

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI**

SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI

Qo'lyozma huquqida
UDK 532.783:544.183

MAJIDOV XUSAN MARAT O'G'LI

**KALTA EFIR RADIKALLI XOLESTERIN
ALKANOATLARIDAGI MOLEKULALARARO O'ZARO
TA'SIRLARNI KVANTOXIMIYAVIY HISOBLASH**

5A140202 – Fizika (yo'nalishlar bo'yicha)

**Magistr
akademik darajasini olish uchun yozilgan**

DISSERTATSIYA

Ilmiy rahbar: dots. Yakubov A.A.

Ish kafedraning 2016 yil _____ dagi majlisida muhokama qilindi
va himoyaga tavsiya etildi (_____-bayonnoma).
Kafedra mudiri: _____ k.o'q. Mamatov Z.

Samarqand - 2016

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI**

SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI

Fakultet: Fizika
Kafedra: Optika
O'quv yili: 2014-2016

Magistratura talabasi: Majidov X.M.
Ilmiy rahbar: dots. Yakubov A.A.
Mutaxassislik: 5A140202 – Fizika
(yo'nalishlar bo'yicha)

MAGISTRLIK DISSERTATSIYASI ANNOTATSIYASI

Mavzu: Kalta efir radikalli xolesterin alkanoatlaridagi molekulalararo o'zaro ta'sirlarni kvantoximiyaviy hisoblash.

Mavzuning dolzarbligi: Moddalarning molekulalararo o'zaro ta'sirlari bilan mezomorf xossalari orasidagi bog'lanishni o'rnatish suyuq kristallar fizikasi va ximiyasining dolzarb masalasidir. Ushbu ishda bu masala xolesterin alkanoatlarining birinchi sakkista gomologi misolida qaralgan.

Tadqiqot maqsadi va vazifalari: Ishning maqsadi xolesterin alkanoatlari birinchi sakkista gomologi (1-8XA) ning suyuq kristall xossalari bilan molekulalararo o'zaro ta'sirlari orasidagi bog'lanishni o'rnatishdan iborat. Bu maqsadga erishish uchun 1-8XA molekulalararo o'zaro ta'sirlari kvantoximiyaviy hisoblash usuli bilan o'rganildi va olingan natijalar infraqizil spektroskopiya usuli bilan 1XA uchun olingan natijalar bilan solishtirildi.

Tadqiqot obyekti va predmeti: Tadqiqot obyekti sifatida xolesterin alkanoatlari gomologik qatorining birinchi sakkista a'zosi (1-8XA), predmeti sifatida ularning molekulalararo o'zaro ta'sirlari olindi.

Tadqiqot usuli va uslubi: Tadqiqot usuli sifatida yarimempirik kvantoximiyaviy hisoblash usuli tanlandi. Hisoblashlar MOPAC dasturida AM1 usul yordamida o'tkazildi.

Ishning asosiy natijalari: 1-8XA larning molekulyar strukturalari, hosil bo'lish energiyalari, dipol momentlari, bog' uzunliklari va valent tebranish chastotalari aniqlandi. Hisoblash natijalari 1-2 va 7-8XA da molekulalararo vodorod bog'lanishlar mavjudligini, 3-6XA da bunday bog'lanishlar mavjud emasligini ko'rsatadi.

Natijalarning ilmiy yangiligi: 1-8XA molekulalararo o'zaro ta'sirlari va ularning mezomorf xossalarga ta'siri bo'yicha yangi ma'lumotlar olingan.

Natijalarning ilmiy va amaliy ahamiyati: Ishning natijalari mezofaza paydo bo'lish shart-sharoitlarini chuqurroq tushunishga imkon beradi va boshqa murakkab birikmalar mezomorfizmini o'rganishda qo'llanilishi mumkin.

Ishning hajmi va tuzilishi: Ish 75 sahifada bayon qilingan bo'lib, u kirish, 3 ta bob, xulosa va foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat.

Ilmiy rahbar
Magistratura talabasi

dots. A.A.Yakubov
X.Majidov

**MINISTRY OF HIGHER AND SECONDARY SPECIAL EDUCATION OF THE
REPUBLIC OF UZBEKISTAN**

SAMARKAND STATE UNIVERSITY

Faculty: Physics

Chair: Optics

Academic year: 2014-2016

Student of magistracy: Majidov X.M.

Research supervisor: docent Yakubov A.A.

Specialty: 5A140202 – Physics (in the directions)

SUMMARY OF THE MASTER THESIS

Subject: Quantum chemical calculations of intermolecular interactions in cholesteryl alkanoates with short ester radicals.

Relevance of a subject: Establishment of communication between intermolecular interactions and mesomorphic properties of substances is an actual problem of physics and chemistry of liquid crystals. In the work this question is considered by the example of first eight homologues of cholesteryl alkanoates.

Purpose and research problems: The purpose of work is definition of influence of hydrogen bonds on liquid crystal properties of the first eight homologues (1-8XA) of cholesteryl alkanoates. For achievement of this purpose intermolecular interactions of 1-8XA were studied by method of quantum-chemical calculations and the received results were compared to results of researches of 1XA by method of infrared spectroscopy.

Object and subject of research: Object of research is first eight homologues of cholesteryl alkanoates (1-8XA), and subject of research is their intermolecular interactions.

Method and technique of research: Semi-empirical quantum-chemical calculation is chosen as method of research. Calculations are carried out by the AM1 method on the MOPAC program.

Main results of research: Molecular structures, energy of education, the dipolar moments, lengths of bonds, and vibration frequency of 1-8XA are defined. Results of calculation show that in 1-2 and 7-8XA there are intermolecular hydrogen bonds, and in 3-6XA such bonds are absent.

Scientific novelty of research: New data on intermolecular interactions of 1-8XA and their influence on their liquid crystal properties are obtained.

Scientific and practical importance of results of research: Results of work give the chance more deeply to understand conditions of emergence of a mesophase and them it is possible to use when studying a mesomorphism of other compounds.

Volume and structure of work: Work is stated on 75 pages and consists of introduction, three heads, the conclusion and the list of the used literature.

Research supervisor

docent A. A. Yakubov

Student of magistracy

X.Majidov

MUNDARIJA

KIRISH.....	5
I BOB. Masalaning hozirgi holati va tadqiqot vazifalari	
(Adabiyot tahlili).....	9
1.1. Suyuq kristallar.....	9
1.2. Infraqizil spektroskopiya.....	13
1.3. Molekulalararo o'zaro ta'sirlar va ularning tebranish spektrlarida namoyon bo'lishi.....	20
1.4. Izomeriya.....	28
1.5. Xolesterin n-alkanoatlari.....	32
1.6. Xolesterilformiatni IQ spektroskopiya usuli bilan o'rganish.....	41
1.7. Tadqiqot maqsadi va vazifalari.....	52
I bob bo'yicha xulosa.....	53
II BOB. Kvantoximiyaviy hisoblashlar va ularning dasturiy ta'minoti...	54
2.1. Kvantoximiyaviy hisoblashlar.....	54
2.2. Kvantoximiyaviy hisoblashlarning dasturiy ta'minoti.....	60
II bob bo'yicha xulosa.....	61
III BOB. Kalta efir radikalli xolesterin alkanoatlaridagi molekulalararo o'zaro ta'sirlarni kvantoximiyaviy hisoblash.....	63
3.1. 1-8XA lardagi molekulalararo o'zaro ta'sirlarni kvantoximiyaviy hisoblashlar usuli bilan o'rganish	63
III bob bo'yicha xulosa.....	69
XULOSA.....	71
FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI.....	72

KIRISH

Mavzuning dolzarbligi. Suyuq kristallar katta amaliy ahamiyatga ega bo'lgani uchun ularning strukturasi va xossalari keng o'rganilmoqda. Suyuq kristallarga qiziqish ularning biologik jarayonlarda muhim rol uynashi bilan ham bog'liq. Boshqa tomondan, suyuq kristallarni o'rganish natijalari kondensirlangan muhit nazariyasini yaratishga hissa qo'shadi.

Hozirgi vaqtga kelib, mezomorf holatni yuzaga keltiruvchi bir qancha omillar, masalan, molekulalarning geometrik anizotropligi, molekulalarda qattiq qism, egiluvchan alkil zanjirlar, qutblangan va qutblanuvchi guruhlarining mavjud bo'lishi va boshqalar aniqlangan bo'lsada, lekin ular asosida moddaning suyuq kristallik xossalarini oldindan aytib bo'lmaydi. Shuning uchun suyuq kristallarning molekulyar va kristall tuzilishini, molekulalararo o'zaro ta'sirlarini sistematik ravishda o'rganib, molekulyar struktura, molekulalararo o'zaro ta'sirlar bilan mesomorf xossalar o'rtasidagi bog'lanishni o'rnatish suyuq kristallar fizikasi va ximiyasining dolzarb vazifasidir. Bu vazifani hal qilish suyuq kristall holatining umumiy nazariyasini yaratishga va kerakli xossali suyuq kristallarni sintez qilishga imkon beradi.

Tadqiqot maqsadi – xolesterin alkanoatlari birinchi sakkista gomologi (1-8XA) ning suyuq kristall xossalari bilan molekulalararo o'zaro ta'sirlari orasidagi bog'lanishni o'rnatishdan iborat.

Tadqiqot vazifalari quyidagilardan iborat:

1. Xolesterin alkanoatlari gomologik qatorining 1-8 a'zolari molekulyar tuzilishi va molekulalararo o'zaro ta'sirlarini yarim empirik kvantoximiyaviy hisoblashlar yordamida aniqlash.

3. Hisoblash natijalarini xolesterilformiatni infraqizil spektroskopiya usuli bilan o'rganish natijalari bilan solishtirib, xolesterin alkanoatlari gomologik qatorining 1-8 a'zolarining molekulalararo o'zaro ta'sirlari bilan mesomorf xossalari o'rtasidagi bog'lanishni o'rnatish.

Tadqiqot obyekti sifatida xolesterin alkanoatlari gomologik qatorining 1-8 a'zolari olindi. Xolesterin alkanoatlari xolesterik suyuq kristallarning eng muhim vakillaridan biri bo'lib, ular amalda keng qo'llaniladi va muhim biologik obyektlardan sanaladi. Lekin hozirgacha ularning turli fazalardagi strukturalari va molekulalararo o'zaro ta'sirlari to'liq o'rganilmagan. Bundan keyingi matnda xolesterin *n*-alkanoatlari XA, uning gomologlari *n*XA tarzida qisqartirilib ko'rsatilgan, bu yerda *n* – efir radikalidagi uglerod atomlari soni.

Tadqiqot predmeti xolesterin alkanoatlari gomologik qatorining 1-8 a'zolari molekulyar strukturalari va molekulalararo o'zaro ta'sirlaridan iborat.

Masalaning hozirgi holati. Suyuq kristallar uchun, jumladan xolesterin alkanoatlari uchun, ularning molekulyar strukturalari va mesomorf xossalari o'rtasidagi bog'lanish to'liq o'rnatilganicha yo'q. Xolesterin alkanoatlari ma'lum temperatura intervallarida smektik va xolesterik suyuq kristall xossalari ega. Lekin xolesterin alkanoatlari strukturalari va molekulalararo o'zaro ta'sirlari turli fazalarda, keng temperatura intervallarida tizimli va to'liq o'rganilmagan.

Tadqiqot usuli sifatida kvantokimyoviy hisoblash usullari tanlandi. XA molekulalari juda ko'p atomlardan tuzilgan murakkab molekula bo'lgani uchun kvantokimyoviy hisoblashlarning yarim empirik usuli tanlandi. Kvantokimyoviy hisoblash usullari murakkab molekulalarning geometrik tuzilishini, hosil bo'lish energiyasini, dipol momentlarini, bog' uzunliklarini, atomlardagi zaryadlarni, tebranish chastotalarini va boshqa xossalari aniqlashga imkon beradi.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi xolesterin alkanoatlari gomologik qatorining 1-8 a'zolarining molekulalararo o'zaro ta'sirlari bilan mezomorf xossalari orasidagi bog'lanish o'rnatilishi bilan aniqlanadi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati - xolesterin alkanoatlari gomologik qatorining 1-8 a'zolarining molekulalararo o'zaro ta'sirlari va mezomorf xossalari orasidagi bog'lanish to'g'risida yangi ma'lumotlar olinishi,

ishning natijalari mezofaza paydo bo'lish shart-sharoitlarini chuqurroq tushunishga imkon berishi va boshqa murakkab suyuq kristallar mezomorfizmini o'rganishda qo'llanilishi bilan aniqlanadi.

Natijalarning ishonchliligi va xulosalarning asoslanganligi tadqiqotning zamonaviy usullar bilan o'tkazilgani, zamonaviy nazariy tasavvurlar qo'llanilgani, olingan natijalarning adabiyotdagilarga mosligi bilan aniqlanadi.

Muallif hissasi olingan natijalarni qayta ishlashda va ularning muhokamasida qatnashganligidan iborat.

Ish natijalarining muhokamasi. Ishning asosiy natijalari SamDU magistrantlarining XV (Samarqand, 23-24.04.2015) va XVI (Samarqand, 21-22.04.2016) ilmiy konferensiyalarida, "Fizika fanining rivojida iste'dodli yoshlarning o'rni" ilmiy-amaliy konferensiyasida (Toshkent, O'zMU, 24-25.04.2015), "Zamonaviy fizika va astrofizikaning dolzarb muammolari" III Respublika ilmiy-amaliy anjumanida (Qarshi, QarDU, 23.05.2015) hamda "Mikroelektronika, nanozarralar fizikasi va texnologiyalari" Respublika ilmiy-amaliy anjumanida (Andijon, AnDU, 4-5.12.2015) ma'ruza qilingan va muhokama etilgan.

Ish natijalarining chop etilishi. Ishning asosiy natijalari bo'yicha 3 ta ilmiy ish chop etilgan:

1. Majidov M.X., Kudratova B.Sh., Mamatkulov B.X. Xolesterin alkanoatlarining ba'zi gomologlari suyuq kristall xossalariga vodorod bog'lanishning ta'sirini o'rganish // Fizika fanining rivojida iste'dodli yoshlarning o'rni: Ilmiy-amaliy konferensiya tezislar to'plami. Toshkent: O'zMU nashriyoti, 2015. B.93-95.

2. Yakubov A.A., Majidov X.M., Kudratova B.Sh., Mamatkulov B.X. Xolesterin alkanoatlarining ba'zi gomologlarini kvantoximiyaviy hisoblashlar usuli bilan o'rganish // Zamonaviy fizika va astrofizikaning dolzarb muammolari: III Respublika ilmiy-amaliy anjumani materiallari. Qarshi: QarDU nashriyoti, 2015. B.30-31.

3. Yakubov A.A., Majidov X.M. Xolesterin alkanoatlaridagi molekulalararo o'zaro ta'sirlarni kvanto-kimyoviy hisoblashlar bilan o'rganish // Mikroelektronika, nanozarralar fizikasi va texnologiyalari: Respublika ilmiy-amaliy anjumani materiallari (Andijon, AnDU, 4-5.12.2015). Andijon, 2015. B. 396-397.

Ishning hajmi va tuzilishi. Ish 75 sahifada bayon qilingan bo'lib, unda 18 ta rasm va 4 ta jadval bor. Ish kirish, 3 ta bob, xulosa va 40 sondagi foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat. 1-bobda mavzu bo'yicha adabiyot tahlili, qo'yilgan masalaning hozirgi holati va tadqiqot vazifalari, 2-bobda kvantoximiyaviy hisoblash usuli bayon qilingan. 3-bobda hisoblash natijalari va ularning muhokamasi keltirilgan. Xulosada esa ishning asosiy natijalari keltirilgan.

I BOB. MASALANING HOZIRGI HOLATI VA TADQIQOT VAZIFALARI (ADABIYOT TAHLILI)

1.1. Suyuq kristallar

Suyuq kristallar - ma'lum bir sharoitlar (tempuratura, bosim, konsentratsiya) da qattiq kristall va izotrop suyuqlik o'rtasidagi oraliq holatda bo'luvchi moddalardir. Suyuq kristall holati mezofaza, mezomorf holat, anizotrop suyuqlik deb ham ataladi.

Suyuq kristall suyuqlik va kristall xossalari o'rtasidagi oraliq xossalarga ega: ular ham suyuqlikning, ham kristallning ba'zi xossalariga ega, jumladan oquvchan, tomchi hosil qiladi, spontan ravishda elastik, elektrik, magnit va optik anizotrop, optik aktiv, nurni ikkilanib sindiradi, piezoelektrik. Bu xossalar bevosita mezofaza strukturasining oraliq xarakteri bilan bog'liq. Qattiq kristall strukturaviy komponentalari joylashishida uch o'lchamli uzoq koordinatsion va uzoq oriyentatsion tartibga ega, izotrop suyuqlik faqat yaqin koordinatsion va oriyentatsion tartibga ega. Suyuq kristall esa faqat uzoq oriyentatsion tartibga yoki uzoq oriyentatsion va bir yoki ikki yo'nalishda uzoq koordinatsion tartibga ega bo'ladi [1-7].

Suyuq kristallik tartib o'lchamlari $\sim 10^2\text{-}10^1$ mm bo'lgan sohalarda - domenlarda kuzatiladi. Tashqi ta'sirlar, masalan, elektr yoki magnit maydonlar yordamida, domenlarni oriyentatsiyalab, suyuq "monokristall" olish mumkin.

Suyuq kristallar 1888 yilda avstriyalik botanik F.Reynitser va nemis fizigi O.Leman tomonidan ochilgan.

Olinish usuliga qarab termotrop va liotrop suyuq kristallarga bo'linadi. Termotrop suyuq kristallar moddaga termik ta'sir qilinganda (qattiq kristallar isitilganda yoki izotrop suyuqlik sovitilganda) hosil bo'ladi va ma'lum

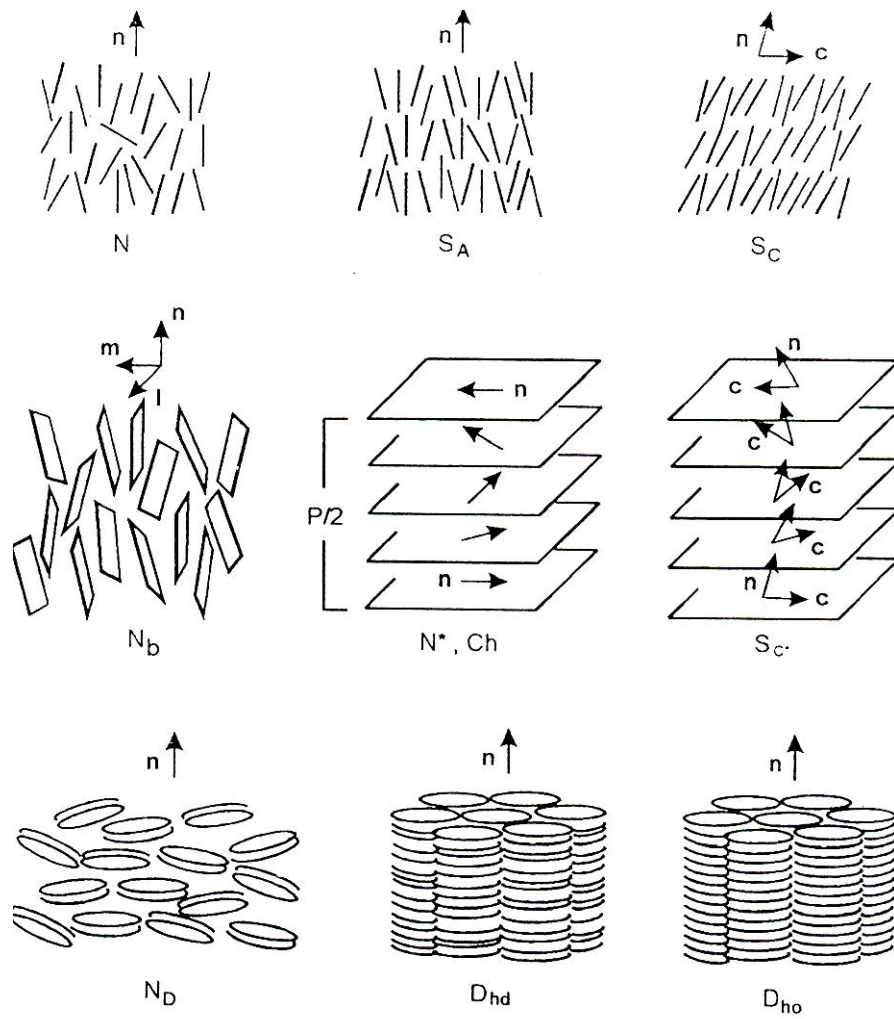
temperatur va bosim intervalida mavjud bo'ladi. Liotrop suyuq kristallar ba'zi moddalar ma'lum bir erituvchilarda eritilganda hosil bo'ladi. Masalan, sovun, polipeptid, lipid, oqsil, DNK va boshqalarning suvdagi eritmaları konsentratsiya va temperaturaning ma'lum bir intervalida liotrop suyuq kristall hosil qiladi.

