

**SHAROF RASHIDOV NOMIDAGI SAMARQAND DAVLAT
UNIVERSITETI HUZURIDAGI ILMIY DARAJA BERUVCHI
PhD.03/30.12.2019.FM.02.04 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

**SHAROF RASHIDOV NOMIDAGI SAMARQAND DAVLAT
UNIVERSITETI**

XOLIKULOV O‘TKIRJON ARZIMUROTOVICH

**AMINOKISLOTALAR VA ULARNING ERITMALARIDAGI
MOLEKULALARARO TA’SIRLARNING TEBRANISH
SPEKTRLARIDA NAMOYON BO‘LISHI**

01.04.05 – Optika

**fizika-matematika fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi
AVTOREFERATI**

Samarqand – 2023

**Fizika-matematika fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD)
dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
физико-математическим наукам**

**Content of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on
physical-mathematical sciences**

Xolikulov O'tkirjon Arzimurotovich

Aminokislotalar va ularning eritmalaridagi molekulalararo ta'sirlarning tebranish spektrlarida namoyon bo'lishi 3

Холикулов Уткиржон Арзимуротович

Проявление межмолекулярных взаимодействий в колебательных спектрах аминокислот и их растворов 25

Holikulov Utkirjon Arzimurotovich

Manifestation of intermolecular interactions in the vibrational spectra of amino acids and their solutions 48

E'lon qilingan ishlar ro'yxati

Список опубликованных работ

List of published works 53

**SHAROF RASHIDOV NOMIDAGI SAMARQAND DAVLAT
UNIVERSITETI HUZURIDAGI ILMIY DARAJA BERUVCHI
PhD.03/30.12.2019.FM.02.04 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

**SHAROF RASHIDOV NOMIDAGI SAMARQAND DAVLAT
UNIVERSITETI**

XOLIKULOV O‘TKIRJON ARZIMUROTOVICH

**AMINOKISLOTALAR VA ULARNING ERITMALARIDAGI
MOLEKULALARARO TA’SIRLARNING TEBRANISH
SPEKTRLARIDA NAMOYON BO‘LISHI**

01.04.05 – Optika

**fizika-matematika fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi
AVTOREFERATI**

Samarqand – 2023

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O‘zbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasi huzuridagi Oliy attestasiya komissiyasida B2022.4.PhD/FM807 raqam bilan ro‘yxatga olingan.

Dissertatsiya Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o‘zbek, rus, ingliz (резюме)) Ilmiy kengashning veb-sahifasida (www.samdu.uz) va «Ziyonet» Axborot ta’lim portalida (www.ziyonet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Jumaboyev Abduvaxid

fizika-matematika fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar:

Yetakchi tashkilot:

Dissertatsiya himoyasi Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti huzuridagi PhD.03/30.12.2019.FM.02.04 raqamli Ilmiy kengashning 2023 yil «___» _____ soat _____dagi majlisida bo‘lib o‘tadi. (Manzil: 140104, Samarqand shahri, Universitet xiyoboni, 15 uy. Tel.: (99866) 239-13-87, 239-11-40; faks: (99866) 239-11-40; e-mail: rektor@samdu.uz Samarqand davlat universiteti Muhandislik fizikasi instituti, 1-qavat, ___-xona).

Dissertatsiya bilan Samarqand davlat universitetining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (___raqam bilan ro‘yxatga olingan). (Manzil: 140104, Samarqand shahri, Universitet xiyoboni, 15 uy. Tel.: (99866) 239-13-87, 239-11-40; faks: (99866) 239-11-40).

Dissertatsiya avtoreferati 2023 yil «___» _____ kuni tarqatildi.
(2023 yil «___» _____dagi _____raqamli reestr bayonnomasi).

M.X.Ashurov

Ilmiy darajalar beruvchi
ilmiy kengash raisi,
f.-m.f.d., akademik

R.M.Rajabov

Ilmiy darajalar beruvchi
ilmiy kengash ilmiy kotibi,
f.-m.f.n., dotsent

D.I.Semenov

Ilmiy darajalar beruvchi
ilmiy kengash huzuridagi Ilmiy seminar raisi,
f.-m.f.d., dotsent

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Molekulyar spektroskopiyaning muhim yo'nalishlaridan biri o'rganilayotgan ob'ektlar tuzilishi bilan uni hosil qiluvchi molekulalarning tuzilishi va xossalari o'rtasidagi bog'liqlik haqidagi ilmiy g'oyalarni aniqlashdir. So'nggi yillarda molekulalararo bog'lanishlarning tabiati va ko'rinishlarini o'rganishga bo'lgan dunyoning qiziqishi turli agregatsiya holatidagi moddalarning keng sinfini qamrab oladi. Biologik ob'ektlardagi molekulalararo o'zaro ta'sirlarni o'rganish alohida qiziqish uyg'otadi va tadqiqotchilarning diqqat markazida bo'ladi. Molekulyar spektroskopiyaning turli masalalarini yechishda muhim rol o'ynaydigan molekulalararo o'zaro ta'sirlarning asosiy muammolaridan biri erituvchining erigan modda molekulalarining spektral xossalari ta'siridir. Ma'lumki, eritmadagi erigan moddaning intensivligi, shakli, integral yuzasi, yarim kengligi va tebranish chastotasi kabi spektral parametrlar erituvchi va erigan moddaning o'zaro ta'siriga bog'liq. Bunda o'rganilayotgan moddaning molekulalariga erituvchi molekulalari ta'sir qiladi. Bu uning fizik-kimyoviy xususiyatlarining, xususan, spektral xususiyatlarining o'zgarishiga olib keladi. Shuning uchun, bunday muammoni o'rganish ham nazariy, ham amaliy nuqtai nazardan dolzarb masala bo'lib qolmoqda.

Butun dunyoda biomolekulyar komplekslarning hosil bo'lish mexanizmini va ularning tebranish spektrlarida namoyon bo'lish xususiyatlarini o'rganish bo'yicha olib borilgan tadqiqotlar natijalari molekulalararo o'zaro ta'sirlarni to'liq tushuntirish uchun yetarli emas. Ko'pgina biokimyoviy reaksiyalar eritma bosqichida sodir bo'lganligi sababli, erituvchilarning biomolekulalarga ta'sirini o'rganish juda muhimdir. Eritmada sodir bo'ladigan solvatatsiya va agregatsiya jarayonlarida molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlari molekulalarning geometrik tuzilishiga, tebranish xususiyatlariga, elektron zichligi taqsimotiga, reaktivlikka va ko'plab kinetik va dinamik parametrlarga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Eritma effektlarini o'rganish odatda juda qiyin, chunki molekulyar darajadagi erituvchi va erituvchi o'zaro ta'siri elektrostatik xususiyatga ega. Shuning uchun ularni molekulyar darajada tahlil qilish kerak. Shu munosabat bilan, vibratsiyali spektroskopiya va kvant kimyoviy hisoblash usullari eritmalar va strukturali muhitlardagi molekulalararo H-bog'larning asosiy xossalari va xususiyatlarini aniqlash imkonini beradi.

Mamlakatimizda fundamental fanlarni amaliy rivojlantirishga, jumladan, aminokislotalar eritmalaridagi vodorod bog'lanishli molekulyar komplekslarning hosil bo'lish mexanizmlarini o'rganishga katta e'tibor qaratilmoqda. Molekulyar komplekslarning tuzilishi, dinamikasi va spektral xususiyatlarini o'rganish, ularning aminokislotalar eritmaları uchun o'ziga xosligini aniqlash biologik ob'ektlardagi molekulalararo o'zaro ta'sirlarning tabiati haqidagi mavjud fikrlarni to'ldirishga imkon beradi. Shuning uchun eritmalaridagi molekulalararo o'zaro ta'sirlar tabiatining spektroskopik ko'rinishlarini o'rganish eng dolzarb muammolardan biri bo'lib qolmoqda.

Ushbu dissertatsiya ishi O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019-yil 8-oktabrdagi "O'zbekiston Respublikasi oliy ta'lim tizimini 2030-yilgacha rivojlantirish konsepsiyasini tasdiqlash to'g'risida"gi PF-5847-sonli Farmoni, 2020 yil 29 dekabrda Oliy Majlisga Murojaatnomasi¹, 2021 yil 19 martdagi PQ-5032-sonli "Fizika sohasidagi ta'lim sifatini oshirish va ilmiy tadqiqotlarni takomillashtirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi, 2022-yil 13-yanvardagi PQ-82-son "Samarqand davlat universiteti faoliyatini yanada takomillashtirishga doir qo'shimcha chora-tadbirlar to'g'risida"gi Qarorlari hamda ushbu faoliyatga oid boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishga muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning Respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga mosligi. Dissertatsiya Respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining II. "Fizika, astronomiya, energetika va mashinasozlik" ustuvor yo'nalishiga muvofiq bajarilgan.

Muammoning o'rganilganlik darajasi. Barcha agregat holatlarda molekulalararo o'zaro ta'sirlarning spektroskopik ko'rinishlari uzoq vaqt davomida o'rganilgan, ammo hal qilinmagan ko'plab muammolar saqlanib qolingan. So'ngi yillarda chet ellik tadqiqotchilar N.Issaoui (Tunis), G.Devi, G.Arivazhagan, Dheeraj K.Singh (Hindiston), A.Kazachenko (Rossiya), F.Akman (Turkiya), V.E.Pogorelov va I.Doroshenkolar (Ukraina) tomonidan tebranish spektroskopiyasi va kvant-kimyoviy hisoblash usullaridan foydalangan holda molekulalararo ta'sirlarning organik va noorganik molekulalarning strukturaviy, elektron va tebranish xususiyatlariga ta'siri o'rganilgan.

O'zbekistonlik olimlar, xususan, akademiklar: A.Otaxo'jayev, P.Habibullayev, professorlar: F.Tuxvatullin, Sh.Fayzullayev, L.Sobirov, N.Nizomov, Sh.Otajonov, A.Jumaboyev, H.Xushvaqtov va boshqalar ushbu yo'nalishni rivojlantirish uchun katta hissa qo'shdilar. Ular eritmalarining optik va spektroskopik xossalarini, binar sistemalardagi molekulalararo o'zaro ta'sirlarni, molekulyar komplekslarning hosil bo'lish mexanizmi kabi fizik jarayonlarni keng o'rgandilar.

Hozirgi vaqtda eritmalar va strukturali muhitlardagi molekulalararo H-bog'larning asosiy xossalari va xususiyatlarini aniqlashtirish zarurati mavjud. So'nggi yillarda nashr etilgan adabiyotlarni o'rganish shuni ko'rsatdiki, eritma jarayonida solvatlanish va agregatsiya tabiati, xususan, molekulalararo vodorod bog'lanish tabiati yetarlicha o'rganilmagan. Shuning uchun bu muammolarni hal qilish uchun yangi eksperimental va nazariy tadqiqotlar o'tkazish dolzarb masalalardan biridir. Ular orasida vodorod bog'lanish hosil bo'lishining fizik mexanizmlarini o'rganish va biologik faol molekulalardagi molekulalararo bog'lanishlarning muhim turlarini o'rganish kiradi.

Dissertatsiya tadqiqotining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasining ilmiy-tadqiqot rejalari bilan bog'liqligi. Ushbu dissertatsiya Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti ilmiy-tadqiqot ishlari

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

rejasiga muvofiq va Davlat ilmiy texnik dasturlari bo'yicha №FZ-20200929385-
“Biologik ob’ektlarning nanoo‘lchamli molekulyar klasterlarini o‘rganish va
tadbiq qilishning spektroskopik hamda noempirik tahlil usullarini ishlab chiqish”
(2022-2027 yy.) mavzusidagi fundamental loyiha doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi. Aminokislotalar va ularning eritmalarida molekulyar komplekslarning hosil bo‘lish mexanizmlarini hamda molekulalararo o‘zaro ta’sirlar va ularning spektral namoyon bo‘lishini tebranish spektroskopiyasi va noempirik hisoblashlar yordamida o‘rganishdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

molekulalar va ularning nurlanish maydoni bilan o'zaro ta'sirini o'rganish usullarini ishlab chiqish hamda eritmalarda spektroskopik tajribalarni izohlash uchun noempirik hisoblashlarning eng samarali usullarini aniqlash;

aminokislotalar va ularning eritmalarida molekulyar komplekslarning hosil bo'lish mexanizmini, shuningdek, nurlanish maydoni bilan o'zaro ta'sirini tebranish spektroskopiyasi va noempirik hisoblashlar yordamida o'rganish;

komplekslardagi molekulalararo ta'sirlarning topologik parametrlarini (elektron zichligi, elektron zichligining laplasi, energiya zichligi va boshqalar) aniqlash;

tanglangan molekulalar (valin, asparagin va orto-aminobenzoy kislotalari) va ularning molekulyar komplekslari uchun energiya jihatidan eng optimal strukturalarni o'rnatish;

o'rganilayotgan ob'ektlardagi agregatsiya jarayonlariga solvatatsiya effektining ta'sirini va molekulyar komplekslarning Raman va IQ spektrlaridagi spektroskopik ko'rinishlarini aniqlash.

Tadqiqot ob’ekti sifatida aminokislotalar guruhiga kiruvchi valin, asparagin va orto amino benzoy kislotalari tanlab olingan.

Tadqiqot predmeti molekulalararo ta'sir jarayonini va turli erituvchilarda valin, asparagin hamda orto amino benzoy kislotalarning molekulyar komplekslar hosil qilish qonuniyatini o‘rganishdan iborat.

Tadqiqot usullari. Dissertatsiyada tebranish (Raman va IQ) spektroskopiyasi va zichlik funksional nazariyasi asosida kvant-kimyoviy hisoblash usullaridan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

turli aminokislotalarning eritmalaridagi spektroskopik tajribalarni talqin qilish uchun noempirik hisoblashlarning eng samarali usullari taklif etilgan;

molekulyar komplekslarning hosil bo'lish mexanizmi, shuningdek, neytral tuzilishga nisbatan suvli muhitda valin va asparaginning zwitterionik tuzilishining strukturaviy va termodinamik barqarorligi aniqlangan;

O-H...O va O-H...N tipidagi molekulalararo vodorod bog‘lanishlar hisobiga hosil bo‘lgan valinning suvli eritmalaridagi eng barqaror molekulyar komplekslarning optimal geometrik va energiya parametrlari aniqlangan;

orto amino benzoy kislotasining etil spirti, asetonitril, dimetil sulfoksid va aseton eritmalaridagi molekulyar komplekslarning hosil bo‘lishida molekulalararo vodorod bog‘lanishning dominant xususiyatlari ko'rsatilgan;

valinning suvli eritmasidagi molekulalararo vodorod bog'lanishlarning hosil bo'lishi natijasida C=O, O-H va N-H tebranishlarining IQ va Raman spektrlari quyi chastotalar tomon siljishi aniqlangan;

valinning suvli eritmasida ZVal+4W tipidagi molekulyar kompleks energiya jihatidan eng turg'un molekulyar kompleks hisoblanishi ko'rsatilgan.

Tadqiqotning amaliy natijasi quyidagilardan iborat:

Olingan natijalarning amaliy ahamiyati aminokislotalarning molekulyar komplekslarining erituvchi molekulalari bilan o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'lish mexanizmini o'rganish uchun tuzilishi va spektral xususiyatlari to'g'risidagi ma'lumotlarni tizimlashtirish zarurati bilan belgilanadi, kondensatsiyalangan holatda biomolekulalarning tuzilishini o'rganish katta ahamiyatga ega va olingan natijalar molekulyar spektroskopio fizik-kimyo va farmatsevtika sohalarida ilmiy tadqiqotlar va ishlab chiqarish jarayonlarida foydalanish mumkin.

Ishlab chiqilgan metodologiyadan turli xil aminokislotalar va ularning eritmalarida mumkin bo'lgan molekulyar komplekslarning geometrik va energiya parametrlarini aniqlash uchun foydalanish mumkin. Shuningdek, taklif qilingan mexanizm aminokislotalar va ularning turli xil eritmalaridagi molekulalararo o'zaro ta'sirlarning tebranish spektrlarida namoyon bo'lishini aniqlash uchun xizmat qiladi.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi Raman va IR yutilish spektroskopiyasining zamonaviy usullaridan foydalanish, eksperimental tadqiqotlar o'tkazish shartlari va natijalar statistikasini batafsil tahlil qilish, yuqori aniqlikdagi zamonaviy o'lchash vositalaridan foydalanish bilan asoslanadi. Olingan eksperimental natijalar va ular asosidagi xulosalar kondensatsiyalangan moddada struktura hosil bo'lish jarayonlarini o'rganishga bag'ishlangan zamonaviy tadqiqotlar ma'lumotlariga mos keladi. Olingan natijalarning ishonchliligi, shuningdek, ilmiy adabiyotlarda ushbu ish mavzusi bo'yicha nashr etilgan maqolalarga 40 dan ortiq havolalar (SCOPUS va Web of Science ma'lumotlar bazalariga ko'ra) bilan tasdiqlanadi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tebranish spektrlari va noempirik hisoblashlar yordamida olingan tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati shundan iboratki, bu natijalar aminokislotalar va ularning eritmalarida molekulyar komplekslarning hosil bo'lishini tushuntirishga imkon beradi, shuningdek, molekulalararo o'zaro ta'sirlarning molekulalarning optik va tebranish parametrlariga komplekslar hosil bo'lishiga ta'sirini baholash bilan bog'liq fizik tushunchalarni yanada rivojlantirishga yordam beradi.

Olingan natijalarning amaliy ahamiyati kondensatsiyalangan muhitlardagi molekulalararo ta'sirlarning struktura va spektral xossalari to'g'risidagi ma'lumotlarni maqsadli yo'nalishlarda qo'llash uchun tizimlashtirish zarurati bilan belgilanadi. Biomolekulalar o'rtasidagi o'zaro ta'sirlar bo'yicha o'rnatilgan qonuniyatlar farmakologiyada dorilarning tirik organizmga ta'siri haqida yangi ma'lumotlarni olish imkonini beradi. Shuningdek, aniqlangan qonuniyatlar molekulalararo o'zaro ta'sirlarning spektroskopik parametrlarga ta'sirini bashorat qilish, tebranish parametrlari va muhitning makroskopik xususiyatlari o'rtasidagi bog'liqlikni o'rnatish uchun zarurdir.

Tadqiqot natijalarining amaliyotga joriy qilinishi. Aminokislotalar va ularning eritmalaridagi molekulalararo ta'sirlarning tebranish spektrlariga ta'siri bo'yicha olingan natijalar asosida:

valinning suvli eritmasidagi vodorod bog'lanishli molekulyar komplekslarning tebranish spektrlarida namoyon bo'lishini aniqlash bo'yicha taklif etilgan usullar No 22BF051-03-raqamli "Radiation functionalization of electrical conductivity and conjuccion in polymer systems with nano additives" mavzusidagi fundamental tadqiqot loyihasida va "Fundamentals of Biomechanics" nomli maxsus kursning "Aminokislotalarning tuzilishi va tebranish spektrlarining kvant kimyoviy simulyatsiyasi" mavzusidagi laboratoriya ishini bajarishda foydalanilgan (Kiyev Milliy universitetining 2023-yil 3-maydagi ma'lumotnomasi). Ilmiy natijalarning qo'llanilishi, eritmalaridagi molekulyar komplekslarning tuzilishi va spektral namoyon bo'lish qonuniyatlarini eksperimental hamda hisoblash natijalarni solishtirish orqali aniqlash imkonini bergan;

aminokislotalarning strukturaviy, elektron va tebranish xususiyatlariga qutbli erituvchilarning ta'sirini o'rganish bo'yicha aniqlangan qonuniyatlar No 0110PK153-"Исследование взаимного влияния многоатомных систем в конденсированных средах оптическими методами" mavzusidagi ilmiy lohiyada foydalanilgan (Tojikiston Milliy universitetining 2023-yil 6-maydagi ma'lumotnomasi). Bundan tashqari Tojikiston Milliy universiteti optika va spektroskopiya kafedrasining xodimlari o'qitishda fizika yo'nalishining yuqori bosqich talabalari uchun "Атомная и молекулярная спектроскопия", "Спектроскопия ММВ", "Спектроскопия водородных связей" va "Оптические методы анализа" kabi maxsus kurslarni o'qitishda foydalanilgan. Ilmiy natijalarning qo'llanilishi, orto amino benzoy kislotasining etil spirtidagi eritmasida molekulyar komplekslarning hosil bo'lish mexanizmi va molekulalararo ta'sirlarning tebranish (C=O, O-H, N-H) spektrlariga ta'sirini aniqlash imkonini bergan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Dissertatsiya ishining natijalari 4 ta xalqaro va 4 ta respublika miqyosda o'tkazilgan konferensiyalarda ma'ruza qilingan va muhokamadan o'tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi. Tadqiqot mavzusi bo'yicha jami 13 ta ilmiy ish, jumladan, O'zbekiston Respublikasi Oliy Attestatsiya komissiyasining falsafa doktorlik (PhD) dissertatsiyalarining asosiy ilmiy natijalarini chop etish uchun tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 5 ta maqola (2 tasi Respublika miqyosidagi va 3 tasi Scopus ma'lumotlar bazasidagi jurnallarda) chop etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibi kirish, to'rt bob, xulosa va foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 36 rasm va 27 ta jadvalni o'z ichiga olgan holda 132 betni tashkil etadi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Dissertatsiyaning "**Kirish**" qismida dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati asoslangan, tadqiqotlarning respublika fan va texnika taraqqiyotining

asosiy ustuvor yo'nalishlari bilan bog'liqligi ko'rsatilgan, muammoning o'rganilganlik darajasi, vazifasi va maqsadning shakllantirilganligi, tanlangan ob'ektlar, tadqiqot usuli va predmeti, tadqiqotning ilmiy yangiligi keltirilgan, natijalar ishonchliligining asoslanganligi, ularning nazariy va amaliy ahamiyati ochilganligi, ishning aprotatsiyasi, natijalarning joriy qilinishi haqida ma'lumotlar bilan birgalikda dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi keltirilgan.

