

**ION-PLAZMA VA LAZER TEXNOLOGIYALARI INSTITUTI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.02/30.12.2019.FM/T.65.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

**SHAROF RASHIDOV NOMIDAGI SAMARQAND DAVLAT
UNIVERSITETI**

ABSANOV AXMAD ABDUSATTAROVICH

**MOLEKULYAR KLASTERLARDAGI MOLEKULALARARO
TA'SIRLAR VA ULARNING TEBRANISH SPEKTRLARIDA NAMOYON
BO'LISHI**

01.04.05 – Optika

**Fizika-matematika fanlari doktori (DSc) dissertatsiyasi
AVTOREFERATI**

Toshkent – 2025

Doktorlik (DSc) dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi
Оглавление автореферата докторской (DSc) диссертации
Contents of the Doctoral (DSc) Dissertation Abstract

Absanov Axmad Abdusattarovich Molekulyar klasterlardagi molekulararo ta'sirlar va ularning tebranish spektrlarida namoyon bo'lishi	3
Абсанов Ахмад Абдусаттарович Межмолекулярные взаимодействия в молекулярных кластерах и их проявление в колебательных спектрах.....	25
Absanov Akhmad Abdusattarovich Intermolecular interactions in molecular clusters and their manifestation in vibrational spectra	49
E'lon qilingan ishlar ro'yxati Список опубликованных работ List of published works.....	53

**ION-PLAZMA VA LAZER TEXNOLOGIYALARI INSTITUTI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.02/30.12.2019.FM/T.65.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

**SHAROF RASHIDOV NOMIDAGI SAMARQAND DAVLAT
UNIVERSITETI**

ABSANOV AXMAD ABDUSATTAROVICH

**MOLEKULYAR KLASTERLARDAGI MOLEKULALARARO
TA'SIRLAR VA ULARNING TEBRANISH SPEKTRLARIDA NAMOYON
BO'LISHI**

01.04.05 – Optika

**Fizika-matematika fanlari doktori (DSc) dissertatsiyasi
AVTOREFERATI**

Toshkent – 2025

Fan doktori (DSc) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2024.4.DSc/FM284 raqam bilan ro'yxatga olingan.

Doktorlik dissertatsiyasi Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universitetida bajarilgan.
Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengash veb-sahifasida (www.iplt.uz) hamda «ZiyoNet» Axborot-ta'lim portalida (www.ziynet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy maslahatchi: **Jumabayev Abduvohid**
fizika-matematika fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar: **Eshchanov Baxodir Xudayberganovich**
fizika-matematika fanlari doktori, professor

Astanov Salix Xusenovich
fizika-matematika fanlari doktori, professor

Raxmatullayev Ilyos Arzimuratovich
fizika-matematika fanlari doktori

Yetakchi tashkilot: **Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universiteti**

Dissertatsiya himoyasi Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti huzuridagi DSc.02/30.30.12.2019.FM/T.65.01 raqamli Ilmiy kengashning 2025 yil "11" *fevral* soat 14³⁰ dagi majlisida bo'lib o'tadi (Manzil: 100125, Toshkent sh., Do'rmon yo'li ko'chasi 33-uy. Tel./Faks: (+99871) 262-32-54, e-mail: info@iplt.uz. Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti majlislar zali).

Dissertatsiya bilan Ion-plazma va lazer texnologiyalari institutining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (№ 3 raqami bilan ro'yxatga olingan). Manzil: 100125, Toshkent sh., Do'rmon yo'li ko'chasi 33-uy. Tel./Faks: (+99871) 262-31-69.

Dissertatsiya avtoreferati 2025 yil "28" *yanvar* kuni tarqatildi.
(2025 yil "28" *yanvar* dagi № 3 raqamli reestr bayonnomasi).



X.B. Ashurov
Ilmiy darajalar beruvchi
Ilmiy kengash raisi,
t.f.d., professor.

I.D. Yadgarov
Ilmiy darajalar beruvchi
Ilmiy kengash ilmiy kotibi,
f-m.f.d., professor.

U.K. Maxmanov
Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy
kengash qoshidagi ilmiy seminar
raisi, f-m.f.d., professor.

KIRISH (fan doktori (DSc) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Bugungi kunda dunyoda ko'p sonli biologik sistemalar va ularning makroskopik xususiyatlarini mikroskopik darajadagi molekulalar va atomlar o'rtasidagi o'zaro ta'sirlar orqali o'rganish katta qiziqish uyg'otmoqda. Shuning uchun ko'pgina fizik, kimyoviy, biotexnologik, tibbiy, biologik va ishlab chiqarish jarayonlarini tushunish mikroduyo miqyosidagi fizik jarayonlarning qonuniyatlarini chuqur bilishni talab qiladi. Molekulalar o'rtasidagi o'zaro ta'sirlar yangi molekulyar klasterlarning PKydo bo'lishiga olib keladi, jumladan, kimyoviy bog'lanishlar bilan bir qatorda nokovalent o'zaro ta'sirlar suyuqliklarda, DNK va oqsillar kabi makromolekulalarda, molekulyar identifikatsiyada, supramolekulyar kimyoda, konformatsion tuzilishda, biomolekulalarning reaktivligi va funksionalligida molekulyar jarayonlar to'g'risida yetarlicha ma'lumotlar olish imkonini beradi.

Jahonda olib borilayotgan ko'p sonli tadqiqotlarning natijalari shundan dalolat beradiki, tebranish spektroskopiyasi orqali molekulyar klasterlardagi nokovalent o'zaro ta'sirlarni o'rganish juda muhimdir. Ushbu o'zaro ta'sirlarni tebranish spektroskopiyasi yordamida o'rganish molekulyar klasterlarning murakkab ichki dinamik harakatlari, dipol momenti, qutblanuvchanlik va relaksatsion jarayonlarning nafaqat molekulyar spektroskopiya fani nuqta'i nazaridan, balki materialshunoslik, farmatsevtika, tibbiyot, biologiya va oziq-ovqat sanoati kabi sohalardagi mavjud ilmiy muammolarni hal qilish uchun ham ahamiyatlidir. Tebranish spektroskopiyasi va zamonaviy kvant-kimyoviy hisoblash usullari yordamida turli molekulalararo ta'sirlar (vodorod bog'lanish, galogen bog'lanish) orqali hosil qilingan klasterlarning tuzilishi, optimal geometriyasi atrofidagi orientatsiyasi, simmetriyasi va garmonik spektral parametrlarini aniqlash dolzarb masala bo'lib qolmoqda.

Mamlakatimizda fundamental fanlarning amaliy rivojlanishiga, jumladan, oziq-ovqat, tibbiyot, materialshunoslik, farmatsevtika va boshqa sohalarda keng qo'llaniladigan nokovalent o'zaro ta'sirlar va ularning turli erituvchilardagi xarakterli tebranishlarining spektral ko'rinishlarini o'rganishga katta e'tibor qaratilmoqda. Shu sababli eritmalaridagi molekulalararo o'zaro ta'sirlar tabiatining spektroskopik parametrlarini o'rganish dolzarb vazifalardan biri bo'lib qolmoqda. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 20-dekabrda Oliy Majlisga va O'zbekiston xalqiga Murojaatnomasida ilm-fanni rivojlantirish bo'yicha belgilangan vazifalarga muvofiq fundamental va amaliy masalalarni hal etishga qaratilgan ilmiy izlanishlar yo'lga qo'yilayotgani muhim ahamiyat kasb etmoqda.

Ushbu dissertatsiya ishi O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019-yil 8-oktabrdagi "O'zbekiston Respublikasi oliy ta'lim tizimini 2030-yilgacha rivojlantirish konsepsiyasini tasdiqlash to'g'risida"gi PF-5847-sonli Farmoni, 2020-yil 29-dekabrda Oliy Majlisga Murojaatnomasi¹, 2021-yil 19-martda PQ-5032-sonli "Fizika sohasidagi ta'lim sifatini oshirish va ilmiy tadqiqotlarni takomillashtirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi, 2022-yil 13-yanvarda PQ-82-son

¹ Mirziyoyev Sh.M. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining Oliy Majlisga Murojaatnomasi // Xalq so'zi, 2020 yil, 30 dekabr, №275-276(7746-7747), 1-bet

“Samarqand davlat universiteti faoliyatini yanada takomillashtirishga doir qo‘shimcha chora-tadbirlar to‘g‘risida”gi Qarorlari hamda ushbu faoliyatga oid boshqa me‘yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishga muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo‘nalishlariga mosligi. Dissertatsiya O‘zbekiston Respublikasi fan va texnologiyalar rivojlanishining II. “Fizika, astronomiya, energetika va mashinasozlik” ustuvor yo‘nalishi doirasida amalga oshirilgan.

Dissertatsiya mavzusi bo‘yicha xorijiy ilmiy tadqiqotlar sharhi². Molekulyar klasterlardagi nokovalent o‘zaro ta’sirlar, tebranish modlari o‘rtasida yuzaga keladigan ta’sirlar va ularning tebranish spektrlarida namoyon bo‘lishi o‘rtasidagi munosabatlarni tahlil qilish orqali murakkab biologik ob‘yektlarning tuzilishi va optik xossalarini o‘rganishga qaratilgan ilmiy tadqiqotlar dunyoning yetakchi ilmiy markazlari va oliy ta’lim muassasalarida olib borilmoqda. Jumladan, Chexiya Fanlar Akademiyasi organik kimyo va biokimyo instituti, Nagoya universiteti (Yaponiya), Rossiya Fanlar Akademiyasining Sibir filiali kimyo va kimyoviy texnologiya instituti, Seul Milliy universiteti (Janubiy Koreya), Sankt-Peterburg davlat universiteti, Bing universiteti (Turkiya), P.N.Lebedev nomidagi Fizika instituti, Moskva davlat universitet (Rossiya), Kiev milliy universitetlarida (Ukraina) fundamental va amaliy tadqiqotlar olib borilmoqda.

Tebranish spektroskopiyasi va zamonaviy kvant-kimyoviy hisoblash usullaridan foydalanish molekulyar klasterlarning turli tipdagi nokovalent (H-bog‘, galogen bog‘) bog‘lanishlar orqali hosil qilgan klasterlarining boshqa kimyoviy usullar bilan aniqlash imkonsiz bo‘lgan tuzilishi, optimal geometriyasi atrofidagi orientatsiyasi, simmetriyasi, garmonik spektral parametrlarini aniqlash imkonini beradi. Vodorod bog‘lanish va kuchsiz van-der-vaal’s o‘zaro ta’sirlar molekulyar klasterlardagi molekularlar sonining ortishi bilan Raman va IQ spektral polosalariga sezilarli ta’sir ko‘rsatadi va vodorod bog‘lanishga bevosita aloqador bo‘lgan funksional guruhlariga tegishli tebranish intensivliklarining qayta taqsimlashlariga olib keladi.

Bugungi kunga kelib, molekulyar klasterlarda molekularlararo vodorod bog‘lanishning tabiatini tadqiq etish sohasida dunyoda bir qator tadqiqotlar tebranish spektroskopiya usulida amalga oshirilmoqda, ular orasida vodorod va galogen bog‘lanishlarning hosil bo‘lish mexanizmini va biologik faol moddalarda kovalent va nokovalent ta’sirlarning muhim turlarini o‘rganish eng ustuvor yo‘nalish sifatida qaralmoqda.

Muammoning o‘rganilganlik darajasi. Keyingi yillarda jahon olimlari P.Hobza (Chexiya), X.Torii (Yaponiya), A.Kazachenko (Rossiya), F.Akman (Turkiya) nokovalent ta’sirlarni o‘rganishda spektroskopik va kvant-kimyoviy hisoblashning turli usullaridan foydalanganlar. Ukrainalik olimlar V.E.Pogorelov,

² Dissertatsiya mavzusi bo‘yicha xorijiy ilmiy-tadqiqotlar sharhi: Hobza P., Müller-Dethlefs K. // Chem. Rev., 2000. 100(1), 143-168; 159. Torii H. // J. Chem. Phys., 2010.133(3); A.S. Kazachenko et al. // J. Mol. Liq. 2022. 363, 1, 119859; F.Akman et. al. // J. Mol. Mod. 2020. 26, 161; V.Pogorelov, L.Bulavin, I.Doroshenko, O.Fesjun, O.Veretennikov // J.Mol.Struct. 2004. 708, 61; bundan tashqari www.scopus.com, www.nature.com, www.sciencedirect.com, Web of Science va boshqa manbalar asosida olib borildi.

L.Bulavin va I.Doroshenkolar tomonidan organik va noorganik molekulalarning strukturaviy, elektron va tebranish xususiyatlarini tebranish spektroskopiyasi va kvant-kimyoviy hisoblash usullaridan foydalangan holda o'rganilgan.

Bu yo'nalishning rivojlanishiga O'zbekistonlik olimlar, xususan akademiklar: A.K.Otaxo'jayev va P.Q.Habibullayev, professorlar: F.X.Tuxvatullin, N.Nizomov, L.M.Sabirov, Sh.Otajonov, A.Jumaboyev, U.N.Tashkenbayev, H.A.Xushvaqto'v, B.Eshchanov va boshqalar katta hissa qo'shdilar.

So'nggi yillarda nashr etilgan adabiyotlar sharhi shuni ko'rsatadiki, molekulyar suyuqliklar va ularning turli xil eritmalardagi molekulyar klasterlarning hosil bo'lish mexanizmi va ulardagi molekulalararo ta'sirlarning tebranish spektrlarida namoyon bo'lishini tahlil qilish orqali murakkab biologik ob'ektlarning tuzilishi va optik xossalari bo'yicha ishonchli ma'lumotlar olish yetarlicha o'rganilmagan.

Dissertatsiya tadqiqotining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari rejaları bilan bog'liqligi. Dissertatsiya Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti ilmiy-tadqiqot ishlari rejasiga muvofiq OT-Φ2-003 raqamli "Moddaning kondensirlangan va gaz holatlarida vodorod bog'lanish va boshqa turdagi o'zaro ta'sirlar orqali molekula agregatsiyasini molekulyar spektroskopiya usuli yordamida eksperimental va nazariy o'rganish" (2007-2011 yy.), Φ-2-20 raqamli "Molekulyar agregatlarning bog'lanish energiyasi va tuzilishi (nanoklasterlar), tajriba va hisoblashlar" (2012-2016 yy.), OT-Φ2-40 raqamli "Molekulyar klasterlarning hosil bo'lish mexanizmlari va ularning tebranma spektrlarda namoyon bo'lishi" (2017-2020 yy.) va Φ3-20200929385 raqamli "Biologik ob'ektlarning nanoo'lchamli molekulyar klasterlarini o'rganish va tadbiiq qilishning spektroskopik hamda noempirik tahlil usullarini ishlab chiqish" (2022-2027 yy.) mavzularidagi fundamental loyihalari doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi murakkab molekulyar klasterlarning shakllanish mexanizmlarini va ulardagi molekulalararo o'zaro ta'sirlarning tabiatini tajriba va kvant-kimyoviy hisoblashlar yordamida aniqlashdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

Qo'yilgan maqsadni amalga oshirish uchun quyidagi vazifalar qo'yildi:

biologik faol moddalarning turli xil erituvchilardagi xarakterli nokovalent bog'lanishlarini tebranish spektrlariga ta'sirini tahlil qilish, tajriba va hisoblash natijalarini taqqoslash va muhim qonuniyatlarni aniqlash;

tajriba va kvanto-kimyoviy hisoblash usullaridan foydalangan holda tanlangan ob'ektlarda erituvchining molekulyar klasterlarning shakllanish mexanizmlariga ta'sirini o'rganish;

molekulyar klasterlardagi nokovalent o'zaro ta'sirlarni aniqlash, xususan, vodorod bog'lanish, Van-der-Vaal's va galogen o'zaro ta'sirlarning energetik parametrlarini aniqlash;

klasterlar hosil bo'lish jarayonida o'zaro ta'sirlashuvchi molekulalar konsentratsiyasining Raman va IQ yutilish spektrlariga ta'sirini o'rganish.

Tadqiqot ob'ektlari sifatida sirka, propion, uchftorsirka va moy kislotalari, etil spirti va asetonitril kabi biologik faol moddalar va ularning turli eritmalaridagi molekulyar klasterlari tanlab olingan.

Tadqiqotning predmeti sifatida tadqiq etilayotgan molekularning turli erituvchi molekulari bilan hosil qilgan molekulyar klasterlarining xarakterli tebranish spektrlarida molekulararo o'zaro ta'sirlari va klaster hosil bo'lish jarayonlari o'rganiladi.

Tadqiqotning usullari. Dissertatsiya ishida tebranish (Raman va IQ) spektroskopiyasi va kvant-kimyoviy hisoblash usullaridan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagi natijalardan iborat:

ilk bor tajribalarda sirka va propion kislotalari C=O tebranish polosalarining murakkabligi turli molekulyar klasterlarning mavjudligi bilan bog'liq bo'lib, bog'langan elektron bulutning qayta taqsimlanishi C=O bog'lanish kuch doimiysining bir-biridan farq qilishi aniqlangan;

hisoblashlarda sirka va propion kislotalarining asetonitril va suv bilan eritmalarida O-H...N va C=O...H ko'rinishidagi vodorod bog'lanish hosil bo'lishi sababli C=O valent tebranish polosalarining maksimumlarida siljish aniqlangan;

ilk bor hisoblashlarda propion kislotasida to'rt tipdagi dimerlar geometrik tuzilishi va o'zaro ta'sir energiyalari hamda eng barqaror dimer aniqlangan hamda bunday dimerning shakllanishida molekulararo vodorod bog'lanishlar dominant rol o'ynashi ko'rsatilgan;

ilk bor hisoblashlarda uchftorsirka kislotasi suv molekulari bilan turli xil molekulyar klasterlarni hosil qilib, klasterdagi suv molekulari sonining oshishi bilan klaster barqarorlashishi aniqlandi. Bunday klasterlar orasida eng barqarori [CF₃COOH+(H₂O)₄] klaster bo'lib, bisiklik shaklda bo'ladi. Suv molekulari soni beshtaga yetganda, kislotaning karboksil guruhiga tegishli bitta proton suv molekulasiga o'tadi va -COO-H₂O⁺ anioni hosil bo'ladi;

moy kislotasining monomer, dimer, trimerlari hamda uning asetonitril, DMSO, pridin va suv bilan eritmalarida C=O va O-H tebranishlarga mos keladigan spektral chiziqlarning qizil siljishi aniqlandi va bu siljish siklik yopiq dimerlarda eng katta bo'lib, siklik yopiq dimerning energetik jihatdan barqarorligi aniqlangan;

etanolning suvli eritmalarida etanolning miqdori kamayishi bilan Raman va FTIR spektrlaridagi C-H va O-H valent tebranishlariga mos keladigan polosalarining yuqori chastota tomonga siljishi kuzatilgan, bunda suv molekulari sonining oshishi bilan O-H...O va C-H...O ko'rinishidagi vodorod bog'lanishlar hosil bo'lishi kuzatilgan;

asetonitril va uning suv bilan eritmasida C-H...O va C≡N...H ko'rinishidagi noklassik vodorod bog'lanishlar hosil bo'lishi natijasida asetonitrilning C≡N va C-H tebranish polosalarining ko'k siljishi aniqlangan;

asetonitrilning formamid bilan eritmalarida C-H...O va C≡N...H ko'rinishidagi noklassik vodorod bog'lanishlarning hosil bo'lishi aniqlangan, bu esa asetonitrilning miqdori kamayishi bilan C≡N valent tebranish polosalarining ko'k siljishiga olib kelishi ko'rsatilgan;

ilk bor noempirik hisoblashlarda asetonitril, pridin va DMSO molekularining galogen molekulari (Br₂, Cl₂ va BrCl) bilan o'zaro ta'sirlari o'rganilgan.

Asetonitrilning galogen molekulari bilan klasterlarida $C\equiv N$ valent tebranish polosalarining ko'k siljishi kuzatilgan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

tebranish spektrlari va kvant-kimyoviy hisoblashlar yordamida biologik faol moddalar va ularning eritmalarida nokovalent o'zaro ta'sirlarning spektroskopik parametrlarining tajriba natijalariga mos kelishi ko'rsatilgan;

biologik faol moddalarning erituvchi molekulari bilan o'zaro ta'sirlari natijasida molekulyar klasterlarning hosil bo'lish mexanizmini o'rganish kondensirlangan holatdagi molekulyar klasterlarning tuzilishini aniqlashda katta ahamiyatga ega ekanligi va olingan natijalardan molekulyar spektroskopiya, molekulyar fizika va biofizika sohasidagi tadqiqotlarda foydalanish mumkinligi ko'rsatilgan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi. Tadqiqotlarda so'nggi rusumdagi zamonaviy qurilmalardan foydalanilgan. Shuningdek, tajriba tadqiqotlari natijalarini tahlil qilish uchun yuqori aniqlikdagi kvant-kimyoviy hisoblash usullaridan foydalanish hisobiga amalga oshirilgan. Olingan tajriba natijalari va ular asosida chiqarilgan xulosalar, biologik faol moddalar hamda ularning eritmalaridagi molekulyar klasterlarning hosil bo'lish mexanizmlarini o'rganishga bag'ishlangan zamonaviy tadqiqotlar ma'lumotlariga mos keladi. Kvant-kimyoviy hisoblashlar natijalarining ishonchliligi, tasdiqlangan usullardan foydalanish va ularning boshqa mualliflar tomonidan olingan natijalarga mos kelishi bilan ta'minlanadi. Olingan natijalarning ishonchliligi, shuningdek, boshqa mualliflarning ushbu dissertatsiya mavzusi bo'yicha nashr etilgan maqolalarga (SCOPUS ma'lumotlar bazasi bo'yicha) 100 dan ortiq havolalari bilan tasdiqlangan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati biologik faol moddalar eritmalarida nokovalent o'zaro ta'sirlarni o'rganish va ularning xarakterli tebranish sohalarida namoyon bo'lishidan iborat. Molekulalararo ta'sirlarni molekulyar klasterlarning tuzilishi, elektron va tebranish chastotalariga ta'sirini chuqurroq tushunish biologik faol moddalar va ularning eritmalaridagi molekulyar jarayonlarni baholash uchun fizik tushunchalarni yanada rivojlantirishga yordam beradi.