Termotrop suyuq kristallar cho'zinchoq yoki disksimon shakldagi molekulalardan tuzilgan bo'lib, molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlari ularni ma'lum bir tartibda joylashtirishga intiladi. Molekulalarning xaotik issiqlik harakati molekulalarning molekulyar o'qlarning asosiy o'rtacha yo'nalishidan chetlanishlariga sabab bo'ladi. Suyuq kristallardagi oriyentatsion tartibni xarakterlash uchun molekulyar o'qlarning o'rtacha oriyentatsiyalanish yo'nalishini ko'rsatadigan va direktor deb ataladigan $\mathbf{n}$ birlik vektor kiritiladi.

Umumiy simmetriya belgisiga qarab termotrop suyuq kristallar 4 ta sinfga bo'linadi: nematik, xolesterik, smektik va diskotik (1.1-rasm). Ulardan birinchi uchtasini cho'zinchoq (kalamit (gr. tayoqcha), sterjensimon yoki plankasimon) molekulalar hosil qiladi.

Nematik (gr.nema - ip, N bilan belgilanadi) larda molekulalar uzun o'qlari o'zaro parallel, lekin og'irlik markazlari tartibsiz joylashgan, ya'ni bir yo'nalishda uzoq oriyentatsion tartib bor, uzoq koordinatsion tartib yo'q (1.1-rasm). Nematiklar yupqa qatlamining polyarizatsion mikroskopda ko'rinishida (teksturasida) ingichka iplar (disklinatsiyalar) kuzatiladi (nematik nomi shundan kelib chiqqan). Bu iplar nematikdagi domenlarning chegaralaridir.

Xolesterik (Ch yoki N^*) larni asosan xolesterin efirlari (nomi shundan olingan) va boshqa xiral birikmalar hosil qiladi. Xolesteriklarda molekulalar xuddi nematiklardagidek joylashgan, lekin molekulalarning uzun o'qlariga perpendikulyar yo'nalishdagi har bir qatlamda molekulalar qo'shni qatlamdagiga nisbatan ma'lum burchakka burilgan bo'ladi. Burilish darajasi molekulalarning 2π burchakka burilishiga teng spiral qadami P bilan xarakterlanadi (1.1-rasm).



1.1-rasm. Suyuq kristallar strukturasi sxematik ko'rinishi.

Smektik (S, gr.smegma - sovun, ushlab ko'rganda sovunga o'xshaydi)larda molekulalar uzun o'qlari paralel bo'lib, molekulalar qatlamlarga tizilgan, ya'ni uzoq oriyentatsion va bir yo'nalishda koordinatsion tartib bor (1.1-rasm). Qatlamlar bir-biriga nisbatan siljishi mumkin, bu esa smektiklarning qatlamlar bo'ylab o'quvchanligini ta'minlaydi. Molekula uzun o'qlari qatlam tekisligiga perpendikulyar yoki biror burchak ostida joylashishi mumkin. Bundan tashqari, qatlamlarning o'zida molekulalar tartibli yoki tartibsiz joylashishi mumkin. Bularning hammasi smektikning har xil modifikatsiyalari (S_A , S_B , S_C va h.k.) hosil bo'lishga olib keladi.

Diskotiklarda (N_D , D) disksimon molekulalar nematikdagidek yoki smektikdagidek (ustunchalar bo'lib) joylashgan (1.1-rasm).

Polimerlarda ham termotrop va liotrop suyuq kristall holatlar topilgan.

Suyuq kristallarning ajoyib xossalari, ularning murakkab texnik masalalarni oddiy va arzon yo'llar bilan hal qilishda imkon berishi ularning amalda, ayniqsa informatsiyani qayta ishlash va tasvirlash qurilmalarida, termografiyada juda keng qo'llanilishiga olib kelmoqda [1-7].

Lekin hozirgacha suyuq kristallar fizikasi va ximiyasining asosiy muammolari to'liq yechilmagan. Masalan, suyuq kristall holati hosil bo'lishi uchun modda molekulasi qanday xususiyatlarga ega bo'lishi yoki qanday kuchlar javobgar degan savollarga to'liq javob yo'q.

Mezomorf holatni yuzaga keltiruvchi bir qancha ximiyaviy, fiziko-ximiyaviy va geometrik omillar (masalan, molekulalarning geometrik anizotropi, molekulalarda qattiq yadrolar, egiluvchan alkil zanjirlar, qutbli va qutblanuvchi gruppalar bo'lishi va h.k.) aniqlangan bo'lsada, lekin ular asosida ma'lum tipdagi suyuq kristall holatning bo'lishini oldindan aytib bo'lmaydi, chunki suyuq kristall holatining umumiy nazariyasi ishlab chiqilmagan. Mavjud nazariyalar yoki faqat bir tipdagi mezofazani, yoki suyuq kristallarning ayrim xususiyatlarini tushuntiradi [1-7].

Bu muammoni yechish ancha murakkab, chunki bunda sterik omillardan tashqari molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlari bilan issiqlik harakati energiyasi nisbatini aniq hisobga olish kerak. Hozircha molekulyar fizika bu masalani yechishga qodir emas, faqat yarim empirik sifatiy chamalashlar qilish mumkin.

Shuning uchun suyuq kristallarning molekulyar tuzilishi va molekulalararo o'zaro ta'sirlarini sistematik ravishda o'rganib, molekulyar struktura, molekulalararo o'zaro ta'sirlar va mezomorf xossalar o'rtasidagi bog'liqlikni o'rnatish suyuq kristall fizikasi va ximiyasining dolzarb vazifasidir. Bu vazifani hal qilish suyuq kristall holatining umumiy nazariyasini yaratishga va kerakli xossali suyuq kristallarni sintez qilishga imkon beradi.

1.2. Infraqizil spektroskopiya

1.2.1. Infraqizil spektrlarning kelib chiqishi

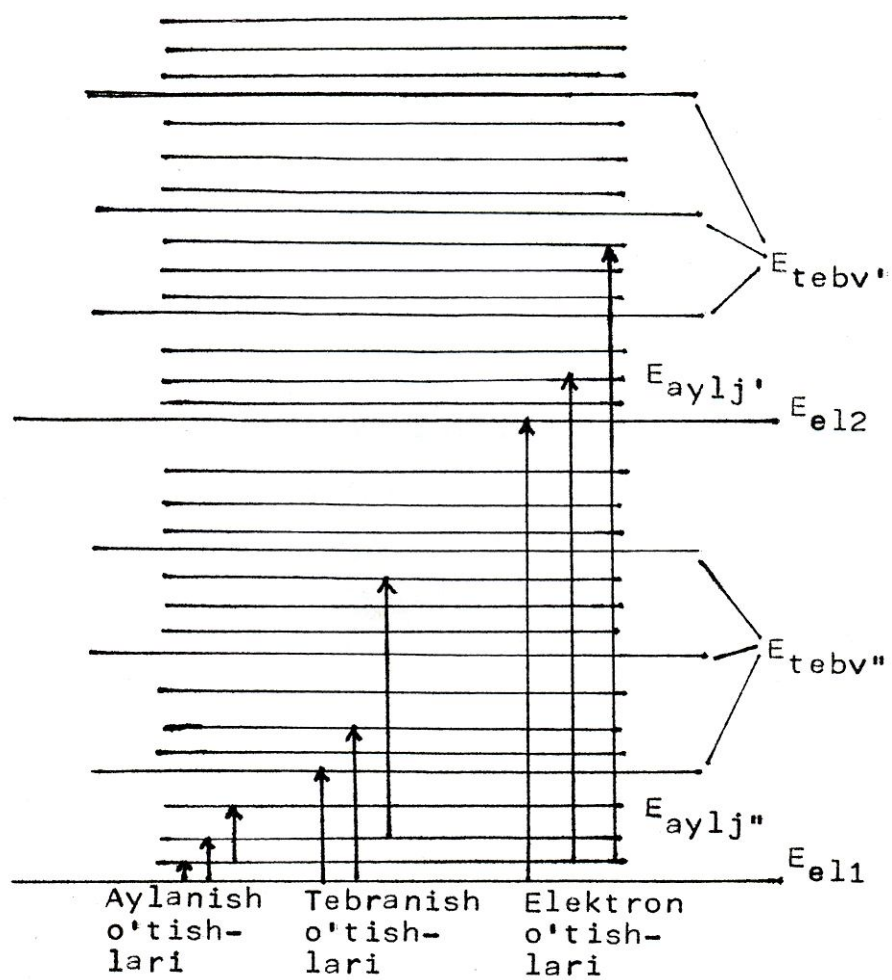
Elektromagnit to'lqinlar shkalasida infraqizil (IQ) soha 0,75-1000 mkm ($13000-10 \text{ sm}^{-1}$) diapazonda yotadi [8-11]. IQ diapazon uchta sohaga bo'linadi:

yaqin IQ soha - 0,75-2,5 mkm ($13000-4000 \text{ sm}^{-1}$);

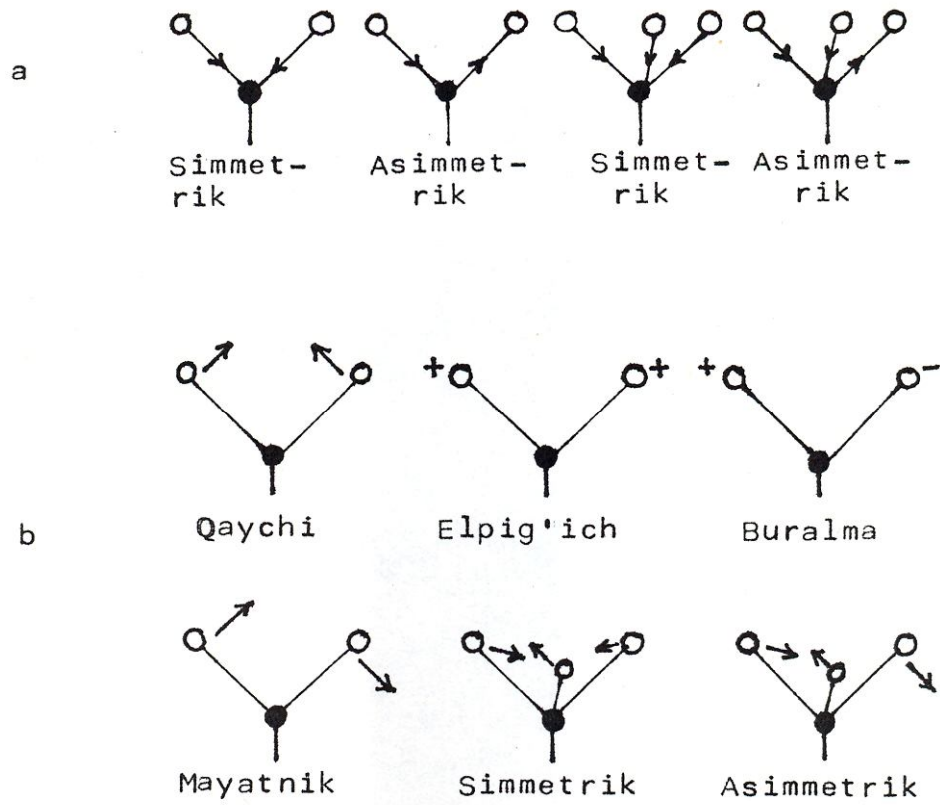
o'rta IQ soha - 2,5-50 mkm ($4000-200 \text{ sm}^{-1}$);

uzoq IQ soha - 50-1000 mkm ($200-10 \text{ sm}^{-1}$).

Tashqaridan energiya olganda yoki energiya yo'qotganda molekula bir energetik sathdan boshqasiga o'tadi. Agar molekula energiyasi 0,4-150 kJ/mol sohada yotuvchi fotonni (IQ sohadagi nurlanishi) yutsa, bu energiya faqat atomlar tebranishlarini o'zgartirishga yetadi (elektron o'tishga yetmaydi) va molekula bir tebranish holatdan boshqasiga o'tadi, bu o'tishga tegishli spektral chiziqlik IQ sohada yotadi. 1.2-rasmda keltirilgan molekula energetik sathlari sxemasida nurlanishning yutilishi kursatilgan. Ko'p atomli molekulalarda atomlarning valent (simmetrik va antisimmetirik) va har xil ko'rinishdagi deformatsion tebranishlari farqlanadi (1.3-rasm).



1.2-rasm. Molekulaning energetik sathlari sxemasi
(yutilish o'tishlari ko'rsatilgan).



1.3-rasm. Valent (a) va deformatsion (b) tebranishlar.

Valent tebranishlarda atomlar orasidagi bog'lanishlar uzunligi (atomlar orasidagi masofa) o'zgaradi, deformatsion tebranishlarda esa bog'lanishlar orasidagi burchak o'zgaradi.

Tebranma o'tishning zaruriy sharti - atomlar tebranishlarida molekula dipol momentining o'zgarishidir. Bu o'zgarish qancha katta bo'lsa, yutilish shuncha kuchli, ya'ni polosa intensivligi shuncha katta bo'ladi. Simmetrik molekulalar (masalan, H_2 , N_2 , galogenlar) dipol momentiga ega emas va IQ nurlanishni yutisha olmaydi.

Tebranma o'tishlar albatta aylanma o'tishlar bilan bo'ladi, shuning uchun tebranma spektral chiziq juda ko'p aylanma chiziqlardan iborat polosaga aylanadi, IQ spektr esa spektral polosalar to'plamidan iborat bo'ladi.

Tebranma o'tishlardan eng ehtimoli kattasi eng yaqin tebranma sathga o'tishdir. Bu o'tishga tegishli spektral polosa asosiy polosa deb ataladi. Ehtimoli kamroq bo'lgan yuqoriroq tebranma sathlarga tegishli spektral polosalar obertonlar deb ataladi. Ularning chastotasi asosiy polosa chastotasiga qaraganda 2, 3 va hokazo marta katta, intensivligi esa ancha kichikdir. Asosiy polosa ν bilan, obertonlar 2ν , 3ν va hokazo bilan belgilanadi. Bulardan tashqari qo'shma polosalar ham bor. Ularning chastotasi ikki yoki undan ko'p asosiy polosa va obertonlarning yig'indisiga yoki ayirmasiga teng bo'ladi.

Har bir tebranish tipi muayyan uyg'onish energiyasi bilan xarakterlanadi. Shuning uchun spektrdagi polosalar vaziyati (chastotasi) birikmada u yoki bu funktsional gruppalar borligini aniqlashga imkon beradi. Lekin molekuladagi boshqa atomlarning ta'siri polosa chastotasini o'zgartirishi mumkin. Shunday qilib, har bir birikma o'ziga xos IQ spektrga ("barmoq izi"ga) ega.

1.2.2. IQ spektrlarni qayd qilish

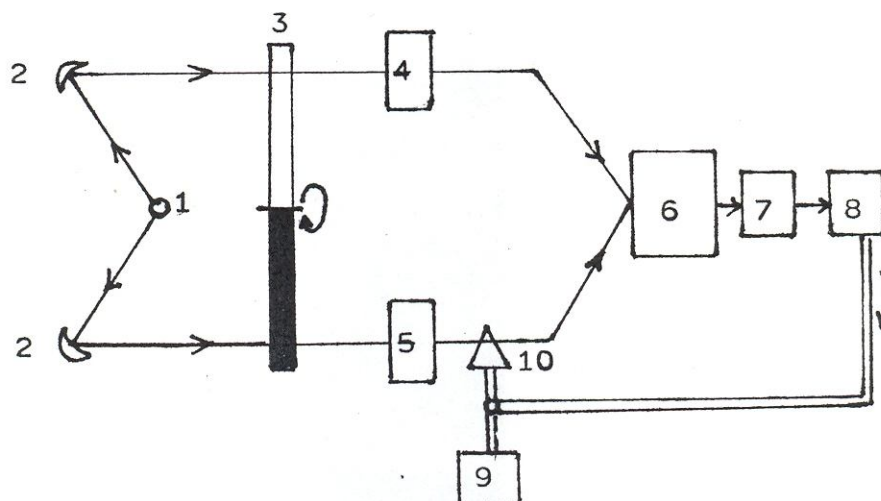
IQ sohada ishlash uchun IQ spektrofotometrlar qo'llaniladi. Ularning tuzilishi asosida odatda ikki nurli sxema yotadi (1.4-rasm). IQ sohada shisha va kvarts detallardan foydalanib bo'lmaydi va suvli eritmalar bilan ishlash mumkin emas, chunki suv, shisha va kvarts IQ nurlanishni yutadi. IQ spektrofotometrning asosiy qismlarini ko'rib chiqamiz.

IQ nurlanish manbalari. 3 mkm gacha bo'lgan yaqin IQ sohada cho'g'lanish lampasini ishlatish mumkin. 1-15 mkm sohada Nernst shtiftini ishlatish mumkin. Nernst shtifti tseriy, tserkoniy, toriy, ittriy kabi elementlar oksidlari aralashmasidan tayyorlangan, uzunligi 2 sm va diametri 1 mm bo'lgan sterjendan iborat. IQ nurlanishni olish uchun sterjen 1500°C gacha qizdiriladi. 30 mkm gacha sohada globardan foydalaniladi. Kremniy karbididan tayyorlanadigan bu sterjen 1300°C gacha qizdiriladi. Haddan ortiq qizib ketishning oldini olish uchun global konstruksiyasida suv bilan sovutish sistemasi bor.

Monoxromatorlar. Nurlarni monoxromatlash, ya'ni bitta chastotali nurni ajratib olish uchun: 1) shu sohada shaffof bo'lgan moddalar monokristallaridan tayyorlangan prizmalar; 2) difraksion panjaralar (2-5 mkm sohada 300 shtrix/mm va 5-16 mkmda 100 shtrix/mm); 3) Maykelson interferometrlari (furye-spektrofotometrlarda) ishlatiladi.

Kyuvetalar. Suyuq moddalar bilan ishlaganda kyuveta sifatida metall g'ilofga mahkamlangan NaCl (natriy xlorid) yoki KBr (kaliy bromid) dan tayyorlangan ikkita plastinka ishlatiladi. Suyuq modda plastinkalar orasiga shprints bilan kiritiladi. Suvli eritmalar bilan ishlaganda AgCl (kumush xlorid) plastinkalaridan foydalaniladi.

Qattiq birikmalar tekshirilayotgan sohada IQ nurlarini yutmaydigan erituvchilarda (ko'pincha CCl_4 , CHCl_3 , CS_2 da) eritiladi. Qattiq moddalar



1.4-rasm. IQ spektrofotometr sxemasi:

1 – IQ nurlanish manbai, 2 – ko'zgular,
 3 – optik modulyator, 4 – namuna solinadigan
 kyuveta, 5 – taqqoslash kyuvetasi, 6 – monoxromator,
 7 – detektor (qabul qilgich), 8 – ko'chaytirgich,
 9 – indikator (registrator), 10 – optik pona.

vazelin, nuiyol va boshqa moylardagi suspenziya holida yoki KBr (kaliy bromid) kukuni bilan aralashtirilib, keyin presslanib olingan tabletka holida ham IQ spektrlari olinishi mumkin.

Detektorlar. IQ sohada signalni detektorlash molekulaning uyg'ongan tebranma holatdan asoiy holatga qaytganda issiqlik chiqarishga asoslangan. Bu issiqlik energiyasi termopara, bolometr, termistor va shu kabilar yordamida elektr signaliga aylantiriladi.

