

А. ЖУМАБАЄВ,¹ Х. ХУШВАКТОВ,¹ Б. ХУДАЙКУЛОВ,¹ У. ХОЛКУЛОВ,¹
Л. ДЖУМАНОВ,¹ Н. ІССАУІ,² Л. БУЛАВІН³

¹ Кафедра оптики та спектроскопії, Самаркандський державний університет
(Університетський бульвар, 15, Самарканд 140104, Узбекистан;
e-mail: abduwakhidj@gmail.com)

² Лабораторія квантової та статистичної фізики, Університет Монастір
(Монастір 5079, Туніс)

³ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
Фізичний факультет, кафедра молекулярної фізики
(Прост. академіка Глушкова, 4, Київ 03022)

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ТА ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МІЖМОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ У НІТРОМЕТАНІ ТА ЙОГО РОЗЧИНАХ

УДК 535.37, 535.38,
538.911

У даній роботі обговорено коливальні (комбінаційного розсіювання світла та ІЧ) спектри нітрометану та його розчинів у полярних (хлороформ) та неполярних (чотирихлористий вуглець, гексан) розчинниках. Розглянуто геометричні параметри, розподіл заряду за Міллікеном, поверхню молекулярного електростатичного потенціалу та граничні молекулярні орбітальні комплекси нітрометану з молекулами хлороформу. $\text{CH}_3\text{NO}_2 + n \cdot \text{CHCl}_3$ ($n = 1-3$) на основі теорії функціонала густини (DFT) з базовим набором B3LYP/6-311++G(d,p). Слабкі молекулярні взаємодії в цих комплексах проаналізовано за допомогою методу Atoms in Molecule (AIM).

Ключові слова: нітрометан, спектри комбінаційного розсіювання, ІЧ спектри, водневий зв'язок, DFT, AIM.

1. Вступ

Водневий зв'язок, як особливий тип міжмолекулярної взаємодії, відіграє важливу роль у формуванні структури та фізико-хімічних властивостей біомолекулярних систем [1–5]. Його прояв у коливальних спектрах досі не повністю пояснений, хоч

і був протягом багатьох років у центрі уваги дослідників. Коливальні спектри речовин у газовій фазі дають широкий спектр інформації про водневі зв'язки. Однак, сучасні моделі не надають достатньо інформації щодо рідинного стану. Як наслідок, можливість отримання більшої кількості даних при вивченні міжмолекулярних взаємодій у рідинах за допомогою раманівської спектроскопії забезпечує зростаючу потребу в наукових дослідженнях у цій галузі.

Нітросполуки є важливими класами сполук, що широко використовуються в хімічному синтезі, фармакології, електрохімії, як органічні розчинники та як добавки до палива [6–8]. Нітроалкани мають хімічну формулу R-NO_2 та високий диполь-

Цитування: Жумабаєв Ф., Хушвактов Х., Абсанов А., Худайкулов Б., Холікулов У., Джуманов Л., Іссауї Н., Булавін Л. Експериментальне та теоретичне дослідження міжмолекулярних взаємодій у нітрометані та його розчинах. *Укр. фіз. журн.* **70**, № 9, 596 (2025).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ний момент 3,5–4,0 Дебая, тому вони мають відносно високу температуру кипіння [9].

Нітрометан (CH_3NO_2) – це одна з найпростіших нітросполук, яка у своєму звичайному стані є рідиною. Ця речовина дуже універсальна; вона є не лише простим розчинником, що використовується для процесу очищення та реакційного середовища, а й проміжним продуктом в органічному синтезі різних хімічних речовин. Крім того, нітрометан відомий своїми вибуховими властивостями; він легко горить і використовується як паливо. Завдяки своїй високій продуктивності та низькій токсичності він відомий як монопропелент, що може довго зберігатися, з перспективами використання в космічних двигунах [10]. Було проведено кілька експериментальних та теоретичних досліджень для розуміння міжмолекулярних взаємодій у рідинному нітрометані. Для спостереження структури рідинного нітрометану використовувалася рентгенівська та нейтронна дифракція, а моделювання проводилося за допомогою Car-Parrinello [11]. Крім того, існує кілька досліджень з моделюванням за допомогою методів молекулярної динаміки [12–14], але детальний опис структури рідини досі залишається незрозумілим.

Д. Рой та А. Коваленко [6] використовували методи 3D-RISM-KH та DFT-D3 для вивчення рідинних станів нітрометану, нітроетану та нітробензолу. Аналогічно, Сейго Хаякі та ін. [9] використовували модель взаємодіючих силових центрів (reference interaction site model, RISM) та теорії MP2 для розуміння структури рідинного нітрометану.

У кількох теоретичних дослідженнях [10, 15–17] міжмолекулярні взаємодії в димерах та тримерах нітрометану вивчалися за допомогою теоретичних методів, і були представлені найстабільніші комплекси. У цих дослідженнях повідомлялося, що димери та тримери нітрометану утворюються внаслідок міжмолекулярної диполь-дипольної взаємодії та слабого водневого зв'язку.

Аналіз літератури виявив, що детальний опис структури рідинного нітрометану досі залишається неясним, включаючи інформацію про те, як повніше розуміння міжмолекулярних взаємодій у нітрометані може привести до прогресу в таких галузях, як хімічний синтез, фармакологія та паливні добавки, та може підкреслити практичне втілення результатів дослідження. У цьому дослідженні міжмолекулярні взаємодії в рідинних розчинах нітрометану в гексані (C_6H_{14}) та хлороформі (CHCl_3) обговорюються на основі результатів раманівської спектроскопії. Водночас, оптимальна геометрія, енергія зв'язків та раманівські спектри молекулярних комплексів, утворених нітрометаном з хлороформом, визначалися за допомогою методів теорії функціонала щільності (density functional theory, DFT). Для розуміння нековалентних взаємодій та ефектів розчинника було проведено аналіз за допомогою методів атомних зарядів за Маллікеном, молекулярного електростатичного потенціалу (molecular electrostatic potential, MEP), граничних молекулярних орбіталей (frontier molecular orbitals, FMO) та атомів у молекулі (Atoms in Molecule, AIM).

