

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

**ALISHER NAVOIY NOMIDAGI
SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI**

**FIZIKA FAKULTETI
“5140200 – FIZIKA” TA'LIM YO'NALISHI**

“Optika” kafedrası

NEGMADJANOV DAMIR DAVLATOVICH

**XOLESTERIL UNDESILAT MOLEKULYAR TUZILISHINI
VA MOLEKULALARARO O'ZARO TA'SIRLARINI
KVANTO-KIMYOVIY HISOBLASHLAR BILAN O'RGANISH**

“5140200 – Fizika” ta'lim yo'nalishi bo'yicha bakalavr
darajasini olish uchun

BITIRUV MALAKAVIY ISH

Ilmiy rahbar: dots. Yakubov A.A.

Bitiruv malakaviy ish “Optika” kafedrasining 2016 yil “___” _____dagi
majlisida muhokama qilindi va himoyaga tavsiya etildi (_____-bayonnoma).

Kafedra mudiri: _____ kat.o'q. Z.Mamatov.

Bitiruv malakaviy ish YaDAK ning 2016 yil “___” _____dagi
majlisida himoya qilindi va _____ball bilan baholandi (_____-bayonnoma).

YaDAK raisi: _____

A'zolari: _____

Samarqand - 2016

MUNDARIJA

KIRISH.....	3
I BOB. Masalaning hozirgi holati va tadqiqot vazifalari (Adabiyot tahlili).....	5
1.1. Suyuq kristallar.....	5
1.2. Infraqizil spektroskopiya.....	9
1.3. Molekulalararo o'zaro ta'sirlar va ularning tebranish spektrlarida namoyon bo'lishi.....	16
1.4. Xolesterin n-alkanoatlari.....	22
1.5. Xolesteril formiatning molekulyar strukturasi va molekulalararo o'zaro ta'sirlari.....	31
1.6. Tadqiqot maqsadi va vazifalari.....	43
I bob bo'yicha xulosa.....	43
II BOB. Kvantokimyoviy hisoblashlar va ularning dasturiy ta'minoti.....	45
2.1. Kvantokimyoviy hisoblashlar.....	45
2.2. Kvantokimyoviy hisoblashlarning dasturiy ta'minoti.....	47
II bob bo'yicha xulosa.....	48
III BOB. Xolesteril undesilatning molekulyar tuzilishini va molekulalararo o'zaro ta'sirlarini kvantokimyoviy hisoblashlar usuli bilan o'rganish.....	49
III bob bo'yicha xulosa.....	54
XULOSA.....	56
FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI.....	57

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 anizotropiysi, 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 va mesomorf xossalar o'rtasidagi bog'lanishni o'rnatish suyuq kristallar fizikasi va kimyosining dolzarb vazifasidir. Bu vazifani hal qilish suyuq kristall holatining umumiy nazariyasini yaratishga va kerakli xossali suyuq kristallarni sintez qilishga imkon beradi.

Tadqiqot maqsadi – xolesteril undesilatning molekulalararo o'zaro ta'sirlari bilan mezomorf xossalari orasidagi bog'lanishni o'rnatishdan iborat.

Tadqiqot vazifalari quyidagilardan iborat:

1. Xolesteril undesilatning molekulyar tuzilishi va molekulalararo o'zaro ta'sirlarini yarim empirik kvantokimyoviy hisoblashlar yordamida aniqlash.
2. Hisoblash natijalarini xolesterin alkanoatlari gomologik qatorining birinchi a'zosi bo'lgan xolesteril formiatning IQ spektroskopiya va yarim empirik hisoblashlar usullari bilan olingan natijalari bilan solishtirish orqali xolesteril undesilatning molekulyar strukturasi, molekulalararo o'zaro ta'sirlari va mezomorf xossalari orasidagi bog'liklikni o'rnatish.

Tadqiqot obyekti sifatida olingan xolesteril undesilat – $H_{21}C_{11}OOC_{27}H_{45}$ xolesterin alkanoatlari gomologik qatorining o'n birinchi a'zosidir. 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. Matnda xolesterin *n*-alkanoatlari XA, uning gomologlari nXA tarzida qisqartirilib ko'rsatilgan, bu yerda *n* – efir radikalidagi uglerod atomlari soni.

Tadqiqot predmeti xolesteril undesilat (11XA) ning molekulyar strukturasi va molekulalararo o'zaro ta'sirlaridan iborat.

Tadqiqot usuli sifatida kvantokimyoviy hisoblash usullari tanlandi. 11XA molekulasi juda ko'p (106 ta) atomlardan tuzilgan murakkab molekula bo'lgani uchun kvantokimyoviy hisoblashlarning yarim empirik usuli tanlandi. Bu usullar murakkab molekulalarning geometrik tuzilishini, hosil bo'lish energiyasini, dipol momentlarini, bog' uzunliklarini, atomlardagi zaryadlarni, tebranish chastotalarini va boshqa xossalarini aniqlashga imkon beradi.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi xolesteril undesilatning molekulyar strukturasi, molekulalararo o'zaro ta'sirlari va mezomorf xossalari orasidagi bog'liklik o'rnatilishi bilan aniqlanadi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Ishda xolesteril undesilatning molekulyar strukturasi, molekulalararo o'zaro ta'sirlari va mezomorf xossalari orasidagi bog'liklik to'g'risida yangi ma'lumotlar olinadi. Ishning natijalari mezofaza paydo bo'lish shart-sharoitlarini chuqurroq tushunishga imkon beradi va boshqa murakkab suyuq kristallar mezomorfizmini o'rganishda qo'llanilishi mumkin.

Bitiruv ishining tuzilishi va hajmi. Ish kirish, 3 ta bob, xulosa va 36 nomdagi foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat bo'lib, 60 sahifada bayon qilingan. Ishda 22 rasm va 4 jadval mavjud.

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 xossalari 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 $\sim 10^2$ - 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 tempuratura

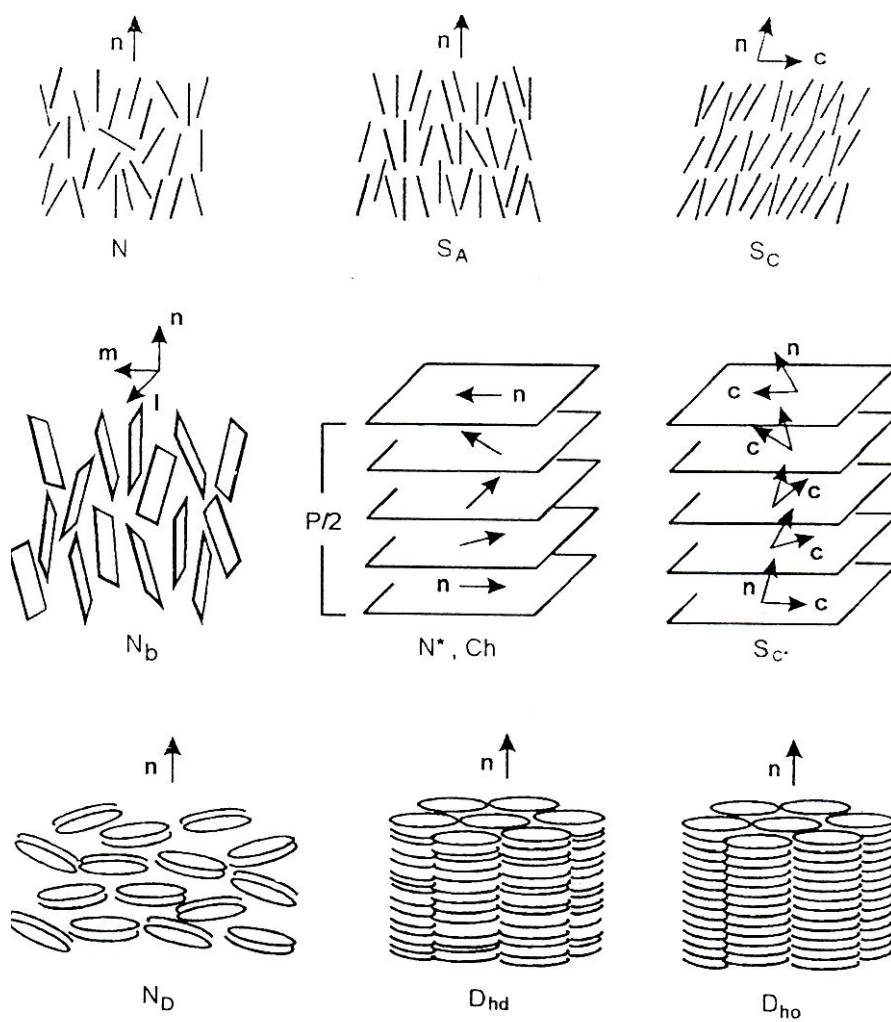
va bosim intervalida mavjud bo'ladi. Liotrop suyuq kristallar ba'zi moddalar ma'lum bir erituvchilarda eritilganda hosil bo'ladi. Masalan, sovun, polipeptid, lipid, oqsil, DNK va boshqalarning suvdagi eritmalari konsentratsiya va temperaturaning ma'lum bir intervalida liotrop suyuq kristall hosil qiladi.