1.2.3. IQ spektroskopiyani qo'llanilishi

Instrumental metodlar ichida IQ spektroskopiya organik va ba'zi noorganik birikmalarni identifikatsiyalashda va ularning tuzilishini o'rganishda eng universal metoddir.

IQ spektrlar bo'yicha sifatli analiz asosida ximiyaviy gruppalarining chastota va intensivliklari ma'lum darajada o'zgarmas bo'lgan xarakteristik polosalarga ega ekanligi yotadi. Xarakteristik gruppalar chastotasini taqribiy baholashda

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

munosabatdan foydalanish mumkin. Bu yerda $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ - to'lqin soni, k -

bog'lanishning kuch doimiysi, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ - keltirilgan massa, m_1 va m_2 -

atomlar massalari. Ko'rinadiki, gruppalar tarkibiga kiruvchi atomlar massalari qancha kichik va bog'lanish qancha kuchli bo'lsa, tebranish polosasi chastotasi shuncha katta bo'ladi, ya'ni tebranishga shuncha katta energiya sarflash kerak.

Moddani identifikatsiyalashda uning IQ spektri boshqa ma'lum moddalar spektrlari bilan va har xil atomlar gruppalari tebranish chastotalari bilan taqqoslanadi.

IQ nurlanish yorug'lik yutilish qonunlariga bo'ysunadi va shuning uchun uni moddalarni miqdoriy analiz qilishda ishlatish mumkin. Miqdoriy IQ spektroskopiyada asosiy tenglama Buger-Lambert-Ber qonunidir:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = abC,$$

bu yerda D - optik zichlik, I_0 va I - moddaga tushuvchi va moddadan o'tgan nurlanish intensivligi, a - yutilish koeffitsienti, b - yutuvchi qatlam qalinligi, C - modda konsentratsiyasi. Agar konsentratsiya mol/l da, qatlam qalinligi sm da ifodalansa, a molyar yutilish koeffitsiyenti deb ataladi va ε bilan belgilanadi.

1.3. Molekulalararo o'zaro ta'sirlar va ularning tebranish spektrlarida namoyon bo'lishi

1.3.1. Molekulalararo o'zaro ta'sirlar

Molekulalararo o'zaro ta'sirlar (MO'T) – bu elektrostatik neytral molekulalarning yoki atomlarning o'zaro ta'sirlaridir. U suyuqliklar va molekulyar kristallarning mavjud bo'lishini, real gazlarning ideal gazlardan farqini aniqlaydi va turli fizikaviy hodisalarda namoyon bo'ladi. MO'T molekulalar orasidagi r masofadan bog'liq va odatda o'zaro ta'sir potensial energiyasi (MO'T potentsiali) $U(r)$ bilan tavsiflanadi. Chunki xuddi shu o'zaro ta'sir o'rtacha potensial energiyasi moddaning holatini va ko'pgina xossalarini aniqlaydi [12].

MO'T elektrostatik tabiatga ega hamda tortishish (ba'zan van-der-vaals kuchlari deb ham ataladi) va itarishish kuchlari yig'indisidan iborat. Shartli ravishda tortishish kuchlarini manfiy, itarishish kuchlarini musbat deb

hisoblashga kelishilgan. Itarishish molekulalarning elektron qobiqlarining o'zaro ta'siri bilan aniqlanadi, tortishish esa ularning dipol momenti va qutblanuvchanligiga bog'liqdir. Molekulalararo kuchlar qisqa masofada ta'sirlashuvchi kuchlar hisoblanadi. Zarrachalar orasidagi masofaning oshishi bilan tortishishga nisbatan itarishish tez kamayadi.

Molekulalar orasidagi tortishish kuchlari oriyentatsion, induksion va dispersion tiplarga bo'linadi [12].

Oriyentatsion kuchlar qutbli molekulalar, ya'ni dipol momentiga va kvadrupol elektr momentiga ega molekulalar orasida ta'sir qiladi. Ikkita qutbli molekulalar orasidagi tortishish kuchi ularning o'zaro oriyentatsiyasiga bog'liq (shuning uchun MO'T bu holda oriyentatsion deb ataladi). Tartibsiz issiqlik harakati qutbli molekulalar oriyentatsiyasini to'xtovsiz o'zgartiradi, lekin hisoblash ko'rsatadiki, ta'sir kuchininh hamma oriyentatsiyalar bo'yicha o'rtacha qiymati nulga teng bo'lmagan biron kattalikka ega bo'ladi. Oriyentatsion MO'T potensial energiyasi $U_{or} \sim p_1 p_2 r^{-6}$, bu yerda p_1 va p_2 – o'zaro ta'sirlashuvchi molekulalarning dipol momentlari, r – molekulalar orasidagi masofa. Shunga muvofiq oriyentatsion tortishish kuchi $F_{or} = -\partial U_{or} / \partial r \sim r^{-7}$.

Induksion kuchlar qutbli va qutbsiz molekulalar orasida, hamda yana qutbli molekulalar orasida ham ta'sir qiladi. Qutbli molekula elektr maydon hosil qiladi. Bu maydon boshqa molekulani qutblaydi, ya'ni unda dipol moment induksiylaydi. Bu holda MO'T potensial energiyasi qutbli molekulaning p_1 dipol momentiga va ikkinchi molekulaning α_2 qutblanuvchanligiga proporsional: $U_{ind} \sim p_1 \alpha_2 r^{-6}$. Induksion kuchlar $F_{ind} \sim r^{-7}$.

Dispersion MO'T qutbsiz molekulalar orasida ta'sir qiladi. Atomlar va molekulalarda elektronlar yadrolar atrofida murakkab tarzda harakat qilishadi. Qutbsiz molekulalarning dipol momentlari vaqt bo'yicha o'rtacha nulga teng, lekin dipol momentining oniy qiymati nuldan farqli bo'lishi mumkin. Oniy dipol elektr maydon hosil qiladi. Bu maydon qo'shni molekulalarni qutblaydi va oniy

dipollarning o'zaro ta'siri paydo bo'ladi. Qutbsiz molekulalarning o'zaro ta'sir energiyasi shunday oniy dipollarning o'zaro ta'sirlari natijasidan iborat bo'ladi. Dispersion MO'T potensial energiyasi $U_{\text{disp}} \sim \alpha_1 \alpha_2 r^{-6}$, kuchi $F_{\text{disp}} \sim r^{-7}$ (α_1 va α_2 – o'zaro ta'sirlashayotgan molekulalarning qutblanuvchanliklari). Bu tipdagi MO'T larning dispersion deb atalishiga sabab shuki, moddadagi yorug'lik dispersiyasi molekulaning xuddi shi xossalari bilan aniqlanadi. Dispersion kuchlar hamma molekulalar va atomlar orasida ta'sir qiladi, chunki ularning yuzaga kelish mexanizmi molekulalarda (atomlarda) doimiy dipol momentlarining mavjud bo'lishidan bog'liq emas.

To'liq tortishish potensial energiyasi

$$U_{\text{tort}} = U_{\text{or}} + U_{\text{ind}} + U_{\text{disp}}.$$

Qutbli molekulalar uchun asosiy rolni oriyentatsion tortishish kuchlari, qolgan molekulalar uchun dispersion kuchlar o'ynaydi.

Itarishish kuchlari molekulalar orasida molekulalardagi atomlarning to'lgan elektron qobiqlari bir-biriga tegadigan juda kichik masofalarda ta'sir qiladi. Pauli prinsipi to'lgan elektron qobiqlarning bir-birining ichiga kirishini ta'qiqlaydi. Bu vaqtda paydo bo'ladigan itarishish kuchlari molekulaning individual xususiytlariga bog'liq. Itarishish kuchlarining U_{it} potensial energiyasi masofa kamayishi bilan $U_{\text{it}} \sim r^{-12}$ qonun bo'yicha oshadi deb faraz qilish tajriba natijalari bilan yaxshi moslikka olib keladi, ya'ni $F_{\text{it}} \sim r^{-13}$.

Kvant mexanikasi asosida MO'T potensial energiyasi $U(r)$ ni yetarlicha aniqlikda hisoblash juda murakkab, shuning uchun odatda $U(r)$ uchun hisoblashlar tajriba natijalari bilan yaxshi mos tushadigan qilib formula tanlanadi. Aksariyat hollarda Lennard-Jons:

$$U(r) = -ar^{-6} + br^{-12}$$

va Buknigem:

$$U(r) = -ar^{-6} + b \exp(-cr)$$

formulalaridan foydalaniladi, ulardagi a , b , c parametrlar potensial chuqurning chuqurligi va vaziyati bilan bog'langan turli tajriba natijalaridan aniqlanadi.

MO'T energiyasi ximiyaviy bog'lanish energiyasi (10-100 kkal/mol tartibda) dan ancha kichik: 0,1-1 kkal/mol tartibda.

MO'T lar orasida **vodorod bog'lanish** alohida o'rin egallaydi. Agar vodorod atomi molekulada kuchli elektromanfiylikka ega bo'lgan atom bilan kimyoviy birikkan bo'lsa, u boshqa molekulaning yoki xuddi shu molekulaning boshqa manfiy zaryadli atomi bilan yana bir qo'shimcha bog'lanishlar hosil qilishi mumkin. Lekin bu ikkinchi bog'lanish oddiy bog'lanishga qaraganda bo'shroq bo'ladi. Bu turdagi bog'lanishga vodorod bog'lanish deb nom berilgan. Vodorod atomining bir vaqtning o'zida ikki bog'lanish hosil qilish qobiliyati XIX asrning oxirida aniqlangan edi. Vodorod bog'lanish shartli ravishda A-H...B deb belgilanadi. Bunda A-H bog'lanishdagi elektronlarning zichligi A atomiga tomon kuchli siljigan bo'ladi. Buning natijasida vodorod atomi yaqinida elektronlar juda siyrak bo'ladi, ya'ni yalong'ochlangan protonning yakka o'zi qoladi. Shuning uchun ham vodorod ioni boshqa molekulalarning manfiy zaryadli B atomiga tortiladi. Boshqa atomlar esa B ga yaqinlashganda itarishadi, chunki B ning manfiy zaryadi bilan molekulalarning elektron qobig'i ta'sirlashadi [12-13].

O'zaro ta'sirlashuvchi atom B ning manfiy zaryadi qancha katta va o'lchami qancha kichik bo'lsa hamda A-H kovalent bog'lanishda qatnashuvchi atomlarning manfiy zaryadlaridagi farq qancha katta bo'lsa, vodorod bog'lanish shuncha kuchli bo'ladi. Shuning uchun vodorod bog'lanish fluor bilan kislorod birikmalarida eng kuchli bo'ladi, azotda kuchsizroq, xlor bilan oltingugurtda yanada ham kuchsizroq bo'ladi. A-H...B o'zaro ta'sirning kuchiga qarab vodorod bog'lanishning energiyasi ham o'zgaradi.

Masalan, fluorli birikmalarda bu bog'lanish energiyasi 10 kkal/mol ni tashkil qilsa, C-H...B tipdagi komplekslarda 2-3 kkal/mol ni tashkil qiladi. Shunday qilib, spetsifik o'zaro ta'sir bir yoki turli xil molekulalarning ikkita funktsional guruppasini o'z ichiga oladi. Bu guruhlardan biri A-H proton beruvchi (protondonor), ikkinchisi B esa proton qabul qiluvchi (protonakseptor)

deyiladi. Odatda protondonor sifatida gidroksil guruhlar ($O-H$), aminoguruhlar ($N-H$) bo'ladi. Aktseptor esa karbonil guruhlaridagi fluor, xlor va hokazolar bo'lishi mumkin.

Agar vodorod bog'lanish $A-H$ va B guruhlarida bir turli va har turli ikki yoki undan ko'proq molekulalar orasida yuz bersa, bunga molekulalararo vodorod bog'lanish deyiladi. Vodorod bog'lanish bir molekulaning atomlari orasida ham yuz berishi mumkin. Bunday bog'lanishga ichki molekulyar vodorod bog'lanish deyiladi.

Molekulalararo vodorod bog'lanishlar turli tarkibdagi qo'shilmalarning hosil bo'lishiga sabab bo'ladi. Vodorod bog'lanishning eng ko'p turi ayni bir birikmaning ikki molekulasi orasida bog'lanishlardan iborat. Hosil bo'lgan komplekslar dimerlar deb ataladi. Bundan tashqari, bir vaqtning o'zida bir necha bir xil yoki har xil molekulalar vodorod bog'lanish orqali o'zaro bog'lanishi mumkin.

Vodorod bog'lanish ko'pgina fizik, ximik, biologik jarayonlarda muhim rol o'ynaydi hamda moddaning ko'pgina xossalarini belgilaydi.

1.3.2. Molekulalararo o'zaro ta'sirlarning tebranish spektrlarida namoyon bo'lishi

Molekulalararo o'zaro ta'sirlar ($MO'T$) tebranish spektrlarida turlicha namoyon bo'ladi. Modda gaz holatdan kondensirlangan holatga (suyuqlik, eritma, qattiq jism va h.k.) o'tganda tebranish spektrlarida quyidagi xarakterli o'zgarishlar kuzatiladi: a) polosalarning siljishi; b) polosalar intensivligining o'zgarishi; s) polosa shaklining (polosa kengligining o'zgarishi, asimmetriya), hamda qutblanishining o'zgarishi, d) spektrda yangi polosalarning paydo bo'lishi yoki polosalarning yo'qolishi [12].

$MO'T$ maydoni molekulaning geometriyasiga va uning tebranishlariga ta'siri natijasida molekuladagi atomlar joylashishi o'zgaradi va bu molekula

simmetriyasining buzilishiga olib keladi. Simmetriyaning pasayishi tanlash qoidasini o'zgartiradi, natijada suyuqliklar tebranish spektrlarida gazlar uchun taqiqlangan polosalar paydo bo'lishi mumkin. MO'T maydoni tebranishlar mexanikasiga ta'sir ko'rsatadi va natijada tebranish chastotalaining pasayishi, yadrolar orasidagi masofaning o'zgarishi va polosa kengayishi kuzatiladi. MO'T maydoni molekullarning elektrooptik parametrlariga: dipol momentiga va qutblanuvchanligiga ta'siri natijasida polosalar intensivligi o'zgaradi.

Vodorod bog'lanishning hosil bo'lishi tebranish spektrida yaqqol namoyon bo'ladi. Vodorod bog'lanish tufayli past chastotali uzoq infraqizil yutilish sohasida yotuvchi molekullarning tebranishlariga mos keluvchi yangi polosalar paydo bo'ladi.

A-H...B tipdagi vodorod bog'lanish hosil bo'lganda A-H bog'lanishning ham, B guruhlarining ham chastotalari o'zgaradi. Vodorod bog'lanishli kompleksdagi ba'zi tebranishlar 1.1-jadvalda keltirilgan [13].

1.1-jadval. Vodorod bog'lanishli kompleksdagi ba'zi tebranishlar.

Tebranish	Belgilanishi	Namoyon bo'ladigan spektral soha, sm^{-1}
A-H valent $\text{R}-\text{A} \leftarrow \text{H} \rightarrow \cdots \text{B}$	ν_s	3500-2500
R-A-H deformatsion $\text{R}-\text{A}-\text{H} \updownarrow \cdots \text{B}$	ν_b	1700-1000
R-A-H buralma $\text{R}-\text{A}-\text{H} \otimes \cdots \text{B}$	ν_t	900-300
A $\cdots$ B translyatsion $\text{R}-\text{A}-\text{H} \cdots \leftarrow \text{B} \rightarrow$	ν_σ	250-50
A-H $\cdots$ B deformatsion $\text{R}-\text{A}-\text{H} \cdots \updownarrow \text{B}$	ν_β	<50

ν_s , ν_b , ν_t - tebranishlar R-A-H molekulada vodorod bog'lanish bo'lmaganda ham mavjud bo'ladi. ν_σ ba ν_β - tebranishlar esa vodorod bog'lanish hosil bo'lgandan keyin paydo bo'ladi.

Vodorod bog'lanishning tebranish spektrida kuzatiladigan asosiy spektrlar belgilari quyidagilardir:

I. A-H guruhining valent tebranishi - ν_s .

1. Valent tebranish polosasi va uning obertonlari past chastotaga siljiydi.

2. a) Infraqizil yutilish spektrida vodorod bog'lanish polosa integral intensivligining ortishiga olib keladi. Uning obertonining intensivligi esa kam o'zgaradi.

b) Kombinatsion sochilish spektrida ν_s intensivligining o'zgarishi haqida ishonchli tajribalar deyarli yo'q. Nisbiy intensivligi qisman ortadi.

3. Temperaturaning qisman o'zgarishi ν_s polosa chastotasi va intensivligining keskin o'zgarishiga olib keladi.

4. Turli xil erituvchilar ham ν_s polosaning parametrlariga ta'sir qiladi.

II. R-A-H guruhining ν_b deformatsion tebranishi.

1. ν_b deformatsion tebranish polosasi chastotasi erkin molekula chastotasiga nisbatan yuqoriga siljiydi. Bu holda nisbiy siljish uncha katta bo'lmaydi.

2. ν_b tebranish polosaning yarim kengligi intensivligidan farqli ravishda unchalik o'zgarmaydi.

III. Vodorod bog'lanishning o'ziga tegishli bo'lgan yangi past chastotali tebranishlarning paydo bo'lishi.

Vodorod bog'lanish molekulalarning aylanma va ilgarilanma erkinlik darajalari sonining kamayishiga olib keladi va yangi tebranma erkinlik darajasi vujudga keladi. Bu valent va deformatsion tebranishlar uzoq infraqizil sohada ($20\text{-}200\text{ sm}^{-1}$) kuzatiladi.

Vodorod bog'lanishni o'rganishda to'liq spektroskopik ma'lumotni infraqizil yutilish hamda kombinatsion sochilish spektrlarini birgalikda

qo'llagandagina olish mumkin. Bu ikki usul tebranish spektrini o'rganishda bir-birini to'ldiradi. Tanlash qoidasiga ko'ra, yuqori simmetriyaga ega bo'lgan molekulalarda kombinatsion sochilish spektrida kuzatiladigan tebranishlar IQ yutilish spektrida kuzatilmaydi. Bundan tashqari, past chastotalardagi tebranishlarni yorug'likning kombinatsion sochilish usuli bilan o'rganish qo'lay.

Umuman olganda, vodorod bog'lanishni o'rganishning juda ko'p usullari mavjud. Masalan, yorug'likning molekulyar sochilishi, ultraakustik usul, yadro magnit rezonans usuli va hokazo. Lekin bu usullar vodorod bog'lanish haqida IQ yutilish va KS usullari beradigan to'liq ma'lumotni bera olmaydi.

Vodorod bog'lanish tebranma spektrda A-H valent tebranish polosasining past chastotalar tomonga siljishiga olib keladi. Qo'shni molekulalarning protondonorlik va protonakseptorlik qobiliyatlariga qarab siljish kattaligi 10 sm^{-1} dan minglab sm^{-1} gacha o'zgaradi.

Chastota siljishi bilan valent tebranishlari polosasi intensivligining oshishi ham vodorod bog'lanishning muhim belgisi bo'la oladi.

Oddiy sharoitda valent tebranish polosasining kengayishi vodorod bog'lanishlarning yana bir belgisi hisoblanadi. Ko'pincha bu kengayish baravariga protondonori tebranish polosalarida murakkab struktura ham paydo bo'ladi.

Adabiyotlarda vodorod bog'lanishli kompleks polosalarining shakli to'g'risida to'rtta nazariya muhokama qilinadi:

1. O'ta dissosiatsiya.
2. Chastota modulyatsiyasi.
3. Fermi rezonansi.
4. Fluktatsion nazariya.

Barcha sistemalar uchun ham qo'llanilishi mumkin bo'lgan polosalarning kengayishini to'liq tushuntiruvchi umumiy nazariyalarning bo'lishi mumkin emasligi ravshan, chunki vodorod bog'lanishli sistemalar juda xilma xil.

Shuning uchun ham turli xil vodorod bog'lanishlarda, ayniqsa turli agregat holatlarda kengayish sabablari har xil bo'lishi tabiiydir.