2. Деталі експерименту та обчислень

Спектри комбінаційного розсіювання чистого нітрометану у рідинному стані та його бінарних розчинів у гексані та хлороформі при різних концентраціях були зареєстровані на раманівському спектрометрі Renishaw Invia за кімнатної температури. Як джерело збуджувального світла використовувався аргонний лазер з довжиною хвилі 785 нм та потужністю 100 мВт та дифракційна ґратка з періодом 1200 ліній/мм. Для реєстрації розсіяного світла використовувався стандартний CCD-детектор Renishaw.

2. Деталі експерименту та обчислень

Всі розрахунки були виконані в пакеті програм Gaussian 09W [18]. Геометрію нітрометану та його комплексів, утворених з молекулами хлороформу, було оптимізовано за допомогою теорії функціонала щільності (DFT) з набором функцій B3LYP. У розрахунках використовувався базисний набір 6-311++G(d,p), який включає дифузну та поляризаційну функції, для якомога точнішого врахування водневих зв'язків. Крім того, для глибшого розуміння міжмолекулярних взаємодій, топологічні особливості розподілу електронної концентрації в найстабільнішій структурі на основі теорії AIM були отримані за допомогою програмного забезпечення MULTIWFN [19].

3. Результати та їх обговорення

3.1. Вібраційний аналіз

На рис. 1 показано раманівський спектр чистого нітрометану у стані рідини в діапазоні 0–

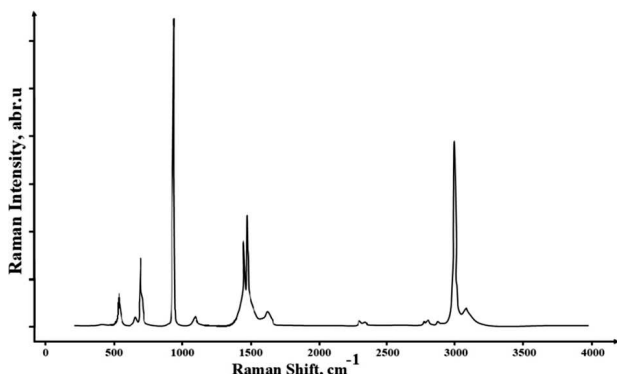


Рис. 1. Експериментальний спектр комбінаційного розсіювання чистого нітрометану у стані рідини в діапазоні 0–4000 cm^{-1}

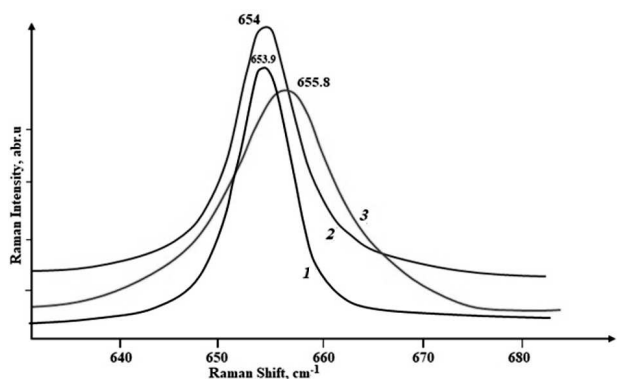


Рис. 2. Паралельна (1), анізотропна (перпендикулярна, 2) та ізотропна (3) складові спектрів комбінаційного розсіювання чистого нітрометану у стані рідини в діапазоні 600–700 cm^{-1}

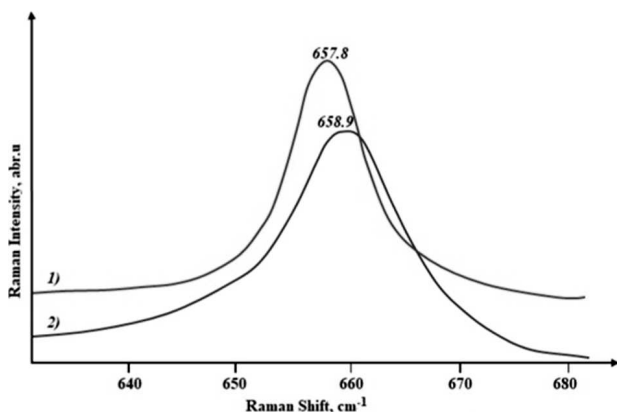


Рис. 3. Спектри комбінаційного розсіювання розчину нітрометану в гексані в діапазоні 600–700 cm^{-1} : паралельна (I_{\parallel} , 1) та перпендикулярна (I_{\perp} , 2) компоненти

4000 cm^{-1} . Видно, що спектральні смуги досить високої інтенсивності розташовані в інтервалі між 500 та 3200 cm^{-1} . Одна важлива спектральна лінія в цьому інтервалі відповідає слабкому піку при 654 cm^{-1} , який пов'язують з деформаційними коливаннями $\delta(\text{NO}_2)$. Спектральні лінії при 475 та 603 cm^{-1} відповідають маятниковим, $r(\text{NO}_2)$, та віяльним, $\omega(\text{NO}_2)$, коливанням відповідно. Крім того, в області 1100–1500 cm^{-1} з'являються спектральні смуги, що складаються з комбінацій валентних та деформаційних коливань С–Н.

Для подальшого аналізу були отримані поляризовані та неполяризовані спектри комбінаційного розсіювання чистого нітрометану та його розчинів у гексані та хлороформі. На рис. 2 наведені ізотропна, I_{iso} , та анізотропна, I_{aniso} , раманівські компоненти чистого рідинного нітрометану в діапазоні 600–700 cm^{-1} :

$$I_{\text{iso}} = I_{\parallel} - \frac{4}{3}I_{\perp}, \quad I_{\text{aniso}} = I_{\perp},$$

де I_{\parallel} та I_{\perp} – поляризована та неполяризована раманівські компоненти відповідно. Спектральна смуга в цій області відповідає деформаційному коливанню $\delta(\text{NO}_2)$ нітрометану. Можна спостерігати, що максимальні хвильові числа цих спектральних смуг не однакові, що демонструє асиметрію на стороні низьких частот та досить велику напівширину.

Спектри комбінаційного розсіювання розчину нітрометану в гексані з концентраціями 0,4–0,6 мольної частки показані на рис. 3. З рисунка видно, що максимальне хвильове число смуги, що відповідає коливанню $\delta(\text{NO}_2)$ чистого нітрометану, дорівнює 654 cm^{-1} , а в розчині нітрометану в гексані ця смуга зміщується до приблизно 658 cm^{-1} . Як у чистому нітрометані, так і в його розчині в гексані максимальні хвильові числа ізотропної та анізотропної складових не однакові. У чистому нітрометані різниця між цими максимальними хвильовими числами становить приблизно 2 cm^{-1} . Ця різниця становить приблизно 1 cm^{-1} у розчині нітрометану в гексані з концентраціями 0,4–0,6 мольної частки.

