

**ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.27.06.2017.К/ФМ/Т.36.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ

НУРГАЛИЕВ ИЛЬНАР НАКИПОВИЧ

**ХИТОЗАН ВА УНИНГ ҲОСИЛАЛАРИНИНГ “ТУЗИЛИШИ-
ХОССА”СИНИ КОМПЬЮТЕР МОДЕЛЛАШТИРИШ**

01.04.06 – Полимерлар физикаси

**ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2019

Докторлик (Doctor of Science) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата докторской (Doctor of Science) диссертации
Contents of the thesis of doctoral (Doctor of Science) dissertation

Нургалиев Ильнар Накипович

Хитозан ва унинг ҳосилаларининг “тузилиши- хосса”сини компьютер моделлаштириш.....3

Нургалиев Ильнар Накипович

Компьютерное моделирование «структура-свойство» хитозана и его производных.....27

Nurgaliev Inar Nakipovich

Computer modeling "structure-property" of chitosan and its derivatives.....51

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works60

**ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.27.06.2017.К/ФМ/Т.36.01 РАҚАМЛИ ИЛМЙ КЕНГАШ**

ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ ИНСТИТУТИ

НУРГАЛИЕВ ИЛЬНАР НАКИПОВИЧ

**ХИТОЗАН ВА УНИНГ ҲОСИЛАЛАРИНИНГ “ТУЗИЛИШИ-
ХОССА”СИНИ КОМПЬЮТЕР МОДЕЛЛАШТИРИШ**

01.04.06 – Полимерлар физикаси

**ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2019

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2017.1.DSc/FM31 рақам билан рўйхатга олинган

Диссертация Полимерлар кимёси ва физикаси институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (polchemphys.uz) ва «ZiyoNet» ахборот-таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:

Рашидова Сайёра Шарафовна

кимё фанлари доктори, профессор, академик

Расмий оппонентлар:

Хохлов Алексей Ремович

физика-математика фанлари доктори,
профессор, Россия фанлар Академиясининг
академиги

Матрасулов Даврон Урунович

физика-математика фанлари доктори,
профессор

Адылова Фатима Туйчиевна

техника фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Ўзбекистон Миллий Университети

Диссертация ҳимояси Полимерлар кимёси ва физикаси институти ҳузуридаги DSc.27.06.2017.K/FM/T.36.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2019 йил « ____ » _____ соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100128, Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7^б уй. Тел.:(+99871)241-85-94, факс: (+99871)241-26-60, e-mail: polymer@academy.uz.)

Диссертация билан Полимерлар кимёси ва физикаси институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин. (____ рақами билан рўйхатга олинган.) (Манзил: 100128, Тошкент шаҳри, Абдулла Қодирий кўчаси, 7^б уй. Тел.:(+99871)241-85-94).

Диссертация автореферати 2019 йил « ____ » _____ куни тарқатилди.

(2019 йил « ____ » _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси.)

Т.М. Бабаев

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш
раиси, к.ф.д., профессор

А.А. Атаханов

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш
илмий котиби, т.ф.д., кат.и.х.

Г. Раҳманбердиев

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш
ҳузуридаги илмий семинар раис ўринбосари,
к.ф.д, профессор

КИРИШ (докторлик (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда макромолекулалар хоссаларини, уларнинг нанозаррачалари ва улар иштирокидаги кимёвий реакцияларни ўрганишда молекуляр моделлаштиришдан асосий восита сифатида фойдаланишга алоҳида аҳамият берилмоқда. Математик ва компьютер ҳисоблаш усулларини қўллаш орқали юқори молекуляр бирикмаларнинг хоссаларини тавфсифлаш ва аниқлаш имкониятларини кенгайтириш, юқори молекуляр тизимларининг хоссаларини олдиндан айтиб бериш соҳасида олиб борилаётган тадқиқотларнинг муҳим вазифалардан бири ҳисобланади.

Ҳозирги кунда дунёда етакчи тадқиқотчилар томонидан диссертация мавзуси билан боғлиқ бўлган ва уларнинг долзарблиги ва заруратини белгилаб берувчи қатор илмий-тадқиқот ишлари олиб борилмоқда. Бунда турли хил соҳаларда қўлланилувчи биологик фаол полисахаридлар ва улар асосида нанозаррачалар олишга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Молекуляр динамика усуллари жадал ривожланиб материал ҳақида фан, полимерлар физикаси, минерология, астрофизика, портлаш назарияси ва бошқа соҳаларга тадбиқ қилинмоқда. Полимер тизимларда энергия ўзгариши, электрон ўтиши каби физик-кимёвий жараёнлар ва электрон тузилишлар ўрганилган. Полимерларнинг физик-кимёвий, физик-механик ва биологик хоссаларини ҳисоблаш ва олдиндан айтиб бериш учун янги алгоритмлар ва моделлар ишлаб чиқиш, полисахаридлар ва уларнинг ҳосилалари асосида янги полимер тизимларнинг хоссаларини башорат қилиш ва дизайнини яратишда компьютер кимёси усуллари имкониятларини кенгайтириш; юқори молекуляр бирикмалар нанокимёси, нанофизикаси ва нанотехнологияси каби йўналишлар ривожланиши билан биологик фаол табиий полимерларнинг моделларини яратиш каби йўналишларда мақсадли илмий изланишларни амалга ошириш муҳим вазифалардан бири ҳисобланади.

Республикада биологик фаол синтетик ва табиий полимерлар, жумладан, полимерметалл комплекслар синтези ва уларни тадқиқ қилиш бўйича тадқиқотларга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар¹ стратегиясида мамлакатимиз илм-фанини ривожлантириш ҳамда фундаментал тадқиқот натижаларини амалиётга татбиқ қилиш вазифалари белгилаб берилган. Мазкур вазифаларни амалга ошириш учун ҳар хил функционал гуруҳ тутган полимерларнинг электрон характеристикаларини ўрганиш, полисахаридларнинг биологик фаоллиги номоён бўлиш моделини яратиш, полимер тизимлар тузилишининг умумий назария эффектини топиш, полисахарид ва уларнинг ҳосилаларининг ноёб хоссаларининг номоён бўлиш табиатини аниқлаш муҳим ҳисобланади.

¹ 2017 йил 07 февральдаги ПФ-4947-сонли “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида” Ўзбекистон Республикаси Президентининг Фармони.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПҚ-4947- сонли “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги Фармонида, 2018 йил 29 ноябрда Ўзбекистон Республикаси Ҳукумати томонидан чоп этилган “2019-2021 йилларда Ўзбекистонда тузилмали ислохотларнинг асосий йўналишларининг йўл харитаси”да ҳамда ушбу соҳадаги бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялар ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Диссертация тадқиқот Республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналиши доирасида.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи. Табiiй полимерлар ва улар асосида олинган нанотизимларнинг ҳар хил хоссаларини компьютерли моделлаштириш соҳасидаги илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассалари, жумладан: Unilever Centre for Molecular Science Informatics (АҚШ), University Chemical Laboratory (АҚШ), University of Cambridge (АҚШ), University of British Columbia (Канада), University of Strasbourg (Франция), Department of Applied Physics (Хиндистон), Institute of Nanotechnology at Karlsruhe Institute of Technology (Германия), «Биоинженерия» маркази (Россия), Москва Давлат Университети (Россия) томонидан олиб борилмоқда.

Полимер тизимларни моделлаштириш ва экспериментал тадқиқотларни назарий интерпретация қилишга оид жаҳонда олиб борилган илмий тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан қуйидаги илмий натижалар олинган: белгиланган хоссали полимерларнинг компьютерли синтез усуллари ишлаб чиқилган, полимерлар тизимларини моделлаштириш учун ҳисоблаш гибрид тизимлари яратилган (Элементорганик бирикмалар кимё институти (Россия)), полимерлар хоссаларини моделлаштиришда графлар топологияси ва назарияси яратилган (Dow Chemical, Energy Conversion Devices, University of California, АҚШ), молекуляр динамика усули ёрдамида биомолекуляр ва полимер тизимларнинг модели яратилган, турли хил фазовий ва вақт ўлчамларида моделлаштириш усуллари ишлаб чиқилган (Москва Давлат университети, Россия), қаттиқ занжирли макромолекулали полимер эритмаларнинг моделлаштириш усули ва полимер информатикаси усули ишлаб чиқилган (Swinburne University of Technology, Австралия), мураккаб полимер тизимлари учун статистик механика ва динамика усуллари яратилган ва тадбиқ қилинган (Юқори молекуляр бирикмалар кимёси институти, Россия), хитозаннинг молекуляр тузилиши ва конформацион динамикасини ўрганиш усули ишлаб чиқилган (University of Zurich, Швейцария), полимер тизимларининг хоссаларини башорат қилиш учун топологик дескрипторлар ишлаб чиқилган (Полимерлар кимёси ва физикаси институти, Ўзбекистон).

Дунёда полимер тизимларнинг назарияси ва моделлаштириш бўйича қуйидаги қатор устивор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда, жумладан: ҳалқали ва тармоқланган полимерлар, блок сополимерлар ва уларнинг аралашмаларининг тузилиши ва динамикасини ўрганиш; дендримерлар, суяқ кристалл полимер тизимларни, полимер композитлар ва комплексларни моделлаштириш; мураккаб биополимер ва нано ўлчамли тизимларни моделлаштириш ва назариясини ривожлантириш; ички майдоннинг полимер тузилиши ва динамикасига таъсирини ўрганиш; полимер тизимларнинг электрон тузилишини ўрганиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Табиий бирикмалар, уларнинг ҳосилалари ва комплекслари, ҳамда синтетик полимерларнинг физик-кимёвий кўрсаткичларини ҳисоблаш ва моделлаштириш дунёнинг кўплаб етакчи илмий марказларнинг олимлари, америкалик (D.W. Van Krevelen, N. Adams, J. Vicerano), россиялик (А.А. Аскадский, А.Р. Хохлов, К.В. Шайтан, Н.К. Балабаев, А.Л. Рабинович, П.Г. Халатур, С.В. Люлин, А.В. Люлин, Т.М. Бирштейн, А.А. Даринский), германиялик (F.H. Stillingner, Th. A. Weber, R. Goetz, R. Lipowsky), япониялик (S. Ihara, S. Itoh, J. Kitakami), хитойлик (L. Qi, W.L. Young, S.B. Sinnott) ва бошқалар томонидан ўрганилган. Лекин таркибида турли хил функционал гуруҳ тутган полимерларнинг реакцион фаоллигига электрон тузилишининг таъсири етарли даражага ўрганилган.

Биологик молекулярнинг, хусусан протеинларнинг, моделини квант механиканинг ва молекуляр механиканинг гибрид усулларини қўллаш орқали тавсифлаш кўпчилик олимлар томонидан ўрганилган ва мунозара қилинган, жумладан англиялик (М. Левитт, М. Карплус), америкалик (Э. Мак-Кэммон, М. Карплюс), исроиллик (Ш. Лифсон), франциялик (Л. Верле) ва бошқалар. Лекин полисахаридлар тузилишини батафсил ўрганиш ва полимерларнинг электрон тузилиши билан реакцион қобилияти орасидаги боғлиқлик бўйича тадқиқотлар олиб борилмаган.

Биологик жараёнларнинг синергетикаси германиялик (Г. Хакен), бельгиялик (И. Пригожин, Р. Дефей, И. Стенгенс), россиялик (Н.Н. Моисеев, В.И. Арнольд, М.В. Волькенштейн), ўзбекистонлик (Б.Л. Оксенгендлер, Н.Н. Тураева) олимлар томонидан ўрганилган, полисахаридларнинг физик-кимёвий хоссаларини ҳисоблашда инкремент усулидан фойдаланган ишларни (Р.С. Тиллаев, С.Ш. Рашидова, У.Н. Мусаев, Х.И. Акбаров) алоҳида таъкидлаш лозим. Радикал полимерланиш жараёнида мономерларнинг тузилиши билан уларнинг фаоллиги орасидаги боғлиқликни регрессион анализ усули билан ўрганиш ўзбекистонлик (А.А. Торопов, В.О. Кудышкин) олимлар тарафидан бажарилган. Аммо ҳозиргача полимерларнинг устмолекуляр тузилишини уларнинг хоссаларига таъсири аниқланмаган. Бундан ташқари, ҳозиргача полимерланиш жараёнида реакцион марказлар ҳақидаги савол очик қолмоқда, тирик организмлардаги биокимёвий жараёнларда биологик фаол полимерларнинг роли тўлиқ тушунтирилмаган.

Электр ўтказувчи полимерлар хоссалари ва синтези назарий

қонуниятлари, бир ўлчам занжирли молекулаларнинг ўтказувчанлиги компьютер модели, полимерлар хоссаларининг молекуляр параметрларига боғлиқлиги, “ақли” полимерлар модели кўпчилик олимлар томонидан ўрганилган, жумладан, ўзбекистонлик (М. Шарафутдинов, Ю. Абрикина, О.Е. Сидоренко), финляндиялик (J. Vuorinen), голландиялик (F.A.M. Leermakers), швециялик (V. Kocherbitov), россиялик (С.В. Бронников) ва бошқалар. Шу билан бир қаторда полисахаридлар ва уларнинг ҳосилалари учун молекуляр тизимлар моделини тузиш ва хоссаларини олдиндан айтиб бериш масаласи ёритилмаган.

Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасаси илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация Полимерлар кимёси ва физикаси институти илмий-тадқиқот ишлари режаларининг 3Ф-1 «Полимер системаларда нано заррачалар ва наноструктуралар шаклланишининг илмий асоси» (2003-2007 йй.); ФА-3 Ф-Т-100 «Полимерларда наноструктуралар. Махсус хоссали материаллар яратиш усулларининг хоссалари билан боғлиқлиги» (2007-2012 йй.); ФА-ФЁ7-015 «Уруғларни биологик фаол нанополимерлар билан капсулалаш жараёни физик-кимёвий синергетик жараёнларни моделлаштириш» (2013-2014 йй.); ЁФ5-ФА-0-11503 «Биологик фаол полимерлар билан капсулланган ғўза уруғларининг биокимёвий жараёнларнинг назарий тадқиқотлари» (2014-2015 йй.); ФА-Ф7-Т-008 «Махсус хоссали нанополимер системаларнинг табиий ва синтетик полимерлар модификацияси ва реакция шароитлари билан боғлиқлиги» (2012-2016 йй.); ОТ-Ф7-01 «Нанополимер системалар ва махсус хоссали материалларни яратишда кинетик ва электрон тузилиш асосларининг роли» (2016 йй.-х.вақтгача.) мавзуларидаги лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади хитин, хитозан ва унинг ҳосилаларининг электрон хоссаларини молекуляр моделлаштириш ва уларнинг реакцион қобилияти билан тузилиши орасида ўзаро боғлиқлигини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

функционал гуруҳ тутган полимерларнинг реакцион фаоллигини электрон спектридаги тирқиш қатталигига боғлиқлиги концепциясини ишлаб чиқиш;

ҳар хил занжир узунлиги ва деацетиллаш даражасига эга бўлган хитин, хитозан ва унинг ҳосилаларининг, аминогуруҳларнинг протонланишини ҳисобга олган ҳолда, электрон тузилишини компьютер ёрдамида тадқиқ қилиш;

хитин, хитозан ва карбоксиметилхитозан заррачалар агрегациясида ўзаро таъсирлашув энергетик параметрларни: ўзаро таъсирлашиш максимал энергияси, сирт юзаси, чекли ўлчамини ҳисоблаш;

N-, N,O; O- карбоксиметилхитозаннинг электрон характеристикаларини ҳисоблаш, уларни реакцион қобилияти билан боғлиқликни аниқлаш ва карбоксиметилхитозан занжирининг агрегацияси алгоритминини яратиш;

тузилиш-динамик характеристикаларини аниқлаш учун хитозаннинг

аскорбин кислотаси билан ўзаро таъсирлашувини молекуляр-динамик моделлаштириш усули билан тадқиқ қилиш;

электрон тузилишни моделлаштириш учун квант-кимёвий ҳисоблар апробациясини ўтказиш ҳамда целлюлоза ва унинг ҳосилалари, баъзи полиолефинлар, полиқўшма полимерларнинг реакцион қобилятини аниқлаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида табиий полимерлар хитин, хитозан ва унинг ҳосилалари олинган.

Тадқиқотнинг предмети хитин, хитозан ва унинг ҳосилалари асосидаги полимер тизимларнинг геометрик ва конфигурацион тузилишининг электрон характеристикаларини ҳисоблаш ва уларнинг реакцион қобиляти билан боғлиқлигини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. ChemBioOffice 2010 (CambridgeSoft) пакетига кирувчи Hyperchem, ChemDraw ва Chem3Dpro дастурлари асосида квант-механика, молекуляр механика, динамика усуллари ёрдамида электрон характеристикаларни моделлаштиришдан иборат.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор кимёвий реакцияларнинг виброн назарияси доирасида (қуйи эркин молекуляр орбитал (ҚБМО), юқори банд молекуляр орбитал (ЮБМО)) полимерларнинг функционал гуруҳларининг реакцион қобиляти электрон спектрдаги тирқиш катталигига боғлиқлиги концепцияси ишлаб чиқилган;

илк бор ярим эмперик усулда узунлиги ва деацетилланиш даражаси турлича бўлган хитозан занжирлари учун электрон характеристикалар (ЮБМО ва ҚБМО орбиталлар) ҳисобланган ва хитозан занжиридаги звенолар сонига боғлиқ ҳолда энергиялар фарқининг ўзгариши монотон бўлмаган характерга эга эканлиги кўрсатилган, бу занжирдаги мономер звенолар сонининг ортиши электрон тузилишга таъсири ва мос равишда электрон ўтишнинг осонлиги натижасида реакцион қобилятининг ўзгариши аниқланган;

илк бор хитин, хитозан ва карбоксиметилхитозаннинг агрегацияланган зарраларнинг шакли ва ўлчами, ҳосил бўлиш тезлиги, полисахаридларнинг тузилиш характеристикалари хитозандаги протонланган аминогуруҳлар миқдори, деацетилланиш даражаси, карбоксиметилхитозан занжири узунлиги ва алмашиниш даражаси билан боғлиқлиги кўрсатилган;

илк бор хитозаннинг аскорбин кислотаси билан ўзаро таъсирлашуви бўйича молекуляр-динамик ва квант-кимёвий тадқиқотлар натижасида термодинамика ва квант кимёси нуқтаи назаридан хитозан-аскорбин кислотасининг турли хил ўзаро таъсирлашуви мавжудлиги кўрсатилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

полисахаридларнинг функционал гуруҳларнинг реакцион марказларини ва деацетиллаш даражасини уларнинг электрон тузилишига таъсирини тавсифловчи полимерларининг реакцион қобилятини баҳолашнинг янги усули ишлаб чиқилган;

ҳар хил занжир узунлиқдаги ва деацетиллаш даражасига эга бўлган

хитин ва хитозаннинг агрегирланган занжирлари учун ўзаро таъсирлашув энергиясини, чекли ўлчамларини, сирт юзасини ва ҳажмини ҳисоблаш усули ишлаб чиқилган;

хитозан ва унинг ҳосилаларининг энергетик даражаси бирикманинг электрон тузилишини ўзгартирувчи ҳар хил функционал гуруҳларнинг мавжудлигига боғлиқлиги кўрсатилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги ишда квант-механика ва назарий физика усуллари ҳақида юқори аниқликдаги рақамли усуллар ва алгоритмлардан фойдаланганлиги, олинган назарий натижалар мавжуд экспериментал ва бошқа олимларнинг натижалари билан таққослаш олиб борилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти диссертацияда олинган натижалар ёрдамида ҳар хил занжир узунликдаги ва деацетиллаш даражасига эга бўлган хитин ва хитозаннинг электрон характеристикаларини ҳисоблаш ва реакцион қобилиятини башорат қилиш имкониятини бериши билан белгиланади. Бундан ташқари, яратилган хитозан, карбоксиметилхитозан полимер занжирларининг агрегацияларининг модели, хитозан-аскорбин кислота тизимида ўзаро таъсирлашув модели, шу каби тизимларни ўрганишда фундаментал асос сифатида қўллаш имкониятини беради.

