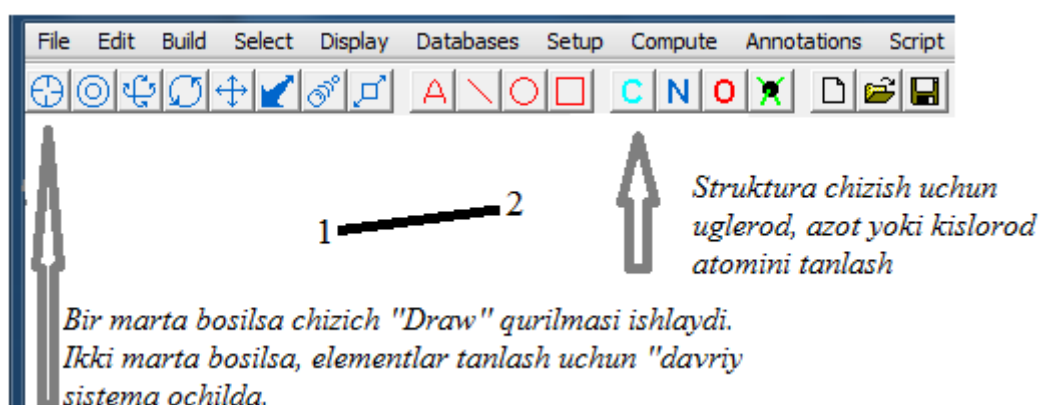
Yana shuningdek, Chem3D –da birikma uchun 50-dan ortiq deskriptorlarni hisoblash mumkin.



2.6 Rasm Chem 3D Ultra ishchi holati

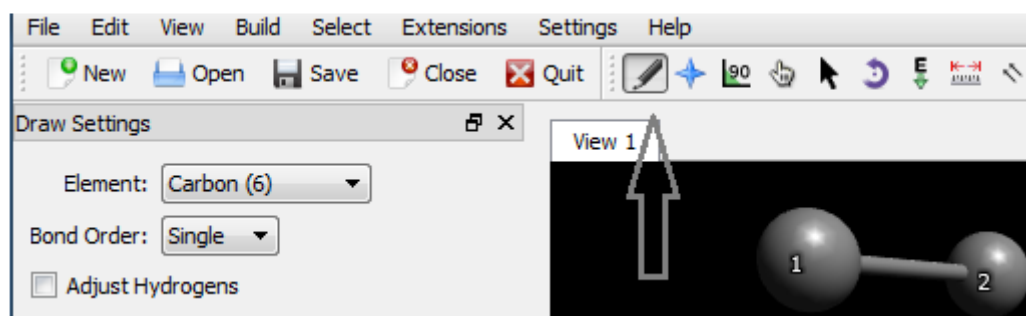
ChemOffice tarkibiga kiruvchi ChemFinder for Office programmasi kompyuterda mavjud bo'lgan fayllar orasidan istalgan kimyoviy birikmani *.skc (Isis Draw), *.chm (ChemDraw) va *.cwg (ChemWindow) fayllaridan qidiradi:

HyperChem programmalar majmuasida, xuddi Avogadro programmasidek, "Draw" vositasidan foydalanib birikma strukturasini chizish va uni Mopac hamda boshqa kvant-kimyoviy hisoblash usullari uchun input fayllar tayyorlash mumkin. HyperChemda birikmalarni molekulyar mexanika, yarim 63empirik, noempirik hamda DFT usullari bilan hisob-kitoblar qilish mumkin. Infraqizil va ultrabinafsha spektrlarini hisoblash mumkin.[3]



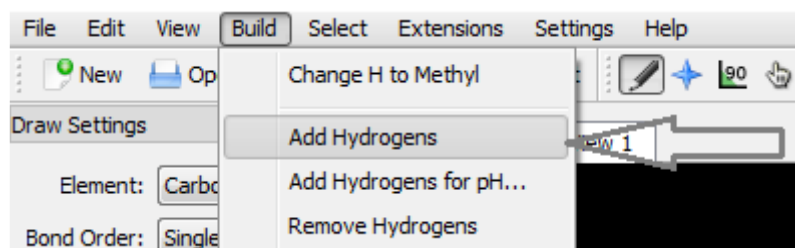
2.7 Rasm HyperChem programmasini ishlatish holati

Avogadro – interfeys hamda molekulyar mexanika hisoblash majmuasi (*bepul*). Birikmalar geometriyasi chizish (draw tool) yo’li bilan hosil qilinadi. “Draw tool” programmada “qalam” belgisi bilan ifodalangan.



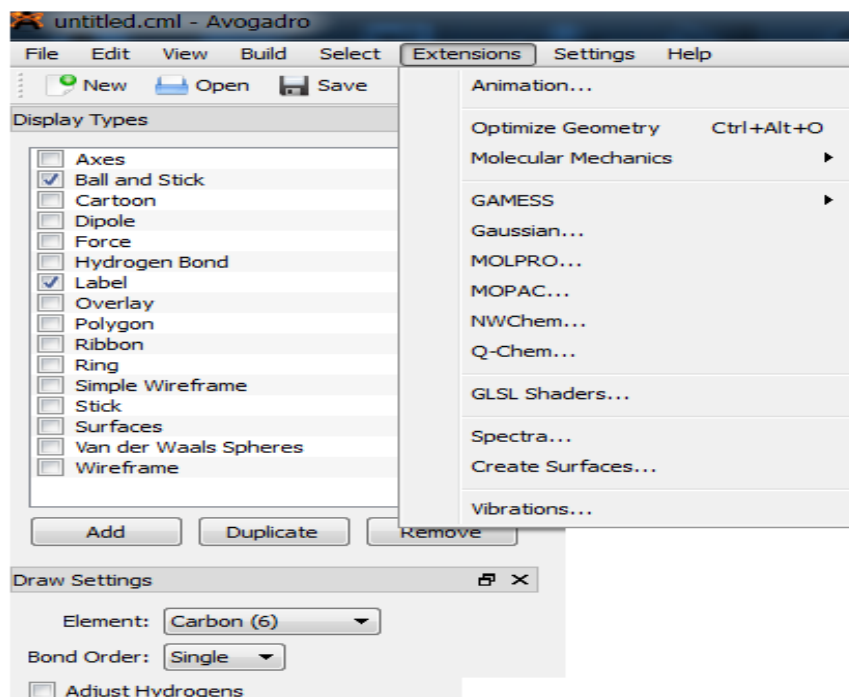
2.8 Avagadro programmasida moddalarning bog' uzunligini hisoblash

Chizilgan C atomlariga “Add hydrogens” tugmasini bosish orqali H atomlarini qo’shish mumkin.



2.9 Rasm Avgardo programmasini ishatish holati

Avogadro programmasi ko’pchilik kvant-kimyoviy hisoblash majmualari uchun input fayllar tuzish ko’zda tutilgan.



2.10 Rasm Avogadro programmasini imkoniyatlari

Birikma geometriyasi chizilayotganda bog'langan atomlar ketma-ketligi saqlanishi kerak. Hisoblash jarayonlari visuallashtirilgan majmualarda notartib holatda chizilgan struktura normal optimizatsiya qilinishi mumkin. Lekin, Gamess, Gaussian kabi programmalarda noempirik hisoblashlarda xatoliklarga yo'l qo'yilishi mumkin.[3]

Chem3D—uch o'lchamli kimyoviy strukturalarni ko'rish va tuzishda foydalaniladi. ChemDraw da chizilgan ekrandagi struktura formulani uch o'lchamli strukturasini tuzadi. Bundan tashqari programma turli kvant-kimyoviy metodlar (MM2, MOPAC, Xyukkel metodi va b.) yordamida kimyoviy strukturaning fizik xossalarini hisoblaydi.

ChemFinder—kimyoviy strukturalar haqidagi ma'lumotlar bazasini tuzish va ularni ko'zdan kechirishda foydalaniladigan programma.