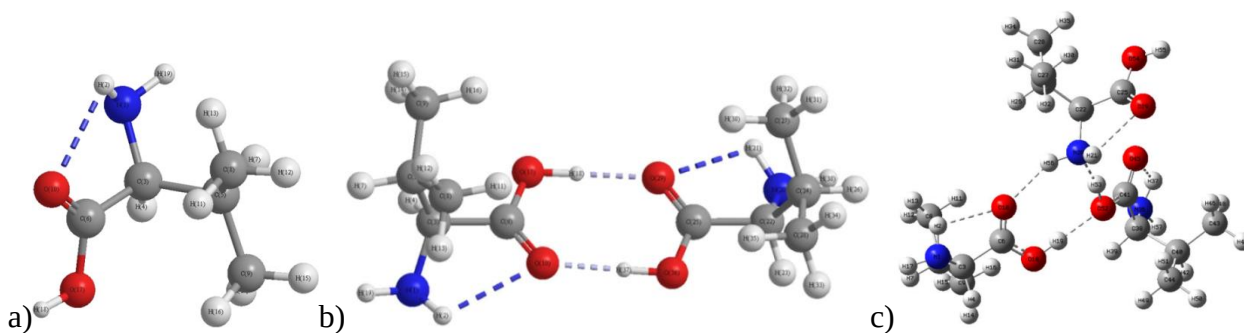
Dissertatsiyaning **“Aminokislotalardagi molekulalararo ta'sirlar”** deb nomlangan birinchi bobida aminokislotalar guruhiga kiruvchi valin, asparagin va orto aminobenzoy kislotalaridagi molekulalararo ta'sirlarni o'rganishga qaratilgan eksperimental hamda nazariy tadqiqotlarning adabiyotlar sharhi keltirilgan. Shuningdek, aminokislotalar kabi biomolekulyar sistemalardagi molekulalararo ta'sirlarni tahlil qilish uchun kovalent bo'lmagan ta'sirlar, xususan molekulalararo vodorod bog'lanishlarni o'rganishning nazariy asoslari, ahamiyati va zamonaviy tadqiqot usullari to'g'risida ma'lumotlar keltirilgan. Bunday ma'lumotlar dissertatsiya ishining maqsadi, uni amalga oshirish va olingan natijalarni tahlili qilishda muhim ahamiyat kasb etadi. Birinchi bob oxirida bob bo'yicha xulosa va muammoning bayoni keltirilgan.

Dissertatsiyaning **“Tajriba va hisoblash usullari”** deb nomlangan ikkinchi bobida tadqiqot ob'ektlari, dissertatsiya ishidagi eksperimental tadqiqotlarda foydalanilgan Raman va IQ spektroskopiyalari haqida ma'lumotlar keltirilgan. Tajribalar Renishaw inVia Raman spektrometri va Perkin Elmer System 2000 Fure IQ spektrometrida o'tkazilgan. Tajriba natijalarini to'ldirish va tahlil qilish uchun kvant-kimyoviy hisoblashlar olib borilgan. Hisoblashlar HF, DFT, MP2 va M062X usullarida 6-311++G(d,p) bazislar to'plami negizida Gaussian 09W, GaussView 6.1, NBO, Veda 4.0, Multiwfn 3.8 va VMD dasturlari yordamida amalga oshirilgan.

Dissertatsiyaning uchinchi bobi **“Alifatik guruhga ega aminokislotalardagi molekulalararo ta'sirlar”**ga bag'ishlangan bo'lib, valin va asparaginning suvli eritmasidagi molekulyar komplekslarning shakllanish mexanizmi hamda ularning Raman spektrlarida namoyon bo'lishi haqida tadqiqot natijalari keltirilgan.

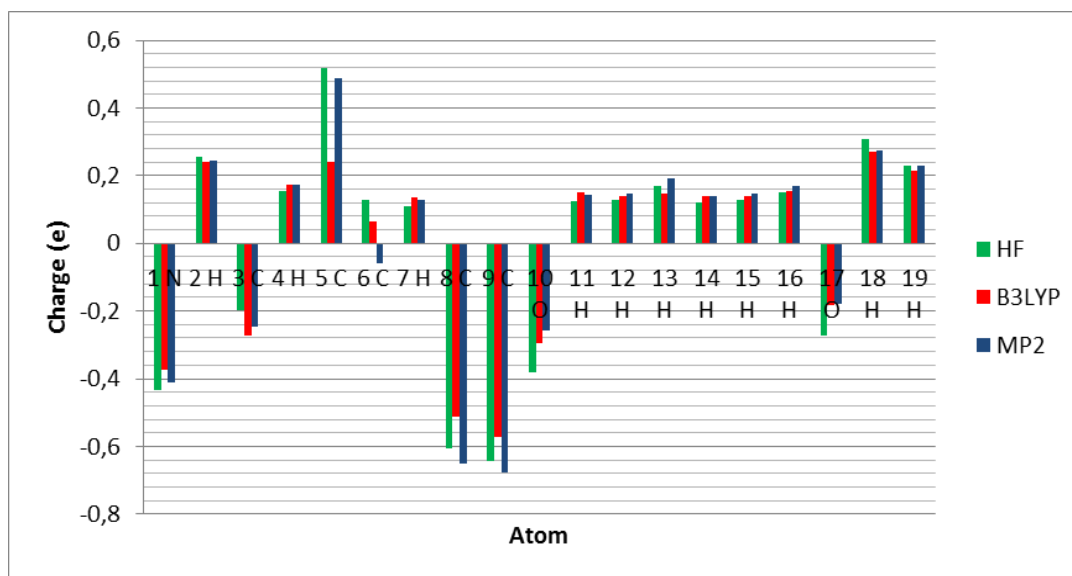
1-rasmda ionlashmagan valin monomeri, dimeri va trimerlarining B3LYP/6-311+G(d,p) bazislar to'plami asosida hisoblangan optimal geometriyalari tasvirlangan. Hisoblash natijalari shuni ko'rsatdiki, valin molekulasi H(2) va O(10) atomlari orasidagi masofa 2,361 Å ni tashkil qiladi, bu esa molekulalarda ichki molekulyar vodorod bog'lanish mavjud, degan xulosani beradi (1a-rasm). Shuningdek, O-H...O, N-H...O va O-H...N molekulalararo vodorod bog'lanishlar yordamida dimer va trimer komplekslari hosil bo'ladi (1b,c-rasm). Molekulalararo ta'sir energiyalari mos ravishda 15.79 va 21 kkal/mol ni tashkil etadi. Dimer va trimer komplekslari hosil bo'lishida ichki vodorod bog'lanish saqlanib qoladi.

Ma'lumki, molekulalararo ta'sir kuchlarining tabiati molekulalarning elektromagnit xususiyatiga bog'liqdir. 2-rasmda molekuladagi atomlarning turli xil (HF, B3LYP va MP2) usullarda hisoblangan Mulliken zaryadlar taqsimoti keltirilgan. Hisoblashlar ko'rsatdiki, valin molekulasidagi barcha vodorod atomlari musbat, azot, uglerod va kislorod atomlari esa manfiy zaryadlangan bo'lar ekan.



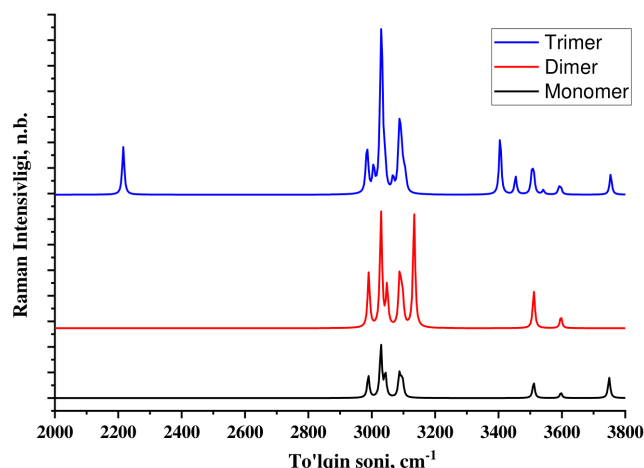
1-rasm. Ionlashmagan valin monomer (a), dimer (b) va trimerlarining (c) optimal geometrik strukturalari

Ma'lumki, molekulararo ta'sir kuchlari molekulaning spektral xarakteristikalariga ham ta'sir ko'rsatadi. 3-rasmda valinning monomer, dimer va trimer formalari uchun hisoblangan Raman spektrlari keltirilgan. Hisoblashlar shuni ko'rsatdiki, valin monomer formasining O-H tebranishiga tegishli spektral chiziq (3749 cm^{-1}), dimer kompleksi hosil bo'lishida molekulararo vodorod (2 ta O-H...O) bog'lanish ta'sirida quyi chastota ($3224,6$ va $3133,5\text{ cm}^{-1}$) tomonga siljiydi. Bunda $\nu=3224,6\text{ cm}^{-1}$ chastotadagi spektral chiziq Raman spektrlarida ko'rinmaydi. Valinning trimer formasida bog'lanmagan O-H tebranishiga tegishli spektral chiziq deyarli o'zgarmaydi ($\nu_{\text{O-H}}=3753,9\text{ cm}^{-1}$). Bu kompleksdagi O-H...O vodorod bog'lanishda ishtirok etuvchi spektral chiziq $3405,1\text{ cm}^{-1}$ chastotagacha, O-H...N bog'lanishga tegishli spektral chiziq esa $2215,8\text{ cm}^{-1}$ chastotagacha siljiydi.



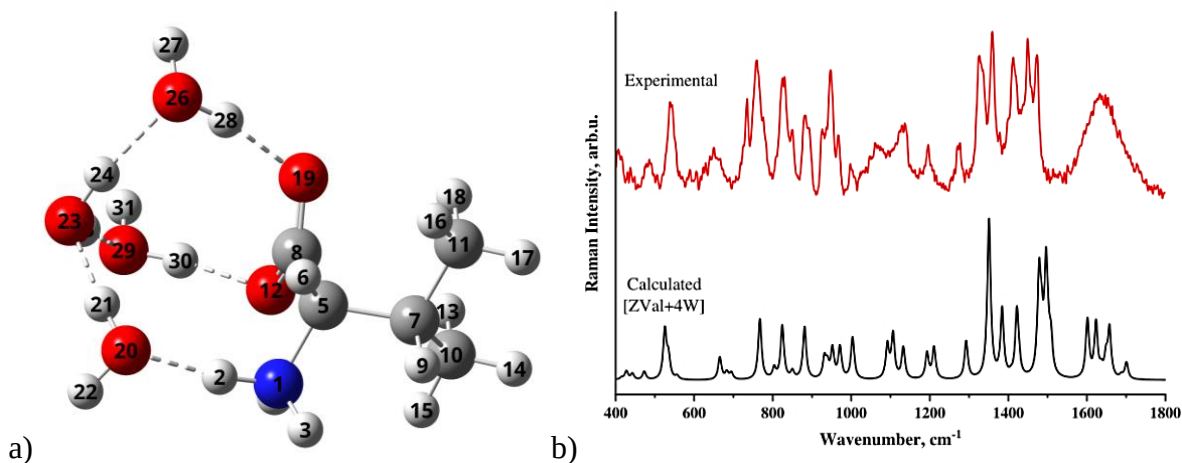
2-rasm. Valin molekulasidagi elektron zichlik taqsimoti

Valin molekularidagi azot atomi kislorod atomiga nisbatan yuqori elektron zichlikka ega bo'lganligi sababli, O-H...N bog'lanish O-H...O bog'lanishga nisbatan kuchliroq bo'lib, bog' uzunliklari mos ravishda $1,56$ va $1,79\text{ Å}$ ga teng. Valinning O-H tebranish polosalari, dimer va trimer komplekslar hosil bo'lishida O-H...N bog'lanishda O-H...O bog'lanishga nisbatan past chastota tomon kuchliroq siljiydi. Bu yuqori elektron zichlik taqsimoti va bog' uzunligining kichikligi bilan bog'liq.



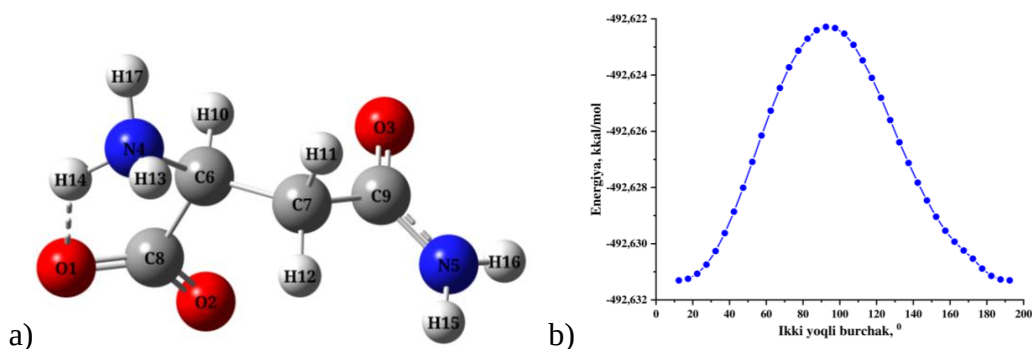
3-rasm. Valinning monomer, dimer va trimeriga tegishli 2000-3800 cm⁻¹ intervaldagi hisoblangan Raman spektrlari

natijalari shuni ko'rsatdiki, valin zwitterion tuzilishi suv molekullari bilan molekullaro vodorod bog'lanish yordamida komplekslar hosil qilar ekan. 4a-rasmda zwitterion valinning to'rtta suv molekulasi bilan hosil qilgan molekulyar kompleksining optimal geometrik strukturasi keltirilgan. Valinning suvli eritmasidagi mumkin bo'lgan eng stabil kompleksni aniqlash uchun valinning suvli eritmasining eksperimental va (ZVal+nW, n=1-5) komplekslarining simulyatsiya qilingan Raman spektrlari hamda chastotalari o'zaro solishtirildi. Zwitterion valinning to'rtta suv molekulasi bilan hosil qilgan kompleksining (ZVal+4W) simulyatsiya qilingan Raman spektri suvli muhitdagi valinning eksperimental spektrlariga eng yaxshi mos keladi (4b-rasm). Shuningdek, ZVal+4W kompleksining hisoblangan Raman spektral chiziqlarining pozitsiyalari boshqa komplekslarga nisbatan eksperimental qayd etilgan Raman spektral chiziqlarining pozitsiyalariga eng yaqin joylashgan. Bundan ko'rinadiki, valinning suvli eritmasida ZVal+4W kompleksi mavjud bo'lib, boshqa komplekslarga nisbatan eng ko'p miqdorda uchraydi.

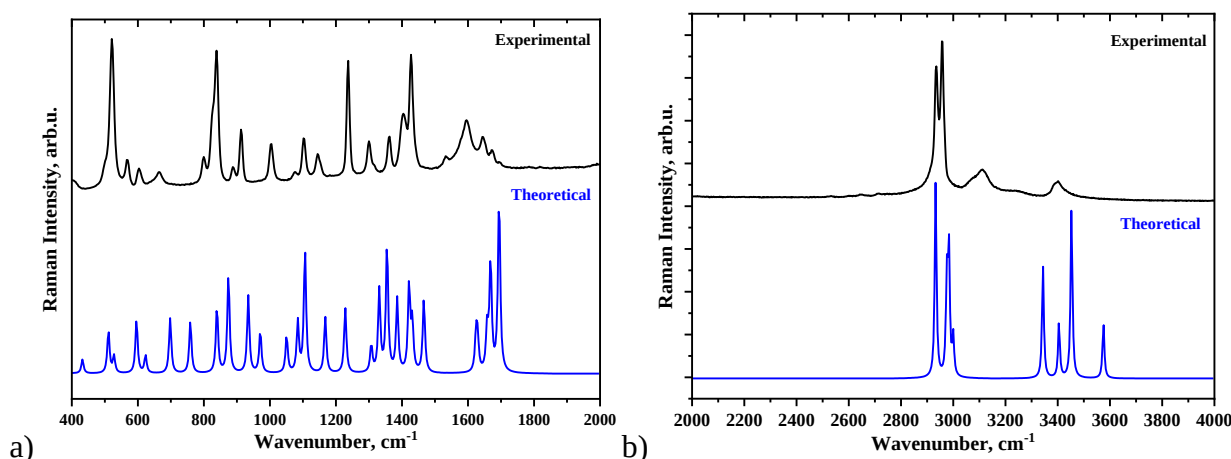


4-rasm. ZVal+4W kompleksining optimal geometrik strukturasi (a) va Raman spektrlari (b)

Tadqiqotlarni davom ettirgan holda suvli muhitdagi valin strukturasiining stabiligi tekshirildi va (ZVal+nW, n=1-5) komplekslarining hosil bo'lish mexanizmi o'rganildi. Umumiy energiyalari, entropiyalari va entalpiyalarini solishtirish orqali suvli muhitda valinning zwitterion tuzilishi ionlashmagan tuzilishi nisbatan strukturaviy va termodinamik jihatdan stabilloq ekanligi aniqlandi. Bu valinning suvli eritmasida zwitterion tuzilishdagi komplekslari eng ko'p miqdordagi mavjudligini anglatadi. AIM, NCI va RDG topologik tahlil



5-rasm. L-asparagin molekulasi B3LYP/6-311++G(d,p) bazislar to'plamida hisoblangan optimal geometrik strukturasi (a) va N4-C6-C8-O1 ikki yoqli burchak PES skaneri



6-rasm. L-asparaginning 400-2000 (a) va 2000-4000 (b) intervaldagi eksperimental va hisoblangan Raman spektrlari

Asparaginning zwitterion (ZWASN) tuzilishining geometrik strukturasi B3LYP/6-311++G(d,p) bazislar to'plami asosida optimallashtirildi (5a-rasm) va hisoblangan geometrik parametrlar eksperimental natijalarga yaxshi mos kelishi aniqlandi. Zwitterion asparaginning ionlashgan karboksil (COO^-) va amino (NH_3^+) guruhlari orasida ichki vodorod bog'lanish ($\text{N4-H14}\cdots\text{O1}$) mavjud. Bunday ichki molekulyar vodorod bog' uzunligi 1.8 Å ni tashkil etadi.

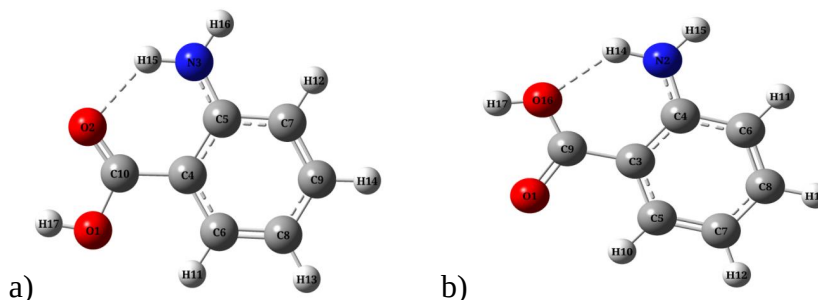
ZWASN potensial energiya sirtining (PES) energiya minimaliga mos keladigan strukturani lokalizatsiya qilish uchun N4-C6-C8-O1 ikki yoqli burchak atrofida skanerdan o'tkazildi (5b-rasm). Skanerlash natijasi N4-C6-C8-O1 dihedral burchak 12.43° ga teng hisoblangan ZWASN geometrik strukturasi eng minimal potensial energiyaga ega ekanligini ko'rsatdi.

Tebranish spektrlari molekulaning asosiy xarakteristik xususiyatlaridan biridir. Asparagin molekulasi 17 ta atomdan tashkil topgan va 45 ta tebranish rejimlaridan iborat. 6-rasmda asparaginning eksperimental va nazariy Raman spektrlari keltirilgan. Asparaginning N-H tebranishiga tegishli Raman polosalari $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ oraliqda joylashgan. 3401 cm^{-1} da joylashgan spektral cho'qqi NH_2 assimetrik valent tebranishga tegishli. 3110 cm^{-1} da joylashgan spektral chiziq esa NH_2 simmetrik valent tebranishlarga tegishli. C-H tebranishiga tegishli spektral bandlar $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ oraliqda yotadi. C=O valent tebranishlarga tegishli spektral chiziqlar $1650\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ oraliqda yotadi. 1694 cm^{-1} to'liq sonida

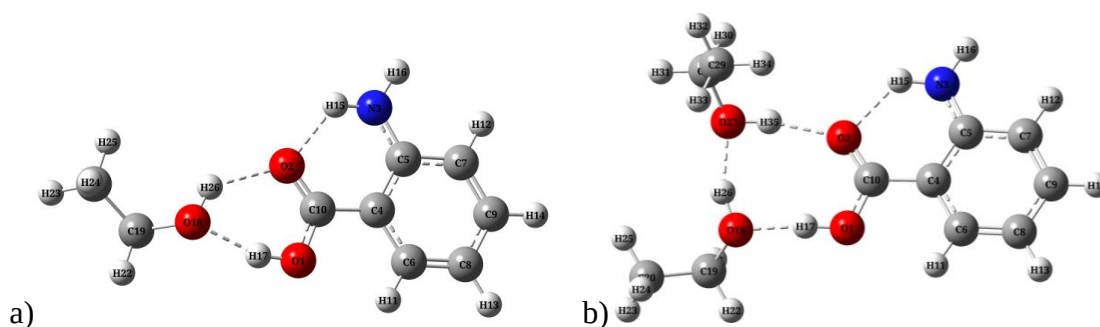
joylashgan spektral polosa ionlashmagan C=O tebranishiga tegishli. 1674 cm^{-1} da joylashgan spektral cho‘qqi ionlashgan COO^- assimmetrik stretching tebranish rejimlariga tegishlidir. NH_2 deformatsion tebranishlariga tegishli spektral polosalar $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ oraliqda joylashgan.