1.4. Izomeriya

Organik birikmalarning son jihatidan ko'pligining asosiy sabablaridan biri ular orasida izomeriyaning keng uchrashidir. Tarkibi va molekulyar massasi bir xil, lekin tuzilishi va shuning uchun xossalari ham turlicha bo'lgan birikmalarga **izomerlar** deyiladi. "Izomeriya" (grekcha "izos" – teng, bir xil va "meros" – ulush, qism) atamasini fanga 1832 yilda Y. Bersellius kiritdi. Organik birikmalarda uchraydigan izomeriya turlarini quyidagicha sinflash mumkin:

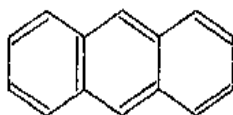
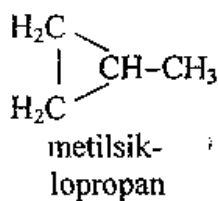
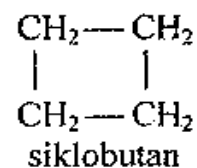
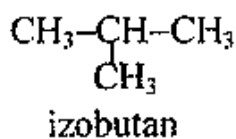
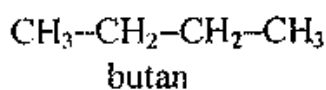
1. Strukturaviy izomeriya: a) uglerod skeletining izomeriyasi; b) holat izomeriyasi; d) o'zaro holat izomeriyasi; e) metameriya; f) valent izomeriyasi.

2. Fazoviy izomeriya yoki stereoizomeriya: a) geometrik izomeriya; b) optik izomeriya (enantiomeriya); d) diastereomeriya; e) aylanma (yoki buralma) izomeriya (konformatsiya).

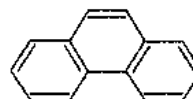
3. Dinamik izomeriya (tautomeriya).

Strukturaviy izomerlar bir-biridan ximiyaviy tuzilishi bilan farq qiladi.

Uglerod skeletining izomeriyasida molekulada uglerod atomlarining joylashish tartibi turlicha bo'ladi:

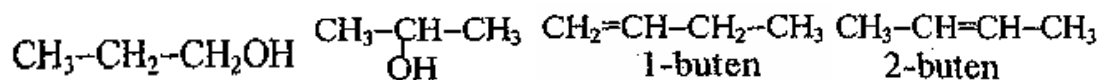


antratsen



fenantren

Holat izomeriyasida uglerod skeleti bir xil, funksional guruh, qo'sh yoki uch bog'ning o'rni esa turlicha boladi:



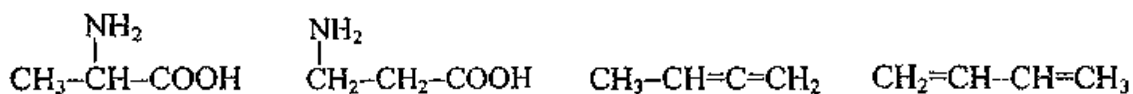
1-propanol

2-propanol

1-buten

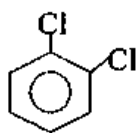
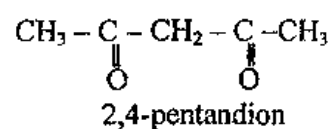
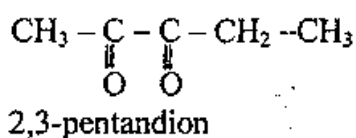
2-buten

O'zaro holat izomeriyasida ikki va undan ortiq funksional guruh, qo'shbog' yoki uchbog'lar bir-biriga nisbatan turlicha joylashgan:

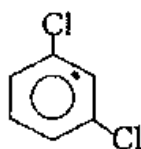
a-aminopro-
pion kislotap-aminopro-
pion kislota

metilallen

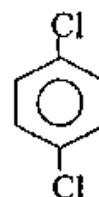
1,3-butadiyen



orto-dixlorbenzol



meta-dixlorbenzol



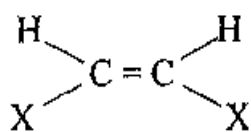
para-dixlorbenzol

Strukturaviy izomerlar organik birikmalarning turli sinflariga mansub bo'lishi mumkin. Masalan, C_6H_6 formulasi $\text{CH}_2\text{=CH--C}_3\text{C--CH=CH}_2$ divinilatsetilen va benzolga, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ formulasi $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{OH}$ etanol va CH_3OCH_3 dimetil efirga mansub bo'lishi mumkin.

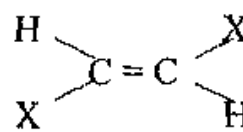
Stereoizomerlar - ximiyaviy tuzilishi bir xil bo'lib, fazoviy konfiguratsiyasi bilan farqlanadigan izomerlardir.

Geometrik (yoki sis-trans-) izomeriya, asosan, qo'shbog'i bor organik birikmalar uchun xarakterlidir. C=C qo'shbog' atrofida erkin aylanish imkoniyatining yo'qligidan XHC=CHX kabi birikmalar (X=CH_3 , C_2H_5 , Cl , Br

va hokazo) *sis*- va *trans*-izomerlar holida uchraydi:

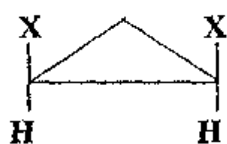


sis-izomer

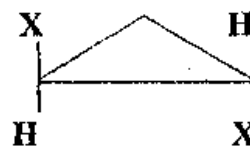


trans-izomer

Geometrik izomeriya ayrim halqali birikmalarda ham uchraydi, bunda o'rinbosarlar xalqa tekisligiga nisbatan fazoda turlicha joylashadi:

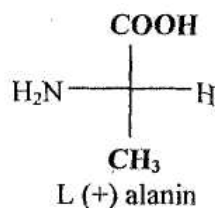
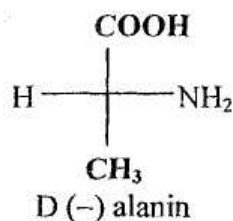


sis-izomer



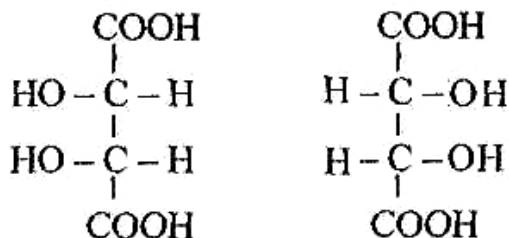
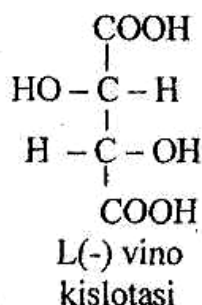
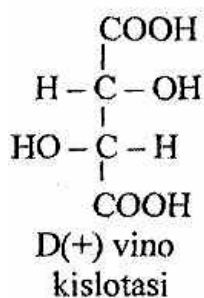
trans-izomer

Optik izomeriya (enantiomeriya) tarkibida asimmetrik uglerod atomi bo'lgan organik birikmalarda uchraydi. Ular tarkibi va tuzilishi bilan bir-biriga o'xshash bo'lsa ham, qutblangan nur tekisligiga munosabati bilan farqlanadilar. Bu hodisani to'rtta har xil o'rinbosar bilan bog'langan uglerod atomi atrofida turli atomlar guruhining fazoda turlicha joylashishi bilan tuhsuntirish mumkin. Bunday uglerod atomi asimmetrik uglerod atomi (C*) yoki xiral markaz deb ataladi. Asimmetrik uglerod atomi bor barcha organik molekulalar optik faol moddalar bo'lib, ularning eritmalaridan qutblangan nur o'tkazilganda yorug'lik tekisligi o'ngga yoki chapga burilish xususiyatiga ega. Bu fikrni birinchi marta rus olimi A.M. Butlerov aytgan bo'lsa ham, fransuz olimi L. Paster 1860-yilda optik faol birikmalarning "o'ng" va "chap" izomerlarining bo'lishi asimmetrik molekulalarning mavjudligidan ekanligini aytadi. Bu fikr keyinchalik golland olimi Vant-Goff va fransuz olimi Lebel tomonidan rivojlantirildi. Natijada, bu olimlar bir-biriga bog'liq bo'lmagan holda optik izomeriya nazariyasini yaratdilar, ya'ni bitta asimmetrik uglerod atomi tutgan organik moddalar ikkita *optik* yoki *ko'zgu* izomerlari (*enantiomerlar* yoki *optik antipodlar*) holida bo'ladi:



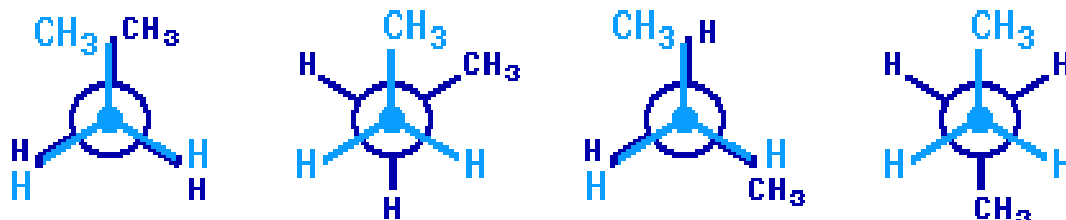
(-) va (+) belgilar qutblangan nur tekisligini tegishli ravishda chapga yoki o'ngga burilishini, D va L harflar esa ularning D va L qatorlarga mansubligini ko'rsatadi. Enantiomerlarning teng miqdordagi aralashmasi bir-birining optik faolligini so'ndiradi va bu optik faolliги yo'qolgan aralashmaga *ratsimat* deyiladi.

Diastereometriya, asosan, ikki va undan ortiq asimmetrik markazi bor birikmalarda uchraydi. Ularning optik izomerlari har qaysi xiral markazga nisbatan alohida topiladi. Masalan, D(+)-vino va L(-)-vino kislotalari bilan mezovino kislota o'zaro diastereomerlardir. Bulardan mezovino kislota optik faollik xossasini yo'qotgan hisoblanadi, chunki molekulaning bir qismi nur tekisligini chapga, ikkinchi qismi o'ngga buradi:

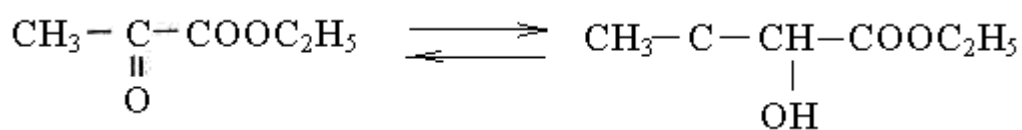


mezovino kislota

Buralma (aylanma yoki konformatsion) izomeriya – molekuladagi atomlar yoki atomlar guruhining yakka bog'lar atrofida aylanishi tufayli molekula turlicha fazoviy shakllarga ega bo'lishidir [14]. Quyida n-butan konformatsiyalari ko'rsatilgan.



Dinamik izomeriya (tautomeriya) - ikkita izomer (tautomer) ning o'z-o'zidan bir-biriga aylanishida namoyon bo'ladigan izomeriyadir.



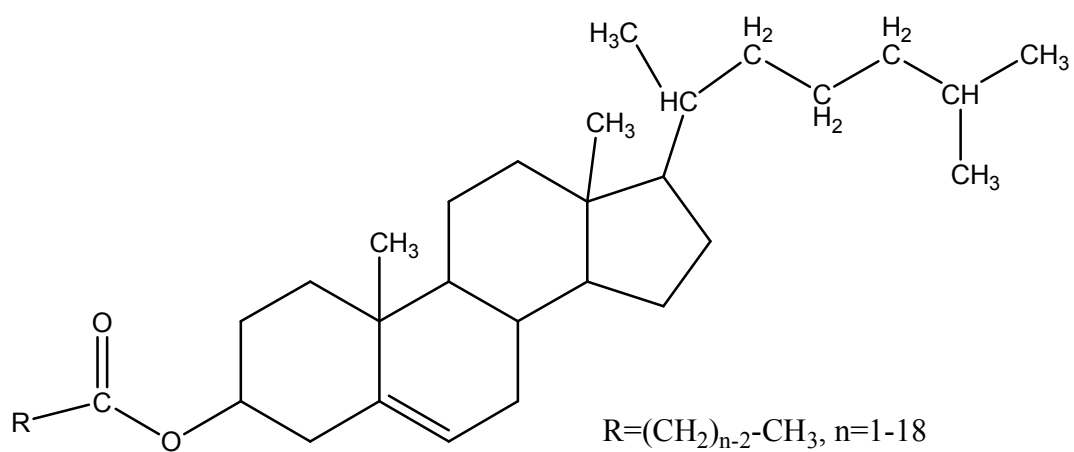
atsetosirka efir (diketo shakli)

atsetosirka efir (keto-enol shakli)

1.5. Xolesterin *n*-alkanoatlari

1.5.1. Strukturaviy formulasi

Xolesterin *n*-alkanoatlari – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COOC}_{27}\text{H}_{45}$ (*n* – efir radikalidagi uglerod atomlari soni) umumiy formulasi 1.5-rasmda keltirilgan. Matnda xolesterin *n*-alkanoatlari XA, uning gomologlari *n*XA tarzida qisqartirilib ko'rsatilgan.



1.5-rasm. XA larining strukturaviy formulasi.

1.5.2. Fazaviy o'tishlari

XA ma'lum bir temperatura intervallarida suyuq kristallik xossalariga ega. XA lar fazaviy o'tishlari temperaturalari bo'yicha adabiyotlarda har xil qiymatlar keltiriladi. Buning sababi o'rganilayotgan moddaning tozaligi, o'lchash usullarining har xilligi, isitish yoki sovutish tezliklari va boshqalar bo'lishi mumkin.

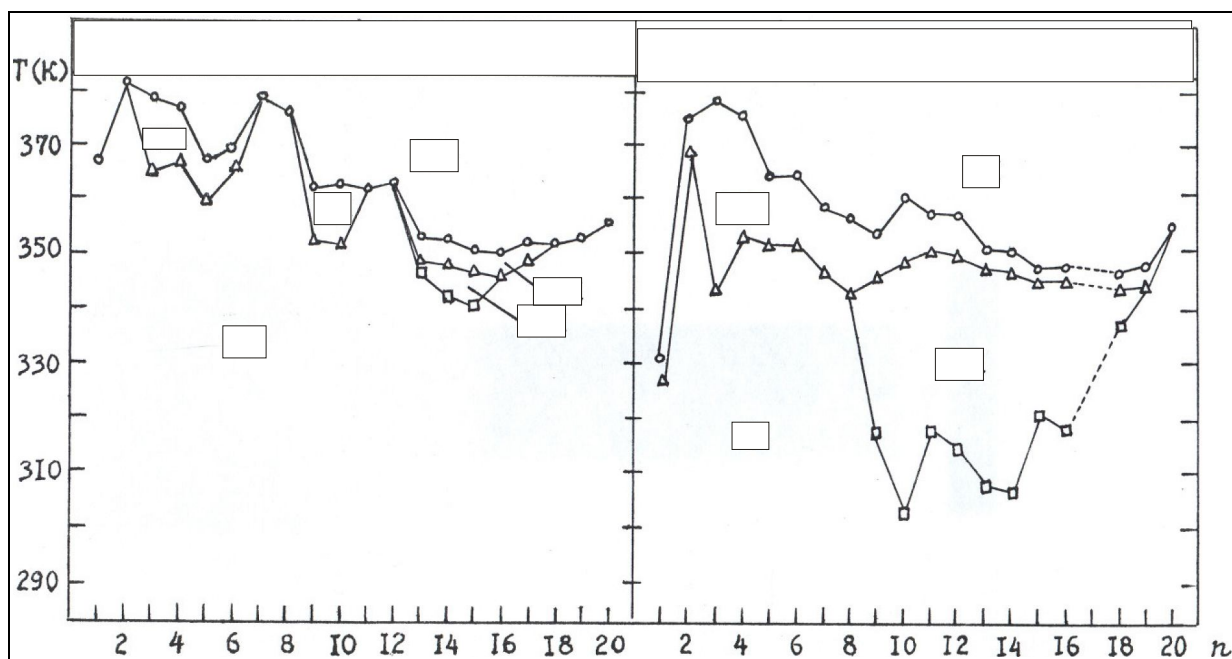
Tadqiqotlar ko'rsatadiki (masalan, [15-16]), XA gomologik qatorining issiqlik xossalarida boshqa gomologik qatorlarda kuzatiladigan gomolog nomeridan bog'liq umumiy qonuniyatlar kuzatilmaydi. Misol uchun [15-16] ish natijalarini qaraymiz. 1.6-rasmda XA fazaviy o'tishlari diagrammasi [15-16] keltirilgan. Diagrammadan ko'rinadiki, o'rganilgan XA qatorini ikki guruhga bo'lish mumkin: 1-8 va 19-20XA dan iborat birinchi guruh faqat xolesterik fazaga ega yoki umuman mezofazaga ega emas; 9-18XA dan iborat ikkinchi guruh ham xolesterik, ham smektik fazaga ega. Juft-toq effekt kuzatilmaydi. 1 va 2, 4 va 5, 12 va 13 gomologlar fazaviy o'tishlari temperaturalari orasida 10-15 K uzilish bor.

XA lar uchun fazaviy o'tishlar ketma-ketligining besh tipi xarakterli. Jumladan, 3-6XA enantiotrop xolesterik, 9-12 va 16-18XA monotrop smektik, 13-15XA enantiotrop smektik va xolesterik fazalarga ega. Bu faktlar hozirgacha tushunarli emas.

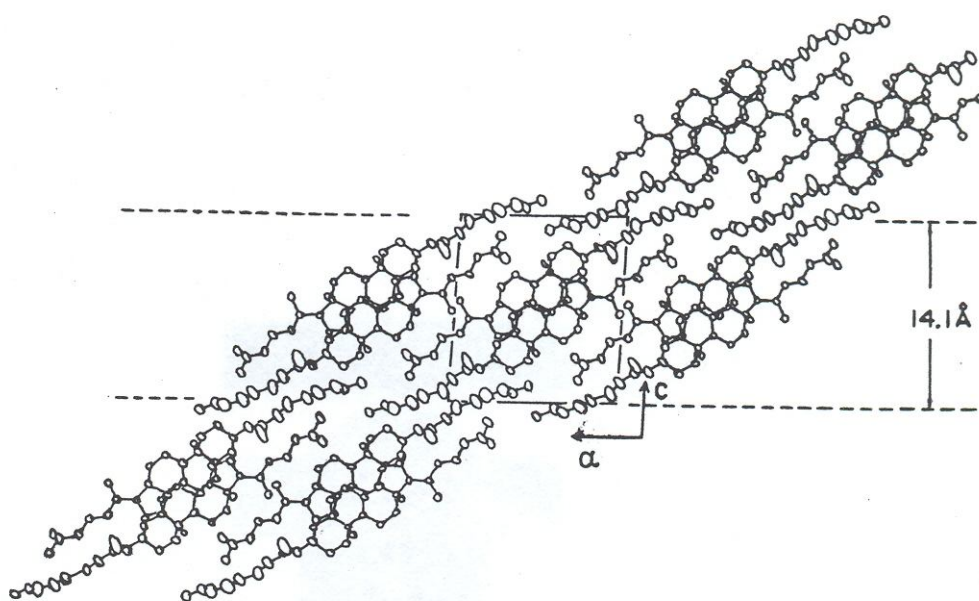
1.5.3. Molekulyar va kristall strukturasi

Rentgenografik usul bilan XA lar kristall strukturasi o'rganilgan ishlar (masalan, [17-19]) asosida quyidagi xulosada kelish mumkin:

1. Efir zanjirlari kalta bo'lgan 1-8XA strukturasi bir-biriga o'xshash va ular monoqatlam kristall strukturaga ega. Qatlam markazida xolesterin yadrolari antiparallel joylashgan. Bunday struktura 1.7-rasmda 8XA misolida ko'rsatilgan.



1.6-rasm. XA fazaviy o'tishlari diagrammasi (K - qattiq kristall, I - izotrop suyuqlik, S – smektik, Ch - xolesterik fazalar).



1.7-rasm. 8XA kristall strukturasi**n**ing *b* o'q bo'yicha proyeksiyasi [18].

2. O'rtacha uzunlikdagi efir radikaliga ega 9-12XA strukturasi o'xshash va ular monoqatlam kristall strukturaga ega. Bunda qatlamlar paralell joylashgan molekulalar tomonidan hosil qilinadi. Qatlam markazida efir zanjirlari xolesterin yadrolari orasida joylashgan. Bunday struktura 1.8-rasmda 9XA misolida ko'rsatilgan.