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 kimyosining 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 kimyoviy, fiziko-kimyoviy va geometrik omillar (masalan, molekulalarning geometrik anizotropligi, 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 kimyosining 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:

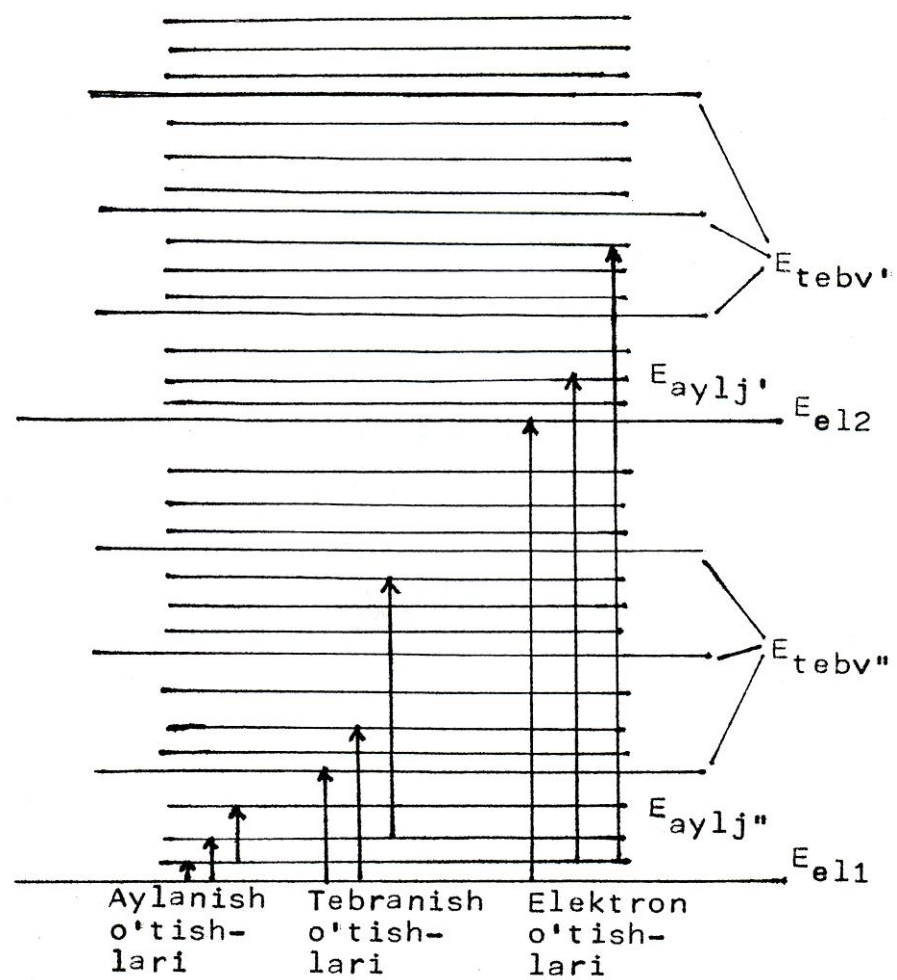
yaqin IQ soha - 0,75-2,5 mkm ($13000-4000\text{ sm}^{-1}$);

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

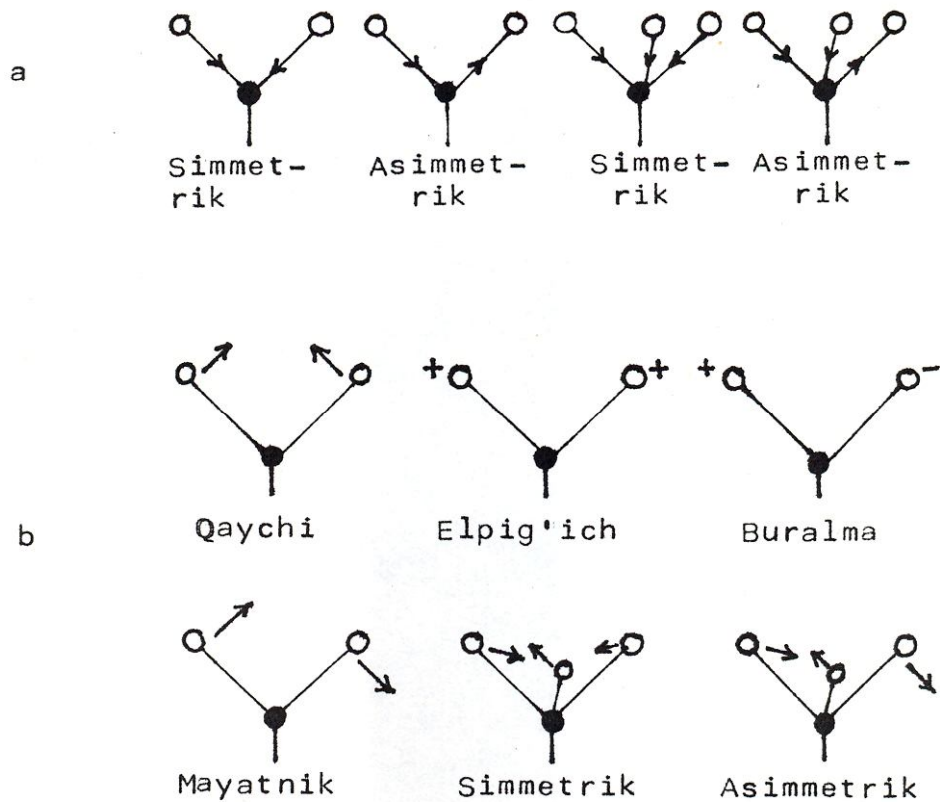
uzoq IQ soha - 50-1000 mkm ($200-10\text{ sm}^{-1}$).

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 chiziq 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). Valent



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



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

tebranishlarda atomlar orasidagi bog'lanishlar uzunligi (atomlar orasidagi masofa) o'zgaradi, deformatsion tebranishlarda esa bog'lanishlar orasidagi burchak o'zgaradi (1.3- rasm).

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. Simmetirik molekulalar (masalan, H_2 , N_2 , galogenlar) dipol momentiga ega emas va IQ nurlanishni yutishaolmaydi.

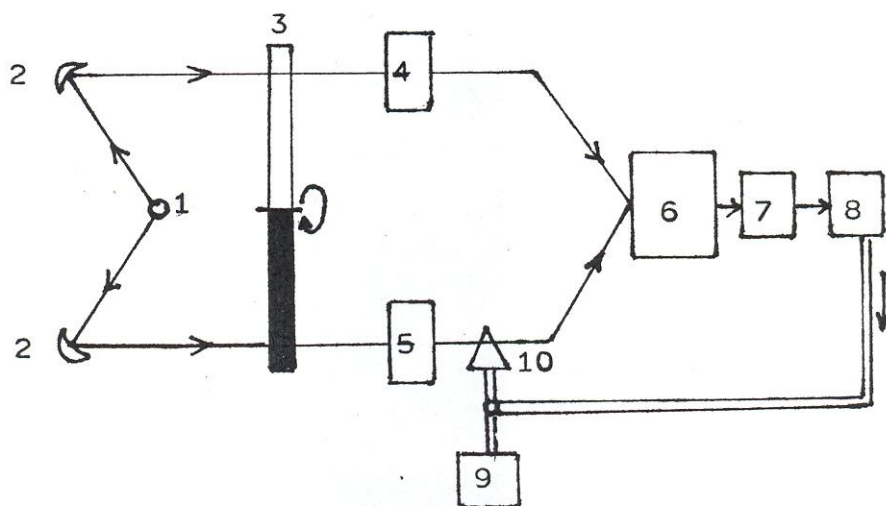
Tebranma o'tishlar albatta aylanma o'tishlar bilan bo'ladi, shuning uchun tebranma spektral chiziq juda ko'p aylanma chiziqlardan iborat polosaga aylanadi, IQ spektr esa spektral polosalar to'plamidan iborat bo'ladi.

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



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.

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 CCl₄, CHCl₃, CS₂ da) eritiladi. Qattiq moddalar 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 kimyoviy gruppalarining chastota va intensivliklari ma'lum darajada o'zgarishga ega bo'lgan xarakteristik polosalarga ega ekanligi yotadi. Xarakteristik gruppalar chastotasini taqribiy baholashda

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.1)$$

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 gruppalarini 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:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = abC, \quad (1.2)$$

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 nulgga 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 induksiyalaydi. 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 nulgga teng, lekin dipol momentining oniy qiymati nuldin 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 $U_{disp} \sim \alpha_1 \alpha_2 r^{-6}$, kuchi $F_{disp} \sim r^{-7}$ (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

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

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

Itarishish kuchlari molekulalar orasida molekulardagi 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 kimyoviy 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 ftor 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, ftorli 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 guruhlari (O-H), aminoguruhlar (N-H) bo'ladi. Akseptor esa karbonil guruhlaridagi ftor, 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 birikmalarning 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

assosiatlar 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 shakli (kenglik, asimmetriya) ning, 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 molekulalarning 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 molekulalarning 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.