Тадқиқот натижаларнинг амалий аҳамияти улар ёрдамида экспериментаторлар учун ўрганилаётган объектларнинг хоссаларини олдиндан айтиб бериш мумкинлиги билан ҳамда полисахаридлар асосидаги полимер тизимларнинг ҳар хил характеристикаларини баҳолаш, полимер тизимларда содир бўладиган ҳодиса ва жараёнларни ўрганиш учун фойдаланиш мумкинлиги билан изоҳланади. Натижалар, шунингдек полимерлар физикаси, ҳамда наноструктура ва наноматериалларни ўрганувчи янги соҳа конденсирларган ҳолат физикаси соҳаси учун фойдали бўлиши мумкин.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Хитин, хитозан ва унинг ҳосилаларининг электрон хоссаларини молекуляр моделлаштириш ва уларнинг реакцион қобилияти билан тузилиши орасида боғлиқлигини аниқлаш асосида:

полимер тизимларнинг хоссаларини квант-кимёвий моделлаштиришнинг назарий асослари ва компьютер моделлаштириш усули бўйича олинган натижалар 19-03-00348 рақамли «Закономерности формирования композитных хитозановых гелей с металлическими наночастицами в растворах угольной кислоты под высоким давлением» Россия илмий фонди грантида хитозан гелларида металл нанозаррачаларининг шаклланиш қонуниятларини яратишда фойдаланилган (Москва давлат университетининг 2019 йил 26 июндаги маълумотномаси). Илмий натижаларнинг қўлланилишини хитозан билан металл нанозаррачалар орасидаги таъсирлашувнинг моделини ва қонуниятларини яратиш имконини берган;

хитозан-эритувчи, хитозан-хитозан таъсирлашуви, хитозаннинг амин гуруҳлари протонланишидаги боғловчи молекуляр орбиталлар (ҚБМО) ва ажратувчи молекуляр орбиталлар (ЮБМО) фарқларининг компьютер моделлаштириш усули 02.А03.21.0006 рақамли «Радиационная физика функциональных материалов» Россия илмий фонди грантида хитозаннинг адсорбцион хоссаларини таҳлил қилишда фойдаланилган (Урал Физика-технология Федерал университетининг 2019 йил 10 июндаги 33.05-32/36-сон маълумотномаси). Илмий натижаларнинг қўлланилиши протонланган аминогуруҳ тутган хитозан занжирларнинг электрон характеристикаларини ўрганиш қонуниятини аниқлаш ва углерод нанотрубкаларнинг адсорбцияси таъсирини ўрганиш имконини берган;

квант-кимёвий усуллар ёрдамида ишлаб чиқилган компьютер моделлаштириш ВА-ФА-Ф-6-010 рақамли «Табий бирикмалардаги гетероатомлар: молекуляр ўзаро таъсир, рецепторларни таниб олиш, фармакофорлар» илмий лойиҳасида бинар эритмаларда барқарор гетеромолекуляр тузилмаларнинг оптик хусусиятларини аниқлашда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг 2019 йил 27 июлдаги 4/1255-2039-сон маълумотномаси). Илмий натижаларнинг қўлланилиши табиий бирикмаларда донор-акцептор характеристикаларига гетероатом таъсирини аниқлаш имконини берган;

полимер тизимларининг хоссаларини квант-кимёвий моделлаштириш Ф-7-52 рақамли «Кўп компонентли полимер ва полимер-силикат наногибрид тизимларининг термодинамик хусусиятлари» ва А-12-57 рақамли «Нанодисперс кремний ишлаб чиқишнинг зол-гел технологияси» лойиҳаларда полимер-нанодисперс кремнезем тизимлардаги механизмларни назарий асослашда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2019 йил 29 июлдаги 89-03-2840-сон маълумотномаси). Илмий натижаларнинг қўлланилиши полимер-кремнезем тизимида молекулалараро таъсирлашувини аниқлаш ва нанодисперс кремнеземнинг электрон характеристикаларини баҳолаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 19 та халқаро ва Республика илмий анжуманларда муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг чоп этилганлиги. Диссертация мавзуси бўйича 39 та илмий ишлар нашр қилинган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 16 та илмий мақола ҳорижий ва маҳаллий журналларда.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация кириш, олти боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат. Диссертациянинг ҳажми 190 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ ҚИСМИ

Кириш қисмида диссертацияда ишининг долзарблиги асосланган, тадқиқот мақсади ва вазифалари, ҳамда объект ва предметлари шакллантирилган, тадқиқотнинг объекти ва предмети келтирилган диссертация ишининг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиялар тараққиётининг устувор йўналишларига мувофиқлиги ва ишончилиги белгиланган, тадқиқотларнинг илмий янгилиги, амалий натижалари ва аҳамияти уларнинг амалиётга жорий қилинганлиги тавсифланган, чоп қилинган ишлар ва диссертация структураси ҳақида маълумотлар берилган.

Диссертациянинг **«Полимер тизимларини компьютер моделлаштириш методикаси ҳақида умумий тушунчалар»** номли биринчи бобда кичик молекуляр полимер системалар ва нанотизимларнинг компьютер моделлаштириш борасидаги замонавий усулларига оид адабиётлар таҳлили келтирилган. Квант-кимёвий усуллар, молекуляр динамика усуллари, ҳар хил тизимларнинг электрон структуралар ўзгариши ва уларнинг кимёвий бирикмалар реакцион қобилиятлари билан боғлиқлиги ҳақидаги маълумотлар келтирилган. Хитин ва хитозанни моделлаштиришнинг бир қатор омилларига оид адабиёт маълумотлари келтирилган. Мавжуд экспериментал ва назарий маълумотлар асосида вазифалар шакллантирилган. Мавзунинг долзарблиги асосланган, ҳар-хил узунликдаги хитозан ва унинг ҳосилалари электрон структурасини аниқлашда ва унинг деацетилланиш даражаси функционал гуруҳлар сони ва реакцион қобилияти билан боғлиқлигини ва бунинг натижасида самарали ҳусусиятларининг намоён бўлишида компьютерли моделлашнинг зарурлиги ҳақида хулосалар қилинган.

Диссертациянинг иккинчи боби **«Хитин ва хитозанни компьютер моделлаштириш»** полимерлар занжирида ҳар хил функционал гуруҳ тутган хитозаннинг конформацион таҳлили, динамик ва электрон хоссаларини ҳисоблаш усулларига оид, реакцион қобилиятнинг квант-кимёвий назариясига оид муаммолар муҳокамасига оид маълумотлардан ташкил топган.

Хитин (ХТ) ва хитозан (ХЗ) функционал гуруҳлари электрон тузилишлари ўзгариши билан боғлиқлиги, хитозан-сирка кислота тизимлари ва сув молекулалари қуршовидаги хитозан занжири моделининг электрон характеристикалари квант-кимёвий ҳисоблашлар орқали тадқиқ қилинди.

Ҳар бир полимер субстрати молекуласи умумий субстрат учун хос бўлган ягона ҳар хил реакцион қобилиятга эга спектрни (реакцион марказларни) ўзида акс эттиради.

Полимерларнинг реакцион қобилиятлари кўп омилларга боғлиқ бўлиб, бир қатор функционал гуруҳларининг мавжудлиги умумий тушунча ҳисобланади ва ҳозирги кунда полимерлар физикаси ва кимёси доирасида мазкур масаланинг фундаментал тушунчаларини ойдинлаштириш зарурати вужудга келди.

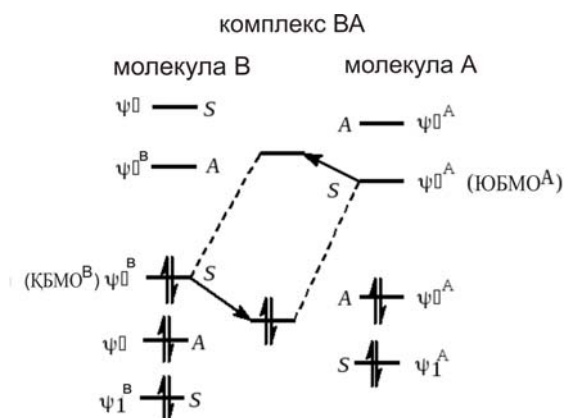
Электрон спектрларидаги ҳосил бўладиган қуйи эркин ва юқори банд

молекуляр орбиталлар энергиясидаги фарқ сифатида акс эттириладиган оралик тирқиш (щель), худди шундай тушунча ҳисобланади:

$$\Delta^0 = E_{\text{ЮБМО}}^0 - E_{\text{ҚБМО}}^0$$

Кичик молекулалар учун реакция қобилиятга оид мавжуд квант усуллар мавжудлигини шуни кўрсатадики, А молекуланинг В молекула билан таъсирлашишдаги реакция қобилияти аралаш системалар электронлари тирқиши ўлчамларига боғлиқ бўлади, яъни реакция оралик ҳолатдаги $[AB]$, комплекслари учун $\Delta \neq \Delta^0$ қиймат ўринли бўлади (1-расм). Бироқ полимерларнинг электрон структуралари бўйича янги тушунчалари ҳақида таклифлар мавжуд эди. Асосий ғоялар чегараланган зонадаги электронларнинг ҳолатига бағишланган, негаки полимерлар структурасидаги тартибсиз ҳолатлар билан (масалан, сополимер, ҳар хил функционал гуруҳлар сақлайди) алоқадор бўлади.

Янги тушунчалар полимерлар физикаси учун маълум бўлган эффектлар ҳақида, уларнинг бир қатор хоссаларини олдиндан айтиш имконини беради. Бироқ, Δ ва Δ^0 орасида номувофиқ боғлиқлик мавжуд бўлиши керак эди, аммо ҳамма ҳолатларда ҳам эмас. Демак, ҳисобланадиган $\Delta = f(\Delta^0)$ функция ечимга эга бўлмаган ва бу полимерлар физикаси доирасида актуал вазифа ҳисобланади.



1-расм. А ва В реагентдан иборат биргаликдаги системанинг чегара орбиталлари ($\Delta \neq \Delta^0$)

Маълум бўлган усуллар орқали кимёвий реакцияларнинг квант назариясини полимерларга қўллаган ҳолда умумий алгоритмларини муҳокама қиламиз. Демак, В молекуласининг А полимерига тўқнашиши содир бўлсин. Энг аввало полимернинг ҳужум қилувчи соҳасини ажратиш муҳим бу соҳа локал бўлади. Кейинчалик бу локал соҳанинг электрон структурасига мувофиқ содир бўладиган реакция алгоритмлари хусусида муҳокама қила оламиз. Юқоридаги алгоритмларга мувофиқ биргаликдаги системаларнинг ҳужум қилувчи полимернинг электрон спектрларида боғловчи ва ажратувчи орбиталларнинг оралик ҳолати Δ (ҚБМО_{умумлаштирилган}, ЮБМО_{умумлаштирилган}) – тирқишини ажратиб олиш зарур (1-расм).

Хулоса қилиб айтганда, умумий ҳолатда реакция қобилият хусусий тизим махсулотлари юқоридаги назария асосида ўрганилмаган, Δ катталиқ

ҚБМО ва ЮБМО қийматлари орқали функционал гуруҳлар сақлаган алоҳида полимерларни реакция қобилиятларини ва тажриба натижаларини муҳокама қилиш учун фойдаланилади.

Танланган моделлар учун кимёвий реакциялар доирасидаги вужудга келган тўсикни қуйидагича келтирамиз:

$$Q = Q_0 \left[1 - \frac{a^2}{k\Delta} \right] \quad (1)$$

$$a = \int \Psi_{\text{ҚБМО},A}^{(0)} \frac{\partial V}{\partial q} \Psi_{\text{ҚБМО},B}^{(0)} d\tau \quad (2)$$

Бу ерда (A) полимернинг тўлқин функцияси ва ҳужум қилувчи (B) молекулалари A ва B яқинлашган, кўзгалмаган ҳолати. Деярли яқинлашган ҳолатини инобатга олиб, (хатто B молекулага яқинлашган ҳолатида) полимернинг электрон структураси (бу учун ЮБМО), шундай бўлган ҳол учун аниқлаш зарур бўлади

$$\Psi_{\text{ҚБМО},A}^0 \rightarrow \Psi_{\text{ҚБМО},A}^{\text{BOEM}} \quad (3)$$

$$\Psi_{\text{ҚБМО},A}^{\text{BOEM}} = \Psi_{\text{ҚБМО},A}^0 + C \Psi_{\text{ЮБМО},A}^0 \quad (4)$$

$\Psi_{\text{ҚБМО},A}$ молекуляр орбиталларининг кўзгалган ҳолатининг қўшган ҳиссаси фақат A нинг ҚБМО ҳолат ўзгаришларини билдиради. A молекула бошқа ҳолатларига кам ҳисса қўшади, шу боис, масалан A нинг ЮБМО биринчи даражаси жуда юқорида ётади – бу реал вариант.

Эндиликда, квант механика назариясинидан фойдаланиб, C компонентни аниқлайлик (кўзгалган ҳолат назарияси).

$$C = \frac{\int [\Psi_{\text{ҚБМО},A}^{(0)} \Psi_{\text{ЮБМО},A}^{(0)} V] d\tau}{E_{\text{ҚБМО},A}^{(0)} - E_{\text{ЮБМО},A}^{(0)}} \quad (5)$$

Бу ерда V- кўзгалган ҳолат A полимерга B молекула орқали кириб келади. Барча (0) индекслар, қайсики B молекуланинг A молекулага жуда узоқ жойлашганида кўзгалишгача бўлган ҳолатни англатади.

Энди $\Psi_{\text{ҚБМО},A}^0$ ўрнига қуйидаги қийматни қўйиб ҳисоблаш зарур

$$\Psi_{\text{ҚБМО},A}^{\text{BOEM}} = \Psi_{\text{ҚБМО},A}^0 + C \Psi_{\text{ЮБМО},A}^0$$

Бу ҳолда қуйидагига эга бўламиз

$$a = \int \frac{\partial V}{\partial q} \Psi_{\text{ҚБМО},A}^0 \frac{\partial V}{\partial q} \Psi_{\text{ЮБМО},B}^{(0)} d\tau + C \int \frac{\partial V}{\partial q} \Psi_{\text{ЮБМО},A}^{(0)} \Psi_{\text{ЮБМО},B}^{(0)} d\tau \quad (6)$$

Энди, полимерлар учун танланган (a) виброн константанинг роли ва унинг макромолекулалар учун катталиги ҳақидаги муҳим саволни қараб чиқсак. (6)-формуладан иккинчи интегралнинг катталиги кўзгалмаган ҳолатдаги тўлқин функцияси $\Psi_{\text{ЮБМО},A}^{(0)}$ билан боғлиқлиги кўринади.

Эндиликда танланган константа кўзгалган ҳолатнинг тўлқин функцияси орқали ҳисоблана олади, яъни кўзгалган ҳолат даражаси ошиши билан

$$\frac{\langle \text{ЮБМО}_A^0 | V | \text{ҚБМО}_A^0 \rangle}{\Delta_0} \equiv C$$

пропорционаллик коэффициенти Δ_0 ҳам ортиб боради. Назарий физика асосларидаги умумий тушунчаларга кўра, ярим бир ҳил

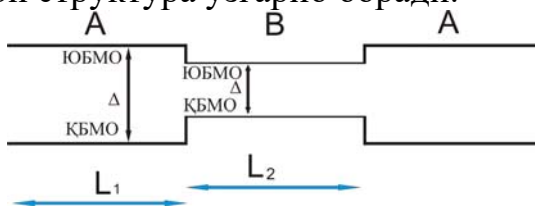
ўлчамли тизимлар тўлқин функциялари (юқори кўрсатилган) кўп омилларга (композицион тартибсизлик, конформациялар- асосий ҳолатда интеграл I (6) полимер электронларининг локаллашиши (λ), билан ортиб боради) боғлиқ ҳолда локаллашган ва делокаллашган бўлиши мумкин, яъни:

$$\partial I / \partial \lambda > 0.$$

Бироқ, λ нинг ($\partial \Omega / \partial \lambda < 0$) ортиб бориши билан А нинг локаллашган жойга мувофиқ келиши эҳтимоллиги (Ω) хужум қилувчи молекула В тоамонидан камайиб боради.

Шу боисдан реакциянинг умумий эҳтимоллиги I- Ω кўлайтмасига боғлиқ, ва λ катталигига боғлиқ ҳолда бир қатор жараёнларда максимумга эга бўлади $\lambda_{\max} \sim 1/L$, қайсики L-локалланиш узунлиги. Шундай қилиб, кимёвий реакцияларни оптимизациялаш ўзининг ўрнига эга экан. Айтиш мумкинки, макромолекулалардаги электронларнинг локаллашиши ҳақидаги қарашлар сополимерлар иштирокидаги ҳолатлар учун муҳим ҳисобланади (2-расм).

Агар сополимерларнинг электрон структурасини кўриб чиқадиган бўлсак, ҳар хил функционал гуруҳлари мавжуд бўлган мономер звеноларининг тақсимланишига мувофиқ электрон ўтиш оралиқлари Δ (ЮБМО-ҚБМО) электрон структура ўзгариб боради.



2-расм. А-В сополимернинг электрон тузилиши

Полимерларнинг реакция қобилиятининг, электрон спектрлардаги тирқиш (Δ_0) катталиги билан боғлиқлиги янги концепция орқали акс эттирилса, қуйидагилардан ташкил топади: кимёвий реакциянинг танланган назария доирасида икки тенгламали яқинлашиш (ЮБМО, ҚБМО), ҳар хил функционал гуруҳ сақлаган полимернинг функционал гуруҳлари, масалан полисахаридларда қўзғалган ҳолат учун (қўзғалган ҳолат назарияси асосида) танланган константа «а» қиймати орқали ифодаланадиган электроннинг антибат тирқиш ўлчамларига боғлиқ бўлади.

Бизнинг ҳолатимизда танланган константа қўзғалган ҳолатнинг тўлқин функцияси ва қўзғалиш даражаси пропорционаллиги асосида ифода этилади.

$$\frac{\langle \text{ЮБМО}_0^A | V | \text{ҚБМО}_0^A \rangle}{\Delta_0} \equiv c \quad (7).$$

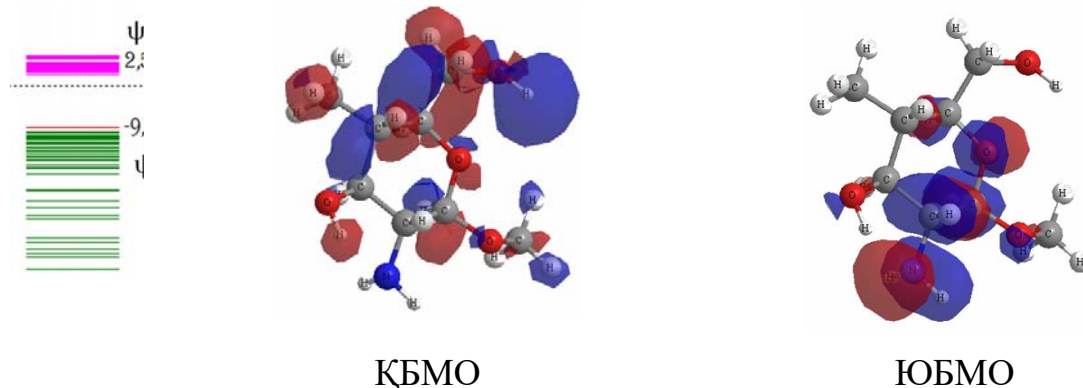
Ҳар хил функционал гуруҳлар тутган полимерларнинг реакция қобилиятининг квант тушунчаси, кимёвий жараёнларда реагентларнинг синергизмига асосланади, бироқ бир қатор яқин ҳолатлар учун индивидуал характерга эга.

Электрон спектрларнинг рақамли аниқланишида ва реакция қобилияти билан боғлиқ ҳолда, ХЗ молекуляр динамика ва квант кимёвий усуларни қўллаш ёрдамида компьютер моделлаштириб олинган моделларининг ҳар

хил характеристикаларининг ҳисоблашлари амалга оширилди.

Ҳисоблаш мақсадида Chem 3D дастур пакетидан, моделларни дастлабки йиғиш жараёнида ChemDraw (ChemBioOffice 2010 программа дастур) ва шунингдек, HyperChem 8.0 программа дастур (Хюкелнинг кенгайтирилган полиэмпирик усули, функционал зичлик усуларидан (Minimal-STO-3G).) фойдаланилди.

3-расмда хитозан мономер звеносининг молекуляр модели ва структураси келтирилган.



3-расм. Хитозан мономер звеносининг молекуляр модели, структураси ва ЮБМО ҚБМО орбиталларининг график кўриниши

Чегарали молекуляр орбиталлар ҚБМО ва ЮБМО, қоидага кўра кимёвий реакцияларда, электрон ва оптик характеристикаларида муҳим рол ўйнайди.

1-Жадвал

ХЗ ва ХТ нинг ҳисобланадиган электрон хоссалари

Моделли структура	ҚБМО, эВ	ЮБМО, эВ	ΔE , эВ
Хитозан мономер	2,5249	-9,4792	-12,059
Хитозан димери	1.4131	-9.8712	-11,3889
Хитин мономер	1.4327	-10.0918	-11,7833
Хитин димер	1.3055	-9.9262	-11,6952

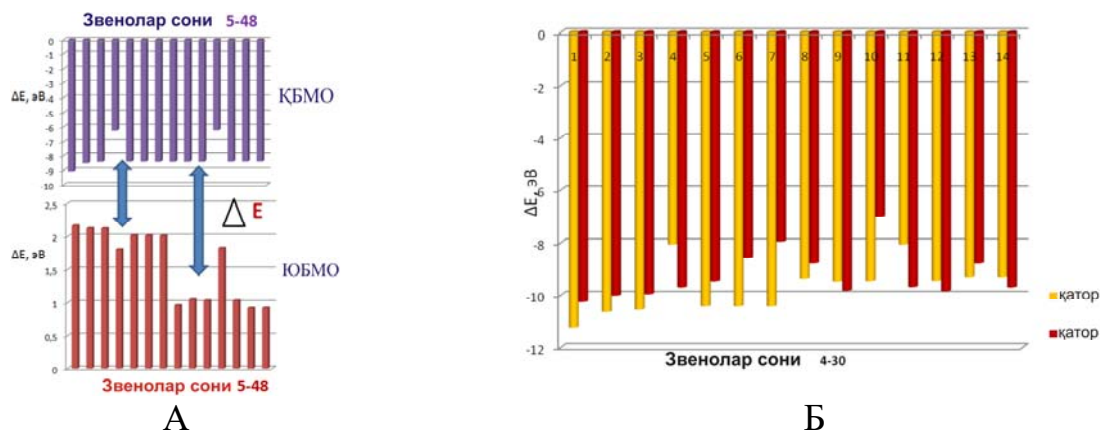
ХЗ нинг полуэмпирик AM1 усули билан олинган модели ҚБМО ва ЮБМО энергияларини характерлайди. Шу билан бирга, ХЗ ва ХТ мономер ва димер тузилишлари учун электрон характеристикалари ўзгаришини нисбий баҳолаш учун ҳисоблашлар ўтказилди.