ChemFinder for Office- kimyoviy strukturalarni MicrosoftOffice (*.doc, *.xls va b.) hujjatlaridagi kimyoviy strukturalar fayllaridan qidirishda ishlatiladigan eng qulay programma.[3]

Pankratov tomonidan «MOPAC 7.0» dasturiy paketidan foydalangan holda *MNDO*, *AM1* va *RM3* yarim empirik usullari bilan atsiklik va aromatik birikmalarning xosil bo'lish standart entropiyasi (S), issiqlik (ΔH_f) va Gibbs energiyasi (ΔG_f) qiymati, birlamchi ionlanish potentsiallari (I_1) va dipol momentlar (μ) qiymati asosida hisoblashlarni nazarda tutadi. $R_{tajriba} = bR_{nazariy}$ ko'rinishdagi chiziqli bog'liqlik aniqlangan.

Quyidagi adabiyot sharhlarida [39-40] geterotsiklik birikmalarning elektron strukturasi va reyaksiyaga kirishish qobiliyati ko'rsatkichi (RKQK) tavsiflarini o'rganish uchun kvant – kimyoviy solishtirma baholash usullari keltirilgan. Geterotsiklik birikmalarning asosiy RKQK tavsiflari – molekula atomlaridagi chegaraviy elektron zichligi (*CHEZ*), YUBMO va QBMO energiyasi, shuningdek ΔE farqi qiymati ($\Delta E = E_{QBMO} - E_{YUBMO}$, eV) kabilardan tashkil topgan.

AO bo'yicha YUBMO qiymatining taqsimlanishini tahlil qilish elektron donori sifatidagi xususiyatlarga ega bo'lgan atomlarni son qiymatlari bo'yicha tavsiflash imkonini beradi. AO bo'yicha QBMO qiymatining taqsimlanishini tahlil qilish esa – elektron akseptori tavsiflariga ega bo'lgan markazlarni aniqlash imkonini beradi [41].

CHegaraviy orbitallar nazariyasi bo'yicha [42, 43], chegaraviy elektron zichlik qiymati (*CHEZ*) f_r^E , f_r^N va f_r^R model reaksiyalarda elektrofil ($f_r^E = 2(C_r^{YUBMO})^2$), nukleofil ($f_r^N = 2(C_r^{QBMO})^2$) va radikal o'rin almashinishlar ($f_r^R = (C_r^{YUBMO})^2 + (C_r^{QBMO})^2$) uchun indeks hisoblanadi. Quyidagi tadqiqot ishida [34] reaksiyaga kirishi xususiyatini (*RKX*) baholash uchun chegaraviy orbitallar konsepsiyasining oddiy variantidan foydalanilgan – ya'ni, $PC = 2 \sum_i c_i^2 = 2(c_s^2 + c_{px}^2 + c_{py}^2 + c_{pz}^2)$, bu erda s – chegaraviy va chegara oldi molekulyar orbitallarida AO i – koeffitsientini ifodalaydi.

Nisbatan ko'p foydalaniluvchi ko'rsatkichlar sifatida chegaraviy molekulyar orbitallarning – YUBMO va QBMO joylashishi va energiyasi ko'rsatkichlaridan foydalaniladi. Ko'pgina orbital–nazorati bilan boradigan jarayonlar yuqori

energiyali YUBMO elektronlari ishtirokida amalga oshadi. Nisbatan yuqori energiyaga ega bo'lgan YUBMO molekulalari katta qiymatdagi elektron donori sifatidagi xususiyatga ega hisoblanadi. QBMO energiyasi molekulaning umumiy elektron akseptor sifatidagi tavsiflarini aks ettiradi [40].

Aniqlanishicha, bir qator holatlarda E_{YUBMO} qiymati potensial ionizatsiya (I) qiymati bilan to'g'ri korrelyasiyalanadi va molekulaning elektrofillar xujumiga moyilligini tavsiflab beradi va YUBMO energiyasi oshishi bilan ionizatsiya potentsiali ortib boradi, u bilan birgalikda oksidlanish reaksiyalariga kirishish moyilligi ortadi. E_{QBMO} qiymati elektronga moyillik (A) qiymati bilan korrelyasiyalanadi va molekulaning nukleofillar xujumiga moyilligini tavsiflab beradi, QBMO energiyasi qiymati pasayishi bilan elektron biriktirib olish moyillik darajasi ortadi, ya'ni qaytarilish reaksiyalariga kirishish xususiyati qiymati ortadi [41].

Molekulalarning qattiq yoki yumshoq tushunchasi xam chegaraviy MO energiyasi qiymatiga asoslaniladi. Birikmalarning qattiqligi $\eta = (I-A)/2$ ifoda bilan aniqlanadi; yumshoqlik xususiyati esa – $\sigma = 1/\eta$ bilan ifodalanadi [– 46-47].

Qattiq molekulalar katta energetik tirqichga ega, ya'ni YUBMO va QBMO o'rtasida katta farq kuzatiladi, yumshoq molekulalarda esa – kichik qiymatdagi energetik tirqich qayd qilinadi. Qattiq kislotalar (masalan: RCO^+) asosan qattiq ishqorlar (masalan: NH_3 , RNH_2 va boshqalar) bilan koordinatsiyalanadi, yumshoq kislotalar esa yumshoq asoslar bilan koordinatsiyalanishi qayd qilinadi.

$E_{QBMO} - E_{YUBMO}$ (ΔE) farqi qiymati molekulaning barqarorlik darajasini aks ettiradi deb hisoblanadi va bu parametr birinchi marta Klopman tomonidan molekulyar tizimlarning reaksiya qobiliyatni ko'rsatuvchi parametr sifatida qo'llanilgan.

Kimyoviy bog' energiyasi ushbu bog'ni uzish uchun talab qilinuvchi energiya qiymati sifatida belgilanishi mumkin va miqdoriy jihatdan bog'ning mustahkamligini belgilab beradi. Molekulaning qo'zg'atilishida etarlicha darajada ko'p holatlarda qo'sh bog'larning energiyasi qiymati pasayishi amalga oshadi va

mos holatda molekulr qismlar o'z navbatida, etarlicha darajada reaksiyaga kirishishga moyillik darajasiga ega bo'lishi qayd qilinadi. Bog' tartibi ikkita o'zaro bog'langan atom o'rtasidagi elektronlar zichligining taqsimlanishini ifodalaydi. Bog' tartibi bog' uzunligining o'zgarishlari bo'yicha bog'lanishning mustahkamligi haqida fikr bildirish mumkin, shuningdek uning molekula tarkibida donor va akseptor markazlar o'rtasidagi bog'lanishda ishtirok etishi haqida ma'lumot olinadi. Bog' uzunligi va bog' tartibi qiymati o'rtasida korrelyasiya mavjudligi bir qator tadqiqot ishlarida tasdiqlangan [52, 53]. Bir tekislikda yotuvchi molekulalar uchun π bog' tartibi $R_{\mu\nu}$ sifat jihatdan ushbu bog'lanishning mustahkamligini belgilab beradi. Odatda, $R_{\mu\nu} \leq 0.45$ holatda bog' tartibini yakka bog' (bir bog') sifatida hisoblash mumkin, $0.45 \leq R_{\mu\nu} \leq 0.75$ holatda esa bir yarim va $R_{\mu\nu} \geq 0.75$ holatda esa ikki (qo'sh) bog' sifatida qayd qilish mumkin. Bu ko'rinishdagi ajratish, tabiiyki shartli hisoblanadi, bundan tashqari bu holat molekula elektron tuzilishidagi o'zgarishlarni qarab chiqishda foydali bo'lishi mumkin.

II.1.4.UB va ko'rinuvchi spektrlar hisobi

Molekula ultrabinafsha va ko'rinuvchi nurlarni yutib, asosiy holatdan energiyasi yuqoriroq qo'zg'algan holatga o'tadi. Molekula yutgan nurlarni qayd qilish natijasida 200-800 nm sohasida yutilish spektrlari yuzaga keladi. Bu spektrlar UB-spektrofotometrda to'lqin uzunlikning optik zichlikka bog'liqlik grafigi ko'rinishida yoziladi. Asosiy holatdan qo'zg'algan holatga o'tish energiyasi quyidagicha topiladi:

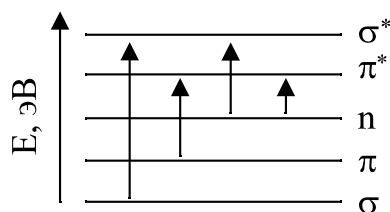
$$\Delta E = E_k - E_0 = h \nu$$

bu erda, ΔE -molekula energiyasining o'zgarishi, E_k , E_0 – qo'zg'algan va asosiy holat energiyalari ($k = 1, 2, \dots, n$), h - Plank doimiysi, ν -nur chastotasi.