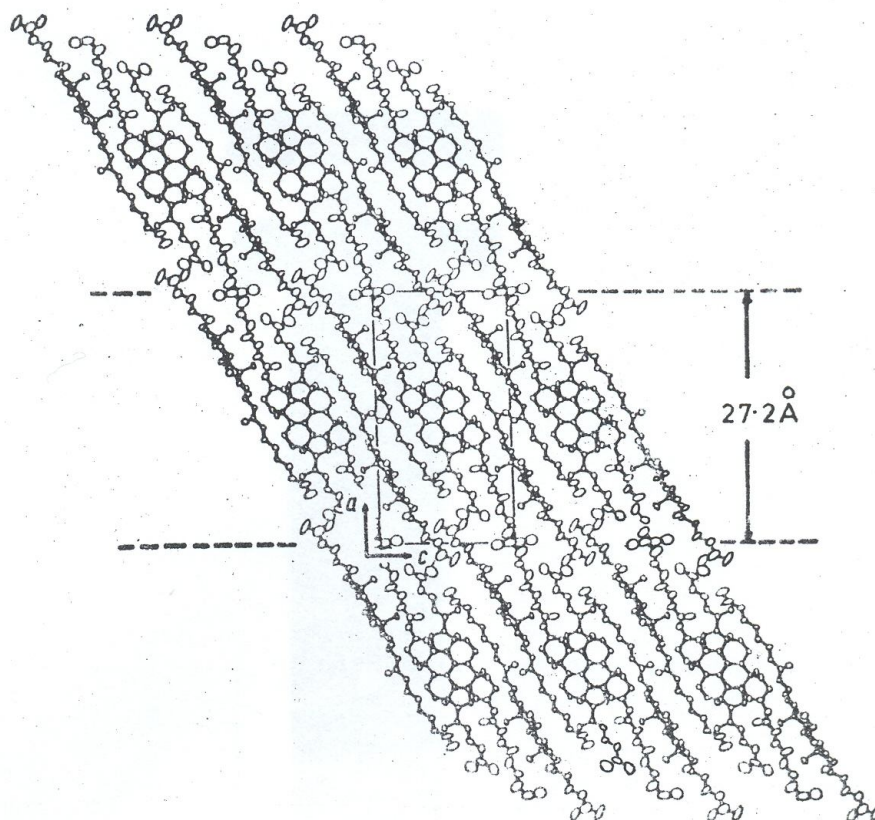
3. Efir zanjirlari uzun bo'lgan 13XA va yuqori gomologlar ikki qatlamli trukturaga ega bo'lib, to'liq cho'zilgan efir zanjirlari bitta qatlamni, xolesterin yadrolari bitta qatlamni hosil qiladi. Bunday struktura 1.9-rasmda 14XA misolida ko'rsatilgan.

Mezofaza strukturasini rentgenostrukturaviy analiz metodi bilan to'liq o'rganib bo'lmasligi ko'rsatilgan.

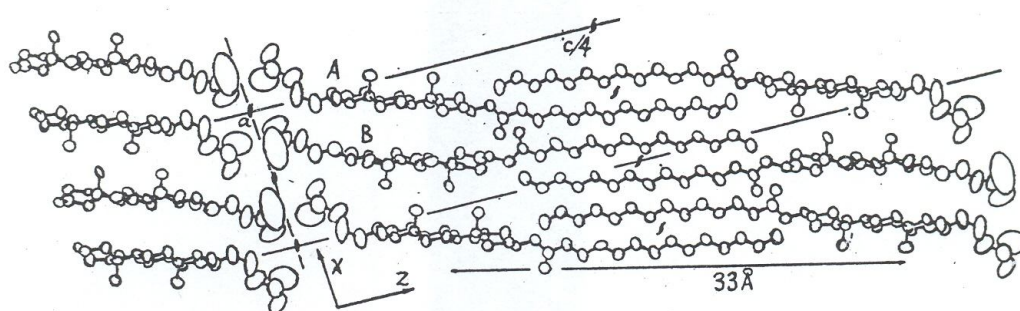
1.5.4. Tebranma spektrlari

Tebranma spektroskopiya (infraqizil (IQ) spektroskopiya va kombinatsion sochilish (KS) spektroskopiyasi) molekulyar va kristall strukturlarni va mezofazaning paydo bo'lishiga javobgar bo'lgan molekulalararo o'zaro ta'sirlarni o'rganishning muhim usullaridan biridir. XA lari ham bu usullar bilan ko'pgina ishlarda o'rganilgan.

[20-23] ishlarda XA yorug'likning kombinatsion sochilish usuli bilan o'rganilgan. [20] ishning natijalari xolesterik fazada ham xuddi kristall fazadagidek molekulalar tartiblangan sohalar mavjudligini ko'rsatadi. [21] ishda qattiq kristall holatdan suyuq kristall holatga o'tganda 5XA va 6XA dagi ba'zi kombinatsion sochilish chiziqlarining bo'linishi suyuq kristall holatda molekulalarning buralma izomerlari paydo bo'lishi bilan tushuntirilgan. [22-23] ishlarda XA ba'zi gomologlarining past chastotali kombinatsion sochilish chiziqlari o'rganilgan va $3-60 \text{ sm}^{-1}$ sohadagi chiziqlar qattiq kristall holatidayoq temperatura oshishi bilan keskin kengayishi hamda suyuq kristall holatiga o'tish yaqinida yo'qolib ketishi kuzatilgan.



1.8-rasm. 9XA kristall strukturasi b o'q bo'yicha proyeksiyasi [17].



1.9-rasm. 14XA kristall strukturasiyning y o'qi bo'yicha proyeksiyasi [19].

[24-26] ishlarda XA larining IQ yutilish spektrlarini o'rganilgan. [24] ishda 3XA IQ polosalari intensivliklarining qattiq kristall - suyuq kristall - izotrop suyuqlik fazaviy o'tishlarda murakkab o'zgarishi molekulalararo o'zaro ta'sirlar o'zgarishi bilan tushuntirilgan. [25] ishda boshqa suyuq kristallar qatorida 12XA ning ham IQ spektrlari o'rganilgan va qisman interpretatsiya qilingan.

[26] ishda boshqa moddalar bilan bir qatorda XA ning 15 ta gomologi IQ spektrlari 298-473 K temperatura intervalida $380-4000\text{ cm}^{-1}$ sohada o'rganilgan. Bir qancha asosiy yutilish polosalari tebranishlari aniqlangan. C-O, C=O va CH₃ valent tebranishlari va CH₂ gruppalarining elpig'ich tebranishlar polosalari parametrlari o'zgarishlari tahlil qilingan. Gomologik qatorning dastlabki a'zolari uchun CH₃ valent simmetrik tebranish chastotalarining zinasimon o'zgarishi bitta gomologda C-C bog' alkyl zanjiriga molekulaning uzun o'qi bo'yicha qo'shilsa, keyingi gomologda biron burchak ostida qo'shilishi bilan tushuntirilgan. Alkil zanjirining uzayishi C-O bog'ning qo'shimcha tortilishiga va natijada uning dipol momentining oshishiga, bu esa o'z navbatida gomologik qatorda C-O valent tebranish chastotasining oshishiga sabab bo'ladi. Alkil zanjir yetarlicha uzayganda uning keyingi uzayishi C-O bog' parametriga ta'sir ko'rsatmaydi, shuning uchun 8XA dan yuqori gomologlarda C-O valent tebranish chastotalari deyarli bir xil. Kristall holatdagi XA lar spektrlarida $1180-1340\text{ cm}^{-1}$ sohada CH₂ guruhlarining buralma va elpig'ich tebranishlari polosalari seriyasi kuzatiladi. Smektik va xolesterik fazalarda bu seriyada polosalar intensivligi keskin kamayib, faqat ularning izlari qoladi, hamda bu sohada maksimumi 1250 cm^{-1} da joylashgan bitta keng intensive polosa paydo bo'ladi. Izotrop suyuqlikda bu sohada faqat shu polosa kuzatiladi. Bu seriya polosalari chastotalari va intensivliklarining turli fazalardagi o'zgarishlarini tushuntirish uchun [26] ishda Zbindenning bog'langan garmonik ostsillyatorlarning yarim miqdoriy nazariyasi [27] qo'llanilgan. Yaqinlashish sifatida uchlari mahkamlangan zanjir modeli olingan. Smektik va xolesterik fazalarda bir qism

molekulalar uchun xuddi kristall holatidagidek CH_2 guruhlar ta'siri saqlanadi. Lekin 1250 cm^{-1} polosaning mavjudligi ko'pchilik molekulalar uchun ikkala uchlari ham mahkamlangan yoki bir uchi mahkamlangan zanjir modeli to'g'riroq ekanligini ko'rsatadi. Izotrop suyuqlik uchun uchlari mahkamlangan zanjir modeli to'g'ri keladi.

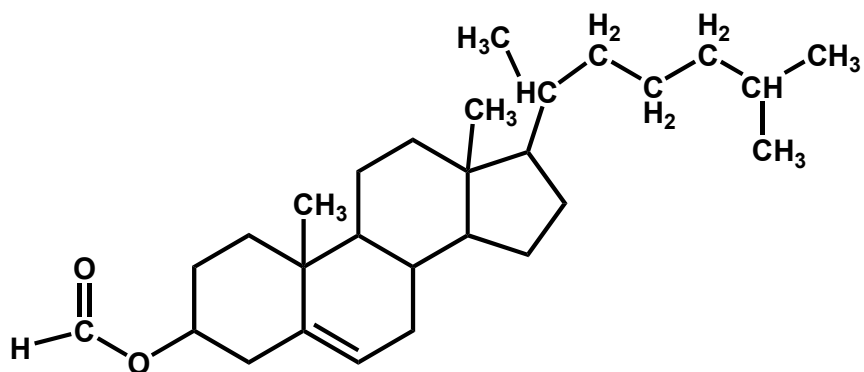
Shuni e'tiborga olish kerakki, Zbinden nazariyasida [27] uchlari erkin yoki mahkamlangan zanjirlar modeli ikkita chegaraviy holatlardir. Real holda molekuladagi zanjirlarning uchlariidagi guruhlar bilan ta'siri keng chegaralarda o'zgaradi.

Yuqorida bayon qilinganlardan ko'rinadiki, XA larni tebranma spektroskopiya metodi bilan o'rgansh bo'yicha tadqiqotlar sistemali xarakterga ega bo'lmagan, bu esa umumlashgan xulosalar chiqarishga imkon bermagan. XA lar tebranish spektrlari to'liq interpretatsiya qilinmagan, 298 K dan past temperaturalarda o'rganilmagan. Bundan tashqari yuqorida ko'rsatilgan tadqiqotlar o'tkazilayotgan paytda XA larning molekulyar va kristall strukturasi ma'lum emas edi. Bu esa mualliflarga XA larning strukturaviy va spektral xossalari o'rtasidagi bog'lanishlarni o'rnatishga imkon bermagan.

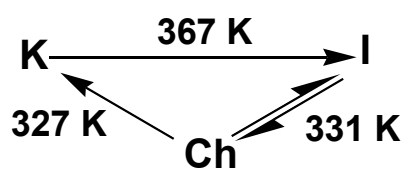
1.6. Xolesterilformiatni IQ spektroskopiya usuli bilan o'rganish

Xolesterilformiat (1XA) xolesteril alkanoatlari gomologik qatorining birinchi a'zosi bo'lib, uning strukturaviy formulasi 1.10-rasmda keltirilgan.

1XA fazaviy o'tishlari sxemasi [15] 1.11-rasmda keltirilgan (K - qattiq kristall, I - izotrop suyuqlik, Ch - xolesterik fazalar). Ko'rinadiki, 1XA faqat izotrop suyuqlik holatidan sovutilganda paydo bo'ladigan monotrop xolesterik suyuq kristall fazasiga ega. 1XA ning bunday monotrop suyuq kristall fazaga



1.10-rasm. 1XA ning strukturaviy formulasi.

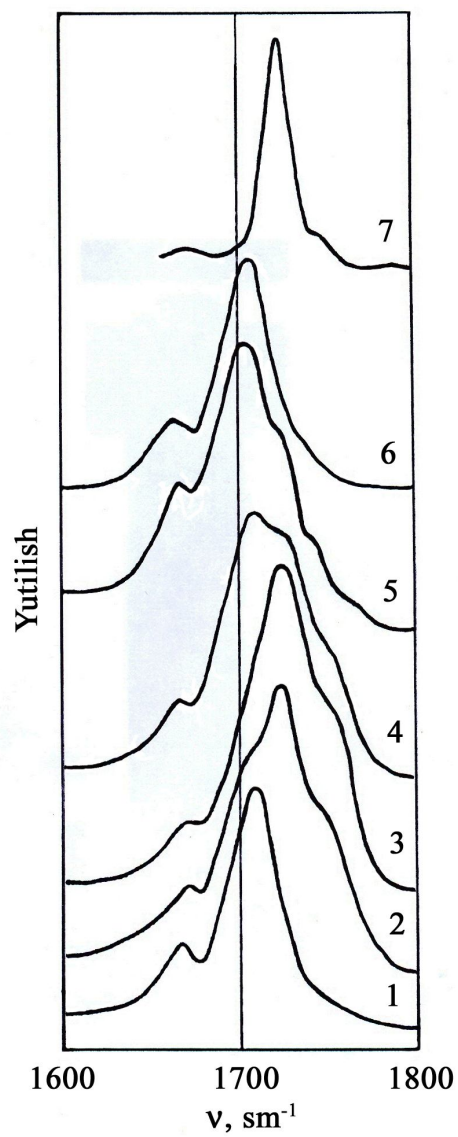


1.11-rasm. 1XA fazaviy o'tishlari sxemasi.

ega bo'lishi ko'p jihatdan molekulalararo o'zaro ta'sirlar bilan aniqlanishini taxmin qilish mumkin. Bu masalaga oydinlik kiritish uchun [28-29] ishlarda 1XA IQ spektroskopiyasi usuli bilan o'rganilgan, chunki IQ spektrlar turli fazalardagi molekulalararo o'zaro ta'sirlar to'g'risida muhim ma'lumotlar beradi. 1XA ning 293-400 K temperatura intervalida qattiq kristall, izotrop suyuqlik, xolesterik suyuq kristall fazalarining va CCl_4 dagi 0,1 mol/l konsentratsiyali eritmasining 400-4000 cm^{-1} sohadagi IQ yutilish spektrlari UR-20 spektrofotometrida olindi. Turli temperaturalardagi IQ spektrlar "Xitachi" (Yaponiya) firmasining isitish kamerasi va temperatura stabilizatori (aniqligi 0,5 K) yordamida olindi.

Fazaviy o'tishlarda asosiy spektral o'zgarishlar $\text{C}=\text{O}$ bog'lanishning valent tebranishlari sohasi (1700-1750 cm^{-1}) da kuzatildi.

1.12-rasm va 1.2-jadvaldan ko'rinadiki, xona temperaturasida (293 K) qattiq kristall fazada bu sohada intensivligi yuqori bo'lgan 1705 cm^{-1} polosa kuzatiladi. Qattiq kristall isitilganda 1725 va 1740 cm^{-1} da ikkita yangi polosalar paydo bo'ladi. Izotrop suyuq holatga o'tilganda bu polosalar maksimumi intensivligi oshadi, 1705 cm^{-1} dagi polosa intensivligi esa kamayadi. Izotrop suyuqlik sovutila boshlaganda 1705 cm^{-1} dagi polosa intensivligi oshib, 1725 va 1740 cm^{-1} dagi polosalar intensivligi kamaya boradi. Xolesterik fazada 1705 va 1725 cm^{-1} dagi polosalar intensivligi taxminan teng. Qattiq kristall holatga o'tilib namuna sovutila borsa 1705 cm^{-1} dagi polosa intensivligi yanada oshib, 1725 va 1740 cm^{-1} dagi polosalar intensivligi yanada kamayadi. Xona temperaturasi (293 K) dagi kristall holatda intensivligi yo'qori bo'lgan 1705 cm^{-1} va intensivligi o'rtacha bo'lgan 1725 cm^{-1} va intensivligi past bo'lgan 1740 cm^{-1} polosalar kuzatiladi. Bir qancha vaqtdan keyin (bir-ikki sutka) spektrda 1725 va 1740 cm^{-1} dagi polosalar yo'qoladi va faqat 1705 cm^{-1} dagi intensiv polosa qoladi. 1XA ning CCl_4 dagi 0,1 mol/l konsentratsiyali eritmasining 293 K dagi IQ yutilish spektrida bu sohada 1725 cm^{-1} da bitta intensivligi yuqori va 1740 cm^{-1} da intensivligi past polosalar kuzatiladi.



1.12-rasm. 1XA ning IQ yutilish spektrlari:

- 1 - K (293 K), 2 – K (363 K), 3 - I (383 K),
 4 - Ch (329 K), 5 – K (293 K, sovutilgan vaqtda),
 6 – K (293 K, sovutilgandan bir sutka keyin),
 7 - CCl₄ dagi eritma (293 K).

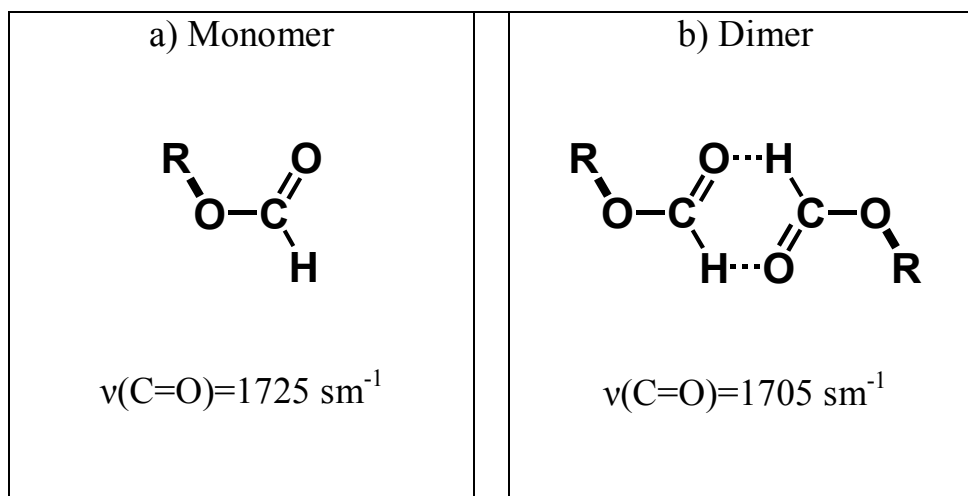
C=O valent tebranishlar polosasining CCl_4 dagi 1725 cm^{-1} dan past chastotalar tomonga siljishini molekulalararo o'zaro ta'sirlar bilan tushuntirish mumkin, chunonchi C=O valent tebranishlarining bunday past chastotalar tomonga siljishi vodorod boglanish ta'sirida ro'y berishi mumkin [13]. Bundan 1XA da C=O...H-C tipidagi molekulalararo vodorod bog'lanish borligini taxmin qilish mumkin.

1.2-jadval. 1XA ning turli fazalarida $\nu(\text{C=O})$ polosa chastotalari (cm^{-1} da) va nisbiy intensivliklari

K (293 K)	K (363 K)	I (383 K)	Ch (329 K)	CCl_4 dagi eritma (293 K)
1705 yuqori	1705 yuqori	1705 past	1705 yuqori	-
-	1725 yuqori	1725 yuqori	1725 yuqori	1725 yuqori
-	1740 o'rtacha	1740 yuqori	1740 o'rtacha	1740 past

Haqiqatan ham, CCl_4 ni yetarlicha neytral erituvchi deb hisoblab, 1XA ning CCl_4 dagi eritmasi spektridagi 1725 cm^{-1} dagi polosani vodorod bog'lanishga kirishmagan C=O guruh tebranishiga tegishli deyish mumkin (1.13a-rasm). Suyuq holatda 1725 cm^{-1} polosadan past chastotalar tomonda 1705 cm^{-1} da intensivligi pastroq polosa ham kuzatiladi. Bu polosani vodorod bog'lanishga kirishib, dimerlar hosil qilgan C=O guruh tebranishiga tegishli deyish mumkin (1.13b-rasm). Demak, izotrop suyuqlik holatidayoq molekulalarning bir qismi vodorod bog'lanishga kirishib, dimerlar hosil qiladi. IQ spektrlardan ko'rinadiki, suyuq kristall holatda monomerlar va dimerlar soni taxminan teng. Qattiq kristall holatda ko'pchilik molekulalar vodorod bog'lanishga kirishadi. Bir qancha vaqtdan keyin qattiq kristall spektrida 1725 cm^{-1} polosaning yo'qolishi hamma molekulalarning dimerlanishini ko'rsatadi (stabil kristall modifikatsiya). Tez kristallanishda molekulalar to'liq

dimerlanishga ulgurishmaydi, natijada dimerlar bilan bir qatorda monomerlar ham mavjud bo'lgan metastabil kristall modifikatsiya hosil bo'ladi.