Ҳисоблаш натижалари (1-жадвал), кўрсатишича ΔE кўрсаткичи ХЗ димер тузилиши учун камроқ қийматга эга бўлди, аммо ХТ димер тузилиши учун бу кўрсаткич 0,3 эВ га ортиқ экани аниқланди.

ҚБМО ва ЮБМО орбиталларининг ҳисобланган энергиялари Малликен назариясига мувофиқ, ҚБМО (амин гуруҳи азот атомидаги) донор орбитали

зарядининг акцептор орбитал ЮММО комплекс узатилиши орасида боғлиқлик мавжудлигини кўрсатади (3-расм).

Молекуляр орбиталларнинг юқори бандлиги асосан азот атомларига мувофиқ келади, энг кам банд бўлмаган молекуляр орбитал карбоксил гуруҳида жойлашган кислород атомига мувофиқ келди.

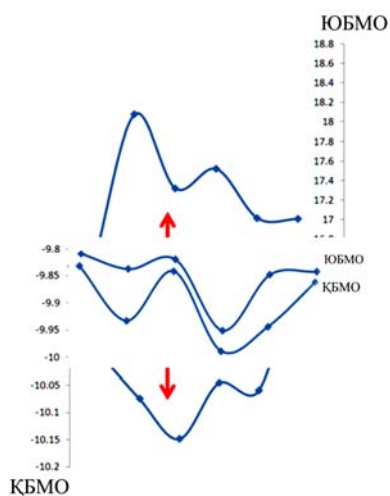


4-расм. а) Хитозан занжири учун энергетик оралиқ ўзгаришлари; б) ХТ ва ХЗ занжиридаги звенолар сонига мувофиқ энергетик фарқнинг ўзгаришлари

Умумий ҳолда электрон ўтишлар натижасида реакция қобилиятнинг ўзгаришларига олиб келувчи конфигурацион тузилиш билан боғлиқ бўлган, занжирда мономер звенолар сонининг ортиши ва камайиши ҳақида далолат берувчи, монотон характерга эга бўлмаган ХТ ва ХЗ энергия фарқлари аниқланди (4-расм).

ХЗ нинг электрон характеристикаларини аниқлашда фойдаланилган полуэмпирик квант-кимёвий метод натижалари занжир узунлиги ортиши билан реакция қобилият ўзгаришига олиб келувчи ҚБМО ва ЮБМО орбиталлари энергиялари ўзгаришларини кўрсатди.

ХЗ амин гуруҳларининг кўпчилиги зарядланган ҳолатда бўлсагина, $pH < 6$ ион кўрсаткичи қийматларида, эрувчанлик хоссасини намоён қилади.

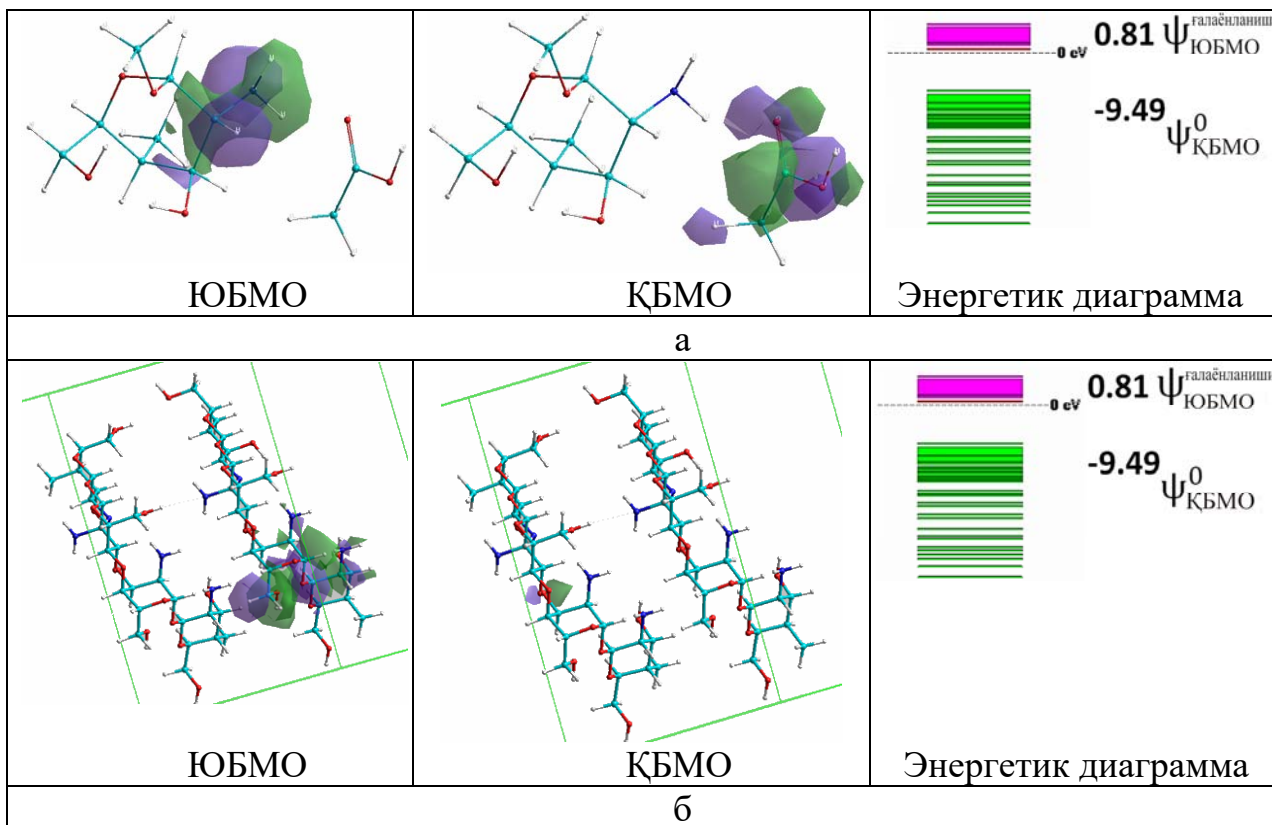


5-расм. Хитозаннинг протонланмаган (а) ва протонланган (б) аминогуруҳ ўзига олган занжир узунлигига электрон хусусиятларнинг боғлиқлиги

ХЗ занжирининг электрон характеристикалари Хюккелнинг кенгайтирилган усули ёрдамида ҳисобланди. 5-расмда ХЗ нинг ҳар хил узунликдаги занжирлари учун ҚБМО ва ЮБМО орбиталларининг ўзгаришлари келтирилган (мономер звенолари сони 2-7 интервалида).

Протонланган амин гуруҳлари сақлаган хитозан занжирининг электрон характеристикалари аниқланди. Олинган натижалар занжирдаги звенолар сони ортиши билан чекланган майдон кенглиги ўзгариши билан ички молекуляр водород боғланиш мавжудлиги сабабли монотон характерга эга бўлмаган конформацион ўзгаришлар юз бериши аниқланди, бироқ ҚБМО - ЮБМО ўртасидаги фарқнинг сезиларли камайиши кузатилди, бу катта реакция фаоллик протонланмаган ҳолда содир бўлишидан далолат беради (6).

Молекуляр динамика ва квант кимёси усуллари қўллаган ҳолда қарама қарши зарядланган ХЗ ва ацетат ионларининг сирка кислота эритмасида (ХЗ учун кенг тарқалган эритувчи иштирокида) таъсирлашишлари тадқиқ қилинди. Келтирилган комплекснинг электрон хоссалари ҳисоблаш натижаларига кўра, ацетат ионидаги бир қатор ЮБМО орбиталларнинг мавжудлиги унинг нуклеофиллигидан далолат беради, ҚБМО орбиталлари эса, хитозан звеноларида жойлашади, бу унинг электрофиллигини кўрсатади (6-расм). Тўлқин функцияси ўзгаради, кўзғалиш қуйидагича содир бўлади: $\Psi_{НСМО,А}^0 \rightarrow \Psi_{НСМО,А}^{ВОЗМ}$, $\Delta \neq \Delta^0$ га мувофиқ С кўрсаткичи ўзгаради (7), шунингдек полимер полимер таъсирлашуви юз беради.

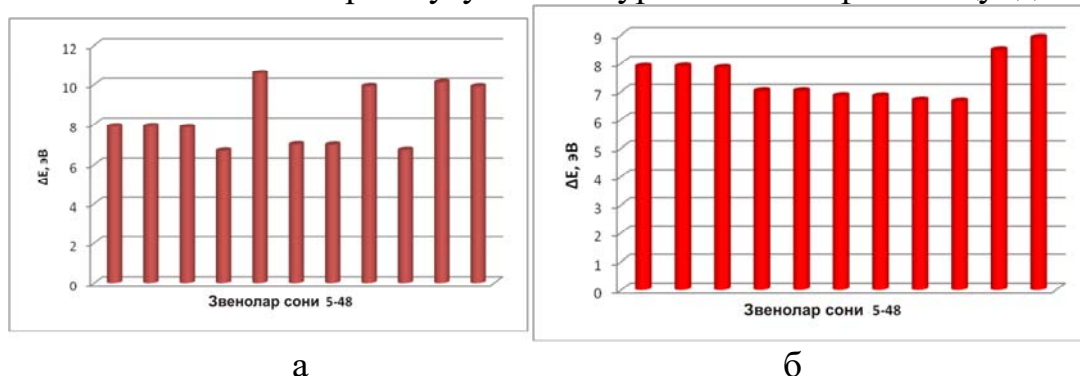


6-расм. Тизимларнинг электрон тузилиши а) хитозан-сирка кислота; б) хитозан-хитозан

Компьютер кимёси усуллари асосида хитозан структура модели тадқиқ қилинди, потенциал эгриси тузилди, макромолекуланинг конформацияси аниқланди, уларнинг умумий энергияси аниқланди, ҳар хил функционал гуруҳларнинг водород боғлари ҳосил қилиш имкониятлари кўрсатиб берилди. Ҳисоблашлар давомида ХЗ занжирининг амин гуруҳлари протонланиши билан электрон структураси ўзгаришлари кўрсатилди.

Натижаларга кўра, полимернинг электрон структураси функционал гуруҳлар миқдори билан боғлиқлиги аниқланди, таркибида ацетамид гуруҳлари сақлаган ХЗ сополимери бунга мисол бўлади.

Шунингдек, олдимизга ҳар хил деацетилланиш даражасига (ДАД) эга бўлган хитозаннинг электрон тузулишини ўрганиш вазифасини қўйдик.



7-расм. ΔE (эВ) ўзгаришининг ХЗ занжири звенолар сонига боғлиқлиги а) ДАД 60-70% бўлган қийматлари учун б) ДАД 90% бўлган намуналар учун

ХЗ нинг юқори ДАД қийматларида “тенг қийматли” электрон тузилишли структурага эга бўлади (7-расм), занжирида ҳар хил миқдорда функционал гуруҳлар сақлаган ХЗ қараб чиқилганида, кичик ДАД га эга бўлган ХЗ га нисбатан юқори реакцион қобилиятга эга бўлишини изоҳлаш мумкин.

ХЗ димерларининг протонланган амин гуруҳлари учун бир қатор полуэмпирик квант-кимёвий усули ёрдамида аниқланган ўртача ΔE қиймати нисбатан кичик эканлиги аниқланди.

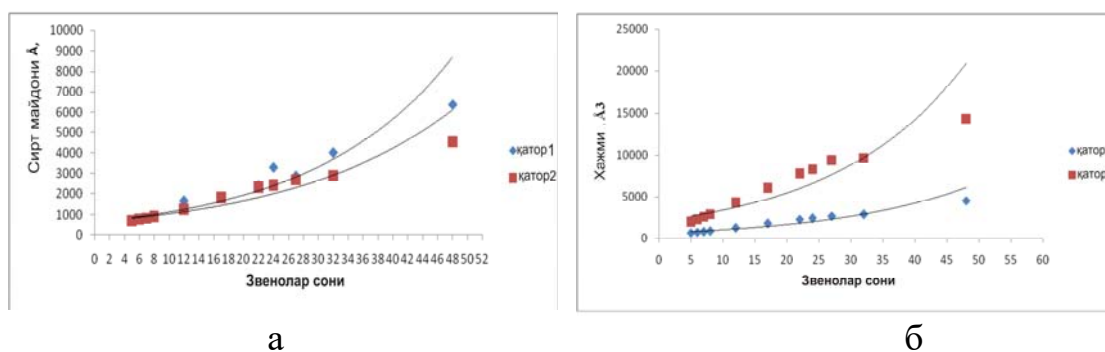
Ўрганилаётган полисахаридлар моделида электрон характеристикалари ўзгаришларининг қўшни мономер звенолари билан ва пираноза халқасида жойлашган функционал гуруҳлари миқдорига боғлиқлиги ўрганилди. Протонланган амин гуруҳлари ΔE нинг сезиларли ўзгаришига олиб келади, яъни ҚБМО – ЮМБО оралиғининг сезиларли қисқаришига ва бу келтирилган функционал гуруҳнинг электрофил алмашиниш реакцияларидаги фаоллигини оширади.

Маълумки, полимер занжирлари учун электрон ўтиш тирқиши занжир бўйлаб тақсимланади, турли хил функционал гуруҳларининг мавжудлиги полимерлардаги электронлар ўтиш оралиғи ҚБМО – ЮМБО ўзгаришига (кам ҳолларда) олиб келади. Бу квант тушунча ҳисобланиб, у реагентларнинг реакция жараёнидаги синергизми билан аниқланади, яъни нерегуляр тизимлар учун ишлаб чиқилган назариянинг бутун тенденцияларига мувофиқ келади. Полимерларнинг реакцион қобилиятларининг электрон тузулишига

боғлиқлигини янги назария таклифи қилинди. Асосий ғоя кимёвий реакцияларнинг виброн назарияси доирасида икки тенгламали яқинлашишга (ЮБМО, ҚБМО), ҳар хил функционал гуруҳ сақлаган полимернинг функционал гуруҳлари реакция қобилияти чекланган майдонда (зонада) электрон ҳолатларининг туташилари мавжудлиги полимер структурасининг нерегуляр ҳолати билан изоҳланади.

Полимерлар физикасининг замонавий тушунчалари иккала қуйи тизимнинг электрон ва атом тузилмалари ўртасидаги чуқур боғлиқликка асосланади. Худди шу омил, квази моноструктурали эканлиги сабабли, материал сифатида полимерларга ҳам амал қилади. Шу боис, оддий зонали моделларни био- ва синтетик полимер учун қўллаш имконини яратади. Бироқ, бу соҳадаги кўплаб тажрибаларни оддий майдон (зонали) модел асосида тушуниш қийин. Шу боис, полимерлар (гомо- ва гетеро структурали) атомли структурасидаги нерегулярликни принципиал ҳисоблаш талаб қилинадиган объектлардир. Ҳар хил полимерлар структуравий нерегулярлигининг турлича назарий моделлар билан боғлиқлиги Андерсон ва Слэтер-Костер (квант-кимёвий яқинлашиш) моделларига алоҳида аҳамият касб этади, бу полимерлар электрон тирқишлари (энергетик ўтиш оралиқлари) нинг янги концепциясига асос бўлди. Бу кимё ва полимерлар физикаси жараёнлари ҳақида (уларнинг реакция қобилиятлари ҳақида) янги маълумотлар олиш имконини беради. Шундай қилиб, гомо- ва гетерополимерлар электрон тирқишга эга бўлган материаллар (аморф ярим ўтказгичлар, юқори ҳароратни ўтказувчилар) билан тўлдирилишига олиб келади.

“Хитозан занжири агрегациясининг компьютер моделлаштирилиши” мавзусидаги диссертациянинг учунчи боби хитин ва хитозан молекулаларининг агрегацияси моделларини тадқиқ қилишга бағишланган. Мономер звенolari сони 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28 ва 30 бўлган хитин ва хитозан макромолекулалари моделлари тадқиқ қилинди. Ҳар хил узунликдаги хитозан заррачалари моделлари ҳосил қилинди, уларнинг шакл ва ўлчамлари макромолекулалар узунлигига боғлиқлиги келтирилди.



8-расм. а) Агрегацияланган ХЗ занжири юза ўлчамлари ўзгаришининг звенoлар сонига боғлиқлиги б) Агрегацияланган занжир ҳажми ўзгаришининг ХЗ занжири звенoлар сонига боғлиқлиги (1 – қатор ДАД 60-70%, 2 – қатор ДАД 90%).

Узунлиги кичик занжирли макромолекулалар узун занжирли молекулаларга нисбатан сфера шаклидаги тартибли ихчам заррачаларни хосил қилади (8-расм). ДАД нинг юқори даражаларида (90%) тезкор агрегация содир бўлади, шундан сўнг агрегацияланиш тезлиги камайиб боради, кўп миқдорда молекулалараро водород боғланиш вужудга келади, хитозан занжирининг зичроқ жойлашган агрегатлари шаклланиши сезиларли даражада тезлашади. ДАД агрегатларнинг шаклланиш тезлигига сезиларли таъсир қилади. Агрегатлар шаклланиш тезлигининг деацетилланиш даражасига боғлиқлиги аниқланди. Хитозан занжирининг агрегатланиши ДАД 70% бўлганда янада жадалроқ амалга ошади. Полимерлар молекуляр массаси, алоҳида молекуланинг агрегатланиш тезлигига таъсир қилмаган холда, дастлабки агрегатлар шаклланиш тезлиги билангина боғлиқ бўлади. Олинган маълумотлар зарур хусусиятларга эга бўлган заррачаларни олиш мақсадида турли хил молекуляр массали ва ацилланиш даражасига эга бўлган хитозандан фойдаланиш имкониятларини танлашга имкон беради. Заррачаларнинг ўзаро таъсир катталиклари: ўзаро таъсирлашишнинг максимал энергияси, сирт майдони, заррачалар ҳажми ҳисоблаб чиқилди. Хитин ва хитозан агрегатларининг катталиги узун полимер занжирларидан ташкил топган макромолекула узунлигига боғлиқлиги келтирилди. Олинган натижалар хитин ва хитозан агрегатлари хусусиятларини тавфсифлаш имконини берди, булар нафақат фундаментал ахамият касб этади, балки ушбу полимерлар асосида зарурий хоссаларга (ҳажмга, зичликга, тузилишга) эга бўлган дори воситаларини ташувчи воситалар сифатида қўлланилиши мумкин.

“Хитозан хосилаларини компьютер моделлаш” мавзусидаги тўртинчи бобда хитозаннинг сувда эрувчан хосиласи карбоксиметилхитозан (КМХЗ) нинг моделлаштириш натижалари келтирилган. Реакцион қобилиятни ва электрон хоссаларни тадқиқ қилинди, хитозанни карбоксиметиллаш реакциясида бориши мумкин бўлган уч хил реакция таҳлил қилинди ва бу уларнинг қўлланилиш соҳаларини аниқлашда муҳим омил ҳисобланади.

1-10 мономер звеноларидан ташкил топган N-КМХЗ молекулаларининг моделлари тузилди ва энергиялари ҳисобланди. ЮБМО ва ҚБМО энергия қийматлари фарқи ҳисобланди ва монотон характерга эга эмаслиги кўрсатилди, бу электрон зичликнинг бутун занжир бўйлаб бир хилда тақсимланмаганлигини кўрсатади ва ҳар бир молекула учун бу ўзгаришлар структуранинг геометриясига ва ички молекуляр водород боғлар миқдорига боғлиқ бўлади.

ҚБМО ва ЮБМОнинг ҳисобланган энергиялари Маликкен назариясига мувофиқ келувчи таъсирлашишлар мавжудлигини тасдиқланди. Комплекс заряд узатиш моҳияти ҚБМО донор орбитали электронининг акцептор орбитали ЮБМО га узатилиши билан амалга ошади.

Молекуляр динамик моделлаштириш N-карбоксиметилхитозан агрегатларининг хосил бўлиш энергияларини минимизациялаш ва статистик

маълумотларни таҳлил қилиш асосида кинетик параметрларини аниқлаш орқали амалга оширилади, моделлаштириш мақсадида 4 ва 8 мономер звенодан ва 3 - 6 звенодан таркиб топган занжир ўрганилган. N-карбоксиметилхитозан занжирларининг бир неча занжирлардан таркиб топган йирик агрегатларнинг ҳосил бўлиши ёки унчалик катта бўлмаган иккита занжирдан таркиб топадиган агрегатларнинг шаклланиш динамикаси макромолекулалараро водород боғлар миқдорига ва ҳосил бўлиш имкониятига асосланган бўлади.