UB-spektrlarni interpretasiya qilishda va molekulalarning elektron sathlarini o'rganishda MO usuli keng qo'llanilmoqda. Organik birikmalar uchun σ -bog', π -bog' hosil qilishda qatnashgan σ va π tipdagi orbitallar mavjud. Undan

tashqari bo'g'lanmagan elektron juft (n) ham MO hosil qiladi. Ularning energiyasi quyidagi tartibda oshadi: $\sigma < \pi < n$. Qo'zg'alish jarayonida bu elektronlar energiyasi yuqori bo'lgan bo'sh orbitallarga, yani π^* va σ^* orbitallarga ko'chadi.

Organik birikmalar uchun quyidagi elektron o'tishlari mavjud: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ va $n \rightarrow \pi^*$:



UB-spektrlarning uzoq to'liqinli sohasida reaksiya qobiliyati yuqori bo'lgan π va n elektronlarning, yani $\pi \rightarrow \pi^*$ va $n \rightarrow \pi^*$ ko'chishlar tufayli yuzaga kelgan polosalar kuzatiladi. YUBMO va QBMO orasidagi elektron o'tishlar tufayli yuzaga kelgan polosa maksimumlari ($\lambda_{\max}$, nm) bir qator birikmalarning reaksiya qobiliyatini aks ettiruvchi belgidir. Sababi u nazariy hisoblanadigan birikmalarning qattiqligini ko'rsatuvchi kattalik bilan taqqoslanadi. YUBMO va QBMO orasidagi tirqich qancha katta bo'lsa elektron o'tish energiyasi ham katta bo'ladi va molekula qattiq hisoblanadi. Va aksincha, YUBMO va QBMO orasidagi tirqich qancha kichik bo'lsa elektron o'tish energiyasi ham kichik bo'ladi va molekula yumshoq hisoblanadi.

Metilgalogenidlarning UB-spektrlari va reaksiya qobiliyati orasida bog'liqlik mavjudligi aniqlangan. Ushbu tartibda $\text{CH}_3\text{F} > \text{CH}_3\text{Cl} > \text{CH}_3\text{Br} > \text{CH}_3\text{I}$ $n \rightarrow \sigma^*$ elektron o'tishining va C-Hal energiyasi kamayadi, yana shuningdek ushbu qatorda nukleofil reagentlar bilan ta'sirlashish tezligi ortadi.

UB-spektrlarni nazariy o'rganish yordamida yutilish polosalariga sababchi xromoforlarni, molekulaning elektronodonor, elektronoakseptor qismlarini va ular orasidagi elektron ko'chish natijasida yuzaga keladigan ichki molekulyar zaryad ko'chish polosalarini aniqlash mumkin.

Ta'kidlab o'tilganidek, UB-spektrlarni nazariy o'rganishda CNDO/S va INDO/S (ZINDO/S) yarim empirik usullari keng qo'llaniladi. Undan tashqari

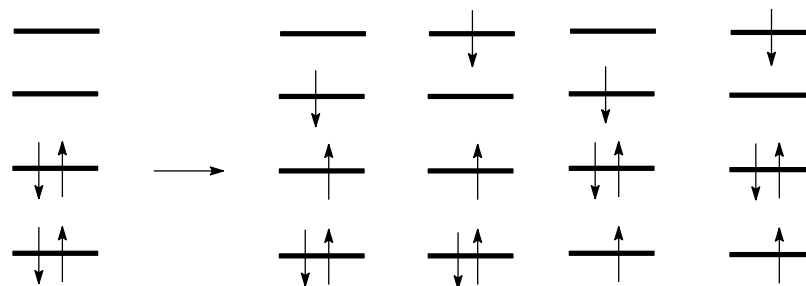
noempirik usullar va DFT usullari yordamida ham UB-spektrlarni hisoblash mumkin. DFT usulining TDDFT ko‘rinishi karbonil guruhi tutmagan birikmalarni o‘rganishda keng qo‘llanilmoqda. Karbonil guruhi tutgan birikmalarning UB-spektrlarini hisoblashda Zernerning INDO/S (ZINDO/S) metodi boshqa yarim empirik va noempirik usullarga nisbatan ustunlikka ega. ZINDO/S usuli HyperChem majmuasida mavjud.

Ushbu majmuadan foydalangan holda anabazinnning nazariy UB-spektri qaraldi.

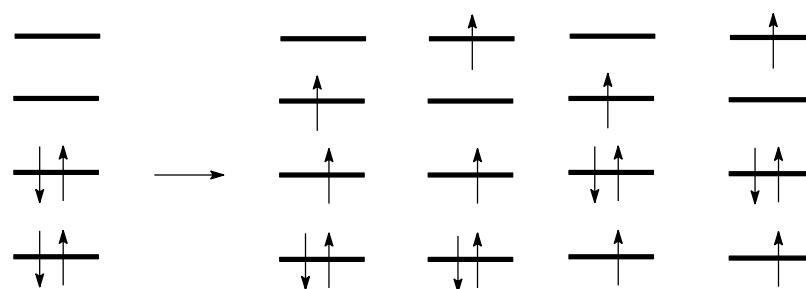
Tajribaga yaqin ma’lumotlar olish uchun molekulani AM1, PM3 yoki RM1 usullaridan bittasining yordamida muqobillash mumkin. Ammo, molekula geometriyasini ZINDO/S (yana shuningdek, SNDO, INDO va b.) usuli bilan muqobillash mumkin emas.

MO-lar sonini tanlash ixtiyoriy, uchta band va bo‘sh MO tanlash ham mumkin. “Energy Criterion” elektron o‘tish energiyasi 10 elektronovoltgacha bo‘lgan elektron ko‘chishlarning hammasi qaraladi. “Compute” menyusida “Electronic Spectrum” yozuvining faol bo‘lishi UB-spektr grafik ko‘rinishda tayyor ekanligini bildiradi. Ushbu grafikda 83 – 484 nm oraliqdagi elektron o‘tishlar keltirilgan. Odatda, 200-270 nm oraliqdagi anabazin UB spektrga ega: 264.83 nm-da ossilyator kuchi $f=0.025$ hamda 227.35 nm-da $f=0.447$ bo‘lgan singlet elektron o‘tishlar kuzatiladi.

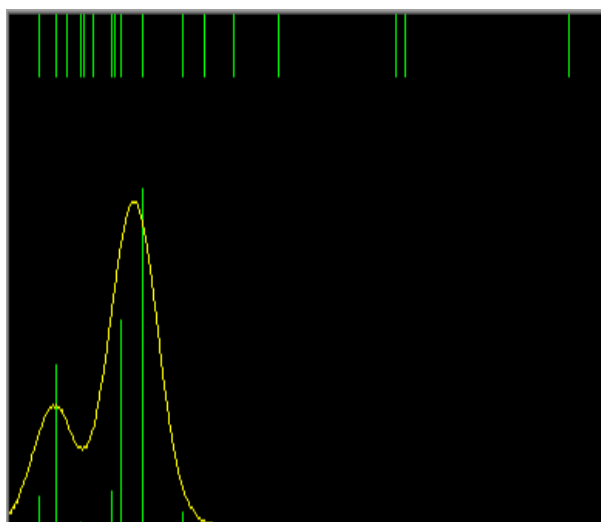
Singlet holatda elektron o‘tishida qatnashgan elektron spin holati saqlanib qoladi. Triplet holatda esa u o‘zgaradi. Asosiy holatdan qo‘zg‘algan singlet va triplet holatlarning hosil bo‘lishi quyidagi rasmlarda keltirilgan.