Основна причина цього полягає в тому, що молекули нітрометану мають великий дипольний момент, і тому можуть спостерігатися високоенергетичні диполь-дипольні взаємодії [15]. У присутності неполярного розчинника енергія взаємодії між

молекулами нітрометану повинна бути більшою, ніж енергія взаємодії з молекулами розчинника. Зі зменшенням взаємодії між орієнтованими молекулами частота коливань також зменшується, зменшуючи різницю між максимумами паралельної та перпендикулярної складових у раманівських спектрах. Зменшення цієї різниці частот приводить до зменшення напівширини ізотропної смуги. Дві можливі причини цього ефекту включають зменшення кількості коливальних станів під час процесів експозиції або зміну в резонансному перенесенні енергії. Це повинно змінити тензор поляризованості та константи сил зв'язку.

На рис. 4 наведені результати аналізу спектрів комбінаційного розсіювання та порівняння спектрів інфрачервоного поглинання рідинного нітрометану в області $600\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, де є кілька коливальних смуг зі складною структурою. У спектрах комбінаційного розсіювання з'являється ряд малих частот взаємних та спільних коливань. Було проведено експериментальне дослідження для вивчення поведінки чистого нітрометану та його розчинів з CCl_4 та хлороформом з метою аналізу впливу різних розчинників на коливальні спектри.

Коливання молекул в рідині нітрометану проявляються в коливальних спектрах у вигляді кількох піків, що відповідають різним типам коливань, таким як розтягування та згин. Спектри комбінаційного розсіювання чистого рідинного нітрометану дають цінне уявлення про відмінні характеристики молекулярних коливань та обертань.

У спектрах комбінаційного розсіювання коливань групи CNO молекул нітрометану чітко видно наявність міжмолекулярного зв'язку. Для розчинів нітрометану в CCl_4 спостерігається збільшення інтенсивності та зміщення спектральної смуги до вищих частот. Це свідчить про те, що молекулярні комплекси нітрометану присутні в розчині у помітній кількості, оскільки CCl_4 є нейтральним розчинником.

У розчині з хлороформом досліджувана смуга значно змінюється. У раманівських спектрах добре видно смуги при 1377 та 1400 cm^{-1} , що відповідають коливанням групи NO_2 , а також при 2966 cm^{-1} , що відноситься до симетричних розтягувальних коливань групи CH_3 молекул нітрометану.

Смуга з частотою 3026 cm^{-1} належить до коливань групи CH у молекулі, і цю смугу добре

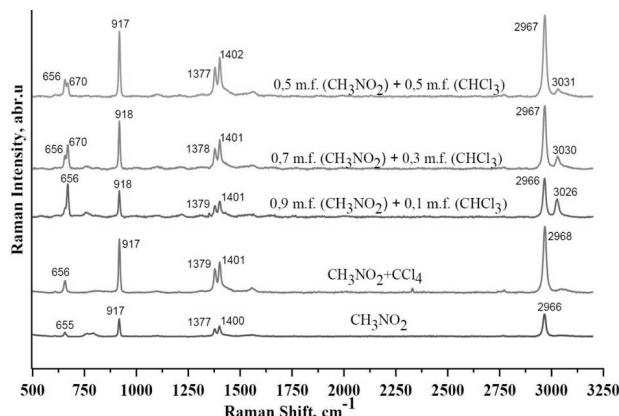


Рис. 4. Спектри комбінаційного розсіювання нітрометану (CH_3NO_2) та його розчинів у чотирихлористому вуглеці (CCl_4) та хлороформі (CHCl_3)

видно у спектрах, зареєстрованих при низькому вмісті нітрометану в розчині з хлороформом. Зі зменшенням вмісту нітрометану в розчині інтенсивність цієї смуги зменшується, що означає, що молекули нітрометану утворюють комплекси з молекулами хлороформу. Аналіз зміни смуг при 1377 та 1400 cm^{-1} , що відповідають коливанням групи NO_2 , показує, що ця група активно бере участь у міжмолекулярній взаємодії, і тому група розтягується. Це твердження підтверджується збільшенням інтенсивності смуг на частотах 640 та 955 cm^{-1} , що відповідають малим коливанням групи NO_2 .

Кожен пік у спектрі відповідає певній коливальній енергії молекули. Аналіз цих піків дозволяє визначити частоти та амплітуди коливань, що, у свою чергу, дає інформацію про хімічну структуру та властивості рідинного нітрометану. Наші твердження щодо аналізу спектрів комбінаційного розсіювання підтверджуються інфрачервоними спектрами поглинання в області $600\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ для чистого нітрометану у рідинному стані та в розчинах з CCl_4 та хлороформом (рис. 5).

Інфрачервоний спектр поглинання рідинного нітрометану зазвичай включає кілька характерних піків, що відповідають коливальним та/або обертальним модам молекули. Як правило, спектр містить смуги, що відповідають різним хімічним зв'язкам у молекулі. Деякі з них можуть бути пов'язані з валентними коливаннями C-H , N-H , C-N , C=O груп та інших функціональних груп. Кон-

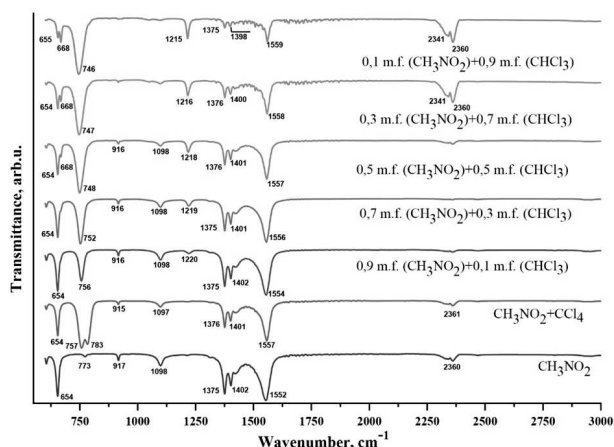


Рис. 5. ІЧ-Фур'є спектри нітрметану (CH_3NO_2) та його розчинів у чотирихлористому вуглєці (CCl_4) та хлороформі (CHCl_3)