Dissertatsiyaning to‘rtinchi bobi “**Aromatik halqali aminokislotalaridagi molekulalararo ta’sirlar**”ga bag‘ishlangan bo‘lib, orto aminobenzoy (OABA) kislotasining qutbsiz va turli qutbli erituvchilardagi eritmalaridagi molekulyar komplekslarning shakllanish mexanizmini o‘rganish bo‘yicha eksperimental va nazariy tadqiqot natijalari keltirilgan.

Gaz fazadagi OABAning molekulyar tuzilishi karboksil ($-\text{COOH}$) guruhining 180° aylanishi natijasida ikkita rotamerga ega bo‘lib, rotamer I (7a-rasm) rotamer II ga (7b-rasm) qaraganda $2,45\text{ kkal/mol}$ barqarorroqdir. Ushbu tadqiqotda biz molekulalararo ta’sirlarni o‘rganish uchun eng past energiyali rotamerni (rotamer I deb nomlangan) ko‘rib chiqildi. OABA monomerida H15 va O2 atomlari orasidagi bog‘lanish masofasi deyarli $1.95\text{ \AA}$ ni tashkil etadi. Bu bog‘ uzunligi vodorod va kislorod atomlarining van der Vaals atom radiuslari yig‘indisidan kamroq ekanligi aniqlandi. Bu esa kislota molekulalarining H15 va O2 atomlari o‘rtasida ichki molekulyar vodorod bog‘lanishning mavjudligini tasdiqlaydi. OABA molekulasi bir va ikkita etil spirti (etanol) molekulalari bilan molekulalararo vodorod bog‘lanish orqali turli xil molekulyar komplekslari hosil qiladi. OABAdagi C=O bog‘ uzunligi $1.2220\text{ \AA}$, o‘zaro ta’sirlashuvchi sistemada esa bog‘ uzunligi $1.2350\text{ \AA}$ (OABA+EtOH) va $1.2384\text{ \AA}$ (OABA+2·EtOH) gacha ortadi. C=O...H tipidagi H-bog‘lanish uzunligi (O12...H26) ning bog‘lanish masofasi $2.0080\text{ \AA}$ (OABA+EtOH) va $1.8242\text{ \AA}$ (OABA+2·EtOH) ga teng ekanligi aniqlandi. OABAning hisoblangan O-H (O17-H1) bog‘lanish uzunligi $0.9680\text{ \AA}$ da kuzatiladi, OABA+1etanol da bog‘lanish masofasi $0.9899\text{ \AA}$ gacha ortadi va OABA+2etanol komplekslarida $1.0034\text{ \AA}$ gacha ortadi. OABA molekulasining hisoblangan C-O (C10-O1) bog‘lanish uzunligi $1.3588\text{ \AA}$ da topilgan, molekulalararo ta’sirlar sababli bog‘ uzunligi $1.3379\text{ \AA}$ [OABA+EtOH] va $1.3255\text{ \AA}$ [OABA+2·EtOH] gacha kamayadi (atomlarning raqamlari 7-rasmdagidek). Shunday qilib, molekulalararo zaryad almashinuvi bog‘lanish uzunliklarining o‘zgarishiga hissa qo‘shishi mumkin, bu esa turli cho‘zish rejimlarida tebranish chastotalarining o‘zgarishiga olib keladi. Vodorod bog‘lanish masofasining o‘zgarishi molekulalarning o‘zaro ta’siriga yuqori ta’sir ko‘rsatadigan etil spirtining katta dielektrik singdiruvchanligi ($\epsilon=24.55$) tufayli sodir bo‘lishi mumkin.



7-rasm. OABA rotamerlarining optimal geometrik strukturalari: rotamer 1 (a) va rotamer 2 (b)



8-rasm. OABA+1etanol (a) va OABA+2etanol (b) komplekslarining optimal geometrik strukturalari

OABA+1etanol kompleksidagi molekulararo o‘zaro ta’sir energiyasi 10.19 kkal/mol [DFT/B3LYP], 6.67 kkal/mol [IEFPCM] va 12.16 kkal/mol [M062X] ni tashkil qiladi. OABA+2etanol kompleksidagi molekulararo o‘zaro ta’sir energiyasi esa 21.08 kkal/mol [DFT/B3LYP], 14.60 kkal/mol [IEFPCM] va 25.51 kkal/mol [M062X] ni tashkil qiladi. Molekulyar sistemalarning energiyalarini hisoblashda DFT usuli eng samador usulligini ko‘rsatdi.

Atomlardagi elektron zichlik taqsimoti. Mulliken atom zaryadining tahlili molekulararo o‘zaro ta’sirlashuvchi fragmentlari o‘rtasida zaryad almashinuvi javobgar bo‘lishi mumkinligi ko‘rsatdi. OABA, OABA+1etanol va OABA+2etanol komplekslardagi barcha vodorod atomlari musbat, kislorod atomlari esa manfiy zaryadlanganligi aniqlandi. Kompleks hosil bo‘lishida vodorod va kislorod atomlaridagi qayta zaryad taqsimlanishi tufayli karboksil guruhining uglerod atomidagi elektron zichlik keskin ortadi. Uglerod atomining zaryadi monomerda 0,028e dan -0,382e [OABA+1etanol] va -0.453e [OABA+2etanol] gacha o‘zgaradi. Shuningdek, kislorod atomining (O2) zaryad miqdori -0.357e dan -0.360e [OABA+1etanol] va -0.368e [OABA+2etanol] gacha o‘zgaradi. Vodorod (H17) atomini esa 0.289e dan 0.497e [OABA+1etanol] va 0.666e [OABA+2etanol] gacha o‘zgaradi. Zaryad taqsimotining bunday o‘zgarishlari karboksil guruhining cho‘zilishiga yordam beradi, bu esa turli xil erituvchi konsentratsiyalarida chastotalarning o‘zgarishiga olib keladi.

Natural bond orbital (NBO) tahlili turli orbital-orbital va yolg‘iz juft-orbitallarning bir-biriga mos kelishi tufayli hosil bo‘ladigan ichki molekulyar va molekulararo bog‘lanishlarni o‘rganish uchun samarali usuldir.

OABA+EtOH uchun NBO tahlili. OABAning etanol molekulari bilan o‘zaro ta’siri OABAning karboksil guruhi va etanolning gidroksil guruhi o‘rtasida kuzatiladi. OABAning yolg‘iz juft orbitali $LP_1(O2)$ va etanolning $\sigma^*(O18-H26)$ antibog‘lari o‘rtasidagi giperkonjugatsiya yangi molekulararo vodorod bog‘lanish ($O2 \cdots H26-O18$) orqali ikki molekulyar birlik o‘rtasida molekulararo zaryad o‘tishiga mos keladi va 4.11 kkal/mol [B3LYP] hamda 3.29 kkal/mol [M062X] energiyali kuchli barqarorlashuvga olib keladi. OABAning $LP_2(O18)$ va etanolning $\sigma^*(O1-H17)$ o‘rtasida $O1-H17 \cdots O18$ vodorod aloqasi orqali 17.19 kkal/mol [B3LYP] va 19.09 kkal/mol [M062X] energiyaga ega bo‘lgan yana bir giperkonjugativ o‘zaro ta’sir kuzatiladi. OABAning yolg‘iz juft orbitali $LP_2(O2)$ va $\sigma^*(N3-H15)$ antibog‘lari o‘rtasidagi giperkonjugatsiya ichki vodorod bog‘lanish

O2...H26-O18 orqali molekulyar birlik o'rtasida molekulalararo zaryad o'tishiga mos keladi va 4.83 kkal/mol kuchli barqarorlashuvga olib keladi. Ushbu molekulalararo zaryad almashinuvi molekulyar kompleksning barqarorlashuviga olib keladigan ikkita molekula o'rtasida vodorod bog'lanishlarni shakllantirish uchun juda muhimdir. Kislorod $LP_2(O_2)$ yolg'iz juft orbitali va antibog'lovchi orbital $\pi^*(O_2-C10)$ ning o'rtasida hosil bo'lgan muhim giperkonjugatsiya 50,93 kkal/mol kuchli stabilizatsiya energiyasiga to'g'ri keladi. Stabilizatsiya energiyasi 26,63 kkal/mol [B3LYP] va 31.80 kkal/mol [M062X] bo'lgan yana bir kuchli o'zaro ta'sir $LP_2(O_2)$ yolg'iz juft orbital va $\sigma^*(O1-C10)$ antibog' orbital o'rtasida aniqlandi. $LP_2(O_2)$ yolg'iz juft va $\sigma^*(C4-C10)$ antibog'orbitallarining elektron almashinuvi 14,28 kkal/mol [B3LYP] va 17.39 kkal/mol [M062X] energiya bilan molekulyar barqarorlashuvga katta hissa qo'shadi. Bundan tashqari, $LP_1(O1)$ va $\sigma^*(O_2-C10)$, $LP_2(O18)$ va $\sigma^*(C19-C20)$ orbitallari o'rtasida mos ravishda 7.71, 5.56 kkal/mol [B3LYP] va 8.87, 6.32 [M062X] energiyaga ega ba'zi kuchsiz giperkonjugativ o'zaro ta'sirlar kuzatiladi.

OABA+2-EtOH uchun NBO tahlili. Vodorod bog'lanishli komplekslarda vodorod bog'lanish qabul qiluvchining yolg'iz juftlari va vodorod bog'lovchi donorning antibog' orbitallari zaryad beruvchi va qabul qiluvchi markazlar sifatida harakat qiladi. Giperkonjugativ o'zaro ta'sirida ishtirok etgan elektron donor va akseptor orbitallar, ya'ni $LP_1(O_2)$ va $\sigma^*(O_{27} - H_{35})$, $LP_2(O_{27})$ va $\sigma^*(O_{18} - H_{26})$ orbitallari o'rtasidagi hosil bo'lgan molekulalararo vodorod bog'lanish O2...H35-O27 va O27...H26-O18 orqali molekulyar fragmentlar o'rtasida molekulalararo zaryad o'tishiga mos keladi. Bu o'zaro ta'sirlar kuchli barqarorlashuvga ega mos ravishda 6.68 kkal/mol, 15.13 kkal/mol [B3LYP] va 6.49 kkal/mol, 15.18 kkal/mol [M062X] energiyali. OABAning yolg'iz juft orbitali $LP_2(O_1)$ va $\pi^*(O_2 - C10)$ antibog'lovchi orbitallari o'rtasidagi juda kuchli o'zaro ta'sir mavjud. Bu ta'sirning stabilizatsiya qiymati B3LYP va M062X usullari uchun mos ravishda 55.48 kkal/mol va 70.26 kkal/mol ga teng. Xuddi shunday, $LP_2(O_2)$ va ikki antibog'lovchi orbitallari, ya'ni $\sigma^*(O_1 - C10)$ va $\sigma^*(C_4 - C10)$ orbitallari o'rtasida mos ravishda 24.55 kkal/mol, 14.81 kkal/mol [B3LYP] va 28.76 kkal/mol, 17.76 kkal/mol [M062X] kuchli ta'sir mavjudligi aniqlandi.

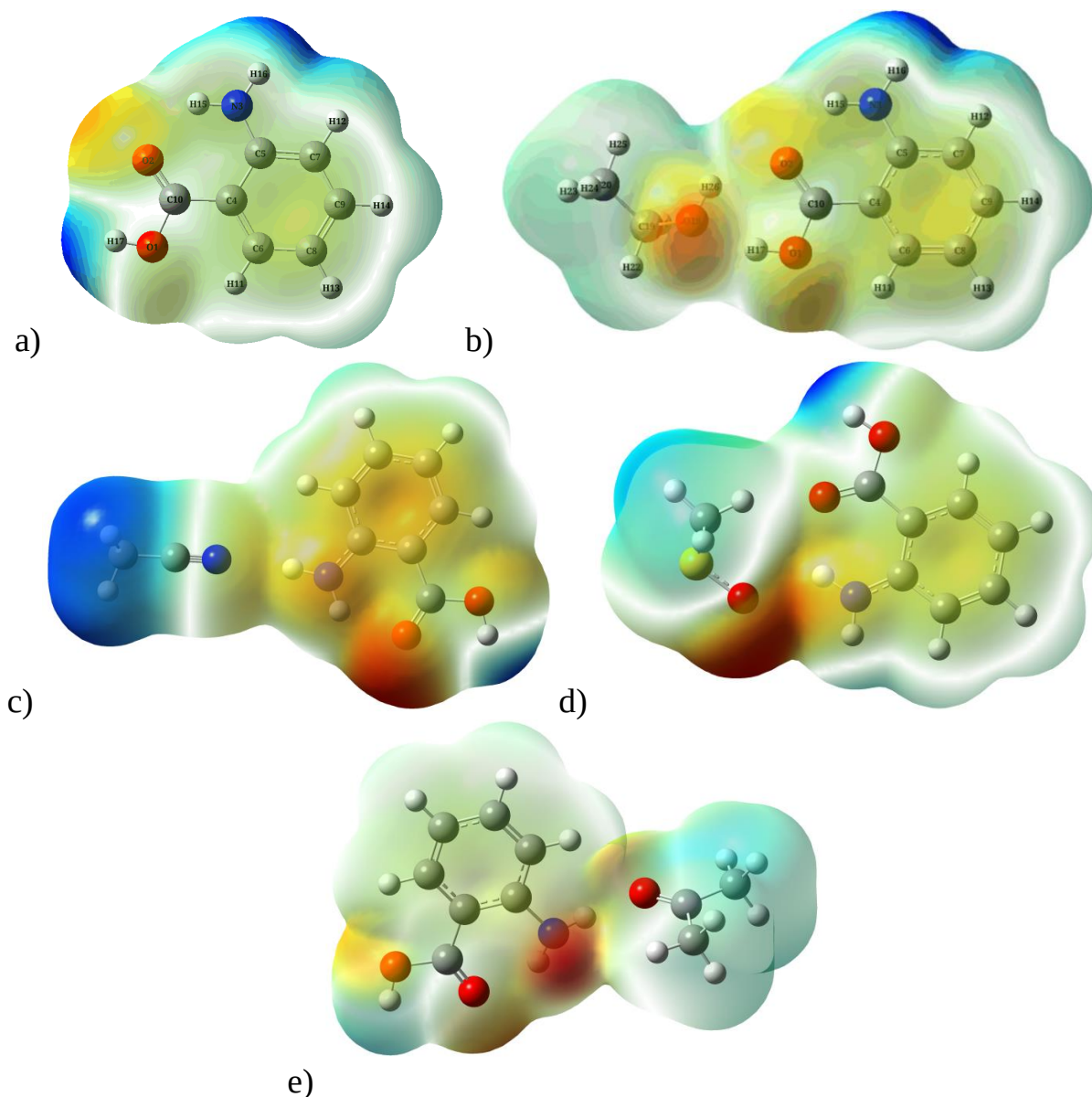
NBO tahlil etanolning gidroksil va OABAning karboksil guruhlarining barcha vodorod va kislorod atomlari kompleksdagi ichki va molekulalaro ta'sirlarda ishtirok etishini ko'rsatdi. OABAning etanol molekulalari bilan hosil qilgan molekulyar komplekslarning NBO tahlilida molekulyar komplekslarni barqarorlashtirishda ham ichki, ham molekulalararo zaryad uzatish o'zaro ta'siri muhim rol o'ynashini bildiradi.

Chegaraviy molekulyar orbitallar (FMO) tahlili. Eng yuqori egallangan molekulyar orbital (HOMO) va eng past band bo'lmagan molekulyar orbital (LUMO) molekulaning kimyoviy harakatini, bioaktivligini va fizik xususiyatlarini tushuntiruvchi ikkita eng muhim molekulyar orbitaldir va ular birgalikda chegara molekulyar orbitallar deb ataladi. OABA va etanol uchun HOMO-LUMO energiya bo'shlig'i mos ravishda 0,16208 eV va 0,26813 eV ekanligi aniqlandi. OABA ning etanol molekulalari bilan o'zaro ta'sir holati 0,16273 eV HOMO-LUMO energiya bo'shlig'ini ko'rsatadi. Ikki molekula o'rtasidagi o'zaro ta'sirda energiya

bo'shlig'ining qisqarishi molekulalar o'rtasida zaryad almashinuvining yuqori ehtimolini va bioaktivlik xususiyatini anglatadi. Kimyoviy potentsial molekulaning reaktivligi va barqarorligini aniqlashda muhim parametrdir. OABA+EtOH va OABA+2·EtOH ning hisoblangan kimyoviy potentsiallari manfiy, ya'ni -0,13510 va -0,13420 eV deb topildi. Salbiy kimyoviy potentsial molekulalarning barqarorligini ifodalaydi; ular tarkibiy qismlarining atomlariga o'z-o'zidan parchalanmaydi. Kimyoviy potentsialning yuqori qiymati yuqori reaktivlik va kamroq barqarorlikni anglatadi. Hisoblangan kimyoviy potentsial OABA ning etanoldan ko'ra ko'proq reaktiv ekanligini ko'rsatadi. OABA va etanolning o'zaro ta'sir holati etanolnikiga qaraganda ancha reaktiv va kamroq barqarordir. Aniqlanishicha, OABA+EtOH kompleksining global elektrofillik ko'rsatkichi (0,011) OABA (0,012) dan past va etanol molekulasinikidan (0,078) yuqori, bu molekulalarning individual holatlariga qaraganda o'zaro ta'sirlanish holatining yuqori elektrofillik kuchidan dalolat beradi.

Termodinamik xususiyatlari. OABA, etanol, OABA+EtOH va OABA+2·EtOH ning o'z-o'zidan mos keladigan maydonlar energiyasi, nol nuqtadagi tebranish energiyasi, umumiy issiqlik energiyasi, entalpiya, erkin energiya, issiqlik sig'imi va entropiya kabi termodinamik parametrlar B3LYP/6-311++G(d,p) bazislar to'plami yordamida hisoblanadi. OABA va etanolning hisoblangan nol nuqtali tebranish energiyasi mos ravishda 82.68 kkal/mol, 49.90 kkal/mol ga teng. OABA+EtOH va OABA+2·EtOH uchun bu qiymat 134.26 va 185.53 kkal/mol deb topildi. OABA va etanol molekulalarining umumiy issiqlik energiyasi mos ravishda 88.03 kkal/mol va 52.64 kkal/molga tengligi aniqlandi. OABA+EtOH va OABA+2·EtOH da esa bu qiymat 143.02 va 197.77 kkal/mol. O'zaro ta'sirlashgan holatda nol nuqtadagi tebranish energiyasi va umumiy issiqlik energiyasining ortishi atomlarning tez harakatlanishiga olib keladi hamda bu molekulyar sistemaning faolligini bildiradi.

Molekular elektrostatik potentsial (MEP) sirt tahlili. Molekulyar elektrostatik potentsial tahlili ko'p qirrali usuldir. U molekulaning dipol momenti, kimyoviy reaktivlik, elektronegativlik, qisman zaryadlar va boshqa elektrostatik parametrlari bilan bog'liq bo'lib, vodorod bog'lanishni o'rganish uchun elektrofil va nukleofil reaksiyalarni tushuntirish uchun xizmat qiladi. 9-rasmda OABA va uning turli qutbli erituvchilar molekulalari bilan hosil qilgan komplekslarining MEP sirtlari keltirilgan. Elektrostatik potentsialning turli qiymatlari, shuningdek, musbat, manfiy va neytral elektrostatik potentsialli sohalar turli ranglar bilan tasvirlangan. Qizil rang elektrofil joylarni, ko'k rang esa nukleofil joylarni ifodalaydi. Neytral elektrostatik potentsialga ega soha yashil rang bilan ifodalanadi. OABAda elektrofil joylar kislorod atomi ustida, nukleofil joylar esa karboksil va nitro guruhlardagi vodorod atomlari ustida paydo bo'ladi. OABAning benzol halqasining vodorod va uglerod atomlari ustida esa neytral elektrostatik potentsialga ega soha joylashgan. Etanoldagi gidroksil guruhning kislorod atomi ustida manfiy (qizil) potentsial, vodorod atomining ustida esa musbat (ko'k) potentsial soha joylashgan. Komplekslarining elektrostatik potentsial sirtlari molekulalar orasidagi zaryad o'zgarishi tufayli o'zgaradi. Bu esa molekulyar fragmentlar orasidagi molekulalararo ta'sir mavjudligini tasdiqlaydi.