Бошқариладиган ўлчамдаги металл нанозарраларни шакллантириш усуллари ишлаб чиқиш ва уларни ҳолисона баҳолаш долзарб ҳисобланади. Фотоника учун нанокомпозитлар ва биологик фаол қўшимчалардан доривор тизимларнинг транспорт шакллари гача бўлган тиббий мақсаддаги препаратларни яратишда хитозан истиқболли полимер ҳисобланади. Хитозаннинг таркибида амина-, гидроксил гуруҳлар мавжуд бўлган элементар звено тузилиши унинг полифункционаллиги, яъни бир вақтнинг ўзида прекурсорларни тикловчи ва ҳосил бўлаётган нанозарралар стабилизатори ролида иштирок этиш қобилиятини таъминлайди. Хитозан-металл тизимларини молекуляр динамик моделлаштириш ўтказилди. Ҳисоб-китоблар жараёнида хитозан комплекслари ҳолатида когезия энергиясининг энг кичик қийматлари ҳар хил турдаги мис билан, хитозан комплекслари ҳолатида эса кобальт иони ХЗ углевод циклида кислород билан бириккан иккинчи турдаги кобальт эканлига аниқланди. Металл зарралари стабилизацияси полимер-заррача комплекслари ҳосил бўлиши ва хитозаннинг нопротонлашган аминогуруҳлар ҳисобига таъминланади, полисахариднинг гидроксил гуруҳлари иштироки ҳам истисно этилмайди.

Хитозаннинг сувда эрувчан ҳосилаларини олишнинг асосий усуллари дан бири бу унинг турли органик кислоталар билан ўзаро таъсири ҳисобланади. Масалан, биологик фаол аскорбин кислота билан сув муҳитида ўзаро таъсирида сувда эрувчан тузлар хитозан аскорбатларини олиш мумкин. Аскорбин кислота ва баъзи табиий аминокислоталарнинг ҳосилалари ҳам биологик фаолликни номоён қилади. Бироқ, хитозан ва аскорбин кислотанинг ҳосилаларини олиш жараёнида турли экспериментал ишларнинг муаллифлари хитозан-аскорбин кислота ўзаро таъсирининг ҳар хил турлари ҳосил бўлишини тахмин қилади. Ўрганилаётган тизимда мумкин бўлган ўзаро механизмларни ўрганиш мақсадида биз томондан хитозан-аскорбин кислота тизимини моделлаштириш бажарилди.

Хитозаннинг аскорбин кислота билан молекуляр-динамик ва квант-кимёвий ўтказилган тадқиқотлар маҳсулотларни олиш жараёнида хитозан-аскорбат кислота ўзаро таъсирининг ҳар хил турлари эҳтимоли мавжудлиги тўғрисида хулоса чиқариши мумкин. Шундай қилиб, адабиётларда хитозаннинг кетокислоталар билан ўзаро таъсири хусусияти тўғрисида маълумотлар бир хил хулоса бермади ёки заряд ўтказилиши билан комплекс ҳосил бўлиши ёки имин, амид ёки мураккаб эфир ҳосил бўлган ҳолда конденсация ҳосил бўлиши содир бўлади.

“Электрон тузилмани моделлаштириш учун квант-кимёвий ҳисоб-китобларни синовдан ўтказиш ва турли бирикмалар учун реакция қобилиятини ўрнатиш” бешинчи бобда целлюлоза ва унинг ҳосилаларининг электрон ҳусусиятларини ҳисоблаш натижаларини тақдим этади. Полисахаридларнинг электрон тузилишининг ўзгаришида турли ҳил алмашинувчилар мавжудлигининг таъсирини ўрганиш шуни кўрсатдики, алмашинувчилар функционал гуруҳлари ва уларнинг миқдори электрон тузилишидаги энергия тирқишининг торайишига ва бу ўз навбатида реакциянинг кучайишига олиб келади.

Шунингдек, ушбу ёндашув баъзи полиолефинларнинг электрон ҳусусиятларини ҳисоблашда синовдан ўтказилди. Полиизобутилен, винилбензол, поливинилхлорид ва поливиниламин учун ҳар ҳил узунликдаги полиэтилен занжирлари ва 10 бирлик занжирлар учун квант-кимёвий усул билан ҳисобланган энг паст эркин молекуляр орбиталарнинг энергияларни фарқи тўғрисида ҳисобланган маълумотлар келтирилди. Ҳисобланган маълумотлардан кўриш мумкинки, полиэтилен учун энергетик тирқиш энергия фарқи бир оз ўзгаради, аммо занжирлар сони 40 дан бошлаб, бу бўшлиқ -14.16 эВдан -10.84 эВгача сезилари даражада камаяди.

Учинчи авлод қуёш батареяларида ишлатиладиган бирикмаларининг электрон ҳусусиятларини баҳолаш натижалари ҳам келтирилган. Полиқўшма полимерларнинг таркиби, энергия ва транспорт параметларини ҳисоблашнинг квант кимёвий усуллари таҳлили ўтказилди. Ҳисоб-китоблар шуни кўрсатадики, электрон зичлигини функционал усулда ҳисоблаш орқали моддаларнинг молекуляр ҳусусиятларини, хусусан, ионланиш потенциалини тахмин қилиш мумкин.

Шунингдек, органик-ноорганик перовскитлар ва улар асосида яратилган фотоэлектрик қурималарнинг радиацион деградацияси ҳақида кетма-кет босқичларни: радиация дефектнинг шаклланиши, радиация-стимулланган билан молеллаштириш вилинган диффузия ва нуқсонлар орасидаги квазикимёвий реакциялар ўрганилган. Ушбу кетма-кет босқичларни амалга оширишда иккита таъсир юзага келади: тақиқланган зонада электрон спектр ўзгариши ва интерференцияларнинг геометрияси. Ушбу таъсирларнинг иккаласи ҳам перовскит материаллар ва қурилмаларнинг фотовольтаик параметларига тубдан таъсир қилиши мумкин. Дефектларнинг шаклланиш жараёнлари учун йод таркибидаги элементларнинг валент ва субвалент зоналарнинг нурланиши билан ионлаш ва йод зарраларининг панжара атомларига икки босқичли энергия ўтказиш йули билан эластик жой алмашиниши муҳим аҳамиятга эга эканлиги кўрсатилди радиацияли диффузия учун нуқсонларни алмаштиришни рағбатлантиришнинг энг муҳим каналлари чуқур даражадаги марказларни турли ҳил зарядлашдир.

Таклиф этилаётган квант-кимёвий модел жараёнлари тасвирлаш ва моддаларнинг фотокимёвий ва фотоэлектрик ҳусусиятларини башорат қилиш имконини берди ва нанотизимларга ҳам қўлланиши мумкин.

“Тажриба маълумотларини тасвирлаш учун электрон тавсифларни моделлаштириш натижаларидан фойдаланишнинг баъзи жиҳатлари” деб номланган олтинчи бобда ХТ деацетиллаш реакцияси бўйича тажриба маълумотларини тасвирлаш, ХЗ иштирокида эҳтимолли реакцияларни муҳокама қилиш, чўктириш коацервация усулида ХЗ нанозарраларни ҳосил қилиш учун квант-кимёвий ва молекуляр динамик ҳисоб-китоблар натижалари келтирилган. Шунингдек, карбоксиметил ҳосилаларни олиш бўйича тажриба маълумотлари билан моделлаштириш боғлиқлиги ҳамда уларнинг асосида нанозарраларни олиш натижалари муҳокама қилинди. Металлар билан ўзаро муносабатларга таъсир қиладиган ХЗ электрон тузилиш параметрлари белгиланди. Шунингдек, пахта уруғи бўклишига биологик фаол полимерларнинг таъсирини ўрганиш учун феноменологик ёндашувлар ва синергетика усуллари қўлланиши муҳокама қилинди. Ҳисоб-китоблар натижалари униб чиқишдан олдин уруғ билан сув сорбцияси тезлиги ва полимер плёнканинг намлик билан тўйинганлик даражасини аниқлашга имконини берди.

Тандем макромолекуляр тизим (полимер плёнка билан қопланган уруғ) учун синергетик ёндашув (хотира функцияси усули) асосида сорбция каби ҳолат ўрганилди. Ушбу асосда сув молекулаларининг тандем тизими марказига кўп босқичли кириши ўрганилади. Тажрибалар шуни кўрсатдики, уруғларнинг сувни энг кўп ютиши ва пахта илдизи ўсиши кузатувларнинг бутун вақтида УЗХИТАН ва хитозан қўлланилган ҳолдаги вариантларида яхши натижага эга эканлигини кўрсатилди.

Хитозаннинг электрон тузилишини компьютерда моделлаштириш натижалари бўйича маълумотлар хитозан аминогуруҳларини протонлаштиришда электрон тирқиш торайишини кўрсатди, бунинг оқибатида хитозан электрофил хусусиятини намоён қилади, бу хужайраларнинг манфий зарядланган юзалари билан ўзаро таъсирини таърифлайди. Бундай ўзаро таъсир хужайранинг алмашинув жараёнларини ташқи муҳит билан нормал ишлашини бузади, цитоплазматик мембрана ўтказувчанлигини ўзгартиради, бунинг натижасида хужайрадан моддаларнинг чиқиб кетиши кучаяди. Шундай қилиб, энг юқори антимиқроб фаолликка эришиш учун хитозан эркин аминогуруҳларнинг юқори миқдорига эга бўлиши лозимлиги аниқланди.

Юқори ДАД билан хитозаннинг макрозанжиридаги мусбат зарядларнинг юқори концентрацияси микроорганизмларнинг хужайрали девори юзаси билан энг мустаҳкам боғланиши ҳосил бўлишига олиб келади. Ҳисоб-китоблар натижалари кўрсатганидек, турли ДАД хитозан занжирларининг реакцион қобилиятини баҳолашда электрон тузилманинг ўзгариши хитозаннинг катта ДАД занжирлари кичик ДАД занжирларга нисбатан бир хил электрон тузилмага эга эканлигини кўрсатди. Бундай ўзгариш хитозан занжирларида мусбат зарядларнинг янада катта миқдорини киритади.

Тузилмали бир хил эмаслиги аралашмада турли молекулаларнинг миқдорий нисбатлар аниқланиши ва идентификация қилиниши, шунингдек

уларнинг физикавий-кимёвий, тузилмали ва электрон хусусиятлар ҳамда биологик фаоллик ўртасидаги аниқроқ боғланиш ўрнатилишини қийинлаштиради. Бунинг барчаси хитозан полимернинг тузилиши/хусусиятлари доираларини кенгайтириш, тадқиқотларни хитозаннинг янада самарали шакллари қидириш ва олишга йўналтириш, биологик фаолликни намоён қилишда хужайрали ва молекуляр даражада тирик организмлар билан хитозан ўзаро таъсирининг ўзига хос хусусиятларини янада аниқроқ аниқлашга ёрдам беради.

Электрон хоссаси нуқтаи назаридан полимерларнинг реакцион қобилияти бўйича тадқиқотларимизда иккита асосий жиҳатдан фойдаланилган:

1. Иккита кичик молекуланинг реакцион қобилиятини (Берсукер ва бошқалар назарияси) квант назариянинг натижаси сифатида, кичик молекула + полимер каби шунақа объектларда (соддалик йўқолиши мумкин бўлмаган даражада) фойдаланиш мумкин.

2. Полимернинг якка тартибдаги хоссаси – хусусий электрон тирқиши (Δ_0) мавжудлиги сабабли, реакция вақтида бошқарувчи тизимнинг (кичик молекула+полимер) умумий спектри учун Δ тирқишдан фойдаланилади, Δ полимернинг якка тартибдаги хусусияти Δ_0 билан қандай боғлиқ бўлиши мумкин, бу виброн константани ҳисоблашда иккинчи тартибли уйғониш назариясини бажариш имконини беради, ушбу ҳолатда у уйғонган.

ХУЛОСА

«Хитозан ва унинг ҳосилаларининг “тузилиши- хосса”сини компьютер моделлаштириш» мавзусидаги докторлик диссертацияси бўйича олиб борилган тадқиқотлар бўйича қуйидаги хулосалар тақдим этилади:

1. Илк бор кимёвий реакцияларнинг виброн назарияси доирасида (қуйи эркин молекулар орбитал (ҚБМО), юқори банд молекуляр орбитал (ЮБМО)) полимерларнинг функционал гуруҳларининг реакцион қобилияти электрон спектрдаги тирқиш катталигига боғлиқлиги янги концепцияси илгари сурилган;

2. Маълумотлар ярим эмпирик усулда ҳисобланган деацетиляциялаштиришнинг турли узунликдаги ва даражадаги хитозан занжирлари учун электрон тавсифлар (ҚБМО ва ЮБМО орбитали) таҳлили илк бор ўтказилди. Хитозан занжирида бўғин сонидан энергия фарқи ўзгариши кўрсатилган, монотон бўлмаган хусусиятга эга, бу электрон тузилмага занжирдаги мономер бўғинлари сони кўпайиши таъсири ва тегишли тарзда электрон ўтиш енгиллиги оқибатида реакцион қобилият ўзгариши ҳақида дарак беради.

3. Илк бор хитин, хитозан ва карбоксиметилхитозаннинг агрегацияланган зарраларнинг шакли ва ўлчами, ҳосил бўлиш тезлиги, полисахаридларнинг тузилиш характеристикалари хитозандаги протонланган аминокруҳлар миқдори, деацетилланиш даражаси, карбоксиметилхитозан

занжири узунлиги ва алмашилиш даражаси билан боғлиқлиги кўрсатилган. Бунда карбоксиметилхитозан агрегатлари хитозан агрегатлари нисбатан, занжирлар орасидаги кўп миқдордаги водород боғлар ҳисобига, ихчам тузилишга эга эканлиги ҳисоблаб топилган;

4. Илк бор хитозаннинг аскорбин кислотаси билан ўзаро таъсирлашуви бўйича молекуляр-динамик ва квант-кимёвий тадқиқотлар олиб борилган ҳамда термодинамика ва квант кимёси нуқтаи назаридан хитозан-аскорбин кислотасининг турли хил ўзаро таъсирлашуви мавжудлиги кўрсатилган.

5. Ушбу ёндашув электрон тузилмани моделлаштириш целлюлоза ва унинг ҳосилалари, баъзи полиолефинлар, шунингдек қуёш элементларида қўлланиладиган бирикмалар учун реакция қобилиятни ўрнатиш бўйича синовдан ўтказилган. Турли ўриндошларнинг бирикмалар электрон тузилмасига таъсирининг тадқиқоти шуни кўрсатдики, ўриндошларнинг функционал гуруҳлар электрон тузилмани ўзгартиради ва реакция қобилиятни оширади ёки камайтиради.

6. Хитозаннинг электрон тузилмасини компьютер моделлаштириш натижалари бўйича маълумотлар хитозан аминогуруҳларини протонлаштиришда электрон тирқиш торайишини кўрсатди, бунинг оқибатида электрофил хусусиятини намоён қилади, бу бактериал ҳужайраларнинг манфий зарядланган юзалари билан ўзаро таъсирини тавсифлайди. Ҳисоб-китобларнинг натижалари билан турли ДАДнинг хитозан занжирларининг реакция қобилиятини баҳолашда электрон тузилма ўзгариши кўрсатилган, катта ДАД мавжуд бўлган хитозан занжирлари кичик ДАД мавжуд бўлган занжирларга нисбатан анча текис электрон тузилмага эканлигини кўрсатган. Бундай ўзгариш хитозан занжирларида аминогуруҳлар сони катта миқдорини киритади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.27.06.2017.К/ФМ/Т.36.01
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ПРИ ИНСТИТУТЕ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ**

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ

НУРГАЛИЕВ ИЛЬНАР НАКИПОВИЧ

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ «СТРУКТУРА-СВОЙСТВО»
ХИТОЗАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ**

01.04.06 – Физика полимеров

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
ДОКТОРА (DSc) ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК**

Ташкент-2019

Тема диссертации доктора наук (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2017.1.DSc/FM31.

Докторская диссертация выполнена в Институте химии и физики полимеров.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (polchemphys.uz) и информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziyo.net.uz).

Научный консультант:

Рашидова Сайёра Шарафовна

доктор химических наук, профессор,
академик

Официальные оппоненты:

Хохлов Алексей Ремович

доктор физико-математических наук,
профессор, академик РАН

Матрасулов Даврон Урунович

доктор физико-математических наук,
профессор

Адылова Фатима Туйчиевна

доктор технических наук, профессор

Ведущая организация

Национальный Университет Узбекистана

Защита диссертации состоится «___» _____ 2019 года в ___ часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.K/FM/T.36.01 при Институте химии и физики полимеров. (адрес: 100128, г.Ташкент, ул. А. Кадыри 7-б. Тел.:(+99871)241-85-94, факс: (+99871) 241-26-60, E-mail:polchemphys.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института химии и физики полимеров (зарегистрирована за № ____). адрес: 100128, г. Ташкент, ул. А. Кадыри 7-б. Тел.:(+99871) 241-85-94, факс: (+99871) 241-26-60.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2019 года.

(реестр протокола рассылки № ____ от «___» _____ 2019 года.)

Т.М. Бабаев

Председатель научного совета по присуждению
ученых степеней, д.х.н., профессор

А.А. Атаханов

Ученый секретарь научного совета по
присуждению ученых степеней, д.т.н., с.н.с.

Г. Рахманбердиев

Заместитель Председателя научного семинара
при научном совете по присуждению
ученых степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора наук (DSc))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время особое внимание уделяется использованию молекулярного моделирования как инструмент для изучения свойств макромолекул, их наночастиц и химических реакций с их участием. Одной из важных задач в исследованиях, проводимых в области прогнозирования свойств высокомолекулярных систем является использование математических и компьютерных расчетных методов, которые расширяют круг возможностей в описании и предсказании свойств высокомолекулярных соединений.

В настоящее время в мире ведущими исследователями сделан ряд важных открытий, связанных с темой диссертации и определяющих ее актуальность и востребованность. Особое внимание уделяется изысканиям в области получения биологически активных полисахаридов и наночастицам на их основе, которые широко применяются в различных сферах. Интенсивно развиваются и внедряются методы молекулярной динамики в науках о материалах, физике полимеров, минералогии, астрофизике, теории взрыва и др. Одной из приоритетных задач является проведение целенаправленных исследований в таких направлениях, как изучение электронной структуры, физико-химических процессов, таких как перенос электрона, изменение энергии в полимерных системах; разработка новых алгоритмов и моделей для расчета и предсказания физико-химических, физико-механических и биологических свойств полимеров; расширение возможностей методов компьютерной химии для дизайна и прогнозирования свойств новых полимерных систем на основе полисахаридов и их производных; развитие таких направлений как нанохимия, нанофизика и нанотехнология высокомолекулярных соединений для получения моделей биологически активных природных полимеров.

В нашей Республике уделяется большое внимание изучению синтеза и исследованию биологически активных синтетических и природных полимеров, в том числе полимерметаллокомплексов. Определены задачи по развитию науки и образования в стране, а также внедрение результатов фундаментальных исследований в практику. В Стратегии¹ действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017-2021 гг.: для выполнения поставленных задач является важным исследование электронных характеристик полимеров, содержащих различные функциональные группы, получение моделей проявления биологической активности полисахаридов, нахождение эффектов общей теории строения полимерных систем и прояснение природы проявления уникальных свойств полисахаридов и их производных.

Данная диссертационная работа в определенной мере служит реализации задач, утвержденных в государственных нормативных

¹ Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

документах, в Указах Президента Республики Узбекистан за № УП-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 7 февраля 2017 года, а также в «Дорожной карте основных направлений структурных реформ в Узбекистане на 2019-2021 годы», опубликованной правительством Республики Узбекистан 29 ноября 2018 года.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики Узбекистан VII «Химия, теоретические основы химической технологии, нанотехнологии».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации. Исследованиями теоретических интерпретаций экспериментальных исследований и компьютерным моделированием различных свойств природных полимеров, а также наносистем на их основе, занимаются ведущие научно-исследовательские центры и высшие учебные заведения, такие, как Unilever Centre for Molecular Science Informatics (США), University Chemical Laboratory (США), University of Cambridge (США), Университет Британской Колумбии (Канада), University of Strasbourg (Франция), Department of Applied Physics (Индия), Institute of Nanotechnology at Karlsruhe Institute of Technology (Германия), Центр «Биоинженерия» (Россия), Институт проблем химической физики (Россия), Московский Государственный Университет (Россия), и др.

В результате научных исследований по моделированию полимерных систем, определены свойства линейных и сетчатых полимеров, разработаны методы компьютерного синтеза полимеров с заданными свойствами, разработана гибридная вычислительная система для моделирования полимерных систем (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Россия), разработаны топология и теории графов для моделирования свойств полимеров (Dow Chemical, Energy Conversion Devices, University of California, США), получены модели биомолекулярных и полимерных систем методами молекулярной динамики, разработаны методы моделирования на разных пространственных и временных масштабах Московский Государственный Университет, Россия), разработаны методы моделирования полимерных растворов жесткоцепных макромолекул и методы полимерной информатики (Swinburne University of Technology, Melbourne, Австралия), разработаны и внедрены методы статистической механики и динамики сложных полимерных систем (Институт высокомолекулярных соединений, Россия), разработан метод изучения молекулярной структуры и конформационной динамики хитозана (University of Zurich, Швейцария), разработаны топологические дескрипторы для прогнозирования свойств полимерных систем (Институт химии и физики полимеров, Узбекистан).