1.5-Rasm. Asosiy holatdan qo‘zg‘algan singlet holatlarning hosil bo‘lishi.



Asosiy holatdan qo‘zg‘algan triplet holatlarning hosil bo‘lishi.



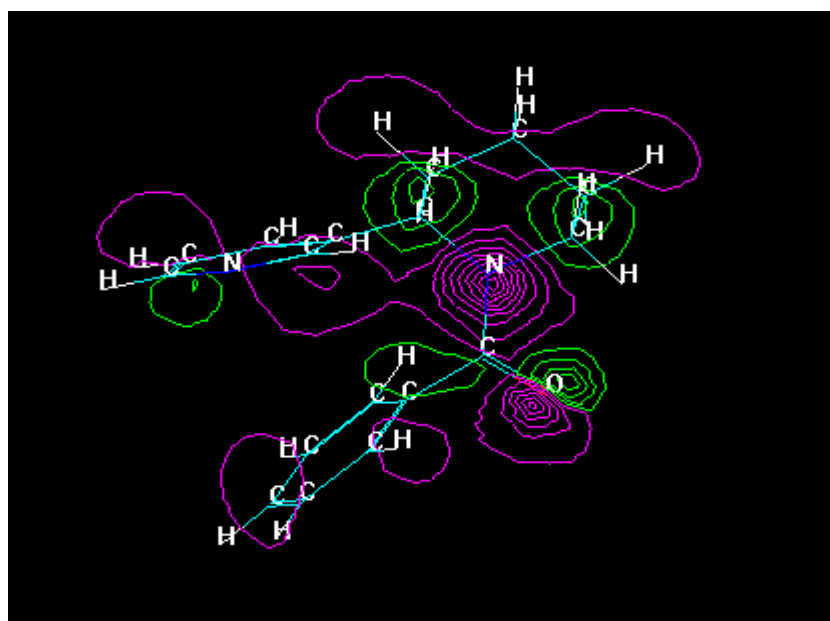
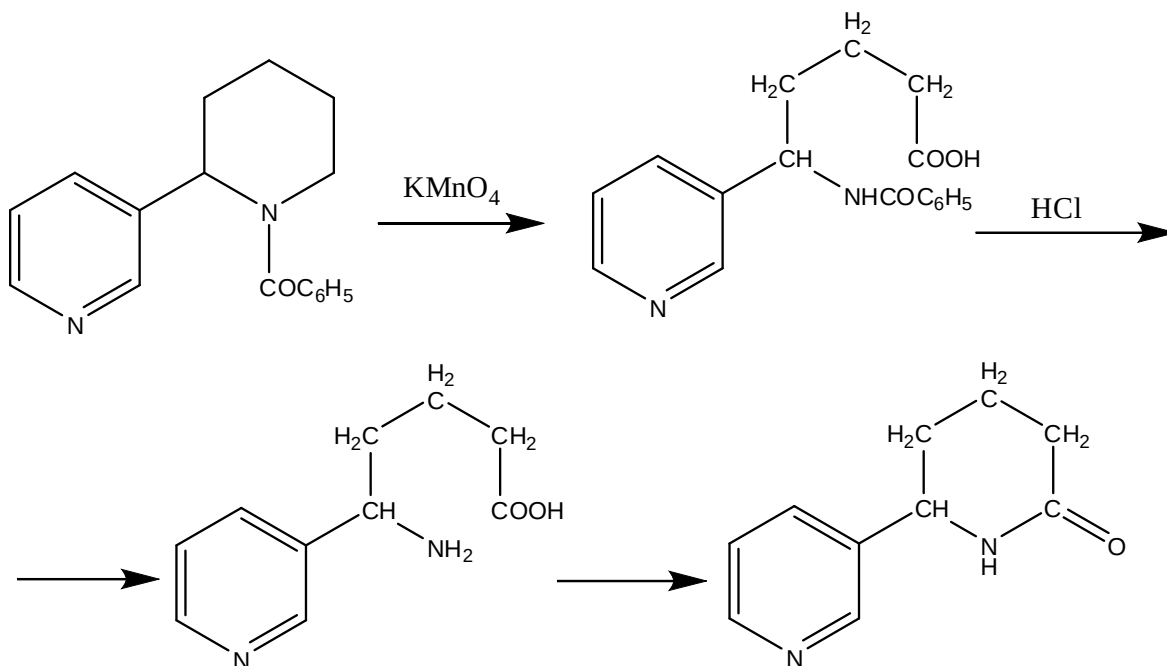
2.11 Rasm anabazin moddasining UB spektri

Tajribada singlet (ruxsat etilgan) o‘tishlar natijasida yuzaga kelgan polosalarning kuzatilishi aniqlangan [45]. Ayrim hollarda, taqiqlangan (triplet va b.) o‘tishlar tufayli sodir bo‘ladigan polosalar kichik intensivlikda kuzatilishi mumkin.

Demak, eksperimental va nazariy UB-spektrlar tahlili asosida elektron o‘tishlar qaysi fragmentlar orasida yuzaga kelganligini hamda ular asosida hisoblash usullarini baholash mumkin.

Keyingi bo‘limlarda anabazin hosilalarining UB-spektrlari tabiati o‘rganildi.

III BOB Olingan natijalar tahlili



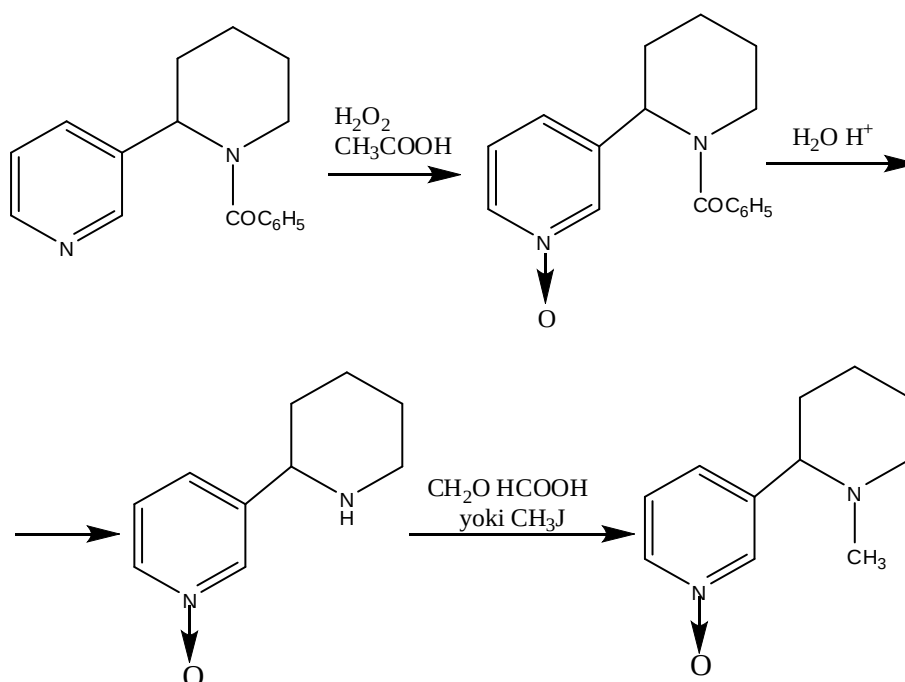
3.12 Rasm anabazin hosilasining YBMO va QBMolarining ko'rinishi

Bilamizki moddalarni tuzilishida va reaksiya qobiliyatini tushuntirishda ularning YBMO (Yuqori band molekular orbital) va QBMO (Quyi bo'sh molekular orbital)laridan foydalanib tushuntirish qulay usul hisoblanadi. Chunki bu YBMO va QBMolar bizga moddaning elektron zichliklari taqsimotini ko'rsatib beradi. Bu rasmda Anabazinning oksidlanishdan oldingi hosilasining YBMO va

QBMolarining fazoviy holatda umumiy ko'rinishi. Biz bilamizki organik moddalar tabiati juda o'zgaruvchan. Shu sababli uning tarkibiga ya'ni uning zanjiriga yod funksional guruppa kirganida uning kimyoviy va fizik hossalari o'zgaradi. Biz yuqorida keltirgan anabazin hosilasining xossasi anabazinning xossalaridan va uning elektron zichliklarining taqsimlanishidagi o'zgarishlardan ham orasidagi bazi o'zgarishlarni ko'rish mumkin.