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

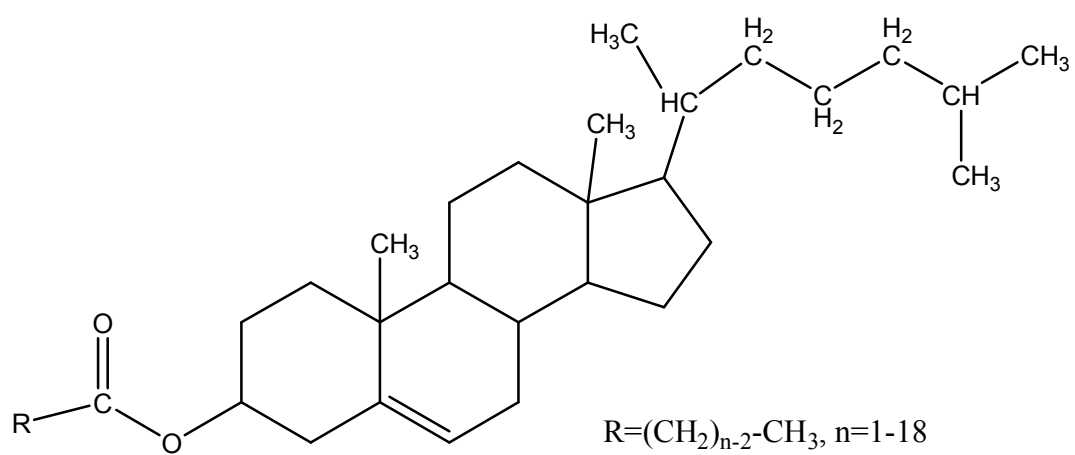
1.4. Xolesterin *n*-alkanoatlari

1.4.1. 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 $n\text{XA}$ tarzida qisqartirilib ko'rsatilgan, bu yerda n – efir radikalidagi uglerod atomlari soni.

1.4.2. 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



1.5-rasm. XA larining strukturaviy formulasi.

usullarining har xilligi, isitish yoki sovutish tezliklari va boshqalar bo'lishi mumkin.

Tadqiqotlar ko'rsatadiki (masalan, [14-15]), XA gomologik qatorining issiqlik xossalari boshqa gomologik qatorlarda kuzatiladigan gomolog nomeridan bog'liq umumiy qonuniyatlar kuzatilmaydi. Misol uchun [14-15] ish natijalarini qaraymiz. 1.6-rasmda XA fazaviy o'tishlari diagrammasi [14-15] 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.

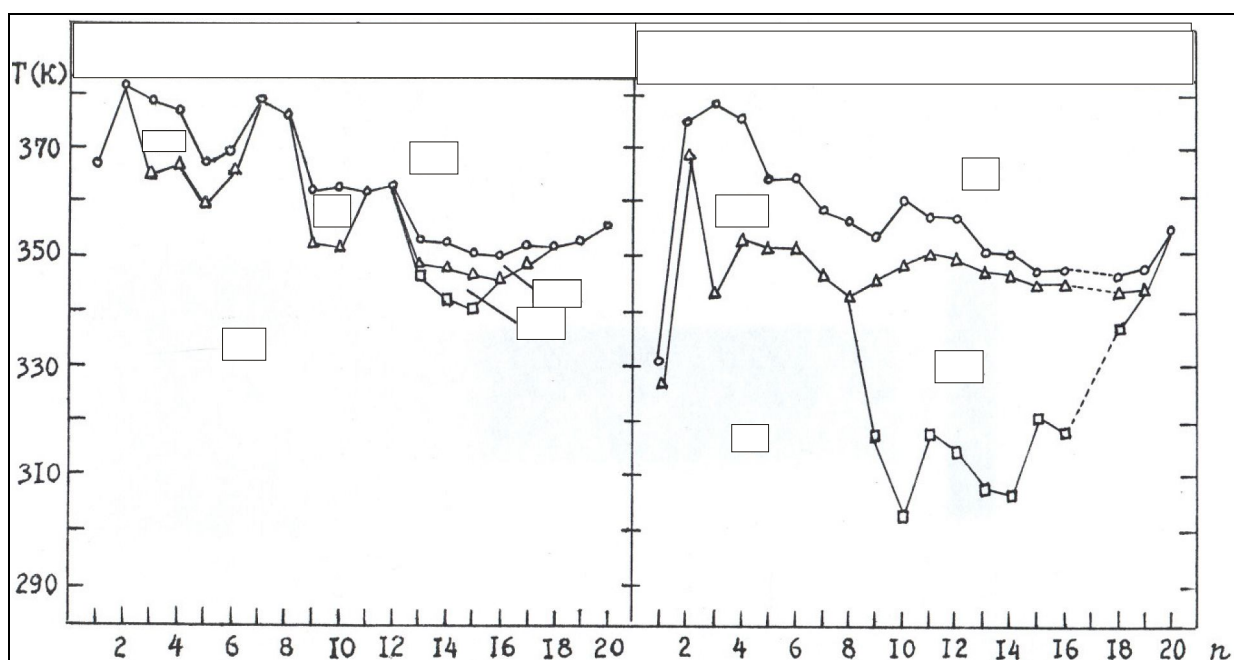
XA lar uchun fazaviy o'tishlar ketma-ketligining besh tipi xarakterli. Jumladan, 3-6XA enantiotrop xolesterik, 9-12 va 16-18XA monotrop smektik, 13-15XA enantiotrop smektik va xolesterik fazalarga ega. Bu faktlar hozirgacha tushunarli emas.

1.4.3. Molekulyar va kristall strukturasi

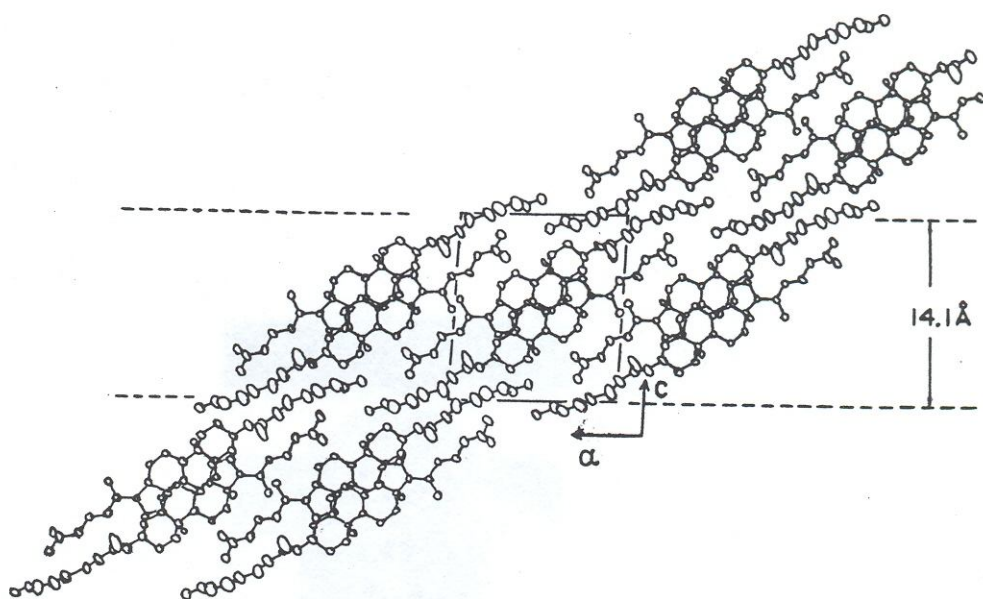
Rentgenografik usul bilan XA lar kristall strukturasi o'rganilgan ishlar (masalan, [16-18]) asosida quyidagi xulosada kelish mumkin:

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.

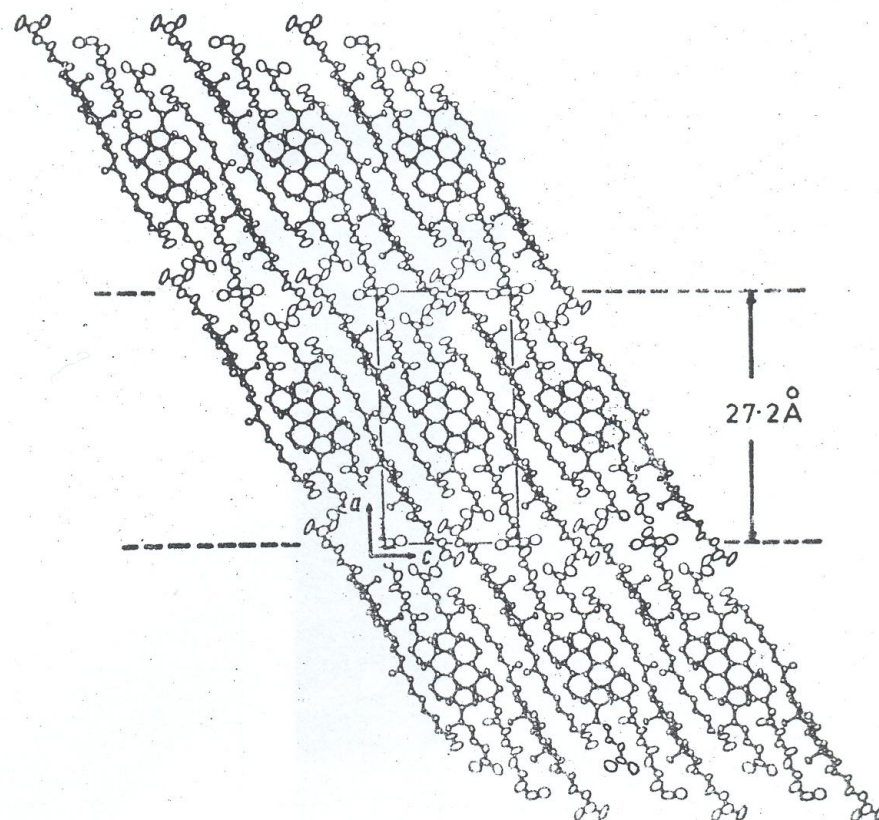
2. O'rtacha uzunlikdagi efir radikaliga ega 9-12XA strukturasi o'xshash va ular monoqatlam kristall strukturaga ega. Bunda qatlamlar paralell joylashgan molekulalar tomonidan hosil qilinadi. Qatlam markazida efir zanjirlari xolesterin yadrolari orasida joylashgan. Bunday struktura 1.8-rasmda 9XA misolida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



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



1.7-rasm. 8XA kristall strukturasiining b o'q bo'yicha proyeksiyasi [17].