В настоящее время в мире по теории и моделированию полимерных систем проводятся исследования в ряде приоритетных областей, в том числе,

исследование структуры и динамики сетчатых и разветвленных полимеров, блоксополимеров и их смесей; моделирование дендримеров, жидкокристаллических полимерных систем, полимерных композитов и комплексов; развитие теории и моделирования сложных биополимерных и наноразмерных систем; исследование влияния внешних полей на структуру и динамику полимеров; исследование электронной структуры полимерных систем.

Степень изученности проблемы. Изучение и моделирование природных полимеров, их комплексов и производных, а также расчет и моделирование физико-химических характеристик синтетических полимеров проведено многими учеными, в том числе и американскими (D.W. Van Krevelen, N. Adams, J. Vicerano), российскими (А.Р. Хохлов, А.А. Аскадский, К.В. Шай тан, Н.К. Балабаев, А.Л. Рабинович, П.Г. Халатур, С.В. Люлин, Люлин А.В., Т.М. Бирштейн, А.А. Даринский), немецкими (F.H. Stillinger, Th. A. Weber, R. Goetz, R. Lipowsky), японскими (S. Ihara, S. Itoh, J. Kitakami), китайскими (L. Qi, W.L. Young, S.B. Sinnott). Однако, влияние электронной структуры на реакционную способность полимеров, содержащих в структуре различные функциональные группы, должным образом не изучено.

Описания модели биологических молекул, в частности протеины, с использованием гибридных методов квантовой механики и молекулярной механики, исследовали и обсуждали многие ученые, в том числе английские (М. Левитт, М. Карплус), американские (Э. Мак-Кэммон, М. Карплус), израильские (Ш. Лифсон), французские (Л. Верле) и другие. Однако подробное изучение структуры полисахаридов и исследование связи электронной структуры с реакционной способностью полимеров не упоминалось.

Синергетика биологических процессов изучалась многими учеными, германскими (Г. Хакен), бельгийскими (И. Пригожин, Р. Дефей, И. Стенгенрс), российскими (Н.Н. Моисеев, В.И. Арнольд, М.В. Волькенштейн), узбекистанскими (Б.Л. Оксенгендлер, Н.Н. Тураева), необходимо отметить работы использованию метода инкрементов для расчета физико-химических свойств полисахаридов (Р.С. Тиллаев, С.Ш. Рашидова, У.Н. Мусаев, Х.И. Акбаров). Исследования по корреляции структуры мономеров с их активностью в радикальной полимеризации, применившими для этих целей метод регрессионного анализа были обсуждены узбекистанскими учеными (А.А. Торопов, В.О. Кудышкин). Тем не менее, до сих пор не ясно влияние надмолекулярной структуры полимеров на проявляемые ими свойства. Остается вопрос о реакционных центрах в полимеризационных процессах, полностью не раскрыта роль биологически активных полимеров на биохимические процессы в живых организмах.

Теоретические закономерности синтеза и свойств электропроводящих полимеров, компьютерные модели проводимости в одномерных цепных молекулах, зависимость свойств полимеров от молекулярных параметров, модели «умных» полимеров, изучались многими учеными, в том числе

узбекскими (М. Шарафутдинов, Ю. Аbruкина, О.Е. Сидоренко), финскими (J. Vuorinen), голландскими (F.A.M. Leermakers), шведскими (V. Kocherbitov), российскими (С.В. Бронников) и многими другими. В тоже время нерешенными являются задачи о построении моделей молекулярных систем и прогнозировании свойств применительно к полисахаридам и их производным.

Связь темы диссертационного исследования с научно-исследовательскими работами высшего образовательного или научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертация выполнена в рамках научных проектов Института химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан: 3Ф-1 «Научные основы формирования наночастиц и наноструктур в полимерных системах» (2003-2007 гг.); ФА-3 Ф-Т-100 «Наноструктуры в полимерах. Пути создания и закономерности их проявления в специальных свойствах материалов» (2007-2012 гг.); ФА-ФЁ7-015 «Моделирование физико-химических синергетических процессов при капсулировании семян биологически активными нанополимерами» (2013-2014 гг.); ЁФ5-ФА-0-11503 «Теоретическое исследование биохимических процессов в семени хлопчатника при капсулировании биологически активными полимерами» (2014-2015 гг.); ФА-Ф7-Т-008 «Взаимосвязь специальных свойств нанополимерных систем с условиями синтеза и модификации природных и синтетических полимеров» (2012-2016 гг.); ОТ-Ф7-01 «Нанополимерные системы, роль кинетических аспектов и электронного строения в создании материалов со специальными свойствами» (2016 г.-н.в.).

Целью исследования является молекулярное моделирование электронных свойств хитина, хитозана и его производных и установление взаимосвязи реакционной способности с их структурой.

Задачи исследования:

разработка концепции зависимости реакционной способности полимеров, содержащих функциональные группы от величины щели в электронном спектре;

изучение компьютерными методами электронное строение хитина, хитозана и его производных с различными длинами цепей и степени деацетилирования (СДА) с учетом протонирования аминокрупп;

расчет энергетических параметров взаимодействия полимерных цепочек хитина, хитозана и карбоксиметилхитозана, при агрегации частиц: максимум энергии взаимодействия, поверхностная площадь, предельный размер;

расчет электронных характеристик N-, N,O; -O-карбоксиметилхитозана, выявление взаимосвязи с их реакционной способностью, а также построение алгоритма агрегации цепей карбоксиметилхитозана;

изучение методом молекулярно-динамического моделирования взаимодействие хитозана с аскорбиновой кислотой для выяснения их структурно-динамических характеристик;

проведение апробации квантово-химических расчетов для

моделирования электронной структуры и установление реакционной способности для целлюлозы и ее производных, некоторых полиолефинов, полисопряженных полимеров.

Объектом исследования являются природные полимеры - хитин, хитозан и его производные.

Предметом исследования является расчет электронных характеристик, геометрического и конфигурационного строения полимерных систем на основе хитина, хитозана и его производных и их связь с реакционной способностью.

Методы исследования. Моделирование электронных характеристик методами математического аппарата квантовой механики, молекулярной механики, динамики в рамках программ Hyperchem, а также ChemDraw и Chem3DPro, входящих в пакет ChemBioOffice 2010 (CambridgeSoft).

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые разработана новая концепция по выявлению зависимости реакционной способности функциональных групп полимера от величины щели в электронном спектре, основанная на вибронной теории химических реакций в двухуровневом приближении (НСМО, ВЗМО орбитали);

впервые полуэмпирическим методом рассчитаны электронные характеристики (ВЗМО и НСМО орбитали), для цепочек хитозана различной длины и степени деацетилирования, а также показано изменение разницы энергий от числа звеньев в цепи хитозана имеющий немонотонный характер, что говорит о влиянии на электронную структуру увеличение числа мономерных звеньев в цепи, и соответственно изменении реакционной способности вследствие легкости электронного перехода;

впервые показано, что скорость образования, форма и размер агрегированных частиц хитина, хитозана и карбоксиметилхитозана зависят от структурных характеристик полисахаридов (степень деацетилирования, количество протонированных аминогрупп хитозана, степени замещения и длина цепей);

впервые проведены молекулярно-динамические и квантово-химические исследования взаимодействия хитозана с аскорбиновой кислотой и показаны различные типы взаимодействия хитозан-аскорбиновая кислота, с точки зрения квантовой химии и термодинамики.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработана новая методика оценки реакционной способности полимеров, описывающая реакционные центры функциональных групп полисахаридов и влияния степени деацетилирования на изменение их электронной структуры;

разработан метод расчета энергии взаимодействия, предельного размера, объема и поверхностной площади для агрегированных цепей хитина и хитозана различной длины и степени деацетилирования;

показано, что энергетические уровни для хитозана и его производных, зависят от наличия различных заместителей (функциональных групп),

которые изменяют электронную структуру соединения.

Степень достоверности проведенных исследований обеспечивается тем, что в работе использовались методы квантовой механики и теоретической физики, а также высокоэффективные численные методы и алгоритмы, проводилась тщательная проверка соответствия полученных теоретических результатов с имеющимися экспериментальными данными наблюдений и результатами других ученых, а также тем, что выводы диссертационной работы хорошо согласуются с основными положениями теории физики полимеров.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования определяется способностью полученных результатов в диссертации использовать для расчета электронных характеристик и прогноза реакционной способности цепей хитина и хитозана различной длины и степени деацетилирования. Кроме того, разработана модель агрегации полимерных цепей хитозана, карбоксиметилхитозана, модели взаимодействия в системе хитозан-аскорбиновая кислота, что можно использовать в качестве фундаментальных основ в изучении подобных систем.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что их можно использовать для оценки различных характеристик полимерных систем на основе полисахаридов, для изучения механизмов явлений и процессов, происходящих в полимерных системах, на основе полисахаридов, представляющий интерес при прогнозировании свойств изучаемых объектов для экспериментаторов. Результаты могут быть полезны для развития в области физики полимеров, а также новой области исследований наноструктур и наноматериалов в физике конденсированного состояния.

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов по компьютерному моделированию хитина, хитозана и его производных:

теоретические аспекты квантово-химического моделирования свойств полимерных систем, методика компьютерного моделирования были использованы в рамках проекта № 19-03-00348 Российского научного фонда и программ (письмо физического факультета Московского государственного университета от 26.06.2019 г.) при установлении формирования наночастиц металлов в хитозановых гелях. Использование научных результатов позволило получить модели и закономерности взаимодействия хитозана с металлическими наночастицами;

методика компьютерного моделирования взаимодействия хитозан-растворитель, хитозан-хитозан, изменение разницы НСМО-ВЗМО при протонировании аминокрупп была использована в рамках проекта № 02.А03.21.0006 00348 Российского научного фонда и программ для изучения адсорбционных свойств хитозана (письмо Физико-технологического института Уральского Федерального университета № 33.05-32/36 от 10.06.2019 г.). Использование результатов позволило выявить

закономерность изменения электронных характеристик цепочек хитозана с протонированными аминогруппами и их влияния на адсорбцию углеродных нанотрубок;

методика компьютерного моделирования с использованием квантово-химических методов были использованы в научном проекте ВА-ФА-Ф-6-010 «Гетероатомы в природных соединениях: межмолекулярное взаимодействие, рецепторное распознавание, фармакофоры» для определения оптических характеристик стабильных гетеромолекулярных структур в бинарных растворах (справка Академии наук Республики Узбекистан от 24.07.2019 г. № 4/1255-2039). Использование результатов моделирования позволило выявить влияние гетероатомов на донорно-акцепторные характеристики в природных соединениях;

теоретические аспекты квантово-химического моделирования свойств полимерных систем, были использованы в научных проектах: Ф-7-52 «Термодинамические свойства многокомпонентных полимерных и полимер-кремнеземных наногибридных систем» и А-12-57 «Разработка золь-гель технологии получения нанодисперсного кремнезема» для обоснования механизмов в системах полимер-нанодисперсный кремнезем (справка Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан от 29.07.2019 г. № 89-03-2840). Использование научных результатов позволило выявить межмолекулярное взаимодействие в системе полимер-кремнезем, а также оценить изменение электронных характеристик нанодисперсного кремнезема.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 19 международных и республиканских научно-практических конференциях.

Публикации результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 39 научных работ, 16 научных статей в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикаций основных научных результатов докторских диссертаций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Объем составляет 190 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность диссертации, сформулированы цель и задачи исследований, выявлены объекты и предмет исследований, определено соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, обоснованы их достоверность, изложены научная новизна и практические результаты исследований, раскрыты теоретическая и практическая значимость полученных результатов, внедрение их в практику, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Общие представления о методах**

компьютерного моделирования полимерных систем» обсуждены литературные данные, посвященные современным методам компьютерного моделирования низкомолекулярных, полимерных систем и наносистем. Приведено описание квантово-химических методов, методов молекулярной динамики, изменение электронной структуры различных систем и ее влияния на реакционную способность химических соединений. Приведены литературные данные о некоторых аспектах моделирования хитина и хитозана. На основе анализа имеющихся теоретических и экспериментальных данных сформулирована постановка задачи. Обоснованы актуальность и значимость темы, приведено заключение о необходимости компьютерного моделирования электронных характеристик для цепей хитозана и его производных различной длины, степени деацетилирования и степени замещения, наличия функциональных групп и их влияния на реакционную способность и вследствие проявления уникальных свойств данных объектов.

Вторая глава диссертации **«Компьютерное моделирование хитина и хитозана»** состоит из результатов и их обсуждения, в которую входят обсуждение вопроса о квантово-химической теории реакционной способности применительно к полимерам, содержащим в цепи различные функциональные группы, конформационный анализ, динамика и электронные свойства хитозана, применение смешения вычислительных методов. Квантово-химический расчет хитозана в окружении молекул воды, исследование системы хитозан-уксусная кислота, молекулярная динамика и электронные характеристики модели цепи хитозана, влияния функциональных групп на изменение электронной структуры хитина (ХТ) и хитозана (ХЗ).

Каждая молекула полимерного субстрата фактически представляет собой целый спектр субстратов (реакционных центров) с различной реакционной способностью. Реакционная способность полимеров, которая зависит от многих факторов, в том числе наличия функциональных групп, является собирательным понятием, в настоящее время нуждается в трактовке своей в рамках фундаментальных понятий физики и химии полимеров. Именно таким понятием является щель в электронном спектре, представляющую собой разницу в энергиях низшей свободной и высшей занятой молекулярных орбиталей полимера:

$$\Delta^0 = E_{\text{НСМО}}^0 - E_{\text{ВЗМО}}^0$$

Вместе с тем, существующие квантовые подходы к описанию реакционной способности. Вместе с тем, существующие квантовые подходы к описанию реакционной способности малых молекул недвусмысленно показывают, что реакционная способность молекулы А, атакованная молекулой В, зависит от размера электронной щели в совмещенной системе, т.е. реакционного переходного комплекса [АВ], т.е. $\Delta \neq \Delta^0$ (рис. 1). Однако были предложены новые представления об электронной структуре полимеров. Основная идея базируется на существовании хвостов

электронных состояний в запрещенной зоне, что связано с неупорядоченностью структуры полимера (например, сополимер, содержащий различные функциональные группы). Новые представления позволяют предсказать ряд новых свойств и дать новую трактовку известным эффектам в физике полимеров.

Однако, очевидно, что должна существовать некая зависимость Δ с Δ^0 , может быть, и не в самом общем случае. Таким образом, нахождение функции $\Delta = f(\Delta^0)$ является нерешенной и актуальной задачей физики полимеров.

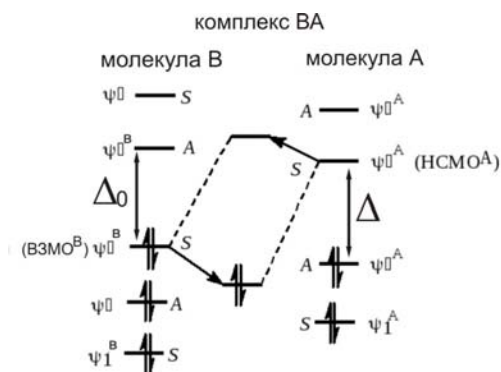


Рис.1. Граничные орбитали совместной системы реагентов А В ($\Delta \neq \Delta^0$)

Обсудим общий алгоритм квантовой теории химических реакций в рамках известных подходов, обобщив его применительно к полимерам. Итак, пусть имеет место атака молекулой B полимера A . Прежде всего необходимо выделить атакующую область в полимере - она локальна. Далее, с учетом электронной структуры этой локальной области обсудим алгоритм анализа протекания реакции. Согласно данному алгоритму, в электронном спектре совместной системы должна быть выделена щель Δ (ВЗМО_{обобщ}, НСМО_{обобщ}) – совместной системы полимер-атакующая молекула (рис.1). Таким образом, в общем случае реакционная способность всегда по этой теории есть продукт совместной системы, так что совершенно не очевидно, как Δ будет в общем случае выражаться через НСМО и ВЗМО для изолированного полимера, а именно в общем случае трактовка понятия реакционная способность полимеров, содержащих функциональные группы и описания экспериментальных результатов.

Запишем барьер для химической реакции в рамках вибронной модели:

$$Q = Q_0 \left[1 - \frac{a^2}{k\Delta} \right] \quad (1)$$

$$a = \int \psi_{НСМО,A}^{(0)} \frac{\partial V}{\partial q} \psi_{ВЗМО,B}^{(0)} d\tau \quad (2)$$

Здесь волновые функции полимера (A) и атакующей молекулы (B) считаются невозмущенными сближением A и B . В более высоком приближении, если учесть и влияние (хотя бы приближение B) на электронную структуру полимера (на его НСМО), то надо уточнить

$$\psi_{НСМО,A}^0 \rightarrow \psi_{НСМО,A}^{ВЗМ} \quad (3)$$

$$\Psi_{\text{НСМО},A}^{\text{ВОЗМ}} = \Psi_{\text{НСМО},A}^0 + C\Psi_{\text{ВЗМО},A}^0 \quad (4)$$

Считаем, что вклад в возмущении $\Psi_{\text{НСМО},A}^0$ вносит только изменение состояния ВЗМО,А, а остальные состояния А дают меньший вклад, тогда, например пусть первый уровень НСМО,А лежит очень высоко – это реальный вариант).

Необходимо теперь определить C (по теории возмущения), используя формулы квантовой механики.

$$C = \frac{\int [\Psi_{\text{НСМО},A}^{(0)} \Psi_{\text{ВЗМО},A}^{(0)} V] d\tau}{E_{\text{НСМО},A}^{(0)} - E_{\text{ВЗМО},A}^{(0)}} \quad (5)$$

Здесь V -возмущение, которое вносит в систему полимер A приближающаяся молекула B . Все индексы (0) означают довозмущенные состояния, т.е. когда B очень далеко от A .

Теперь необходимо подсчитать a , но вместо $\Psi_{\text{НСМО},A}^0$ подставим $\Psi_{\text{НСМО},A}^{\text{ВОЗМ}} = \Psi_{\text{НСМО},A}^0 + C\Psi_{\text{ВЗМО},A}^0$.

Тогда имеем

$$a = \int \frac{\partial V}{\partial q} \Psi_{\text{НСМО},A}^0 \frac{\partial V}{\partial q} \Psi_{\text{ВЗМО},B}^{(0)} d\tau + C \int \frac{\partial V}{\partial q} \Psi_{\text{ВЗМО},A}^{(0)} \Psi_{\text{ВЗМО},B}^{(0)} d\tau \quad (6)$$

Теперь рассмотрим особо важный вопрос, а именно для полимеров - о роли вибронной константы (a) и её величины для макромолекулы. Из формулы (6) видно, что величина второго интеграла зависит от волновой функции $\Psi_{\text{ВЗМО},A}^{(0)}$ в невозбужденном состоянии. Теперь вибронную константу можно вычислять с возмущенной волновой функцией, где степень возмущения растет пропорционально идет пропорционально коэффициенту

$\frac{\langle \text{ВЗМО}_0^{\Delta} | V | \text{НСМО}_0^{\Delta} \rangle}{\Delta_0} \equiv C$. Согласно общим представлениям теоретической физики квазиодномерных систем, волновые функции (указанные выше) могут быть как локализованными, так и делокализованными, что зависит от множества факторов (композиционная неупорядоченность, конформации - главным образом тогда интеграл I (6) возрастает со степенью локализованности электронов полимера (λ), т.е. $\partial I / \partial \lambda > 0$. Однако, вероятность попадания (Ω) на локализованное место A со стороны атакующей молекулы B уменьшается с увеличением λ , т.е. $(\partial \Omega / \partial \lambda < 0)$. Поэтому общая вероятность реакции пропорциональна произведению $I \cdot \Omega$, и в зависимости от величины λ , будет иметь максимум при некоторой $\lambda_{\text{max}} \sim 1/L$, где L -длина локализации. Таким образом, несомненно, имеет место оптимизация протекания химической реакции. Очевидно, что идеи о роли локализации электронов в макромолекулах особенно важны в случае сополимеров (рис. 2). Если рассматривать электронное строение сополимера, то в зависимости от распределения мономерных звеньев с различными функциональными группами меняется электронная структура, соответственно и электронная щель Δ (НСМО-ВЗМО).

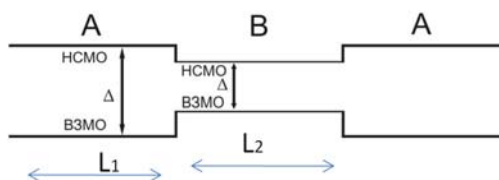


Рис.2. Электронное строение сополимера *A-B*

Для выявления зависимости реакционной способности полимера от такого фундаментального свойства как величина щели (Δ_0) в электронном спектре, необходимо сформулировать новую концепцию, которая состоит в следующем: в рамках вибронной теории химических реакций, в двухуровневом приближении (НСМО, ВЗМО), реакционная способность функциональных групп полимера, содержащего различные функциональные группы, например полисахариды зависит от размера его щели, которая входит в выражение для вибронной константы «а» возмущенное значение которой (расчитанное по теории возмущений) антибатно размеру электронной щели.

В нашем случае вибронную константу можно вычислять с возмущенной волновой функцией и степень возмущения растет пропорционально коэффициенту

$$\frac{\langle \text{ВЗМО}_0^{\Delta} | V | \text{НСМО}_0^{\Delta} \rangle}{\Delta_0} \equiv C \quad (7).$$

Реакционная способность полимеров, содержащих различные функциональные группы, – квантовое понятие, оно определяется синергизмом реагентов при химической реакции, но в некотором приближении может служить и индивидуальной характеристикой.

