

А. ЖУМАБАЄВ,¹ Г. ХУШВАКТОВ,¹ А. АБСАНОВ,¹ І. ДОРОШЕНКО,^{1,2}
Б. ХУДАЙКУЛОВ,¹ Л. ДЖУМАНОВ,¹ З. ЕРНАЗАРОВ¹

¹ Самаркандський державний університет імені Шарофа Рашидова

(Університетський бул., 15, Самарканд 703004, Узбекистан; e-mail: abduvakhidj@gmail.com)

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка

(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601; e-mail: dori11@knu.ua)

АНАЛІЗ ВЗАЄМОДІЙ АМІЛАЦЕТАТУ ТА ХЛОРОФОРМУ: КОЛИВАЛЬНА СПЕКТРОСКОПІЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КВАНТОВОЇ ТОПОЛОГІЇ

УДК 539

У цьому дослідженні для вивчення спектрального прояву взаємодії між амілацетатом (AtAc) та хлороформом було використано теорію функціонала густини (DFT) та раманівську спектроскопію. Червоний зсув у смугі валентних коливань C=O спостерігався при зменшенні концентрації AtAc у розчині, що свідчить про утворення міжмолекулярних водневих зв'язків у цьому розчині. На рівні DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) було визначено оптимальну геометрію комплексів, що складаються з мономера AtAc, димера AtAc та хлороформа. Для збору інформації щодо існування та характеристик водневих зв'язків (таких як C-H...O) було використано методи топологічного аналізу AIM, RDG, NCI, ELF та LOL. Важлива інформація про міжмолекулярні взаємодії в розчині була отримана завдяки відкриттю зв'язку між валентними коливальними смугами C=O та утворенням молекулярних кластерів.

Ключові слова: раманівська спектроскопія, водневі зв'язки, амілацетат, хлороформ, поверхня молекулярного електростатичного потенціалу.

1. Вступ

Визначення внутрішніх механізмів хімічних та біологічних процесів, необхідних для виникнення життя, вимагає ретельного вивчення природи взаємодій між атомами та молекулами, а також ґрунтовного вивчення їхніх наукових основ. Цей аналіз формує основу для створення нових теорій та ко-

рисних методів [1–5]. Останнім часом молекулярна динаміка та структура чистих та змішаних рідин отримали значну увагу, і багато їх питань досі є суперечливими [6].

Утворення нековалентних взаємодій, зокрема водневих (H) зв'язків, відбувається протягом пікосекунди та має вирішальне значення як для молекулярної структури, так і для енергії. Водневі зв'язки часто вивчаються за допомогою методів раманівської та інфрачервоної спектроскопії, особливо при з'ясуванні мікромолекулярної динаміки хімічних та біологічних систем [7–9].

Взаємодія між розчинником і розчиненою речовиною широко вивчалася в хімічній фізиці, і було встановлено, що ця взаємодія відіграє важливу роль у визначенні хімічних та фізичних власти-

Цитування: Жумабаєв А., Хушвактов Г., Абсанов А., Дорошенко І., Худайкулов Б., Джуманов Л., Ерназаров З. Аналіз взаємодій амілацетату та хлороформу: коливальна спектроскопія та дослідження квантової топології. *Укр. фіз. журн.* **71**, № 1, 28 (2026).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

востей розчину [10]. Щоб зрозуміти процеси, що відбуваються між розчинником та розчиненою речовиною на молекулярному рівні, необхідно мати глибокі знання про динамічні властивості процесів взаємодії. Це дозволяє чіткіше зрозуміти природу взаємодій на молекулярному рівні. В результаті розширяються знання про взаємозв'язок між розчином і розчиненою речовиною та про їхню взаємодію, що слугуватиме важливою основою для моделювання та прогнозування різних хімічних і фізичних процесів [11].