1.8-rasm. 9XA kristall strukturasiining b o'q bo'yicha proyeksiyasi [16].

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.

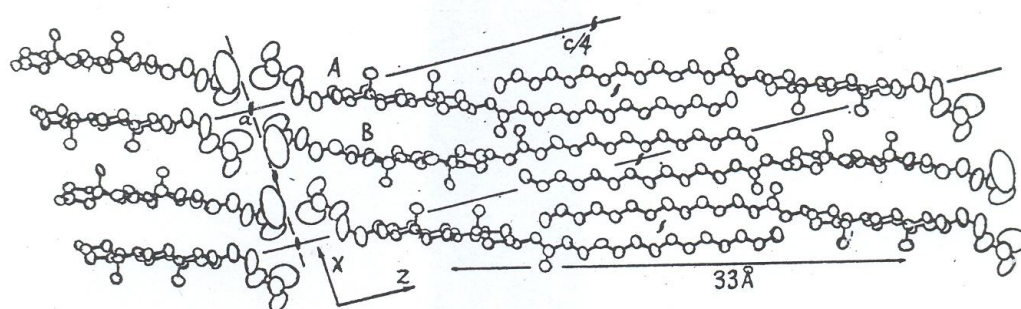
Mezofaza strukturasini rentgenostrukturaviy analiz metodi bilan to'liq o'rganib bo'lmasligi ko'rsatilgan.

1.4.4. 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.

[19-22] ishlarda XA yorug'likning kombinatsion sochilish usuli bilan o'rganilgan. [19] ishning natijalari xolesterik fazada ham xuddi kristall fazadagidek molekulalar tartiblangan sohalar mavjudligini ko'rsatadi. [20] 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. [21-22] 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.

[23-25] ishlarda XA larining IQ yutilish spektrlarini o'rganilgan. [23] 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.



1.9-rasm. 14XA kristall strukturasiyining y o'qi bo'yicha proyeksiyasi [18].

[24] ishda boshqa suyuq kristallar qatorida 12XA ning ham IQ spektrlari o'rganilgan va qisman interpretatsiya qilingan.

[25] 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 guruhlarning 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 [25] ishda Zbindenning bog'langan garmonik ostsillyatorlarning yarim miqdoriy nazariyasi [26] qo'llanilgan. Yaqinlashish sifatida uchlari mahkamlangan zanjir modeli olingan. Smektik va xolesterik fazalarda bir qism molekulalar uchun xuddi kristall holatidagidek CH₂ 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 mahkamlanmagan zanjir modeli to'g'ri keladi.

Shuni e'tiborga olish kerakki, Zbinden nazariyasida [26] 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.

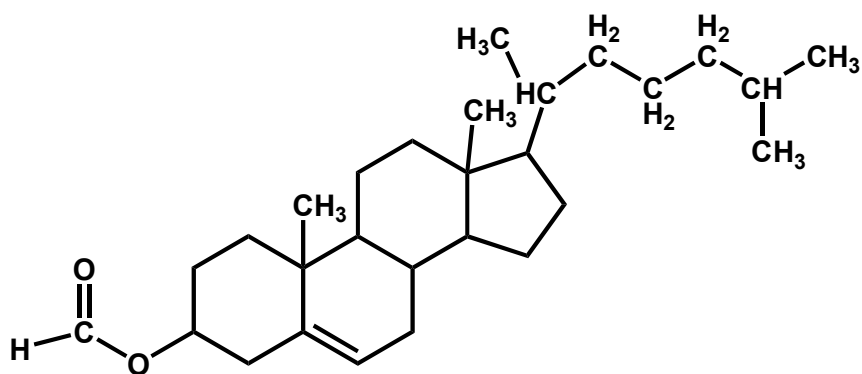
1.5. XOLESTERIL FORMIATNING MOLEKULYAR STRUKTURASI VA MOLEKULALARARO O'ZARO TA'SIRLARI

1.5.1. IQ spektroskopiya usuli bilan o'rganish

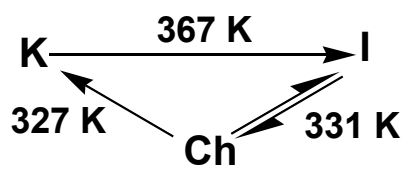
Xolesteril formiat (1XA) xolesteril alkanoatlari gomologik qatorining birinchi a'zosi bo'lib, uning strukturaviy formulasi 1.10-rasmda keltirilgan.

1XA fazaviy o'tishlari sxemasi [14] 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 ega bo'lishi ko'p jihatdan molekulalararo o'zaro ta'sirlar bilan aniqlanishini taxmin qilish mumkin. Bu masalaga oydinlik kiritish uchun ushbu ishda 1XA IQ spektrlari o'rganildi, chunki IQ spektrlar turli fazalardagi molekulalararo o'zaro ta'sirlar to'g'risida muhim ma'lumotlar beradi. [27-29] ishlarda 1XA dagi molekulalararo o'zaro ta'sirlar IQ



1.10-rasm. 1XA ning strukturaviy formulasi.

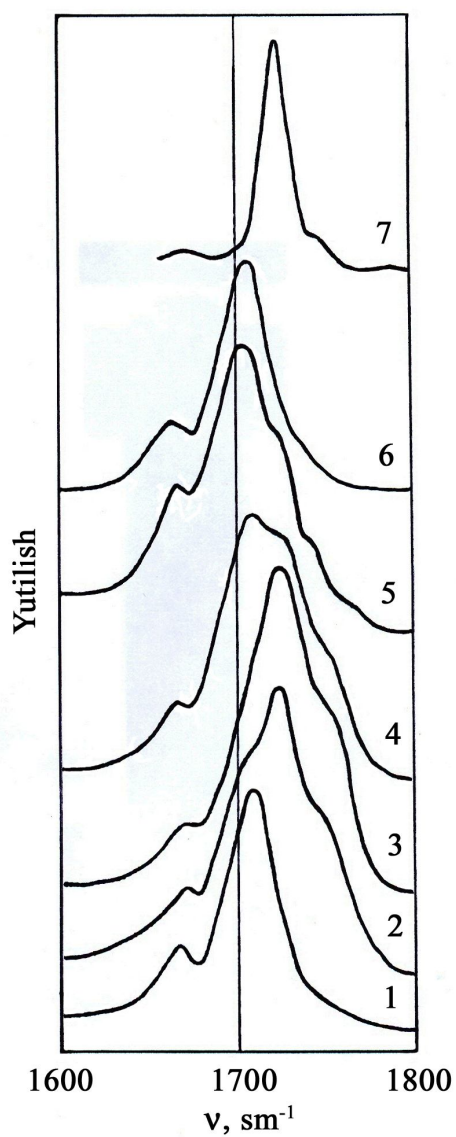


1.11-rasm. 1XA fazaviy o'tishlari sxemasi.

spektroskopiya usuli bilan o'rganilgan va 1XA da vodorod bog'lanishlar borligi haqida xulosa chiqarilgan edi. 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 spektrofotometrda 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 temperaturasi (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.

$\text{C}=\text{O}$ valent tebranishlar polosasining CCl_4 dagi 1725 cm^{-1} dan past chastotalar tomonga siljishini molekulalararo o'zaro ta'sirlar bilan tushuntirish mumkin, chunonchi $\text{C}=\text{O}$ valent tebranishlarining bunday past chastotalar tomonga



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).