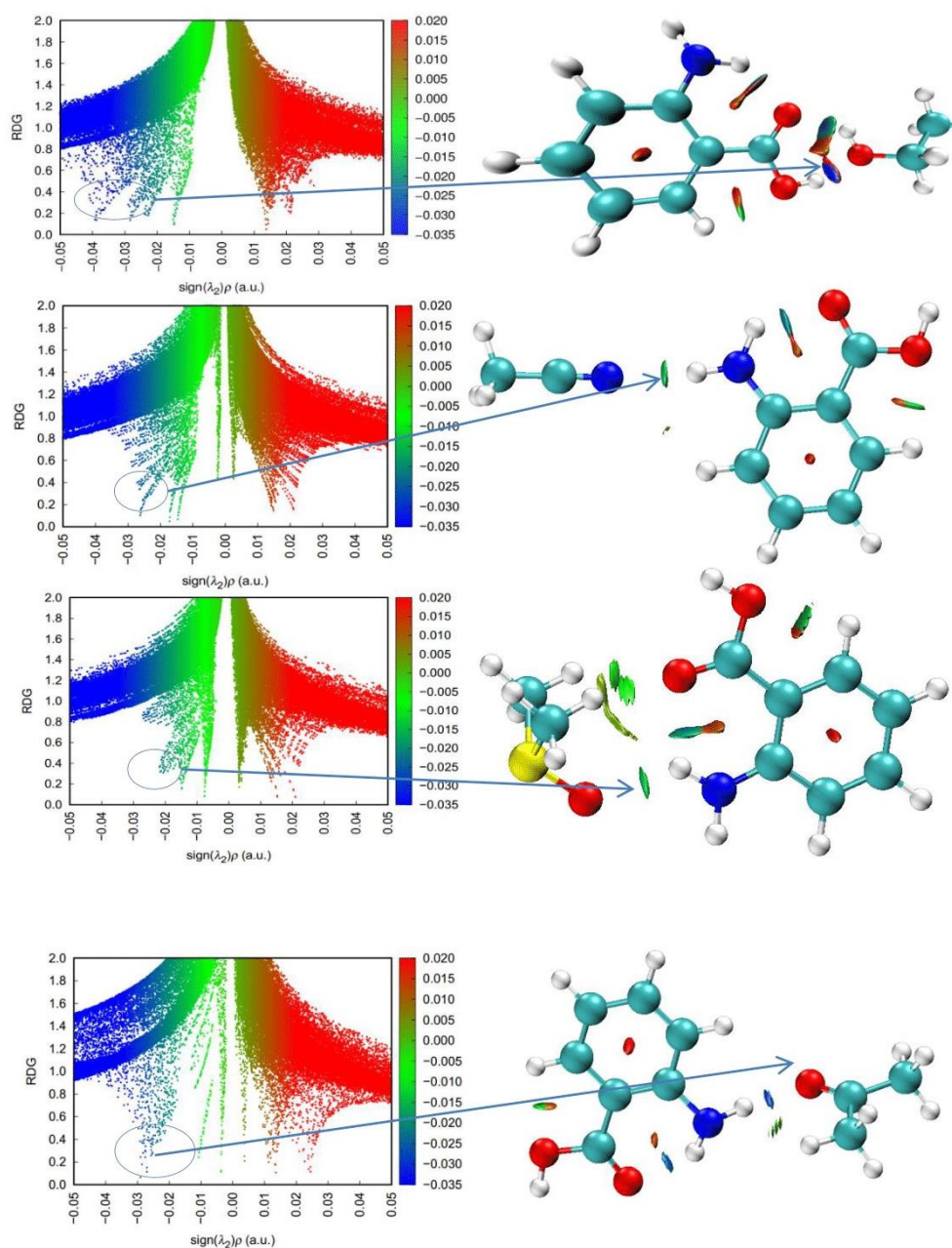
9-rasm. OABA (a) va uning etanol (b), asetonitril (c), dimetil sulfoksid (d) aseton (e) molekulari bilan hosil qilgan komplekslarining molekulyar elektrostatik potentsial sirtlari

Molekulalardagi atomlar (AIM) tahlili molekulyar sistemalardagi kovalent bo'lmagan o'zaro ta'sirlarni, xususan, ichki va molekulararo vodorod bog'lanishlarni aniqlash uchun keng qo'llaniladi. OABA+1etanol va OABA+2etanol komplekslardagi vodorod bog'lanishlarning kritik nuqtalaridagi (10-rasm) elektron zichligi (ρ), elektron zichligining Laplasiani ($\nabla^2\rho$) va energiya zichligi (H) kabi topologik parametrlar B3LYP va M062X usullari bilan hisoblab chiqilgan. Hisoblash natijalari ko'rsatdiki, bog'lanishlarning kritik nuqtalarida elektron zichlik qiymatlari OABA+EtOH va OABA+2·EtOH komplekslari uchun mos ravishda 0,0228–0,0393 va 0,0269–0,0596 oralig'ida bo'lib, bu qiymatlar vodorod bog'lanish oralig'ida (0,0033-0,168) joylashgan. Elektron zichlik Laplasiani qiymatlarining hammasi musbat va OABA+EtOH uchun (0,0828-0,1333) va OABA+2·EtOH komplekslari uchun (0,1098-0,1291) intervalida yotadi. Ularning barchasi vodorod bog'lanish oralig'ida (0,020-0,139) bo'lib,

komplekslarda vodorod bog‘lanish mavjudligini tasdiqlaydi. Kritik nuqtalarda energiya zichligi qiymati manfiy bo‘lsa ($H_{BCPs} < 0$), vodorod bog‘lanish kovalent xususiyatga ega bo‘ladi. Agar musbat bo‘lsa ($H_{BCPs} > 0$) elektrostatik xususiyatga ega bo‘ladi. OABA+1etanol va OABA+2etanol komplekslarida O2...H15, H26...O2, O2... H35 va O2... H15 kuchsiz vodorod bog‘lanishlar elektrostatik, H26...O27 kuchsiz va H17..O18 o‘rta vodorod bog‘lanishlar esa kovalent xarakterga ega ekan.

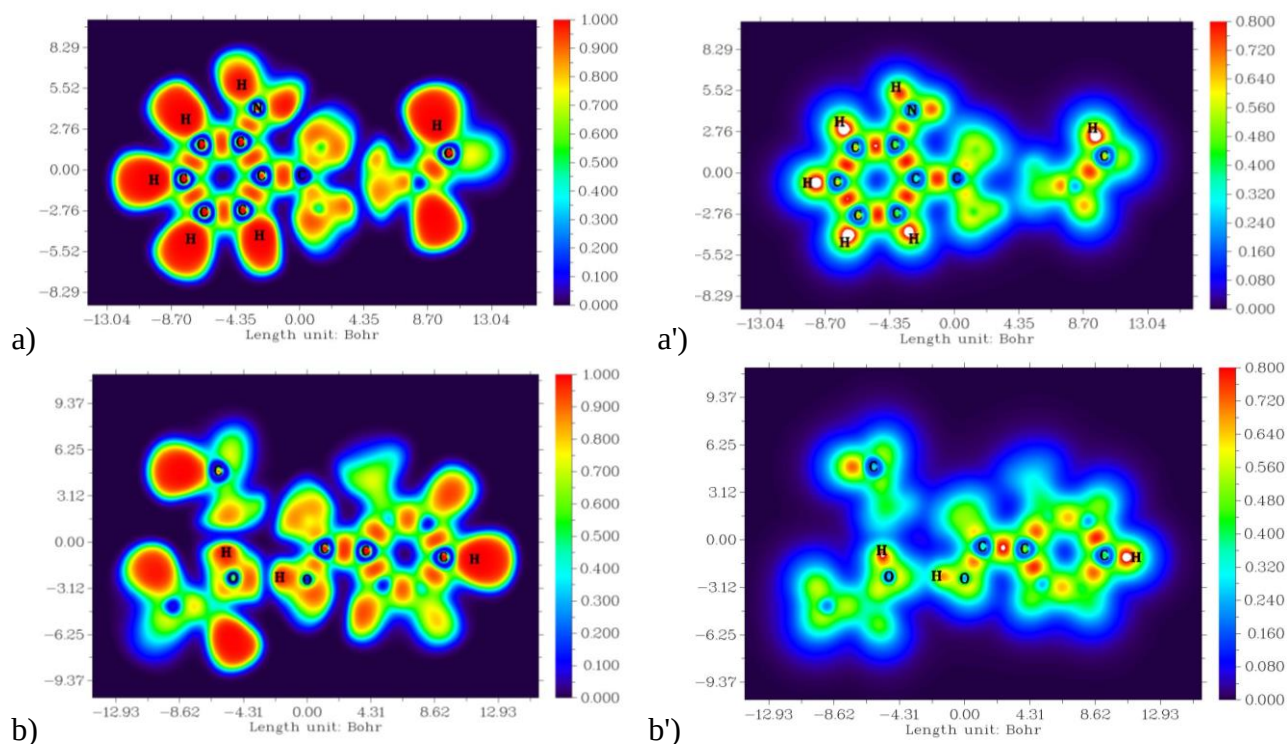
Nokovalent ta’sirlar (NCI) va qisqartirilgan zichlik gradient (RDG) tahlillari kuchsiz molekulalararo ta’sirlarni tavsiflash uchun innovatsion vositalardir. Molekulyar sistemada ko‘k ranglar tortishuvchi o‘zaro ta’sirni, qizil ranglar esa itarishuvchi o‘zaro ta’sirni anglatadi. $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ o‘zaro ta’sir xarakterini bashorat qilishda muhim ahamiyatga ega; masalan, $\text{sign}(\lambda_2)\rho < 0$ itaruvchi o‘zaro ta’sirni (bog‘langan) bildirsa, $\text{sign}(\lambda_2)\rho > 0$ esa itarishuvchi o‘zaro ta’sirni (bog‘lanmagan) bildiradi. Komplekslarning RDG grafiklari 10-rasmning chap tomonida tasvirlangan. Rasmdan ko‘rinib turibdiki, qizil rang kuchli itarilish (sterik effekt), ko‘k rang vodorod bog‘lanish o‘zaro ta’sirini anglatadi va yashil rang esa van der Waals o‘zaro ta’sirini ifodalaydi. 10-rasmning o‘ng tomonida ko‘rinib turibdiki, ko‘k rang vodorod bog‘lanishni, yashil rang van der Waals o‘zaro ta’siriga, qizil rang esa sterik yoki siklik effektiga mos keladi. Natijalar shuni ko‘rsatadiki, molekulyar komplekslarning hosil bo‘lishida O-H...O kuchli vodorod bog‘lanishlar ko‘k rangli diskalar bilan ifodalanadi. N-H...O va C-H...O kuchsiz vodorod bog‘lanishlar ko‘k-yashil diskalar bilan ifodalanadi.

Elektron lokalizatsiya funksiyalar (ELF) va lokallashtirilgan orbital lokatori (LOL) topologik tahlillari atom va molekulyar tizimlardagi kimyoviy bog‘lanishlarni tavsiflash va elektronlar lokalizatsiya qilinadigan hududlarni aniqlash uchun keng qo‘llaniladi. OABA+EtOH va OABA+2·EtOH komplekslari uchun ELF va LOL rangli xaritalari 4.8-rasmda ko‘rsatilgan. Rang ko‘rsatkichlari ko‘kdan qizil ranggacha, ELF qiymatlari 0 dan 1.0 gacha va LOL qiymatlari esa 0 dan 0.8 gacha bo‘lgan shkala bilan masshtablangan. ELF va LOL ikkalasi ham intervalli shkalaga ega bo‘lib, 0.5 dan 1.0 gacha bo‘lgan bog‘langan va bog‘lanmagan lokal elektron hududlarni bildiradi. Delokalizatsiyalangan elektron hududi qiymati 0,5 dan kam bo‘lgan hududda joylashadi. Qizil va to‘q sariq ranglar yuqori elektron lokalizatsiyasini ifodalaydi. Ichki va valent qobiqlar orasidagi hudud ko‘k doira bilan ifodalanadi.



10-rasm. OABAning etanol, asetonitril, dimetilsulfoksid va aseton molekulari bilan hosil qilgan komplekslarining RDG (chap) va NCI (o'ng) tahlil natijalari.

ELF va LOL xaritalarining rang xaritalari bog'lovchi va bog'lanmaydigan elektronlar mavjudligini tasdiqlaydi. Vodorod atomlari atrofidagi qizil rang eng yuqori qiymatga ega bo'lib, bog'lovchi va bog'lanmaydigan elektronlar mavjudligini ko'rsatadi. Qizil rangda ko'rsatilgan vodorod atomlari atrofidagi yuqori ELF yoki LOL qiymatlari kovalent bog'lanish, yolg'iz elektron juftlik yoki ushbu mintaqada yadro qobig'i mavjudligi sababli elektronlarning yuqori lokalizatsiyasini ko'rsatadi. Kislotalaridagi uglerod atomlari atrofidagi ko'k rang uning atrofida delokalizatsiyalangan elektron bulutini ko'rsatadi, azot atomlari atrofidagi ko'k doira esa ichki qobiq va valentlik qobiq'i o'rtasidagi elektronning kamayishi hududini ko'rsatadi. LOLdagi vodorod atomining markaziy hududi oq rangga ega, chunki elektron zichligi rang shkalasining yuqori chegarasidan (0.8) oshib ketadi.



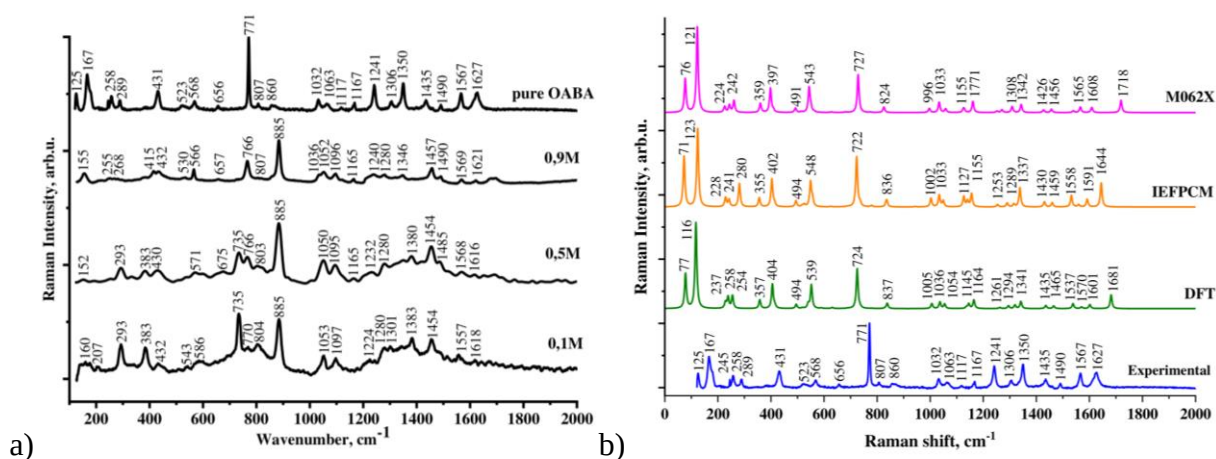
11-rasm. OABA+EtOH va OABA+2·EtOH komplekslari uchun ELF (a,b) hamda LOL (a',b') xaritalari

Tebranish spektrlari molekulyar komplekslarni tavsiflashda muhim rol o'ynaydi. OABA va etanol molekullari 17 va 9 ta atomlarga ega bo'lganligi sababli, ularda 3N-6 formulaga asosan, 45 va 21 ta normal tebranish rejimlariga ega. OABA+EtOH kompleksida esa 26 ta atom 72 ta tebranish rejimini hosil qiladi. Tebranish chastotalarining siljishi vodorod bog'lanish mavjudligining asosiy belgilari bo'lib xizmat qiladi.

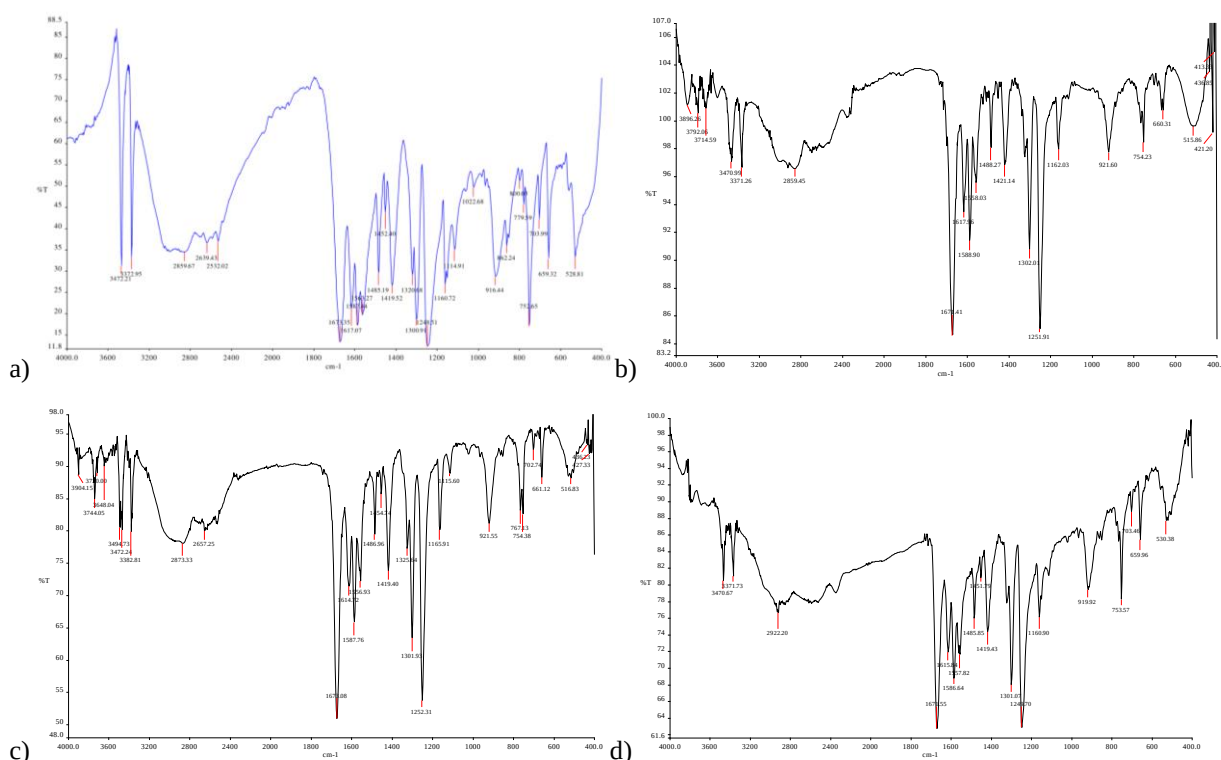
Adabiyotlardan ma'lumki, C-H valent tebranish chastotasi odatda 2860–2970 cm^{-1} mintaqasida paydo bo'ladi. OABA monomerining C-H valent tebranishining DFT: B3LYP/6-311++G(d,p) darajasida hisoblangan chastotalari 3052, 3069, 3085 va 3105 cm^{-1} ga (IEF-PCM uchun: 3060, 3073, 3086 va 3104 cm^{-1} ; M062X uchun: 3020, 3035, 3045 va 3073 cm^{-1}) teng ekanligi aniqlandi.

O-H tebranish chastotasi odatda 3450–3600 cm^{-1} mintaqada kuzatiladi. OABA uchun O-H (O1-H17) valent tebranishining DFT: B3LYP/6-311++G(d,p) darajasida hisoblangan chastotalari 3651 cm^{-1} ga (IEF-PCM: 3636 cm^{-1} ; M062X: 3660 cm^{-1}) teng ekanligi aniqlandi. Bunday tebranish rejimi FT-IR spektrlarida 2530-3200 cm^{-1} intervaldagi keng sohada joylashgan (12-rasm).

Keton (C=O) guruhining yutilish zonasi 1550-1850 cm^{-1} oralig'ida joylashganligi aniqlangan. OABA monomerida C=O valent tebranishining DFT: B3LYP/6-311++G(d,p) darajasida hisoblangan tebranish chastotasi 1681 cm^{-1} ga (IEF-PCM: 1644 cm^{-1} ; M062X: 1718 cm^{-1}) teng ekanligi aniqlandi. OABA+EtOH va OABA+2·EtOH komplekslarida esa bunday tebranish chastotasi mos ravishda $\Delta\nu=30 \text{ cm}^{-1}$ (IEF-PCM: $\Delta\nu=16 \text{ cm}^{-1}$; M062X: $\Delta\nu=41 \text{ cm}^{-1}$) va $\Delta\nu=49 \text{ cm}^{-1}$ (IEF-PCM: $\Delta\nu=34 \text{ cm}^{-1}$; M062X: $\Delta\nu=68 \text{ cm}^{-1}$) ga quyi chastota tomon siljishi aniqlandi. Eksperimental Raman spektrida bunday tebranish chastotasi 1627 cm^{-1} da, eksperimental FT-IR spektrida esa 1673 cm^{-1} cho'qqida aniqlandi (13-rasm).



12-rasm. OABAning turli konsentratsiyali etanoldagi eritmasining 0-2000 cm^{-1} intervaldagi eksperimental (a) va nazariy (b) Raman spektrlari



13-rasm. OABAning turli konsentratsiyali etanol eritmasining 400-4000 cm^{-1} intervaldagi FTIR spektrlari: a) toza OABA; b) 0.1 M; c) 0.5 M; d) 0.9 M.

OABA Raman spektrining C=O tebranish rejimiga tegishli spektral chiziq turli konsentratsiyali etanolli eritmalarda OABA va etanol molekullari orasidagi o‘zaro ta’sir tufayli 1673 cm^{-1} dan 1621 cm^{-1} (0.9 M), 1616 cm^{-1} (0.5 M) va 1618 cm^{-1} (0.1 M) gacha siljiydi (13a-rasm). Xuddi shuningdek, FT-IR spektrida ham bu tebranish rejimiga tegishli spektral chiziq (1673,35 cm^{-1}) qizil siljishga ega (0.1 M: 1671,41 cm^{-1} ; 0.5 M: 1673.03 cm^{-1} ; 0.9 M: 1671.55 cm^{-1}).

OABAdagi turli molekullararo o‘zaro ta’sirlar natijasida hosil bo‘lgan molekulyar komplekslar sonini kamaytirish va tebranish spektrlaridagi murakkabliklarni bartaraf etish uchun u qutbsiz erituvchi – to‘rt xlorli uglerodda (CCl_4) eritildi. Natijada ko‘rindiki, sof OABA ning FT-IR spektrlarida tasvirlangan tebranish zonalaridagi assimetriya kamaydi. Shuningdek, N-H valent tebranish

chizig'i 3373 sm^{-1} dan 3387 sm^{-1} gacha yuqori chastota tomon siljidi. Xuddi shunday, $\text{C}=\text{O}$ tebranish polosasi ham yuqori chastotalar tomon 1673 sm^{-1} dan 1707 sm^{-1} gacha siljidi, bu erkin molekulaning tebranishiga mos keladi. Bundan tashqari, bu tebranish polosalarining intensivligi pasaydi. Bunday spektral o'zgarishlarning asosiy sababi OABAdagi molekulyar komplekslarni CCl_4 bilan yo'q qilishdir.