Амілацетат (AmAc) вивчався багатьма вченими завдяки наявності двох електронегативних фрагментів: зв'язків етер-кисень та вуглець-кисень [12–14]. Група C=O є ідеальним представником для аналізу білків, а спостережувана частота валентних коливань C=O становить близько 1700 cm^{-1} [15]. Структура молекули AmAc являє собою складний етер, який утворюється шляхом зв'язку ацетилової групи (CH₂CO–) та етилової групи (–(CH₂)₄CH₃) через кисень. Будь-яка інформація щодо структури та характеристик зв'язку, електронну структуру та геометрію молекули AmAc має велике значення в хімії та фізиці рідин [13].

Метою цієї роботи є вивчення геометричної та фізичної структури розчину AmAc–хлороформ. У цій роботі міжмолекулярні взаємодії в чистому AmAc та його хлороформних розчинах досліджувалися за допомогою спектрів комбінаційного розсіювання та квантово-хімічних розрахунків, зокрема в спектральному діапазоні C=O коливань. Також за допомогою методу теорії функціонала щільності (density functional theory, DFT) були розраховані структурні параметри молекул та розподіл атомного заряду за Маллікеном, а також були виконані такі топологічні аналізи: атомів у молекулах (atoms in molecules, AIM), приведенного градієнта густини (reduced density gradient, RDG), нековалентної взаємодії (noncovalent interaction, NCI), функцій локалізації електронів (electron localization functions, ELF) та локалізованого орбітального локатора (localized orbital locator, LOL).

2. Експериментальні та теоретичні методи

2.1. Експериментальний метод

Сpektри комбінаційного розсіювання чистого AmAc та його хлороформних розчинів реєструва-

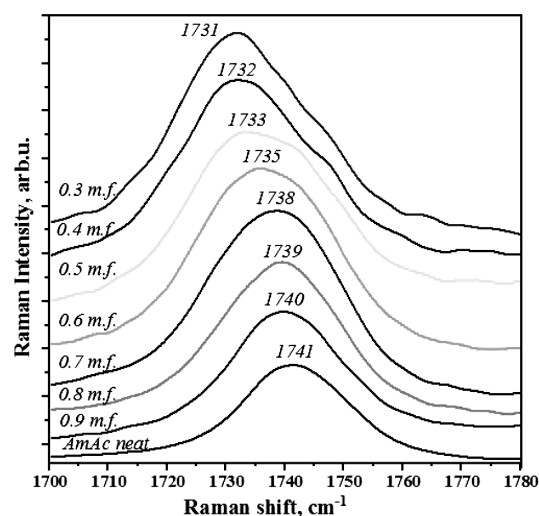


Рис. 1. Сpektри комбінаційного розсіювання смуги валентних коливань C=O в чистому AmAc та його розчинах в хлороформі. Вказані концентрація AmAc (у мольних частках) та положення максимуму смуги “Raman shift”

лися за кімнатної температури на раманівському спектрометрі Renishaw Invia, оснащеному дифракційною ґраткою з періодом 1200 ліній/мм. Як джерело збуджувального світла використовувався аргонний лазер з довжиною хвилі 532 нм та потужністю 50 мВт. Для реєстрації розсіяного світла використовувався стандартний детектор Renishaw CCD Camera.

2.2. Обчислювальний метод

Усі розрахунки виконувалися з використанням методу DFT у програмі Gaussian 09W [16]. Молекулярну структуру AmAc та хлороформу розраховували за допомогою методу DFT/6-311++G(d,p) та гібридного функціонала Becke-3-Li-Yang-Parr (B3LYP) [17–18]. Сpektри візуалізували за допомогою програми Origin 8.5 [19]. Геометричну структуру молекули візуалізували за допомогою програм GaussView 6 [20] та VMD [21]. Топологічні параметри в аналізах AIM, NCI, RDG, ELF та LOL розраховувалися за допомогою програми Multiwfn 3.8 (Win 64) [22].