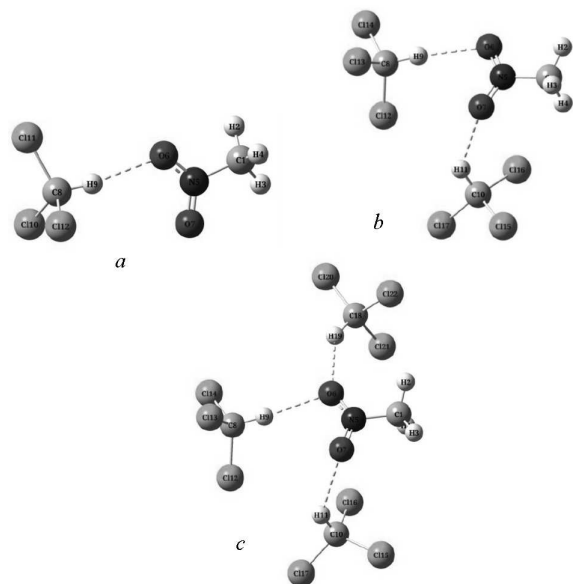


Рис. 6. Оптимальна геометрія комплексів нітрметану з молекулами хлороформу

кретні значення піків залежать від конкретної температури, тиску та чистоти зразка.

Порівняння раманівських спектрів чистого нітрметану та його розчинів з гексаном, чотирихлористим вуглєцем та хлороформом може дати уявлення про те, як середовище розчинника впливає на коливальні частоти та спектральні характеристики. Досліджуючи відмінності в зсувах піків, інтенсивностях та структурі смуг у різних розчи-

нах, можна отримати повнішу інтерпретацію молекулярних взаємодій.

Інфрачервоні спектри поглинання розчинів нітрметану з хлороформом відрізняються від спектрів чистого нітрметану через взаємодію молекул нітрметану з молекулами хлороформу. Ця взаємодія привела до збільшення інтенсивності смуги при 773 cm^{-1} зі зміщенням у бік нижчих частот на 25 cm^{-1} . У розчинах з CCl_4 смуга зміщується у бік вищих частот на 10 cm^{-1} та розщеплюється на дві смуги при 767 та 783 cm^{-1} .

У розчинах з хлороформом з'являється нова смуга з частотою 1220 cm^{-1} , що відповідає коливанням молекулярних агрегатів молекул нітрметану та хлороформу. Ця смуга помітно зміщується зі збільшенням молярної частки хлороформу в розчині, а в експерименті також спостерігалася зміна інтенсивності смуг на частотах 2341 та 2380 cm^{-1} , що відповідають коливанням СН групи нітрметану.

Ці спектральні зміщення можуть бути результатом міжмолекулярних взаємодій, таких як водневі зв'язки та диполь-дипольні взаємодії, які впливають на коливальну поведінку молекул у розчинах. Отже, спектри розчинів нітрметану з хлороформом надають цінну інформацію щодо природи взаємодій між цими сполуками, покращуючи розуміння їхньої хімічної поведінки.

Аналіз спектрів комбінаційного розсіювання не тільки допомагає ідентифікувати сполуки в розчині, а й полегшує оцінку їхньої конформації та структурних упорядкувань. Тому дослідження спектрів комбінаційного розсіювання рідинного нітрметану в різних розчинах з хлороформом дає вирішальне розуміння хімічних та фізичних характеристик системи.

3.2. Геометричний аналіз

Розрахунки для газової фази та фази розчинника були виконані з використанням набору функцій DFT: V3LYP/6-311+G(d,p) для дослідження міжмолекулярних взаємодій у розчинах та механізму утворення систем $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{-CHCl}_3$ зі співвідношеннями компонентів 1:1, 1:2 та 1:3. На рис. 6 показані оптимальні геометричні структури комплексів нітрметану з молекулами хлороформу. Результати розрахунків виявили наявність слабого водневого зв'язку $\text{N}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ між нітрогрупою NO_2 нітрметану та групою $\text{C}-\text{H}$ хлороформу.

Таблиця 1. Геометричні параметри комплексів $\text{CH}_3\text{NO}_2 + n \cdot \text{CHCl}_3$ ($n = 0-3$)

Зв'язки	CH_3NO_2		$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{CHCl}_3$		$\text{CH}_3\text{NO}_2 + 2\text{CHCl}_3$		$\text{CH}_3\text{NO}_2 + 3\text{CHCl}_3$	
	Газ	Розчинник	Газ	Розчинник	Газ	Розчинник	Газ	Розчинник
Довжина зв'язку, Å								
O^7-N^5	1,2209	1,2226	1,2180	1,2203	1,2232	1,2197	1,2220	1,2232
O^6-N^5	1,2209	1,2226	1,2255	1,2265	1,2238	1,2261	1,2269	1,2238
N^5-C^1	1,5035	1,5009	1,5016	1,4991	1,4995	1,4988	1,4972	1,4978
H^4-C^1	1,0900	1,0900	1,0898	1,0896	1,0900	1,0901	1,0895	1,0900
H^3-C^1	1,0863	1,0856	1,0855	1,0878	1,0851	1,0855	1,0847	1,0851
H^2-C^1	1,0863	1,0856	1,0871	1,0852	1,0862	1,0869	1,0865	1,0862
Валентний кут, град,								
$\text{C}^1-\text{N}^5-\text{O}^6$	117,1612	117,6387	116,6701	117,1729	118,0244	117,4935	117,5062	118,0244
$\text{C}^1-\text{N}^5-\text{O}^7$	117,1612	117,6387	118,0233	118,2888	117,0605	118,0070	118,3724	117,0605
$\text{O}^6-\text{N}^5-\text{O}^7$	125,6520	124,7010	125,2299	124,5237	124,9064	124,4835	124,1093	124,9064
$\text{H}^2-\text{C}^1-\text{H}^3$	112,9328	112,9134	112,8526	112,8264	112,7202	112,9575	112,8406	112,7202
$\text{H}^2-\text{C}^1-\text{H}^4$	110,5560	110,6828	110,0494	110,2569	111,8336	110,3637	110,2350	111,8336
$\text{H}^2-\text{C}^1-\text{N}^5$	107,9973	107,9319	107,6238	107,6559	108,2234	107,7445	107,6696	108,2234
$\text{H}^3-\text{C}^1-\text{H}^4$	110,5560	110,6828	111,2957	111,2292	109,9458	111,0651	111,3605	109,9458
$\text{H}^3-\text{C}^1-\text{N}^5$	107,9973	107,9319	108,1214	108,0972	107,3791	108,0417	108,0062	107,3791
$\text{H}^4-\text{C}^1-\text{N}^5$	106,5279	106,4067	106,6510	106,4834	106,4452	106,3658	106,4267	106,4452