Tajribalarni davom ettirib, biz asetonitril, dimetil sulfoksid va aseton kabi proton-akseptor erituvchilar tomonidan hosil qilingan bir xil konsentratsiyali eritmalarining FT-IR spektrlarini kuzatdik. Bunday holda, eng katta o'zgarish OABA ning NH cho'zilgan tebranish polosalarida sodir bo'ldi. Tajriba natijalari shuni ko'rsatdiki, OABA ning dimetil sulfoksidli eritmasida N-H valent tebranishlarining chastotasi 3373 sm^{-1} dan 3366 sm^{-1} gacha, ya'ni $\Delta\nu = 7\text{ sm}^{-1}$ ga past chastotaga siljiydi. Shuningdek, asetonitril OABA eritmasida N-H cho'zish tebranishlarining chastotasi 3373 sm^{-1} dan 3355 sm^{-1} gacha siljiydi, ya'ni. $\Delta\nu = 18\text{ sm}^{-1}$ past chastotaga qarab. OABA aseton eritmasida N-H cho'zish tebranishlarining chastotasi 3373 sm^{-1} dan 3336 sm^{-1} gacha siljiydi, ya'ni. past chastotaga $\Delta\nu = 37\text{ sm}^{-1}$. Bundan tashqari, bandning yarmi kengligi ortadi.

Noempirik hisoblashlar bunday spektral o'zgarishlarni tushuntirishga yordam beradi. 4.1-4.4-bo'limlarda tahlil qilganimizdek, OABA dimetil sulfoksid molekulalari bilan $\text{N-H}\dots\text{O}=\text{S}$, asetonitril molekulalari bilan $\text{N-H}\dots\text{N}\equiv\text{S}$ va aseton molekulalari bilan $\text{N-H}\dots\text{O}=\text{S}$ komplekslarini hosil qiladi. Natijada, OABA atomlaridagi elektron zichligi qayta taqsimlanadi va N-H bog'ining uzunligi ortadi. Bu N-H bog'ining dipol momentining oshishiga olib keladi. IQ spektri chiziqlarining intensivligi dipol momentiga bog'liq bo'lganligi sababli, to'rt xlorli ugleroddagi eritma bilan solishtirganda qutbli erituvchilarda eritilganda tebranish polosasining intensivligi ortadi. Spektral polosaning siljishi eritmadagi molekulalararo o'zaro ta'sir energiyasiga bog'liq. Noempirik hisoblash natijalari shuni ko'rsatdiki, OABA tomonidan dimetil sulfoksid, asetonitril va aseton bilan hosil bo'lgan molekulyar komplekslardagi molekulalararo vodorod bog'lanishlarning energiyalari mos ravishda 5,2, 7,5 va 9,6 kkal/mol. Bu eksperimental natijalarni tavsiflaydi va tasdiqlaydi.

XULOSA

Dissertatsiyada tadqiqot va noempirik hisoblashlar asosida quyidagi muhim natijalarga erishildi:

1. Eksperimental tadqiqotlar va noempirik hisoblashlar birinchi marta valin va asparaginning zwitterion shakli mavjudligini va ularning ma'lum konsentratsiyali suvli eritmalarida neytral shaklga nisbatan 27°C haroratda barqarorligini ko'rsatdi.
2. Birinchi marta noempirik hisoblashlar shuni ko'rsatdiki, valin molekulyar komplekslari strukturasining shakllanishida $\text{O-H}\dots\text{O}$, $\text{N-H}\dots\text{O}$ va $\text{O-H}\dots\text{N}$ kabi vodorod bog'lanishlar asosiy rol o'ynaydi.
3. Zwitterion valinning to'rtta suv molekulasini bilan hosil qilgan molekulyar kompleksi eng barqaror kompleks ekanligi aniqlandi.

4. Birinchi marta etil spirti eritmasidagi orto-aminobenzoy kislotaning C=O tebranish chizig'i past chastotaga siljishi tajribada aniqlandi. Bu siljish orto-aminobenzoy kislotaning karboksil guruhi va etanolning gidroksil guruhi o'rtasidagi O-H...O=C vodorod bog'lari ta'sirida sodir bo'lishi aniqlandi.
5. Aminobenzoy kislotaning to'rt xlorli ugleroddagi eritmalarida molekulyar komplekslarning buzilishi natijasida N-H va C=O valent tebranish chastotalari yuqori chastotalar tomon siljishi, bu tebranish polosalarining intensivligi va assimetriyasi kamayib borishi ko'rsatilgan.
6. Orto aminobenzoy kislotasining turli qutbli erituvchilardagi (asetonitril, dimetil sulfoksid va atseton) N-H valent tebranish chiziqlarining maksimumlari kislota va erituvchi molekulalari o'rtasidagi vodorod bog'lanishlarning hosil bo'lishi natijasida 7 dan 37 sm^{-1} gacha past chastota tomon siljiydi.
7. OABAning etanol molekulalari bilan hosil qilgan molekulyar komplekslarining MEP va NBO tahlillari komplekslarni barqarorlashtirishda ham ichki, ham molekulalararo zaryad uzatish o'zaro ta'siri muhim rol o'ynashi va molekulyar fragmentlar orasida kuchli giperkonjugativ ta'sir mavjudligi ko'rsatdi.
8. Birinchi marta topologik (AIM, NCI, RDG, ELF, LOL) tahlillar orto-aminobenzoy kislotada ichki N-H...O H-bog'lanishning mavjudligi va erituvchi molekulalari bilan O-H...O=C, N-H...O=C, N-H...N $\equiv$ S va N-H...O=S kabi vodorod bog'lanishlar orqali komplekslar hosil bo'lishini aniqladi.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.FM.02.04 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ САМАРКАНДСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
УНИВЕРСИТЕТЕ ИМЕНИ ШАРОФА РАШИДОВА**

**САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
ШАРОФА РАШИДОВА**

ХОЛИКУЛОВ УТКИРЖОН АРЗИМУРOTOVИЧ

**ПРОЯВЛЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В
КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ АМИНОКИСЛОТ И ИХ РАСТВОРОВ**

01.04.05 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации доктора философии (PhD) по физико-математическим наукам

Самарканд – 2023

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за № B2022.4. PhD/FM807.

Диссертация выполнена в Самаркандском государственном университете имени Шарофа Рашидова.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (www.samdu.uz) и на информационно-образовательном портале «Ziyonet» (www.ziyonet.uz).

Научный руководитель:

Жумабаев Абдувахид

доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Ведущая организация:

Защита диссертации состоится «___» _____ 2023 г. в _____ часов на заседании ученого совета PhD.03/30.12.2019.FM.02.04 при Самаркандском государственном университете. (Адрес: 140104, г. Самарканд, Университетский проспект, 15. Тел.: (99866) 239-13-87, 239-11-40; факс: (99866) 239-11-40; e-mail: rektor@samdu.uz Самаркандский государственный университет имени Шарофа Рашидова, Институт инженерной физики, 1-этаж, __-аудитория).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Самаркандского государственного университета имени Шарофа Рашидова (зарегистрирована под №___). Адрес: 140104, г. Самарканд, Университетский проспект, 15. Тел.: (99866) 239-13-87, 239-11-40; факс: (99866) 239-11-40.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2023 г.

(протокол рассылки №_____ от «__» _____ 2023 г.).

М.Х.Ашуров

Председатель научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.ф.-м.н., академик

Р.М.Ражабов

Ученый секретарь научного совета
по присуждению ученых степеней,
к.ф.-м.н., доцент

Д.И.Семенов

Председатель научного семинара при научном
совете по присуждению ученых степеней,
д.ф.-м.н., доцент

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Одним из важных направлений молекулярной спектроскопии является определение научных представлений о взаимосвязи структуры изучаемых объектов со строением и свойствами образующих его молекул. В последние годы проявляемый в мире интерес к исследованию природы и проявлений межмолекулярной связи охватывает широкий класс веществ в различных агрегатных состояниях. Вызывает особый интерес и находится в центре внимания исследователей изучение межмолекулярных взаимодействий в биологических объектах.

Одной из основных проблем межмолекулярных взаимодействий, играющих важную роль при решении различных задач молекулярной спектроскопии, является влияние растворителя на спектральные свойства молекул растворенного вещества. Известно, что такие спектральные параметры, как интенсивность, форма, интегральная поверхность, полуширина и частота колебаний растворенного вещества в растворе зависят от взаимодействия между растворителем и растворенным веществом. В этом случае на молекулы исследуемого вещества воздействуют молекулы растворителя. Это приводит к изменению его физико-химических свойств, в частности его спектральных свойств. Поэтому изучение такой проблемы актуально как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Результаты проводимых во всем мире исследований по изучению механизма образования биомолекулярных комплексов и особенностей их проявления в колебательных спектрах недостаточны для полного объяснения межмолекулярных взаимодействий. Поскольку большинство биохимических реакций протекают в фазе раствора, очень важно изучить влияние растворителей на биомолекулы. При протекающих в растворе процессах сольватации и агрегации силы межмолекулярного взаимодействия существенно влияют на геометрическую структуру, колебательные характеристики, распределение электронной плотности, реакционную способность и многие кинетические и динамические параметры молекул. Эффекты сольватации обычно очень трудно изучать, потому что взаимодействие растворенного вещества с растворителем на молекулярном уровне носит электростатический характер. Поэтому необходимо анализировать их на молекулярном уровне. В связи с этим методы колебательной спектроскопии и квантово-химических расчетов помогают выяснения основных свойств и особенностей межмолекулярных Н-связей в растворах и структурированных средах.

В нашей стране большое внимание уделяется практическому развитию фундаментальных наук, в том числе исследованию механизмов образования молекулярных комплексов с водородными связями в растворах аминокислот. Изучение строения, динамики и спектральных свойств межмолекулярных связей, выяснение их специфики для растворов аминокислот дает возможность дополнить существующие представления о природе

межмолекулярных взаимодействий биологических объектах. Поэтому изучение спектроскопических проявлений характера межмолекулярных взаимодействий в растворах остается одной из наиболее актуальных задач.

Данное диссертационное исследование в определенной степени основано на Указе Президента Республики Узбекистан от 8 октября 2019 года № ПФ-5847 «Об утверждении Концепции развития системы высшего образования Республики Узбекистана до 2030 года», основных задачах, поставленных перед развитием физики в его Послании Олий Мажлису² от 29 декабря 2020 года, Указе от 19 марта 2020 года № ПП-5032 «О мерах по повышению качества образования и совершенствованию научных исследований в области физики», Указе от 13 января 2022 года № ПП-82 «О дополнительных мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Самаркандского государственного университета» и других нормативных актах, относящиеся к этой деятельности.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики. Диссертация выполнена в соответствии приоритетного направления развития науки и технологий Республики Узбекистан – II. «Физика, астрономия, энергетика и машиностроение».

Степень изученности проблемы. Спектроскопические проявления межмолекулярных взаимодействий во всех агрегатных состояниях изучаются давно, но остается много нерешенных проблем. В последние годы зарубежные исследователи Н.Иссауи (Тунис), Г.Деви, Г. Ариважаган, Дирадж К. Сингх (Индия), А.Казаченко (Россия), Ф.Акман (Турция), В.Е.Погорелов и И.Дорошенко (Украина) исследовали влияние межмолекулярных взаимодействий на структурные, электронные и колебательные свойства органических и неорганических молекул с использованием методов колебательной спектроскопии и квантово-химических расчетов.

Ученые из Узбекистана, в частности академики А.Атаходжаев, П.Хабибуллаев, профессора Ф.Тухватуллин, Ш.Файзуллаев, Л.Собиров, Н.Низомов, Ш.Отажанов, А.Жумабаев, Х.Хушвактов и другие внесли значительный вклад в развитие этого направления. Они широко изучали оптические и спектроскопические свойства растворов, межмолекулярные взаимодействия в бинарных системах и физические процессы, такие как механизм образования молекулярных комплексов.

В настоящий время требуется выяснения основных свойств и особенностей межмолекулярных Н-связей в растворах и структурированных средах. Обзор литературы, опубликованной в последние годы, показал, что природа сольватации и агрегации в процессе растворения, в частности природа межмолекулярной водородной связи, изучена недостаточно. Поэтому проведение новых экспериментальных и теоретических

² Послание Президента Республики Узбекистан Шавката Мирзиёева Олий Мажлису // Народное слово 2020 г., 30 декабря, №275-276 (7746-7747) С.1

исследований для решения этих проблем является одним из актуальных вопросов. Среди них можно выделить изучение физических механизмов образования водородной связи и изучение важных типов межмолекулярных связей в биологически активных молекулах.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения, где выполнена диссертационная работа. Диссертация выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Самаркандского государственного университета имени Шарафа Рашидова и по фундаментальный проектом № ОТ-Ф2-40 «Механизмы формирования молекулярных кластеров и их проявление в колебательных спектрах» (2017-2020 гг.) и № ФЗ-20200929385 «Разработка спектроскопических и неэмпирических методов анализа для изучения и применения наноразмерных молекулярных кластеров биологических объектов», по государственным научно-техническим программам.

Целью исследования является изучение механизмов образования молекулярных комплексов в аминокислотах и их растворах, а также межмолекулярных взаимодействий и их спектрального проявления с помощью колебательной спектроскопии и неэмпирических расчетов.

Задачи исследования:

развитие методов исследования молекул и их взаимодействия с полем излучения и установить наиболее эффективные методы неэмпирических расчетов для интерпретации спектроскопического эксперимента в растворах;

установить механизм формирования молекулярных комплексов в аминокислотах и их растворах, а также взаимодействия с полем изучения с помощью колебательной спектроскопии и неэмпирических расчетов;

изучить топологических параметров (плотность электронов, Лапласиан электронной плотности, плотность энергии и др.) межмолекулярной связи в комплексах.

установить наиболее энергетически выгодные структуры для изолированных молекул (валин, аспарагиновая и орто-аминобензойная кислоты) и их молекулярных комплексов;

определить влияние эффекта сольватации на процессы агрегации в изученных объектах и спектроскопические проявления молекулярных комплексов в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения света.

Объектом исследования выбраны валин, аспарагин и орто-аминобензойная кислота, относящиеся к группе аминокислот.

Предметом исследования является изучение процесс межмолекулярных взаимодействий и закономерность формирования молекулярных комплексов валина, аспарагиновой и ортоаминобензойной кислот в различных растворителях.

Методы исследования. В диссертации использовались методы колебательной (КР и ИК) спектроскопии и квантово-химических расчеты методами теория функционала плотности.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

преложены наиболее эффективные методы неэмпирических расчетов для интерпретации спектроскопического эксперимента в растворах различных аминокислот;

установлен механизм формирования молекулярных комплексов, а также структурная и термодинамическая стабильность цвиттерионной структуры валина и аспарагина в водной среде по сравнению с нейтральной структурой;

определены оптимальные геометрические и энергетические параметры наиболее стабильных молекулярных комплексов водных растворов валина образующихся за счет межмолекулярных водородных связей типа O-H...O и O-H...N;

показано доминирующее свойство межмолекулярной водородной связи при образовании молекулярных комплексов ортоаминобензойной кислоты в растворах с этиловым спиртом, ацетонитрилом, диметилсульфоксидом и ацетонами.

определено, что в водном растворе валина в результате образования межмолекулярных водородных связей ИК и КР спектры C=O, O-H и N-H колебаний смещаются в сторону более низких частот.

установлено, что в водных растворах валина молекулярный комплекс типа ZVal+4W является наиболее энергетически выгодным молекулярным комплексом.

Практический результат исследования заключается в следующем:

Практическая значимость полученных результатов определяется необходимостью систематизации данных по строению и спектральным свойствам по изучению механизма образования молекулярных комплексов аминокислот в результате взаимодействия с молекулами растворителя имеет большое значение при изучении строения биомолекул в конденсированном состоянии, а полученные результаты могут быть использованы в научных исследованиях и процессах производства в областях молекулярной спектроскопии, физической химии и фармацевтики.

Разработанная методика может быть использована для установления геометрических и энергетических параметров возможных молекулярных комплексов в различных аминокислотах и их растворах. А также предложенный механизм используется для определения проявления межмолекулярных взаимодействий в различных аминокислотах и их растворах в колебательных спектрах.

Достоверность результатов исследования обоснована применением современных методов спектроскопии КР света и спектроскопии ИК поглощения, детальным анализом условий проведения экспериментальных исследований и статистики результатов, использованием высокоточных современных измерительных приборов. Полученные экспериментальные результаты и выводы на их основе согласуются с данными современных исследований, посвященных изучению процессов структурообразования в конденсированных средах. Достоверность полученных результатов подтверждается также более 40 ссылками в научной литературе на статьи,

опубликованные по теме данной работы (согласно базе SCOPUS и Web of Science).

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследований, полученных по колебательным спектрам и неэмпирическими расчетами, заключается в том, что эти результаты позволяют объяснить формирования молекулярных комплексов в аминокислотах и их растворах, а также способствуют дальнейшее развитие физическим представлениям, связанным с оценкой влияния межмолекулярных взаимодействий на образование комплексов на оптические и колебательные параметры молекул.

Практическая значимость полученных результатов определяется необходимостью систематизации данных по строению и спектральным свойствам межмолекулярных связей в конденсированных средах для их использования в направленном назначения. Установленные закономерности взаимодействий между биомолекулами позволяет получить новую информацию о влиянии лекарств на живой организм в фармакологии. А также выявленные закономерности необходимы для предсказания влияния межмолекулярных взаимодействий на спектроскопические параметры, для установления связи между колебательными параметрами и макроскопическими свойствами среды.

Внедрение результатов исследования. На основании полученных результатов о влиянии межмолекулярных взаимодействий в аминокислотах и их растворах на колебательные спектры:

Предлагаемые методы определения проявления водородно-связанных молекулярных комплексов в водном растворе валина в колебательных спектрах представлены в проекте фундаментальных исследований № 22БФ051-03 «Радиационная функционализация электропроводности и сопряжения в полимерных системах с нанодобавками» и использована в спецкурсе «Основы биомеханики» для выполнения лабораторной работы по теме «Квантово-химическое моделирование строения и колебательных спектров аминокислот» (справка Киевского национального университета от 03 мая 2023 г). Применение научных результатов позволило определить структуру молекулярных комплексов в растворах и закономерности спектрального проявления путем сравнения экспериментальных и расчетных результатов;

Закономерности, установленные для изучения влияния полярных растворителей на структурные, электронные и колебательные свойства аминокислот использованы в научном проекте № 0110ПК153 по теме «Исследование взаимного влияния многоатомных систем в конденсированных средах оптическими методами» (справка Национального университета Таджикистана от 6 мая 2023). Кроме того, сотрудники кафедры «Оптики и спектроскопии» Национального университета Таджикистана использовали полученные результаты при чтении спецкурсов, «Атомная и молекулярная спектроскопия», «Спектроскопия ММВ», «Спектроскопия водородных связей» и «Оптические методы анализа» для студентов старших

курсов по направлению физика. Применение научных результатов позволило определить механизм образования молекулярных комплексов в растворе орто-аминобензойной кислоты в этиловом спирте и влияние межмолекулярных взаимодействий на колебательные (C=O, O-H, N-H) спектры.

внедрение результатов исследования, по базе данных SCOPUS в опубликованных журналах с высоким импакт фактором более 40 экспериментальных и теоретических работ, а также цитирование в обзорных статьях.

Апробация результатов исследования. Результаты диссертации были представлены и обсуждены на 4 международных и 4 республиканских конференциях.

Публикации результатов исследования. Всего по теме исследования опубликовано 14 научных работ, в том числе научных статей (2 в республиканских и 3 в зарубежных журналах в базе данных Scopus), в научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при кабинете Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов по диссертационной работе.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 132 страниц, включая 36 рисунка и 27 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность темы диссертации, определена связь исследований с основными приоритетными направлениями развития науки и технологий в республике, степень изученности проблемы, сформулированы цель и задачи, выявлены объекты, предмет и методы исследования, изложена научная новизна исследования, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыта их теоретическая и практическая значимость, приведены краткие сведения о внедрении результатов и апробации работы, а также об объеме и структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием «**Межмолекулярные взаимодействия в аминокислотах**» представлен литературный обзор экспериментальных и теоретических исследований, направленных на изучение межмолекулярных взаимодействий в валине, аспарагине и орто-аминобензойных кислотах, относящихся к группе аминокислот. Также дана информация о теоретических основах, значении и современных методах исследования нековалентных взаимодействий, в частности межмолекулярных водородных связей, для анализа межмолекулярных взаимодействий в биомолекулярных системах, таких как аминокислоты. Такая информация важна для целей диссертационной работы, ее выполнения и анализа полученных результатов. В конце первой главы приведены основные выводы и постановка задачи.

Вторая глава диссертации «Техника и методика экспериментальных исследование и неэмпирических расчетов» содержит информацию об объектах исследования, рамановской и ИК-спектроскопии, использованных в экспериментальных исследованиях диссертации. Эксперименты проводились на рамановском спектрометре Renishaw inVia и ИК-спектрометре Perkin Elmer System 2000 Fure. Для дополнения и анализа экспериментальных результатов были проведены квантово-химические расчеты. Расчеты проводились с использованием программ Gaussian 09W, GaussView 6.1, NBO, Veda 4.0, Multiwfn 3.8 и VMD на базе базиса 6-311++G(d,p) в методах HF, DFT, MP2 и M062X.

Третья глава диссертации «Межмолекулярным взаимодействиям в аминокислотах с алифатической группой» посвящена исследованию механизма образования молекулярных комплексов в водном растворе валина и аспарагина и их проявления в спектрах КР.

На рис. 1 показаны оптимальные геометрические параметры неионизированного мономера, димера и тримера валина, рассчитанные на основе базисного набора B3LYP/6-311+G(d,p). Результаты расчетов показали, что расстояние между атомами Н(2) и О(10) молекулы валина составляет 2,361 Å, что позволяет сделать вывод о наличии в молекулах внутримолекулярной водородной связи (рис. 1а). Также димерные и тримерные комплексы образуются с помощью межмолекулярных водородных связей О-Н...О, N-Н...О и О-Н...N (рис. 1б,в). Энергии межмолекулярного взаимодействия равны 15,79 и 21 ккал/моль соответственно. При образовании димерных и тримерных комплексов сохраняется внутримолекулярная водородная связь.