3. Результати та їх обговорення

3.1. Сpektри комбінаційного розсіювання розчину AmAc–хлороформ

На рис. 1 показані спектри комбінаційного розсіювання в інтервалі валентних коливань C=O, що

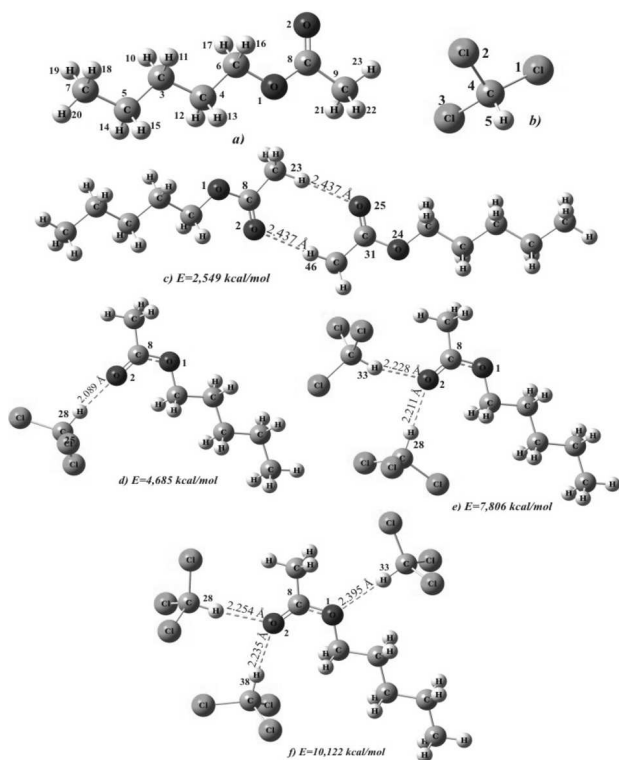


Рис. 2. Оптимальні геометрії комплексів АмАс–хлороформ

беруть участь у міжмолекулярній взаємодії АмАс з хлороформом у їх розчинах. У чистому стані максимум коливальної смуги С=О відповідає частоті $\nu = 1741 \text{ см}^{-1}$. Зі зменшенням концентрації АмАс максимум смуги зміщується до нижчої частоти. Якщо концентрація АмАс у розчині становить 0,9 та 0,8 м.ч. (мольна частка), частота валентної коливальної смуги С=О дорівнює $\nu = 1740$ та 1739 см^{-1} , відповідно, тобто зміщується до нижчої частоти на 1 та 2 см^{-1} , відповідно, у порівнянні з чистим станом. Зі зменшенням кількості АмАс у розчині частота смуги валентних коливань С=О зменшується. Якщо кількість АмАс становить щонайменше 0,3 м.ч., пік смуги зміщується до $\nu = 1731 \text{ см}^{-1}$, тобто до нижчої частоти на 10 см^{-1} порівняно з чистим станом. Однією з основних причин зміщення максимуму смуги є міжмолекулярні водневі зв'язки [23,24].

3.2. Оптимізація геометрії комплексів АмАс–хлороформ

Розрахунки показують, що АмАс існує в різних агрегатних станах. На рис. 2 показані мономер,

димер та комплекси АмАс з хлороформом. На рис. 2, а показано розраховану геометрію мономера АмАс. На рис. 2, с показано димер молекул АмАс; під час утворення димера атом O^2 у групі С=О першої молекули утворює водневий зв'язок С–Н...О довжиною $2,437 \text{ Å}$ з атомом H^{46} у групі С–Н сусідньої молекули, а атом H^{23} у групі С–Н першої молекули також утворює водневий зв'язок С–Н...О довжиною $2,437 \text{ Å}$ з атомом O^{25} у групі С=О сусідньої молекули.