Natijalarning amaliy ahamiyati shundaki, biologik faol moddalar molekulari orasidagi nokovalent ta'sirlar tirik organizmlarning faoliyatida muhim rol o'ynaydi. Ushbu tadqiqot natijalari biomolekulalarning xususiyatlari va ularga eritvchilarning ta'sirini chuqurroq tushunish bo'yicha yangi ma'lumotlar olish imkonini beradi. Aniqlangan natijalar nokovalent ta'sirlarning spektroskopik parametrlarga ta'sirini bashorat qilish va tebranish parametrlari hamda muhitning makroskopik xususiyatlari o'rtasidagi bog'liqlikni aniqlash uchun zarurdir.

Tadqiqot natijalarini joriy qilish.

Molekulyar klasterlardagi molekularlararo ta'sirlar va ularning tebranish spektrlarida namoyon bo'lishi bo'yicha olingan natijalar asosida tadqiqot natijalari amaliyotga joriy etilgan:

asetonitril-galogen klasterlarida $C\equiv N$ guruhi orqali kuchsiz H-bog'lanishlar orqali nokovalent o'zaro ta'sirlarni aniqlash natijalari Tojikiston Milliy Fanlar Akademiyasi S.U.Umarov nomidagi Fizika-texnika instituti Kvant elektronikasi

laboratoriyasida bajarilgan 0121TJ1255 raqamli «Разработка технологии изготовления светодиодов, инжекционных лазеров и новейших сверхчувствительных датчиков на основе полупроводниковых соединений» mavzusidagi fundamental tadqiqot loyihasida foydalanilgan (TMFA S.U.Umarov nomidagi fizika-texnika institutining 2024-yil 15-noyabrdagi ma'lumotnomasi). Ilmiy natijalarning qo'llanilishi svetodiodlarning va sezgirligi yuqori bo'lgan yangi datchiklarning elektrooptik xususiyatlarini aniqlash imkonini bergan;

sirka va propion kislotalarining asetonitril va suv bilan eritmalarida O-H...N va C=O...H ko'rinishidagi vodorod bog'lanish hosil bo'lishini aniqlash natijalari Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universitetida bajarilgan IL-4821091628 raqamli "Fotovaltaikada qo'llanish uchun shaffof o'tkazuvchan metall oksidlardagi nanostrukturalangan grafenli ploynkalarni shakllantirish va ulardagi zaryad tashuvchilarining ko'chish jarayonlari mexanizmlari" mavzusidagi fundamental tadqiqot loyihasida foydalanilgan (Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universitetining 2024-yil 11-dekabrdagi ma'lumotnomasi). Ilmiy natijalarning qo'llanilishi sirka va propion kislotalarining asetonitril va suv bilan eritmalarida vodorod bog'lanish hosil bo'lish sabablarini aniqlash imkonini bergan;

tadqiqot obektlarining izolyasiyalangan monomer, dimer, trimer hamda uning asetonitril va suv molekulari bilan molekulyar klasterlarining shakllanish mexanizmlarini aniqlash natijalari Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universitetida bajarilgan FZ-2020092877 raqamli "Bir jinsli bo'lmagan g'ovak muhitlarda gnomal modda ko'chishi va suyuqliklar sizishi jarayonlarining matematik modellarini tuzish va sonli tadqiq etish" mavzusidagi fundamental tadqiqot loyihasida foydalanilgan (Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universitetining 2025-yil 11-yanvardagi ma'lumotnomasi). Ilmiy natijalarning qo'llanilishi birjinslimas g'ovak muhitlarda suyuqliklar sizishining asosiy ko'rsatkichlariga xususan, sizish tezligi, bosim, bosim gradiyenti maydonlari tarqalishiga, zonalar orasidagi massa almashinuvga suyuqliklarning anomal reologik xususiyatlaridan bog'liqligini nazariy asoslash sabablarini aniqlash imkonini bergan;

tadqiqot natijalarining tadbiqiga Scopus ilmiy ma'lumotlar bazasiga ko'ra yuqori impakt faktorli jurnallarda chop etilgan 100 ga yaqin sharh maqolalarida iqtibos keltirish orqali ham joriy qilingan.

Tadqiqot natijalarini aprobatsiya qilish. Asosiy tadqiqot natijalari 20 ta ilmiy-amaliy konferensiya va simpoziumlarda, jumladan, 13 ta xalqaro va 7 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida sinovdan o'tkazildi.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo'yicha olingan natijalar 35 ta ilmiy ishda, shulardan 12 ta ilmiy maqola, jumladan, 5 ta xorijiy va 7 ta respublika jurnallarida Oliy attestatsiya komissiyasi tomonidan doktorlik dissertatsiyalarining asosiy ilmiy natijalarini chop etish uchun tavsiya etilgan. 1 ta monografiya chop etilgan va Adliya vazirligi tomonidan 2 ta guvohnoma olingan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya kirish, beshta bob, xulosa va foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati, hamda 89 ta rasm va 17 ta jadvaldan iborat bo'lib, dissertatsiya hajmi 220 betni tashkil etadi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida dissertatsiya mavzusining dolzarbligi asoslangan, respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo‘nalishlariga muvofiqligi, tadqiqotning maqsadi, vazifalari, obyekti va predmeti aniqlangan, ishning fan va texnologiyalarni rivojlantirishning muhim yo‘nalishlariga mosligi ko‘rsatilgan hamda tadqiqot mavzusi bo‘yicha xorijiy ilmiy tadqiqotlar sharhi va muammoning o‘rganilganlik darajasi, ilmiy yangiligi, amaliy natijalari, natijalarning ishonchliligi, nazariy va amaliy ahamiyati, natijalarning amaliyotga joriy etilishi, e‘lon qilinganligi, ishning tuzilishi haqidagi ma‘lumotlar, dissertatsiya mavzusi bo‘yicha mamlakatimizda va xorijda amalga oshirilgan ilmiy tadqiqotlar sharhi keltirilgan.

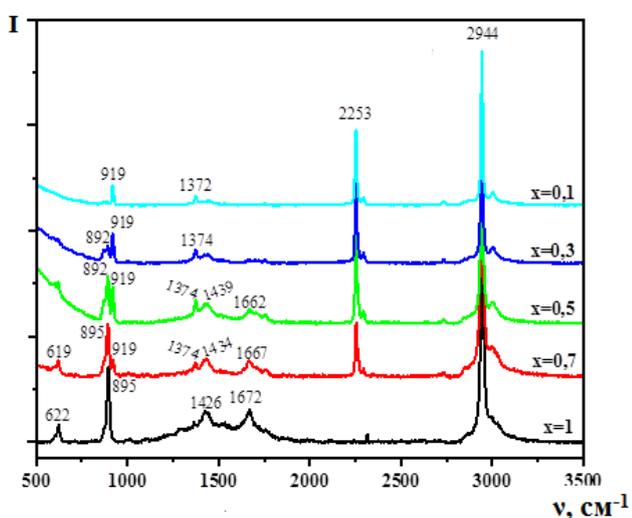
Dissertatsiyaning **“Molekulararo o‘zaro ta’sirlar va ularning spektral namoyon bo‘lishini o‘rganish”** (adabiyotlar sharhi) nomli birinchi bobida molekulararo ta’sirlarni o‘rganishga qaratilgan eksperimental hamda nazariy tadqiqotlarning adabiyotlar sharhi keltirilgan. Shuningdek, molekulararo o‘zaro ta’sirlar va ularning bugungi kundagi talqini, vodorod va galogen bog‘lanishlar, o‘zaro ta’sirlarni o‘rganishda qo‘llaniladigan spektroskopik usullar, sirka, propion, uchftor va moy kislotalari, etanol, atsetonitril va molekularida o‘tkazilgan tadqiqotlar va ularning amaliy ahamiyati, galogen bog‘lanishga doir olib borilgan zamonaviy tadqiqotlar usullari to‘g‘risida ma‘lumotlar keltirilgan. Bunday ma‘lumotlar dissertatsiya ishining maqsadi, uni amalga oshirish va olingan natijalarni tahlil qilishda muhim ahamiyat kasb etadi. Birinchi bob oxirida bob bo‘yicha xulosa va muammoning bayoni keltirilgan.

Dissertatsiyaning **“Tajriba va nazariy hisoblash usullari va texnikasi”** deb nomlangan ikkinchi bobida tadqiqot ob‘ektlari, dissertatsiya ishidagi tajriba tadqiqotlarida foydalanilgan Raman va IQ spektroskopiyalari haqida ma‘lumotlar keltirilgan. Tajribalar Renishaw inVia Raman va IRAffinity-1S IQ-Fure spektrometrlarida o‘tkazilgan. Tajriba natijalarini to‘ldirish va tahlil qilish uchun kvanto-kimyoviy hisoblashlar olib borilgan. Hisoblashlar DFT usulida 6-311++G(d,p) bazislar to‘plami negizida Gaussian 09W, GaussView 6.1, NBO, Veda 4.0, Multiwfn 3.8 va VMD dasturlari yordamida amalga oshirilgan.

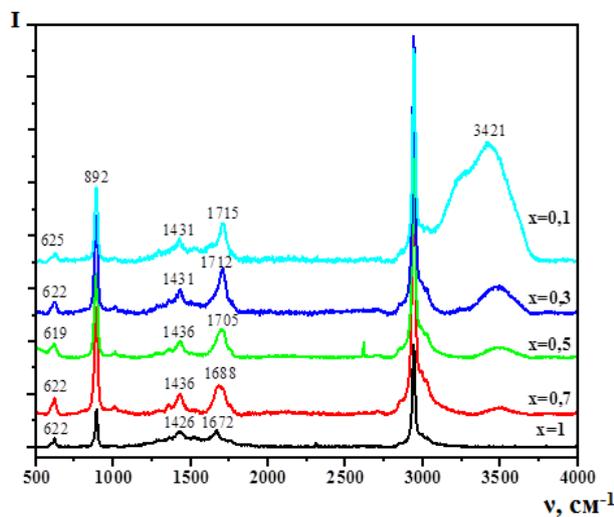
Dissertatsiyaning uchinchi bobi **“Tebranish spektroskopiyasi va hisoblashlar yordamida karbon kislotalarning turli erituvchilar bilan hosil qilgan komplekslarining shakllanish mexanizmlarini o‘rganish”** ga bag‘ishlangan bo‘lib, sirka, propion, uchftorsirka va yog‘ kislotalari va ularning asetonitril, suv bilan eritmalarida hosil qilgan molekulyar klasterlarining shakllanish mexanizmlarini tajriba va nazariy o‘rganish natijalari keltirilgan. 1-rasmda sirka kislotasining toza hamda asetonitril bilan aralashmasining Raman spektrlari keltirilgan. Rasmdan ko‘rinadiki, ($x=1$) toza sirka kislotasining Raman sochilish spektrlari murakkab bo‘lib, bir nechta tebranish maksimumlariga ega. Sirka kislotasining molekulararo ta’sirda ishtirok etuvchi atomlar guruhiga tegishli spektral chiziqlarining o‘zgarishi qiziqarli bo‘lganligi sababli, aynan C=O guruhi tebranish polosalarining o‘zgarishini qarab chiqilgan. Toza holda sirka kislotasining C=O tebranishiga 1672 cm^{-1} spektral chiziq mos keladi. Tajribalar shuni ko‘rsatdiki, sirka kislotasi bir nechta tebranish maksimumlar yig‘indisidan iborat ekan.

Shu bilan birgalikda, toza sirka kislotasi va uning asetonitril bilan hosil qilgan eritmaları turli konsentratsiyalarda (ya'ni: $x=0.7$, $x=0.5$, $x=0.3$ va $x=0.1$ mol ulishlarda) gi spektrlari tahlil qilindi. Eritmada $x=0.7$ sirka kislotasi 619 cm^{-1} da toza holatga nisbatan CC valent tebranishi va COC deformatsion tebranishining birgalikdagi tebranishida 3 cm^{-1} past chastota tomonga siljishiga olib keldi. Sirka kislotasi C=O tebranish polosasi toza holda 1672 cm^{-1} da kuzatilgan bo'lsa, uning asetonitril bilan $x=0.7$ mol ulushdagi eritmasida 1667 cm^{-1} da kuzatildi. Xuddi shuningdek, $x=0.5$ mol ulushida C=O tebranish polosasi 1662 cm^{-1} da kuzatildi, bu esa toza holga nisbatan 10 cm^{-1} past chastota tomonga siljishiga olib keldi. Bu klassik nazariyaga mos keladi ya'ni, molekular soni ortib borishi bilan H-bog'lanish kompleksleri soni ortadi va chastota qiymatini pasaytiradi.

Bundan tashqari, toza sirka kislotasi spektrlari va uning $x=0.7$, $x=0.5$, $x=0.3$ va $x=0.1$ mol ulishlari suvdagi eritmasi spektrlari bilan solishtirildi (2-rasm). Eritmada $x=0,7$ sirka kislotasi C=O valent tebranish polosasi 1688 cm^{-1} da kuzatildi. Xuddi shunday, $x=0.5$ va $x=0.3$ mol ulushlarda bu tebranish chastotalar ham yuqoriga siljidi (1705 va 1712 cm^{-1}). Eritma tarkibida suvning miqdori ortib $x=0.1$ mol ulushga yetganda bu tebranish polosasi 1705 cm^{-1} da kuzatildi va toza holatga nisbatan 43 cm^{-1} ko'k siljishiga olib keldi. Biroq, klassik nazariyaga ko'ra, molekular soni ortib borishi bilan H-bog'lanish kompleksleri soni ortadi va chastota qiymatini pasayadi. Bu hodisa noklassik H-bog'lanish deb ataladi va ba'zi olimlar tomonidan o'rganilmoqda.



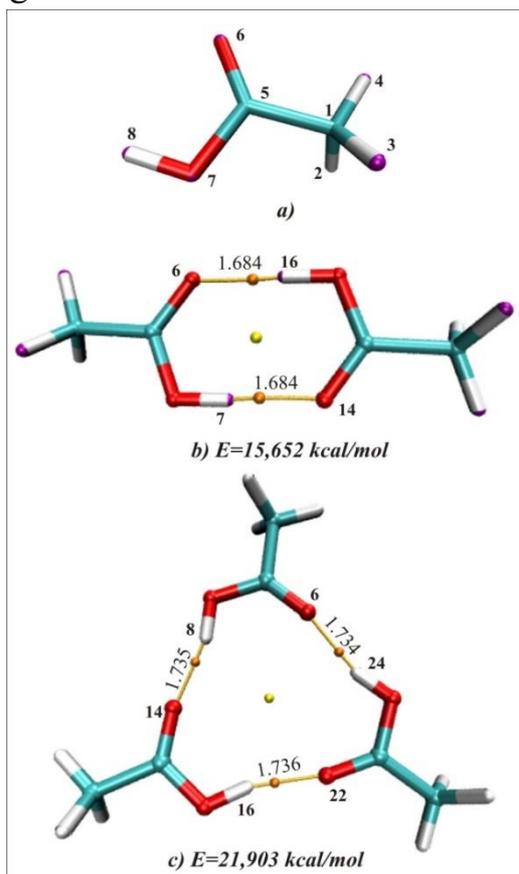
1-rasm. Sirka kislotasi va uning asetonitril bilan eritmasining Raman spektrlari.



2-rasm. Sirka kislotasi va uning suv bilan eritmasining Raman spektrlari.

Noempirik hisoblashlar shuni ko'rsatdiki, sirka kislotasi turli agregatlar ko'rinishida bo'lib, 3-rasmda sirka kislotasining monomeri, dimeri va trimer agregatlari keltirilgan. 3-rasmning a) qismida sirka kislotasining monomeri keltirilgan. Sirka kislotasi molekulasining dipol momenti 1.73537 D ga teng. 3-rasmning b) qismida sirka kislotasining dimerli agregati keltirilgan va dimer hosil bo'lishida birinchi molekulaning C=O guruhidagi O6 atomi bilan qo'shni molekulaning C-H guruhidagi H16 atomi bilan bog' uzunligi $1,684\text{ \AA}$ ni tashkil

qilgan $C=O\dots C-H$ ko‘rinishdagi vodorod bog‘lanish hosil qiladi. Ikkinchi bog‘lanish esa birinchi molekulaning $C-H$ guruhigadi H7 atomi qo‘shni



3-rasm. Sirka kislota molekulasining a) monomer, b) dimer va c) trimerlarining optimal geometriyalari

kuzatish mumkin. Hisoblashlarga ko‘ra trimer hosil bo‘lishida 3 ta H-bog‘lanish orqali yopiq strukturali komplekslar hosil qiladi.

1-jadvalda sirka kislota va uning aregatlarining zaryadlar taqsimoti va geometrik parametrlari keltirilgan. Jadvaldan ko‘rinadiki, zaryad taqsimotlari hamda vodorod bo‘lanishda ishtirok etgan atomlarning kimyoviy bo‘lanishlarining uzunliklari o‘zgarganligini ko‘rish mumkin. Molekuladagi C1, O6 va O7 atomlari manfiy zaryadlangan, qolgan atomlar esa musbat zaryadlangan. Mulliken atom zaryadini tahlil qilish tizimning molekulyar harakatini tushuntirish uchun kvant kimyoviy hisoblaridan foydalanishda muhim rol o‘ynaydi. Buning sababi shundaki, atom zaryadlari bir qator molekulyar xususiyatlarga, jumladan elektron tuzilishga, reaktivlikka, dipol momentga, qutblanishga va tebranish spektriga ta’sir qiladi.

4-rasmda sirka kislota+suv komplekslarining optimal geometriyasi keltirilgan. 4(a)-rasmda sirka kislota+1 suv bilan yopiq tipdagi giterodimeri komplekslar hosil qilar ekan. Uning dipol momenti 1.955434 D va sirka kislota monomeriga nisbatan oshgan. Buning sababi sirka kislota va suv molekullari bir-biriga nisbatan simmetrik emas.

1-jadval.

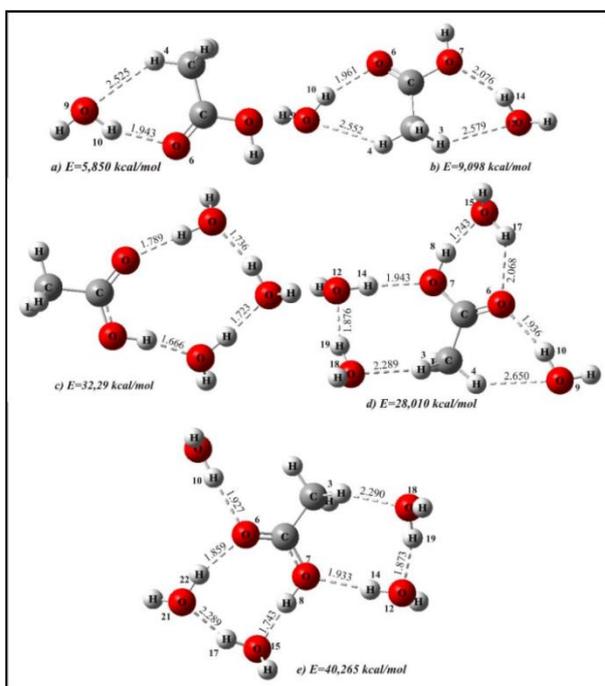
Sirka kislotasining zaryad taqsimoti va bog' uzunligi

Atom nomeri	Zaryad (elektron birliklarda)			Atom nomeri	Atomlar orasidagi masofa (Å)		
	(monomer)	(dimer)	(trimer)		(monomer)	(dimer)	(trimer)
C ¹	-0.481266	-0.609326	-0.530853				
H ²	0.179017	0.181740	0.181687	C ¹ -H ²	1.09240	1.09247	1.09257
H ³	0.179054	0.181707	0.178316	C ¹ -H ³	1.09241	1.09245	1.09232
H ⁴	0.165203	0.169974	0.163296	C ¹ -H ⁴	1.08745	1.08744	1.08750
C ⁵	0.156054	0.324837	0.157028	C ¹ -C ⁵	1.50396	1.50302	1.50576
O ⁶	-0.306675	-0.393104	-0.395852	C ⁵ =O ⁶	1.20489	1.22522	1.21866
O ⁷	-0.172820	-0.299058	-0.310167	C ⁵ -O ⁷	1.35875	1.32298	1.32528
H ⁸	0.281433	0.443049	0.558103	O ⁷ =H ⁸	0.96907	0.99809	0.98650

Kompleks hosil bo'lish energiyasi 5.850 kkal/mol bo'lib, ikkita vodorod bog'lanish orqali yopiq tipdagi kompleks hosil qiladi. Bu bog'anishlarning biri sirka kislotasi C=O guruhidagi O⁶ atomi suvning O-H guruhidagi H¹⁰ atomi orqali bog' uzunligi 1.943 Å ga teng bo'lgan vodorod bog'lanish orqali bog'langan. Sirka kislotasining metil guruhidagi H⁴ atomi esa suvning O⁹ atomi bilan 2.525 Å bo'gan nisbatan kuchsiz bo'lgan H- bog'lanish orqali bog'langan. Suvning sonini beshtagacha oshirib hisoblashlar olib borildi. Suvning qiymati ikkitaga oshganda to'rtta vodorod bog'lanish orqali energiyasi 9.098 kkal/mol ga teng bo'lgan siklik ko'rinishdagi yopiq strukturali hosil bo'ladi (4(b)-rasm). Bu bog'lanishlarning faqat bittasi C=O bog'lanishga tegishli, Sirka kislotasining C=O guruhidagi O⁶ atomi suvning H¹⁰ atomi orqali bog' uzunligi 1.961 Å ga teng bo'lgan vodorod bog'lanish orqali bog'langan. Suvning O⁹ atomi esa sirka kislotasining metil guruhidagi H⁴ atomi orqali bog'langan. Qolgan ikkala vodorod bog'anishlar sirka kislotasining H³ va O⁷ atomlari ikkinchi suv molekulasining O¹² va H¹⁴ atomlari orqali bog'langan (H³...O¹²-2.579 Å, O⁷...H¹⁴-2.076 Å). Sirka kislotasining uchta suv bilan hosil qilgan klaster holatida (4c-rasm) sirka kislotasining C=O guruhidagi O⁶ kislorod atomi ikkita suv molekulasini bilan H-bog'lanishda ishtirok etadi (bog' uzunliklari O⁶...H¹⁰-1.939 Å, O⁶...H¹⁷-2.074 Å). Qolgan bog'lanishlar sirka kislotasining metil guruhidagi vodorod atomi va O-H guruhidagi vodorod atomi orqali bog'langan. Bizga C=O bog'lanish qiziqarliroq bo'lganligi uchun ko'proq shu bog'lanishga e'tibor qaratdik. Sirka kislotasi+4 suv kompleksini hisoblaganimizda (4d-rasm) energiyasi 28.01 kkal/mol ga teng bo'lgan yopiq tipdagi kompleks hosil bo'lar ekan. Bunda ham C=O guruhidagi O⁶ atomi ikkita H-bog'lanish orqali suv molekulasini bilan bog'langan (O⁶...H¹⁰-1.936 Å, O⁶...H¹⁷-2.068 Å). Shu tarzda suvning qiymati beshtagacha oshirilib borib hisoblashlar amalga oshirildi (4e - rasm). Sirka kislotasi+5 ta suv hosil qilgan klasterida ham sirka kislotasining C=O guruhidagi kislorod atomi ikkita suv molekulasining vodorod atomi orqali bog'langan. Sirka kislotasining C=O guruhidagi O⁶ atomi ikkita suv molekulasini bilan vodorod bog'lanish orqali bog'langan (O⁶...H¹⁰-1.927 Å, O⁶...H²²-1.859 Å)

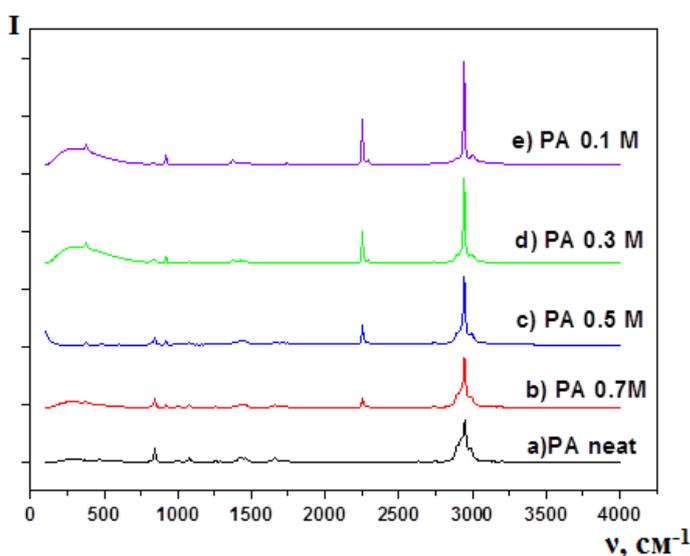
va energiyasi 40.265 kkal/mol bo'lgan yopiq klaster hosil qiladi. Suvning miqdori oshgan sari bog'lanish energiyalari ham oshib borishi kuzatildi.