Далее для численного определения электронного спектра и связи с реакционной способностью были проведены расчеты различных характеристик модели с использованием методов компьютерного моделирования ХЗ методами молекулярной динамики и квантовой химии. Для расчета использовали программы Chem 3D, с первоначальной сборкой моделей в ChemDraw (пакет ChemBioOffice 2010), а также программный пакет HyperChem 8.0 (расширенный метод Хюкеля, полуэмпирические методы, метод функционала плотности (Minimal-STO-3G)). На рис. 3 и представлены структура и молекулярная модель мономерного звена хитозана.

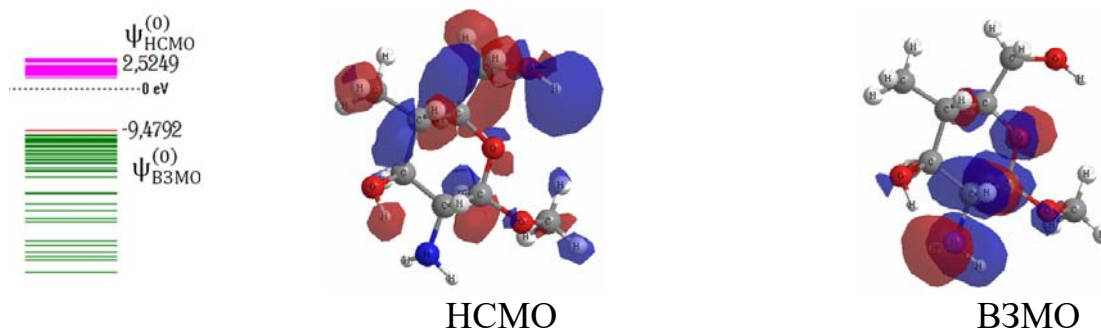


Рис.3. Структура и молекулярная модель мономерного звена хитозана и графическое представление HСМО и ВЗМО орбиталей

Пограничные молекулярные орбитали –ВЗМО и НСМО, как правило, играют роль в химических реакциях, электронных и оптических характеристик.

Таблица 1.

Численные значения электронных свойств ХЗ и ХТ

Модельная структура	НСМО, эВ	ВЗМО, эВ	ΔE , эВ
Хитозан мономер	2,5249	-9,4792	-12,059
Хитозан димер	1.4131	-9.8712	-11,3889
Хитин мономер	1.4327	-10.0918	-11,7833
Хитин димер	1.3055	-9.9262	-11,6952

Полученные полуэмпирические AM1 методом модели ХЗ характеризуют ВЗМО и НСМО энергии. Также были выполнены расчеты по расчеты электронных характеристик для сравнительной оценки ее изменения для мономерных и димерных форм ХЗ и ХТ. Результаты расчетов (табл. 1), показывают меньшее значение ΔE для димерной формы ХЗ, однако таковое значение для димерной формы ХТ отличается лишь на 0,3 эВ.

Вычисленные ВЗМО и НСМО энергии показывают существование взаимодействий и согласно теории Малликена, формирование комплексных переносов зарядов связано с переходом электрона из ВЗМО орбитали донора (атом азота аминогруппы) в НСМО орбиталь акцептора (рис.3). Наивысшая занятая молекулярная орбиталь была расположена в основном на атоме азота, самой низкая незанятая молекулярная орбиталь в основном на атомах кислорода карбоксильной группы.

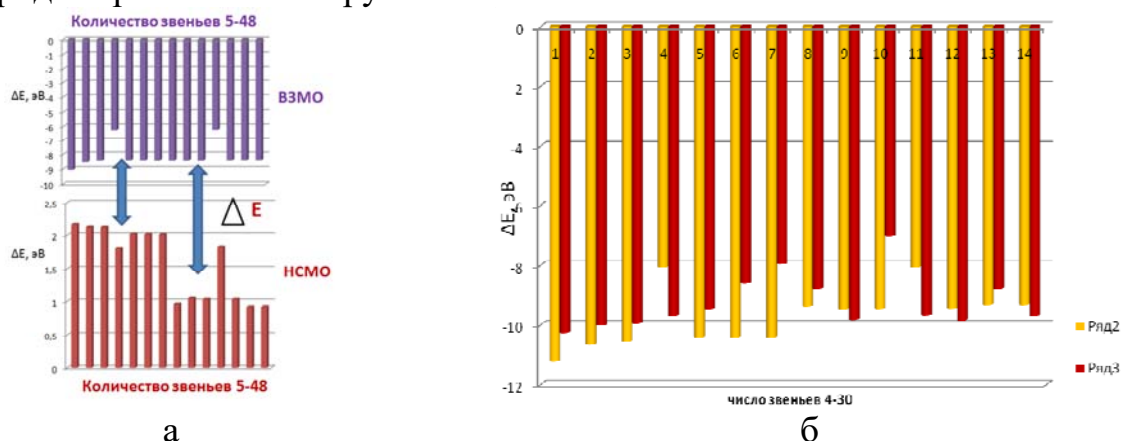


Рис.4. а) Изменение энергетического промежутка для цепей хитозана; б) изменение разницы энергий от числа звеньев в цепи ХТ и ХЗ

Получены численные значения изменения разницы энергий от числа звеньев в цепях ХТ и ХЗ, которые имеет немонотонный характер (рис. 4), что

говорит в общем, о её некотором уменьшении при увеличении числа мономерных звеньев в цепи, влияния конфигурационного строения, и соответственно, изменении реакционной способности вследствие легкости электронного перехода.

Результаты полуэмпирического квантово-химического метода использованного для расчета электронных характеристик ХЗ, показывают изменение разницы энергий ВЗМО и НСМО с увеличением длины цепи, что говорит об изменении реакционной способности.

Хитозан растворяется в воде только в том случае, если большинство его аминогрупп заряжено, что наблюдается в кислой среде при $pH < 6$. Проведены расчеты электронных характеристик цепочек ХЗ расширенным методом Хюккеля. На рис. 5 показано изменение ВЗМО и НСМО орбиталей для цепочек ХЗ различной длины (2-7 мономерных звеньев).

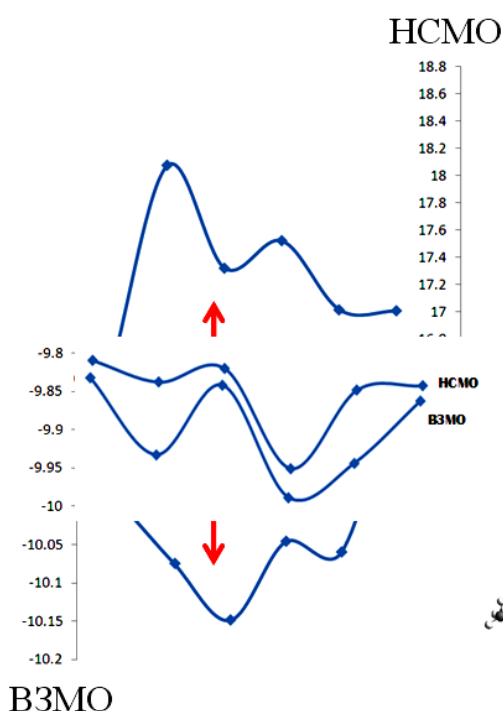


Рис. 5. Зависимость изменения электронных характеристик от длины цепи, содержащих непротонированные (а), и протонированные (б) аминогруппы ХЗ

Также проведен расчет электронных характеристик цепей хитозана содержащих протонированные аминогруппы. Результат показал изменение конформации цепочек с образованием внутрицепочных водородных связей, изменение ширины запрещенной зоны в зависимости от числа звеньев в цепи хитозана имеет немонотонный характер, но происходит существенное уменьшение разницы (ВЗМО-НСМО), что говорит о большей реакционной способности нежели непротонированного хитозана согласно (6).

Проведено исследование взаимодействия между противоположно заряженными ионами ХЗ и ацетат ионами в растворе уксусной кислоты (наиболее часто используемым растворителем для ХЗ) методами молекулярной динамики и квантовой химии. Очевидно использование ХЗ в растворе уксусной кислоты, так как расчет электронных свойств данного

комплекса показало, наличие НСМО орбиталей на ацетат ионе, что говорит о его нуклеофильности, а ВЗМО орбитали были расположены на хитозановом звене, что говорит о его электрофильности (рис. 6). Значения волновых функций изменяются, происходит возмущение $\Psi_{НСМО,А}^0 \rightarrow \Psi_{НСМО,А}^{ВОЗМ}$, соответственно $\Delta \neq \Delta^0$, изменяется значение C (7), также происходит при взаимодействии полимер-полимер.

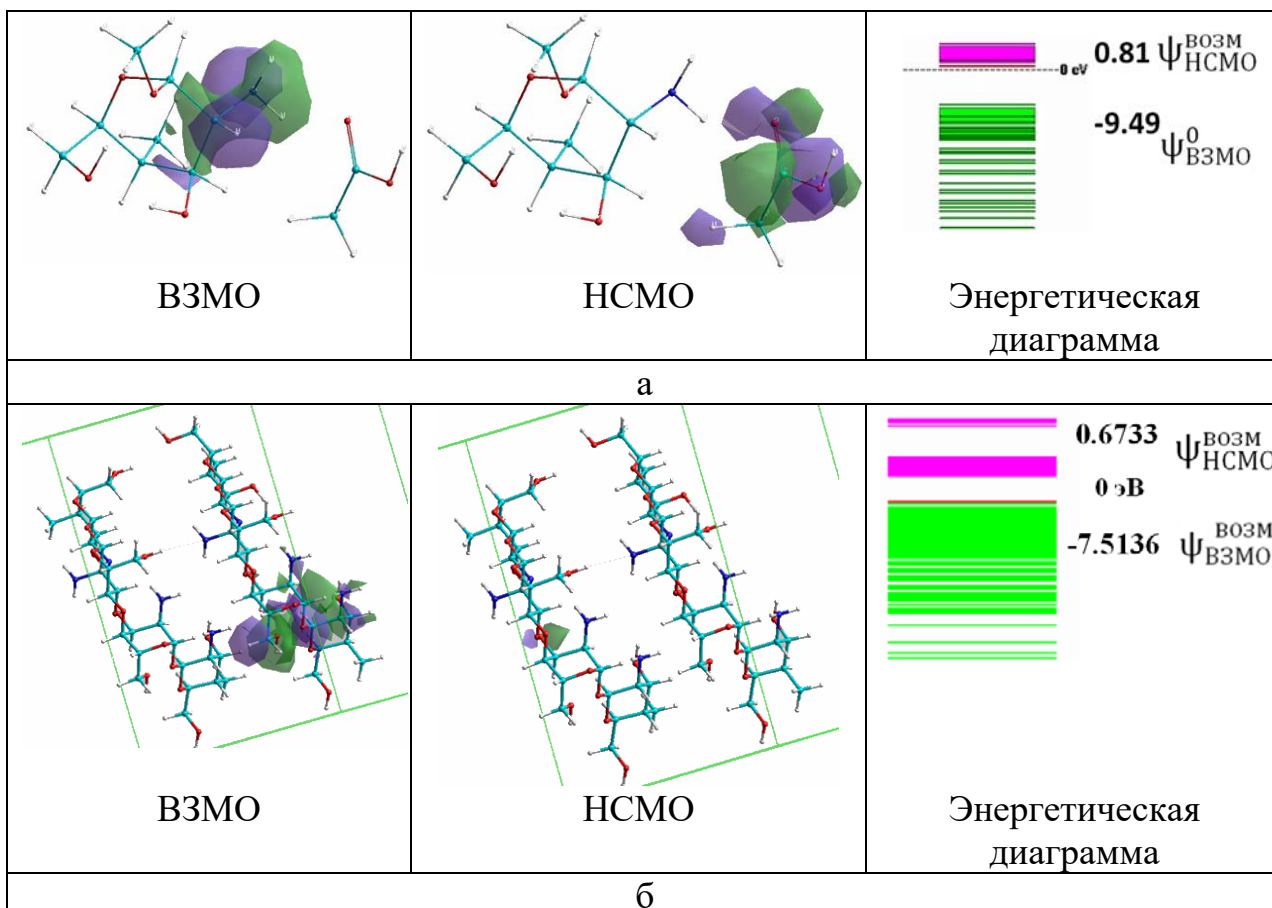


Рис.6. Электронное строение системы а) хитозан-уксусная кислота; б) хитозан-хитозан

На основе методов компьютерной химии были проведены исследования моделей структуры хитозана, построены потенциальные кривые, определены конформации макромолекул, рассчитана их полная энергия, показана способность различных групп к образованию водородных связей. В ходе расчетов показано изменение электронной структуры цепей ХЗ при протонировании аминогрупп.

Очевидно, на электронную структуру полимера влияет наличие различных функциональных групп, например в ХЗ, который является сополимером, содержащим также ацетамидные группы. Нами также была поставлена задача расчета электронных характеристик для хитозана различной степени деацетилирования СДА.

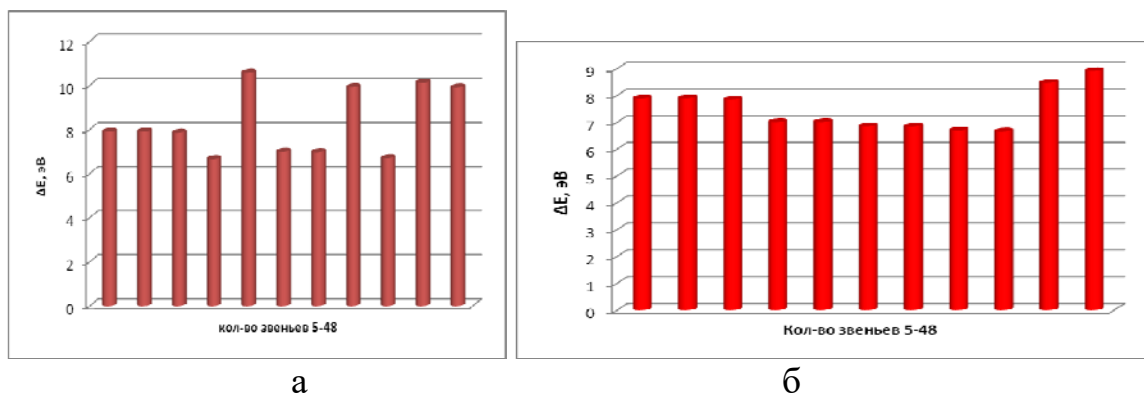


Рис. 7. Изменение ΔE (эВ) от числа звеньев цепи ХЗ а) для СДА 60-70%, б) для СДА 90%.

Показано, что ХЗ с высоким СДА имеет более «равномерное» электронное строение (рис.7), предполагаем влияние разного количества различных функциональных групп в цепях, что говорит о его большей реакционной способности, нежели образцы с низкой СДА, согласно (7).

По данным полученным в результате использования нескольких полуэмпирических квантово-химических методов среднее значение ΔE наименьшее для хитозанового димера с протонированными аминогруппами. Очевидно влияние пиранозного кольца наличие функциональных групп, а также влияние соседнего мономерного звена на изменение электронных характеристик изученных моделей полисахаридов. Протонирование аминогруппы влияет существенно на изменение ΔE , видно существенное сужение промежутка ВЗМО – НСМО, что активирует данную группу для вступления в реакции электрофильного замещения, протонированная аминогруппа является более реакционноспособной, что и определяет биологическую активность хитозана и его влияние на биохимические процессы в живой клетке.

Очевидно, что для полимерных цепочек электронная щель распределена по всей длине цепочки, наличие различных функциональных групп вносит вклад в ее изменение, электронная ВЗМО-НСМО щель в полимерах (за редким специальным исключением) - квантовое понятие, оно определяется синергизмом реагентов при химической реакции, что полностью соответствует тенденции и в более отработанной теории неупорядоченных сред. Предложены новые представления о зависимости электронной структуры на реакционную способность полимеров. Основная идея базируется на том, что в рамках вибронной теории химических реакций, в двухуровневом приближении (НСМО, ВЗМО), реакционная способность функциональных групп полимера, содержащего различные функциональные группы, и существовании хвостов электронных состояний в запрещенной зоне, что связано с неупорядоченностью структуры полимера. Новые представления позволяют предсказать ряд новых свойств и дать новую трактовку известным эффектам в физике полимеров.

Теория физики полимеров основана на связи электронной, молекулярной и атомной структур исследуемых подсистем, полимерные

материалы в данном случае рассматриваются как квазиодномерные. Поэтому для био- и для синтетических полимеров используют обычную зонную модель для описания электронного строения. Как показали экспериментальные данные исследований этой области, ученым не удалось применить зонную модель для высокомолекулярных соединений. Поэтому для описания электронного полимеров (как гомо-, так и гетеро-) необходим принципиальный учет неупорядоченности их атомной структуры. При сравнении экспериментальных и теоретических данных по моделям неупорядоченности структур полимеров, выявило значимость применимости моделей Андерсона и Слэтера-Костера, при квантово-химическом описании, всё это послужило к развитию нового понятия - электронная щель. На основе этого представилось возможным описать новую информацию о процессах, происходящих в химии и физики полимеров, и в связи с этим представлена новая трактовка теории реакционной способности полимеров. Результаты теоретических данных позволили пополнить класс высокомолекулярных соединений, гомо- и гетерополимеры с электронной щелью, к которым также относятся и аморфные полупроводники и высокотемпературные сверхпроводники.

Третья глава диссертации «**Компьютерное моделирование агрегации цепей хитозана**» посвящена исследованиям агрегации молекулярных моделей хитина и хитозана. Исследовались модели макромолекул хитина, хитозана с количеством мономерных звеньев 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28 и 30. Были получены модели частиц хитозана различной длины, показано, что форма и размер частиц зависит от длины макромолекул.

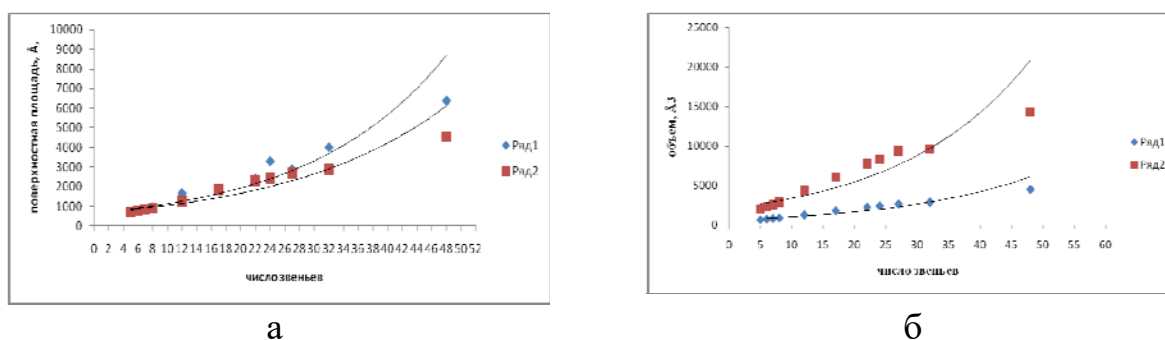


Рис. 8. а) изменение поверхностной площади агрегированных цепей от числа звеньев ХЗ, б) изменение объема агрегированных цепей от числа звеньев цепи ХЗ (ряд 1 - СДА 60-70%, ряд 2 - 90%).

Цепи малой длины образуют более компактную частицу в виде сферы, нежели макромолекулы большей длины (рис. 8). При высокой степени СДА (90%) происходила быстрая агрегация, после чего скорость агрегации цепей снижалась, образовывалось большое количество межмолекулярных водородных связей, процесс агрегации происходил заметно быстрее с более плотной упаковкой цепочек хитозана. Степень деацетилирования существенно влияет на скорость образования агрегатов. Выявлена зависимость скорости образования агрегатов от степени деацетилирования. Установлено, что агрегация цепей хитозана происходит более интенсивно

при СДА 70%. Молекулярная масса полимера оказывает влияние лишь на скорость первоначального образования агрегата, не влияя на скорость агрегации отдельных цепей. Полученные данные позволяют целенаправленный подбор условий для использования хитозана различной молекулярной массы и степени ацетилирования для получения частиц с заданными характеристиками. Рассчитаны параметры взаимодействия частиц: максимум энергии взаимодействия, поверхностная площадь, размер частиц. Показано, что размер агрегатов хитина и хитозана зависит от длины составляющих их полимерных цепей. Полученные результаты позволяют описать поведение агрегатов хитина и хитозана, они носят не только фундаментальный характер, но также могут быть использованы для создания на основе этих полимеров носителей лекарственных средств, обладающих требуемыми характеристиками (размер, плотность, структура).

В четвертой главе **«Компьютерное моделирование производных хитозана»** приводятся результаты моделирования водорастворимого производного хитозана - карбоксиметилхитозана (КМХЗ). Изучение электронных свойств и исследование реакционной способности трех возможных продуктов реакции карбоксиметилирования хитозана является важной частью в установлении перспективы их применения в различных сферах.

Результаты расчетов показали изменение размера электронной щели в зависимости от замещения по различным функциональным группам. Были построены модели молекул N-КМХЗ состоящие из 1-10 мономерных звеньев и рассчитаны их энергии. Изменение разницы значений энергии высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) и низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО) показали немонотонный характер, что говорит о распределении электронной плотности не всей длине цепи, но для каждой цепи ее изменение зависит от степени замещения, конформации и количества образованных внутрицепных водородных связей

Вычисленные энергии ВЗМО и НСМО показывают существование взаимодействий и согласно теории Малликена. формирование комплексных переносов зарядов связано с переходом электрона из ВЗМО орбитали донора в НСМО орбиталь акцептора. ВЗМО расположена в основном на атоме азота. НСМО в основном на атомах кислорода карбоксиметильной группы.