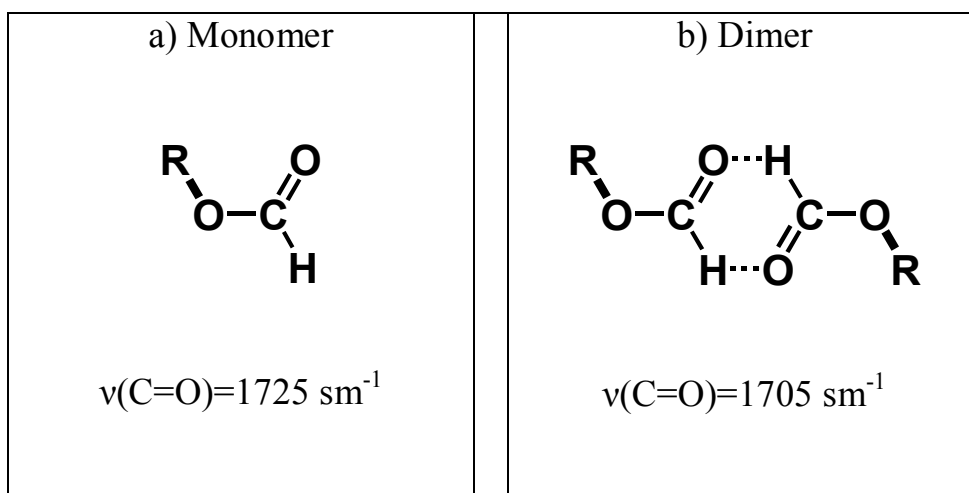
siljishi vodorod boglanish ta'sirida ro'y berishi mumkin [13]. Bundan 1XA da $C=O...H-C$ tipidagi molekulalararo vodorod bog'lanish borligini taxmin qilish mumkin.

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

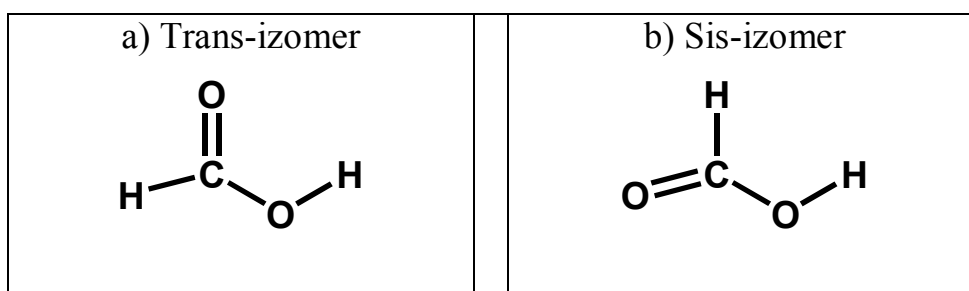
K (293 K)	K (363 K)	I (383 K)	Ch (329 K)	CCl_4 dagi eritma (293 K)
1705 yuqori	1705 yuqori	1705 past	1705 yuqori	-
-	1725 yuqori	1725 yuqori	1725 yuqori	1725 yuqori
-	1740 o'rtacha	1740 yuqori	1740 o'rtacha	1740 past

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 (1.14b-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.

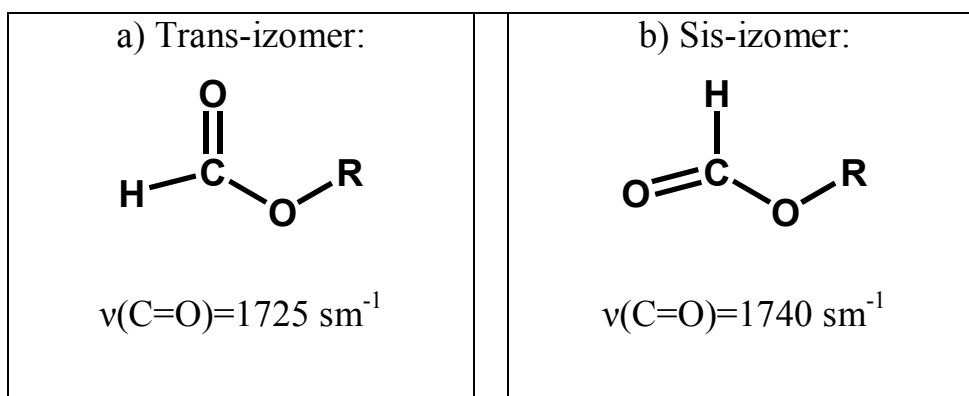
1XA da $C=O...H-C$ tipidagi molekulalararo vodorod bog'lanish borligi haqidagi taxminni $C-O$ valent va $C-H$ valent tebranishlar IQ polosalarinig ham I-Ch-K fazaviy o'tishlarda past chastotalar tomonga siljishi tasdiqlaydi.



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



1.14-rasm. Chumoli kislotasining buralma izomerlari.



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

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.

1XA kristallaridagi molekulararo vodorod bog'lanishlar molekulararo 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.

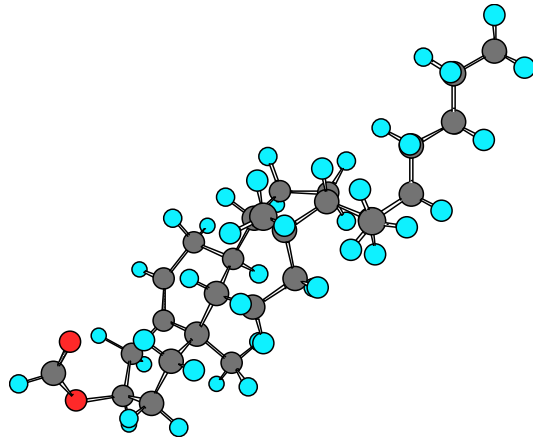
C=O valent tebranishlarning 1725 cm^{-1} dan yuqori chastotadagi 1740 cm^{-1} dagi polosaning paydo bo'lishiga ichki molekulyar omillar sababchi bo'lishi kerak. 1XA ning C=O joylashgan efir radikali chumoli kislotasining radikaliga o'xshashdir. [31] ishda noempirik kvantokimyoviy hisoblashlar usuli bilan 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).

1.5.2. Kvantokimyoviy hisoblashlar usuli bilan o'rganish

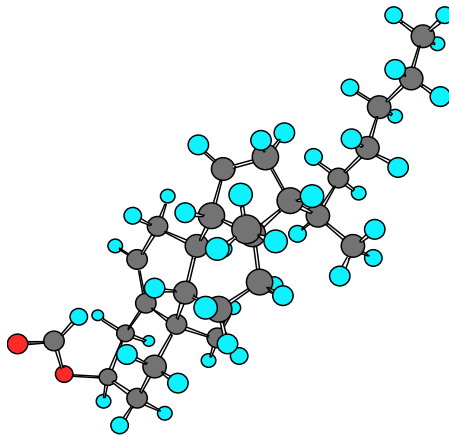
Xolesteril formiat (1XA) ning molekulasini, jumladan buralma izomerlari va vodorod bog'lanish orqali hosil bo'lgan assosiatlari (dimerlari) tuzilishini, hamda ularning infraqizil spektrlariga aniqlik kiritish uchun 1XA energiyasini, dipol momentini va normal tebranishlari kvantokimyoviy usul bilan hisoblandi [32]. 1XA molekulasini juda ko'p (76 ta) atomlardan tuzilgan murakkab molekula bo'lgani uchun kvantokimyoviy hisoblashlarning yarim empirik usuli tanlandi. Hisoblashlar MOPAC dasturida AM1 usul yordamida o'tkazildi. AM1 – bu Dyuar xodimlari bilan ishlab chiqqan yarim empirik usul bo'lib [33], unda "Iki atomli differensial qoplanishni hisobga olmaslik" (rus tilida PDDP (prenebrejaniye dvuxatomnim differensialnim perekrivaniyem), ingliz tilida NDDO) yaqinlashish qo'llanilgan. Hozirgi vaqtda AM1 usuli (PM3 usuli bilan bir qatorda) yarim empirik usullar ichida eng ishonchli hisoblanadi.

Avvalo 1XA molekulasining trans- va sis-izomerlari, hamda dimeri modellari tuzildi. Molekula xossalarini hisoblashlarga o'tishdan oldin shu model energiyasining minimumi izlandi, boshqacha aytganda, energiya minimizasiya qilindi. Hisoblashlar bergan 1XA molekulasining trans- va sis-izomerlari va dimeri strukturalari 1.16-1.18-rasmlarda keltirilgan. Keyin esa spektral tahlil o'tkazildi, ya'ni 1XA molekulasini atomlarining normal tebranishlari chastotalari hisoblandi. O'tkazilgan hisoblash natijalarining ba'zilar 1.3-jadvalda keltirilgan. Taqqoslash uchun shu jadvalda IO spektroskopiya usuli bilan tajribada [27-29] olingan C=O valent tebranish chastotasi ham keltirilgan.

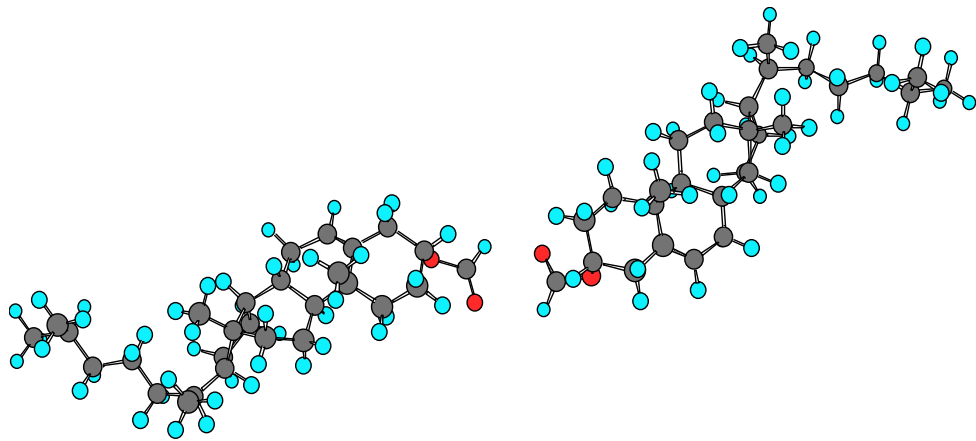
1XA dagi vodorod bog'lanish. Hisoblashlar avvalo dimer hosil bo'lishi energiyada 6 kkal/mol miqdorda yutuq berishini ko'rsatadi (bu energiya ikkita monomerning hosil bo'lish energiyasidan dimer hosil bo'lish energiyasini ayirib topildi: $\Delta E = 2 \cdot (-157,8) - (-321,6) = 6$ kkal/mol).