Suyuq propion kislotasida (PK) molekulararo ta'sirlarni Raman spektrida namoyon bo'lishi hamda noemperik hisoblashlar yordamida o'rganishda yanada ilmiy izlanishlar olib borishni taqozo etadi. Shu sababdan toza propoin kislotasi va



4-rasm. Sirka kislotasi+suv komplekslarining optimal geometriyasi

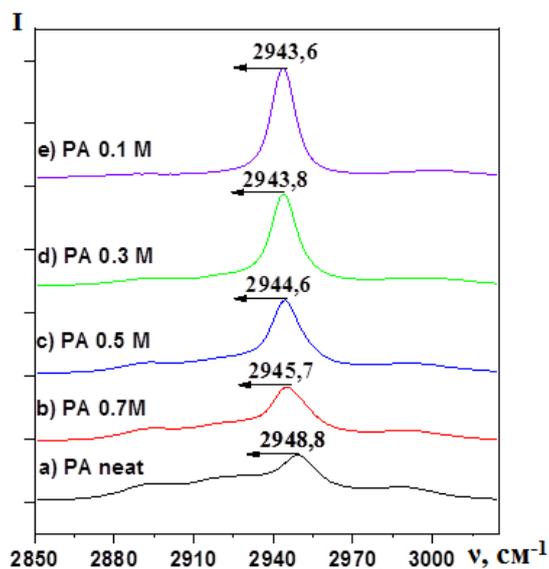
uning asetonitrildagi eritmasi tajribalar yordamida Raman spektrlari tahlil qilindi. 5-rasmda toza propion kislotasi va uni asetonitril bilan eritmasida olingan umumiy Raman spektrlari keltirilgan. Rasmning a) qismida toza PKning Raman spektri keltirilgan bo'lib, bu polosa bir nechta tebranish maksimumga ega bo'lib murakkab polosalar yig'indisidan tashkil topgan. PK kislotasi molekulasida 11 ta atomdan iborat bo'lib noxiziqli molekula bo'lganligi sababli 3·N-6 formulaga asosan 27 ta tebranish chiziqlariga ega. Raman spektrlari molekulaning dipol momentiga bog'liq bo'lganligi sababli bu yerda 10 ta tebranish polosasi aktivdir. 5-rasmning b) qismida 0.7 mol ulushi PK va 0.3 mol ulushi asetonitril hamda c) qismida 0.5 mol ulushi PK va 0.5 mol ulushi asetonitrilning Raman sochilish spektrlari keltirilgan.



5-rasm. Toza propion kislotasi va uning asetonitrildagi eritmasining Raman spektrlari

tebranish polosasi keltirilgan. Spektral chiziqning maksimumi 2948.8 cm^{-1} ga, yarim kengligi esa 19.09 cm^{-1} ga teng. Rasmdan ko'rish mumkinki, bu polosa yuqori chastota tomondan assimetriyaga ega. Bunday assimetriyaga hamda bunday katta yarim kenglikga ega ekanligi polosaning murakkabligidan dalolat beradi. Bizning

fikrimizcha, bunday katta yarim kenglikka ega bo'lishiga sabab, modda tarkibida turli komplekslar, momomer, ochiq va siklik yopiq dimerlar hamda polimer zanjirli agregatlarning mavjudligi bilan bog'liq bo'lishi kerak. Bu komplekslarga tebranish chiziqlar bir-biriga yaqin bo'lib, bir-birini qoplashi natijasida keng sohada ko'rinadi. Shuningdek, nisbatan yuqori chastota tomondagi aktivligi past bo'lgan chiziqlar boshqa C-H tebranishning assimetrik yoki deformatsion tebranishlariga tegishli. PK kuchli akseptor xususiyatiga ega bo'lgan asetonitril bilan tajribalar olib borildi.

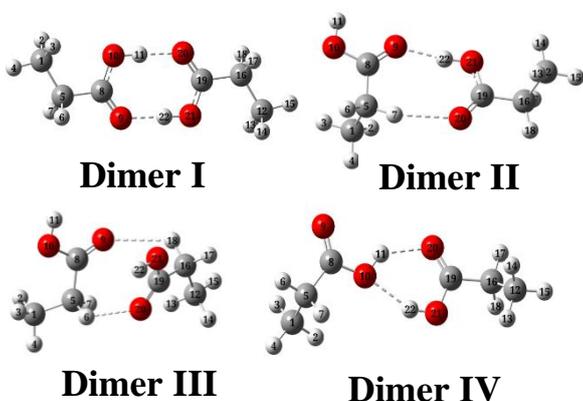


6-rasm. PK va asetonitrilning C-H simmetrik valent tebranish polosasining Raman spektrlari

Eritmada kislotaning miqdori 0,7 M bo'lgan vaqtda kislotaning C-H simmetrik valent tebranish polosasini maksimumi 2945.7 ga va yarim kengligi 16.3 cm^{-1} ga teng. Spektral chiziqning maksimumi toza holga nisbatan 3.1 cm^{-1} ga past chastota tomonga siljigan. Yarim kengligi esa 2.79 cm^{-1} gacha kamaygan. Eritmada kislotaning miqdori 0.5 mol ulush bo'lganda C-H simmetrik valent tebranish chastotasi 2944.6 cm^{-1} ga va yarim kengligi 13.15 cm^{-1} ni tashkil etadi. Tebranish chastotasi toza holdagiga nisbatan 4.2 cm^{-1} ga kamayib, polosa past chastota tomonga siljigan. Yarim kengligi esa 5.94 cm^{-1} ga kamaygan. C-H simmetrik valent tebranish chastotasining past chastota tomonga siljishiga asosiy sabab PK va asetonitril molekullari o'rtasidagi vodorod bog'lanish bo'lib, vodorod bog'lanishning asosiy belgilari (tebranish chastotasining past chastota tomonga siljishi) ga

mos keladi. Yarim kengligining kamayishiga sabab esa, PK va asetonitril eritmasidagi asetonitrilning konsentratsiyasi oshishi bilan PKning asetonitril bilan C-H orqali bog'langan komplekslar soni kamayib borishidir.

Propion kislotasining C=O tebranishiga tegishli qutblangan Raman spektrlaridagi murakkablikni to'laroq tushuntirish va tahlil qilish maqsadida noempirik hisoblashlar o'tkazildi. 7-rasmda propion kislotasi dimerlarining gaz fazasida B3LYP/6-311++G(d,p) darajasida hisoblangan optimal geometrik strukturalari keltirilgan.



7-rasm. PK dimerlarining optimal geometrik strukturalari

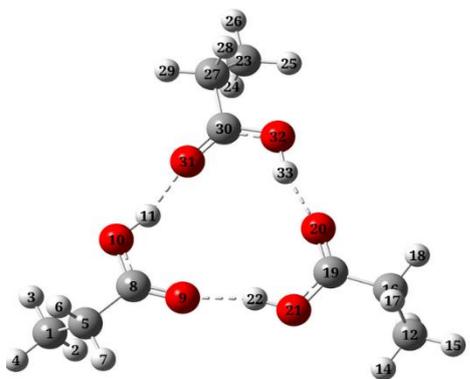
Hisoblashlar ko'rsatdiki, PK molekullari o'zaro O-H...O va C-H...O vodorod bog'lar yordamida turli orientatsiyali dimer agregatlarini hosil qilgan ekan. Bular orasida karboksil guruhlari orasidagi vodorod bog'lanish orqali siklik strukturali Dimer I boshqa

dimerlarga nisbatan strukturaviy va termodinamik jihatidan eng stabil dimer hisoblanadi (2-jadval).

2-jadval. PK dimerlarining ba'zi kvant-kimyoviy hisoblash parametrlari.

Dimerlar	Energiya E, Hartree	Nisbiy energiya ΔE , kkal/mol	O'zaro ta'sir energiyasi E_{int} , kkal/mol	Gibbning ozod energiyasi G, a.u.	Dipol momenti D, Debye
Dimer I	-537.0011	0	16.41	0.1445	0.0138
Dimer II	-536.9896	7.22	9.19	0.1381	1.3964
Dimer III	-536.9809	7.59	3.77	0.1334	0.7191
Dimer IV	-536.9878	8.34	8.07	0.1381	3.6961

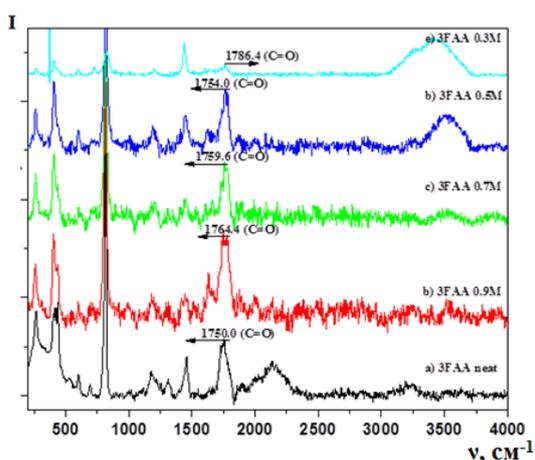
Shuningdek, PK molekulari 3 ta O-H...O H-bog' yordamida siklik strukturaga ega trimer agregatini hosil qiladi.



8-rasm. PK trimerining optimal geometrik strukturasi

Hisoblashlar PK va asetonitril molekularida solvatlangan fazada davom ettirildi. Hisoblash natijalari PK molekulari bitta asetonitril molekulari bilan O-H...N H-bog' orqali, ikkita asetonitril molekulari bilan esa O-H...N, C-H...N va C-H...O H-bog'lar orqali assosiatlar hosil qilishini ko'rsatdi. Hisoblashlar davom ettirilib, PKning suv molekulari bilan hosil qilgan komplekslarini o'rgandik.

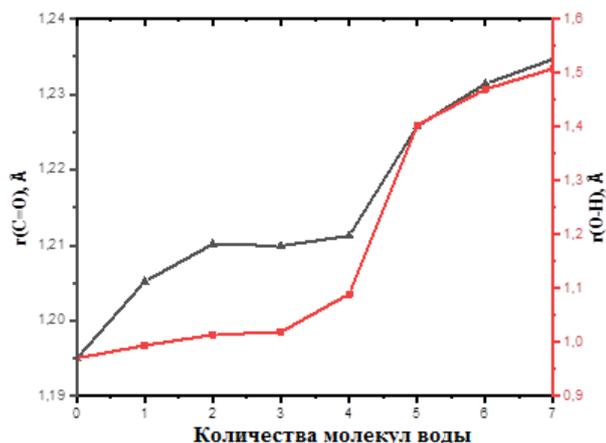
Uchftorsirka kislota va uning eritmalaridagi o'zaro ta'sirlar va ularning spektral namoyon bo'lishini o'rganish maqsadida dastlab uchftorsirka kislota va uning suvli eritmalarining Raman spektrlari tadqiq etildi. 9-rasmda uchftorsirka kislotasining suvli eritmalarining Raman spektrlari keltirilgan. Ushbu spektrlar 200-4000 cm^{-1} keng oraliqdagi turli maksimumlardan tashkil topgan. Rasmning a) qismida uchftorsirka kislotasining toza holdagi spektri keltirilgan bo'lib, bunda o'zaro ta'sirga sezgir bo'lgan C=O tebranish polosasi alohida ajratilib ko'rsatilgan. Ushbu C=O tebranish polosasining maksimumi 1750.0 to'g'ri kelib, kislotaning konsentratsiyasi 0.9 mol ulushiga kamaytirilganda ushbu maksimumning qiymati 1764.4 cm^{-1} ga teng va toza holdagiga nisbatan



9-rasm. Uchftorsirka kislotasining suv bilan eritmasidagi Raman spektrlari

14.4 cm^{-1} yuqori chastota tomonga siljigan. Xuddi shuningdek, kislotaning konsentratsiyasini 0.3 mol ulushiga kamaytirganda C=O tebranish polosasining maksimumi 1786.4 cm^{-1} ga teng bo'lib toza holdagiga nisbatan 36.4 cm^{-1} yuqori chastota tomonga siljigan. Bunday siljishga sabab kislota va suv molekulari

o‘rtasidagi o‘zaro ta’sirlar bo‘lib, kislota konsentratsiyasi kamayishi bilan C=O orqali o‘zaro ta’sirlar kuchsizlanib borishi bo‘lishi mumkin. Xuddi shuningdek, uchftorsirka kislota va uning eritmalaridagi o‘zaro ta’sirlar va ularning spektral namoyon bo‘lishini o‘rganish maqsadida uchftorsirka kislota va uning asetonitrildagi eritmaları ham o‘rganilgan. Tajriba natijalarini yanada tasdiqlash maqsadida kvant-kimyoviy hisoblashlar o‘tkazildi. Uchftorsirka kislotasining monomeri va suv molekulari bilan hosil qilgan molekulyar klasterlarining



10-rasm. C=O va O-H bog‘lanish masofalarining molekulyar klasterdagi suv molekulari soniga bog‘liqligi

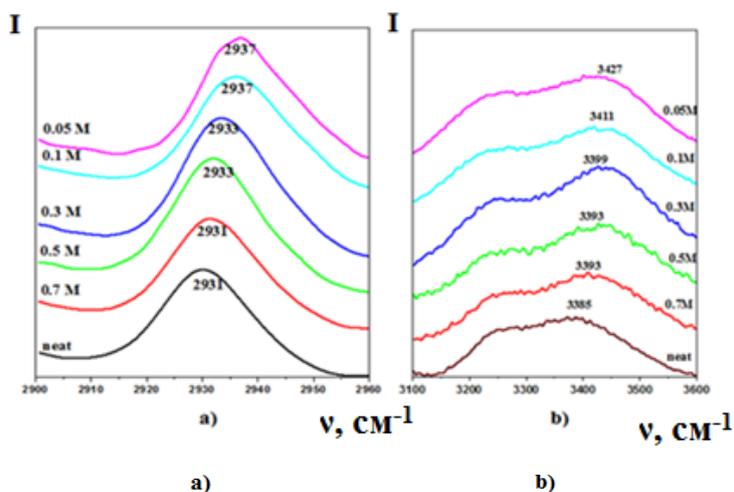
[CF₃COOH+(H₂O)_n, n=1-7] optimal geometrik strukturalari o‘rganildi. Uchftorsirka kislotasi va suv molekulari molekulararo vodorod bog‘lanish yordamida turli molekulyar klasterlarni hosil qilar ekan. Hisoblashlar ko‘rsatdiki, molekulyar klasterdagi suv molekulari soni beshtaga yetganda [CF₃COOH+(H₂O)₅] kislotaning karboksil guruhiga tegishli proton kuchli elektrostatik ta’sir natijasida suv molekulasi o‘tadi va –COO⁻ anioni hamda H₂O⁺ kationi hosil bo‘ladi. 10-rasmdan ham ko‘rish mumkinki, kislotaning O-H bog‘ining uzunligi, ya’ni O7 va H8 atomlari orasidagi masofa suv molekulari soni

beshtaga yetganda keskin oshib ketadi. Xuddi shunday natijalar moy kislotasi komplekslari uchun ham olib borilgan.

Dissertatsiyaning “**Etanol va asetonitril eritmalarida xarakterli tebranishlarning Raman va FTIR spektrlari. Eksperiment va DFT hisoblashlari**” deb nomlangan to‘rtinchi bobida etanolning molekulararo ta’sirda ishtirok etuvchi C-H va O-H valent tebranish polosalarning Raman va Fure IQ (FTIR) spektrlarida namoyon bo‘lish tahlili qarab chiqildi. 11-rasmning (a) qismida toza etanol va uning suv bilan eritmasidagi C-H valent tebranish polosalari keltirilgan. Toza etanol C-H tebranish polosasining maksimumi $\nu=2931\text{ sm}^{-1}$ ga mos keladi. Etanolning suvli eritmasida, etanol konsentratsiyasi kamayib borishi bilan polosaning maksimumi yuqori chastota tomon siljib boradi. Eritmada etanolning miqdori 0.3 va 0.1 m.u.da C-H valent tebranish polosasining chastotasi $\nu=2933\text{ sm}^{-1}$ ga mos kelib toza holdagiga nisbatan 2 sm^{-1} yuqori chastota tomonga siljigan. Etanol konsentratsiyasi eng kam 0.05 m.u. bo‘lganda polosa maksimumi $\nu=2937\text{ sm}^{-1}$ gacha oshadi. Umumiy olganda polosa siljishining asosiy sabablaridan biri bu molekulararo vodorod (H)-bog‘lanishdir. Ya’ni, ikki molekula o‘rtasida H-bog‘lanish hosil bo‘lsa, molekula massasi oshishi tufayli chastota kamayishi (qizil siljish) sodir bo‘lishi kerak. Ammo elektromanfiyligi kichik bo‘lgan atom (misol uchun uglerod) orqali vodorod bog‘lanish sodir bo‘lsa, chastotaning yuqori chastota tomonga siljishi (ko‘k siljish) sodir bo‘ladi. Boshqacha aytganda, bunday bog‘lanish

molekulararo ta'sirlar ichida dispersion o'zaro ta'sir kuchlari tabiatiga yaqin ekan, hamda suv-etanol o'rtasida kuchsiz vodorod bog'lanish hosil bo'lar ekan.