Проведено молекулярно-динамическое моделирование с минимизацией энергии процесса образования агрегатов N-карбоксиметилхитозана и определением кинетических параметров на основе анализа статистических данных, для моделирования были выбраны цепочки по 4 и 8 мономерных звеньев по 3 и 6 звеньев. Показано, что форма и размер частиц зависит от длины макромолекул, однако агрегаты имеют более компактное строение, по сравнению с агрегатами хитозана. Цепи малой длины образуют более компактную частицу в виде сферы, нежели макромолекулы большей длины, с образованием множества внутри- и межмолекулярных водородных связей

Актуальными являются разработка способов формирования наночастиц металлов регулируемых размеров и объективная оценка последних. Перспективным при создании нанокомпозитов для фотоники и препаратов медицинского назначения от биологически активных добавок до транспортных форм лекарственных систем является хитозан. Было проведено молекулярно динамическое моделирование систем хитозан-металл. В ходе расчетов было установлено, что минимальные значения энергии когезии в случае комплексов хитозана с медью различного типа, а в случае комплексов хитозана с кобальтом второго типа, где ион кобальта соединен с кислородом в углеводном цикле ХЗ. Стабилизация частиц металла обусловлена образованием комплексов полимер – частица и за счет непротонированных аминогрупп хитозана, не исключено участие и гидроксильных групп полисахарида.

Одним из обоснованных способов получения растворимых в воде производных хитозана является его взаимодействие с органическими кислотами различной природы. Например, взаимодействием с биологически активной аскорбиновой кислотой в водной среде могут быть получены водорастворимые соли - аскорбаты хитозана. Производные аскорбиновой кислоты и некоторых природных аминокислот также показывают широкий спектр биологической активности. Однако, в ходе получения производных хитозана и аскорбиновой кислоты различные авторы экспериментальных работ предполагают образование различного рода взаимодействий хитозан-аскорбиновая кислота. Нами было выполнено моделирование системы хитозан-аскорбиновая кислота с целью изучения возможных механизмов взаимодействия в изучаемой системе.

Проведенные молекулярно-динамические и квантово-химические исследования взаимодействия хитозана с аскорбиновой кислотой дают сделать вывод о том, в ходе получения продуктов возможны различные типы взаимодействия хитозан-аскорбиновая кислота. Таким образом, литературный поиск не даёт однозначного вывода о характере взаимодействия хитозана с кетокислотами – либо происходит образование комплекса с переносом заряда, либо конденсация с образованием имина, амида или сложного эфира.

В пятой главе **«Апробация квантово-химических расчетов для моделирования электронной структуры и установление реакционной способности для различных соединений»** представлены результаты по расчету электронных характеристик целлюлозы и ее производных. Исследовано влияния наличия различных заместителей на изменение электронной структуры полисахаридов. Исследование влияния наличия различных заместителей на изменение электронной структуры целлюлозы и ее производных показало что наличие функциональных групп заместителей и их количества изменяют электронную структуру таким образом, что приводит к сужению энергетической щели, а следовательно увеличивая реакционную способность.

Также данный подход апробирован на расчете электронных характеристик некоторых полиолефинах. Представлены рассчитанные данные по разнице энергий высших занятых и низших свободных молекулярных орбиталей, рассчитанные квантово-химическим методом для цепочек полиэтилена различной длины и цепочек по 10 звеньев для полиизобутилена, винилбензола, поливинилхлорида и поливиниламина. Из рассчитанных данных видно, что для полиэтилена разница энергий энергетической щели изменяется незначительно, однако начиная с цепи, где количество звеньев составляет 40, щель значительно сужается с -14.16 эВ до -10.84 эВ.

Представлены результаты по оценке электронных характеристик соединений используемых в солнечных элементах третьего поколения. Выполнен анализ квантовохимических методов расчета структурных, энергетических и транспортных параметров полисопряженных полимеров. Проведенные расчеты показывают, что методом функционала электронной плотности можно прогнозировать молекулярные свойства веществ, в частности, потенциал ионизации.

Также обсуждается радиационная деградация органико-неорганических перовскитов и приборных структур фотоэлектрических на их основе, которая представляет собой сочетание последовательных трех стадий: радиационного дефектообразования, радиационно-стимулированной диффузии, квазихимических реакций между дефектами. В ходе реализации этих последовательных стадий происходят два эффекта: изменяются электронный спектр в запрещенной зоне и геометрия интерфейсов. Оба этих эффекта могут радикально влиять на фотоэлектрические параметры материала перовскита и приборов. Для процессов дефектообразования наиболее существенные это ионизация светом валентной и подвалентной зон, построенных из орбиталей компонентов йода, и упругого смещения анионов йода путем двухступенчатого канала передачи энергии от быстрой частицы к атомам решетки. Для радиационно-стимулированной диффузии важнейшими каналами стимулирования смещения дефектов являются различные перезарядки глубоководных центров.

Предложенная квантово-химическая модель позволяет описывать процессы и прогнозировать фотохимические и фотоэлектронные свойства веществ и применительно также к наноструктурам.

В главе 6 **«Некоторые аспекты использования результатов моделирования электронных характеристик для описания экспериментальных данных»** представлены результаты использования квантово-химических и молекулярно динамических расчетов для описания экспериментальных данных по реакции деацетилирования ХТ, обсуждения возможных реакций с участием ХЗ, получения наночастиц ХЗ методом осадительной коацервации. Также обсуждены результаты моделирования и связи с экспериментальными данными по получению карбоксиметилированных производных и получения наночастиц на их

основе. Установлены параметры электронного строения ХЗ влияющие на взаимодействие с металлами. Также обсуждено применение феноменологических подходов и методов синергетики для описания влияния биологически активных полимеров на обводненность и набухаемость семян хлопчатника. Результаты расчетов позволяют судить о степени насыщенности полимерной пленки влагой и скорости сорбции воды семенем вплоть до начала проклевывания.

На основе синергетического подхода (метода функции памяти) для тандемной макромолекулярной системы (семя, покрытое полимерной пленкой) изучается такое неравновесное явление как сорбция. На этой основе изучается многостадийное проникновение молекул воды в центр тандемной системы. Эксперимент показал, что наибольшее поглощение воды семенами и рост корня хлопчатника за все время наблюдений оказалось в вариантах с применением УЗХИТАНа и хитозана.

Данные по результатам компьютерного моделирования электронной структуры хитозана показало сужение электронной щели при протонировании аминогрупп хитозана, вследствие этого хитозан проявляет электрофильную природу, что характеризует взаимодействие с отрицательно заряженными поверхностями клеток. Такое взаимодействие нарушает нормальное функционирование обменных процессов клетки с внешней средой, изменяет проницаемость цитоплазматической мембраны, в результате чего усиливается отток веществ из клетки. Таким образом, для достижения максимальной антимикробной активности хитозану необходимо иметь максимальное количество свободных аминогрупп.

Высокая концентрация положительных зарядов на макроцепи хитозана с максимальной СДА приводит к образованию наиболее прочной связи с поверхностью клеточной стенки микроорганизмов. Как было показано результатами расчетов, изменение электронной структуры при оценке реакционной способности хитозановых цепей различной СДА, показало, что цепи хитозана с большим СДА имеет более равномерную электронную структуру, нежели цепи с меньшим СДА. Таковое изменение вносят большее количество положительных зарядов в цепях хитозана.

Структурная неоднородность затрудняет идентификацию и определение количественных соотношений различных молекул в смеси, а также установление более точных связей между их физико-химическими, структурными и электронными характеристиками и биологической активностью. Все это позволяет расширить рамки соотношения структура-свойства хитозанового полимера, направить исследования на поиск и получение более эффективных форм хитозана, точнее определить особенности взаимодействия хитозана с живыми организмами на клеточном и молекулярном уровнях в проявлении им биологической активности.

В наших исследованиях по реакционной способности полимеров с позиции электронных свойств использованы два принципиальных момента:

1. Как результаты квантовой теории реакционной способности двух малых молекул (теория Бесрукера и др.) можно использовать (максимально без потери простоты) на таком объекте как малая молекула + полимер.

2. Поскольку у полимера есть индивидуальное свойство – собственная электронная щель (Δ_0), в момент реакции используется щель Δ для общего спектра реагирующей системы (малая молекула+полимер), то как можно связать Δ с индивидуальной характеристикой полимера Δ_0 , это удалось сделать во втором порядке теории возмущения при вычислении вибронной константы, в данном случае она возмущена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследований, проведенных по теме докторской диссертации «Компьютерное моделирование “структура-свойство” хитозана и его производных», представлены следующие выводы.

1. Впервые выдвинута новая концепция по выявлению зависимости реакционной способности функциональных групп полимера от величины щели в электронном спектре, основанная на вибронной теории химических реакций в двухуровневом приближении (НСМО, ВЗМО орбитали).

2. Впервые проведен анализ электронных характеристик (ВЗМО и НСМО орбитали), для цепочек хитозана различной длины и степени деацетилирования, рассчитанных данных полуэмпирическим методом. Показано изменение разницы энергий от числа звеньев в цепи хитозана имеет немонотонный характер, что говорит о влиянии на электронную структуру увеличение числа мономерных звеньев в цепи, и соответственно изменении реакционной способности вследствие легкости электронного перехода.

3. Показано, скорость образования, форма и размер агрегированных частиц, образованных цепями хитина, хитозана и карбоксиметилхитозана зависят от структурных характеристик полисахаридов (степень деацетилирования, количество протонированных аминогрупп, степень замещения, длина цепей). При этом агрегаты карбоксиметилхитозана имеют более компактное строение, по сравнению с агрегатами хитозана вследствие большего числа водородных связей между цепями.

4. Проведенные молекулярно-динамические и квантово-химические исследования взаимодействия хитозана с аскорбиновой кислотой и показаны различные типы взаимодействия хитозан-аскорбиновая кислота, с точки зрения квантовой химии и термодинамики.

5. Данный подход апробирован моделирования электронной структуры и установление реакционной способности целлюлозы и его производных, некоторых полиолефинов, а также соединений используемых в солнечных элементах. Исследование влияния наличия различных заместителей на изменение электронной структуры соединений показало, что наличие функциональных групп заместителей изменяют электронную структуру, следовательно увеличивая или уменьшая реакционную способность.

6. Результаты компьютерного моделирования электронной структуры хитозана показало сужение электронной щели при протонировании аминогрупп, вследствие этого хитозан проявляет электрофильную природу, что характеризует взаимодействие с отрицательно заряженными поверхностями бактериальных клеток. Расчеты показали изменение электронной структуры при оценке реакционной способности хитозановых цепей различной СДА, цепи хитозана с большим СДА имеет более равномерную электронную структуру, нежели цепи с меньшим СДА. Такое изменение вносят большее количество аминогрупп в цепях хитозана.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD SCIENTIFIC DEGREES
DSc.27.06.2017.K/FM/T.36.01 AT THE INSTITUTE OF POLYMER
CHEMISTRY AND PHYSICS**

INSTITUTE OF POLYMER CHEMISTRY AND PHYSICS

NURGALIEV ILNAR NAKIPOVICH

**COMPUTER MODELING "STRUCTURE-PROPERTY" OF CHITOSAN
AND ITS DERIVATIVES**

01.04.06 – Polymer physics

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF SCIENCE (DSc)
ON PHYSICAL AND MATHEMATICAL SCIENCES**

Tashkent – 2019

The theme of the doctoral dissertation (DSc) is registered at the Supreme Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan B2017.1.DSc/FM31.

The doctoral dissertation was carried out at the Institute of Polymer Chemistry and Physics.

The abstract of the dissertation was posted in three (Uzbek, Russian, English (resume)) on the website of Scientific council at www.polchemphys.uz and on the website of «Ziyonet» informational and educational portal at www.ziyonet.uz.

Scientific consultant:

Rashidova Sayyora Sharafovna

doctor of chemical science, professor,
academician

Official opponents:

Khokhlov Aleksey Removich

doctor of physical and mathematical sciences,
professor, academician of the Academy of Sciences of
the Russian Federation

Matrasulov Davron Urunovich

doctor of physical and mathematical sciences, professor

Adilova Fatima Tuychievna

doctor of technical sciences, professor

Leading organization:

National University of Uzbekistan

The defense of the dissertation will take place on 2019 _____ «____» at «____» o'clock at a meeting of Scientific council DSc.27.06.2017.K/FM/T.36.01 at the Institute of Polymer Chemistry and Physics (Address: 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiri str., 7⁶, Ph.: (998-71)-241-85-94; fax: (998-71) 241-26-61; e-mail: polymer@academy.uz)

The dissertation can be reviewed at the Informational Resource Centre of Institute of Polymer Chemistry and Physics (registration number _____) (Address: 100128, Tashkent city, Abdulla Kadiri str., 7⁶, Ph.: (998-71)-241-85-94;).

The abstract of the dissertation sent out on «____» _____ 2019
(mailing report № ____ as of «____» _____ 2019)

T.M. Babaev

Chairman of scientific council for
awarding of scientific degrees,
doctor of chemical science, professor

A.A. Atakhanov

Scientific secretary of scientific council
on award of scientific degrees,
doctor of the technical science

G. Rakhmanberdiev

Deputy Chairman of scientific Seminar under Scientific
council for awarding the scientific degrees,
doctor of chemical science, professor

INTRODUCTION (annotation of doctoral dissertation)

Topicality and relevance of the theme of the dissertation. Currently, special attention is paid to the use of molecular modeling as a tool for studying the properties of macromolecules, their nanoparticles and chemical reactions involving them. One of the important tasks in research conducted in the field of predicting the properties of high molecular systems is the use of mathematical and computer calculation methods, which expand the range of possibilities in the description and prediction of the properties of high molecular compounds.

Currently, leading researchers in the world have made a number of important discoveries related to the topic of the dissertation and determining its relevance and relevance. Particular attention is paid to research in the field of biologically active polysaccharides and nanoparticles based on them, which are widely used in various fields. Methods of molecular dynamics are intensively developed and implemented in the sciences of materials, polymer physics, mineralogy, astrophysics, explosion theory, etc. One of the priority tasks is to conduct focused research in such areas as studying the electronic structure, physicochemical processes, such as electron transfer, change in energy in polymer systems; development of new algorithms and models for calculating and predicting the physicochemical, physicomachanical, and biological properties of polymers; expanding the capabilities of computer chemistry methods for the design and prediction of the properties of new polymer systems based on polysaccharides and their derivatives; development of such areas as nanochemistry, nanophysics and nanotechnology of high molecular compounds to obtain models of biologically active natural polymers.

In our Republic, much attention is paid to the study of synthesis and the study of biologically active synthetic and natural polymers, including polymer metal complexes. The tasks for the development of science and education in the country, as well as the introduction of the results of basic research into practice, are determined. In Strategy¹, actions for the further development of the Republic of Uzbekistan for 2017-2021. To achieve the objectives, it is important to study the electronic characteristics of polymers containing various functional groups, obtain models for the manifestation of the biological activity of polysaccharides, find effects of a general theory of the structure of polymer systems and clarify the nature of the manifestations of unique properties of polysaccharides and their derivatives.

This dissertation work, to a certain extent, serves as an implementation of tasks in accordance with state normative documents, Decrees of the President of the Republic of Uzbekistan PF-4947 "On the Strategy for the further development of the Republic of Uzbekistan" from February 7, 2017, as well as the "Road map of the main directions of structural reforms in Uzbekistan for 2019-2021", published by the government of the Republic of Uzbekistan on November 29, 2018. **Conformity of the research to the main priorities of science and technology development of the republic** This study was performed in accordance with the priority direction of development of science and technology of the Republic of

Uzbekistan VII "Chemistry, theoretical foundations of chemical technology, nanotechnology."

Review of international scientific researches on dissertation subject. The research of theoretical interpretations of experimental studies and computer modeling of various properties of natural polymers, as well as nanosystems based on them, are carried out by leading research centers and universities, such as Unilever Center for Molecular Science Informatics (USA), University Chemical Laboratory (USA), University of Cambridge (USA), University of British Columbia (Canada), University of Strasbourg (France), Department of Applied Physics (India), Institute of Nanotechnology at Karlsruhe Institute of Technology (Germany), Bioengineering Center (Russia), Institute of Problems of Chemical Physics (Russia), Moscow State University (Russia) etc.

As a result of scientific research on modeling polymer systems, the properties of linear and cross-linked polymers are determined, methods for computer synthesis of polymers with desired properties are developed, a hybrid computing system for modeling polymer systems is developed (Institute of Organoelement Compounds named after A.N. Nesmeyanov, Russia), topology is developed and graph theory for modeling the properties of polymers (Dow Chemical, Energy Conversion Devices, University of California, USA); models of biomolecular and polymer systems by molecular methods were obtained dynamics, modeling methods have been developed on different spatial and temporal scales. Moscow State University named after M.V. Lomonosov, Russia), methods for modeling polymer solutions of rigid chain macromolecules and polymer computer science methods (Swinburne University of Technology, Melbourne, Australia) were developed, methods of statistical mechanics and dynamics of complex polymer systems (Institute of High Molecular Compounds, Russia) were developed and introduced, a method for studying molecular structure and conformational dynamics of chitosan (University of Zurich, Switzerland), topological descriptors for predicting the properties of polymer systems have been developed (Institute of Polymer Chemistry and Physics, Uzbekistan).

Currently, in the world on the theory and modeling of polymer systems, research is being carried out in a number of priority areas, including the study of the structure and dynamics of cross-linked and branched polymers, block copolymers and their mixtures; simulation of dendrimers, liquid crystal polymer systems, polymer composites and complexes; development of the theory and modeling of complex biopolymer and nanoscale systems; study of the influence of external fields on the structure and dynamics of polymers; study of the electronic structure of polymer systems.

Degree of study of the problem. The study and modeling of natural polymers, their complexes and derivatives, as well as the calculation and modeling of the physicochemical characteristics of synthetic polymers, were carried out by many scientists, including American (D.W. Van Krevelen, N. Adams, J. Bicerano), Russian (A.R. Khokhlov, A.A. Askadsky, K.V. Shaitan, N.K. Balabaev, A.L. Rabinovich, P.G. Halatur, S.V. Lyulin, A.V. Lyulin, T.M. Birshtein, A.A.

Darinsky), German (F.H. Stillinger, Th. A. Weber, R. Goetz, R. Lipowsky), Japanese (S. Ihara, S. Itoh, J. Kitakami), Chinese (L. Qi, WL Young, SB Sinnott). However, the effect of the electronic structure on the reactivity of polymers containing various functional groups in the structure has not been adequately studied.

Descriptions of the model of biological molecules, in particular proteins, using hybrid methods of quantum mechanics and molecular mechanics, have been studied and discussed by many scientists, including English (M. Levitt, M. Karplus), American (E. McCammon, M. Karplus), Israeli (Sh. Lifson), French (L. Verlet) and others. However, a detailed study of the structure of polysaccharides and a study of the relationship of the electronic structure with the reactivity of polymers was not mentioned.

The synergetics of biological processes has been studied by many scientists, German (G. Haken), Belgian (I. Prigogin, R. Defei, I. Stengenrs), Russian (N.N. Moiseev, V.I. Arnold, M.V. Volkenstein), Uzbek (B.L. Oksengendler, N.N. Turaeva), it is necessary to note the work using the increment method to calculate the physicochemical properties of polysaccharides (R.S. Tillaev, S.Sh. Rashidova, U.N. Musaev, Kh.I. Akbarov). Studies on the correlation of the structure of monomers with their activity in radical polymerization using the regression analysis method for these purposes were discussed by Uzbek scientists (A.A. Toropov, V.O. Kudyshkin). Nevertheless, the effect of the supramolecular structure of polymers on their properties is still not clear. The question remains about the reaction centers in polymerization processes, the role of biologically active polymers on biochemical processes in living organisms is not completely disclosed.

The theoretical laws of the synthesis and properties of electrically conductive polymers, computer models of conductivity in one-dimensional chain molecules, the dependence of the properties of polymers on molecular parameters, the models of smart polymers have been studied by many scientists, including Uzbek scientists (M. Sharafutdinov, Yu. Abruquina, O.E. Sidorenko), Finnish (J. Vuorinen), Dutch (F.A.M. Leermakers), Swedish (V. Kocherbitov), Russian (S.V. Bronnikov) and many others. At the same time, the unsolved problems of constructing models of molecular systems and predicting properties for polysaccharides and their derivatives.

Connection of the topic of dissertation with the scientific works of scientific research organizations, where the dissertation was carried out. The dissertation was carried out as part of scientific projects of the Institute of Polymer Chemistry and Physics of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan: 3F-1 “Scientific Foundations of the Formation of Nanoparticles and Nanostructures in Polymer Systems” (2003-2007); FA-3 FT-100 “Nanostructures in polymers. The ways of creation and the laws of their manifestation in the special properties of materials ”(2007-2012); FA-FYo-7-015 “Modeling of physicochemical synergetic processes during seed encapsulation with biologically active nanopolymers” (2013-2014); YoF5-FA-0-11503 “Theoretical study of

biochemical processes in cotton seed during encapsulation with biologically active polymers” (2014-2015); FA-F7-T-008 “The relationship of the special properties of nanopolymer systems with the conditions for the synthesis and modification of natural and synthetic polymers” (2012-2016); OT-F7-01 “Nanopolymer systems, the role of kinetic aspects and electronic structure in the creation of materials with special properties” (2016 - present).