Міжмолекулярні взаємодії приводять до змін геометричних параметрів молекул, перерозподілу зарядів між атомами та модифікацій коливальних спектрів. У табл. 1 наведені розраховані геометричні параметри (довжини зв'язків та кути) нітрометану та його комплексів, утворених з молекулами хлороформу в газовій фазі та розчині. З таблиці видно, що довжина зв'язку $\text{N}=\text{O}$ молекули нітрометану збільшується на певну величину порівняно з довжиною у газовій фазі під впливом розчинника. Також збільшується кут $\text{C}-\text{N}=\text{O}$. З іншого боку, довжина зв'язку $\text{C}-\text{N}$ та значення кута $\text{O}=\text{N}=\text{O}$ зменшуються.

При утворенні гетеродимера $\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{CHCl}_3$ довжина зв'язку O_6-N_5 , що бере участь у водневому зв'язку, збільшується на 0,0046 Å (у газовій фазі) та 0,0049 Å (у фазі розчину) порівняно з мономерним станом. Довжина зв'язку O_7-N_5 , який не бере участі у водневому зв'язку, дещо зменшується. Довжини зв'язків $\text{C}-\text{H}$ та $\text{C}-\text{N}$ майже не змінюються. При утворенні комплексів $\text{CH}_3\text{NO}_2 + 2 \cdot \text{CHCl}_3$ та $\text{CH}_3\text{NO}_2 + 3 \cdot \text{CHCl}_3$ довжина зв'язку O_6-N_5 збільшується від 1,2209 Å (1,2226 Å у фазі розчинника) до 1,2225 Å (1,2238 Å у фазі розчинника) та 1,2261 Å (1,2276 Å у фа-

зі розчинника) відповідно. Аналогічно, довжина зв'язку O_7-N_5 збільшується від 1,2209 Å (1,2226 Å у фазі розчинника) до 1,2222 Å (1,2232 Å у фазі розчинника) та 1,2197 Å (1,2202 Å у фазі розчинника) відповідно.

Енергії міжмолекулярної взаємодії в комплексах $\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{CHCl}_3$, $\text{CH}_3\text{NO}_2 + 2 \cdot \text{CHCl}_3$ та $\text{CH}_3\text{NO}_2 + 3 \cdot \text{CHCl}_3$ у газовій фазі становлять 3,14; 6,06 та 8,57 ккал/моль відповідно. Аналогічно, у фазі розчинника ці енергії дорівнюють 2,06; 3,74 та 5,18 ккал/моль відповідно.

Довжина водневого зв'язку $\text{C}_8-\text{H}_9 \cdots \text{O}_6$ у комплексі $\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{CHCl}_3$ становить 2,25 Å. У комплексі $\text{CH}_3\text{NO}_2 + 2 \cdot \text{CHCl}_3$ довжини водневих зв'язків $\text{C}_8-\text{H}_9 \cdots \text{O}_6$ та $\text{C}_{10}-\text{H}_{11} \cdots \text{O}_7$ становлять 2,30 Å та 2,36 Å відповідно.

Для комплексу $\text{CH}_3\text{NO}_2 + 3 \cdot \text{CHCl}_3$ довжини водневих зв'язків такі: $\text{C}_8-\text{H}_9 \cdots \text{O}_6 - 2.33$ Å, $\text{C}_{18}-\text{H}_{19} \cdots \text{O}_6 - 2.36$ Å та $\text{C}_{10}-\text{H}_{11} \cdots \text{O}_7 - 2.46$ Å.

3.3. Аналіз атомних зарядів за Маллікеном

У табл. 2 показано розподіл заряду в нітрометані та його комплексах з молекулами хлороформу. Зокрема, всі атоми водню в молекулі нітрометану

Таблиця 2. Атомні заряди за Маллікеном комплексів $\text{CH}_3\text{NO}_2 + n \cdot \text{CHCl}_3$ ($n = 0-3$)

Атоми	CH_3NO_2		$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{CHCl}_3$		$\text{CH}_3\text{NO}_2 + 2\text{CHCl}_3$		$\text{CH}_3\text{NO}_2 + 3\text{CHCl}_3$	
	Газ	Розчинник	Газ	Розчинник	Газ	Розчинник	Газ	Розчинник
1 C	-0,3020	-0,2982	-0,2994	-0,2964	-0,3348	-0,3114	-0,4041	-0,3723
2 H	0,1808	0,1903	0,1879	0,1965	0,1849	0,1981	0,2105	0,2129
3 H	0,1808	0,1903	0,1833	0,1901	0,1974	0,1948	0,1960	0,2014
4 H	0,1964	0,2152	0,2013	0,2176	0,2120	0,2231	0,2304	0,2362
5 N	-0,1171	-0,0782	-0,1815	-0,1504	-0,2325	-0,2124	-0,2646	-0,2236
6 O	-0,0694	-0,1097	-0,0315	-0,0588	0,0028	-0,0305	0,0347	-0,0207
7 O	-0,0694	-0,1097	-0,0347	-0,0690	0,0169	-0,0355	0,0231	0,0057

заряджені позитивно, тоді як атоми вуглецю, азоту та кисню заряджені негативно. Під час утворення комплексу заряд атомів азоту та кисню значно змінюється. У фазі розчинника кількість заряду на атомах водню збільшується, а кількість заряду на інших атомах зменшується.