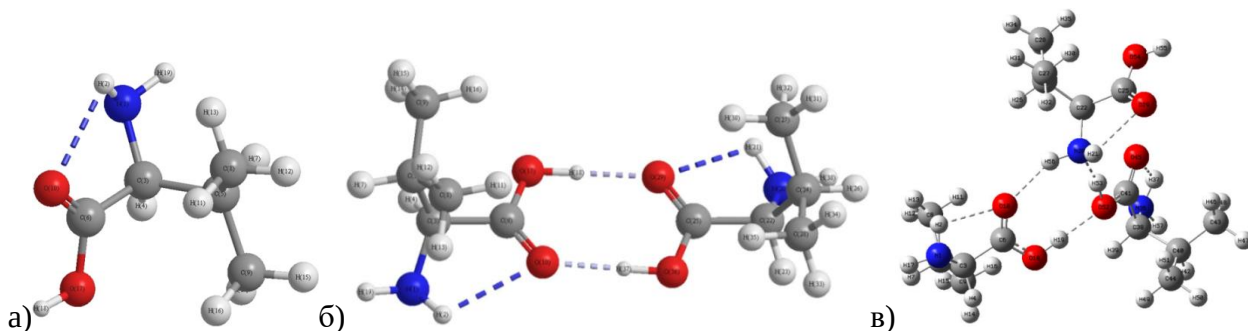


Рис. 1. Оптимальные геометрические структуры неионизированного мономера валина (а), димера (б) и тримера (в)

Известно, что природа межмолекулярных сил зависит от электромагнитных свойств молекул. На рис. 2 показано распределение заряда атомов в молекуле по Малликену, рассчитанное разными методами (HF, B3LYP и MP2). Расчеты показали, что все атомы водорода в молекуле валина заряжены положительно, а атомы азота, углерода и кислорода — отрицательно. Известно, что межмолекулярные силы влияют на спектральные характеристики молекулы. На рис. 3 представлены расчетные спектры КР для мономерной, димерной и тримерной форм валина.

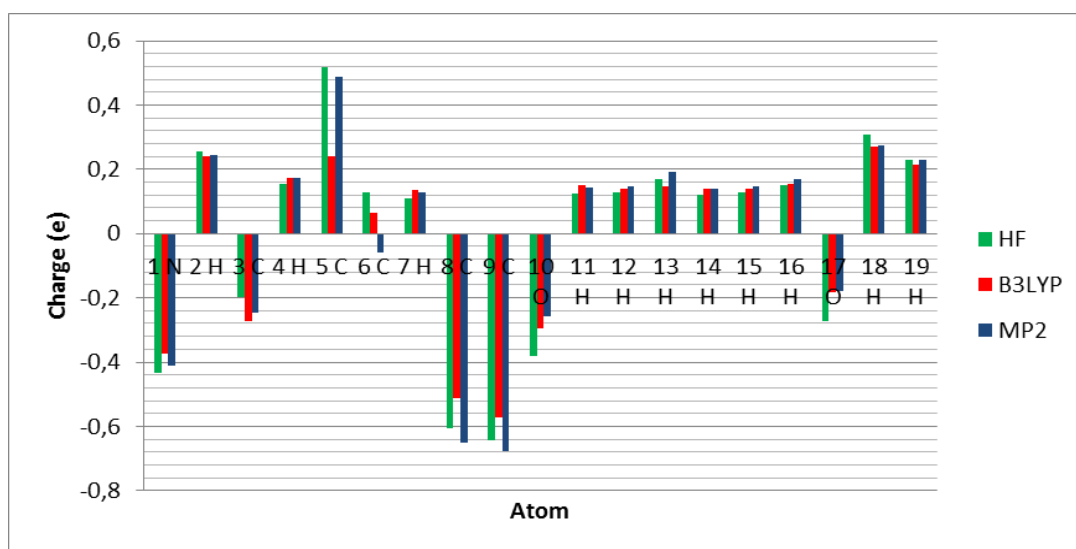


Рис. 2. Распределение электронной плотности в молекуле валина

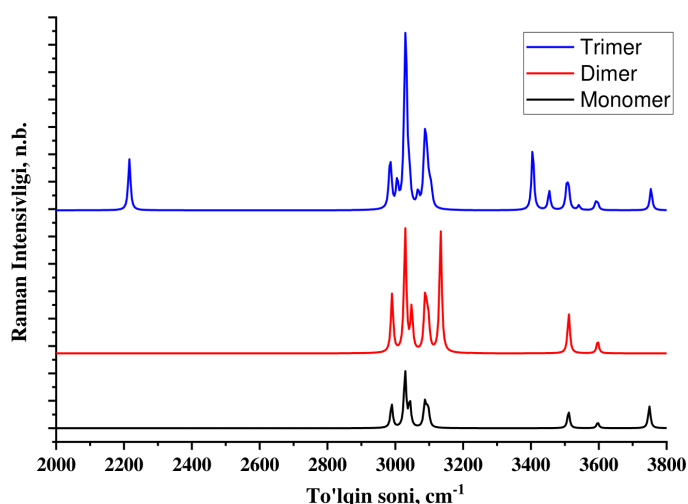


Рисунок 3. Расчетные спектры КР в диапазоне 2000-3800 cm^{-1} мономера, димера и тримера валина

Расчеты показали, что спектральная линия, соответствующая колебанию О-Н мономерной формы валина, смещается в сторону более низких частот (3224,6 и 3133,5 cm^{-1}) за счет влияния межмолекулярных водородных связей (две О-Н...О) при образовании димера.

В тримерной форме валина спектральная линия, соответствующая несвязанному валентному колебанию О-Н, почти не изменяется ($\nu_s(\text{OH})=3753,9 \text{ cm}^{-1}$).

Спектральная линия, связанная с водородной связью О-Н...О в этом комплексе, смещается к частоте 3405,1 cm^{-1} , а спектральная линия, относящаяся к связи О-Н...N, смещается к частоте 2215,8 cm^{-1} . Поскольку атом азота в молекулах валина имеет более высокую электронную плотность, чем атом кислорода, связь О-Н...N прочнее, чем связь О-Н...О, с длиной связи 1,56 и 1,79 Å соответственно. Полосы колебаний О-Н валина, при образовании димерных и тримерных комплексов, связь О-Н...N сдвигается сильнее в сторону более низких частот, чем связь О-Н...О. Это связано с высоким распределением электронной плотности и малой длиной связи.

В продолжение исследований была проверена стабильность структуры валина в водной среде и изучен механизм образования комплексов ($\text{ZVal}+n\text{W}$, $n = 1-5$). При сравнении их полных энергий, энтропии и энтальпии установлено, что цвиттерионная структура валина в водной среде структурно и термодинамически более устойчива, чем его неионизированная структура. Это означает, что в водном растворе валина находится наибольшее

количество цвиттерионных комплексов. Результаты топологического анализа методами AIM, NCI и RDG показали, что цвиттерионная структура валина образует комплексы с молекулами воды с помощью межмолекулярных водородных связей. На рис. 4а представлена оптимальная геометрическая структура молекулярного комплекса цвиттер-иона валина с четырьмя молекулами воды. Для определения наиболее стабильного возможного комплекса в водном растворе валина сравнивали модельные спектры КР и частоты экспериментального и (ZVal+nW, n = 1–5) комплексов водного раствора валина. Модельный спектр КР цвиттер-ионного комплекса валина с четырьмя молекулами воды (ZVal+4W) лучше всего соответствует экспериментальным спектрам валина в водной среде (рис. 4б). Также положения рассчитанных спектральных линий КР комплекса ZVal+4W наиболее близки к положениям экспериментально зарегистрированных спектральных линий КР по сравнению с другими комплексами. Видно, что в водном растворе валина присутствует комплекс ZVal+4W, и он находится в наибольшем количестве по сравнению с другими комплексами.

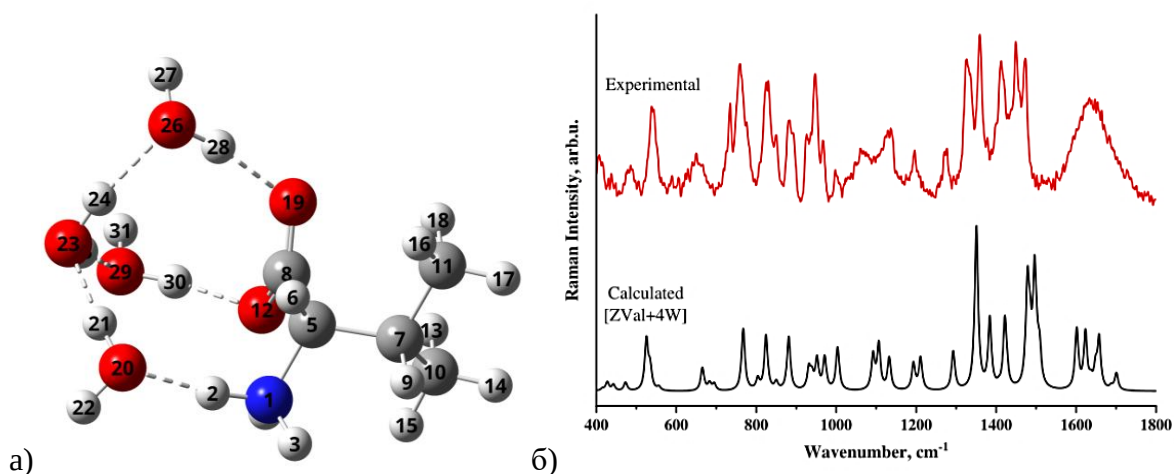


Рис. 4. Оптимальная геометрическая структура (а) и спектры КР (б) комплекса ZVal+4W

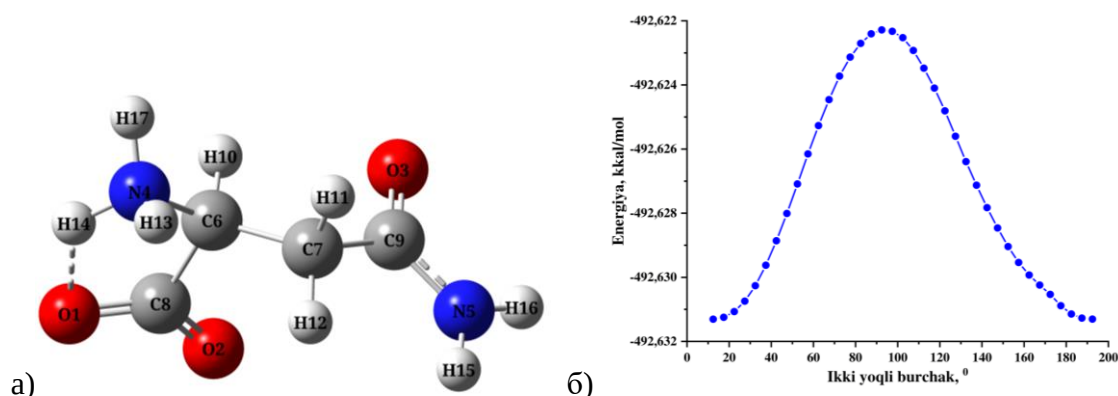


Рис. 5. Оптимальная геометрическая структура (а) и PES-скан (б) двугранного угла N4-C6-C8-O1 молекулы L-аспарагина

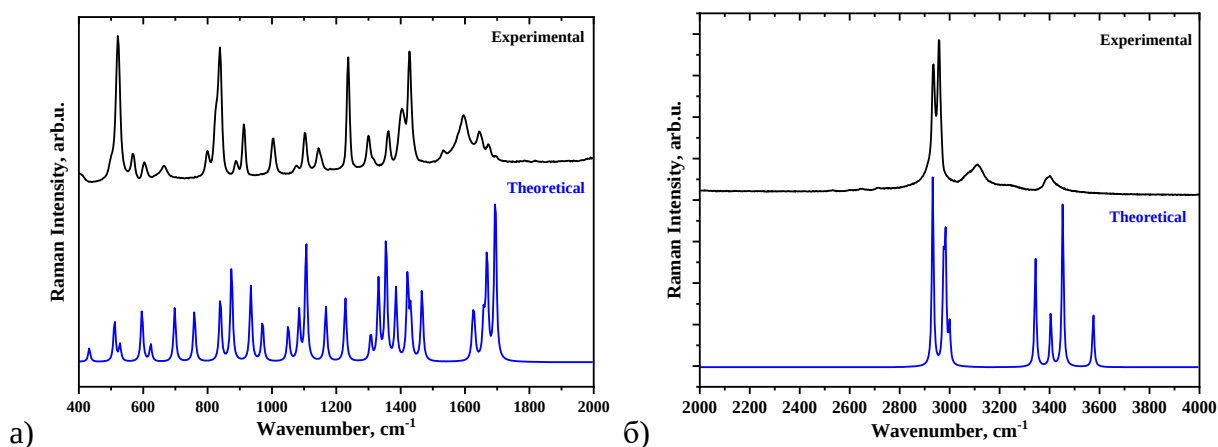


Рис. 6. Экспериментальные и расчетные спектры КР L-аспарагина в диапазоне 400-2000 cm^{-1} (а) и 2000-4000 cm^{-1} (б)

Геометрическая структура цвиттер-ионной структуры аспарагина (ZWASN) была оптимизирована на основе базиса B3LYP/6-311++G(d,p) (рис. 5а), и было обнаружено хорошее совпадение рассчитанных геометрических параметров. с результатами эксперимента.

Существует внутримолекулярная водородная связь (N4-H14...O1) между ионизированными карбоксильными (COO^-) и амино (NH_3^+) группами цвиттер-ионного аспарагина. Длина такой внутренней молекулярной водородной связи составляет 1,8 Å. ZWASN был просканирован вокруг двугранного угла N4-C6-C8-O1 для локализации структуры, соответствующей минимуму энергии поверхности потенциальной энергии (PES) (рис. 5б). Результат сканирования показал, что геометрическая структура ZWASN с двугранным углом N4-C6-C8-O1, равным $12,43^\circ$, имеет наименьшую потенциальную энергию.

Колебательные спектры являются одним из основных характерных свойств молекулы. Молекула аспарагина состоит из 17 атомов и имеет 45 колебательных мод. На рис. 6 представлены экспериментальные и теоретические спектры комбинационного рассеяния аспарагина. Полосы комбинационного рассеяния, относящиеся к колебанию NH, расположены в диапазоне 3100-3600 cm^{-1} . Спектральный пик, расположенный при 3401 cm^{-1} , принадлежит асимметричному валентному колебанию NH_2 . Спектральная линия, расположенная на частоте 3110 cm^{-1} , принадлежит NH_2 -симметричным валентным колебаниям. Спектральные полосы, относящиеся к колебанию C-H, лежат в диапазоне 2900-3000 cm^{-1} . Спектральные линии, относящиеся к валентным колебаниям C=O, лежат в диапазоне 1650-1700 cm^{-1} . Спектральная полоса, расположенная при волновом числе 1694 cm^{-1} , принадлежит неионизированному колебанию C=O. Спектральный пик, расположенный при 1674 cm^{-1} , принадлежит ионизированным COO^- асимметричным валентным колебательным модам. Спектральные полосы, соответствующие деформационным колебаниям NH_2 , расположены в диапазоне 1400-1600 cm^{-1} .

В четвертой главе диссертации «**Межмолекулярные взаимодействия в аминокислотах с ароматическим кольцом**» представлены результаты

экспериментальных и теоретических исследований по изучению механизма образования молекулярных комплексов в этиловом спиртовом растворе орто-амино бензойной кислоты (ОАБК).

В газовой фазе молекулярная структура ОАБК имеет два ротамера за счет поворота на 180° карбоксильной ($-\text{COOH}$) группы, причем ротамер I (рис. 7а) на 2,45 ккал/моль более стабилен, чем ротамер II (рис. 7б). В этом исследовании рассмотрен ротамер с самой низкой энергией (ротамер I) для изучения межмолекулярных взаимодействий. В мономере ОАБК расстояние связи между атомами Н15 и О2 составляет почти 1,95 Å. Эта длина связи меньше суммы ван-дер-ваальсовых атомных радиусов атомов водорода и кислорода. Это подтверждает существование внутренней молекулярной водородной связи между атомами Н15 и О2 в молекулах кислоты.

Молекулы ОАБК образуют различные молекулярные комплексы за счет межмолекулярных водородных связей с одной и двумя молекулами этилового спирта (этанола). Длина связи $\text{C}=\text{O}$ в ОАБК составляет 1,2220 Å, а во взаимодействующей системе длина связи увеличивается до 1,2350 Å (ОАБК+EtOH) и 1,2384 Å (ОАБК+2·EtOH). Длина связи типа $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}$ (О12...Н26) составляет 2,0080 Å (ОАБК+EtOH) и 1,8242 Å (ОАБК+2·EtOH). Рассчитанная длина связи $\text{O}-\text{H}$ (О17-Н1) ОАБК составляет 0,9680 Å, длина связи увеличивается до 0,9899 Å в комплексах ОАБК+EtOH и до 1,0034 Å в комплексах ОАБК+2·EtOH. Расчетная длина связи $\text{C}-\text{O}$ (С10-О1) молекулы ОАБК равна 1,3588 Å, за счет межмолекулярных взаимодействий длина связи уменьшается до 1,3379 Å [ОАБК+EtOH] и 1,3255 Å [ОАБК+2·EtOH] (номера атомов как на рисунке 7). Таким образом, межмолекулярный обмен зарядами может способствовать изменению длин связей, что приводит к изменению частот колебаний в различных режимах растяжения. Изменение длины водородной связи может происходить из-за высокой диэлектрической проницаемости этилового спирта ($\epsilon=24,55$), которая оказывает большое влияние на взаимодействие молекул. Энергия межмолекулярного взаимодействия в комплексе ОАБК+EtOH составляет 10,19 ккал/моль [DFT/B3LYP], 6,67 ккал/моль [IEFPCM] и 12,16 ккал/моль [M062X]. Энергия межмолекулярного взаимодействия в комплексе ОАБК+2·EtOH составляет 21,08 ккал/моль [DFT/B3LYP], 14,60 ккал/моль [IEFPCM] и 25,51 ккал/моль [M062X].

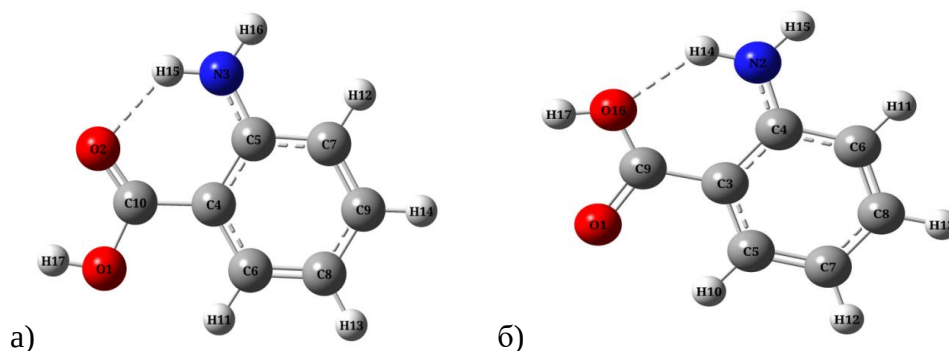


Рис. 7. Оптимальные геометрические структуры ротамеров ОАБК: ротамер I (а) и ротамер II (б)

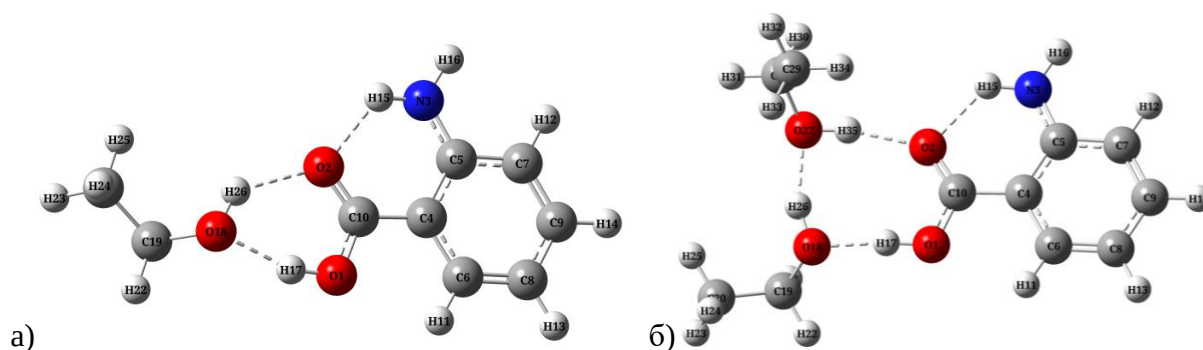


Рис. 8. Оптимальные геометрические структуры комплексов ОАБК+EtOH (а) и ОАБК+2·EtOH (б)

Распределение электронной плотности в атомах. Анализ атомного заряда Малликена показал, что за это ответственен обмен зарядами между взаимодействующими фрагментами молекул. Установлено, что в комплексах ОАБК, ОАБК+EtOH и ОАБК+2·EtOH все атомы водорода заряжены положительно, а атомы кислорода — отрицательно. За счет перераспределения зарядов на атомах водорода и кислорода при образовании комплекса резко возрастает электронная плотность на атоме углерода карбоксильной группы. Заряд атома углерода в мономере изменяется от 0,028 до -0,382 [ОАБК+EtOH] и -0,453 [ОАБК+2·EtOH]. Заряд атома кислорода (O2) изменяется от -0,357 до -0,360 [ОАБК+EtOH] и -0,368 [ОАБК+2·EtOH]. У атома водорода (H17) изменяется от 0,289 до 0,497 [ОАБК+EtOH] и 0,666 [ОАБК+2·EtOH].