11(b)-rasmda etanolning suv bilan eritmasida O-H valent tebranishiga tegishli spektral chiziq qaralganda, toza etanol O-H valent tebranish polosasining



11-rasm. Etanol toza va uning suv bilan eritmasi: a) C-H va b) O-H valent tebranish polosalarining Raman sochilish spektrlari

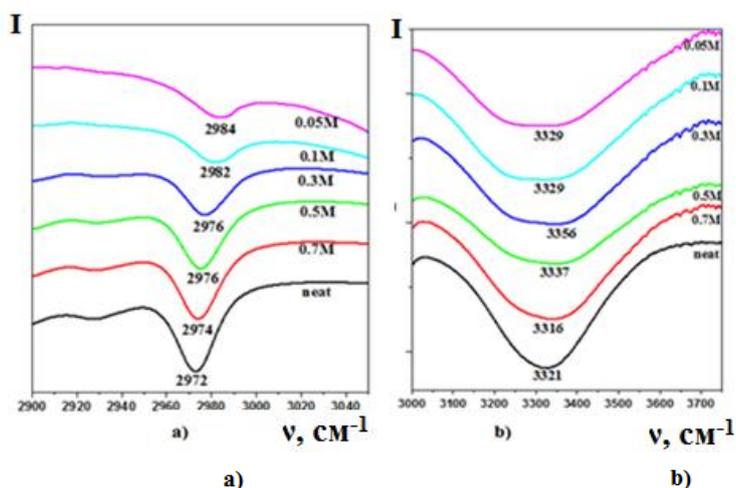
$\nu=3427 \text{ cm}^{-1}$ ga, toza holdagiga nisbatan 42 cm^{-1} ko'k siljish kuzatiladi. 12a-rasm etanolning suv bilan eritmasidagi C-H valent tebranishiga tegishli IQ spektrlari o'rganildi. Toza etanol C-H tebranish polosasining maksimumi $\nu=2972 \text{ cm}^{-1}$ ga mos keladi. Etanolning suvli eritmasida, etanol konsentratsiyasi kamayib borishi bilan polosaning maksimumi yuqori chastota tomon siljib boradi. Eritmada etanolning konsentratsiyasi 0.7 mol ulush bo'lganda polosaning maksimumi yuqori chastota tomon 2 cm^{-1} ga siljiydi. Eritmada etanolning miqdori 0.1 mol ulush bo'lganda, bu chastota $\nu=2982 \text{ cm}^{-1}$ ga to'g'ri kelib, toza holga nisbatan 10 cm^{-1} ga yuqori chastotaga siljiydi. O-H valent tebranish polosasi qaralganda esa toza etanol O-H tebranish polosasining maksimumi $\nu=3321 \text{ cm}^{-1}$ ga mos keladi. Etanolning suvli eritmasida, etanol konsentratsiyasi kamayib borishi bilan polosaning maksimumi yuqori chastota tomon siljib boradi. Etanolning miqdori eng kam 0.05 m.u. bo'lgan vaqtda polosaning maksimumi toza holga nisbatan 8 cm^{-1} ga yuqoriga siljiydi (12b-rasm). Bu yerda ham yuqorida aytib o'tilganidek, ko'k siljish kuzatiladi. Bu fikrlar Raman sochilish spektrlarida aytilgan fikrlarni yana to'ldiradi va xulosalar chiqarishga asos bo'ladi. Polosalarning bunday o'zgarishlarini qiyudagicha izohlash mumkin: etanolning suv bilan eritmasida C-H va O-H tebranish polosalari murakkab va kamida ikkita chiziqdan iborat: ulardan biri etanolning vodorod bog'lanmagan va ikkinchisi suv molekulari bilan vodorod bog'langan molekulariga tegishli polosalardan tashkil topgan. Vodorod bog'langan molekularga yuqori chastotali chiziq, vodorod bog'lanmagan erkin molekularga esa past chastotali chiziq to'g'ri kelishi mumkin. Konsentratsiya o'zgaranda bu molekularning nisbati o'zgaradi va natijada ularga tegishli polosalar intensivliklari nisbati ham o'zgaradi. Eritmada etanol miqdori kamayib borgan sari C-H va O-H valent tebranish polosalari Raman

maksimumi $\nu=3385 \text{ cm}^{-1}$ ga mos keladi. Xuddi C-H valent tebranish kabi etanolning suvli eritmasida, etanol konsentratsiyasi kamayib borishi bilan polosaning maksimumi yuqori chastota tomon siljib boradi. Eritmada etanol miqdori 0,7 m.u. bo'lganda O-H tebranish polosasining maksimumi $\nu=3393 \text{ cm}^{-1}$ ga mos kelib, toza holdagiga nisbatan 8 cm^{-1} ko'k siljish kuzatildi. Eritmada etanolning miqdori eng kam 0.05 m.u. bo'lganda polosaning maksimumi

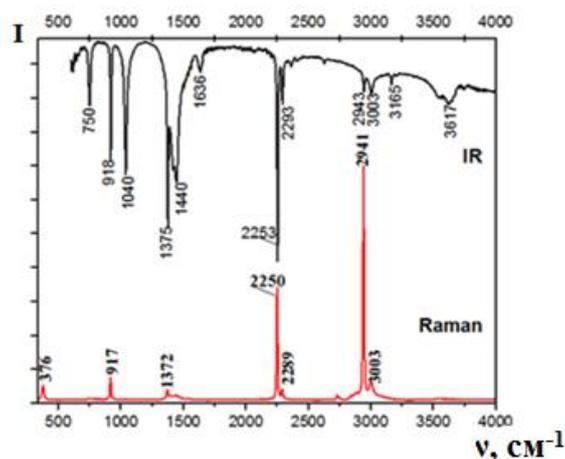
va IQ spektrlari yuqori chastota tomonga ko‘k siljishi kuzatildi. Bunday siljishlarda asosan C-H···O va O-H···O ko‘rinshdagi vodorod bog‘lanishlar ishtirok etgan. Tajriba natijalarini yanada tasdiqlash maqsadida noempirik hisoblashlar o‘tkazildi.

Etanolning suv molekulari bilan hosil qilgan molekulyar komplekslari uchun noempirik hisoblashlar o‘tkazilgan. Hisoblashlar DFT metodi va 6-311+G(2d,p) bazis to‘plamidan foydalanib molekularning o‘zaro orientatsiyasi, bog‘ uzunligi, zaryadlar taqsimoti aniqlangan.

Asetonitril nochiziqli molekula bo‘lib 3·N-6 formulaga asosan 12 ta fundamental tebranish



12-rasm. Etanolning suv bilan eritmasi:
a) C-H va b) O-H valent tebranish polosalarining IQ spektrlari



13-rasm. Toza asetonitrilning tajriba (Raman sochilish va IQ) spektrlari

toza holda bu polosa 2250 cm^{-1} (yarim kengligi 9.9 cm^{-1}) ga tog‘ri kelayapti. Asetonitrilni suvda eritilib, 0.7 mol ulushida polosaning chastotasi oshgan. Asetonitrilning qiymati kamaytirilib, suvning qiymati oshirilib borgan sari bu polosa yuqori chastota tomonga ko‘k siljishga uchraydi. Asetonitrilning 0.05 mol ulushida bu chastota 2260 cm^{-1} (yarim kengligi 11.3 cm^{-1}) ga to‘g‘ri kelib toza holdagiga

fundamental tebranish chastotaga ega. 13-rasmda suyuq asetonitrilning tajribada olingan Raman sochilish va IQ spektrlari keltirilgan bo‘lib, bu spektral chiziqlar murakkab va bir nechta tebranish maksimumlariga ega. Hamda bu polosalar bir-biriga mos keladi. Asetonitril molekulasini uchun PED analiz o‘tkazildi va nazariy ravishda aniqlangan chastotalar tajriba qiymatlari bilan solishtirildi (3-jadval). Bu analiz orqali har bir atom yoki atomlar sistemasiga tegishli to‘lqin sonlarining ulushlari (% lari)

aniqlandi. Tajribada $\nu(\text{CC})$ (10%) assimetrik valent, $\nu(\text{CN})$ (96%) simmetrik valent tebranishlari 2250 (Raman) va 2253 (IQ) polosalariga mos kelib hisoblashda bu qiymat 2363 cm^{-1} ga teng bo‘lib tajribadan 5 % ga farq qilgan. Qolgan chastotalar esa $\pm 4\%$ farq bilan mos tushgan. Yuqorida biz asetonitrilning tebranish polosalarining ko‘rib o‘tdik (13-rasm). Endi biz faqat molekulararo ta’sirda ishtirok etuvchi, IQ va Raman spektrlarida yaxshi namoyon bo‘luvchi hamda intensivligi yuqori bo‘lgan $\text{C}\equiv\text{N}$ va C-H valent tebranish polosalarini tahlil qilib chiqamiz. 14a-rasmga ko‘ra $\text{C}\equiv\text{N}$ valent tebranish polosa keltirilgan bo‘lib,

nisbatan 10 cm^{-1} gacha siljigan. Nazariy jihatdan vodorod bog‘lanish tufayli valent tebranish polosasi past chastota tomonga qizil siljishi kerak edi. Noklassik vodorod bog‘lanish tufayli polosada ko‘k siljish kuzatiladi. Bunday siljish asosan elektromanfiyligi kichik bo‘lgan (misol uchun uglerod) atomlar orqali $\text{C-H}\cdots\text{A}$ (bu yerda A elektromanfiyligi katta bo‘lgan atom misol uchun O, N va h.k.) hosil bo‘ladi.

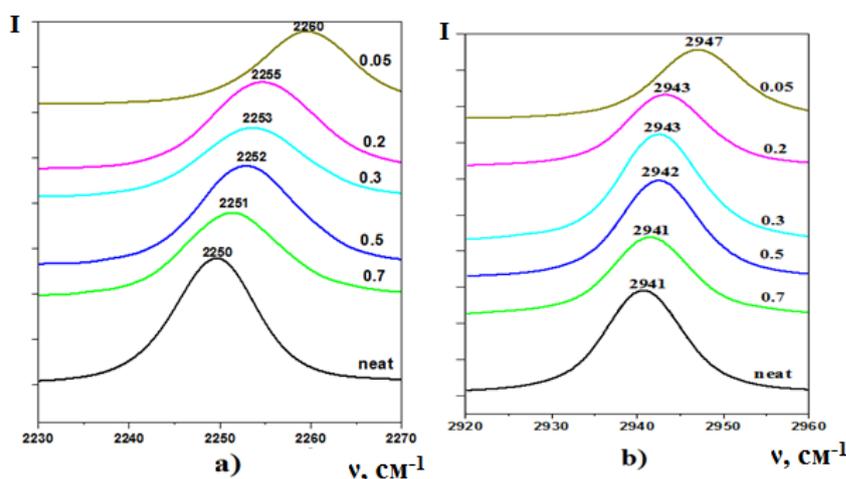
3-jadval

Asetonitrilning normal rejimlarining tebranish chastotalari.

Mode No.	Tajriba		Hisoblash	Tajriba / Hisoblash	Assignment PED (%)	
	(i)	Raman				IQ
1			3165	3117	1.02	-82% $\nu(\text{CH})$, 16% $\nu(\text{CH})$
2		3003	3003	3116	0.96	99% $\nu(\text{CH})$
3		2942	2943	3047	0.97	99% $\nu(\text{CH})$
4		2250	2253	2363	0.95	-10% $\nu(\text{CC})$, 96% $\nu(\text{CN})$
5				1475		-82% $\beta(\text{HCH})$, 14% $\tau(\text{CHCH})$
6		1442	1443	1475	0.98	-77% $\beta(\text{HCH})$, 13% $\tau(\text{CHCH})$
7		1372	1375	1412	0.97	90% $\beta(\text{HCH})$
8				1061		72% $\tau(\text{CHCH})$
9			1040	1061	0.98	-14% $\beta(\text{HCH})$, 73% $\tau(\text{CHCH})$
10		917	918	929	0.99	10% $\nu(\text{CN})$, 88% $\nu(\text{CC})$
11				381		83% $\beta(\text{NCC})$, 11% $\tau(\text{HCCN})$
12		376		381	0.99	-11% $\beta(\text{NCC})$, 83% $\tau(\text{HCCN})$

Qisqartmalar: ν - valent, β - bir tekislikda deformatsion, τ - burilish tebranishi, “-” - asimmetrik

Ammo xuddi shunday ko‘k siljish asetonitrilning $\text{C}\equiv\text{N}$ valent tebranish polosasida



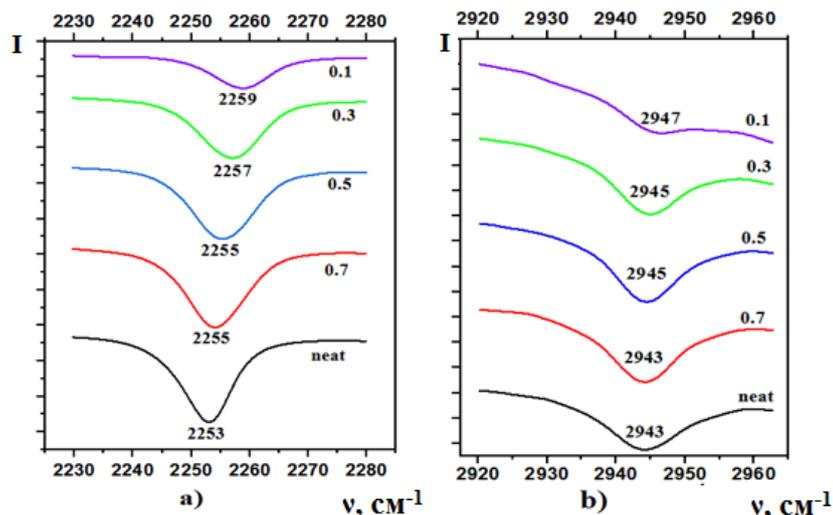
14-rasm. Asetonitrilning suvli eritmalarida a) $\text{C}\equiv\text{N}$ va b) C-H valent tebranish polosalarining Raman sochilish spektrlari.

$\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{A}$ bog‘lanish tufayli ham kuzatilar ekan. Bunday siljishga sabab asetonitrildagi uchbog‘da joylashgan ikkita π bog‘lanishlarda ishtirok etayotgan π elektronlar tufayli sodir bo‘ladi. C-H valent tebranish polosasining Raman sochilish polosasini kuzatganimizda toza holda bu polosaga 2941 cm^{-1} (yarim kengligi 10.3 cm^{-1}) ga mos kelib asetonitrilning ulushini

0.05 gacha kamaytirganimizda 6 cm^{-1} (yarim kengligi 11.1 cm^{-1}) ko‘k siljish kuzatildi (14b-rasm). Shuningdek, bu polosalarning yarim kengliklari ham oshib borgan. Bizning fikrimizcha bunday ko‘k siljishlarga sabab, asetonitrilning $\text{C}\equiv\text{N}$ guruhidagi azot atomi bilan suvning vodorod atomi o‘rtasida hamda asetonitrilning

metil guruhidagi vodorod atomi bilan suvning kislorod atomi o'rtasida vodorod bog'lanishlar bo'lishi mumkin.

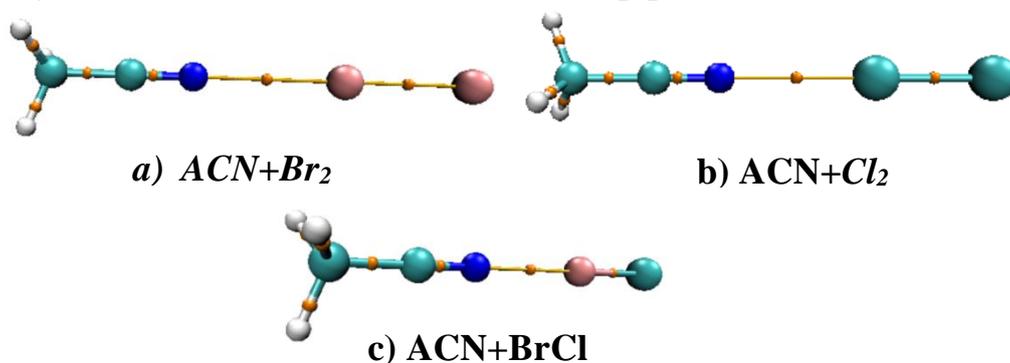
Bunday farazni yanada tekshirish uchun asetonitrilning suvli eritmalarida IQ



15-rasm. Asetonitrilning suvli eritmalarida a) $C\equiv N$ va b) $C-H$ valent tebranish polosalarining IQ spektrlari

tomonga ko'k siljishga uchraydi. Asetonitrilning 0.1 mol ulushida bu chastota 2259 sm^{-1} ga to'g'ri kelib toza holdagiga nisbatan 6 sm^{-1} gacha siljigan. $C-H$ valent tebranish polosasining IQ polosasini ham kuzatganimizda toza holda bu polosaga 2943 sm^{-1} ga mos kelib asetonitrilning ulushini 0.1 gacha kamaytirganimizda 4 sm^{-1} ko'k siljish kuzatildi (15b-rasm). $C\equiv N$ va $C-H$ valent tebranish polosalarini shakllanishini yanada tahlil qilish uchun asetonitrilning DMSO va formamaid bilan eritmalarining Raman va IQ spektrlari hamda noempirik hisoblashlar yordamida o'rganildi.

Dissertatsiyaning beshinchi bobida "Asetonitril va galogenlar o'rtasidagi galogen bog'lanishlar" deb nomlangan bo'lib, asetonitril va galogenlar o'rtasidagi o'zaro ta'sirlarning spektral namoyon bo'lishini o'rganish uchun asetonitrilning $C\equiv N$ va $C-H$ (simmetrik va assimetrik) tebranish polosalari hisoblashlar (B3LYP//6-311++G(d,p)) yordamida $2200-3200\text{ sm}^{-1}$ sohada tadqiqotlar olib borildi.



16-rasm. Asetonitril va galogen klasterlari

Asetonitril va galogen molekullari (Br_2 , Cl_2 va $BrCl$) o'rtasidagi o'zaro ta'sirlarni o'rganish uchun nazariy hisoblashlar o'tkazildi. O'zaro ta'sirlarda ishtirok etuvchi $C\equiv N$ va $C-H$ valent tebranish polosalari o'rganildi. Bunda asetonitrilning

barcha galogen molekulari bilan klasterlarida $C\equiv N$ valent tebranish polosasining ko'k siljish, C-H valent polosasining siljishi kuzatilmadi. Ko'k siljishga sabab ACN va erituvchilar o'rtasidagi $C\equiv N$ orqali hosil bo'ladigan H-bog'lanishdir (16-rasm).

XULOSA

Molekulyar klasterlardagi molekulararo ta'sirlar va ularning tebranish spektrlarida namoyon bo'lishini tadqiq qilish natijalari asosida quyidagi xulosalar qilindi:

1. Sirka kislotasi molekularining asetonitril va turli konsentratsiyali suv bilan eritmalaridagi o'zaro ta'sirlari tebranish spektrlari va kvant-kimyoviy hisoblashlarni qo'llagan holda o'rganildi. Sirka kislotasining asetonitril bilan eritmasida $O-H\cdots N$ tipidagi vodorod bog'lanish hosil bo'lishi natijasida $C=O$ valent tebranish polosalarining qizil (toza sirka kislotasi bilan taqqoslaganda) siljishi aniqlandi. Suv bilan aralashmasida esa $C=O\cdots H$ ko'rinishidagi vodorod bog'lanish hosil bo'lishi $C=O$ tebranish polosasining ko'k siljishiga olib keldi.

2. Ilk bor kvant-kimyoviy hisoblashlarda, sirka kislotasining monomer, dimer, trimer hamda uning asetonitril va suv molekulari bilan hosil qilgan molekulyar klasterlarining mexanizmlari o'rganildi. Sirka kislotasi dimer va trimer holatlarida mavjud bo'lishi mumkinligi aniqlandi hamda asetonitril va suv bilan eritmalaridagi molekulyar klasterlarning elektrooptik parametrlari hisoblab chiqildi.

3. Toza suyuq propion kislotasining $C=O$ tebranish polosasida turli xil molekulyar klasterlar mavjudligi sababli murakkab bo'lib, bog'langan elektron bulutning qayta taqsimlanishi $C=O$ bog'lanish kuch doimiylarining bir-biridan farq qilishiga olib keldi.

4. Propion kislotasining asetonitril bilan eritmalarini o'rganish $C=O$ tebranish polosasi shaklining, shuningdek, turli klasterlar tarkibidagi molekular o'lchamiga bog'liqligini aniqlashga imkon berdi. Propion kislotasining suvli eritmalarida hosil bo'lgan propion+suv klasterlarining hosil bo'lishi, ushbu aralashmadagi $C=O$ tebranish polosasi shaklining tubdan o'zgarishiga olib keldi.

5. Ilk bor hisoblashlarda propion kislotasining to'rt tipdagi dimerlarining geometrik tuzilishi va o'zaro ta'sir energiyalari hamda eng barqaror dimer aniqlandi. Klasterlarning shakllanishida molekulararo vodorod bog'lanishlar dominant rol o'ynashi aniqlandi.

6. Birinchi marta hisoblash natijalari shuni ko'rsatdiki, uchfrosirka kislotasi suv molekulari bilan turli xil molekulyar klasterlarni hosil qilib, klasterdagi suv molekulari sonining oshishi bilan klaster barqarorlashishi aniqlandi. Bunday klasterlar orasida eng barqarori $[CF_3COOH+(H_2O)_4]$ klaster bo'lib, bisiklik shaklda bo'ladi. Suv molekulari soni beshtaga yetganda, kislotaning karboksil guruhiga tegishli bitta proton suv molekulasiga o'tadi va $-COO-H_2O^+$ anioni hosil bo'ladi.

7. Moy kislotasining monomer, dimer, trimerlari hamda uning protonodonor va protonoakseptor molekulari bilan eritmalarida $C=O$ va O-H tebranishlarga mos keladigan spektral chiziqlarning qizil siljishi aniqlandi va bu siljish siklik yopiq dimerlarda eng katta bo'lib, siklik yopiq dimerning energetik jihatdan barqarorligi

aniqlandi. Moy kislotasi+asetonitril/DMSO/piridin/suv klasterlaridagi C=O/O-H valent tebranish polosalarining molekular sonining oshishi bilan qizil siljishi kuzatildi, bu esa molekulararo H-bog'lanish mavjudligini tasdiqlaydi.

8. Tajribalar shuni ko'rsatdiki, toza etanol va uning suv bilan eritmalarining Raman va FTIR spektrlari murakkab bo'lib, bir nechta tebranish maksimumlariga ega. Suvli eritmada etanol miqdorining kamayishi bilan C-H va O-H valent tebranishlariga mos keladigan Raman va FTIR polosalarining ko'k siljishi kuzatildi, bu suv molekulari sonining oshishi bilan C-H...O (noklassik) va O-H...O ko'rinishidagi vodorod bog'lanishlar hosil bo'lishi bilan bog'liq.

9. Asetonitrilning suvli eritmalarida asetonitril va suv molekulari o'rtasida C-H...O va C≡N...H ko'rinishidagi noklassik vodorod bog'lanishlari hosil bo'ladi. Ushbu bog'lanishlar asetonitrilning C≡N guruhining azot atomi va suv molekulasining vodorod atomi, shuningdek asetonitril metil guruhining vodorod atomi va suv molekulasining kislorod atomi o'rtasida hosil bo'ladi. Bog'lanishlarning shakllanishi C≡N va C-H tebranishlarining ko'k siljishiga olib keladi.

10. Tajribalar shuni ko'rsatdiki, asetonitrilning DMSO bilan eritmasida kuchsiz vodorod bog'lanishlar hosil bo'lishi natijasida bu bog'lanishlarning spektrlarga ta'siri juda kam ekanligi kuzatildi.

11. Asetonitril-formamid eritmalarida C≡N guruhidagi azot atomi va formamid vodorod atomi o'rtasida C≡N...H shaklidagi noklassik vodorod bog'lanishlari hosil bo'ladi. Ushbu bog'lanishlarning hosil bo'lishi C≡N tebranish polosasining ko'k siljishiga olib keladi. C-H...O shaklidagi vodorod bog'lanish asetonitril metil guruhining vodorod atomi orqali hosil bo'ladi va formamid molekulari sonining oshishi bilan bu ta'sirning ulushi kamayadi, shuning uchun polosaning ko'k siljishi kuzatildi.