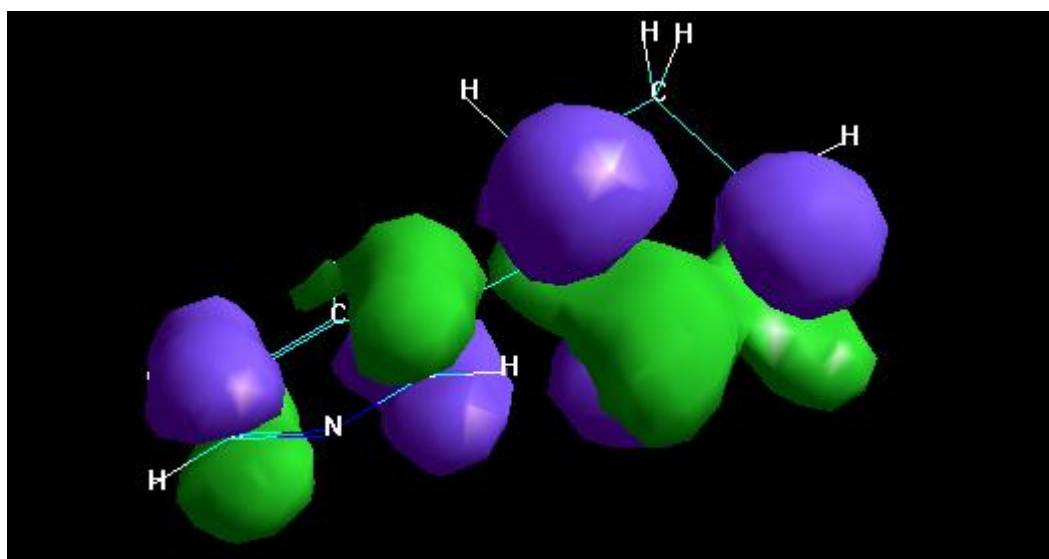
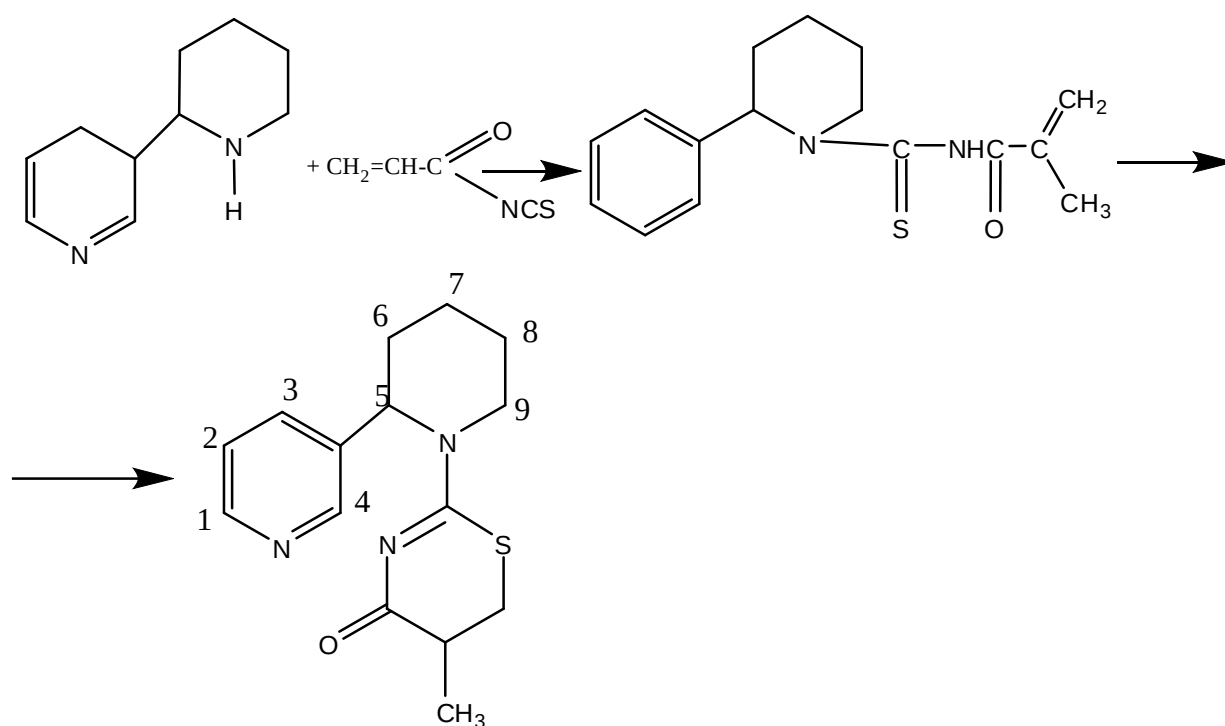
Anabazinning YBMO va QBMolarining ko'rinishi, Anabazinning $\text{CH}_2\text{CHCOCHS}$ bilan reaksiyasida Anabazinning piperidin xalqasidagi azot atomiga birkishini ham quyidagi rasmda keltirilgan YBMO va QBMolar orqali tushuntirishimiz mumkin. Bu *molekular orbitallarning elektron zichlik taqsimotini* 8 - reaksiya uchun ham qo'llash mumkin.

2



3

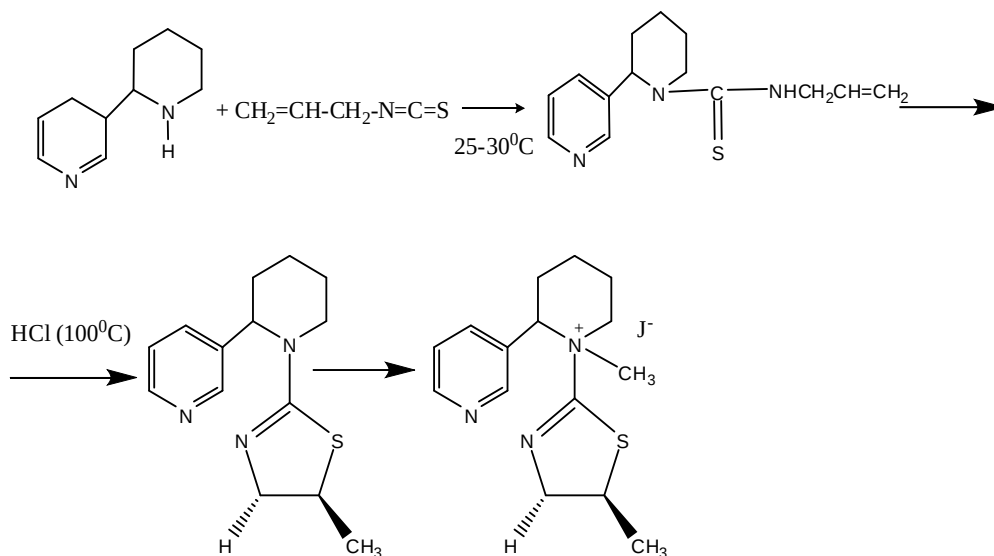




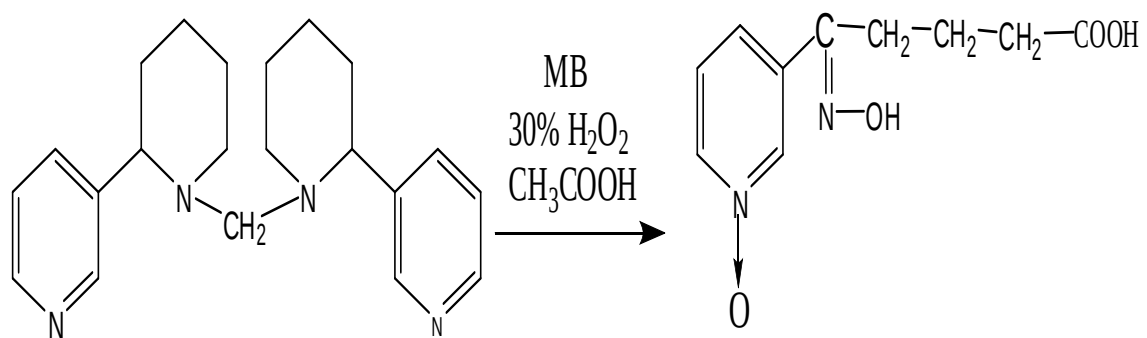
3.13 Rasm Anabazinning YBMO va QBMolarining ko'rinishi