Анализ орбиталей естественных связей (NBO) является мощным методом изучения внутримолекулярных и межмолекулярных связей, образованных различными перекрытиями орбиталь-орбиталь и неподеленная пара-орбиталь.

Анализ ОЭС для ОАБК+2·EtOH. Взаимодействие ОАБК с молекулами этанола определяли между карбоксильной группой ОАБК и гидроксильной группой этанола. Гиперконъюгация между неподеленной парой орбиталей LP1(O2) ОАБК и антисвязью $\sigma^*(\text{O18-H26})$ этанола образуется между двумя молекулярными единицами новой межмолекулярной водородной связью ($\text{O2} \cdots \text{H26-O18}$). Это соответствует межмолекулярному обмену зарядами и приводит к сильной стабилизации с энергиями 4,11 ккал/моль [B3LYP] и 3,29 ккал/моль [M062X]. Другим гиперконъюгативным взаимодействием является взаимодействие наблюдаемое между LP2(O18) ОАБК и $\sigma^*(\text{O1-H17})$ этанола через водородную связь $\text{O1-H17} \cdots \text{O18}$ с энергиями 17,19 ккал/моль [B3LYP] и 19,09 ккал/моль [M062X].

Гиперсопряжение между неподеленной парой орбитальных LP2(O2) и антисвязей $\sigma^*(\text{N3} - \text{H15})$ ОАБК соответствует межмолекулярному обмену зарядами между молекулярным звеном через внутреннюю водородную связь $\text{O2} \cdots \text{H26-O18}$ и приводит к стабилизации со значением 4,83 ккал/моль. Этот межмолекулярный обмен зарядами необходим для образования водородных связей между двумя молекулами, которые стабилизируют молекулярный

комплекс. Значительная гиперконъюгация, образующаяся между орбиталью неподеленной пары кислорода LP2(O2) и разрыхляющей орбиталью $\pi^*(O2-C10)$, соответствует сильной энергии стабилизации 50,93 ккал/моль. Другое сильное взаимодействие с энергией стабилизации 26,63 ккал/моль [B3LYP] и 31,80 ккал/моль [M062X] с неподеленной парой LP2(O2) и антисвязывающей орбиталью $\sigma^*(O1-C10)$. Электронный обмен неподеленной пары LP2(O2) и разрыхляющих орбиталей $\sigma^*(C4-C10)$ вносит значительный вклад в стабилизацию молекул с энергиями 14,28 ккал/моль [B3LYP] и 17,39 ккал/моль [M062X]. Кроме того, между LP1(O1) и $\sigma^*(O2-C10)$, LP2(O18) и $\sigma^*(C19-C20)$ орбитали имеют энергии 7,71, 5,56 ккал/моль [B3LYP] и 8,87, 6,32 [M062X], соответственно наблюдаются некоторые слабые гиперконъюгативные взаимодействия.

Анализ ОЭС для ОАБК+2·EtOH. В комплексах с водородными связями неподеленные пары акцептора водородной связи и разрыхляющие орбитали донора водородной связи действуют как центры донора и акцептора заряда. Соответствующие энергии стабилизации взаимодействия смеси, рассчитанные с использованием теории изменения электронной плотности и колебательной теории второго порядка. Произведение между электронно-донорными и акцепторными орбиталями, участвующими в гиперконъюгативном взаимодействии, т.е. LP1(O2) и $\sigma^*(O27-H35)$, LP2(O27) и $\sigma^*(O18-H26)$ орбиталями межмолекулярной водородной связи, соответствует межмолекулярному переносу заряда между молекулярными фрагментами через $O2 \cdots H35-O27$ и $O27 \cdots H26-O18$. Эти взаимодействия имеют сильную стабилизацию с энергиями 6,68 ккал/моль, 15,13 ккал/моль [B3LYP] и 6,49 ккал/моль, 15,18 ккал/моль [M062X] соответственно. Существует очень сильное взаимодействие между неподеленной парой LP2(O1) и $\pi^*(O2-C10)$ разрыхляющими орбиталями ОАВА. Величина стабилизации этого эффекта равна 55,48 ккал/моль и 70,26 ккал/моль для методов B3LYP и M062X соответственно. Также между LP2(O2) и двумя разрыхляющими орбиталями ($\sigma^*(O1 - C10)$ и $\sigma^*(C4 - C10)$) 24,55 ккал/моль, 14,81 ккал/моль [B3LYP] и 28,76 ккал/моль, 17,76 ккал/моль [M062X] имеет сильное взаимодействие соответственно. Анализ NBO показал, что во внутри- и межмолекулярных взаимодействиях в комплексе участвуют все атомы водорода и кислорода гидроксильных групп этанола и карбоксильных групп ОАБК.

При NBO-анализе молекулярных комплексов, образованных ОАБК с молекулами этанола, было обнаружено, что как внутримолекулярные, так и межмолекулярные взаимодействия с переносом заряда играют важную роль в стабилизации молекулярных комплексов.

Анализ пограничных молекулярных орбиталей (FMO). Самая высокая занятая молекулярная орбиталь (HOMO) и самая низкая незанятая молекулярная орбиталь (LUMO) являются двумя наиболее важными молекулярными орбиталями, которые объясняют химическое поведение, биологическую активность и физические свойства молекулы. Энергетическая

щель НОМО-LUMO для ОАБК и этанола составляет 0,16208 эВ и 0,26813 эВ соответственно. Состояние взаимодействия ОАБК с молекулами этанола показывает энергетическую щель НОМО-LUMO 0,16273 эВ. Уменьшение энергетической щели при взаимодействии двух молекул означает высокую вероятность перезарядки между молекулами и свойство биоактивности. Химический потенциал является важным параметром, определяющим реакционную способность и стабильность молекулы. Рассчитанные химические потенциалы ОАБК+EtOH и ОАБК+2·EtOH оказались отрицательными, -0,13510 и -0,13420 эВ. Отрицательный химический потенциал представляет стабильность молекул; они не распадаются самопроизвольно на атомы своих компонентов. Рассчитанный химический потенциал показывает, что ОАБК более реакционноспособна, чем этанол. Состояние взаимодействия ОАБК с этанолом более реакционноспособно и менее стабильно, чем у этанола. Установлено, что глобальный электрофильный индекс комплекса ОАБК+EtOH (0,011) ниже, чем у ОАБК (0,012) и выше, чем у молекулы этанола (0,078), что указывает на более высокую электрофильность состояния взаимодействия, чем у индивидуального состояния молекул.

Термодинамические свойства. Термодинамические параметры, такие как энергия самосогласованного поля, энергия нулевых колебаний, полная тепловая энергия, энтальпия, свободная энергия, теплоемкость и энтропия ОАВА, этанола, ОАВА+EtOH и ОАВА+2·EtOH B3LYP/6-311++G(d,p) вычисляется с использованием базисного набора. Расчетная энергия нулевых колебаний ОАБК и этанола составляет 82,68 ккал/моль и 49,90 ккал/моль соответственно. Для ОАБК+EtOH и ОАБК+2·EtOH эта величина оказалась равной 134,26 и 185,53 ккал/моль. Полная тепловая энергия молекул ОАБК и этанола составила 88,03 и 52,64 ккал/моль соответственно. В ОАБК+EtOH и ОАБК+2·EtOH это значение составляет 143,02 и 197,77 ккал/моль. Во взаимодействующем состоянии колебательная энергия в нулевой точке и увеличение полной тепловой энергии приводят к быстрому движению атомов, что свидетельствует об активности молекулярной системы.

Анализ молекулярного электростатического потенциала (МЭП) поверхности. Анализ молекулярного электростатического потенциала является универсальным методом. Это связано с дипольным моментом молекулы, химической реактивностью, электроотрицательностью, частичными зарядами и другими электростатическими параметрами и служит для объяснения электрофильных и нуклеофильных реакций при изучении водородных связей. Поверхности МЭП ОАБК и ее комплексов с различными полярными молекулами растворителя представлены на рисунке 4.5. Различные значения электростатического потенциала, а также области положительного, отрицательного и нейтрального электростатического потенциала представлены разными цветами. Красный цвет представляет собой электрофильные участки, а синий — нуклеофильные участки. Область с нейтральным электростатическим потенциалом представлена зеленым цветом. В ОАБК электрофильные центры появляются на атоме кислорода, а

нуклеофильные центры появляются на атомах водорода карбоксильных и нитрогрупп. На атомах водорода и углерода бензольного кольца ОАБК имеется участок с нейтральным электростатическим потенциалом. Над атомом кислорода гидроксильной группы в этаноле имеется отрицательный (красный) потенциал, а над атомом водорода положительный (синий). Поверхности электростатического потенциала комплексов изменяются за счет изменения заряда между молекулами. Это подтверждает наличие межмолекулярных взаимодействий между молекулярными фрагментами.

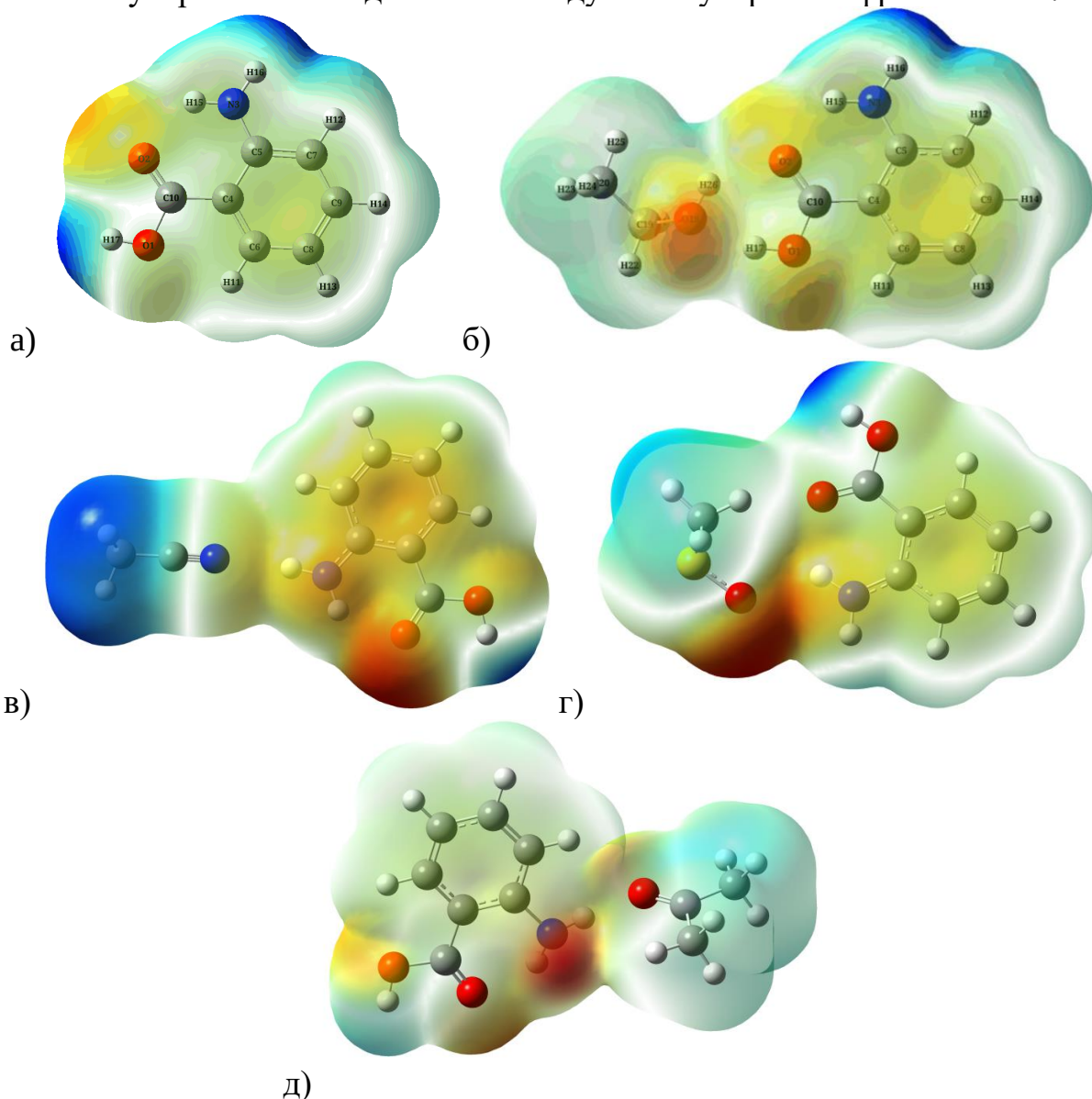


Рис. 9. Молекулярные электростатические потенциальные поверхности ОАБК (а) и ее комплексов с молекулами этанола (б), ацетонитрила (в), диметилсульфоксида и ацетона (г)

Анализ атомов в молекулах (AIM) широко используется для определения нековалентных взаимодействий в молекулярных системах, особенно внутри- и межмолекулярных водородных связей. Топологические параметры, такие как электронная плотность (ρ), лапласиан электронной плотности ($\nabla^2\rho$) и плотность энергии (H) в критических точках водородных связей в комплексах ОАБК+EtOH и ОАБК+2·EtOH, были рассчитаны с

помощью методов B3LYP и M062X. Результаты расчетов показали, что значения электронной плотности в критических точках связей находятся в пределах 0,0228–0,0393 и 0,0269–0,0596 для комплексов ОАБК+EtOH и ОАБК+2·EtOH соответственно, причем эти значения относятся к диапазону водородных связей (0,0033–0,168). Все значения лапласиана электронной плотности положительны и лежат в диапазоне (0,0828–0,1333) для ОАБК+EtOH и (0,1098–0,1291) для комплексов ОАБК+2·EtOH. Все они находятся в диапазоне водородных связей (0,020–0,139), что подтверждает наличие водородных связей в комплексах. Если значение плотности энергии в критических точках отрицательно ($H < 0$), водородная связь имеет ковалентный характер. Если он положительный ($H > 0$), он будет иметь электростатические свойства. В комплексах ОАБК+EtOH и ОАБК+2·EtOH слабые водородные связи O2...H15, H26...O2, O2...H35 и O2...H15 электростатические, H26...O27 и H17...O18 слабые водородные связи имеют ковалентный характер.

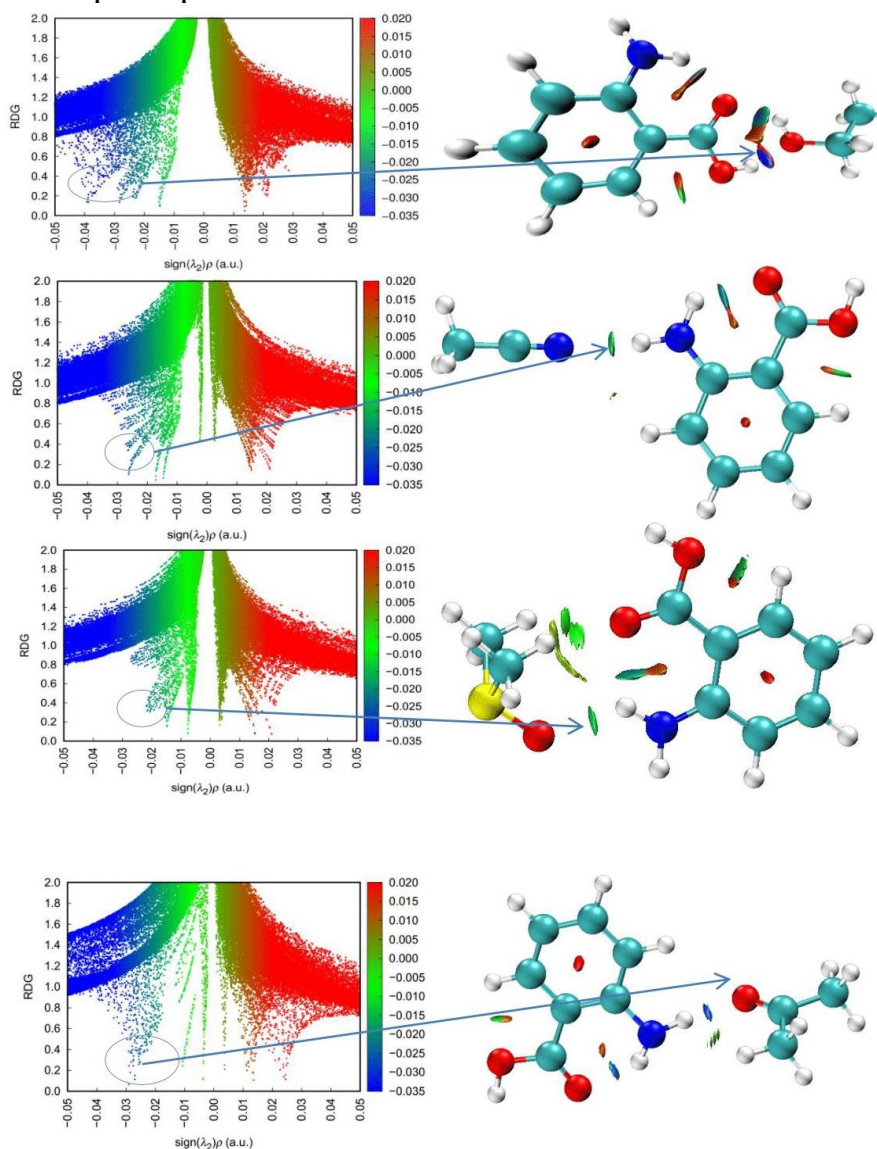


Рис. 10. RDG (слева) и NCI (справа) анализируют результаты для комплексов ОАБК с молекулами этанола, ацетонитрила, диметилсульфоксида и ацетона.

Анализы нековалентных взаимодействий (NCI) и приведенного градиента плотности (RDG) являются инновационными инструментами для характеристики слабых межмолекулярных взаимодействий. В молекулярной системе синие цвета представляют притягивающие взаимодействия, а красные – отталкивающие. $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ важен для предсказания характера взаимодействия; например, $\text{sign}(\lambda_2)\rho < 0$ указывает на отталкивающее взаимодействие (связанное), а $\text{sign}(\lambda_2)\rho > 0$ указывает на отталкивающее взаимодействие (несвязанное). Графики RDG комплексов изображены в левой части рис. 10. Как видно из рисунка, красный цвет представляет сильное отталкивание (стерический эффект), синий цвет представляет взаимодействие водородных связей, а зеленый цвет представляет взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Как видно в правой части рисунка 11, синий цвет соответствует водородной связи, зеленый цвет соответствует ван-дер-ваальсову взаимодействию, а красный цвет соответствует стерическим эффектам. Результаты показывают, что сильные водородные связи О-Н...О при образовании молекулярных комплексов представлены синими дисками. Слабые водородные связи N-Н...О и С-Н...О представлены сине-зелеными дисками.

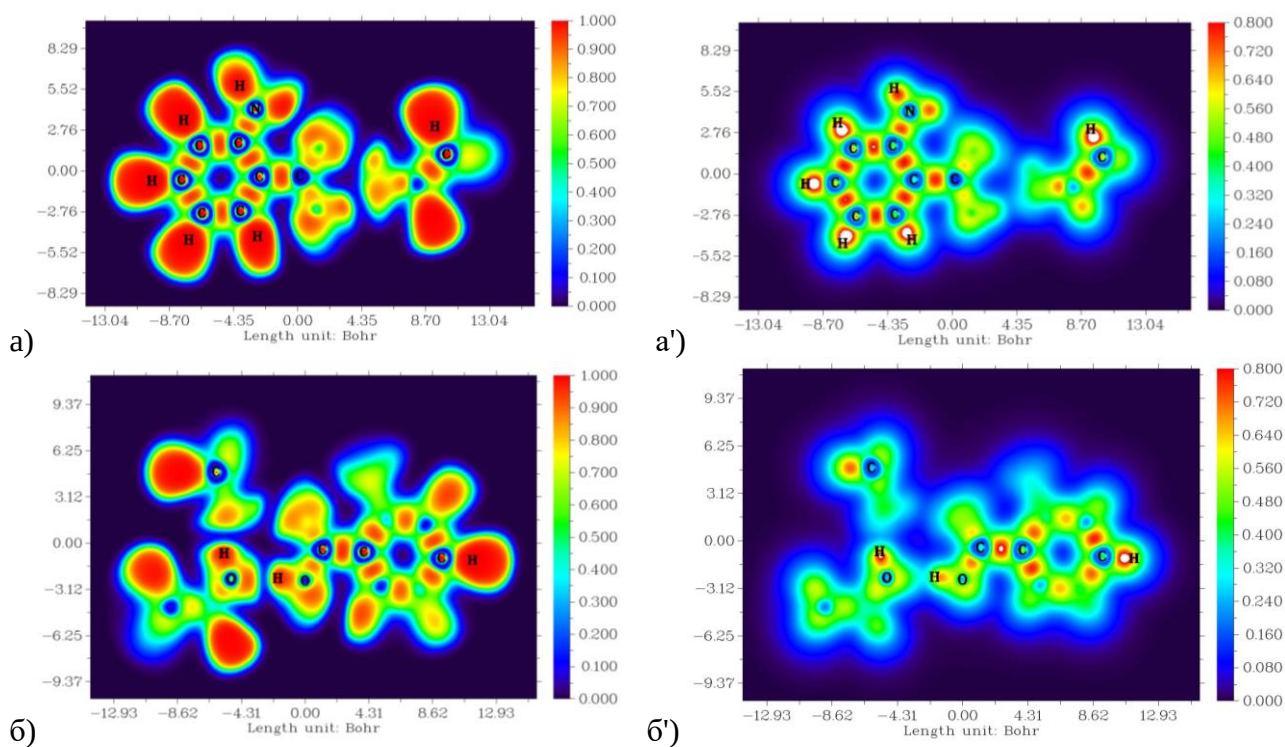


Рис. 11. Карты ELF (а,б) и LOL (а',б') для комплексов ОАБК+EtOH и ОАБК+2·EtOH

Функции электронной локализации (ELF) и топологический анализ локализованного орбитального локатора (LOL) широко используются для описания химических связей в атомных и молекулярных системах и для определения областей, в которых локализованы электроны. Цветовые карты ELF и LOL для комплексов ОАБК+EtOH и ОАБК+2·EtOH показаны на рис. 11. Значения цвета масштабируются от синего до красного, значения ELF от 0 до 1,0 и значения LOL от 0 до 0,8. И ELF, и LOL имеют

шкалу интервалов от 0,5 до 1,0, указывающую на связанные и несвязанные локальные электронные области. Делокализованный электрон находится в области со значением области меньше 0,5. Красный и оранжевый цвета обозначают высокую локализацию электронов. Область между внутренней и валентной оболочками представлена синим кругом. Цветовые карты ELF и LOL подтверждают наличие связывающих и несвязывающих электронов. Красный цвет вокруг атомов водорода имеет наибольшее значение, что указывает на наличие связывающих и несвязывающих электронов. Высокие значения ELF или LOL вокруг атомов водорода, показанные красным, указывают на высокую локализацию электронов из-за ковалентной связи, неподеленной электронной пары или присутствия ядра-оболочки в этой области. Синий цвет вокруг атомов углерода в кислотных кольцах показывает делокализованное электронное облако вокруг него, а синий кружок вокруг атомов азота показывает область обеднения электронами между внутренней оболочкой и валентной оболочкой. Центральная область атома водорода в LOL белая, потому что электронная плотность превышает верхний предел цветовой шкалы (0,8).