1.16-rasm. 1XA trans-izomerining hisoblangan strukturasi.



1.17-rasm. 1XA sis-izomerining hisoblangan strukturasi.



1.18-rasm. 1XA dimerining hisoblangan strukturasi.

Bu energiya dimerdagi ikkita vodorod bog'lanishga to'g'ri keladi, shuning uchun bitta vodorod bog'lanish energiyasi 3 kkal/mol ga teng ekanligini topish mumkin. Bu tajribada [27-29] topilgan 2,9 kkal/mol ga mos tushadi.

Dimer hosil bo'lganda C=O bog' uzunligi bir oz oshadi (1.3-jadval). Bu esa bog'lanish kuch doimiysining kamayishiga olib keladi. Shuning uchun C=O valent tebranish chastotasi monomernikiga qaraganda past chastotalar tomonga siljishi kerak. Hisoblash ham, tajriba ham shu natijani beradi.

1.3-jadval. 1XA monomerlari va dimerining ba'zi parametrlari.

	Hosil bo'lish energiyasi, kkal/mol	Dipol momenti, D	C=O bog' uzunligi, Å	C=O valent tebranish chastotasi, sm^{-1}	
				Hisoblash	Tajriba
Monomer, trans-izomer	-157,850643	1,3	1,227079	2053,78	1725
Monomer, sis-izomer	-155,245836	5,0	1,228882	2039,26	1740
Dimer	-321,584074	3,4	1,227536 1,228900	2042,24 2034,97	1705

Hisoblash natijalariga ko'ra, dimerning C=O valent tebranishi ikkiga ajraladi, ulardan birining dipol momenti o'zgarishi nolga teng va shuning uchun IQ spektrda aktiv emas. Tajribada [27-29] bitta polosa kuzatilishi buni tasdiqlaydi.

1XA ning buralma izomerlari. Hisoblashlar bergan 1XA ning trans- va sis-izomerlari hosil bo'lish energiyalaridan ko'rinadiki, trans-izomer sis-izomerga qaraganda energetik jihatdan afzal ekan. Bu izomerlar energiyalarining farqi 11 kJ/mol (2,6 kkal/mol) ga teng. Ko'rinadiki, AM1 yarim empirik usul bilan hisoblangan 1XA izomerlari energiyalari farqi IQ spektroskopiya bilan olingan

tajriba natijalariga mos kelmaydi. Bu yerda molekula energiyasi uning geometriyasiga qaraganda hisoblash bazisining tanlanishiga sezgir ekanligini hisobga olish kerak. M.Dyuar ma'lumotlariga ko'ra [33], AM1 usuli bilan molekula hosil bo'lish energiyalarini hisoblashda o'rtacha xato 24 kJ/mol ga teng. Umuman olganda, yarim empirik hisoblashlar bilan molekulalarning hosil bo'lish energiyalarini hisoblash aniqligi ularning geometrik parametrlarini hisoblash aniqligidan ancha kichik.

1.3-jadvaldan ko'rinadiki, izomerlarning dipol momentlari bir-biridan ancha farq qiladi: sis-izomerning dipol momenti trans-izomernikidan taqriban 4 marta katta. Sis-izomerda musbat va manfiy zaryadlarning "og'irlik markazlari" bir-biridan uzoqlashadi va dipol moment oshadi. Izotrop suyuq va suyuq kristall fazalarda katta dipol momentga ega sis-izomer energiyasi qutbli molekulalarning oriyentatsion o'zaro ta'siri tufayli kichik dipol momentiga ega trans-izomer energiyasiga nisbatan ko'proq kamayadi, ya'ni qutbliroq bo'lgan sis-izomerlar stabilazatsiyalanadi va ularning konsentrasiyasi oshadi.

C=O bog' uzunligi sis-izomerda trans-izomernikidan 0,02 Å ga kattaroq. Bog' uzunligining oshishi IQ spektrda C=O valent tebranish polosasining past chastotalar tomonga siljishiga olib keladi. Buni hisoblash natijalari tasdiqlaydi, lekin tajriba natijalari teskarisini ko'rsatadi (1.3-jadval). Bizningcha, tajribada kuzatilgan 1725 sm^{-1} dagi polosa sis-izomerga, 1740 sm^{-1} dagi polosa trans-izomerga tegishli bo'lsa kerak.

Hisoblashlar 1XA ning trans- va sis-izomerlari uchun C=O valent tebranish chastotasi 14,52 sm^{-1} ga farq qilishini ko'rsatadi (1.3-jadval). Tajribada esa bu farq 15 sm^{-1} ga teng, ya'ni hisoblash natijasi tajribaga mos tushadi.

Shunday qilib, kvantokimyoviy hisoblashlar 1XA molekulalari vodorod bog'lanishlar orqali dimerlarga birlashishini, hamda 1XA molekulasining ikkita buralma izomeri borligini va ularning C=O valent tebranishlari chastotalari 15 sm^{-1} ga farq qilishini ko'rsatadi va tajriba [27-29] xulosalarini tasdiqlaydi.

1.6. Tadqiqot maqsadi va vazifalari

Yuqorida ko'rsatilganlarni e'tiborga olgan holda, ushbu ishda XA lari gomologik qatorining o'n birinchi a'zosi bo'lgan xolesteril undesilat (11XA) ning molekulyar tuzilishi, molekulalararo o'zaro ta'sirlari va mezomorf xossalari o'rtasidagi bog'lanishni o'rnatish maqsad qilib olindi va quyidagi vazifalar qo'yildi:

1. Kvantokimyoviy hisoblashlar va ularning kompyuter dasturlari bilan tanishish.
2. XA lari gomologik qatorining birinchi a'zosi bo'lgan xolesteril formiat (1XA) ni IQ spektroskopiya va kvantokimyoviy hisoblash usullari bilan o'rganish natijalari bilan tanishish.
3. Xolesteril undesilat uchun kvantokimyoviy hisoblashlar o'tkazish.
4. O'tkazilgan kvantokimyoviy hisoblash natijalarini tahlil qilib va ularni xolesteril formiat (1XA) ni IQ spektroskopiya va kvantokimyoviy hisoblash usullari bilan o'rganish natijalari bilan solishtirib, xolesteril undesilatning molekulyar tuzilishi, molekulalararo o'zaro ta'sirlari va mezomorf xossalari o'rtasidagi bog'liqlik haqida xulosalar chiqarish.

I bob bo'yicha xulosa

1. Suyuq kristallarning molekulyar va kristall tuzilishini, molekulalararo o'zaro ta'sirlarini sistematik ravishda o'rganib, molekulyar struktura, molekulalararo o'zaro ta'sirlar va mesomorf xossalari o'rtasidagi bog'lanishni o'rnatish suyuq kristallar fizikasi va kimyosining 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. Yarim empirik kvantokimyoviy hisoblashlar xolesteril formiat molekulalari vodorod bog'lanishlar orqali dimerlarga birlashishini, hamda xolesteril formiat molekulasining ikkita buralma izomeri borligini va ularning C=O valent tebranishlari chastotalari 15 sm^{-1} ga farq qilishini ko'rsatadi va infraqizil spektroskopiya usuli bilan olingan tajriba natijalarini tasdiqlaydi. Bundan molekulasi juda ko'p atomlardan tuzilgan murakkab molekulalarni yarim empirik kvantokimyoviy hisoblashlar bilan o'rganish mumkinligi haqida xulosa kelib chiqadi.

II BOB. KVANTOKIMYOVIY HISOBLASHLAR VA ULARNING DASTURIY TA'MINOTI

2.1. Kvantokimyoviy hisoblashlar

Ma'lum va noma'lum molekulalarning geometrik tuzilishini, energiyasini va boshqa xossalarini aniqlashga imkon beruvchi hisoblashlar kimyoviy va fizikaviy tadqiqotlarning yangi muhim usuliga aylanib bormoqda [34-35]. Bu hisoblashlar kvant kimyosiga asoslanadi. Hozirgi zamon kvant kimyosi asosida esa stasionar holatlar uchun Shredenger tenglamasi yotadi. Uni odatda adiabatik yaqinlashishda, ya'ni yadro va elektron to'liq 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 kvantokimyoviy 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 [34-35].

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 kimyosida 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 kvantokimyoviy hisoblash yo'li bilan aniqlash imkonini beradigan va juda tez ishlaydigan kompyuterlar paydo bo'lishi bilan bu sohaga qiziqish yanada kuchaydi. Kvantokimyoviy hisoblash usullar takomillashtirilib, ulardan bugungi kunda murakkab sistemalarning tuzilish mexanizmlari to'g'risida ma'lumot olish uchun keng foydalanilmoqda [35].