3.4. Аналіз поверхні молекулярного електростатичного потенціалу

Аналіз поверхні молекулярного електростатичного потенціалу (molecular electrostatic potential surface, MEPS) широко використовується для візуального уявлення фізико-хімічних властивостей

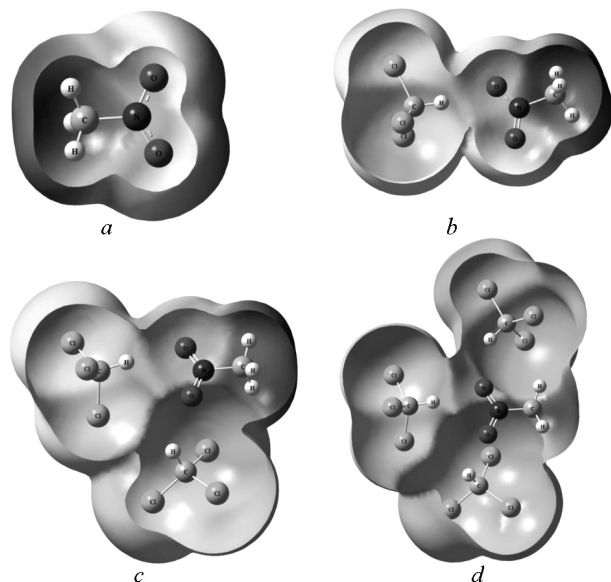


Рис. 7. MEPS карти нітрометану (а) та його молекулярних комплексів з молекулами хлороформу (b-d)

молекулярних систем, таких як густина заряду, відносна полярність, розмір, форма та місце хімічної реакційної здатності [20, 21]. Крім того, MEPS-аналіз допомагає ідентифікувати електрофільні та нуклеофільні області при вивченні міжмолекулярних взаємодій, зокрема міжмолекулярних водневих зв'язків.

MEPS нітрометану та його комплексів з молекулами хлороформу були розраховані за допомогою методу B3LYP/6-311++G(d,p); вони показані на рис. 7. Сині області, що відповідають високій електростатичній потенціальній енергії, розташовані безпосередньо над атомами водню нітрометану.

Зазвичай рівень електростатичного потенціалу представляється різними кольорами. Колірний код MEPS нітрометану охоплює діапазон від $-4,329 \times 10^{-2}$ ат.од. до $\times 10^{-2}$ ат.од. Червоний колір вказує на найнижчу електростатичну потенціальну енергію, а синій – на найвищу. Проміжні потенціали позначені кольорами в такій послідовності: червоний < помаранчевий < жовтий < зелений < синій. Це – сильні області для нуклеофільних атак. Червоні області спостерігаються над атомами кисню і є сильними областями для електрофільних атак.

3.5. Аналіз граничних молекулярних орбіталей (FMO)

Взаємодію молекули з іншими молекулами можна апроксимувати за допомогою граничних молекулярних орбіталей (frontier molecular orbitals, FMOs): найвищої зайнятої молекулярної орбіталі (highest occupied molecular orbital, HOMO) та найнижчої незайнятої молекулярної орбіталі (lowest

unoccupied molecular orbital, LUMO). Гранична міжорбітальна щілина – це різниця між НОМО та LUMO енергіями. Це – важливий показник, що характеризує кінетичну стабільність та хімічну реакційну здатність молекули. Мала гранична міжорбітальна щілина означає, що молекула є поляризованою, реакційноздатною та м'якою, тоді як велика гранична міжорбітальна щілина означає жорстку молекулу. Граничні молекулярні орбіталі важливі для оптичних та електричних властивостей. LUMO представляє здатність приймати електрони, а НОМО вказує на здатність віддавати електрони як їх донор [22]. На рис. 8 показані НОМО та LUMO карти нітрометану в газовій, хлороформній, чотирьохлористій та гексановій фазах.

Глобальні характеристики, такі як енергетична щілина, хімічна твердість, хімічний потенціал, глобальний індекс електрофільності, спорідненість до електрона (electron affinity, EA) та потенціал іонізації (ionuzation potential, IP), можна визначити за допомогою енергій НОМО та LUMO:

- енергетична щілина: $E_g = E_{\text{НОМО}} - E_{\text{LUMO}}$;
- хімічна твердість: $\eta = \frac{1}{2} (E_{\text{НОМО}} - E_{\text{LUMO}})$;
- хімічний потенціал: $\mu = \frac{1}{2} (E_{\text{НОМО}} + E_{\text{LUMO}})$;
- глобальний індекс електрофільності: $\omega = \mu^2 / (2\eta)$;
- спорідненість до електрона: $EA = -E_{\text{LUMO}}$;
- потенціал іонізації: $IP = -E_{\text{НОМО}}$.

У табл. 3 наведені деякі важливі квантово-хімічні параметри, розраховані для молекули нітрометану в різних фазах. Велика енергетична щілина або велике значення твердості вказує на тверду молекулу, мала енергетична щілина або велике значення м'якості вказує на м'яку молекулу. Електрофільний індекс молекули надає інформацію щодо здатності сполуки зв'язуватися з біомолекулами. Високе значення електрофільного індексу вказує на сильну здатність молекули до зв'язування з біомолекулами, що робить її електрофільною. Водночас низьке значення хімічної твердості з високим негативним значенням хімічного потенціалу означає, що досліджувана молекула є м'якою молекулою з високою поляризованістю.

Розраховані значення енергії НОМО становлять $-8,546$; $-8,636$; $-8,598$ та $-8,587$ eВ у газі, хлороформі, чотирьохлористому вуглеці та гексані відповідно. Відповідні значення енергії LUMO становлять $-2,455$; $-2,548$; $-2,514$ та $-2,502$ eВ. Значення енергетичної щілини E_g між НОМО та LUMO

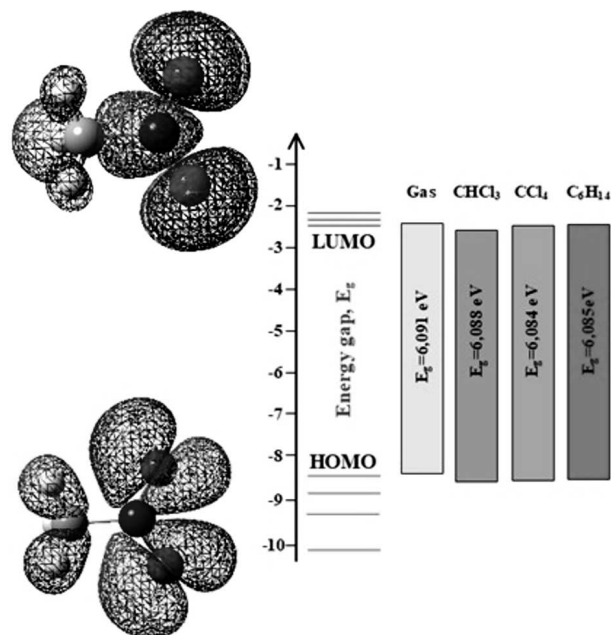


Рис. 8. НОМО та LUMO карти нітрометану в різних фазах

становлять $6,091$; $6,088$; $6,084$ та $6,085$ eВ у газі, хлороформі, чотирьохлористому вуглеці та гексані відповідно.