Колебательные спектры играют важную роль в описании молекулярного комплекса. Так как молекулы ОАБК и этанола имеют 17 и 9 атомов, они имеют 45 и 21 моду нормальных колебаний по формуле $3N-6$. В комплексе ОАБК+EtOH 26 атомов образуют 72 колебательные моды. Сдвиги колебательных волновых чисел являются основными индикаторами наличия водородных связей. Теоретические и экспериментальные спектры ОАБК, и этанольного раствора в диапазонах $0-2000\text{ см}^{-1}$ представлены на рис. 12. Экспериментальные спектры записывали в чистом ОАБК и его этанольном растворе при различных концентрациях (0,1 М, 0,5 М и 0,9 М).

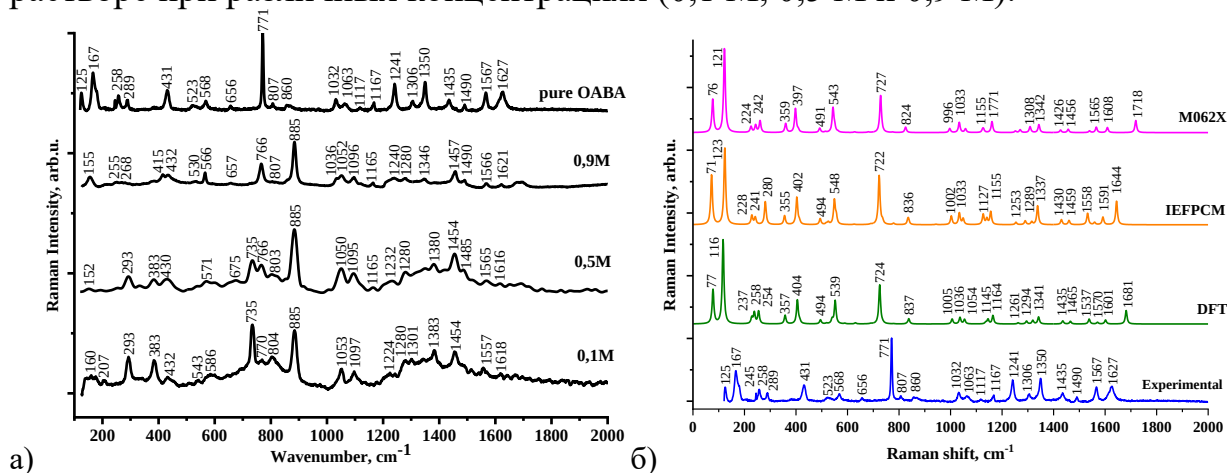


Рис. 12. Экспериментальный (а) и теоретический (б) спектры КР раствора ОАБК в этаноле с различной концентрацией в диапазоне $0-2000\text{ см}^{-1}$

Согласно литературным данным, частота валентных колебаний С-Н обычно находится между 2860 и 2970 см^{-1} . Расчетные частоты валентных колебаний С-Н мономера ОАБК на уровне ТФП: B3LYP/6-311++G(d,p) составляют 3052 , 3069 , 3085 и 3105 см^{-1} (для IEFP-PCM: 3060 , 3073 , 3086 и 3104 см^{-1} ; для M062X: 3020 , 3035 , 3045 и 3073 см^{-1}).

ОАБК, и устранения сложностей в колебательных спектрах ее растворяли в неполярном растворителе - четыреххлористом углероде. Из этого спектра видно, что асимметрия в колебательных полосах, описанных в ИК-Фурье-спектрах чистый ОАБК уменьшается. Также полоса валентных колебаний N-H смещается в сторону более высокой частоты от 3373 см^{-1} до 3387 см^{-1} . Аналогично полоса колебаний C=O также смещается в сторону более высоких частот от 1673 см^{-1} до 1707 см^{-1} который соответствует колебанию свободной молекулы. Кроме того, снижается интенсивность этих полос. Основной причиной таких спектральных изменений является разрушение молекулярных комплексов ОАБК четыреххлористым углеродом.

Продолжая эксперименты, мы наблюдали ИК-Фурье спектры растворов той же концентрации, образованных протоноакцепторными растворителями, такими как ацетонитрил, диметилсульфоксид и ацетон. При этом наибольшее изменение произошло в полосах валентных колебаний NH ОАБК. Результаты эксперимента показали, что в растворе ОАБК с диметилсульфоксидом частота валентных колебаний N-H смещается от 3373 см^{-1} до 3366 см^{-1} , то есть в более низкую частоту на $\Delta\nu = 7\text{ см}^{-1}$. Также в растворе ацетонитрила ОАБК частота валентных колебаний N-H смещается от 3373 см^{-1} до 3355 см^{-1} , т.е. $\Delta\nu = 18\text{ см}^{-1}$ в сторону более низкой частоты. В растворе ацетона ОАБК частота валентных колебаний N-H смещается от 3373 см^{-1} до 3336 см^{-1} , т.е. в более низкую частоту на $\Delta\nu = 37\text{ см}^{-1}$. Кроме того, увеличивается и полуширина полосы.

Неэмпирические расчеты помогают объяснить такие спектральные изменения. Как мы анализировали в разделах 4.1-4.4, ОАБК образует комплексы N-H...O=S с молекулами диметилсульфоксида, N-H...N $\equiv$ S с молекулами ацетонитрила и N-H...O=S с молекулами ацетона. В результате электронная плотность в атомах ОАБК перераспределяется и длина связи N-H увеличивается. Это приводит к увеличению дипольного момента связи N-H. Поскольку интенсивность линий ИК-спектра зависит от дипольного момента, интенсивность полосы увеличивается при растворении в полярных растворителях по сравнению с растворением в четыреххлористом углероде. Сдвиг спектральной полосы зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия в растворе. Результаты неэмпирических расчетов показали, что энергии межмолекулярных водородных связей в молекулярных комплексах, образуемых ОАБК с диметилсульфоксидом, ацетонитрилом и ацетоном, составляют 5,2, 7,5 и 9,6 ккал/моль соответственно. Это описывает и подтверждает экспериментальные результаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе на основе проведенных исследований и неэмпирических расчетов получены следующие наиболее важные результаты:

1. Экспериментальными исследованиями и неэмпирическими расчетами впервые показано существование цвиттер-ионная форма валина и аспарагина и их более стабильность в водных растворах с определенной концентрации при температуре 27 °С по сравнению с нейтральной формой.
2. Впервые с помощью неэмпирическими расчетами показано, что при образовании структуры валина преобладающую роль играют молекулярные комплексы с использованием водородных связей типа О-Н...О, N-Н...О и О-Н...N.
3. Установлено, что цвиттер-ионный молекулярный комплекс валина с четырьмя молекулами воды является наиболее устойчивым комплексом.
4. Впервые экспериментально обнаружено, что линия колебаний C=O орто-аминобензойной кислоты в растворе этилового спирта смещается в сторону более низкой частоты. Определено, что этот сдвиг происходит под влиянием водородных связей О-Н...О=C между карбоксильной группой орто-аминобензойной кислоты и гидроксильной группой этанола.
5. Показано, что с разрушением молекулярных комплексов в растворах аминобензойной кислоты в четыреххлористом углероде полосы валентных колебаний N-H и C=O смещаются в сторону более высоких частот, уменьшается интенсивность и асимметрия этих полос.
6. Установлено, что при образования водородных связи между молекулами кислоты и растворителя, максимумы полос валентных колебаний N-H в различных полярных растворителях (ацетонитрил, диметилсульфоксид и ацетон) аминобензойной кислоты смещаются в сторону более низких частот от 7 до 37 см⁻¹.
7. Анализы МЭП и ОЕС молекулярных комплексов, образованных ОАБК с молекулами этанола, показали, что как внутренние, так и межмолекулярные взаимодействия с распределением заряда играют важную роль в стабилизации комплексов, и между молекулярными фрагментами существует сильный гиперконъюгативный эффект.
8. Впервые топологическими (AIM, NCI, RDG, ELF, LOL) анализами выявлено наличие внутренних H-связей N-Н...О в орто-аминобензойной кислоте и образование комплексов через О-Н...О=C, N-Н...О=C, N-Н...N≡C и N-Н...О=S H-связи с молекулами растворителя.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF THE SCIENTIFIC DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY PhD.03/30.12.2019.FM.02.04 SAMARKAND
STATE UNIVERSITY NAMED AFTER SHAROF RASHIDOV**

**SAMARKAND STATE UNIVERSITY NAMED AFTER SHAROF
RASHIDOV**

HOLIKULOV UTKIRJON ARZIMUROTOVICH

**MANIFESTATION OF INTERMOLECULAR INTERACTION IN THE
VIBRATIONAL SPECTRA OF AMINO ACIDS AND THEIR SOLUTIONS**

01.04.05 – Optics

**DISSERTATION ABSTRACT
of the Doctor of Philosophy (PhD) on Physical and Mathematical Sciences**

Samarkand – 2023

The theme of dissertation of doctor of philosophy (PhD) was registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number №B2022.4. PhD/FM807.

Dissertation has been prepared at the Samarkand State University named after Sharof Rashidov.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (uzbek, russian, english (resume)) on the website (www.samdu.uz) and the “Ziyonet” information and educational portal (www.ziyonet.uz).

Scientific supervisor:

Jumabaev Abduvakhid

Doctor of Science in Physics and Mathematics, professor

Official opponents:

Leading organization:

Dissertation defense will be held on «____» _____ 2023 at _____ at the meeting of Scientific Council number PhD.03/30.12.2019.FM.02.04 at Samarkand State University. (Address: University Boulevard 15, Samarkand, 140104, Uzbekistan, Ph.: (99866) 239-13-87, 239-11-40; fax: (99866) 239-11-40; e-mail: rektor@samdu.uz. cabinet 63, ground floor, the department of Physics, Samarkand State University).

Dissertation is possible to review in Information Resource Centre at Samarkand State University (is registered №____) (Address: University Boulevard 15, Samarkand, 140104, Uzbekistan, Ph.: (99866) 239-13-87, 239-11-40; fax: (99866) 239-11-40).

Abstract of dissertation sent out on «____» _____ 2023 year

(Mailing report № _____ on «____» _____ 2023 year)

M.Kh. Ashurov

Chairman of scientific council
on award of scientific degrees,
DSc in physics and mathematics, academician

R.M. Radjabov

Scientific secretary of scientific council
on award of scientific degrees,
PhD in physics and mathematics, associate professor

D.I. Semenov

Chairman of scientific seminar under scientific
council on award of scientific degrees,
DSc in physics and mathematics, associate professor

INTRODUCTION (abstract of the PhD dissertation)

The aim of the research is to study the mechanisms of formation of molecular complexes in amino acids and their solutions, as well as intermolecular interactions and their spectral manifestation using vibrational spectroscopy and ab initio calculations.

Research objectives:

development of methods for studying molecules and their interaction with the radiation field and establishing the most effective methods of ab initio calculations for interpreting spectroscopic experiments in solutions;

establish the mechanism of formation of molecular complexes in amino acids and their solutions, as well as interaction with the field of study using vibrational spectroscopy and ab initio calculations;

study the topological parameters (electron density, Laplacian of electron density, energy density, etc.) of intermolecular bonds in complexes.

establish the most energetically favorable structures for isolated molecules (valine, asparagine and ortho-aminobenzoic acids) and their molecular complexes;

determine the influence of the solvation effect on the aggregation processes in the studied objects and the spectroscopic manifestations of molecular complexes in the Raman spectra and infrared absorption of light.

As the object of research, valine, asparagine and ortho-aminobenzoic acids belonging to the group of amino acids were selected.

The subject of the research is to study the process of intermolecular interactions and the pattern of formation of molecular complexes of valine, aspartic and orthoaminobenzoic acids in various solvents.

Research methods. The dissertation used methods of vibrational (Raman and IR) spectroscopy and quantum chemical calculations using density functional theory methods.

The scientific novelty of the research is as follows:

the most effective methods of ab initio calculations for the interpretation of spectroscopic experiments in solutions of various amino acids are proposed;

the mechanism of formation of molecular complexes has been established, as well as the structural and thermodynamic stability of the zwitterionic structure of valine and asparagine in an aqueous environment in comparison with the neutral structure;

the optimal geometric and energy parameters of the most stable molecular complexes in aqueous solutions of valine formed due to intermolecular hydrogen bonds of the O-H...O and O-H...N type were determined;

the dominant properties of intermolecular hydrogen bonding in the formation of molecular complexes of orthoaminobenzoic acid in solutions of ethyl alcohol, acetonitrile, dimethyl sulfoxide and acetone have been shown.

it was determined that in an aqueous solution of valine, as a result of the formation of intermolecular hydrogen bonds, the IR and Raman spectra of C=O, O-H and N-H vibrations shift towards lower frequencies.

it has been established that in aqueous solutions of valine the molecular complex of the ZVal+4W type is the most energetically advantageous molecular complex.

The practical result of the research is as follows:

The practical significance of the results obtained is determined by the need to systematize data on the structure and spectral properties to study the mechanism of formation of molecular complexes of amino acids as a result of interaction with solvent molecules; it is of great importance when studying the structure of biomolecules in the condensed state, and the results obtained can be used in scientific research and production processes in the fields of molecular spectroscopy, physical chemistry and pharmaceuticals.

The developed technique can be used to establish the geometric and energy parameters of possible molecular complexes in various amino acids and their solutions. And also the proposed mechanism is used to determine the manifestation of intermolecular interactions in various amino acids and their solutions in vibrational spectra.

The reliability of the research results is justified by the use of modern methods of Raman spectroscopy and IR absorption spectroscopy, a detailed analysis of the conditions for conducting experimental studies and statistics of results, and the use of high-precision modern measuring instruments. The experimental results obtained and conclusions based on them are consistent with the data of modern studies devoted to the study of structure formation processes in condensed matter. The reliability of the results obtained is also confirmed by more than 40 citations in the scientific literature to articles published on the topic of this work (according to the SCOPUS database and Web of Science).

Scientific and practical significance of research results. The scientific significance of the research results obtained from vibrational spectra and ab initio calculations lies in the fact that these results make it possible to explain the formation of molecular complexes in amino acids and their solutions, and also contribute to the further development of physical concepts associated with assessing the influence of intermolecular interactions on the formation of complexes on optical and vibrational parameters of molecules.

The practical significance of the results obtained is determined by the need to systematize data on the structure and spectral properties of intermolecular bonds in condensed matter for their use in targeted applications. The established patterns of interactions between biomolecules allow us to obtain new information about the effect of drugs on a living organism in pharmacology. And also the identified patterns are necessary to predict the influence of intermolecular interactions on spectroscopic parameters, to establish a connection between vibrational parameters and macroscopic properties of the medium.

Implementation of research results into practice. Based on the results obtained on the effect of intermolecular interactions in amino acids and their solutions on vibrational spectra:

The proposed rules and methods for determining the manifestation of hydrogen-bonded molecular complexes in the aqueous solution of valine in the

vibrational spectra are presented in the fundamental research project No. 22BF051-03 on the topic "Radiation functionalization of electrical conductivity and conduction in polymer systems with nano additives" and It was used to perform the laboratory work on the topic "Quantum chemical simulation of the structure and vibrational spectra of amino acids" of the special course "Fundamentals of Biomechanics" (Kiev National University reference dated May 03, 2023). The application of scientific results made it possible to determine the structure of molecular complexes in solutions and the laws of spectral manifestation by comparing experimental and computational results;

The proposed rules for studying the effect of polar solvents on the structural, electronic and vibrational properties of amino acids, were used in the scientific project No. 0110PK153 on the topic "Study of the mutual influence of polyatomic systems in condensed media by optical methods" (certificate of the National University of Tajikistan dated May 6, 2023). In addition, the results obtained are used by the staff of the Department of Optics and Spectroscopy, in the teach of special courses "IMI Spectroscopy", "Hydrogen Bond Spectroscopy" and "Optical Methods of Analysis" for senior students in the direction of physics. The application of scientific results made it possible to determine the mechanism of formation of molecular complexes and intermolecular interactions in a solution of ortho-aminobenzoic acid in ethyl alcohol using topological methods and to determine their effect on vibrational spectra (C=O, O-H, N-H).

Approval of research results. The results of the dissertation were presented and discussed at four international and four national conferences.

Publication of research results. A total of 14 scientific works were published on the research topic, including scientific articles (2 in republican and 3 in foreign journals in the Scopus database), in scientific journals recommended by the Higher Attestation Commission under the Cabinet of the Republic of Uzbekistan for the publication of the main scientific results on dissertation work.

Composition and volume of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion and a list of references. The volume of the dissertation is 132 pages, including 36 figures and 27 tables.

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

I bo'lim (I часть; I part)

1. A.Jumabaev, U.Holikulov, H.Hushvaktov, N.Issaoui, A.Absanov, Intermolecular interactions in ethanol solution of OABA: Raman, FTIR, DFT, M062X, MEP, NBO, FMO, AIM, NCI, RDG analysis // Journal of Molecular Liquids, 2023, 377, 121552, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121552> (№3, SCOPUS; №1, Web of Science; №2, Q1, IF=6.633)
2. M.Khodiev, U.Holikulov, A.Jumabaev, N.Issaoui, Omar M. Al-Dossary, L. Bousiakou, N. Lavrik, Solvent effect on the self-association of 1,2,4-triazole: DFT study // Journal of Molecular Liquids 2023, 382, 121960 <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121960> (№3, SCOPUS; №1, Web of Science; №2, Q1, IF=6.633)
3. A.Jumabaev, U.Holikulov, H.Hushvaktov, A.Absanov, L.Bulavin, Interaction of valine with water molecules: Raman and DFT study // Ukrainian Journal of Physics, 2022, 8, 602-610, <https://doi.org/10.15407/ujpe67.8.602> (№3, SCOPUS, №1, Web of Science; Q3, IF=0.238)
4. U.Holikulov, Structural, electronic and vibrational properties of L-asparagine // Uzbek Journal of Physics, 2023, №1, 46-54, <http://doi.org/10.52304/v25i1.405> (01.00.00; №5)
5. U.Holikulov, A.Jumabaev, B.Khudaykulov, R.Sayfinov, Study of the molecular structure of valine by quantum-chemical calculations // SamDU ilmiy axborotnomasi, 2021, 5, 178-184 <https://doi.org/10.59251/2181-1296.v5.1292.876> (01.00.00; №2)

II bo'lim (II часть; II part)

6. A.Jumabaev, U.Holikulov, H.Hushvaktov, A.Absanov. Intermolecular interaction study of ortho-aminobenzoic acid in ethanol solution // "The role of physics in the development of science, education and innovation" International conference, Dushanbe, Tajikistan, 2022, 69-71.
7. A.Jumabaev, U.Holikulov, B.Xudaykulov, R.Sayfinov. Stabilization of the zwitterion valine with water molecules // "Fan, ta'lim va texnikani innovatsion rivojlanish istiqbollari" Xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya, Andijon, 2022, 98-100.
8. A.Jumabaev, U.Holikulov, L.Djumanov, N.Tuychiyev. Intermolecular interaction study of ortho-aminobenzoic acid in polar protic solvent // "Fotonika muammolari va rivojlanish istiqbollari" Respublika ilmiy-amaliy anjuman, Urganch, 2022, 195-196.

9. U.Holikulov, Sh.Yormatov, A.Abduvakhidov, B.Iltizarov. A theoretical study of nitroethane self-association // Yosh olimlar va fizik talabalarning II Respublika ilmiy anjumani, Toshkent, 2022, 263-265.
10. A.Jumabaev, U.Holikulov, L.Djumanov, B.Iltizarov. The hydrogen bonded complexes of L-Valine // Respublika ko'p tarmoqli ilmiy sammit, Toshkent, 2022, 372-375.
11. A.Jumabaev, U.Holikulov, H.Hushvaktov, A.Absanov. Interaction of valine with water molecules: Raman and DFT study // Jubilee conference "30 years of the Institute of Electronic Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine", Uzhhorod, 2022, 170-171.
12. A.Jumabayev, U.Holikulov, Sh.Yormatov, A.Shermatov. Kvanto-mexanik hisoblashlar yordamida molekulalararo ta'sir kuchlarini o'rganish // Fizika fani rivojida iste'dodli yoshlarning o'rni" Respublika ilmiy-amaliy konferensiya, Toshkent, 2019, 215-217.
13. U.Holikulov, Sh.Yormatov, A.Shermatov. Molekulalararo ta'sir kuchlarini noempirik hisoblashlar yordamida o'rganish // "Farg'ona vodiysi yosh olimlari" III hududiy ilmiy anjuman, Namangan, 2019, 219-222.