Kvantokimyoviy 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 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 kvantokimyoviy 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 kvantokimyoviy hisoblashlar o'tkazish orqali hal qilish jarayonida quyidagi masalalarga e'tibor qaratish talab etiladi:

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

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

2.2. Kvantokimyoviy hisoblashlarning dasturiy ta'minoti

Kvantokimyoviy 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 kvantokimyoviy hisoblashlarni bajarishda eng ommaviydir. Buning sababi bu dasturda juda ko'p kvantokimyoviy 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 kvantokimyoviy hisoblash usullari keng rivojlanmoqda va qo'llanilmoqda. Bu usullar ma'lum darajada taqribiy bo'lsa-da, ular yordamida moddalarning tuzilishi, fiziko-kimyoviy xossalari haqida muhim ma'lumotlar olish mumkin. Ayniqsa spektroskopik usullar va kvantokimyoviy 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 kvantokimyoviy 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 yarim empirik usul bo'lib, unda "Iki atomli differensial qoplanishni hisobga olmaslik" (rus tilida PDDP (prenebrejeniyе 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.

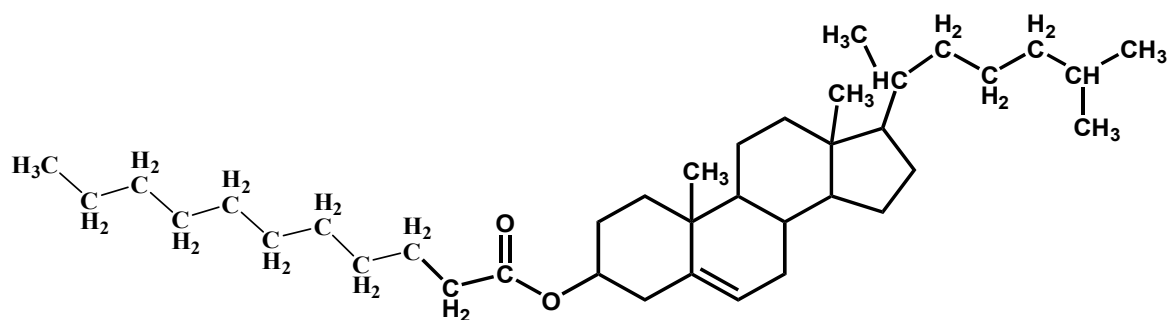
III BOB. XOLESTERIL UNDESILATNING MOLEKULYAR TUZILISHINI VA MOLEKULALARARO O'ZARO TA'SIRLARINI KVANTOKIMYOVIY HISOBLASHLAR USULI BILAN O'RGANISH

Xolesteril undesilat (11XA) xolesteril alkanoatlari gomologik qatorining o'n birinchi a'zosi bo'lib, uning strukturaviy formulasi 3.1-rasmda keltirilgan.

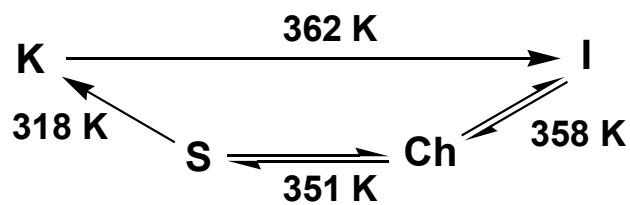
11XA fazaviy o'tishlari sxemasi [14] 3.2-rasmda keltirilgan (K - qattiq kristall, I - izotrop suyuqlik, S – smektik, Ch - xolesterik fazalar). Ko'rinadiki, 11XA izotrop suyuqlik holatidan sovutilganda paydo bo'ladigan monotrop xolesterik va smektik suyuq kristall fazalarga ega.

11XA ning bunday monotrop suyuq kristall fazaga ega bo'lishi 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. Lekin 11XA IQ spektroskopiya usuli bilan, ayniqsa C=O va C-H valent tebranishlari sohasida batafsil o'rganilmagan.

11XA ning molekulyar strukturasi va molekulalararo o'zaro ta'sirlarini o'rganish uchun uning bitta va ikkita molekulasini uchun hosil bo'lish energiyalari, dipol momentlari va normal tebranishlari kvantokimyoviy usul bilan hisoblandi. 11XA molekulasini juda ko'p (106 ta) atomlardan tuzilgan murakkab molekula bo'lgani uchun kvantokimyoviy 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 [33] yarim empirik usul bo'lib, unda "Iki atomli differensial qoplanishni hisobga olmaslik" (rus tilida PDDP (prenebrejaniye dvuxatomnim differentsialnim perekrivaniyem), ingliz tilida NDDO) yaqinlashish



3.1-rasm. 11XA ning strukturaviy formulasi.



3.2-rasm. 11XA ning fazaviy o'tishlari sxemasi.

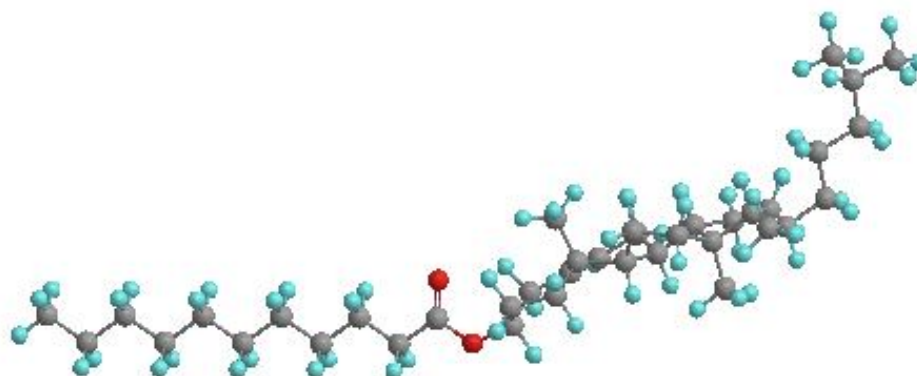
qo'llanilgan. Hozirgi vaqtda AM1 usuli (PM3 usuli bilan bir qatorda) yarim empirik usullar ichida eng ishonchlisi hisoblanadi.

Avvalo 11XA 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 11XA ning bitta va ikkita molekulasining strukturalari 3.3-3.4-rasmlarda keltirilgan. Keyin esa spektral tahlil o'tkazildi, ya'ni 11XA molekulasini atomlarining normal tebranishlari chastotalari hisoblandi. O'tkazilgan hisoblash natijalarining ba'zilar 3.1-jadvalda keltirilgan. Bu natijalarni muhokama qilamiz.

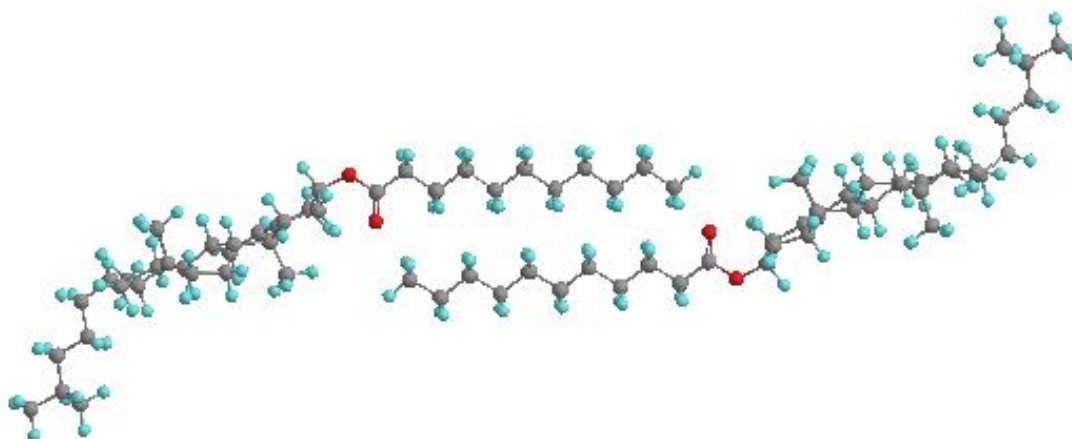
3.1-jadval. 11XA molekulasining ba'zi hisoblangan parametrlari.

	Hosil bo'lish energiyasi, kkal/mol	$\Delta E = 2E_m - E_d$, kkal/mol	C=O bog' uzunligi, Å	C=O valent tebranish chastotasi, cm^{-1}
Bitta molekula	-226,99	1,62	1,232	2073,27
Ikkita molekula	-455,60		1,233	2071,10

Hisoblashlar avvalo dimer hosil bo'lishi energiyada 1,62 kkal/mol miqdorda yutuq berishini ko'rsatadi (bu energiya ikkita monomerning hosil bo'lish energiyasidan dimer hosil bo'lish energiyasini ayirib topildi: $\Delta E = 2 \cdot (-220,99) - (-455,60) = 1,62$ kkal/mol). Bu energiya dimerdagi ikkita vodorod bog'lanishga to'g'ri keladi, shuning uchun bitta vodorod bog'lanish energiyasi 0,81 kkal/mol ga teng ekanligini topish mumkin. Bu miqdor 1XA nikiga (3 kkal/mol) qaraganda taxminan 3,7 baravar kichik, ya'ni 11XA da 1XA dagiga nisbatan vodorod bog'lanish ancha kuchsiz. Boshqa tomondan, bu yerda molekula energiyasi uning geometriyasiga qaraganda hisoblash bazisining tanlanishiga sezgir ekanligini



3.3-rasm. 11XA bitta molekulasining hisoblangan strukturasi.