На рис. 2, d показано комплекс АмАс–хлороформ. У цьому комплексі утворюється кластер завдяки водневому зв'язку (довжина зв'язку $2,089 \text{ Å}$) між атомом O^2 молекули АмАс та атомом H^{28} молекули хлороформу. На рис. 2, e показано комплекс АмАс з двома молекулами хлороформу, де атом O^2 молекули АмАс зв'язаний з атомами водню обох молекул хлороформу; водневий зв'язок між атомами H^{28} першої молекули хлороформу має довжину $2,211 \text{ Å}$, а водневий зв'язок з атомом H^{33} другої молекули хлороформу має довжину $2,228 \text{ Å}$. У комплексі хлороформу з трьома молекулами АмАс (рис. 2, f) атом кисню O^2 групи С=О в АмАс бере участь у водневому зв'язку з двома молекулами хлороформу (довжини зв'язків: $\text{O}^2 \dots \text{H}^{28} - 2,254 \text{ Å}$, $\text{O}^2 \dots \text{H}^{38} - 2,235 \text{ Å}$). У цьому комплексі атоми водню двох хлороформів утворюють водневий зв'язок через атом O^2 у групі С=О АмАс, тоді як атом водню третього хлороформу утворює комплекс через другий атом O^1 у групі С–О–С АмАс з довжиною зв'язку $\text{O}^1 \dots \text{H}^{33}$, що дорівнює $2,395 \text{ Å}$. З цього можна сказати, що молекула АмАс бере участь переважно у слабких міжмолекулярних взаємодіях з молекулами хлороформу.

3.3. Розрахунок раманівських спектрів комплексів АмАс–хлороформ

На рис. 3 показані розраховані спектри комбінаційного розсіювання валентних коливань С=О для мономера АмАс та його комплексів з хлороформом. Максимум смуги валентних коливань С=О для мономера АмАс знаходиться при 1790 см^{-1} (рис. 3, a). На рис. 3, b максимум цієї смуги для димера АмАс–хлороформ знаходиться при 1772 см^{-1} ; він зміщений вниз на 18 см^{-1} у порівнянні з випадком мономера. Це зміщення зумовлене тим, що атом водню хлороформу зв'язаний з атомом O^2 в групі С=О молекули АмАс. У ком-

плексі AmAc–хлороформ, коли кількість молекул хлороформу досягає двох, валентна смуга C=O знаходиться при 1747 cm^{-1} , що зміщено на 43 cm^{-1} до нижчої частоти порівняно з мономером. Це пов'язано з тим, що атоми водню обох хлороформів утворюють водневий зв'язок через атом O^2 у групі C=O молекули AmAc (рис. 3, c).

Коли кількість молекул хлороформу досягає трьох, смуга валентних коливань C=O знаходиться на рівні 1755 cm^{-1} (рис. 3, d), тобто зміщується до нижчої частоти на 35 cm^{-1} порівняно з випадком мономера. Це пов'язано з тим, що атоми водню двох хлороформів утворюють водневий зв'язок через атом O^2 у групі C=O молекули AmAc, тоді як атом водню третього хлороформу має водневий зв'язок через другий атом O^1 у групі C–O–C молекули AmAc. Тому зі збільшенням кількості молекул хлороформу в комплексі AmAc–хлороформ частота коливань C=O зменшується. Це узгоджується зі зміщенням смуги валентних коливань до нижчої частоти в теорії водневих зв'язків [23].

3.4. Молекулярний електростатичний потенціал

Метод молекулярного електростатичного потенціалу (molecular electrostatic potential, MEP) або карта поверхні молекулярного потенціалу є важливим інструментом для візуалізації розподілу заряду в комплексах AmAc–хлороформ та для вивчення електрофільних та нуклеофільних реакцій та зв'язків, які є параметрами, залежними від заряду [25]. Іншою метою знаходження MEP є ідентифікація реакційноздатних частин молекули. На рис. 4 наведені кольорові MEP діаграми; зазвичай електростатичний потенціал зростає в такому порядку: червоний, помаранчевий, жовтий, зелений та синій [26].