1.13-rasm. 1XA monomeri va dimeri (R – xolesterin yadrosi).

1XA da $\text{C=O}\dots\text{H-C}$ tipdagi molekulalararo vodorod bog'lanish borligi haqidagi taxminni C-O valent va C-H valent tebranishlar IQ polosalarinig ham I-Ch-K fazaviy o'tishlarda past chastotalar tomonga siljishi tasdiqlaydi.

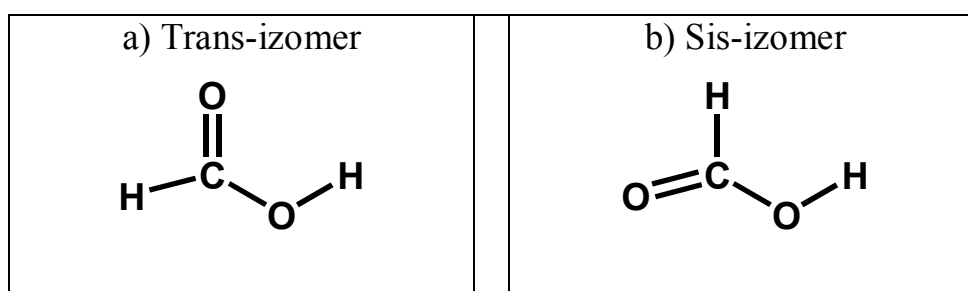
Vodorod bog'lanish energiyasini miqdoriy jihatdan baholash uchun vodorod bog'lanish energiyasining C=O valent tebranishlar polosasinig siljish kattaligiga chiziqli boglanganidan foydalanish mumkin [30]:

$$-\Delta H = 2,5 \cdot 10^2 \frac{\Delta \nu}{\nu},$$

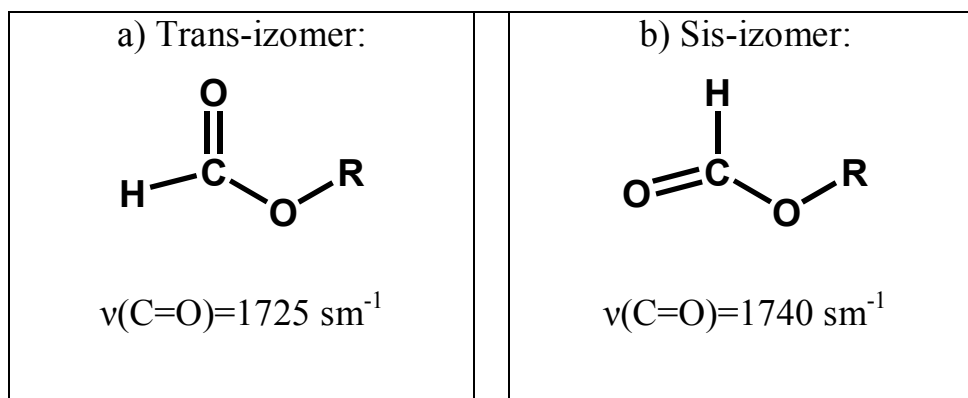
bu erda ΔH - vodorod bog'lanish ental'piyasi (energiyasi), kkal/mol, ν va $\Delta \nu$ - monomerdagi C=O valent tebranish chastotasi va uning dimerda siljishi. Hisoblashlar 1XA dimerlaridagi vodorod bog'lanish energiyasi taxminan 2,9 kkal/mol ga tengligini ko'rsatdi.

C=O valent tebranishlarning 1725 sm^{-1} dan yuqori chastotadagi 1740 sm^{-1} dagi polosaning paydo bo'lishiga ichki molekulyar omillar sababchi bo'lishi kerak. 1XA ning C=O joylashgan efir radikali chumoli kislotasining radikaliga

o'xshashdir. [31] ishda noempirik kvantoximiyaviy hisoblashlar usuli bilan chumoli kislotasining buralma izomerlari uchun batafsil ma'lumot olingan va chumoli kislotasining sis-izomerining C=O valent tebranishi chastotasi trans-izomernikiga qaraganda 50 cm^{-1} ga yuqori bo'lishi aniqlangan edi (1.14-rasm). Shuni hisobga olib, 1XA ning IQ spektrida yuqori temperaturalarda paydo bo'ladigan 1740 cm^{-1} dagi polosa 1XA efir radikalining sis-izomeridagi C=O valent tebranishiga tegishli deb aytish mumkin (1.15-rasm).



1.14-rasm. Chumoli kislotasining buralma izomerlari.



1.15-rasm. 1XA ning buralma izomerlari (R – xolesterin yadrosi).

Molekulalarning fazoviy tuzilishlarini, ya'ni buralma izomerlarini va ularning moddaning fizikaviy va ximiyaviy xossalariga ta'sirini o'rganuvchi fan konformatsion tahlil deb ataladi. Konformatsion tahlil rentgenostrukturaviy

tahlil, elektronografiya, termodinamik usullar, dielektrik o'lchashlar, ultratovush yutilishi, YaMR spektroskopiya, mikroto'lqin spektroskopiya, infraqizil spektroskopiya va kombinatsion sochilish spektroskopiya kabi tajribaviy usullar va kvantoximiyaviy nazariy hisoblash usullari orqali amalga oshirilishi mumkin [14].

Buralma izomerlarning fazoviy tuzilishidagi va simmetriyasidagi farq molekulalarning boshqa xossalari bo'yicha ham farqlanishiga olib keladi. Buralma izomerlar uchta o'zaro perpendikulyar o'qlar atrofida aylanishda har xil inersiya momentlariga ega bo'ladi va shuning uchun ular har xil aylanma energetik sathlar to'plamiga ega bo'ladi. Tebranishlar chastotasi va energiyasi tebranuvchi massalarning fazodagi nisbiy joylashishiga bog'liq bo'lgani uchun buralma izomerlar har xil tebranish sathlariga ega bo'lishadi.

Ichki aylanish natijasida buralma izomerlar dinamik muvozanatda bo'lishadi, ya'ni bir-biriga o'tib turishadi. Har bir turg'un konformatsiyaning yashash vaqti 10^{-10} s tartibda bo'ladi. Bu vaqt ichida molekula o'zining tebranish holatini yuz, hatto ming marta ozgartirishga ulguradi. Boshqacha aytganda, energiyaning tebranish sathlari orasidai o'tishlar chastotasi (10^{12} - 10^{14} c^{-1} tartibda) molekulaning bir buralma izomer shaklidan boshqasiga o'tish chastotasi (10^{10} c^{-1} tartibda) dan ancha katta. Shuning uchun infraqizil spektroskopiya va kombinatsion sochilish spektroskopiya usullari mavjud bo'lishi mumkin bo'lgan barcha buralma izomerlarning spektrlarini olishga va o'rganishga imkon beradi. Bu spektrlar nafaqat konformatsiyalarning geometriyasi, atomlar orasidagi elastik kuchlar va tebranma energetik sathlar haqida ma'lumot beradi. Tebranma spektrlardagi ma'lum bir buralma izomerlarning konsentratsiyalariga proporsional bo'lgan polosalar intensivliklarining temperaturaga bog'liqligini tadqiq qilib, konformatsion muvozanatlarni ham, ya'ni molekula ichki aylanish xarakterini ham o'rganish mumkin.

Xolesterilformiatdagi C=O valent tebranish trans- va sis-izomerlarda kislorod atomining fazoda har xil nisbiy joylashishi sababli har xil chastotaga ega bo'ladi. Bu tebranishlarning IQ yutilish spektrida kuzatiladigan polosalari ularning nisbiy intensivliklarining temperaturaviy bog'liqliklari bo'yicha konformatsion muvozanatni o'rganish, ya'ni buralma izomerlarning nisbiy turg'unligini va ularning aralashmadagi konsentrasiyalarini aniqlash uchun ishlatilishi mumkin.

Xolesterilformiatning turli fazalaridagi dimerlar, trans- va sis-izomerlarning nisbiy konsentrasiyalari 1.3-jadvalda keltirilgan.

1.3-jadval. Xolesterilformiatning dimerlari va trans- va sis-izomerlari nisbiy miqdori (% larda)

Faza yoki erituvchi	T, K	Dimer	Monomer, trans-izomer	Monomer, sis-izomer
CCl ₄	293	-	90	10
K	293	100	-	-
K	363	28	50	22
I	383	20	50	30
Ch	329	45	37	18

1.3-jadvaldan ko'rinadiki, CCl₄ dagi eritmada xolesteril formiat 90% trans-izomerli, 10% sis-izomerli monomerlardan tashkil topgan. 293 K da xolesteril formiatning qattiq kristall fazasi esa 100% dimerlardan tashkil topgan. Qattiq kristall fazada 363 K da, izotrop suyuqlik fazada (383 K da) va xolesterik fazada (329 K da) dimerlar, trans-izomerli monomerlar va sis-izomerli monomerlarlar aralashmasidan iboratki, ularning nisbiy miqdori, ya'ni aralashmaning muvozanat tarkibi asosan fazadan emas, balki temperaturadan bog'liq. Chunonchi, qattiq kristall fazada temperatura oshishi bilan dimerlar buzilib, monomerlar, ularning ham sis-izomerlari paydo bo'la boshlaydi va 363

K da faqatgina 28% dimerlar qoladi, monomerlarning 50% i trans-, 22% i sis-izomerlardan iborat bo'ladi. Temperatura 20 gradusga ko'tarilib 383 K ga yetganda, dimerlar yanada kamayadi, trans-isomerli monomerlar miqdori o'zgarmagan holda, sis-izomerlar miqdori oshadi. Namuna sovutilib, uning temperaturasi 329 K bo'lganda, dimerlar miqdori 45% gacha ko'payadi, monomerlar miqdori esa 55% gacha kamayadi va ularning 37% i trans-, 18% i sis-izomerlardan iborat bo'ladi.

Agar muvozanatli aralashmada ikkita buralma izomer mavjud bo'lsa, u holda tegishli polosalar intensivligi buralma izomerlar soniga proporsional deb quyidagicha yozish mumkin [14]:

$$\ln \frac{D_1}{D_2} = -\frac{\Delta E}{RT} + const ,$$

bu yerda D_1 va D_2 – izomerlarga tegishli bo'lgan polosalarning optik zichliklari. Agar o'lchashlar ikkita T_1 va T_2 temperaturalarda o'tkazilgan bo'lsa, u holda [14]

$$\Delta E = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \left[\ln \left(\frac{D_1}{D_2} \right)_{T_2} - \ln \left(\frac{D_1}{D_2} \right)_{T_1} \right] \quad (1.1)$$

formuladan buralma izomerlar energiyalarining farqini,

$$k = \frac{D_1}{D_2} \cdot \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \quad (1.2)$$

formuladan muvozanat doimiysini topish mumkin, bu yerda ε_1 va ε_2 – polosalarning molyar yutilish koeffitsiyentlari.

(1.1) va (1.2) formulalar bo'yicha hisoblashlar xolesterilformiatning ikkita izomerlari energiyalari farqi $\Delta E=578$ J/mol ga, muvozanat konstantasi 363 va 383 K da taqriban $k=2$ ga teng ekanligini ko'rsatdi.

Ko'rinadiki, xolesterilformiatning ikki izomerini ajratib turuvchi energetik baryer ancha kichik. Bitta bog' atrofida aylanishga to'g'ri keluvchi issiqlik energiyasining o'rtacha qiymati RT ga va xona temperaturasi $T=293$ K da 2,4

kJ/mol ga teng. Bu qiymat xolesteril ormiat izomerlari ichki aylanish potensial energiyalari farqidan taqriban 4 marta katta. Shuning uchun bu izomerlar bir-biriga oson o'tib turishi kerak. Faqat $RT < 578$ J/mol bo'ladigan $T = 70$ K dan past temperaturalardagina bu izomerlarning energetik jihatdan afzal bo'lgan bittasi stabilizatsiyalanishi kerak. $T = 70$ K dan yuqori temperaturalardagi qattiq kristall, suyuq kristall va izotrop suyuqlik holatlarida buralma izomerlar dinamik muvozanatda bo'lishi, ya'ni bir-biriga juda tez o'tib turishi va xolesteril formiat bu ikkita izomerlarning muvozanatli aralashmasidan iborat bo'lishi va uning hamma xossalari ana shu aralashmaning xossalari bilan aniqlanishi kerak.

Xolesterilformiatning IQ spektrlari ko'rsatadiki, haqiqatan ham yuqori temperaturalardagi qattiq kristall, suyuq kristall va izotrop suyuqlik holatlarda xolesteril formiatning trans- va sis-izomerlari dinamik muvozanatda bo'lishadi. Lekin ularning nisbiy miqdori temperaturaga bog'liq (1.3-jadvalga qarang). 363 va 383 K temperaturalarda muvozanat konstantasi k_2 ga teng, ya'ni har ikkita trans-izomer molekulasi bitta sis-izomer molekulasiga to'g'ri keladi.

Xolesterilformiat molekulasida murakkab tuzilishga ega, uning izomerlari hech qanday simmetriyaga ega emas va ularning hech biri boshqasidan tartibli va zich joylashishda, ya'ni molekulyar kristall panjara hosil qilishda afzallikka ega emas. Unda hamma agregat holatlarda, gaz, suyuqlik, suyuq kristall va hatto qattiq kristall holatlarda bir-biridan energiyalari bilan kam farq qiladigan izomerlar saqlanishi kerak.

Lekin xona temperaturalarida xolesterilformiatning IQ spektrlarida trans- va sis-izomerlarga tegishli 1725 va 1740 cm^{-1} polosalar kuzatilmaydi. Buning sababi xolesterilformiat molekulasida orasida vujudga keladigan vodorod bog'lanishlardir. Bunda qo'shni molekulalar bilan vodorod boglanish uchun qo'lay bo'lgan bitta trans-izomer stabilizatsiyanadi va vodorod bog'lanishga kirishgan $\text{C}=\text{O}$ guruhining $\nu(\text{C}=\text{O})$ tebranishlari 1705 cm^{-1} da kuzatiladi. Xolesterilformiat qizdirilganda vodorod bog'lanishlar uzila boshlaydi va bir vaqtning o'zida trans- va sis izomerlar paydo bo'ladi.

1XA kristallaridagi molekulalararo vodorod bog'lanishlar molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlarining oshishiga, bu esa o'z navbatida 1XA erish temperaturasi oshishiga olib keladi. 1XA ning qizdirilganda mezofaza hosil qilmasdan birdan izotrop suyuqlikka o'tishini bu erish temperaturasi 1XA ning mezomorf xususiyatini namoyon qilishi mumkin bo'lgan temperaturalar sohasidan yo'qorida yotishi bilan tushuntirish mumkin.

1.7. Tadqiqot maqsadi va vazifalari

Shunday qilib, yo'qoridagilardan suyuq kristallarning molekulyar va kristall tuzilishini, molekulalararo o'zaro ta'sirlarini tizimli ravishda o'rganib, molekulyar struktura, molekulalararo o'zaro ta'sirlar va mesomorf xossalarni o'rtasidagi bog'lanishni o'rnatish suyuq kristallar fizikasi va ximiyasining dolzarb vazifasi ekanligi kelib chiqadi. Xolesterin alkanoatlari ma'lum temperatura intervallarida smektik va xolesterik suyuq kristall xossalariga ega. Lekin xolesterin alkanoatlari strukturalari va molekulalararo o'zaro ta'sirlari turli fazalarda, keng temperatura intervallarida tizimli va to'liq o'rganilmagan. XA gomologik qatorining issiqlik xossalarida boshqa gomologik qatorlarda kuzatiladigan gomolog nomeridan bog'liq umumiy qonuniyatlar kuzatilmaydi.

Tadqiqot maqsadi – xolesterin alkanoatlari gomologik qatorining 1-8 a'zolari molekulalararo o'zaro ta'sirlari bilan ularning suyuq kristall xossalari o'rtasidagi bog'lanishni o'rnatishdan iborat.

Bu maqsadga erishish uchun quyidagi tadqiqot vazifalari qo'yildi:

1. Xolesterin alkanoatlari gomologik qatorining 1-8 a'zolari molekulyar tuzilishi va molekulalararo o'zaro ta'sirlarini yarim empirik kvantoximiyaviy hisoblashlar yordamida aniqlash.

2. Hisoblash natijalarini xolesterilformiatni infraqizil spektroskopiya usuli bilan o'rganish natijalari bilan solishtirib, xolesterin alkanoatlari gomologik

qatorining 1-8 a'zolarining molekulalararo o'zaro ta'sirlari bilan mesomorf xossalari o'rtasidagi bog'lanishni o'rnatish.

I bob bo'yicha xulosa

1. Suyuq kristallarning molekulyar va kristall tuzilishini, molekulalararo o'zaro ta'sirlarini tizimli ravishda o'rganib, molekulyar struktura, molekulalararo o'zaro ta'sirlar va mesomorf xossalari o'rtasidagi bog'lanishni o'rnatish suyuq kristallar fizikasi va ximiyasining dolzarb vazifasidir.

2. Xolesterin alkanoatlari xolesterik suyuq kristallarning eng muhim vakillaridan biri bo'lib, ular amalda keng qo'llaniladi va muhim biologik obyektlardan sanaladi. Lekin hozirgacha ularning turli fazalardagi strukturasi va molekulalararo o'zaro ta'sirlari to'liq o'rganilmagan.

3. IQ spektroskopiya usuli bilan xolesterin alkanoatlari gomologik qatorining birinchi a'zosi bo'lgan xolesterilformiat (1XA) ning qattiq kristall fazasi xona temperaturasida (293 K) vodorod bog'lanishlar yordamida hosil bo'lgan assosiatlardan (dimerlardan) tashkil topishini, yuqori temperaturalarda qattiq kristall, suyuq kristall va izotrop suyuq fazalarda dimerlardan va trans- va sis-izomerli monomerlardan tashkil topishi aniqlandi. 1XA kristallaridagi molekulalararo vodorod bog'lanishlar molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlarining oshishiga, bu esa o'z navbatida 1XA erish temperaturasining oshishiga olib keladi. 1XA ning qizdirilganda mezofaza hosil qilmasdan birdan izotrop suyuqlikka o'tishini bu erish temperaturasi 1XA ning mezomorf xususiyatini namoyon qilishi mumkin bo'lgan temperaturalar sohasidan yo'qorida yotishi bilan tushuntirish mumkin.

II BOB. KVANTOXIMIYAVIY HISOBLASHLAR VA ULARNING DASTURIY TA'MINOTI

2.1. Kvantoximiyaviy hisoblashlar

2.1.1. Kvant ximiyasi

Kvant ximiyasi — nazariy ximiyaning bir bo'limi bo'lib, u ximiyaviy birikmalarning tuzilishi, fizik-ximiyaviy xossalarini kvant nazariyasi, xususan, kvant mexanika qonuniyatlari asosida o'rganadi. Kvant ximiyasi elementlarning valentligi, atomlararo ximiyaviy bog'ning tabiati, molekulalarning spektroskopik, elektrik, magnit xossalari, reaksiya faolligi va tuzilishi masalalarini tahlil qiladi. Shu nuqtai nazardan kvant ximiyasi fizika va ximiya fanlari o'rtasidagi nazariy (mustaqil) fan hisoblanadi [32].

Kvant ximiyasining vazifasi — ximiya muammolarini hal qilishda nazariy va hisoblash bo'yicha kvant mexanikasining matematik uslublaridan foydalangan holda ximiyaviy moddalarning tuzilishini o'rganib, maqbul xossali ximiyaviy birikmalar olish usullarini tanlab berishdan iborat.