12. Birinchi marta kvant-kimyoviy hisoblashlar yordamida asetonitrilning galogen molekulari (Br₂, Cl₂ va BrCl) bilan o'zaro ta'sirlari o'rganildi. Asetonitrilning barcha galogen molekulari bilan komplekslarida C≡N valent tebranish polosalarining ko'k siljishi va C-H valent tebranish polosalarining siljishi kuzatilmadi. Ko'k siljishning sababi, asetonitril va uning erituvchilari o'rtasida C≡N bog'lanish orqali hosil bo'lgan galogen bog'lanishlar ekanligi ko'rsatildi.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02/30.12.2019.FM/T.65.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ИНСТИТУТЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ И
ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

**САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
ШАРОФА РАШИДОВА**

АБСАНОВ АХМАД АБДУСАТТАРОВИЧ

**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ
КЛАСТЕРАХ И ИХ ПРОЯВЛЕНИЕ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ**

01.04.05 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации доктора (DSc) физико-математических наук

Ташкент – 2025

Тема диссертации доктора наук (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за B2024.4.DSc/FM284.

Диссертация выполнена в Самаркандском государственном университета имени Ш.Рашидова.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещён на веб-странице Научного совета (www.iplt.uz) и на Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziynet.uz).

Научный консультант: **Жумабаев Абдувахид**
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Эшчанов Баходир Худайберганович**
доктор физико-математических наук, профессор

Астанов Салих Хусенович
доктор физико-математических наук, профессор

Рахматуллаев Илёс Арзимурадович
доктор физико-математических наук

Ведущая организация: **Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека**

Защита диссертации состоится «11» февраля 2025 г. в 14³⁰ часов на заседании Научного совета DSc.02/30.12.2019.FM/T.65.01 при Институте Ионно-плазменных и лазерных технологий по адресу: 100125, г. Ташкент, ул. Дурмон йули 33. Тел./Факс: (99871) 262-32-54, e-mail: info@iplt.uz.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института Ионно-плазменных и лазерных технологий (зарегистрирована за № 3) по адресу: 100125, г. Ташкент, ул. Дурмон йули 33. Тел./Факс: (99871) 262-32-54.

Автореферат диссертации разослан «28» января 2025 г.

(протокол реестра № 3 от «28» января 2025 г.)



Х.Б.Ашуров
Председатель Научного совета по
присуждению ученых степеней,
д.т.н., профессор

И.Д.Ядгаров
Ученый секретарь Научного совета по
присуждению ученых степеней,
д.ф.-м.н., профессор

У.К.Махманов
Председатель научного семинара при
Научном совете по присуждению ученых
степеней, д.ф.-м.н., профессор.

ВВЕДЕНИЕ (Аннотация диссертации доктора наук, DSc)

Актуальность и востребованность темы диссертации. Сегодня существует большой интерес к изучению многочисленных биологических систем и их макроскопических свойств посредством взаимодействий между молекулами и атомами на микроскопическом уровне. Поэтому понимание многих физических, химических, биотехнологических, медицинских, биологических и производственных процессов требует глубокого знания законов физических процессов в масштабе микромира. Взаимодействия между атомами приводят к образованию новых молекулярных кластеров посредством ковалентных взаимодействий, а также нековалентных взаимодействий в жидкостях и макромолекулах, таких как ДНК и белки. Исследование этих взаимодействий позволяет получить ценную информацию о конформационной структуре, реакционной способности и функциональности биомолекул и их влиянии на протекание различных физико-химических процессов в супрамолекулярных системах.

Результаты большого количества исследований, проведенных в мире, свидетельствуют о важности изучения нековалентных взаимодействий в молекулярных кластерах методами колебательной спектроскопии. Изучение этих взаимодействий средствами колебательной спектроскопии сложных внутренних динамических движений молекулярных кластеров, дипольного момента, поляризуемости и релаксационных процессов важно не только с точки зрения развития молекулярной спектроскопии, но и с точки зрения материаловедения, фармацевтики, медицины, биологии и пищевой промышленности. Это также важно для решения существующих научных проблем в этих областях. Актуальной задачей остается использование колебательной спектроскопии и современных квантово-химических методов для определения структуры, оптимальной геометрии, симметрии и спектральных параметров молекулярных кластеров, образованных посредством нековалентных взаимодействий различных типов (H-связь, галогенная связь).

В нашей стране большое внимание уделяется практическому развитию фундаментальных наук, в том числе изучению нековалентных взаимодействий и их характерных колебаний в различных растворителях, которые широко используются в пищевой промышленности, медицине, материаловедении, фармацевтике и в других областях. Соответственно, изучение спектроскопических параметров и природы межмолекулярных взаимодействий в растворах остается актуальной задачей. Тот факт, что научные исследования, направленные на решение фундаментальных и практических вопросов, разворачиваются в соответствии с задачами, поставленными по развитию науки в Послании Президента Республики Узбекистан Олий Мажлису и народу Узбекистана от 20 декабря 2022 года, приобретает все большее значение.

Данное диссертационное исследование в определенной степени основано на Указе Президента Республики Узбекистан от 8 октября 2019 года

№ ПФ-5847 «Об утверждении Концепции развития системы высшего образования Республики Узбекистана до 2030 года», основных задачах, постановленных перед развитием физики в его Послании Олий Мажлису¹ от 29 декабря 2020 года, Указе от 19 марта 2020 года № ПП-5032 «О мерах по повышению качества образования и совершенствованию научных исследований в области физики», Указе от 13 января 2022 года № ПП-82 «О дополнительных мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Самаркандского государственного университета» и других нормативных актах, относящиеся к этой деятельности.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан. Диссертация выполнена в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики Узбекистан: П. «Физика, астрономия, энергетика и машиностроение».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации². Научные исследования, направленные на изучение структуры и оптических свойств сложных биологических объектов путем анализа взаимосвязей нековалентных взаимодействий в молекулярных кластерах, взаимодействий между колебательными модами и их проявления в колебательных спектрах, проводятся в ведущих мировых научных центрах и высших учебных заведениях. К их числу относятся Институт органической химии и биохимии Чешской академии наук, Нагойский университет (Япония), Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, Сеульский национальный университет (Корея), Санкт-Петербургский государственный университет, Университет Бинга (Турция), Физический институт российской академии наук им. П.Н.Лебедева. Фундаментальные и практические исследования проводятся в Институте физики МГУ (Россия), Киевском национальном университете (Украина).

С помощью колебательной спектроскопии и современных квантово-химических методов исследуются строение, ориентация, симметрия, оптимальная геометрия кластеров, образованных разными типами нековалентных связей (H-связь, галогенная связь), которые не могут быть определены традиционными методами, разработанными для определения спектральных параметров. Водородная связь и слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия демонстрируют существенные спектральные изменения в рамановских и ИК-спектральных полосах с увеличением числа молекул в молекулярных кластерах, принадлежащих к различным функциональным группам, непосредственно связанным водородной связью, что приводит к перераспределению интенсивностей в полосах колебаний.

¹ Послание Президента Республики Узбекистан Шавката Мирзиёева Олий Мажлису // Народное слово 2020 г., 30 декабрь, №275-276 (7746-7747) С.1

² Dissertatsiya mavzusi bo'yicha xorijiy ilmiy-tadqiqotlar sharhi: Hobza P., Müller-Dethlefs K. // Chem. Rev., 2000. 100(1), 143-168; 159. Torii H. // J. Chem. Phys., 2010.133(3); A.S. Kazachenko et al. // J. Mol. Liq. 2022. 363, 1, 119859; F.Akman et. al. // J. Mol. Mod. 2020. 26, 161; V.Pogorelov, L.Bulavin, I.Doroshenko, O.Fesjun, O.Veretennikov // J.Mol.Struct. 2004. 708, 61; bundan tashqari www.scopus.com, www.nature.com, www.sciencedirect.com, Web of Science va boshqa manbalar asosida olib borildi.

К настоящему времени методом колебательной спектроскопии проведен ряд исследований в области установления природы межмолекулярных водородных связей в молекулярных кластерах, в том числе механизма образования водородных и галогенных связей и важных типов ковалентных и нековалентных взаимодействий в биологически активных веществах.

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации

В последние годы ученые мира П.Хобза (Чехия), Х.Тории (Япония), А.Казаченко (Россия), Ф.Акман (Турция) использовали различные методы спектроскопических исследований и квантово-химических расчетов для определения нековалентных эффектов органических и неорганических молекул. Было изучено влияние процессов кластеризации на структурные, электронные и колебательные свойства молекулярных комплексов украинскими учеными В.Е.Погореловым, Л.Булавиным, И.Дорошенко (Киевский национальный университет)

Следует отметить, что в развитие этого направления внесли существенный вклад академики Узбекистана: А.К.Отаходжаев и П.Г.Хабибуллаев, профессора: Ф.Х.Тухватуллин, Н.Низамов, Л.М.Сабилов, Ш.Атажанов, А.Жумабаев, У.Н.Ташкенбаев, Х.А.Хушвактов, Б.Эшчанов и др.

Обзор литературы, опубликованной в последние годы, показывает, что ковалентные взаимодействия в различных растворах и природа проявления этих эффектов в характеристических колебательных полосах изучены недостаточно.

Связь темы диссертации с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного или научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертационная работа. Данная диссертация выполнена в соответствии с планами научных исследований Самаркандского государственного университета имени Шарофа Рашидова и в рамках фундаментальных проектов № ОТ-Ф2-003 «Экспериментальные и теоретические исследования молекул посредством водородной связи и других видов взаимодействий между молекулами и конденсированных и газофазных методов молекулярная спектроскопия» (2007-2011 г.), № Ф2-20 «Структурный и энергетический обмен молекулярных агрегатов (нанокластеров), эксперименты и исследования» (2012-2016 г.), № ОТ-Ф2-40 «Механизм образования молекулярных кластеров и их проявление в колебательных спектрах» (2017-2020) и №Ф3-20200929385 «Разработка методов спектроскопического и неэмпирического анализа для изучения и применения наноразмерных молекулярных кластеров биологических объектов» (2022-2027).

Целью исследования является установление физических механизмов формирования молекулярных кластеров и влияния межмолекулярных взаимодействий в них на колебательные спектры с помощью колебательной спектроскопии и теоретических расчетов.

Для достижения поставленной цели в рамках диссертационной работы сформулированы и решены следующие **задачи исследования:**

проанализировать влияние биологически активных веществ на спектры характеристических нековалентных колебаний в различных растворителях, провести сравнение экспериментальных и расчетных результатов и выявить наиболее важные закономерности;

изучить механизмы формирования молекулярных кластеров, образуемых молекулами растворителя выбранных объектов, с использованием экспериментальных и квантово-химических методов расчета;

идентифицировать нековалентные взаимодействия в молекулярных комплексах, в частности определить топологические параметры водородной связи, ван-дер-ваальсовых и галогенных взаимодействий;

определить влияние концентрации различных растворов на процессы комплексообразования в исследуемых объектах и проявление особенностей кластерной структуры в рамановских и ИК-спектрах;

Объектом исследования являются молекулы биологически активных веществ и их молекулярные комплексы в растворах различных полярных и неполярных растворителей.

Предметом исследования является проявление межмолекулярных взаимодействий и процессов кластерообразования в характерных колебательных спектрах различных типах растворов исследуемых молекул.

Методы исследования: В диссертации использовались колебательная (рамановская и ИК) спектроскопия и квантово-химические методы расчета.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые экспериментально показано, что колебательные полосы C=O уксусной и пропионовой кислот связаны со сложностью их молекулярных кластеров, в результате чего было установлено различие в постоянной силы связи C=O из-за перераспределения связанного электронного облака;

установлено смещение максимумов валентных колебательных полос C=O из-за образования водородных связей O-H...N и C=O...N в растворах уксусной и пропионовой кислот с ацетонитрилом и водой;

впервые определена геометрическая структура четырех типов димеров пропионовой кислоты, их взаимодействия и энергии, а также выявлен наиболее стабильный димер, в образовании которого доминирующую роль играют межмолекулярные водородные связи;

впервые показано, что трифторуксусная кислота образует различные молекулярные кластеры с молекулами воды, и установлено, что с увеличением числа молекул воды кластер стабилизируется. Наиболее стабильным среди таких кластеров является кластер $[CF_3COOH+(H_2O)_4]$, который имеет бициклическую форму. Когда число молекул воды достигает пяти, один протон, связанный с карбоксильной группой кислоты, передается одной молекуле воды, образуя анион $-COO^-H_2O^+$;

для мономеров, димеров и тримеров масляной кислоты, а также в ее растворах с ацетонитрилом, ДМСО, пиридином и водой выявлен красный сдвиг спектральных линий, соответствующих валентным колебаниям C=O и O-H, причем данное смещение наибольшее для циклических замкнутых димеров, которые являются энергетически стабильными;

в водных растворах этанола при уменьшении его концентрации наблюдается высокочастотный сдвиг максимумов полос, соответствующих валентным колебаниям С-Н и О-Н в спектрах КР и ИК, при этом с увеличением числа молекул воды возникают водородные связи О-Н \cdots О и С-Н \cdots О;

в растворе ацетонитрила и воды были выявлены неклассические водородные связи С-Н \cdots О и С \equiv N \cdots Н, обуславливающие синий сдвиг полос колебаний С \equiv N и С-Н ацетонитрила;

в растворах ацетонитрила с формамидом было выявлено образование неклассических водородных связей С-Н \cdots О и С \equiv N \cdots Н, что приводит к синему сдвигу валентных колебательных полос С \equiv N с уменьшением концентрации ацетонитрила;

впервые в неэмпирических расчетах изучено взаимодействие молекул ацетонитрила, пиридина и ДМСО с галогеновыми молекулами (Br₂, Cl₂ и BrCl). В кластерах ацетонитрила с галогеновыми молекулами установлен синий сдвиг валентных колебательных полос С \equiv N.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработаны методы идентификации и анализа нековалентных взаимодействий в биологически активных веществах и их растворах по спектрам характеристических колебаний с привлечением квантово-химических расчетов;

показано, что изучение механизма образования молекулярных кластеров в результате нековалентного взаимодействия биологически активных веществ с молекулами растворителей имеет большое значение при изучении структуры биомолекул в конденсированных состояниях, а полученные результаты могут быть использованы в исследованиях в области молекулярной спектроскопии, физической химии и биофизики.

Достоверность результатов исследования обусловлена проведением экспериментальных спектроскопических исследований на современных установках последних моделей, детальным анализом условий проведения экспериментальных исследований и статистики результатов, использованием современных средств измерений высокой точности. Полученные экспериментальные результаты и сделанные на их основе выводы соответствуют данным современных исследований, посвященных изучению механизмов образования молекулярных кластеров в биологически активных веществах и их растворах. Достоверность результатов квантово-химических расчетов обеспечивается использованием апробированных методов, их согласованностью с результатами, полученными другими авторами. Достоверность полученных результатов подтверждается также более чем 100 ссылками других авторов на статьи, опубликованные по теме данной диссертации (по данным базы данных SCOPUS).

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в установлении нековалентных взаимодействий в растворах биологически активных веществах и их проявления в характеристических колебательных полосах; углубление понимания структуры, электронных и колебательных

взаимодействий ковалентно взаимодействующих молекул при образовании комплексов способствует дальнейшему развитию физических концепций оценки влияния особенностей межмолекулярных взаимодействий на свойства растворов биологических активных молекул.

Практическая значимость результатов состоит в том, что нековалентные взаимодействия между молекулами биологически активных веществ играют важную роль в функционировании живых организмов. Поэтому изучение взаимодействий между биомолекулами в фармакологии позволяет получить новую информацию о действии лекарственных средств на живые организмы. Выявленные закономерности необходимы для прогнозирования влияния нековалентных эффектов на спектроскопические параметры, определения связи между колебательными параметрами и макроскопическими свойствами среды.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов о межмолекулярных взаимодействиях в молекулярных кластерах и их проявлениях в колебательных спектрах:

результаты выявления нековалентных взаимодействий через слабые N-связи через группу $C\equiv N$ в ацетонитрил-галогеновых кластерах использованы в фундаментальном исследовательском проекте по теме №0121TJ1255 «Разработка технологий изготовления светодиодов, инъекционных лазеров и новейших сверхчувствительных датчиков на основе полупроводниковых соединений» (заключение Физико-технического института им. С.У.Умарова от 15 ноября 2024 г.). Применение научных результатов позволило выявить электрооптические свойства светодиодов и новых датчиков с высокой чувствительностью.

результаты по изучению образования водородных связей в растворах уксусной и пропионовой кислот, а также в ацетонитриле и воде, в виде O-H...N и C=O...H, были использованы в фундаментальном исследовательском проекте с номером П-4821091628 на тему «Формирование наноструктурированных графеновых пленок в прозрачных проводящих оксидах для фотогальваники и механизмы процессов переноса зарядов в них» (заключение Национального университета Узбекистана от 11 декабря 2024 года). Научные результаты позволили выявить причины образования водородных связей в растворах уксусной и пропионовой кислот в ацетонитриле и воде.

результаты по определению механизмов формирования молекулярных кластеров из изолированных мономеров, димеров и тримеров, а также их взаимодействия с молекулами ацетонитрила и воды были использованы в фундаментальном исследовательском проекте №FZ-2020092877 на тему «Создание математических моделей и численное исследование процессов переноса веществ в однородных и неоднородных пористых средах» (заключение Самаркандского государственного университета от 14 декабря 2024 года). Применение научных результатов позволило теоретически обосновать причины зависимости основных показателей слива жидкостей,

таких как скорость слива, давление и градиенты давления, от аномальных реологических свойств жидкостей при обмене массами между зонами.

внедрение результатов исследования, согласно реферативной базе данных SCOPUS, в виде более 100 цитирований в экспериментальных и теоретических работах в журналах с высоким импакт фактором.

Апробация результатов исследования. Основные результаты исследований были апробированы на 20 научно-практических конференциях и симпозиумах, в том числе на 13 международных и 7 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. Полученные результаты по теме диссертации изложены в 35 научных трудах, из них 12 научных статей, в том числе 5 в зарубежных и 7 в республиканских журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, а также опубликована 1 монография и получены 2 сертификата министерства юстиции.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 220 страниц текста, включая 89 рисунков и 17 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определено её соответствие приоритетным направлениям развития науки и технологий в республике, сформулированы цель и задачи исследования, а также его объект и предмет исследования. Показано, что работа соответствует важным направлениям развития науки и технологий, приведен обзор зарубежных научных исследований по теме, степень изученности проблемы, научная новизна, практические результаты, достоверность результатов, теоретическая и практическая значимость, внедрение результатов в практику и публикации. Также во введении представлена информация о структуре работы и обзор научных исследований, выполненных в нашей стране и за рубежом по данной теме.

В первой главе «**Исследования межмолекулярных взаимодействий и их спектрального проявления**» (обзор литературы), представлен обзор литературы по экспериментальным и теоретическим исследованиям, направленным на изучение межмолекулярных взаимодействий. Обсуждаются основные типы межмолекулярных взаимодействий, составляющих предмет исследования данной диссертации, и их современная интерпретация, спектроскопические методы, используемые при изучении взаимодействий, результаты имеющихся на сегодня исследований уксусной, пропионовой, трифторуксусной и масляной кислот, этанола, ацетонитрила, исследования галогенных связей, а также практическое значение этих исследований. Проведенный анализ важен для достижения цели диссертационной работы, ее реализации и интерпретации полученных результатов. В конце первой главы

приводятся основные выводы по главе, обосновывающие постановку задач диссертационного исследования.

Во второй главе **«Методы и техника экспериментальных и теоретических расчетов»** описывается техника и методика эксперимента по исследованию спектров КРС и ИК в растворах при различных концентрациях. Исследования спектров КРС проводились на спектральной установке спектрометра Renishaw Invia и спектрометре ИКФС (IRAffinity-1S IK-Fure). Обосновывается выбор объектов, приведена методика проведения неэмпирических расчетов. Расчет спектральных параметров изучаемых молекул, их энергии, а также структуры агрегатов проводилось на основе метода функционала плотности RHF и B3LYP 6-31G++(d,p).

В третьей главе **«Изучение механизмов образования комплексов углеводных кислот с различными растворителями методами колебательной спектроскопии и квантово-химических расчетов»** представлены результаты экспериментального и теоретического изучения механизмов образования уксусной, пропионовой, трифторуксусной и масляной кислот и их молекулярных кластеров, образующихся в растворах ацетонитрила и воды. На рис. 1 представлены спектры комбинационного рассеяния в уксусной кислоте и в ее растворах с ацетонитрилом. Из рисунка видно, что спектры комбинационного рассеяния чистой уксусной кислоты (концентрация $x = 1$ м.д.) имеют сложный характер и проявляют несколько колебательных максимумов. Поскольку интересны изменения спектральных линий уксусной кислоты, относящиеся к группе атомов, участвующих в межмолекулярных взаимодействиях, были изучены изменения полос колебаний группы C=O. Спектральная линия, соответствующая колебанию C=O уксусной кислоты, равна 1672 см^{-1} . Эксперименты показали, что спектр уксусной кислоты состоит из суммы нескольких максимумов колебаний.

Были изучены спектры чистой уксусной кислоты и ее растворов с ацетонитрилом при различных концентрациях ($x=0.7, 0.5, 0.3$ и 0.1 мольных долей). В растворе уксусная кислоты с $x=0.7$ м.д. наблюдается сдвиг частоты на 3 см^{-1} деформационного колебания CC и изгиба СОС по сравнению с чистым состоянием при 619 см^{-1} . Полоса колебаний C=O уксусной кислоты наблюдалась при 1672 см^{-1} в чистом виде, а в растворе с ацетонитрилом с $x=0.7$ м.д - при 1667 см^{-1} . Также при $x=0.5$ м.д. наблюдалась полоса колебаний C=O при 1662 см^{-1} , которая смещена в низкочастотную область на 10 см^{-1} по сравнению с чистым состоянием. Это соответствует классической теории, то есть с увеличением числа молекул увеличивается число комплексов с Н-связями, а значение частоты уменьшается. По мере увеличения процентного содержания ацетонитрила в растворе видно, что образуется новая полоса при 2253 см^{-1} . Из литературы известно, что эта спектральная линия принадлежит C≡N колебанию ацетонитрила.