3.6. Аналіз атомів у молекулі

Аналіз атомів у молекулі (Atoms in Molecule, AIM) заснований на теорії Бадера [19] і широко використовується для опису різних нековалентних взаємодій у молекулярних системах, зокрема водневих зв'язків [23, 24]. Через просторову концентрацію електронів між атомами виникають критичні точки зв'язку. Топологічні параметри у цих то-

Таблиця 3. Деякі важливі квантово-хімічні параметри нітрометану

Параметри, eВ	Газ	CHCl ₃	CCl ₄	C ₆ H ₁₄
$E_{\text{НОМО}}$	-8,546	-8,636	-8,598	-8,587
E_{LUMO}	-2,455	-2,548	-2,514	-2,502
E_g	6,091	6,088	6,084	6,085
η	3,045	3,044	3,042	3,042
μ	-5,500	-5,592	-5,556	-5,544
ω	4,967	5,136	5,074	5,052
IE	8,546	8,636	8,598	8,587
EA	2,455	2,548	2,514	2,502

Таблиця 4. Топологічні параметри комплексів $\text{CH}_3\text{NO}_2 + n \cdot \text{CHCl}_3$ ($n = 1-3$)

Комплекси	Водневі зв'язки	$\rho(r)$	$G(r)$	$V(r)$	$H(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$E_{\text{НВ}}$ (ккал/моль)
$\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{CHCl}_3$	$\text{C}^8\text{-H}^9\text{...O}^6$	0,0142	0,0102	-0,0085	0,0016	0,0473	2,67
$\text{CH}_3\text{NO}_2 + 2 \cdot \text{CHCl}_3$	$\text{C}^8\text{-H}^9\text{...O}^6$	0,0139	0,0100	-0,0083	0,0017	0,0470	2,60
	$\text{C}^{10}\text{-H}^{11}\text{...O}^7$	0,0114	0,0086	-0,0069	0,0017	0,0415	2,16
$\text{CH}_3\text{NO}_2 + 3 \cdot \text{CHCl}_3$	$\text{C}^8\text{-H}^9\text{...O}^6$	0,0139	0,0099	-0,0083	0,0015	0,0457	2,60
	$\text{C}^{18}\text{-H}^{19}\text{...O}^6$	0,0119	0,0088	-0,0072	0,0016	0,0416	2,26
	$\text{C}^{10}\text{-H}^{11}\text{...O}^7$	0,0091	0,0068	-0,0055	0,0013	0,0326	2,13

чках, такі як електронна концентрація $\rho(r)$, лапласіан електронної концентрації $\nabla^2\rho(r)$, лагранжіан густини кінетичної енергії $G(r)$, густина потенціальної енергії $V(r)$ та повна густина енергії $H(r) = G(r) + V(r)$, характеризують природу водневого зв'язку. Розас та ін. [25] класифікували водневий зв'язок таким чином:

- $\nabla^2\rho(r) > 0$, $H(r) > 0$ та $E_{\text{НВ}} < 12$ ккал/моль – слабкий водневий зв'язок;
- $\nabla^2\rho(r) > 0$, $H(r) < 0$ та $12 < E_{\text{НВ}} < 24$ ккал/моль – середній водневий зв'язок;
- $\nabla^2\rho(r) < 0$, $H(r) < 0$ та $E_{\text{НВ}} > 24$ ккал/моль – сильний водневий зв'язок.

Енергію водневого зв'язку визначали за формулою: $E_{\text{НВ}} = V(r)/2$ [26]. Якщо густина енергії в критичних точках від'ємна ($H(r) < 0$), водневий зв'язок має ковалентний характер, тоді як додатне значення ($H(r) > 0$) вказує на його електростатичний характер.

На рис. 7 проілюстровано наявність критичних точок вздовж шляху зв'язків $\text{C-H}\cdots\text{O}$ в комплексах $\text{CH}_3\text{NO}_2 + n \cdot \text{CHCl}_3$ ($n = 1-3$), що вказує на значну міжмолекулярну взаємодію.

У табл. 4 вказані топологічні параметри в критичних точках досліджуваних комплексів. З таблиці видно, що електронна концентрація та лапласіан електронної концентрації в критичних точках зв'язку знаходяться в діапазоні 0,0091–0,0142 ат.од. та 0,0326–0,473 ат.од. відповідно. Ці значення знаходяться в діапазоні водневих зв'язків 0,0033–0,168 ат.од. та 0,020–0,139 ат.од. відповідно. Всі лапласіани електронної концентрації та густини енергії в критичних точках водневого зв'язку мають додатні значення. Це означає, що всі водневі зв'язки мають електростатичну природу. З таблиці також видно, що енергії водневих зв'язків у комплексах знаходяться

в діапазоні 2,13–2,67 ккал/моль та означають слабкі водневі зв'язки.

4. Висновок

Ізотропна та анізотропна складові раманівських спектрів коливань $\delta(\text{NO}_2)$ рідинного нітрометану не співпадають. У суміші нітрометану та гексану ця смуга зміщується до вищої частоти. Основною причиною цього є здатність молекул гексану руйнувати різні молекулярні агрегації в нітрометані. У хлороформному розчині нітрометану було виявлено, що спектри комбінаційного розсіювання деформаційних коливань $\delta_s(\text{CH}_3)$ та валентних коливань $\nu_s(\text{NO}_2)$ зміщуються до нижчої частоти. Квантово-хімічні розрахунки підтвердили, що молекули нітрометану та хлороформу утворюють молекулярні комплекси з диполь-дипольними взаємодіями та слабкими водневими зв'язками типу $\text{C-H}\cdots\text{O}$.

Ця робота була підтримана проектом № FZ-20200929385 Міністерства вищої освіти, науки та інновацій Республіки Узбекистан.