Molekulalarning tuzilishi, atomlararo ximiyaviy bogning tabiatini hisoblash yo'li bilan aniqlashda shveysar fizigi V. Pauli prinsipi asosida avstriya fizigi E. Shredinger tenglamasining yechimi topiladi. Agar tizimning to'liq funksiyasi analitik ko'rinishda ma'lum bo'lsa, molekulalarning har xil fizik-ximiyaviy tavsiflarini topish mumkin. Afsuski, 2 va undan ortiq o'zgaruvchanli tizimlar uchun Shredinger tenglamasining yechimi topilgan emas. Shuning uchun murakkab molekulalarning fizikximiyaviy xossalari, tuzilishini kvant mexanikaning matematik qurilmasi yordamida o'rganishda kvant ximiyasining bir nechta nazariyalari taklif qilingan. 1927 yilda V. Geytler va F. Londonlar asos solgan va 1930 yillarda amerika fiziklari J. Sleyter, L. Polinglar tomonidan

rivojlantirilgan valent maydon nazariyasi; 1929 yilda nemis fizigi X. Betening kristall va maydon nazariyasi va amerika fizik-ximiyagari R. Malliken, F. Gundlar taklif qilgan molekulyar orbital (MO) nazariyalar shular jumlasidandir. Hozirgacha o'tkazilgan nazariy hisoblashlar molekulalarning tuzilishi qay darajada murakkabligidan qat'iy nazar MO nazariyasi qoniqarli natijalar berishini ko'rsatdi. MO nazariyasi bo'yicha molekuladagi har bir elektron molekulani tashkil qilgan atom yadrolari va boshqa elektronlarning elektromagnit maydoni ta'sirida bo'ladi. Agar sistemada bitta atom yadrosi bo'lsa, uning elektron tuzilishi atom orbital (AO) nazariyasi asosida tushuntiriladi. AO nazariyasi o'z navbatida MO nazariyasining xususiy holati hisoblanadi. MO nazariyasi bir elektronli yaqinlashishga asoslangan. Bunda har bir elektron o'zicha aldama mustaqil zarracha bo'lib, o'ziga xos to'lqin funksiyasi bilan ifodalanadi. Bunda bir elektronli molekulyar orbitalga atom orbitalining chiziqli kombinatsiyasi (AOCHK) deb qaraladi. (AOCHK — MO — yaqinlashish). Hozirgi zamon rivojlangan hisoblash texnikasida molekulalarning energetik, magnit va boshqa xossalarini kvant ximiyasi nazariyasi asosida o'rganish uchun bir necha maxsus dasturlar ishlab chiqilgan. Bunday dasturlar kompyuter yordamida tahlil qilinib, molekulalarning geometrik holati, atomlardagi elektron zichligi qiymati, atomlararo masofa va boshqa kattaliklar hisoblab chiqiladi. Natijada molekulaning tuzilishi, uning reaksiya faolligi o'rganiladi. Nazariy hisoblashlar asosida yangi, maqbul xossali ximiyaviy birikmalarning tarkibi aniqlanadi va ularni olish usullari ishlab chiqiladi. O'zbekistonda kvant ximiyasi sohasidagi nazariy ishlar va ularni amaliyotga qo'llash bo'yicha ilmiy izlanishlar akad. N. A. Parpiyev va uning shogirdlari rahbarlik qilayotgan ilmiy jamoalarda davom ettirilmoqda [32]. Kvant ximiyasi usullari molekulyar biologiyada, masalan, biologik membranalar molekulalarini hisoblashda, muskullar va boshqalarni modellashtirishda qo'llaniladi. Kvant ximiyaviy hisoblashlar nazariy fizika usullari yordamida olingan ma'lumotlar bilan birgalikda materialshunoslikda elektr va magnit

xossalari oldindan belgilab olingan qotishmalar, yarimo'tkazgichlar, kompozitsion materiallar va boshqalar olishda qo'llaniladi.

2.1.2. Kvantoximiyaviy hisoblashlar

Ma'lum va noma'lum molekulalarning geometrik tuzilishini, energiyasini va boshqa xossalari aniqlashga imkon beruvchi hisoblashlar ximiyaviy va fizikaviy tadqiqotlarning yangi muhim usuliga aylanib bormoqda [33-34]. Bu hisoblashlar kvant ximiyasiga asoslanadi. Hozirgi zamon kvant ximiyasi asosida esa stasionar holatlar uchun Shredenger tenglamasi yotadi. Uni odatda adiabatik yaqinlashishda, ya'ni yadro va elektron to'lqin funksiyalarini ajratish hamda yadrolar va elektronlar harakatlari uchun tenglamalarni alohida yechish mumkin degan farazda yechish mumkin.

Lekin bunday yaqinlashishda ham Shredenger tenglamasini faqat bir elektronli sistemalar uchungina aniq yechish mumkin. Shuning uchun kvantoximiyaviy hisoblashlarda taqribiy usullar ishlatiladi. Ular orasida Xartri-Fok usuli, ya'ni o'zaro muvofiqlashgan maydon usuli keng tarqaldi. Bu usulda har bir elektron atom yadrolari maydonida va boshqa elektronlarning effektiv maydonida harakatlanadi deb qaraladi.

Amalda yarim empirik va noempirik usullardan foydalaniladi. Ular bir-biridan elektronlarning o'zaro va atom yadrolari bilan ta'sirlashuvini tavsiflaydigan matrisa elementlarini hisoblash metodikasi bilan farq qiladi. Yarim empirik usullarda bu maqsadda taqribiy empirik formulalar va atomlarning ma'lum bo'lgan parametrlari ishlatiladi. Noempirik usullarda esa matrisa elementlari bevosita analitik hisoblanadi. Shunga qaramasdan, noempirik usullar ham taqribiydir. Buning sababi foydalaniladigan bazis to'liq emasligidir.

Keyingi yillarda kvant ximiyasida hisoblash usullari juda tez sur'atlar bilan rivojlandi. Natijada geometrik strukturalarni, dipol momentlarni va

tebranish chastotalarini hisoblash imkoniyatlari paydo bo'ldi. Tajriba yo'li bilan olish mumkin bo'lmagan natijalarni ham kvantoximiyaviy hisoblash yo'li bilan aniqlash imkonini beradigan va juda tez ishlaydigan kompyuterlar paydo bo'lishi bilan bu sohaga qiziqish yanada kuchaydi. Kvantoximiyaviy hisoblash usullar takomillashtirilib, ulardan bugungi kunda murakkab sistemalarning tuzilish mexanizmlari to'g'risida ma'lumot olish uchun keng foydalanilmoqda .

Kvantoximiyaviy hisoblashlar natijasida tajribalardagi spektrlarini tekshirish orqali turli agregatlarning molekulyar xarakteristikalarini aniqlash imkoniyatlari paydo bo'ldi, bundan tashqari agregatlangan birlashmalarda molekulalarning fazoviy tuzilishini va oriyentasiyasini aniqlash imkoniyatini beradigan usullar yaratildi. Shunday qilib, molekulalararo komplekslar modelida tajriba natijalarini nazariy hisoblashlar orqali tushuntirish bugungi kunda gaz va suyuq holatlar fizikasining eng dolzarb vazifalaridan biri bo'lib qoldi.

Suyuq muhitlarda, tanlab olingan ob'yektlar uchun vodorod bog'lanish va van-der-vaals molekulalararo o'zaro ta'sirlar orqali hosil bo'ladigan molekulyar agregatlarni o'rganishda yangi eksperimental tadqiqotlar va kvantoximiyaviy hisoblashlar o'tkazish yo'li bilan ularning "spektri – tuzilisi – xossalari" orasidagi bog'lanishlarni o'rnatish hamda molekulalararo o'zaro ta'sirlarni, molekulalar agregatlanishini va ularni o'rab turgan muhitning molekulaning spektral parametrlariga ta'sirini o'rganish juda katta amaliy ahamiyatga ega.

Amaliy masalalarni kvantoximiyaviy hisoblashlar o'tkazish orqali hal qilish jarayonida quyidagi masalalarga e'tibor qaratish talab etiladi:

- tayyor dasturlar asosida o'tkaziladigan kvantoximiyaviy hisoblashlar usulini tanlab olish;
- molekulaning termodinamik va spektroskopik parametrlarini aniqlaydigan zamonaviy kvantoximiyaviy hisoblashlarning aniqlik darajasi;
- molekulyar tuzilishni o'rganishda va amaliyotda kvantoximiyaviy hisoblashlar natijalaridan foydalanish darajasi.

Spektroskopik usullar va kvantoximiyaviy hisoblashlar bir-birini to'ldirgan holda o'rganilayotgan obyekt haqida to'liq ma'lumot olish imkoniyatini yaratadi.

2.1.3. Xartri-Fok usuli

Zarracha holatini ta'riflashda, zarrachaning har bir ondagi fazodagi koordinitalarining aniq qiymatlari va impulsning o'qlar bo'yicha tashkil etuvchilarining aniq qiymatlarini aniqlash tamoyilidan kelib chiqiladi. Shu bilan uning harakat trayektoriyasini ifodalovchi chiziqni ko'rsatishi mumkin bo'ladi [35].

Real zarrachalar – mikroobyektlar (elektron, atom, molekulalar)ni ularning maxsus tabiatiga ko'ra va fizikada ularga mos keluvchi obyektlarning mavjud emasligi tufayli tariflash mumkin emas. Mikroobyektlarning koordinata va impulsni bir vaqtda o'lchash paytida ularning qiymatlarida xatoliklar (aniqmasliklar) ro'y beradi. Bu xatoliklar bir vaqtda istalgan kichik bo'lishi mumkin emas va koordinata qanchalik kichik xatolik bilan o'lchansa, shunchalik katta xatolik bilan impuls o'lchangan bo'ladi. Mikroobyektlarning fazoda taqsimoti ehtimollik xarakteriga ega va nihoyat, ular to'lqinlar nazariyasining formulalari bilan yo'ziladi. Bu masalani, xuddi klassik mexanikadagi Nyutonning ikkinchi qonuni o'ynagan rol kabi, Shredinger tenglamasi asosidagi kvant mexanikasi yechadi [35].

Kvanto-ximiyaviy hisoblashlarni o'tkazish vaqtida juda katta integrallarni yechishga to'g'ri keladi. Buning mazmuni shundan iboratki, hisoblashlar siklik ravishda o'tkaziladi, ya'ni kompyuter ta'minlashi mumkin bo'lgan chegaraviy aniqlikka ega bo'lmaguncha jarayon takrorlanaveradi. Hisoblash usullarining eng oddiy usuli – Xartri-Fok usulidir. Bu usulda elektronlar orasidagi korrelyatsion itarishish kuchlari inobatga olinmaydi, faqatgina ularning ta'sirlashishining o'rtacha qiymati hisobga olinadi.

Xartri–Fok usuli bo'yicha hisoblashlar jarayonida har bir zarracha o'zining yaxlitlangan, boshqa zarralar bilan hosil qilgan o'zaro moslashgan maydonida harakatlanadi, ya'ni ko'p zarrali sistema bitta zarrali sistemaga keltiriladi deb faraz qilgan hol uchun Shredinger tenglamasining yaqinlashgan yechimi topiladi. Ma'lumki, Shredinger tenglamasini yechish orqali sistemaning xossalari to'g'risida, jumladan, energetik spektri haqida bir qator ma'lumotlarga ega bo'lish mumkin.

Xartri-Fok usuli 1927 yilda angliyalik fizik olim Duglas Xartri tomonidan taklif qilingan. Uning kamchiliklari V.Fok tomonidan to'g'rilangan. Bu usul elektron zichlikni, molekulaning umumiy energiyasini topishda va kristallarda keng tadbqiq qilinadi.

Molekulyar sistemalar uchun oddiy holda, turli spinga ega bo'lgan elektronlar uchun funksiyaning fazoviy qutblanishi inobatga olinmaydigan Xartri-Fokning chegaralangan usuli tatbiq qilinadi [36]. Molekulaning elektron holati tahlili uchun Born-Oppengeymer yaqinlashishida tanlangan yadro konfiguratsiyasi uchun Shredingerning quyidagi elektron tenglamasini qarash yetarli bo'ladi [37].

$$N_Y (\{r, R\}) = Y_{e_Y} (\{r, R\}).$$

Ko'p elektronli sistema uchun ushbu tenglama yechimi kvant ximiyasida Xartri-Fok tomonidan kiritilgan yaqinlashish asosida topiladi. Xartri-Fok usulida molekulalar N ta elektron to'liq funksiyasi uchun Sleyter determinanti to'lgan molekulyar orbitallar hisobidan tuziladi. Har bir molekulyar orbital bitta elektronni boshqa elektronlar va butun sistema yadrolari maydonida deb faraz qilinadi. Tushunarliki, molekulyar orbitallar ko'p elektronli atomlar nazariyasi bilan bog'liq. Har bir molekulyar orbital molekulaning Fok operatori xususiy qiymatiga teng bo'lgan o'zining energiya qiymati bilan xarakterlanadi. Elektronlar molekulyar orbitallarni energiya oshib borishi tartibida to'ldirib boradi. Yopiq qobiqli molekulalar uchun Xartri-Fok umumiy energiyasi quyidagi tenglik bilan aniqlanadi:

$$E = 2 \sum_1^N \varepsilon_i - \sum_i^N \sum_{j=1}^N [2J_{ij} - K_{ij}] + \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}.$$

Bu tenglikning oxirgi hadi yadrolar itarishining elektrostatik energiyasini beradi. Qolgan hadlar ham atom nazariyasida ko'rsatilgandek ma'noga ega bo'ladi. Energiyani minimizasiya qilishda elektronlar bilan to'ldirilgan molekulyar orbitallar ishtirok etadi. Xartri-Fok usulida yadrolar garmonik tebranishlar chastotalari yadro koordinatalariga nisbatan umumiy energiyadan birinchi va ikkinchi tartibli hosila olish yordamida topiladi. Bu usulning umumiy analitik formulalari yechimini adabiyotdan [38] topish mumkin. Xartri-Fok usulida hisoblashlar olib borish uchun GAUSSIAN, GAMESS va CADPAC [39] va boshqa ko'plab kompyuter dasturlari ishlab chiqilgan.

Xartri-Fok-Rutan sxemasidagi murakkabliklarni kamaytirish uchun juda ko'pchilik holatlarda elektron korrelyatsiya hisobga olinsa, kvantoximiyaviy hisoblashlarning yarimempirik usullarida esa molekulalararo o'zaro ta'sir hisobga olinadi.

Elektron korrelyatsiya - atom yoki molyekulyar sistemalarda barcha elektronlarning harakatini o'zaro bir butunligini xarakterlovchi kattalik. Korrelyatsiya esa o'z navbatida elektronlarning o'zaro elektrostatik itarishishi (Kulon korrelyatsiya) va sistemaning statik afzalliklari (Pauli printsipti) orqali aniqlanadi.

2.2. Kvantoximiyaviy hisoblashlarning dasturiy ta'minoti

Kvantoximiyaviy hisoblashlarda asosiy qurol – bu hisoblash dasturlaridan birontasi o'rnatilgan kompyuterdir. Hozirgi vaqtda bir qancha hisoblash dasturlari mavjud. Ular o'zlarining afzalliklariga va kamchiliklariga ega. Bu dasturlardan ba'zilarini ko'rib chiqamiz.

1. GAMESS dasturi.

Dasturning nomi “General Atomic and Molecular Electronic Structure System” ning bosh harflaridan olingan. Bu dasturning asosiy afzalligi uning boshqa dasturlarga nisbatan yuqori ishlash tezligidir. Bu dastur yordamida noempirik va yarim empirik hisoblashlar o'tkazish, infraqizil yutilish va kombinatsion sochilish spektrlari valent tebranishlari chastotalarini hisoblash, molekulyar xossalarni va erituvchi ta'sirini hisoblash mumkin.

2. Gaussian dasturi.

Bu dastur hozirgi vaqtda noempirik kvantoximiyaviy hisoblashlarni bajarishda eng ommaviydir. Buning sababi bu dasturda juda ko'p kvantoximiyaviy metodikalar amalga oshirilgani va foydalanuvchi interfeysning qo'layligidir. Bu dastur yordamida turli bazislarda noempirik va yarim empirik hisoblashlar o'tkazish, molekulaning juda ko'p xossalarini hamda erituvchi ta'sirini hisoblash mumkin.

3. MOPAC dasturi.

Bu dastur nomi “Molecular Orbital Package” dan olingan bo'lib, u yarim empirik hisoblashlar o'tkazish uchun mo'ljallangan.

II bob bo'yicha xulosa

1. Hozirgi vaqtda kvantoximiyaviy hisoblash usullari keng rivojlanmoqda va qo'llanilmoqda. Bu usullar ma'lum darajada taqribiy bo'lsa-da, ular yordamida moddalarning tuzilishi, fiziko-ximiyaviy xossalari haqida muhim ma'lumotlar olish mumkin. Ayniqsa spektroskopik usullar va kvantoximiyaviy hisoblashlar bir-birini to'ldirgan holda o'rganilayotgan obyekt haqida to'liq ma'lumot olish imkoniyatini yaratadi.

2. Suyuq muhitlarda, tanlab olingan obyektlar uchun vodorod bog'lanish va van-der-vaals molekulalararo o'zaro ta'sirlar orqali hosil bo'ladigan molekulyar agregatlarni o'rganishda yangi eksperimental tadqiqotlar va kvantoximiyaviy hisoblashlar o'tkazish yo'li bilan ularning “spektri – tuzilisi –

xossalari” orasidagi bog’lanishlarni o’rnatish hamda molekulalararo o’zaro ta’sirlarni, molekulalar agregatlanishini va ularni o’rab turgan muhitning molekulaning spektral parametrlariga ta’sirini o’rganish juda katta amaliy ahamiyatga ega.

3. AM1 usuli – bu Dyuar xodimlari bilan ishlab chiqqan yarimempirik usul bo’lib, unda "Iiki atomli differensial qoplanishni hisobga olmaslik" (rus tilida PDDP (prenebrejaniye dvuxatomnim differensialnim perekrivaniyem), inglis tilida NDDO) yaqinlashish qo’llanilgan. Hozirgi vaqtda AM1 usuli (PM3 usuli bilan bir qatorda) yarim empirik usullar ichida eng ishonchli hisoblanadi.

III BOB. KALTA EFIR RADIKALLI XOLESTERIN ALKANOATLARIDAGI MOLEKULALARARO O'ZARO TA'SIRLARNI KVANTOXIMIYAVIY HISOBLASH

3.1. 1-8XA lardagi molekulalararo o'zaro ta'sirlarni kvantoximiyaviy hisoblashlar usuli bilan o'rganish

1-8XA larning umumiy strukturaviy formulasi 1.5-rasmda keltirilgan edi. Ularning fazaviy o'tishlari [14] sxemalari 3.1-rasmda keltirilgan (K - qattiq kristall, I - izotrop suyuqlik, Ch - xolesterik fazalar).

3.1-rasmdan ko'rinadiki, 1-2 va 7-8XA lar faqat izotrop suyuqlik holatidan sovutilganda paydo bo'ladigan monotrop xolesterik suyuq kristall fazaga, 3-6XA lar isitilganda ham, sovutilganda ham kuzatiladigan enantiotrop xolesterik suyuq kristall fazaga ega. 1-8XA larning bunday mezomorf xossalari ko'p jihatdan molekulalararo o'zaro ta'sirlar bilan aniqlanishini taxmin qilish mumkin. Bu masalaga oydinlik kiritishda IQ spektroskopiya katta yordam bergan bo'lardi, chunki IQ spektrlar turli fazalardagi molekulalararo o'zaro ta'sirlar to'g'risida muhim ma'lumotlar beradi. Yuqorida, 1.6-paragrafda, IQ spektroskopiya usuli bilan o'tkazilgan tajribalardan 1XA da molekulalararo vodorod bog'lanishlar mavjudligi haqida xulosa chiqarilgan edi. Lekin 2-8XA lar IQ spektroskopiya usuli bilan, ayniqsa C=O va C-H valent tebranishlari sohasida batafsil o'rganilmagan.