Кроме того, спектры чистой уксусной кислоты сравнивались со спектрами ее водного раствора ($x=0.7, 0.5, 0.3$ и 0.1 м.д.) (рис. 2). В растворе уксусной кислоты с $x=0.7$ м.д. наблюдалась полоса C=O колебаний при 1688 см^{-1} . Аналогично, при мольных долях $x=0.5$ и $x=0.3$ эти частоты колебаний

также смещались в высокочастотную область (1705 и 1712 см^{-1}) при уменьшении концентрации уксусной кислоты. Когда количество воды в растворе увеличивалось до $x=0.1$ мольной доли, эта полоса колебаний наблюдалась при 1705 см^{-1} и обнаруживала синее смещение на 43 см^{-1} по сравнению с чистым состоянием.

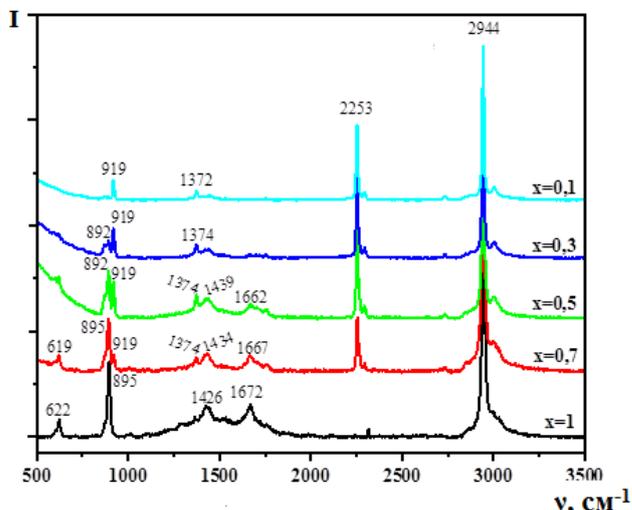


Рис.1. Спектры КР уксусной кислоты и ее раствора в ацетонитриле.

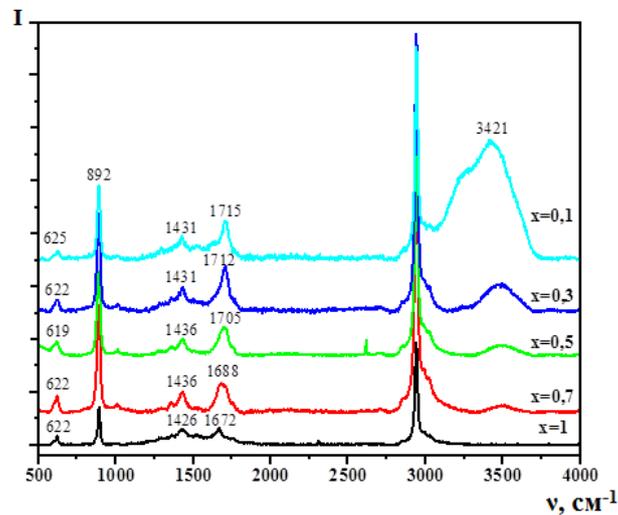


Рис.2. Спектры КР уксусной кислоты и ее водных растворов.

Однако, согласно классической теории, с увеличением числа молекул число Н-связывающих комплексов увеличивается, а значение частоты уменьшается. С другой стороны, Н-связь может возникать по мере увеличения частоты атомов. Это явление называется неклассической Н-связью и изучается некоторыми учеными.

Неэмпирические расчеты показывают, что уксусная кислота существует в виде различных агрегатов. На рис. 3 показаны мономерные, димерные и тримерные агрегаты уксусной кислоты. В части а) рисунка 3.3 показан мономер уксусной кислоты. Дипольный момент мономера молекулы уксусной кислоты равен 1,73537 D. В части б) рисунка 3 представлен димерный агрегат уксусной кислоты, причем при образовании димера атом Об группы С=О первой молекулы и атом Н16 группы С-Н соседней молекулы образуют водородную связь (длина связи 1,684 Å). Вторая связь - с группой С-Н первой молекулы, атом Н7 образует водородную связь С=О...С-Н с длиной связи 1,684 Å, аналогично первой связи с атомом О14 группы С=О соседней молекулы. В результате за счет Н-связей в молекуле образуется агрегат закрытого типа с энергией, равной 15.652 ккал/моль. На рисунке 3 (с) показан тримерный случай молекулы уксусной кислоты. При этом атом Н8 группы С-Н первой молекулы образует водородную связь С=О...Н-С длиной 1,735 Å с

атомом O14 группы C=O второй молекулы. Атом H16 группы C-H второй молекулы образует водородную связь C=O...H-C с атомом O22 группы C=O третьей молекулы, равную 1,736 Å. Атом H24 группы C-H третьей молекулы образует водородную связь длиной 1,734 Å с атомом O6 группы C=O первой молекулы. Можно заметить, что вместе они образуют тример закрытой структуры с энергией, равной 21.903 ккал/моль. Согласно расчетам, образуются закрытые структурные комплексы за счет 3 Н-связей при образовании тримера.

В таблице 1 представлены распределение заряда и геометрические параметры уксусной кислоты и ее производных. Из таблицы видно, что изменились зарядовые распределения и длины химических связей атомов, участвующих в Н-связи.

Атомы C1, O6 и O7 в молекуле заряжены отрицательно, тогда как остальные атомы заряжены положительно. Анализ атомного заряда по Малликену играет важную роль в квантово-химических расчетах для объяснения молекулярного поведения системы. Это связано с тем, что атомные заряды влияют на ряд молекулярных свойств, включая электронную структуру, реакционную способность, дипольный момент, поляризуемость и колебательный спектр.

Атомы C1, O6 и O7 в молекуле заряжены отрицательно, тогда как остальные атомы заряжены положительно. Анализ атомного заряда по Малликену играет важную роль в квантово-химических расчетах для объяснения молекулярного поведения системы. Это связано с тем, что атомные заряды влияют на ряд молекулярных свойств, включая электронную структуру, реакционную способность, дипольный момент, поляризуемость и колебательный спектр.

Таблица 1.

Распределение заряда и длины связей уксусной кислоты

Атомный номер	Заряд (в электронных единицах)			Атомный номер	Заряд (в электронных единицах)		
	(мономер)	(димер)	(тример)		(мономер)	(димер)	(тример)
C ¹	-0.481266	-0.609326	-0.530853				
H ²	0.179017	0.181740	0.181687	C ¹ -H ²	1.09240	1.09247	1.09257
H ³	0.179054	0.181707	0.178316	C ¹ -H ³	1.09241	1.09245	1.09232
H ⁴	0.165203	0.169974	0.163296	C ¹ -H ⁴	1.08745	1.08744	1.08750
C ⁵	0.156054	0.324837	0.157028	C ¹ -C ⁵	1.50396	1.50302	1.50576
O ⁶	-0.306675	-0.393104	-0.395852	C ⁵ =O ⁶	1.20489	1.22522	1.21866
O ⁷	-0.172820	-0.299058	-0.310167	C ⁵ -O ⁷	1.35875	1.32298	1.32528
H ⁸	0.281433	0.443049	0.558103	O ⁷ -H ⁸	0.96907	0.99809	0.98650

На рис. 4 показана оптимальная геометрия комплексов уксусная кислота+вода. На рисунке 4(a) уксусная кислота образует закрытые

гидродимерные комплекс с водой. Его дипольный момент составляет 1.955434 D и увеличен по сравнению с мономером уксусной кислоты. Это связано с тем, что молекулы уксусной кислоты и воды несимметричны друг относительно друга. Энергия образования комплекса составляет 5.850 ккал/моль, две водородные связи образуют комплекс закрытого типа.

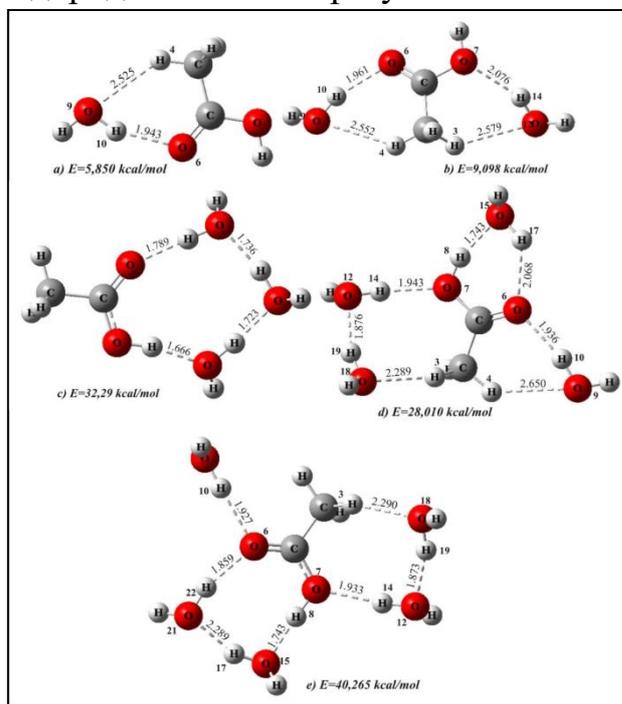


Рис.4. Оптимальная геометрия комплексов уксусная кислота+вода.

Одной из таких связей является атом O6 группы C=O уксусной кислоты с атомом H10 группы O-H воды через водородную связь с длиной связи 1.943 Å. Атом H4 метильной группы уксусной кислоты связан с атомом O9 воды сравнительно слабой H-связью 2.525 Å. Расчеты производились путем увеличения количества молекул воды до пяти. При увеличении числа воды на два через четыре водородные связи образуется комплекс циклического строения с энергией, равной 9.098 ккал/моль (рис. 4(б)). Только одна из этих связей является связью C=O, атом O6 группы C=O уксусной кислоты соединен с атомом H10 воды водородной связью с длиной связи 1.961 Å. Атом воды O9 связан через атом H4 метильной группы уксусной кислоты. Остальные две водородные связи - атомы H3 и O7 уксусной кислоты соединены через атомы O12 и H14 второй молекулы воды (H3...O12-2.579 Å, O7...H14-2.076 Å). В случае кластера, образованного уксусной кислотой с тремя молекулами воды (рис. 4(с)), атом кислорода O6 в группе C=O уксусной кислоты участвует в H-связи с двумя молекулами воды (длины связей O6...H10-1.939 Å, O6...H17-2.074 Å). Остальные связи образуются через атом водорода метильной группы уксусной кислоты и атом водорода группы O-H. При расчете комплекса уксусная кислота+4 вода (рис. 4(д)) установлено, что образуется комплекс закрытого типа с энергией 28.010 ккал/моль. В этом случае атом O6 группы C=O связан с молекулами воды двумя водородными связями (O6...H10-1.936 Å, O6...H17-2.068 Å). После этого количество молекул воды было увеличено до пяти и произведены расчеты (рис. 4(е)). В кластере, образованном уксусной кислотой+5 молекул воды атом кислорода группы C=O уксусной кислоты связан через атом водорода двух молекул воды. Атом O6 в группе C=O уксусной кислоты связан с двумя молекулами воды водородными связями (O6...H10-1.927 Å, O6...H22-1.859 Å). Образуется замкнутый структурный кластер с энергией 40.265 ккал/моль. По мере увеличения количества воды энергия связи также увеличивается. При этом одна из полос колебаний C=O сдвинута в низкочастотную область на 79 см⁻¹ по сравнению с мономером.

Проявление межмолекулярных взаимодействий в жидкой пропионовой кислоте (ПК) в спектре комбинационного рассеяния света и изучение с помощью неэмпирических расчетов требует дальнейших научных исследований. Поэтому экспериментально проанализированы спектры комбинационного рассеяния чистой пропионовой кислоты и ее растворов в ацетонитриле. На рис. 5 показаны суммарные спектры комбинационного

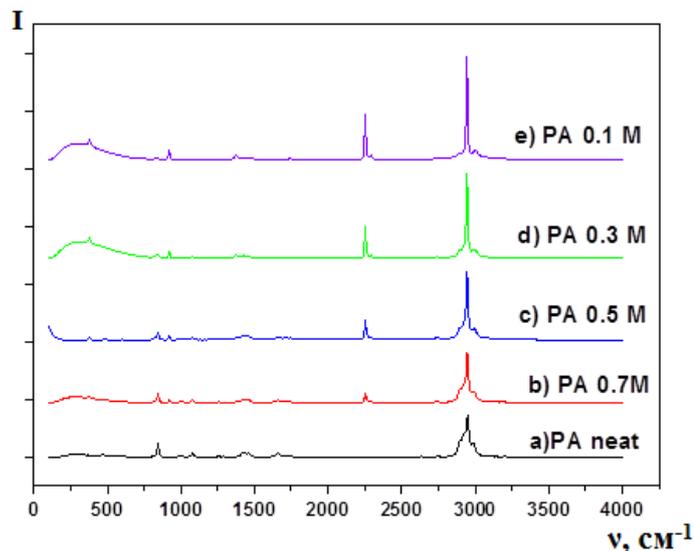


Рис.5. Спектры комбинационного рассеяния чистой пропионовой кислоты и ее растворов с ацетонитрилом

рассеяния чистой пропионовой кислоты и ее раствора с ацетонитрилом. В части а) рисунка показан спектр комбинационного рассеяния чистой ПК, эта полоса состоит из сложных полос с несколькими колебательными максимумами. Поскольку молекула кислоты ПК представляет собой нелинейную молекулу, состоящую из 11 атомов, она имеет 27 линий колебаний по формуле $3N-6$.

Поскольку спектры комбинационного рассеяния света зависят от дипольного момента молекулы, здесь активны 10 колебательных полос.

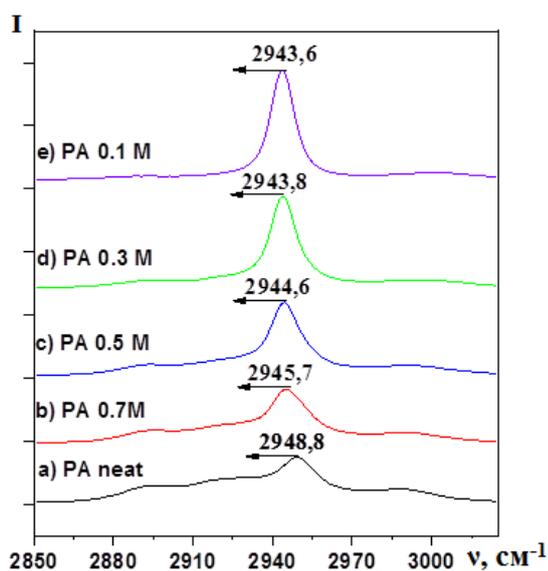


Рис.6. Спектры КР симметричной полосы валентных колебаний С-Н ПК и ацетонитрила

Поскольку нас интересует образование симметричных валентных полос С-Н и полос валентных колебаний С=О, которые участвуют в межмолекулярных взаимодействиях и активны в спектрах комбинационного рассеяния света, эти полосы были выделены из общего спектра и проанализированы. На рис. 6 показаны спектры комбинационного рассеяния симметричного валентного колебания С-Н пропионовой кислоты в чистом виде и в растворе с ацетонитрилом. На рис. 6, часть а) показана симметричная валентная колебательная полоса С-Н чистой ПК. Максимум спектральной линии составляет 2948.8 см^{-1} , а

полуширина равна 19.09 см^{-1} . Из рисунка видно, что эта полоса имеет асимметрию со стороны высоких частот. Тот факт, что полоса имеет такую

асимметрию и такую большую полуширину, указывает на сложность полосы. По нашему мнению, причина полуширины такой полосы должна быть связана с наличием в веществе различных комплексов: мономеров, открытых и закрытых циклических димеров, агрегатов полимерных цепей. Колебательные линии этих комплексов расположены близко друг к другу и видны на широкой площади благодаря их перекрытию. Линии с низкой активностью на относительно высокочастотной стороне относятся к асимметричным или деформационным колебаниям С-Н. Эксперименты проводились с ацетонитрилом, который обладает сильным акцепторным свойством. При количестве кислоты в растворе 0.7 м.д. симметричная валентная зона С-Н кислоты имеет максимум 2945.7 см^{-1} и полуширину 16.3 см^{-1} . Максимум спектральной линии сдвинут в сторону более низкой частоты на 3.1 см^{-1} по сравнению с чистым состоянием. Полуширина уменьшена до 2.79 см^{-1} . При количестве кислоты в растворе 0.5 мольной доли частота симметричных валентных колебаний С-Н составляет 2944.6 см^{-1} , а полуширина - $13,15 \text{ см}^{-1}$. Частота колебаний уменьшилась на $4,2 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с чистым состоянием, а полоса сместилась в сторону более низкой частоты. Полуширина уменьшена до 5.94 см^{-1} . Основной причиной смещения частоты симметричных валентных колебаний С-Н в низкочастотную сторону является водородная связь между молекулами ПК и ацетонитрила, что соответствует основным признакам водородной связи (смещение частоты колебаний в низкочастотную сторону). Причина уменьшения полуширины состоит в том, что с увеличением концентрации ацетонитрила в растворе ПК и ацетонитрила уменьшается количество комплексов ПК + АЦН, связанных посредством С-Н.

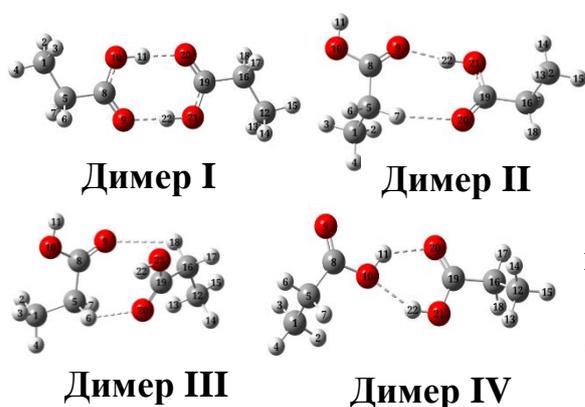


Рис.7. Оптимальные геометрические структуры димеров ПК

Чтобы полностью объяснить и проанализировать сложность поляризованных спектров комбинационного рассеяния света, связанных с колебанием С=О пропионовой кислоты, были проведены неэмпирические расчеты. На рис. 7 показаны оптимальные геометрические структуры димеров пропионовой кислоты, рассчитанные на уровне ВЗLYP/6-311++G(d,p) в газовой фазе.

Расчеты показали, что молекулы ПК образуют димерные агрегаты различной ориентации с помощью взаимных водородных связей О-Н...О и С-Н...О. Среди них димер I, имеющий циклическое строение за счет водородных связей между карбоксильными группами, является наиболее структурно и термодинамически стабильным димером по сравнению с другими димерами (табл. 2).

Также молекулы ПК образуют тримерный агрегат циклического строения с использованием трех Н-связей О-Н...О. Расчеты были продолжены в сольватированной фазе на молекулах ПК и АЦН.

Таблица 2. Некоторые квантово-химические параметры димеров ПК.

Димеры	Энергия E, Хартри	Относительная энергия ΔE, ккал/мол	Взаимодействие энергия E _{int} , ккал/мол	Свободная энергия Гибба G, а.е.	Дипольный момент D, Дебай
Димер I	-537.0011	0	16.41	0.1445	0.0138
Димер II	-536.9896	7.22	9.19	0.1381	1.3964
Димер III	-536.9809	7.59	3.77	0.1334	0.7191
Димер IV	-536.9878	8.34	8.07	0.1381	3.6961

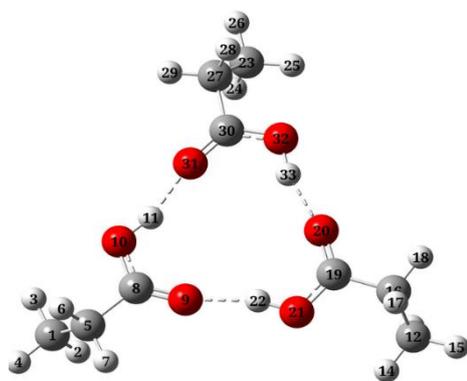


Рис.8. Оптимальная геометрическая структура тримера ПК

Результаты расчетов показали, что молекула ПК связывается с одной молекулой АЦН через Н-связи О-Н...N, и с двумя молекулами ацетонитрила через Н-связи О-Н...N, С-Н...N и СН...О. Мы продолжили расчеты и изучили комплексы, образуемые ПК с молекулами воды.