1. *Hydrogen Bonding–New Insight*. Edited by S.J. Grabowski (Springer, 2006).
2. G.A. Pitsevich, E.N. Kozlovskaya, A.E. Malevich, I.Yu. Doroshenko, V.S. Satsunkevich, Lars G.M. Pettersson. Some useful correlations for H-bonded systems. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **696** (1), 15 (2020).
3. H.A. Hushvaktov, F.H. Tukhvatullin, A. Jumabaev, U.N. Tashkenbaev, A.A. Absanov, B.G. Hudoyberdiev, B. Kuyliev. Raman spectra and *ab initio* calculation of a structure of aqueous solutions of methanol. *J. Mol. Struct.* **1131**, 25 (2017).
4. U. Holikulov, M. Khodiev, N. Issaoui, A. Jumabaev, N. Kumar, O.M. Al-Dossary. Exploring the non-covalent interactions, vibrational and electronic properties of 2-methyl-4-hydro-1,3,4-triazol-thione-5 in different solutions. *J. King Saud Univ. Sci.* **2024**, 103164 (2024).
5. A. Jumabaev, H. Hushvaktov, B. Khudaykulov, A. Absanov, M. Onuk, I. Doroshenko, L. Bulavin. Formation of

- hydrogen bonds and vibrational processes in dimethyl sulfoxide and its aqueous solutions: Raman spectroscopy and ab initio calculations. *Ukr. J. Phys.* **68** (6), 375 (2023).
6. D. Roy, A. Kovalenko. A 3D-RISM-KH study of liquid nitromethane, nitroethane, and nitrobenzene as solvents. *J. Mol. Liq.* **332**, 115857 (2021).
 7. T. Litzinger, M. Colket, M. Kahandawala, S.-Y. Lee, D. Liscinsky, K. McNesby, R. Pawlik, M. Roquemore, R. Santoro, S. Sidhu, S. Stouffer. Fuel additive effects on soot across a suite of laboratory devices, part 2: Nitroalkanes. *Combust. Sci. Technol.* **183**, 739 (2011).
 8. A. Jumabaev, H. Hushvaktov, A. Absanov, I. Doroshenko, B. Khudaykulov. Experimental and computational analysis of CN and C–H stretching bands in acetonitrile solutions. *Fizyka Nyzkykh Temperatur* **51** (2), 224 (2025).
 9. S. Hayaki, H. Sato, Sh. Sakaki. A theoretical study of the liquid structure of nitromethane with RISM method. *J. Mol. Liq.* **377**, 9 (2009).
 10. L. Min-Joo, K. Ji-Young. A theoretical study on the intermolecular hydrogen bond between nitromethanes and the stabilization of nitromethane dimer. *J. Korean Chem. Soc.* **48**, 229 (2004).
 11. T. Megyes, S. Bálint, T. Grósz, T. Radnai, I. Bakó. The structure of aqueous sodium hydroxide solutions: A combined solution x-ray diffraction and simulation study. *J. Chem. Phys.* **128**, 164507 (2008).
 12. J.M. Seminario, M.C. Concha, P. Politzer. Structure of liquid nitromethane: Comparison of simulation and diffraction studies. *J. Chem. Phys.* **126**, 164507 (2007).
 13. H.E. Alper, F. Abu-Awwad, P. Politzer. Molecular dynamics simulations of liquid nitromethane. *J. Phys. Chem. B* **103**, 9738 (1999).
 14. D.C. Sorescu, B.M. Rice, D.L. Thompson. Theoretical studies of solid nitromethane. *J. Phys. Chem. B* **104**, 8406 (2000).
 15. L. Jin-Shan, Z. Feng, J. Fu-qiang. An *Ab Initio* study of intermolecular interactions of nitromethane dimer and nitromethane trimer. *J. Comput. Chem.* **24** (3), 345 (2003).
 16. L. Jin-Shan, X. He-Ming, D. Hai-Shan. A theoretical study on the intermolecular interaction of energetic system – Nitromethane dimer. *Chin. J. Chem.* **18**, 815 (2000).
 17. A. Jumabaev, H. Hushvaktov, I. Doroshenko, A. Absanov, G. Sharifov. Role of intermolecular interactions in formation of molecular clusters in liquid nitromethane and its solutions. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **749**, 132 (2000).
 18. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox. *Gaussian 09*. Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2009).
 19. R.F.W. Bader. Atoms in molecules. *Acc. Chem. Res.* **18**, 9 (1985).
 20. S. Fliszar. *Charge Distributions and Chemical Effects* (Springer, 1983).
 21. P. Politzer, P.R. Laurence, K. Jayasuria. Molecular electrostatic potentials: An effective tool for the elucidation of biochemical phenomena. *Environ. Health Perspect.* **61**, 191 (1985).
 22. A. Jumabaev, S.J. Koyambo-Konzapa, H. Hushvaktov, A. Absanov, B. Khudaykulov, *et al.* Intermolecular interactions in water and ethanol solution of ethyl acetate: Raman, DFT, MEP, FMO, AIM, NCI-RDG, ELF, and LOL analyses. *J. Mol. Model.* **30** (10), 349 (2024).
 23. G. Job, F. Herrman. Chemical potential—a quantity in search of recognition. *Eur. J. Phys.* **27**, 353 (2006).
 24. A. Jumabaev, B. Khudaykulov, U. Holikulov, A. Norkulov, J. Subbiah, O.M. Al-Dossary, N. Issaoui. Molecular structure, vibrational spectral assignments, MEP, HOMO-LUMO, AIM, NCI, RDG, ELF, LOL properties of acetophenone and for its solutions based on DFT calculations. *Opt. Mater.* **159**, 116683 (2025).
 25. I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero. Behavior of Ylides containing N, O, and C atoms as hydrogen bond acceptors. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 11154 (2000).
 26. E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chem. Phys. Lett.* **285**, 170 (1998).

Одержано 21.03.25

A. Jumabaev, H. Hushvaktov,
A. Absanov, B. Khudaykulov, U. Holikulov,
L. Djumanov, N. Issaoui, L. Bulavin

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL
INVESTIGATION OF INTERMOLECULAR
INTERACTIONS IN NITROMETHANE
AND ITS SOLUTIONS

The present work discusses the vibrational (Raman and IR) spectra of nitromethane and its solutions in polar (chloroform) and nonpolar solvents (carbon tetrachloride, hexane). The geometries, Mulliken charge distribution, molecular electrostatic potential surface, and frontier molecular orbitals of nitromethane complexes with chloroform molecules $\text{CH}_3\text{NO}_2 + n\text{-CHCl}_3$ ($n = 1\text{--}3$) are analyzed using density functional theory (DFT) with the B3LYP/6-311++G(d,p) basis set. Weak molecular interactions in complexes are investigated using Atoms in Molecule (AIM) analysis.

Keywords: nitromethane, Raman spectra, hydrogen bond, DFT, AIM.