3.4-rasm. 11XA ikkita molekulasining hisoblangan strukturasi.

hisobga olish kerak. M.Dyuar ma'lumotlariga ko'ra [33], AM1 usuli bilan molekula hosil bo'lish energiyalarini hisoblashda o'rtacha xato 5,7 kkal/mol ga teng. Umuman olganda, yarim empirik hisoblashlar bilan molekulalarning hosil bo'lish energiyalarini hisoblash aniqligi ularning geometrik parametrlarini hisoblash aniqligidan ancha kichik.

3.1-jadvaldan ko'rinadiki, 11XA ning 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 0,001 Å ga katta. Bu esa bog'lanish kuch doimiysining kamayishiga olib keladi. Shuning uchun ikki molekula uchun hisoblangan C=O valent tebranish chastotasi monomernikiga qaraganda past chastotalar tomoniga ozroq ($2,17 \text{ cm}^{-1}$ ga) siljiydi.

Hisoblash natijalari tahlil qilinganda, birinchidan, kvantokimyoviy hisoblashlarning taqribiy xarakterga ega ekanini hisobga olish kerak. Tebranish chastotalarining hisoblangan qiymatlarini tajribada kuzatilgan qiymatlari bilan taqqoslaganda masshtabli ko'paytuvchilarni hisobga olish kerak, chunki kvantokimyoviy 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. Kvantokimyoviy 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.

11XA uchun o'tkazilgan hisoblash natijalaridan va bu natijalarning 1XA ni IQ spektroskopiya va kvantokimyoviy hisoblash usullari bilan o'rganish natijalari [27-29, 32, 36] bilan taqqoslashdan, 11XA molekulalari ham xuddi 1XA

molekulalari kabi vodorod bog'lanishlar orqali dimerlarga birlashadi degan xulosaga kelish mumkin.

1XA va 2XA larning monotrop suyuq kristall fazaga ega bo'lishlari ulardagi molekulalararo vodorod boglanishlar bilan tushuntirilgan [27-29, 32, 36]: molekulalararo vodorod bog'lanishlar molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlarining oshishiga, bu esa o'z navbatida erish temperaturasining oshishiga olib keladi. 1XA va 2XA larning qizdirilganda mezofaza hosil qilmasdan birdan izotrop suyuqlikka o'tishini bu erish temperaturasi mezofaza namoyon bo'lishi mumkin bo'lgan temperaturalar sohasidan yo'qorida yotishi bilan tushuntirish mumkin.

Yuqoridagilardan 11XA da molekulalararo vodorod bog'lanishlar mavjud bo'lgani uchun 11XA da ham 1-2XA lardagidek monotrop suyuq kristall faza kuzatiladi degan xulosaga kelish mumkin.

III bob bo'yicha xulosa

1. MOPAC dasturi asosida yarim empirik kvantokimyoviy hisoblashlar o'tkazilib xolesteril undesilat (11XA) ning bir va ikki molekulasini uchun hosil bo'lish energiyalari, bog' uzunliklari, atomlarning tebranish chastotalari aniqlandi.
2. Hisoblashlar 11XA da dimer hosil bo'lishi energetik jihatdan 1,62 kkal/mol miqdorga afzal ekanligini ko'rsatdi. Bu energiya dimerdagi ikkita vodorod bog'lanishga to'g'ri keladi, shuning uchun bitta vodorod bog'lanish energiyasi 0,81 kkal/mol ga teng ekanligi kelib chiqadi, ya'ni bu vodorod bog'lanish ancha kuchsiz.
3. 11XA ning bitta va ikki molekulasini uchun hisoblangan C=O bog' uzunliklari bir-biridan ozroq farq qiladi: ikki molekula uchun hisoblangan C=O bog' uzunligi bitta molekuladan 0,001 Å ga katta. Bu esa bog'lanish kuch doimiysining kamayishiga olib keladi. Shuning uchun ikki molekula uchun

hisoblangan C=O valent tebranish chastotasi monomernikiga qaraganda past chastotalar tomonga ozroq ($2,17 \text{ sm}^{-1}$ ga) siljiydi.

4. 11XA uchun o'tkazilgan hisoblash natijalaridan va bu natijalarning 1XA ni IQ spektroskopiya va kvantoximiyaviy hisoblash usullari bilan o'rganish natijalari bilan taqqoslashdan, 11XA molekulalari ham xuddi 1XA molekulalari kabi vodorod bog'lanishlar orqali dimerlarga birlashadi degan xulosaga kelish mumkin.
5. 11XA da molekulalararo vodorod bog'lanishlar mavjud bo'lgani uchun unda monotrop suyuq kristall faza kuzatiladi degan xulosaga kelish mumkin.

XULOSA

1. MOPAC dasturlar paketi yordamida AM1 usuli bilan vakuumdagi izolyasiyalangan molekulalar uchun yarim empirik kvantokimyoviy hisoblashlar o'tkazilib, xolesteril undesilatning bir va ikki molekulasi uchun hosil bo'lish energiyalari, bog' uzunliklari, atomlarning tebranish chastotalari aniqlandi.
2. Hisoblashlar 11XAda dimer hosil bo'lishi energetik jihatdan 1,62 kkal/mol miqdorga afzal ekanligini ko'rsatdi. Bu energiya dimerdagi ikkita vodorod bog'lanishga to'g'ri keladi, shuning uchun bitta vodorod bog'lanish energiyasi 0,81 kkal/mol ga teng ekanligi kelib chiqadi, ya'ni bu vodorod bog'lanish ancha kuchsiz..
3. 11XA ning ikki molekulasi uchun hisoblangan C=O bog' uzunligi bitta molekulanikidan 0,001 Å ga katta. Bu esa bog'lanish kuch doimiysining kamayishiga olib keladi. Shuning uchun ikki molekula uchun hisoblangan C=O valent tebranish chastotasi monomernikiga qaraganda past chastotalar tomonga 2,17 cm^{-1} ga siljiydi.
4. 11XA uchun o'tkazilgan hisoblash natijalaridan va bu natijalarning 1XA ni IQ spektroskopiya va kvantoximiyaviy hisoblash usullari bilan o'rganish natijalari bilan taqqoslashdan, 11XA molekulalari ham xuddi 1XA molekulalari kabi vodorod bog'lanishlar orqali dimerlarga birlashadi degan xulosaga kelish mumkin.
5. 11XA da molekulalararo vodorod bog'lanishlar mavjud bo'lgani uchun unda monotrop suyuq kristall faza kuzatiladi degan xulosaga kelish mumkin.

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. 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.

15. 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.
16. Guerina N.G., Craven B.M. Crystal structure of cholesteryl nonanoate // *J. C. S. Perkin II.* 1970. No. 10. P. 1414-1419.
17. Craven B.M., Guerina N.G. The crystal structure of cholesteryl octanoate // *Chem. and Phys. Lipids.* 1979. V.24, No.2. P. 157-166.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. Львова А.С., Сущинский М.М. Инфракрасные спектры поглощения жидких кристаллов // *Оптика и спектроскопия.* М.-Л., 1963. Т.II. С.266-271.
24. 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.

25. Горбатенко Л.С. Исследования жидкокристаллических веществ при фазовых переходах методами колебательной спектроскопии: Автореф. дисс... канд. физ.-мат. наук. Ростов-на-Дону, 1975. 24 с.
26. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966. 355 с.
27. Yakubov A.A. Hydrogen bonds and mesomorphism of cholesteryl formiate // XX Inter. School-Seminar of Galina Puchkovska "Spectroscopy of Molecules and Crystals". Book of Abstracts. Kyiv, 2011. P. 157.
28. Якубов А.А. Мажидов Х.М., Атакулова З. Холестерилформиатнинг 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. Якубов А.А. Мажидов Х.М., Кудратова Б.Ш., Холикулов У.А., Хайруллаев А.И. Изучение молекулярной структуры и межмолекулярных взаимодействий холестерилформиата методами ИК спектроскопии и квантово-химического расчета // IV Международная конференция по актуальным проблемам молекулярной спектроскопии конденсированных сред (Самарканд, 29-31.05.2013). Тезисы докладов. Самарканд: Изд-во СамГУ, 2013. С.18.

33. Dewar M.J.S., Zebisch 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.
34. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. 383 с.
35. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. М.: Наука, 1989. 104 с.
36. Yakubov A.A., Majidov X.M., Kudratova B.Sh., Mamatkulov B.X. Xolesterin alkanoatlarining ba'zi gomologlarini kvantokimyoviy hisoblashlar usuli bilan o'rganish // Замоновий физика ва астрофизиканинг долзарб муаммолари: III Республика илмий-амалий анжумани материаллари (Қарши, 23.05.2015). Қарши: ҚарДУ нашриёти, 2015. Б.30-31.