Спектры КР трифторуксусной кислоты и ее водных растворов впервые были изучены с целью изучения взаимодействий трифторуксусной кислоты с ее растворами и их спектральных проявлений. На рисунке 9 показаны спектры комбинационного

рассеяния водных растворов трифторуксусной кислоты. Эти спектры состоят из различных максимумов в широком диапазоне 200-4000 см⁻¹. В части а) рисунка показан спектр трифторуксусной кислоты в чистом состоянии, в котором отдельно показана полоса колебаний С=О, чувствительная к взаимодействию. Максимум этой полосы колебаний С=О соответствует 1750.0, а при уменьшении концентрации кислоты до 0.9 моль доли значение этого максимума равно 1764.4 см⁻¹ и сдвинуто в более высокую частоту на 14.4 см⁻¹. по сравнению с чистым состоянием. Аналогичным образом эксперимент был продолжен путем снижения концентрации кислоты. Когда концентрация кислоты достигает 0.3 мольной доли, максимум полосы колебаний С=О равен 1786.4 см⁻¹ и смещается в более высокую частоту на 36.4 см⁻¹ по сравнению с чистым состоянием. Причиной такого сдвига является взаимодействие между кислотой и молекулами воды, причем по мере уменьшения концентрации кислоты взаимодействия через С=О могут ослабевать. Аналогично были изучены спектры комбинационного рассеяния трифторуксусной кислоты и ее

растворов в ацетонитриле с целью изучения взаимодействия трифторуксусной кислоты с ее растворами и их спектральных проявлений. Для дальнейшего

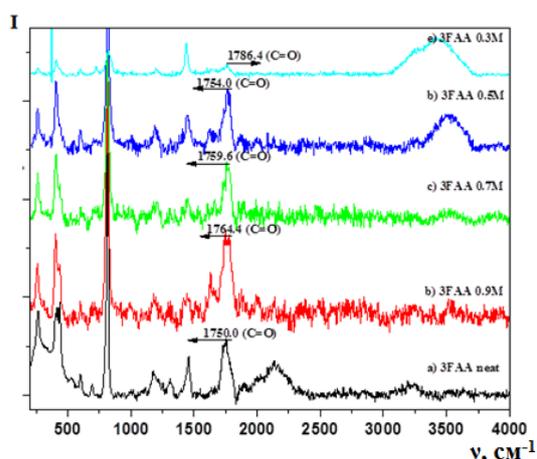


Рис.9. Спектры КР света водных растворов трифторуксусной кислоты

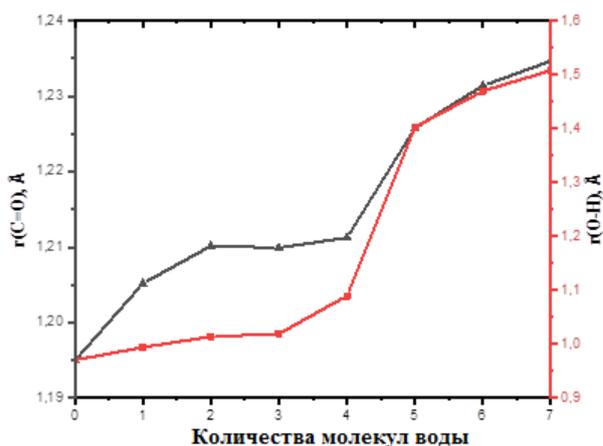


Рис.10. Длины связей C=O и O-H в молекулярном кластере в зависимости от количества молекул воды

подтверждения результатов эксперимента были проведены квантово-химические расчеты. Изучены оптимальные геометрические структуры молекулярных кластеров $[CF_3COOH+(H_2O)_n, n=1-7]$, образованных мономером трифторуксусной кислоты и молекулами воды. Молекулы трифторуксусной кислоты и воды образуют разные молекулярные кластеры с помощью межмолекулярных водородных связей. Когда число молекул воды в молекулярном кластере достигает пяти, протон карбоксильной группы кислоты $[CF_3COOH+(H_2O)_5]$ в результате сильного электростатического эффекта перемещается к молекуле воды, а анион $-COO^-$ и катион H_2O^+ формируются. Из рис. 10 также видно, что длина связи O-H кислоты, то есть расстояние между атомами O7 и H8, резко увеличивается, когда число молекул воды достигает пяти. Аналогичные результаты были получены для комплексов масляной кислоты. В четвертой главе «Рамановские и ИКФС-спектры характеристических колебаний в растворах этанола и ацетонитрила. Эксперимент и DFT расчеты», проведено изучение и анализ полос валентных колебаний C-H и O-H, участвующих в межмолекулярном взаимодействии этанола в спектрах комбинационного рассеяния света и инфракрасной области (ИКФС). В части (а) рисунка 11 показаны валентные колебательные полосы C-H жидкого этанола в чистом этаноле и его растворе с водой. Максимум колебательной полосы C-H чистого этанола соответствует $\nu=2931\text{см}^{-1}$. В водном растворе этанола пик смещается в сторону большей частоты при уменьшении концентрации этанола. Когда количество этанола в растворе составляет 0,3 и 0,1 м.д. частота полосы валентного колебания C-H сдвинута в более высокую частоту на 2 см^{-1} по сравнению с чистым состоянием, соответствующим $\nu=2933\text{ см}^{-1}$. Когда концентрация этанола составляет не менее 0,05 м.д. максимум полосы увеличивается до $\nu=2937\text{ см}^{-1}$. В общем, одной из основных причин сдвига максимумов полос является

межмолекулярная водородная (Н)-связь. То есть, если между двумя молекулами образуется Н-связь, частота должна уменьшиться (красное смещение) из-за увеличения массы молекулы. Однако если водородная связь возникает через атом с низкой электроотрицательностью (например, углерод), частота смещается в сторону более высокой частоты (синий сдвиг). Такая связь называется неклассической или вторичной водородной связью. Другими словами, такая связь близка к природе сил дисперсионного взаимодействия в межмолекулярных взаимодействиях, и между водой и этанолом образуется слабая водородная связь.

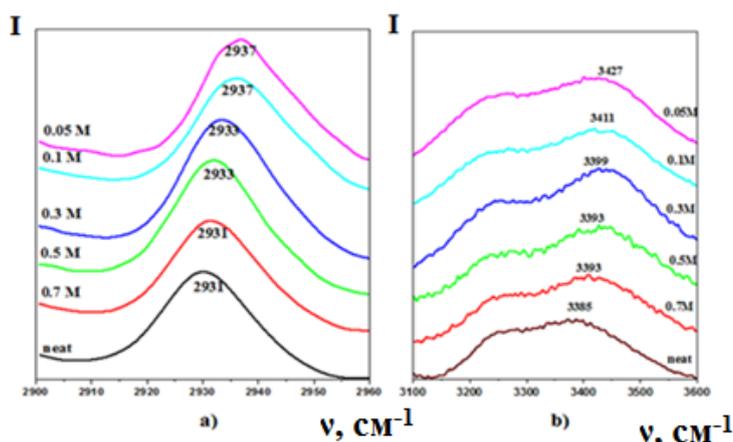


Рис.11. Спектры комбинационного рассеяния света полос валентных колебаний в чистом этаноле и в растворе с водой (в м.д. этанола) а) С-Н и б) О-Н.

Если посмотреть на спектральную линию, связанную с валентным колебанием О-Н в растворе этанола с водой на рис. 11 (б), то максимум полосы валентных колебаний О-Н чистого этанола соответствует $\nu=3385 \text{ см}^{-1}$. Как и валентное колебание С-Н в водном растворе этанола, пик полосы смещается в сторону более высокой частоты при уменьшении концентрации этанола. Когда количество этанола в растворе составляет

0,7 м.д. максимум полосы колебаний О-Н соответствует $\nu=3393 \text{ см}^{-1}$, наблюдалось синее смещение на 8 см^{-1} по сравнению с чистым состоянием. Если количество этанола в растворе составляет не менее 0,05 м.д., то наблюдается синий сдвиг на 42 см^{-1} по сравнению с чистым состоянием и максимум приходится на $\nu=3427 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 12а показаны ИКФС-спектры валентного колебания С-Н в растворе этанола с водой. Максимум колебательной полосы С-Н чистого этанола соответствует $\nu=2972 \text{ см}^{-1}$. В водном растворе этанола пик смещается в сторону большей частоты при уменьшении концентрации этанола. При концентрации этанола в растворе 0,7 м.д. максимум полосы смещается в сторону более высокой частоты на 2 см^{-1} . При количестве этанола в растворе 0,1 м.д. эта частота соответствует $\nu=2982 \text{ см}^{-1}$ и смещается в сторону более высокой частоты на 10 см^{-1} по сравнению с чистым состоянием. Если посмотреть на полосу валентных колебаний О-Н, то максимум полосы колебаний О-Н чистого этанола соответствует $\nu=3321 \text{ см}^{-1}$. В водном растворе этанола пик смещается в сторону большей частоты при уменьшении концентрации этанола. Если количество этанола составляет не менее 0,05 м.д., то максимум смещается вверх на 8 см^{-1} по сравнению с чистым состоянием (рис. 12 (б)). Здесь так же, как уже говорилось выше, наблюдается синее

смещение. Такие изменения полос можно объяснить следующим образом: полосы колебаний С-Н и О-Н в растворе этанола с водой сложны и состоят как минимум из двух полос: одна из них состоит из полос этанола без водородных связей, а другая – из полосы воды с водородными связями. Высокочастотная линия может соответствовать молекулам с водородными связями, а низкочастотная линия – свободным молекулам без водородных связей. При изменении концентрации меняется соотношение этих молекул и, как следствие, меняется и соотношение интенсивностей соответствующих лучей. По мере уменьшения количества этанола в растворе спектры комбинационного рассеяния света и ИКФС полос валентных колебаний С-Н и О-Н демонстрируют синий сдвиг в сторону более высоких частот.

В таких сдвигах в основном участвуют водородные связи в форме С-Н...О и О-Н...О. С целью

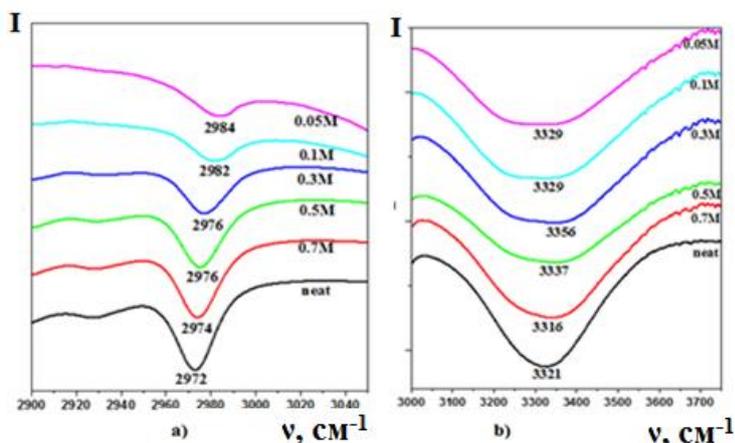


Рис.12. ИКФС-спектры чистого этанола и водного раствора полос валентных колебаний (в м.д. этанола): а) С-Н и б) О-Н.

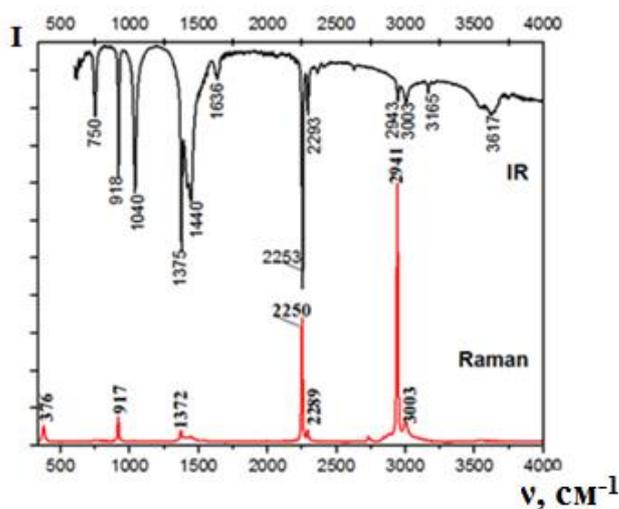


Рис.13. Экспериментальные (КР и ИК) спектры чистого ацетонитрила

дальнейшего подтверждения результатов эксперимента были проведены неэмпирические расчеты для молекулярных комплексов этанола, образующихся с молекулами воды. Расчеты с использованием метода DFT и базиса 6-311+G(2d,p) определили взаимную ориентацию молекул, длину связи, распределение заряда.

Ацетонитрил – нелинейная молекула с 12 фундаментальными

колебательными частотами, основанная на формуле 3N-6. На рисунке 13 показаны экспериментально полученные спектры комбинационного рассеяния света и ИКФС жидкого ацетонитрила, эти спектральные линии сложны и имеют несколько колебательных максимумов. И эти группы совместимы друг с другом. Для молекулы ацетонитрила был проведен PED-анализ и сопоставлены теоретически определенные частоты с экспериментальными значениями (табл. 3). Посредством этого анализа

были определены проценты (%) волновых чисел, принадлежащих каждому

атому или системе атомов. В эксперименте $\nu(\text{CC})$ (10%) асимметричные валентные, $\nu(\text{CN})$ (96%) симметричные валентные колебания в расчете соответствуют полосам 2250 (КР) и 2253 (ИКФС), эта величина равна 2363 см^{-1} , что на 5% отличалось от эксперимента. Остальные частоты соответствовали с разницей $\pm 4\%$. Выше мы рассмотрели колебательные полосы ацетонитрила (рис. 13). Теперь мы будем анализировать только полосы валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{C}-\text{H}$, которые участвуют в межмолекулярном взаимодействии, хорошо представлены в ИКФС- и рамановских спектрах и имеют высокую интенсивность. На рис. 14а показана полоса валентного колебания $\text{C}\equiv\text{N}$, в чистом виде эта полоса соответствует 2250 см^{-1} (полуширина $9,9 \text{ см}^{-1}$). При растворении ацетонитрила в воде до 0,7 м.д. частота полосы увеличивалась. По мере уменьшения содержания ацетонитрила и увеличения содержания воды эта полоса смещается в сторону более высоких частот. При мольной доле ацетонитрила 0,05 эта частота смещается до 2260 см^{-1} (полуширина $11,3 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с чистым состоянием на 10 см^{-1} . Теоретически из-за водородной связи полоса валентных колебаний должна сместиться в сторону низких частот. В полосе наблюдается синий сдвиг, обусловленный неклассической водородной связью. Такой сдвиг в основном формируют атомы с низкой электроотрицательностью (например, углерод) $\text{C}-\text{H}\dots\text{A}$ (где А – атом с высокой электроотрицательностью, например, О, N и т. д.).

Таблица 3. Частоты колебаний нормальных мод ацетонитрила.

№ моды.	Эксперимент		Расчёт	Эксперимент / Расчёт	Оценка PED (%)
	КР	ИК			
(i)	КР	ИК		КР, ИК	
1		3165	3117	1.02	-82% $\nu(\text{CH})$, 16% $\nu(\text{CH})$
2	3003	3003	3116	0.96	99% $\nu(\text{CH})$
3	2942	2943	3047	0.97	99% $\nu(\text{CH})$
4	2250	2253	2363	0.95	-10% $\nu(\text{CC})$, 96% $\nu(\text{CN})$
5			1475		-82% $\beta(\text{HCH})$, 14% $\tau(\text{CHCH})$
6	1442	1443	1475	0.98	-77% $\beta(\text{HCH})$, 13% $\tau(\text{CHCH})$
7	1372	1375	1412	0.97	90% $\beta(\text{HCH})$
8			1061		72% $\tau(\text{CHCH})$
9		1040	1061	0.98	-14% $\beta(\text{HCH})$, 73% $\tau(\text{CHCH})$
10	917	918	929	0.99	10% $\nu(\text{CN})$, 88% $\nu(\text{CC})$
11			381		83% $\beta(\text{NCC})$, 11% $\tau(\text{HCCN})$
12	376		381	0.99	-11% $\beta(\text{NCC})$, 83% $\tau(\text{HCCN})$

Сокращения: ν - растяжение; β - изгиб; τ – торсионные колебания; “-” - асимметричность

Но такой же синий сдвиг наблюдается и в полосе валентного колебания $\text{C}\equiv\text{N}$ ацетонитрила, обусловленной связью $\text{C}\equiv\text{N}\dots\text{A}$. Причина такого сдвига связана с участием π -электронов в двух π -связях, расположенных в треугольнике в ацетонитриле. Мы наблюдали полосу комбинационного рассеяния валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$, соответствующую 2941 см^{-1} (полуширина $10,3 \text{ см}^{-1}$), когда мы уменьшили долю ацетонитрила до 0,05, синий сдвиг составил 6 см^{-1} . (полуширина $11,1 \text{ см}^{-1}$) (рис. 14(b)). Увеличилась полуширина этой полосы. По

нашему мнению, причиной таких синих сдвигов могут быть водородные связи между атомом азота группы $C\equiv N$ ацетонитрила и атомом водорода воды, а также между атомом водорода метильной группы ацетонитрила и атомом кислорода воды.

Для дальнейшей проверки этой гипотезы мы изучили ацетонитрил и его ИК колебательную полосу в водных растворах. На рис. 15(a) показана полоса валентных колебаний $C\equiv N$, которая в чистом виде соответствует 2253 см^{-1} . При растворении ацетонитрила в воде частота полосы увеличивалась на 2 см^{-1}

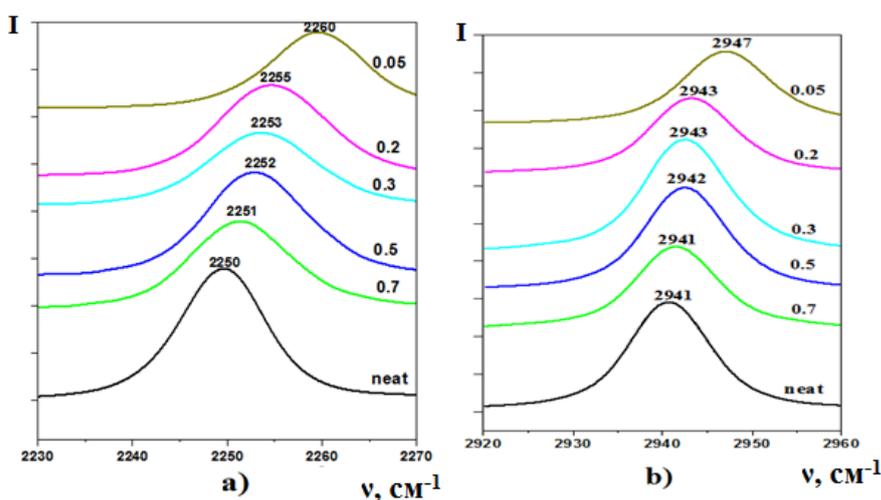


Рис.14. Спектры комбинационного рассеяния света валентных колебательных полос в водных растворах ацетонитрила: а) $C\equiv N$ и б) $C-H$.

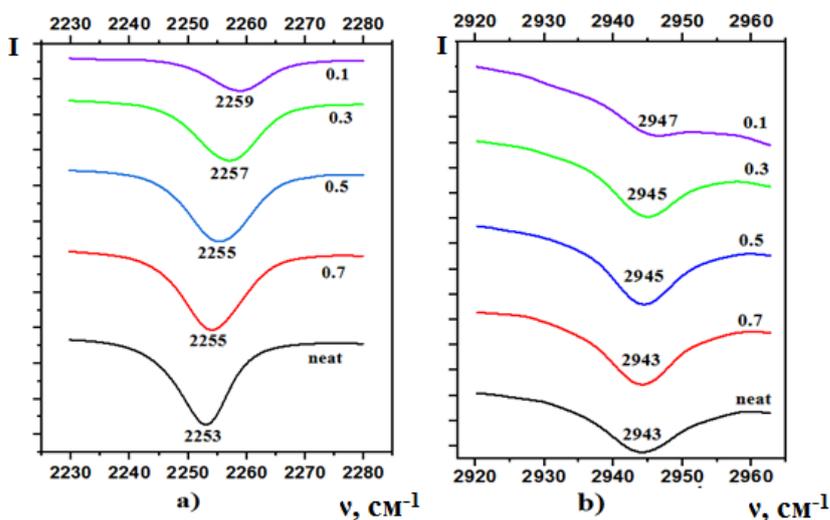


Рис.15. ИК-спектры валентных колебательных полос в водных растворах ацетонитрила: а) $C\equiv N$ и б) $C-H$

сдвинута до 2259 см^{-1} на 6 см^{-1} по сравнению с чистым состоянием. Когда мы уменьшили долю ацетонитрила до 0,1, то наблюдалось синее смещение на 4 см^{-1} в ИК-полосе валентного колебания $C-H$, частота которого равна 2943 см^{-1} в чистом состоянии (рис. 15(b)).

С целью дальнейшего анализа формирования полос валентных колебаний $C\equiv N$ и $C-H$ с использованием неэмпирических расчетов были изучены спектры комбинационного рассеяния света и FTIR растворов ацетонитрила с ДМСО и формальдегидом.

Пятая глава диссертации «Галогенные связи между ацетонитрилом и галогенами» посвящена исследованиям валентных полос $C\equiv N$ и $C-H$

(симметричные и асимметричные) ацетонитрила (АЦН) (B3LYP//6-311++G(d,p)) для изучения спектрального проявления взаимодействий АЦН с галогенами в диапазоне 2200-3200 cm^{-1} .

Проведены теоретические расчеты по изучению взаимодействия ацетонитрила с молекулами галогенов (Br_2 , Cl_2 и BrCl). Изучены валентные колебательные полосы $\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{C}-\text{H}$, участвующие во взаимодействиях. Причиной синего сдвига является Н-связь, образующаяся между АЦН и растворителями через $\text{C}\equiv\text{N}$. (рис. 16).

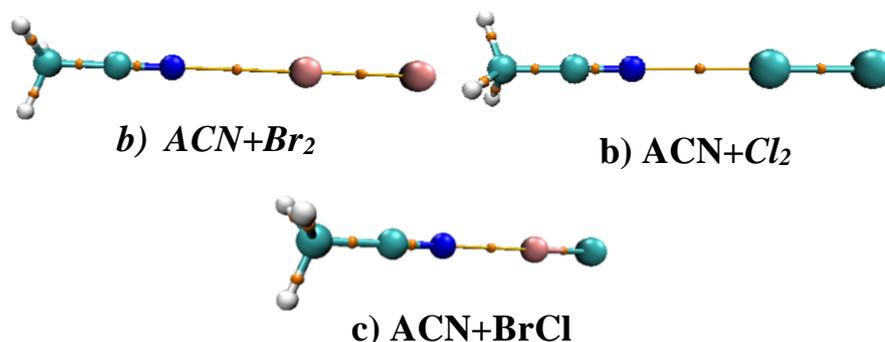


Рис.16. Ацетонитрил и галогенных комплексов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования межмолекулярных взаимодействий в молекулярных кластерах и их проявления в колебательных спектрах позволяют сделать следующие выводы:

1. Взаимодействие молекул уксусной кислоты в растворах с ацетонитрилом и различными концентрациями воды изучалось с использованием колебательных спектров и квантово-химических расчетов. Установлено, что в растворе уксусной кислоты с ацетонитрилом образуются водородные связи типа $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$, что приводит к красному смещению полос валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ (по сравнению с чистой уксусной кислотой). В смеси с водой наблюдается образование водородной связи типа $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}$, что вызывает синее смещение полосы колебаний $\text{C}=\text{O}$.

2. В квантово-химических расчетах впервые исследованы механизмы димеров и тримеров уксусной кислоты, а также молекулярных кластеров, образованных с молекулами ацетонитрила и воды. Было установлено, что уксусная кислота может существовать в димерной и тримерной формах, и произведены расчеты электрооптических параметров молекулярных кластеров в растворах с ацетонитрилом и водой.