Карта MEP у діапазоні $(-5,202 \cdot 10^{-2} \dots 5,202 \times 10^{-2})$ еВ показує, що атоми кисню в групах C=O мономера AmAc мають негативний потенціал. Червоний колір відображає електрофільну область, яка визначає найбільший негативний заряд молекули. Синій колір навколо CH_3 представляє нуклеофільну частину з позитивним зарядом, жовтий колір навколо групи C–O–C представляє область, злегка збагачену електронами, а зелений колір представляє нульовий потенціал (рис. 4) [27]. На карті MEP в діапазоні $(-4,469 \times$

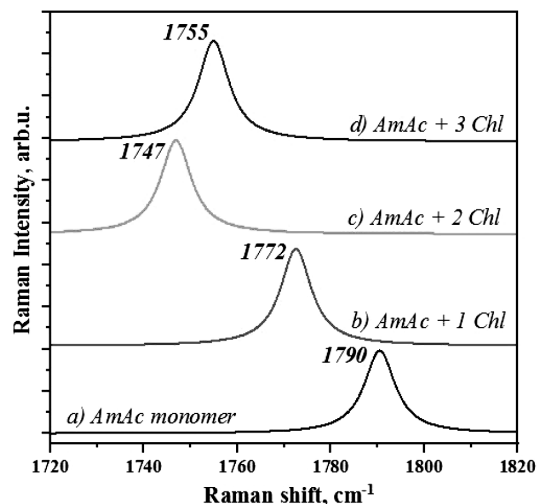


Рис. 3. Спектри комбінаційного розсіювання смуги валентних коливань C=O для комплексів AmAc–хлороформ

$\times 10^{-2} \dots 4,469 \cdot 10^{-2})$ еВ для димерного комплексу AmAc, червоний колір навколо атома кисню в групі C=O AmAc змінився на жовтий, тобто потенціал цієї області зменшився. Потенціал навколо кисню в групі O–C–O AmAc свідчить про область, злегка збагачену електронами (забарвлена жовтим кольором). Карта MEP для комплексу AmAc–1 хлороформ спостерігалася в діапазоні $(-2,481 \cdot 10^{-2} \dots 2,481 \cdot 10^{-2})$ еВ; тут червоний колір навколо атома кисню групи C=O AmAc змінився на жовтий, що вказує на зменшення потенціалу в цій області. Розраховані значення MEP для комплексів AmAc–2 хлороформ та AmAc–3 хлороформ дорівнюють $(-2,724 \cdot 10^{-2} \dots 2,224 \cdot 10^{-2})$ еВ та $(-3,319 \cdot 10^{-2} \dots 3,319 \cdot 10^{-2})$ еВ, відповідно, при цьому колір навколишніх атомів O змінюється з червоного на жовтий зі збільшенням кількості молекул хлороформу в комплексі. На рис. 3 показана взаємодія AmAc з молекулами хлороформу через слабкі взаємодії, що може пояснити червоний зсув смуг у спектрі.

3.5. Аналіз граничних молекулярних орбіталей

Електронні властивості та реакційну здатність молекули можна пояснити, досліджуючи їхні граничні молекулярні орбіталі (frontier molecular orbitals, FMOs), тобто найвищу зайняту молекулярну орбіталь (highest occupied molecular orbital, HOMO) та найнижчу незайняту молекулярну ор-