1-8XA larning molekulyar strukturasi va molekulalararo o'zaro ta'sirlariga aniqlik kiritish uchun ularning bitta va ikkita molekulasini uchun hosil bo'lish energiyalari, dipol momentlari va normal tebranishlari kvantoximiyaviy usul bilan hisoblandi. 1-8XA molekulalari juda ko'p (masalan, 1XA 76 ta) atomlardan tuzilgan murakkab molekula bo'lgani uchun kvantoximiyaviy

nXA	Fazaviy o'tishlari	nXA	Fazaviy o'tishlari
1		5	
2		6	
3		7	
4		8	

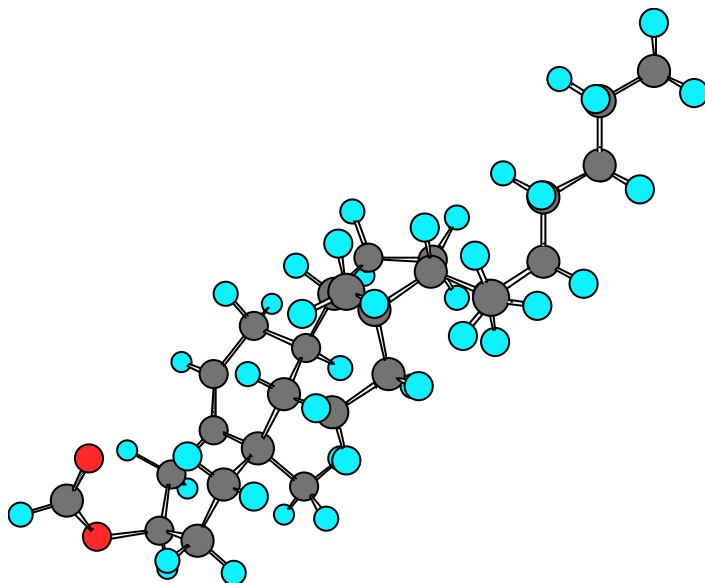
3.1-rasm. 1-8XAlarning fazaviy o'tishlari sxemasi.

hisoblashlarning yarim empirik usuli tanlandi. Hisoblashlar MOPAC dasturlar paketi yordamida AM1 usuli bilan vakuumdagi izolyasiyalangan molekulalar uchun o'tkazildi. AM1 – bu Dyuar xodimlari bilan ishlab chiqqan yarim empirik usul bo'lib [40], unda "Ikki atomli differensial qoplanishni hisobga olmaslik" (rus tilida PDDP (prenebrejeniyе dvuxatomnym differensialnym perekri-vaniyem), ingliz tilida NDDO) yaqinlashish qo'llanilgan. Hozirgi vaqtda AM1 usuli (PM3 usuli bilan bir qatorda) yarim empirik usullar ichida eng ishonchlisi hisoblanadi.

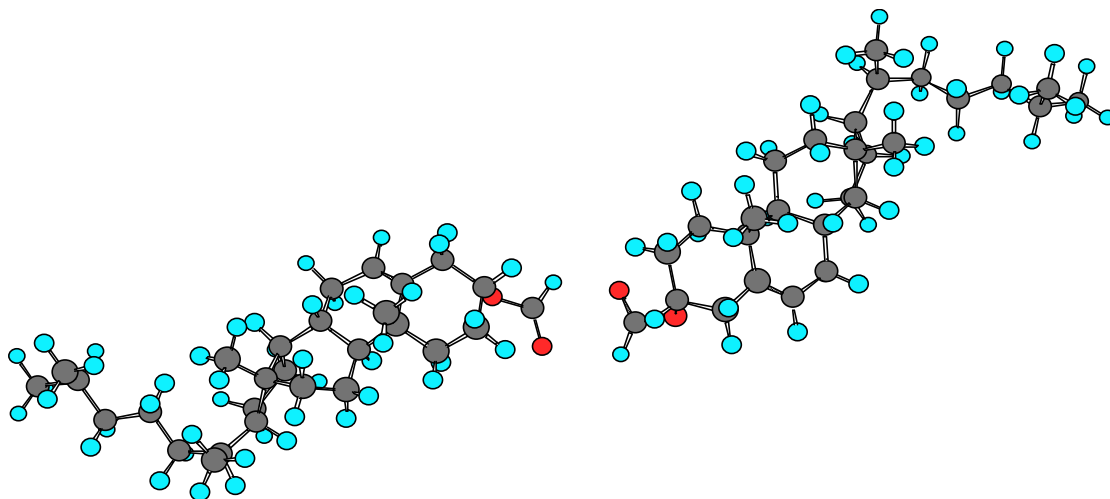
Avvalo 1-8XA ning bitta va ikkita molekulasini modellari tuzildi. Molekula xossalari hisoblashlarga o'tishdan oldin shu model energiyasining minimumi izlandi, boshqacha aytganda, energiya minimizatsiya qilindi. Hisoblashlar bergan 1-8XA larning bitta va ikkita molekulasining strukturalari 3.2-3.3-rasmlarda 1XA misolida keltirilgan. Keyin esa spektral tahlil o'tkazildi, ya'ni 1-8XA molekulasini atomlarining normal tebranishlari chastotalari hisoblandi. O'tkazilgan hisoblash natijalarining ba'zilar 3.1-jadvalda keltirilgan.

Hisoblashlar avvalo dimer hosil bo'lishi energiyada 1-2 va 7-8XA uchun mos ravishda 5,88; 10,41; 2,5; 3,0 kkal/mol miqdorda yutuq berishini, 3-6XA da esa dimer hosil bo'lishi energiyada yutuq bermasligini, aksincha energiyada mos holda 52,6; 5,2; 6,16; 1,36 kkal/mol miqdorda yutqizish berishini ko'rsatadi (bu energiya ikkita monomerning hosil bo'lish energiyasidan dimer hosil bo'lish energiyasini ayirib topildi). 1-2 va 7-8XA dagi yutuq energiya dimerdagi ikkita vodorod bog'lanishga to'g'ri keladi, shuning uchun bitta vodorod bog'lanish energiyasi 1-2 va 7-8XA uchun mos ravishda taqriban 3; 5; 1; 1,5 kkal/mol ga teng ekanligini topish mumkin. Bu 1XA uchun tajribada (1.6 paragrafqa qarang) topilgan 2,9 kkal/mol ga mos tushadi.

Bu yerda molekula energiyasi uning geometriyasiga qaraganda hisoblash bazisining tanlanishiga sezgir ekanligini hisobga olish kerak. M.Dyuar ma'lumotlariga ko'ra [40], AM1 usuli bilan molekula hosil bo'lish energiyalarini hisoblashda o'rtacha xato 5,7 kkal/mol ga teng. Umuman olganda,



3.2-rasm. 1XA bitta molekulasiining hisoblangan strukturasi.



3.3-rasm. 1XA ikkita molekulasiining hisoblangan strukturasi.

3.1-jadval. 1-8XA molekulalarining hisoblangan ba'zi parametrlari.

nXA	Molekula soni	Hosil bo'lish energiyasi, kkal/mol	$\Delta E = 2E_m - E_d$, kkal/mol	C=O bog' uzunligi, Å	$\nu_{C=O}$ chastotasi, sm^{-1}
1	1	-157,85	5,88	1,227	2053,78
	2	-321,58		1,228	2042,24
2	1	-159,22	10,41	1,233	2053,65
	2	-328,85		1,235	2042,18
3	1	-172,09	-52,60	1,231	2073,58
	2	-291,58		1,232	2075,69
4	1	-179,01	-5,20	1,232	2073,21
	2	-352,82		1,232	2073,01
5	1	-185,83	-6,16	1,232	2073,28
	2	-365,50		1,232	2073,64
6	1	-192,69	-1,36	1,232	2073,28
	2	-384,02		1,231	2076,73
7	1	-199,55	2,5	1,232	2073,28
	2	-401,50		1,232	2070,64
8	1	-206,41	3,0	1,232	2073,30
	2	-415,76		1,233	2071,01

yarim empirik hisoblashlar bilan molekulalarning hosil bo'lish energiyalarini hisoblash aniqligi ularning geometrik parametrlarini hisoblash aniqligidan ancha kichik.

3.1-jadvaldan ko'rinadiki, 1-2 va 7-8XAning bitta va ikki molekulasida uchun hisoblangan C=O bog' uzunliklari bir-biridan ozroq farq qiladi: ikki molekula uchun hisoblangan C=O bog' uzunligi bitta molekuladan yoki ozgina katta, yoki teng. Bundan tashqari, xuddi shu 1-2 va 7-8XAlarda ikki molekula uchun hisoblangan C=O valent tebranish chastotasi monomernikiga qaraganda 1-2XAda 11-12 sm^{-1} dan 7-8XAda 2 sm^{-1} gacha past chastotalar tomonga siljiydi.

1-2 va 7-8XAlarda ikkita molekulaning hosil bo'lish energiyasi ikkita bitta molekulaning hosil bo'lish energiyasidan kattaligi, ikkita molekula uchun hisoblangan C=O bog' uzunligi bitta molekuladan kattaroq bo'lishi va ikkita molekula uchun hisoblangan C=O valent tebranish chastotasi bitta molekuladan past chastotalar tomonga siljishidan 1-2 va 7-8XAlarda C=O...H-C tipidagi molekulalararo vodorod bog'lanish borligi haqida xulosaga kelish mumkin.

3-6XAlarning bitta va ikkita molekulasida uchun hisoblangan C=O bog' uzunliklari amalda bir-biriga teng, ularning hisoblangan C=O valent tebranish chastotalari ham bir-biridan deyarli farq qilmaydi. Yuqorida qayd qilinganidek, ularda dimer hosil bo'lishi energiyada yutuq bermaydi. Bulardan 3-6XAlarda molekulalararo vodorod bog'lanishlar mavjud emas degan xulosaga kelish mumkin.

Hisoblash natijalari tahlil qilinganda, birinchidan, kvantoximiyaviy hisoblashlarning taqribiy xarakterga ega ekanini hisobga olish kerak. Tebranish chastotalarining hisoblangan qiymatlarini tajribada kuzatilgan qiymatlari bilan taqqoslaganda masshtabli ko'paytuvchilarni hisobga olish kerak, chunki kvantoximiyaviy hisoblashlarda normal tebranish chastotalari qiymatlari valent tebranishlar uchun 10-15% gacha, deformasion tebranishlar uchun 30% gacha

orttirib beriladi. Ikkinchidan, hisoblashlar izolyasiyalangan monomerlar va dimerlar uchun o'tkazilgan, ya'ni molekulaga uning atrofidagi molekulalarning ta'siri e'tiborga olinmagan. Tajriba esa moddaning qattiq, suyuq kristall va suyuq holatlarida o'tkazilgan. Kvantoximiyaviy hisoblashlarda bu fazaviy holatlar xususiyatlarini e'tiborga olish masalasi murakkab bo'lganidan hozirgi vaqtda ham hal qilinmagan. Shunday bo'lsada, hisoblash natijalarining o'zgarishiga qarab, molekula strukturasi, molekulalararo o'zaro ta'sirlar, jumladan vodorod bog'lanish, spektrlari va boshqa xossalari to'g'risida muhim xulosalar chiqarish mumkin.

Shunday qilib, kvantoximiyaviy hisoblashlar 1-2 va 7-8XA molekulalari vodorod bog'lanishlar orqali dimerlarga birlashishini ko'rsatadi. 1-2 va 7-8XA lardagi molekulalararo vodorod bog'lanishlar molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlarining oshishiga, bu esa o'z navbatida ularning erish temperaturasining oshishiga olib keladi. 1-2 va 7-8XA larning qizdirilganda mezofaza hosil qilmasdan birdan izotrop suyuqlikka o'tishini bu erish temperaturasi ularning mezomorf xususiyatini namoyon qilishi mumkin bo'lgan temperaturalar sohasidan yo'qorida yotishi bilan tushuntirish mumkin.

3-6XA larda esa molekulalararo vodorod bog'lanishlar mavjud bo'lmagani uchun ularda enantiotrop suyuq kristall faza kuzatiladi degan xulosaga kelish mumkin.

III bob bo'yicha xulosa

1. IQ spektroskopiya va yarim empirik hisoblash usullari bilan 1-2 va 7-8XA larda molekulalararo vodorod bog'lanishlar mavjud bo'lishi, 3-6XA larda esa bunday bog'lanishlar yo'qligi aniqlandi.

2. 1-2 va 7-8XA lardagi vodorod bog'lanishlar molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlarining oshishiga, bu esa o'z navbatida 1-2 va 7-8XA erish temperaturasining oshishiga olib keladi. 1-2 va 7-8XA larning qizdirilganda

mezofaza hosil qilmasdan birdan izotrop suyuqlikka o'tishini bu erish temperaturasi 1-2 va 7-8XA larning mezomorf xususiyatini namoyon qilishi mumkin bo'lgan temperaturalar sohasidan yo'qorida yotishi bilan tushuntirish mumkin. 3-6XA larda molekulalararo vodorod bog'lanishlar mavjud bo'lmagani uchun ularda enantiotrop suyuq kristall faza kuzatiladi.

XULOSA

1. Yarim empirik kvantoximiyaviy hisoblashlar 1-2 va 7-8XA larda dimer hosil bo'lishi energetik jihatdan afzal ekanligini, 3-6XA larda esa dimer hosil bo'lishi energiyada yutuq bermasligini, aksincha yutqizish berishini ko'rsatdi. 1-2 va 7-8XA lar dimerlarida C=O bog' uzunligi bir oz oshadi, C=O valent tebranish chastotasi monomernikiga qaraganda past chastotalar tomonga siljiydi. 3-6XA larda esa monomer va dimer uchun C=O bog' uzunliklari ham va C=O valent tebranish chastotalari ham bir-biridan deyarli farq qilmaydi. Hisoblash natijalari 1XA uchun o'tkazilgan IQ spektroskopiya bo'yicha tajriba natijalariga mos tushadi.

2. IQ spektroskopiya va kvantoximiyaviy hisoblash natijalari 1-2 va 7-8XA larda molekulalararo vodorod bog'lanishlar mavjudligini, 3-6XA larda esa bunday bog'lanishlar mavjud emasligini ko'rsatadi.

3. 1-2 va 7-8XA lardagi molekulalararo vodorod bog'lanishlar molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlarining oshishiga, bu esa o'z navbatida ularning erish temperaturasining oshishiga olib keladi. 1-2 va 7-8XA larning qizdirilganda mezofaza hosil qilmasdan birdan izotrop suyuqlikka o'tishini bu erish temperaturasi ularning mezomorf xususiyatini namoyon qilishi mumkin bo'lgan temperaturalar sohasidan yo'qorida yotishi bilan tushuntirish mumkin. 3-6XA larda molekulalararo vodorod bog'lanishlar mavjud bo'lmagani uchun ularda enantiotrop suyuq kristall faza kuzatiladi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 400 с.
2. Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 384 с.
3. Пикин С.А. Структурные превращения в жидких кристаллах. М.: Наука, 1981. 336 с.
4. Чандрасекхар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980. 344 с.
5. Капустин А.П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 368 с.
6. Де Жё Б. Физические свойства жидкокристаллических материалов. М.: Мир, 1982. 151 с.
7. Гребенкин М. Ф., Ивашченко А.Б. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с.
8. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974. 183 с.
9. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 382 с.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 590 с.
11. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.
12. Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. М., 1955. 638 с.
13. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964. 462 с.
14. Дашевский В.Г. Конформационный анализ органических молекул. Москва: Химия, 1982. 272 с.

15. Курик М.В., Руденко А.А., Тищенко В.Г. Фазовые переходы гомологического ряда н-алканоатов холестерина // Ж. физ. хим. 1980. Т. 54, № 1. С. 79-84.
16. Davis G.T. et al. An intercomparison of temperatures and heats of transition for esters of cholesterol // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1970. V. E 11, No. 4. P. 319-330.
17. Guerina N.G., Craven B.M. Crystal structure of cholesteryl nonanoate // J. C. S. Perkin II. 1970. No. 10. P. 1414-1419.
18. Craven B.M., Guerina N.G. The crystal structure of cholesteryl octanoate // Chem.and Phys.Lipids. 1979. V.24, No.2. P. 157-166.
19. Craven B.M., De Titta G.T. Cholesteryl myristate: Structures of the crystalline solid and mesophases // J.C.S.Perkin II. 1976. No.7. P.814-822.
20. Bulkin B.J., Krishnan K. Vibrational spectra of liquid crystals. III. Raman spectra of crystal, cholesteric and isotropic cholesterol esters, 2800-3100 cm^{-1} region // J.Amer.Chem.Soc. 1971. V.93, No.23. P.5998-6004.
21. Takahashi H., Kutsukate M., Tajima J. Raman studies on the conformational changes in some liquid crystal compounds at phase transitions // Proc.5th Int. Conf. Raman Spectrosc. Freiburg, 1976. Freiburg-Breisgau, 1976. P.546-547.
22. Chang R. Characterization of liquid crystals: The low frequency Raman scattering of cholesteryl butyrate, nonanoate and palmitate // Mol.Cryst. Liq.Cryst. 1971. V.12, No.2. P.105-111.
23. Vergoten G., Fleure G. Vibrational spectroscopy of liquid crystals. 3. Very low frequency Raman spectra of some polycrystalline cholesteryl esters // Mol.Cryst. Liq.Cryst. 1975. V.30, No.3/4. P.223-232.

24. Львова А.С., Сущинский М.М. Инфракрасные спектры поглощения жидких кристаллов // Оптика и спектроскопия. М.-Л., 1963. Т.П. С.266-271.
25. Shivaprakash N.C., Narasimhamurthy B., Shashidhara Prasad J. Vibrational spectra of cholesteric liquid crystals // Mol.Cryst.Liq.Cryst. 1981. V.76, No.1-2. P.133-144.
26. Горбатенко Л.С. Исследования жидкокристаллических веществ при фазовых переходах методами колебательной спектроскопии: Автореф. дисс... канд. физ.-мат. наук. Ростов-на-Дону, 1975. 24 с.
27. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966. 355 с.
28. Якубов А.А. Мажидов Х.М., Атакулова З. Холетерилформиатнинг инфрақизил спектрлари // Нанотехнология ва қайта тикланадиган энергия манбалари: Муаммолар ва ечимлар: Респ. илмий-амалий конф. (Қарши, 27-28.04.2012) материаллари. Қарши, 2012. 187-189 б.
29. Yakubov A.A. Majidov X., Kudratova B. Xolesterilformiatdagi molekulalararo o'zaro ta'sirlarni infraqizil spektroskopiya usuli bilan o'rganish // Замонавий физиканинг долзарб муммолари: Респуб. илмий-амалий конф. (Бухоро, 30.11-01.12.2012) материаллари тўплами. Бухоро, 2012. 44-46 б.
30. Задорожный Б.А., Ищенко И.К. // Опт. и спектр. 1965. Том 19. С.551.
31. Kucharski S.A., Czuchajowski L. // Ztschr. phys.Chem. 1980. Bd.261, No.4. S.796-798.
32. O'zbekiston milliy ensiklopediyasi. 1-jild. Toshkent, 2000. (<https://uz.wikipedia.org/wiki/O'zME>).
33. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. 383 с.
34. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. М.: Наука, 1989. 104 с.

35. Seeger R., Pople J.A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XVIII. Constraints and Stability in Hartree-Fock Theory // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 2344.
36. Абаренков И.В., Антонова И.М., Барьяхтар В.Г., Булатов В.Л., Зароченцев Е.В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. // Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов. Киев: Наукова думка, 1991.
37. Scuseria G.E. Comparison of coupled-cluster results with a hybrid of Hartree-Fock and density functional theory // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 7528.
38. Yamaguchi Y., Osamura Y., Goddard J.D., Schaffer H.F. A New Dimensions to Quantum Chemistry: Analytic Derivative Methods in Ab Initio Molecular Electronic Structure Theory. Oxford Univ. Press, N-Y. 1994. 471 p.
39. Hase W.L., Duchovic R.J., Hu X., Komornicki A., Lim K.F., Lu D.-H., Peslherbe G.H., Swamy K.N., Linde S.R.V., Varandas A., Wang H. and Wolfe R.J. VENUS96: A General Chemical Dynamics Computer Program // Quantum Chem. Program Exchange. 1996. V. 16, P. 671.
40. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.P. AM1: A new general-purpose quantum mechanical molecular model // J. Am. Chem. Soc. 1985. V.107. P. 3902-3909.