3. Валентная полоса $\text{C}=\text{O}$ чистой жидкой пропионовой кислоты оказывается сложной из-за наличия различных молекулярных кластеров, что приводит к различиям в постоянных сил связи $\text{C}=\text{O}$ из-за перераспределения связанного электронного облака.

4. Изучение растворов пропионовой кислоты с ацетонитрилом позволило выявить зависимость формы полосы $C=O$ от размеров молекул в различных кластерах. Кластеры пропионовой кислоты и воды, образованные в водных растворах, обладают значительной стабильностью, что приводит к кардинальному изменению формы полосы колебаний $C=O$ в данной смеси.

5. Впервые в расчетах была определена геометрическая структура димеров пропионовой кислоты четырех типов и взаимодействия энергий, а также выявлен наиболее стабильный димер. Установлено, что межмолекулярные водородные связи играют доминирующую роль в формировании кластеров.

6. Впервые при помощи расчетов было установлено, что трифторуксусная кислота образует различные молекулярные кластеры с молекулами воды, и установлено, что с увеличением числа молекул воды кластер стабилизируется. Наиболее стабильным среди таких кластеров является кластер $[CF_3COOH+(H_2O)_4]$, который имеет циклическую форму. Когда количество молекул воды достигает пяти, один протон, связанный с карбоксильной группой кислоты, передается одной молекуле воды, образуя анион $-COO-H_2O^+$.

7. Для мономеров, димеров и тримеров масляной кислоты, а также в растворах с молекулами-протонодонорами и протоноакцепторами, было зафиксировано красное смещение спектральных линий, соответствующих валентным колебаниям $C=O$ и $O-H$, при этом самое большое смещение наблюдается для циклических замкнутых димеров, которые являются энергетически стабильными. В кластерах масляной кислоты с ацетонитрилом, ДМСО, пиридином и водой было установлено красное смещение валентных колебательных полос $C=O$ и $O-H$ с увеличением числа молекул, что подтверждает наличие межмолекулярных водородных связей.

8. Эксперименты показали, что спектры КР и ИК чистого этанола и его водных растворов сложны и имеют несколько максимумов колебаний. При уменьшении содержания этанола в водном растворе наблюдается синее смещение полос, соответствующих валентным колебаниям $C-H$ и $O-H$, что связано с образованием водородных связей вида $C-H\cdots O$ (неклассическая) и $O-H\cdots O$ с увеличением числа молекул воды.

9. В водных растворах ацетонитрила образуются неклассические водородные связи $C-H\cdots O$ и $C\equiv N\cdots H$ между молекулами ацетонитрила и воды. Эти связи возникают между азотным атомом группы $C\equiv N$ ацетонитрила и водородным атомом молекулы воды, а также между водородным атомом метильной группы ацетонитрила и кислородным атомом молекулы воды. Образование этих связей приводит к синему смещению частот колебаний $C\equiv N$ и $C-H$.

10. Эксперименты показали, что в растворе ацетонитрила с ДМСО наблюдаются слабые водородные связи, что приводит к незначительному влиянию этих связей на спектры.

11. В растворах ацетонитрила и формамида образуются неклассические водородные связи $C\equiv N\cdots H$ между атомом азота группы $C\equiv N$

и водородным атомом формамида. Образование этих связей приводит к синему смещению полосы колебаний $C\equiv N$. Водородные связи $C-H\cdots O$ образуются через водородный атом метильной группы ацетонитрила, и с увеличением числа молекул формамида доля этого влияния уменьшается, что приводит к наблюдаемому синему смещению полосы.

12. Впервые с помощью квантово-химических расчетов изучены взаимодействия ацетонитрила с галогеновыми молекулами (Br_2 , Cl_2 и $BrCl$). Установлены синие смещения валентных колебательных полос $C\equiv N$ и сдвиги валентных колебательных полос $C-H$ в комплексах ацетонитрила со всеми галогеновыми молекулами. Показано, что причиной синего смещения являются галогеновые связи, возникшие через связи $C\equiv N$ между ацетонитрилом и его растворителями.

**SCIENTIFIC COUNCIL DSc.02/30.12.2019.FM/T.65.01 ON AWARD OF
SCIENTIFIC DEGREES AT THE INSTITUTE OF ION-PLASMA AND
LASER TECHNOLOGIES NAMED AFTER U.A.ARIFOV**

SAMARKAND STATE UNIVERSITY NAMED AFTER SH.RASHIDOV

ABSANOV AKHMAD ABDUSATTAROVICH

**INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN MOLECULAR CLUSTERS
AND THEIR MANIFESTATION IN VIBRATIONAL SPECTRA**

01.04.05 – Optics

**Abstract
of doctoral dissertation (DSc) on physical and mathematical sciences**

Tashkent- 2025

The theme of doctoral dissertation (DSc) was registered by the Supreme Attestation Commission of the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan under number B2024.4.DSc/FM284.

Dissertation has been prepared at Samarkand state university named after Sh.Rashidov.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) has been posted on the website of the Scientific Council (www.iplt.uz) and on Information-education portal «ZiyoNet» (www.ziynet.uz).

Scientific consultant:

Jumabaev Abduvakhid

doctor of physical and mathematical sciences, professor

Official opponents:

Eshchanov Bakhodir Khudayberganovich

doctor of Physical and Mathematical Sciences

Astanov Salikh Khusenovich

doctor of Physical and Mathematical Sciences, professor

Rakhmatullaev Ilyos Arzimuratovich

doctor of Physical and Mathematical Sciences

Leading organization:

National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek

The defense will take place on «11» February 2025 at 14³⁰ at the meeting of scientific council number DSc.02/30.12.2019.FM/T.65.01 at the Institute ion – plasma and laser technology named after U.A.Arifov (Address: 100125, Uzbekistan, Tashkent, st. Durmon yuli 33. Tel./Fax: (99871) 262–32–54, e-mail: info@iplt.uz).

The doctoral dissertation is possible to review in Information-resource centre at the Institute ion – plasma and laser technology (is registered № 3) (Address: 100125, Uzbekistan, Tashkent, st. Durmon yuli 33. Tel./Fax: (99871) 262–32–54, e-mail: info@iplt.uz).

The Abstract of the dissertation sent out on «28» january 2025.

(Mailing report № 3 on «28» january 2025).



X.B.Ashurov

Chairman of Scientific Council on award of scientific degrees, doctor of technical sciences, professor.

I.D.Yadgarov

Scientific secretary of scientific council on award of scientific degrees, doctor of physical and mathematical sciences, professor.

U.K.Makhmanov

Chairman of scientific seminar under scientific council on award of scientific degrees, doctor of physical and mathematical sciences, professor.

INTRODUCTION (Abstract of DSc dissertation)

The aim of the research is to establish the physical mechanisms of formation of molecular clusters and the influence of intermolecular interactions in them on vibrational spectra using vibrational spectroscopy and theoretical calculations.

The object of the research is the manifestation of intermolecular interactions and cluster formation processes in the characteristic vibrational spectra of various types of solutions of the studied molecules.

The scientific novelties of research work consist of the following:

a shift to the low-frequency region of the C=O stretching vibration band in a solution of acetic acid with acetonitrile was established due to the formation of a C=O...H hydrogen bond through the O atom of the C=O group of acetic acid and the H atom of acetonitrile;

a shift of the C=O stretching vibration band in aqueous solutions of acetic acid to the high-frequency region was established due to the formation of a hydrogen bond O-H...O through the H atom of the O-H group of water and the O atom of the C=O group of the acetic acid molecule;

the mechanisms of formation of isolated monomer, dimer, trimer of acetic acid and its molecular complexes with acetonitrile and water molecules were studied. It has been established that acetic acid can exist in dimeric and trimeric states, and its complexes in various acetonitrile-water systems have been calculated.

the experimentally recorded complexity of the C=O vibration band of pure liquid propionic acid is due to the presence of various associates, the redistribution of the bound electron cloud leads to a strong difference in the force constants of the C=O bond;

the C=O vibration band lines were refined and the dependences of the associate composition on the size of molecules in solutions of propionic acid with acetonitrile were determined. It has been established that the propionic acid+water associates have significant strength, which leads to a radical change in the shape of the C=O vibrational band in this mixture.

geometric structures and energies of interaction of four dimers of propionic acid were determined and the most stable dimer was identified. It has been proven (AIM, RDG and NCI topological analysis) that intermolecular hydrogen bonds play a dominant role in the formation of complexes.

it has been established that trifluoroacetic acid forms various clusters with H-bonds with water molecules, and the most stable of these clusters is the $[\text{CF}_3\text{COOH}+(\text{H}_2\text{O})_4]$ cluster, which is in a bicyclic form. It has been shown that when the number of molecules reaches five, a proton from the carboxyl group of the acid is transferred to a water molecule, forming the anion $-\text{COO}^- \text{H}_2\text{O}^+$.

the mechanisms of formation of molecular complexes in butyric acid and its solutions with acetonitrile, DMSO, pyridine and water were studied. It was found that the O-H/C=O stretching vibration bands in butyric acid - acetonitrile/DMSO/pyridine/water complexes shift to the region of lower frequencies as the number of molecules increases, which confirms the presence of intermolecular H-bonds.

the formation of non-classical hydrogen bonds C-H...O and O-H...O in aqueous solutions of ethanol was established, which causes a shift to the high-frequency region of the maxima of the valence vibrational bands of C-H and O-H as the amount of ethanol in the solution decreases.

the formation of non-classical hydrogen bonds of the type C-H...O and C≡N...H in aqueous solutions of acetonitrile and bonds of the type C≡N...H in acetonitrile-formamide solutions was established, leading to a shift of the band of valence vibrations of C≡N to the high-frequency region with a decrease in the concentration of acetonitrile;

theoretical calculations were carried out to study the interaction of acetonitrile with halogen molecules (Br₂, Cl₂ and BrCl). The presence of weak H-bonds through the C≡N group in acetonitrile-halogen complexes, was established.

Implementation of the research results. Based on the obtained results on intermolecular interactions in molecular clusters and their manifestations in vibrational spectra:

The results of identifying non-covalent interactions through weak H-bonds via the C≡N group in acetonitrile-halogen clusters are used in the fundamental research project on topic No. 0121TJ1255 "Development of technologies for manufacturing LEDs, injection lasers and the latest ultra-sensitive sensors based on semiconductor compounds" (S.U. Umarov Physical-Technical Institute dated November 15, 2024). The application of scientific results made it possible to identify the electro-optical properties of LEDs and new high-sensitivity sensors.

The results of studying the formation of hydrogen bonds in solutions of acetic and propionic acids, as well as in acetonitrile and water, in the form of O-H...N and C=O...H, were used in the fundamental research project with the number IL-4821091628 on the topic "Formation of nanostructured graphene films in transparent conducting oxides for photovoltaics and mechanisms of charge transfer processes in them" (according to the National University of Uzbekistan reference, dated December 11, 2024). Scientific results made it possible to identify the causes of the formation of hydrogen bonds in solutions of acetic and propionic acids in acetonitrile and water.

The results of determining the mechanisms of formation of molecular clusters from isolated monomers, dimers and trimers, as well as their interaction with acetonitrile and water molecules, were used in the fundamental research project with the number FZ-2020092877 on the topic "Creation of mathematical models and numerical study of substance transfer processes in homogeneous and inhomogeneous porous environment" (according to the Samarkand State University reference, dated December 14, 2024). The use of scientific results made it possible to theoretically substantiate the reasons for the dependence of the main indicators of liquid drainage, such as drainage rate, pressure and pressure gradients, on the anomalous rheological properties of liquids during mass exchange between zones.

The application of the research results was also implemented through citations in about 100 review articles published in journals with a high impact factor, according to the Scopus scientific database.

The structure and scope of the dissertation. The dissertation was presented on 220 pages consisting of an introduction, five chapters, 89 figures, 17 tables, a conclusion, references and an appendix.

E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I bo'lim (Часть I, part I)

1. А.Жумабаев, Х.А.Хушвактов, А.А.Абсанов. Колебательные спектры молекулярных кластеров. Монография. – Самарканд: Издательство СамГИИЯ, 2024.- 294 с.
2. H.Hushvaktov, A.Jumabaev, I.Doroshenko, A.Absanov. Raman spectra and non-empirical calculations of dimethylformamide molecular clusters structure // *Vibrational Spectroscopy*, 2021, 117, p.103315. (**Scopus**) <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2021.103315>.
3. A.Jumabaev, H.Hushvaktov, I.Doroshenko A.Absanov, G.Sharifov. Role of intermolecular interactions in formation of molecular clusters in liquid nitromethane and its solutions // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2022, 749(1), pp.132-139. (**Scopus**) <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2068479>.
4. A.Jumabaev, A.Absanov, H.Hushvaktov, L.Bulavin. Raman scattering spectra and DFT computational analyzes of intermolecular interactions in trifluoroacetic and its solutions // *Ukrainian journal of physics*. 2023, 68(4), pp.246-246. (**Scopus**) <https://doi.org/10.15407/ujspe68.4.246>.
5. A.Jumabaev, A.A.Absanov, H.A.Hushvaktov, L.A.Bulavin. Intermolecular Interactions in Liquid Propionic Acid and Its Solutions: Raman and DFT Study // *Ukrainian journal of physics*, 2023, 68(11), pp.750-763. (**Scopus**) <https://doi.org/10.15407/ujspe68.11.750>.
6. A.Jumabaev, H.Hushvaktov, A.Absanov, I.Doroshenko. Experimental and computational analysis of C≡N and C-H stretching bands in asetonitrile solutions // *Low Temperature Physics*. 2024, 51, 2, pp. 224-236 (**Scopus**).
7. A.Jumabaev, A.A.Absanov, H.A.Hushvaktov, B.B.Xudaykulov. Raman and Fourier transform infrared spectra of CH and OH stretching vibrations in ethanol and its aqueous solutions. Experiment and ab-initio calculations // *Uzbek Journal of Physics*, 2024, 26, 1, pp.13-19, <https://doi.org/10.52304/v26i1.492>.
8. A.Absanov. Mechanisms of formation of molecular complexes in protonacceptor and proton-donor solutions of butyric acide // *Uzbek Journal of Physics*, 2024, Vol. 26, No. 2, pp.66-76, <https://doi.org/10.52304/v26i2.526>.
9. A.Absanov, A.Jumabaev, H.Hushvaktov, G.Sharifov, Z.Ernazarov. Ab initio calculations of intermolecular hydrogen bonding in trifluoroacetic acid with water // *O'zbekiston milliy universiteti xabarlari*, 2022, 3/1/1 ISSN 2181-7324, 445-448.
10. A.Jumabayev, H.Xushvaqtoev, A.Absanov, G'.Sharifov, Z.Ernazarov. Meta-kisilol va uning eritmalarida molekulararo ta'sirlarni kombinatsion sochilish spektrlarida namoyon bo'lishi // *SamDU ilmiy axborotnoma fizika*, 2022, 3, 106-110 b.

11. A.Absanov. Formation mechanisms of molecular complexes in acetic acid and its aqueous solutions. Vibration spectra and non-empirical calculations // SamDU ilmiy axborotnoma fizika 2024, 3, pp.132-153.
12. G.Sharifov, H.Hushvaktov, A.Absanov. Investigating the proton-acceptor and proton-donor properties of some aromatic hydrocarbons // SamDU ilmiy axborotnoma fizika, 2024, 5, pp.5-10.
13. A.Jumabaev, H.Hushvaktov, A.Absanov, B.Khudaykulov. Halogen bonding in $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{B}$ ($\text{B}=\text{Br}_2, \text{Cl}_2, \text{HBr}, \text{HCl}$ and BrCl) systems // Доклады Академии наук Республики Узбекистан (ДАН), 2024, 4, pp.33-43.

II bo'lim (II часть; part II)

14. A.Absanov. Formation mechanisms of molecular complexes in acetic acid and its aqueous solutions. Vibration spectra and non-empirical calculations // IX Международная научная конференция «Современные проблемы физики» Душанбе, Таджикистан, 2024.
15. A.Jumabaev, H.Hushvaktov, A.Absanov. Halogens interactions between pyridine and halogens // IX Международная научная конференция «Современные проблемы физики» Душанбе, Таджикистан, 2024.
16. A.Jumabaev, H.Hushvaktov, A.Absanov. Halogens interactions between water and halogens // Ninth International Conference on Physical Electronics. (IPEC-9). Tashkent, 2024.
17. A.Absanov. Halogen bonding in $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{B}$ ($\text{B}=\text{Br}_2$) systems // The International Conference on Theoretical Physics and New technologies (TICTPT-2024). Samarkand, 2024, Pp-47.
18. A.Absanov, Z.Ernazarov. Frontier molecular orbitals analysis of acetic acid // Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universiteti «Fizikada fundamental va amaliy tadqiqotlar» Toshkent, 2024.
19. A.Jumabaev, H.Xushvaqtoev, A.Absanov, B.Xudaykulov. Suv va galogenlar (Cl_2) o'rtasidagi X-bog'lanishlarni o'rganish // Kogerent optika va lazer fizikasining dolzarb muammolari xalqaro ilmiy anjumani. Toshkent, 2024, Pp 449-452.
20. A.Jumabaev, A.Absanov, G.Sharifov, B.Khudaykulov. Interactions in butyric acid-acetonitrile complexes and their spectral manifestation // Современные проблемы физики и химии полимеров, посвященной “75-летию образования Таджикского национального университета” Международной научно-практической конференции. Душанбе, Таджикистан, 2023, 55-58.
21. A.Jumabayev, H.Hushvaktov, A.Absanov, B.Xudaykulov. Intermolecular interactions in aqueous complexes of butyric acide // “Mikro va nanotexnologiya, yangi materiallar olishning zamonaviy holati va istiqbollari”ga bag'ishlangan xalqaro konferensiya. Qarshi, 2023, 199-201.
22. A.Jumabaev, H.Xushvaktov, A.Absanov, B.Khudaykulov. Formation of molecular cluster in ethanol and its solution // “Оптика ва лазер физикасининг муаммо ва истиқболлари” мавзусидаги хорижий олимлар иштирокидаги Республика илмий-амалий конференцияси материаллари

- тўплами. ЎзР ФА Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Тошкент, 2023, 94-96.
23. H.A.Hushvaktov, A.A.Absanov, G.N.Sharifov, Z.I.Ernazarov. Formation of molecular complexes in propionic acid // Роль физики в развитии науки, просвещения и инновации. Международной научно-практической конференции. Душанбе, Таджикистан, 2022, 39-40.
 24. A.Jumabaev, H.Xushvaktov, A.Absanov, G.Sharipov, Z.Ernazarov. Ab-initio calculations of aggregation of molecules in trifluoroacetic acid with water // “Fan, ta’lim, texnikani innovatsion rivojlantirish masalalari”, AnDU, Andijon, 2022, 48-51.
 25. A.Jumabaev, H.Hushvaktov A.Absanov, Z.Ernazarov. Study of mechanisms of formation of trifluoroacetic acid complexes // Fotonika muammolari va rivojlanish istiqbollari. Urganch, 2022, 188-189.
 26. A.Absanov, G.Sharifov, G.Murodov. Aromatik uglevodorodlarda molekulararo o‘zaro ta’sirlarni o‘rganish // Fotonika muammolari va rivojlanish istiqbollari. Urganch, 2022, 186-188.
 27. A.Absanov, B.Xudaykulov. The mechanism of formation of molecular conformations in ethylene glycol // Ilmiy tadqiqotlar sammiti. Toshkent, 2022, 59-61.
 28. A.Jumabaev, Kh.Xushvaktov, I.Doroshenko, A.Absanov, G.Sharifov. Role of Intermolecular Interactions on Formation of Molecular Clusters of Nitromethane and its Solutions // Spectroscopy of molecules and crystals. Kyiv, Ukraine, 2021.
 29. A.Absanov, G.Sharifov, Z.Ernazarov, L.Djumanov, B.Amrullaeva, A.Shermatov. Results of theoretical calculation of intermolecular effects in acetic acid // Тенденции развития физики конденсированных сред. Международной научной конференции. Фергана, 2021, 27-29.
 30. A.Jumabaev, H.Xushvaktov, A.Absanov, G.Sharifov, B.Hudaykulov, U.Holikulov. Stability analysis and study of ethylene glycol complexes // The role of advanced innovative technologies and education in solving problems of automation and energy. Namangan, 2021.
 31. A.Absanov, Z.Ernazarov, L.Djumanov, S.Mahammadiyev. Noempirik hisoblashlar yordamida chumoli kislotasida molekulararo ta’sirlar tabiatini o‘rganish // Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi (RIAK-XIV). Toshkent, 2021, 284-286.
 32. A.Jumabaev, H.Xushvaktov, A.Absanov, G.Sharipov, Z.Ernazarov, B.Xudaykulov. Uchlangan ftor kislotasi eritmalarida molekulararo ta’sir kuchlari, kombinatsion sochilish spektrlari va nazariy hisoblashlar // Fizikaning rivojlanishida fundamental-innovatsion tadqiqotlar va uning istiqbollari. Respublika ilmiy-amaliy konfrensiasasi. O‘zMU, Toshkent, 2021, 31-32.
 33. A.Jumabaev, A.Absanov, G.Sharifov, O.Xolikulov. Kvanto-kimyoviy hisoblashlar yordamida siklogeksandagi molekulyar agregatsiyalarning tuzulishini o‘rganish // Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi (RIAK-XIV). O‘zMU, Toshkent, 2021, 283-284.

34. A.Absanov, I.Ximmatov. Molekulyar birikmalardagi spektroskop ko‘rinishlar va ularni hisoblashda foydalaniladigan fizik jihozlarning tavsifi. Elektron hisoblash mashinalari uchun yaratilgan dasturning rasmiy ro‘yxatdan o‘tkazilganligi to‘g‘risidagi. № DGU 26704, 17.09.2023.
35. A.Absanov, A.Jumabayev, H.Xushvaqto‘v. Biologik obektlarda nanozarrali molekulyar klasterlarning spektroskopik xarakteristikalarini o‘rganish. Elektron hisoblash mashinalari uchun yaratilgan dasturning rasmiy ro‘yxatdan o‘tkazilganligi to‘g‘risidagi. № DGU 36780, 23.04.2024.