The aim of the research is molecular modeling of the electronic properties of chitin, chitosan and its derivatives and the establishment of the relationship of reactivity with their structure.

The tasks of the research:

to development of the concept of the dependence of the reactivity of polymers containing functional groups on the size of the gap in the electronic spectrum; study by computer methods of the electronic structure of chitin, chitosan and its derivatives with various chain lengths and the degree of deacetylation (DD) taking into account protonation of amino groups;

to calculation of the energy parameters of the interaction of the polymer chains of chitin, chitosan and carboxymethylchitosan during particle aggregation: maximum interaction energy, surface area, maximum size;

to calculation of electronic characteristics N-, N, O; -O-carboxymethylchitosan, identification of the relationship with their reactivity, as well as the construction of an algorithm for aggregation of carboxymethylchitosan chains;

to studying the interaction of chitosan with ascorbic acid by molecular dynamics modeling to elucidate their structural-dynamic characteristics;

to testing quantum chemical calculations to simulate the electronic structure and establishing reactivity for cellulose and its derivatives, some polyolefins, polyconjugated polymers.

The objects of the research are natural polymers - chitin, chitosan and its derivatives.

The subjects of the research is the calculation of electronic characteristics, geometric and configurational structure of polymer systems based on chitin, chitosan and its derivatives and their relationship with reactivity.

The methods of the research. Modeling of electronic characteristics by the methods of the mathematical apparatus of quantum mechanics, molecular mechanics, dynamics in the framework of the Hyperchem programs, as well as ChemDraw and Chem3DPro, included in the package ChemBioOffice 2010 (CambridgeSoft).

The scientific novelty of the research is the follows:

For the first time, a new concept has been developed to identify the dependence of the reactivity of polymer functional groups on the gap in the electronic spectrum, based on the vibronic theory of chemical reactions in the two-level approximation (LUMO, HOMO orbitals).

for the first time, the semi-empirical method was used to calculate the electronic characteristics (HOMO and LUMO orbitals) for chitosan chains of

various lengths and degrees of deacetylation. The change in the energy difference from the number of units in the chitosan chain is shown to be non-monotonic, which indicates the effect on the electronic structure of an increase in the number of monomer units in the chain, and accordingly a change in reactivity due to the ease of electronic transition.

it was shown for the first time that the rate of formation, shape and size of aggregated particles of chitin, chitosan and carboxymethylchitosan depend on the structural characteristics of polysaccharides (degree of deacetylation, the number of protonated amino groups of chitosan, degree of substitution and chain length);

for the first time, molecular-dynamic and quantum-chemical studies of the interaction of chitosan with ascorbic acid were carried out and various types of interaction of chitosan-ascorbic acid were shown from the point of view of quantum chemistry and thermodynamics.

Practical results of the research are as follows:

a new methodology for assessing the reactivity of polymers has been developed, which describes the reaction centers of the functional groups of polysaccharides and the effect of the degree of deacetylation on the change in their electronic structure;

a method for calculating the interaction energy, the limiting size, volume and surface area for aggregated chains of chitin and chitosan of various lengths and degrees of deacetylation is proposed;

it is shown that the energy levels for chitosan and its derivatives depend on the presence of various substituents (functional groups) that change the electronic structure of the compound.

Reliability of the research results: it is ensured that the methods of quantum mechanics and theoretical physics were used in the work, as well as highly efficient numerical methods and algorithms, a thorough verification of the consistency of the obtained theoretical results with the available experimental data of observations and the results of other scientists, as well as the fact that the conclusions of the thesis are in good agreement with the main provisions of the theory of polymer physics.

Scientific and practical significance of the research results. The scientific significance of the research results is determined by the ability of the obtained results in the dissertation to be used to calculate electronic characteristics and predict the reactivity of chitin and chitosan chains of various lengths and degrees of deacetylation. In addition, a model was developed for the aggregation of polymer chains of chitosan, carboxymethylchitosan, and models of interaction in the chitosan-ascorbic acid system, which can be used as fundamental foundations in the study of such systems.

The practical significance of the research results lies in the fact that they can be used to evaluate various characteristics of polysaccharide-based polymer systems, to study the mechanisms of phenomena and processes occurring in polymer systems, based on polysaccharides, which is of interest in predicting the properties of the studied objects for experimenters. The results can be useful for

the development in the field of polymer physics, as well as a new field of research of nanostructures and nanomaterials in condensed matter physics.

Application of the research results. Based on scientific results on computer simulation of chitin, chitosan and its derivatives:

theoretical aspects of quantum-chemical modeling of the properties of polymer systems, a computer simulation technique were used in the framework of project No. 19-03-00348 of the Russian Science Foundation and programs (letter from the Physics Department of Moscow state university dated June 06, 2019) when establishing the formation of metal nanoparticles in chitosan gels. The use of scientific results allowed us to obtain models and patterns of interaction of chitosan with metallic nanoparticles;

the computer modeling technique was used in the framework of the project No. 02.A03.21.0006 00348 of the Russian Science Foundation and Programs and programs for studying the adsorption properties of chitosan (letter of the Physics and technology Institute of the Ural Federal university No. 33.05-32/36 dated June 06, 2019). Using the results made it possible to identify the pattern of change in the electronic characteristics of chitosan chains with protonated amino groups and their effect on the adsorption of carbon nanotubes;

computer simulation techniques using quantum chemical methods were used in the scientific project VA-FA-F-6-010 "Heteroatoms in natural compounds: intermolecular interaction, receptor recognition, pharmacophores" to determine the optical characteristics of stable heteromolecular structures in binary solutions (certificate of the Academy of sciences of the Republic of Uzbekistan dated July 24, 2019 No. 4/1255-2039). The use of simulation results revealed the effect of heteroatoms on donor-acceptor characteristics in natural compounds;

theoretical aspects of quantum-chemical modeling of the properties of polymer systems were used in scientific projects: F-7-52 "Thermodynamic properties of multicomponent polymer and polymer-silica nanogibrid systems" and A-12-57 "Development of sol-gel technology for producing nanodispersed silica" to substantiate the mechanisms in polymer-nanosized silica systems (certificate from the Ministry of higher and secondary special education of the Republic of Uzbekistan dated July 29, 2019 No. 89-03-2840). Using scientific results, it was possible to identify intermolecular interaction in the polymer-silica system, as well as to evaluate the change in the electronic characteristics of nanodispersed silica.

Approbation of the research results. The main results of the dissertation were reported and discussed at 19 international and local scientific and practical conferences.

Publication of the research results. On the topic of the dissertation, 39 scientific papers were published, 16 scientific papers in international scientific journals recommended by the Supreme Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan for publishing basic scientific results of doctoral theses.

Volume and structure of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, six chapters, conclusion and a bibliography. The size of the dissertation is 190 pages.

CONCLUSION

According to the results of the research carried out on the theme of the doctoral DSc) dissertation "Computer modeling "structure-property" of chitosan and its derivatives", the following conclusions are presented:

1. For the first time, a new concept has been put forward to identify the dependence of the reactivity of polymer functional groups on the gap in the electronic spectrum, based on the vibronic theory of chemical reactions in the two-level approximation (LUMO, HOMO orbitals).

2. For the first time, an analysis of electronic characteristics (HOMO and LUMO orbitals) was carried out, for chains of chitosan of various lengths and degrees of deacetylation, calculated using a semi-empirical method. The change in the energy difference from the number of links in the chitosan chain is shown to be non-monotonic, which indicates the effect on the electronic structure of an increase in the number of monomeric links in the chain, and, accordingly, a change in the reactivity due to the lightness of the electronic transition.

3. It is shown that the rate of formation, the shape and size of the aggregated particles formed by the chains of chitin, chitosan and carboxymethylchitosan depend on the structural characteristics of the polysaccharides. Such as the degree of deacetylation, the number of protonated amino groups of chitosan, the degree of substitution and the length of the chains of carboxymethylchitosan, however, the aggregates of the latter have a more compact structure than those of chitosan due to the greater number of hydrogen bonds between the chains.

4. The molecular-dynamic and quantum-chemical studies of the interaction of chitosan with ascorbic acid are carried out and various types of interaction of chitosan-ascorbic acid are shown, from the point of view of quantum chemistry and thermodynamics.

5. This approach has been tested to simulate the electronic structure and establish reactivity for various compounds: cellulose and its derivatives, some polyolefins, as well as compounds used in solar cells. The study of the effect of the presence of various substituents on the change in the electronic structure of compounds has shown that the presence of functional groups of substituents changes the electronic structure, therefore increasing or decreasing the reactivity.

6. The data on the results of computer simulation of the electronic structure of chitosan showed a narrowing of the electron gap during the protonation of the amino groups of chitosan; as a result, chitosan exhibits an electrophilic nature that characterizes interaction with negatively charged surfaces of bacterial cells. It is shown by the results of calculations that the change in the electronic structure when evaluating the reactivity of chitosan chains of various DD, showed that chitosan chains with a large DD have a more uniform electronic structure than chains with a smaller DD. Such a change is made by a greater amount of positive charges in chitosan chains.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (Part I; I часть)

1. Рашидова С.Ш., Оксенгендлер Б.Л., Рашидова Д.К., Нургалиев И.Н., Коноплева М.В. Влияние биологически активных полимеров на обводненность и набухаемость семян хлопчатника // Доклады Академии наук, 2012, -№ 4, -С.54-58. (01.00.00, №7).

2. Рашидова С.Ш., Оксенгендлер Б.Л., Тураева Н.Н., Коноплева М.В., Нургалиев И.Н. Синергетика капсулирования семян. Сорбция воды в тандемных макромолекулярных структурах // Узбекский Физический Журнал, 2012. - Vol. 14. -№ 1, - С.50-56. (01.00.00, №5).

3. Оксенгендлер Б.Л., Марасулов М.Б., Нургалиев И.Н. О разделении носителей заряда в солнечных элементах на основе полимерных композиционных систем // Доклады Академии наук, 2013. - № 2, - С. 20-22. (01.00.00, №7).

4. Oksengendler B.L., Ismailova O.B., Marasulov M.B., Turaeva N.N., Nurgaliev I.N. Possible Mechanisms of Charge Separation during Exciton Decay in the Polymer Matrices of Third Generation Solar Cells // Applied Solar Energy. 2014. -Vol. 50, -№ 1. - pp.4-9. (01.00.00, №1).

5. Азимов Ж.Т., Оксенгендлер Б.Л., Нургалиев И.Н., Рашидова С.Ш. Термодинамика взаимодействия незаряженных полимеров с биологическими клетками // Доклады Академии наук, 2014. - №5, - С.40-42. (01.00.00, №7).

6. Иванова Е.К., Аскарлов Б., Нургалиев И.Н., Коноплева М.В., Шералиева Ш., Оксенгендлер Б.Л., Рашидова С.Ш. Полимеры – новый класс псевдощелевых материалов // Узбекский Физический Журнал, 2016. - т. 18, - №6, - С. 412-420. (01.00.00, №5).

7. Компьютерное моделирование хитина, хитозана и его производных/ Нургалиев И.Н. Отв. Ред. Рашидова С.Ш. МВ и СОО РУз, НУУ им. Мирзо Улугбека, НИУ Химии и физики полимеров. – Ташкент: Фан, 2016. -88 с. (01.00.00).

8. Оксенгендлер Б.Л., Ашуров Н.Р., Максимов С.Е., Ахмедов М.Н., Нургалиев И.Н. Механизмы радиационной деградации солнечных ячеек на основе органико-неорганических перовскитов // Гелиотехника - 2017, - №1, - С. 48-57. (01.00.00, №1).

9. Oksengendler B.L., Ashurov N.R., Maksimov S.E., Akhmedov M.I., Nurgaliev I.N. Mechanisms of radiation degradation of solar cells based on organic-inorganic perovskites // Applied Solar Energy - 2017. - Vol. 53. - №4. - pp. 326–333. (01.00.00, №1).

10. Оксенгендлер Б.Л., Ашуров Н.Р., Ахмедов М.И., Аскарлов Б., Максимов С.Е., Нургалиев И.Н. «Хлорный парадокс» в органико-неорганических перовскитах // Гелиотехника. - 2017. -№3. - С.43-49. (01.00.00, №1).

11. Nikiforova N.N., Ashurov Kh.B., Ashurov R.Kh., Askarov B., Maksimov S.E., Marasulov M.B., Nurgaliyev I.N., Nikiforov V.N., Oksengendler B.L. Fractal nanocatalysis and related phenomena // Journal of surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2018. - Vol.12. -№1. - pp.147-151. (01.00.00, №39). (Research Gate: IF=0,359).

12. Никифорова Н.Н., Ашуоров Х.Б., Ашуоров Р.Х., Аскарлов Б., Максимов С.Е., Марасулов М.Б., Нургалиев И.Н., Никифоров В.Н., Оксенгендлер Б.Л. Фрактальный нанокатализ и родственные явления // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. -№2. - С. 66–71. (01.00.00, №39). (Research Gate: IF=0,360).

II бўлим (Part II; II часть)

13. Вохидова Н.Р., Саттаров М.Э., Аскарлов Б., Оксенгендлер Б.Л., Иванова Е.К., Нургалиев И.Н., Рашидова С.Ш. Реакционная способность наночастиц с различной кривизной поверхности // Узбекский химический журнал, 2015. - №1, - С. 21-25.

14. Азимов Ж.Т., Аскарлов Б., Марасулов М.Б., Коноплева М.В., Нургалиев И.Н., Оксенгендлер Б.Л., Рашидова С.Ш. Модель бактерицидной активности олигомеров хитозана // Узбекский биологический журнал, 2015. - № 6, - С. 11-14.

15. Нургалиев И.Н., Кличева О.Б., Рашидова С.Ш. Молекулярные модели карбоксиметилхитозана: Электронные свойства и реакционная способность // Вестник ТвГУ Серия «Химия». 2016. - №1. - С.108-113

16. Нургалиев И.Н., Кличева О.Б., Рашидова С.Ш. Компьютерное моделирование структуры Na-соли карбоксиметилхитозана // Известия Уфимского научного центра РАН, 2016. - №3(1), - С.79-82.

17. Nurgaliyev I.N., Rashidova S.Sh. Polymer informatics: topological and molecular modeling of synthetic and natural polymers // Uzbek chemical journal. Special issue. 2017. - pp.220-243.

18. Sarymsakov A.A., Shukurov A.I., Nurgaliyev I.N., Oksengendler B.L. The role of electron structures of polymers at their biodegradation in organism // Uzbek chemical journal. Special issue. 2017. - pp.157-167.

19. Нургалиев И.Н., Рашидова С.Ш. Особенности электронной структуры некоторых полисахаридов // «Ёш олимлар ахборотномаси» – «Вестник молодых ученых» – «The bulletin of young scientists», 2018. -№2 (1), - С. 85-88.

20. Кличева О.Б., Нургалиев И.Н., Рашидова С.Ш. Синтез N-карбоксиметилхитозана *Bombux mori* и расчет электронных характеристик их молекулярных моделей // Узбекский химический журнал, 2018. - №5, - С. 49-53.

21. Кличева О.Б., Нургалиев И.Н., Рашидова С.Ш. Молекулярное моделирование структуры карбоксиметилхитозана *Bombux mori* // Тезисы конф. «Физико-химия полимеров: синтез, свойства, применение» выпуск 19, Тверь, 2013. - С. 171-173.

22. Рашидова С.Ш., Оксенгендлер Б.Л., Рашидова Д.К., Нургалиев И.Н., Коноплева М.В. Синергетика обводнения семян хлопчатника при капсулировании различными препаратами // XII Международная конференция «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана» (РосХит-2014), Пермь, 2014. - С. 408-413.

23. Кlicheva O.B., Nurgaliev I.N., Rashidova S.Sh. Компьютерное моделирование структуры Na-соли карбоксиметилхитозана *Bombyx mori* // XII Международная конференция «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана» (РосХит-2014), Пермь 2014. - С. 403-407.

24. Нургалиев И.Н., Иванова Е.К., Оксенгендлер Б.Л., Рашидова С.Ш. Исследование электронных свойств молекулярных моделей хитина и хитозана для описания проявляемой биологической активности // Материалы конференции молодых ученых «Актуальные проблемы химии природных соединений», посвященной памяти акад. С.Ю. Юнусова. Ташкент. 2015. - С.190.

25. Nurgaliev I.N., Rashidova S.Sh. Molecular models of chitin and chitosan nanoparticles // Regional Conference of young sciences on Nanoscience and Nanomaterials. Feb.18-20, Bengaluru, 2015. - PS24.

26. Нургалиев И.Н., Кlicheva O.B., Рашидова С.Ш. молекулярные модели карбоксиметилхитозана и его наночастиц: электронные свойства и реакционная способность // Тез. Республиканской науч.конф. «Роль интеграции науки о полимерах и образования в инновационном развитии отраслей экономики», Ташкент, 2015. - С.24-26.

27. Нургалиев И.Н., Рашидова С.Ш. Оценка химического взаимодействия хитозана с аскорбиновой кислотой// Тез. Научно-практической конф. «Перспективы и развитие химии природных соединений в Узбекистане», 18-19 мая, Ташкент, 2016, - С. 89-90.

28. Нургалиев И.Н., Оксенгендлер Б.Л., Ашуров Н.Р., Рашидова С.Ш. Применение метода теории функционала плотности для расчета электронных характеристик наноструктур используемых в солнечных элементах // Международная конференция «Современные проблемы науки о полимерах», Ташкент, 14 ноября, 2016. - С.49-52.

29. Нургалиев И.Н., Оксенгендлер Б.Л., Рашидова С.Ш. Молекулярные модели хитозана и его производных: электронные свойства и реакционная способность // Международная конференция «Современные проблемы науки о полимерах», Ташкент, 14 ноября, 2016. - С. 45-48.

30. Оксенгендлер Б.Л., Аскарлов Б., Азимов Ж.Т., Иванова Е.К., Нургалиев И.Н., Рашидова С.Ш. Реакционная способность сополимеров в модели электронной псевдощели // Международная конференция «Современные проблемы науки о полимерах», Ташкент, 14 ноября, 2016. - С.62-64.

31. Оксенгендлер Б.Л., Нургалиев И.Н., Иванова Е.К., Норбаев С.У. Модель зависимости электронной структуры гомополимера от различных

конформаций // Седьмая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры — 2017», 2017. - С.523.

32. Нургалиев И.Н., Иванова Е.К., Рашидова С.Ш. Молекулярное моделирование образования агрегатов нанохитозана, кинетика и особенности электронных характеристик // Республиканская конференция «Углубление интеграции науки о полимерах и образования в инновационном развитие отраслей экономики», 10 ноября, Ташкент. 2017. - С.27-29.

33. Никифорова Н.Н., Никифоров В.Н., Аскарлов Б., Максимов С.Е., Нургалиев И.Н., Оксенгендлер Б.Л. Фрактальный нанокатализ // Тез. Межд. Конф. ФСК-2017, 12-24 марта, Санкт-Петербург, 2018. - С.203.

34. Оксенгендлер Б.Л., Нургалиев И.Н., Максимов С.Е. Радиационная синергетика: концепция и эффекты // Тез. Межд. Конф. ФСК-2018, 12-17 марта, Санкт-Петербург, 2018. - С.8.

35. Оксенгендлер Б.Л., Ашуров Н.Р., Максимов С.Е., Нургалиев И.Н., Соколов В.Ю. Механизмы деградации под действием УФ-излучения перовкитных материалов для солнечных преобразователей // В кн.: «Седьмая Международная конференция по Физической Электронике *IPEC-7*. Ташкент, Узбекистан. Сборник тезисов докладов». 18-19 мая 2018, 2018. - С.97.

36. Нургалиев И.Н., Рашидова С. Ш. Компьютерное моделирование образования агрегатов некоторых полисахаридов // Тезисы Межд. Узбекско-Казахского Симпозиума, Ташкент, 28-29 сентября, 2018. - С. 34-35.

37. Нургалиев И.Н., Рашидова С.Ш. Многомасштабное моделирование и прогнозирование свойств хитина и хитозана // I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры», Москва, 18–20 февраля, 2019. - С. 119.

38. Нургалиев И.Н., Оксенгендлер Б.Л., Рашидова С.Ш. К вопросу о концепции квантово-химической теории реакционной способности функциональных групп полимеров // Республиканская научно-техническая конференция «Ресурсо- и энергосберегающие, экологически безвредные композиционные материалы», 25-26 апреля, 2019. - С.19.

39. Nurgaliev I.N., Oksengendler B.L., Rashidova S.Sh. On the concept of a quantum chemical theory of the reactivity of functional groups of polymers // Proceedings of the VIII International Symposium on Specialty Polymers. Karaganda, august 23-25. – 2019. – P. 55.

Автореферат “Ўзбекистон кимё журналі” таҳририятида таҳрирдан
ўтказилди (19.08.2019 й).

Бичими 60x84¹/₁₆. Рақамли босма усули. Times гарнитураси.
Шартли босма табағи: 4. Адади 100. Буюртма № 88.

Гувоҳнома reestr № 10-3719
“Тошкент кимё технология институти” босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100011, Тошкент ш., Навоий кўчаси, 32-уй.