Anabazinning YBMO va QBMolarining ko'rinishi, Anabazinning $\text{CH}_2\text{CHCOCHS}$ bilan reaksiyasida Anabazinning piperidin xalqasidagi azot atomiga birkishini ham quyidagi rasmda keltirilgan YBMO va QBMolar orqali tushuntirishimiz mumkin. Ko'rinib turibdiki moddaning elektron zichliklari asosan piperidin xalqasida yuqori darajada taqsimlanganligi ko'rinib turibdi. Bu esa anabazinning reaksiya qobiliyatini belgilab beradi. Mana shu elektron

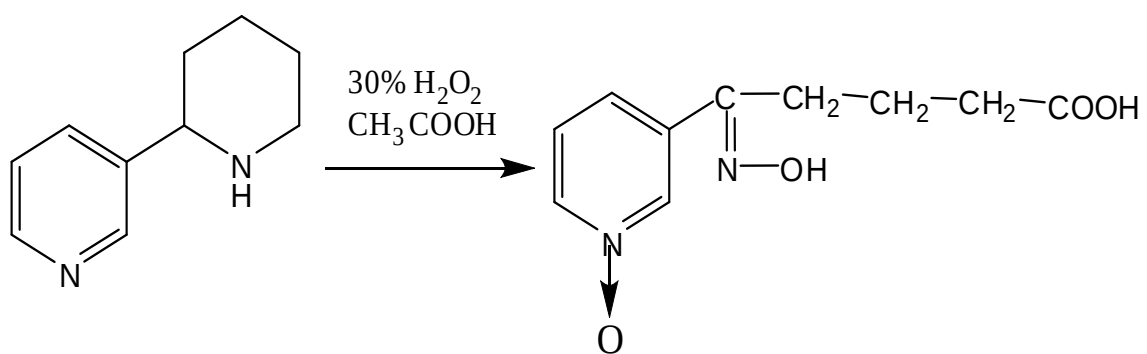
zichliklarning taqsimlanishi tufayli anabazinda boradigan reaksiyalarning aksariyat qismi piperidin xalqasida amalga oshadi.



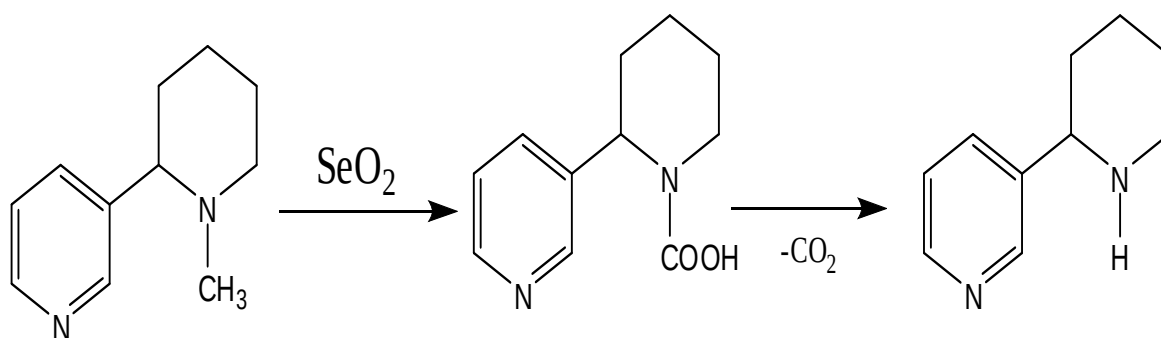
Yuqorida keltirilgan reaksiyani ham boshqa reaksiyalar kabi tahlil qilsak bo'ladi. Chunki bu moddaning molekular orbitallarida elektronlarning taqsimlanishi doim bir xil bo'lishi va unga kirib kelayotgan funksional guruhning tabiatiga ham bog'liq. Chunki kelayotgan funksional guruh nukleofil yoki elektrofil guruhligiga qarab turli xil xossalarni o'zgartiradi. Bilamizki, aromatik moddalarda birinchi va ikkinchi tur o'rinbosarlari mavjud va ular o'z navbatida o'zining kimyoviy xossalari muvofiq keyingi keluvchi funksional guruhni orientatsiya qilish xususiyatiga ega. Bu xususiyatini biz matematik modellash programmalarida aniq ko'rishimiz mumkin. Lekin anabazin xalqasidagi piperidinda joylashgan azot atomi vodorodiga yo'naltirilgan reaksiyalar muvafaqqiyatli amalga oshirilgan.

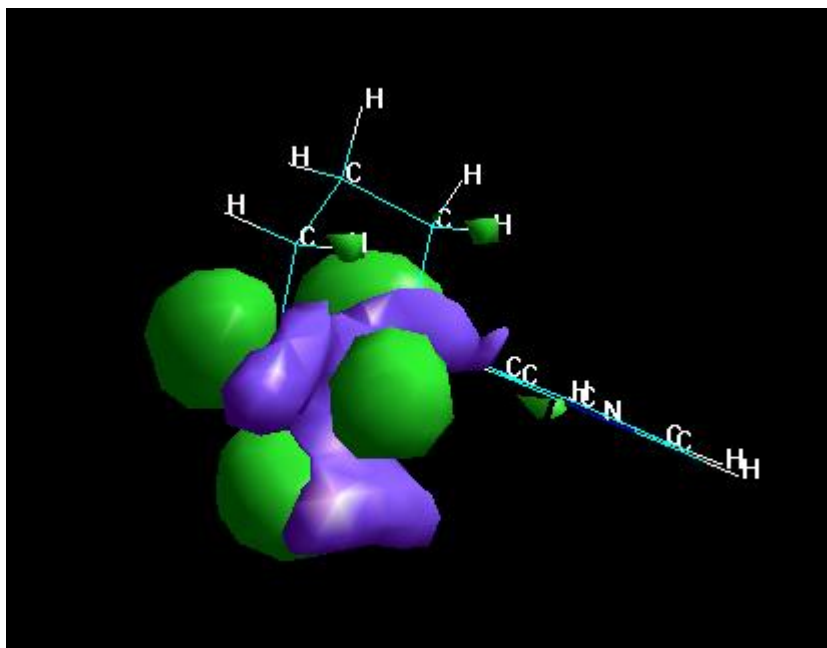


8



9

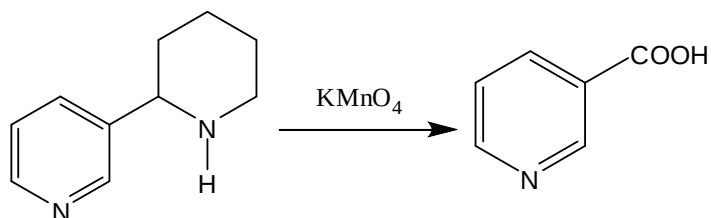




3.14 Rasm 3-(1-metilpiperidin-2-il) piredin moddasining *yuqori band* va *quyi bo'sh molekular orbitallarining* umumiy ko'rinishi.

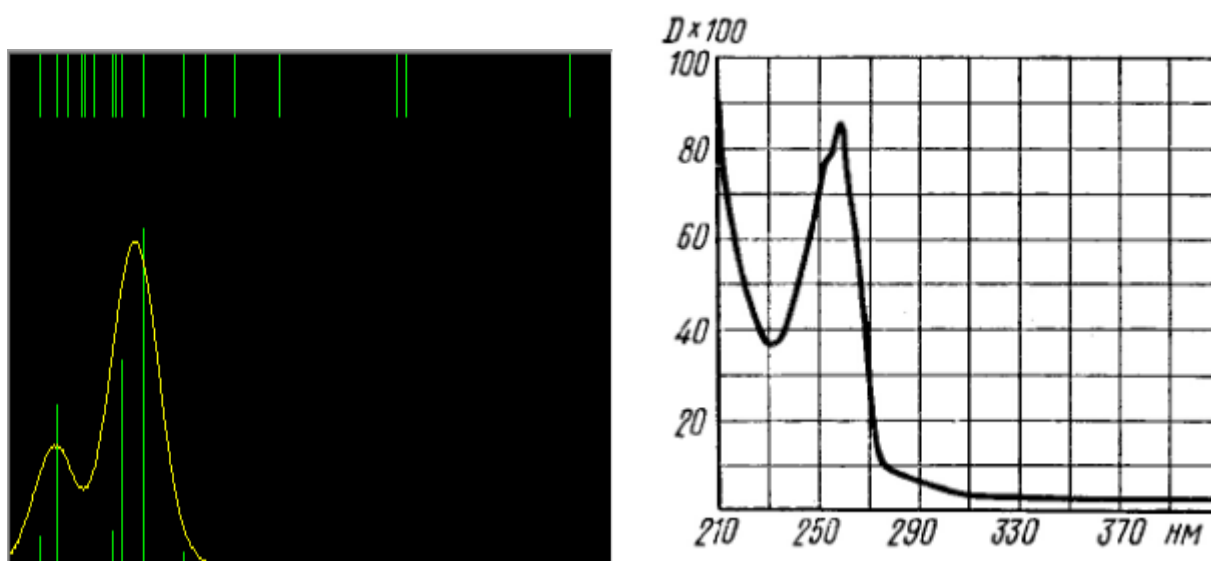
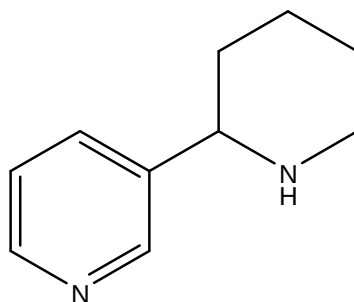
Bu moddani oksidlanish jarayonidan keying holatlarini yuqorida keltirilganidek bo'ladi.

10



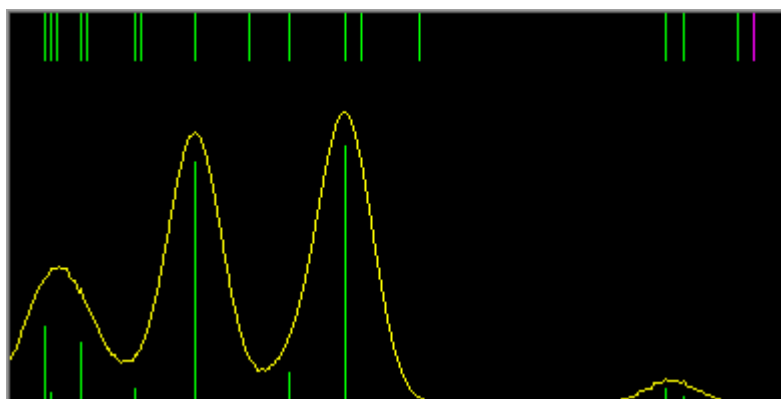
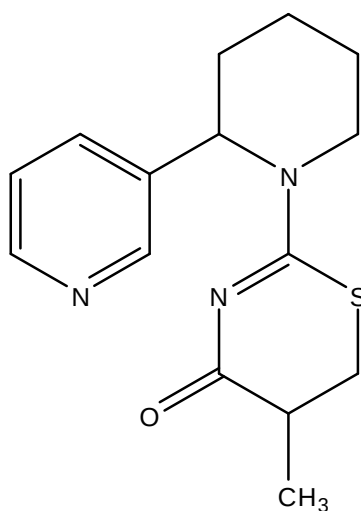
Anabazinni mahsus shariotda KMnO_4 bilan oksidlaganimizda ikki xalqaning uzilishi kuzatiladi va nikotin kislota hosil qosil qiladi. Bu anabazinning yana bir o'ziga xos xususiyatidan dalolat beradi.

UB – spektr tahlili



3.15 Rasm anabazinning amalida qilingan UB – spektri va nazrariy hisob orqali olingan natijasi

Anabazinning yarim emperik hisoblash usullarida hisoblab topilgan UB – spektrini biz uning amaliy tomondan olingan UB – spektriga solishtirganimizda orasida yuqori darajada o'zgarish kuzatilmadi. Chunki anabazinning nazariy xisob orqali olingan natijasida UB – spektri yutilish sohasi $\lambda_{\text{mak}} = 249 \text{ nm}$ ni tashkil qilgan. Amaliy olingan UB – spektrida esa bu ko'rsatkich 253 nm ni tashkil qilyapti.



3.16 Rasm Bu esa anabazinning hosilalaridan biri 5– metil – 2 –(piridin–3 – il)–5,6–digidro–4H–1,3–tiazin–4–on ning yarim emperik usullar yordamida hisoblab olingan UB – spektrining umumiy ko’rinishi.

Bundan λ_{mak} ning yutilish maksimumlarida sezilarli darajada o’zgarishlar yaqqol ko’zga tashlanganligini kuzatish mumkin.

UB – spektraskopiyada moddalarning UB – spektrlarini olishda ultrabinafsha nurlari tasiridan foydalanamiz. Ultrabinafsha spektroskopiya yoki elektron o’tishlar spektroskopiyasi. Molekuladagi yuqori to’lgan elektron pog’onalardan bo’sh pog’onalarga (qo’zg’algan molekulalar) elektronlar o’tishida moddaning UB yoki ko’rinuvchi nur sohalaridagi eletromagnit nurlanishlarini yutishiga asoslanadi. Odatda UB- spektroskopiya konyugirlangan π - bog’lar sistemasi mavjudligi va ularning tafsilotlarini aniqlashda ishlatiladi. [4] [56]

Yarim emperik xisoblashlarda biz ZINDO/S, AM1, PM1, PM3 va boshqalardan foydalanamiz. Bu hisoblashlar orqali ultabinafsha spektrida mana shu bo'sh pog'onalarga elektron o'tishlarini yarim emperik usullar orqali hisoblab topiladi. Shu natijalarga tayangan xolda moddalarning turli xildagi fizik va kimyoviy xossalari haqida xulosalar chiqara olamiz.

Xulosalar

1. Itsigak o'simligidan ajratib olinadigan anabazin moddasi, uning kimyoviy va fizik xossalariga oid ma'lumotlar keltirib o'tildi, jamlandi va tahlil qilindi.
2. Kompyuter programmalari (ChemOffice, ChemDraw, Avagadro) haqida adabiyotlardan ma'lumotlar jamlandi va ko'rsatildi.
3. Anabazin hosilalari va ularning reaksiya qobiliyatlari UB va HyperChem programmalari orqali o'rganib chiqildi va tahlil qilindi.
4. O'rganilgan tabiiy birikmalarni nazariy o'rganishda qo'llaniladigan hisoblash usullari va hisoblash majmualari yordamida turli – xil reaksiya faolligi yuqori bo'lgan birikmalarning xossalari to'g'risida kimyoviy tajribalar o'tkazmasdan turib, xulosa chiqarish mumkinligi ko'rildi.

Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati

1. I. A. Karimov „O'zbekiston XXI asr bo'sag'asida xavfsizlikka tahdid, barqarorlik shartlari va taraqqiyot shartlari" Toshkent 1997.
2. Sh.M. Mirziyoyev “Erkin va farovon, demokratik O'zbekiston davlatini birgalikda barpo etamiz” Toshkent “ O'zbekiston ”-2016 13-b
3. A.G.Eshimbetov, A.X. Xaitbaev, S.A. Maulyanov, H.S.Toshov “Kompyuter kimyosi” Toshkent- 2015 12-56-64-b
4. H.M.Shohidoyatov, H.Sh. Xo'janiyozov, H.S. Tojimuhamedov “ Organik kimyo” Toshkent-2014 560-b
5. Xolmatov.X.X, Ahmedov.O'.A -Farmakognoziya. Toshkent 1995 323-b
6. Л.Юнусов, Ш.Рустамова “Органик химиядан амалий машғулотлар” “ Ўқитувчи” -1995 251-252-б
7. Y.R. Hakimov “ Organik kimyo” “ O'qituvchi” – 1988 325-326-b
8. О.С. Содиқов, Қ. С. Султанов, О.Й.Юлдошев “Органик химия” Тошкент-1971.755-b
9. Б.А. Павлов, А.П. Терентьев “Органик химия курси” Тошкент “ Ўқитувчи”- 1965 593-b
10. O.S. Sodiqov “ Anabsis aphulla. Alkaloidlar kimyosi” Toshkent -1956 35-49-b
11. Холматов Х.Х., Косимов А.И. Доривор ўсимликлар. 1994. 368 б.
12. Mahmoudian M., Jalilpour H., Salehian P. Toxicity of Penganum harmala: Review and a Case Report.// Iranian Journal of Pharmacology Therapeutics. 2002, p.1-3
13. Тележенецкая М.В. Алкалоиды Peganum и их синтетические аналоги/Итоги исследования алкалоидоносных растений. Ташкент, Фан, с.221-234.
14. Туляганов Н. Фармакологическое исследование алкалоидов Peganum harmala L. хиназолиновой и хиназолоновой структур и их

- производных// Фармокология природных соединений. Тошкент, Фан, 1979, 71 б.
15. Шохидаятв Х.М. Хиназолины-4 и их биологическая активность, 1988. 138 с.
 16. Al-Shamma A. Drake S. at all. Antimicrobial agents from higher plants. Antimicrobial agents from *Peganum harmala* L seeds.//J, Natural Products. 1981. p. 745
 17. Tavallaii Z. Sabzevari O. Bakavoli M. A Novel Synthesis of 2-(Alkylamino) and 2-(Arylamino)- 4(3H) Quinazolinones by Heterotrocyclization of 2- Aminobenzamide with Isothiocyanates under Microwave Irradiation// Scientia Iranica. 2007.-14. N 4. p. 320-322.
 18. Nanda A.K. Ganguli S. Chakraborty R. Antibacterial Activity of Some 3-(Arylideneamino)-2-phenylquinazoline-4(3H)-ones: Synthesis and Preliminary QSAR Studies//Molecules.- 2007. – p 2413-2426.
 19. Eshimbetov A.G., at all. AM1/CI, CNDO/S and ZINDO/S computations of absorption bands and their intensities in the UV spectra of some 4(3H)-quinazolinones//Spectrochimica acta A. – 2006. – 65.- p. 299-307.
 20. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры // Под ред. Дж. Сигала.- М.: Мир, 1980.- т.1-2.
 21. Квантовохимические методы расчета молекул/Под ред. Ю.А. Устынюка.- М.: Химия, 1980.- 256 с.
 22. Грибов В.Д., Муштахова С. П. Квантовая химия: Учебник для студентов химических и биологических специальностей высших учебных заведений.- М.: Гардарики, 1999.- 387 с.
 23. Апостолова Е.С., Михайлюк А.И., Цирельсон В.Г. Квантово-химическое описание реакций.-М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1999.- 61 с.
 24. Foresman J.B., Frisch E. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods.- Pittsburg: Gaussian, 1996.- 303 p.

25. Young D.C. Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems.-New-York: Wiley-Interscience, 2001.- 381p.
26. Pariser R. Parr R.G. A semi-empirical theory of the electronic spectra and electronic structure of complex unsaturated molecules//J.Chem. Phys.-New York, 1953.-Vol.21.- P.466-471.
27. Dewar M.J.S., Thiel W.J. Ground States of Molecules. 38. The MNDO Method. Approximations and Parameters // J.Am.Chem.Soc.-Washington, 1977.- Vol.99.- P.4899-4906.
28. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F. AM1: A new General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model // J.Am.Chem.Soc.-Washington, 1985.- Vol.107.- P.3902-3909.
29. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods.II. Applications // J.Comp.Chem.-New York, 1989.- Vol.10.- P.221-264.
30. G.B. Rocha, R.O. Freire, A.M. Simas, J.J.P. Stewart, J.Comput.Chem.- 2006.Vol.27.-P. 1101-1111.
31. James J. P. Stewart Optimization of parameters for semiempirical methods V: 670-672
32. Modification of NDDO approximations and application to 70 elements//J. Mol. Model. 2007.- 13.- p. 1173-1213.
33. James J. P. Stewart Optimization of parameters for semiempirical methods
34. VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters// J. Mol. Model., 2013.- 19.- p.1-32.
35. Gamess: msg.chem.iastate.edu
36. www.hyper.com
37. J.J.P. Stewart. Mopac-2012 program package for Windows. www.openmopac.net
38. www.chembionews.com

39. Панкратов А.Н. Квантовохимическая оценка термодинамических и молекулярных свойств ациклических и ароматических соединений// Журн. структр. химии.-Новосибирск, 2000.- Т.41.- №4.- С.696-700.
40. Симкин Б.Я., Глуховцев М.Н. Сравнительная оценка квантово-химических методов расчета ароматических и антиароматических азотистых гетероциклов // Химия гетероцикл. соедин.-Рига, 1989.- №12.- С. 1587-1603.
41. Karelson M., Lobanov V.S., Katritzky A.R. Quantum-Chemical Descriptors in QSAR/QSPR studies // Chem. Rev.-Washington, 1996.- Vol.96.- P.1027-1047.
42. Оганесян Э.Т., Погребняк А.В. Применение полуэмпирических квантово-механических методов в анализе количественных соотношений структура-биологическая активность//Журн. общ. хим.-Санкт-Петербург, 1996.- т.66.- Вып.2.- С.277-285.
43. Реакционная способность и пути реакций / Под ред. Г. Клопмана.- М.: Мир, 1977.- 383 с.
44. Fukui K. Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions // Science.- Washington, 1982.- Vol.218.-P. 747-757.
45. Banett R., Valles M.A. Propentdyopents and Related Compounds. Part 3. Some Semiempirical Calculations on Propentdyopents Systems // J.Chem. Soc. Perkin trans.II.-London, 1987.-P.1893-1898.
46. Pearson R.G. Hard and Soft Acids and Bases//J. Amer. Chem. Soc.- Washington, 1963.-Vol.85.- №22.-P. 3533-3539.
47. Pearson R.G. Recent Advances in the Concept of Hard and Soft Acids and Bases // J. Chem. Educ.-Washington, 1987.- Vol. 64.- № 7.- P. 561-567.
- 48.. Pearson R.G. Electronic Spectra and Chemical Reactivity//J.Am.Chem. Soc.-Washington, 1988.-Vol. 110.-P. 2092-2097.
49. Gilman J.J. Chemical and Physical "hardness" // Mater.Res. Innovations-Berlin, 1997.-v.1.- №2.- P.71-76.

50. Раевский О.А. Дескрипторы молекулярной структуры в компьютерном дизайне биологически активных веществ //Успехи химии.-Москва, 1999.- Т.68.- №6.- С. 555-575.
51. Яновская Л.А. Современные теоретические основы органической химии.-М.: Химия, 1978.- 267 с.
52. Тургунов К. Кристаллоструктурные особенности би- и трициклических хиназолинов и их различных комплексов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.-Ташкент: УЗМУ, 2002. -18 с.
53. Kiralj R., Kojic-Prodic B., Nikolic S., Trinajstic N. Bond lengths and bond orders in benzenoid hydrocarbons and related systems: a comparison of valence bond and molecular orbital treatments// J.Mol.Struct.(Theochem).- Amsterdam, 1998.- Vol.427.- P.25-37.
54. Lendvay G. On the correlation of bond order and bond length // J.Mol.Struct.(Theochem).-Amsterdam, 2000.- Vol.501-502.- P.389-393.
55. J. Ridley, M.C. Zerner, Theor. Chim. Acta. 32, 111-134 (1973).
56. S. Iskandarov , B. Sodiqov “ Organik kimyo nazariy asoslari” 2-nashr “Ta’lim nashriyoti” Toshkent-2012 503-504-b