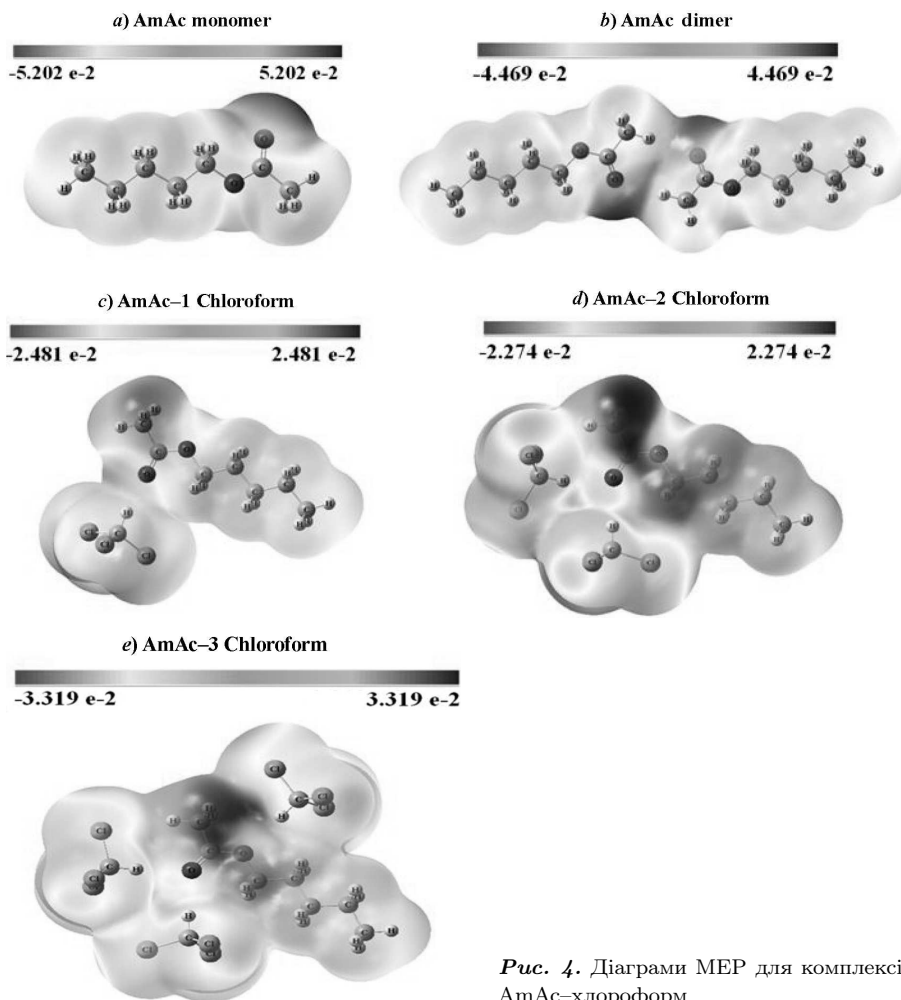


Рис. 4. Діаграми МЕР для комплексів АмАс-хлороформ

Таблиця 1. Термодинамічні та пов'язані з FMO параметри комплексів АмАс-хлороформ

Параметри	Мономер АмАс	Димер АмАс	АмАс-1 хлороформ	АмАс-2 хлороформ	АмАс-3 хлороформ
Дипольний момент, μ Дебай	2,251	0,327	4,44	4,891	3,238
Загальна енергія (теплова), ккал/моль	134,344	270,548	150,878	167,392	185,743
Коливальна енергія в нульовій точці, ккал/моль	127,081	254,715	139,837	152,651	165,609
$E_{\text{НОМО}}$, ккал/моль	-176,686	-173,994	-187,397	-192,699	-197,067
$E_{\text{ЛУМО}}$, ккал/моль	-7,003	-6,193	-25,389	-37,048	-38,315
$E_{\text{ЛУМО}} - E_{\text{НОМО}}$	169,683	167,801	162,009	155,652	158,752
Загальна твердість, $\eta = (E_{\text{ЛУМО}} - E_{\text{НОМО}})$	84,842	83,901	81,004	77,826	79,376
Хімічний потенціал, $\mu = (E_{\text{ЛУМО}} + E_{\text{НОМО}})$	-91,845	-90,094	-106,393	-114,874	-117,691
$IP = -E_{\text{НОМО}}$	176,686	173,994	187,397	192,699	197,067
$EA = -E_{\text{ЛУМО}}$	7,003	6,193	25,389	37,048	38,315
Індекс електрофільності, $\omega = \mu^2/2\eta$	49,713	48,372	69,869	84,779	87,251

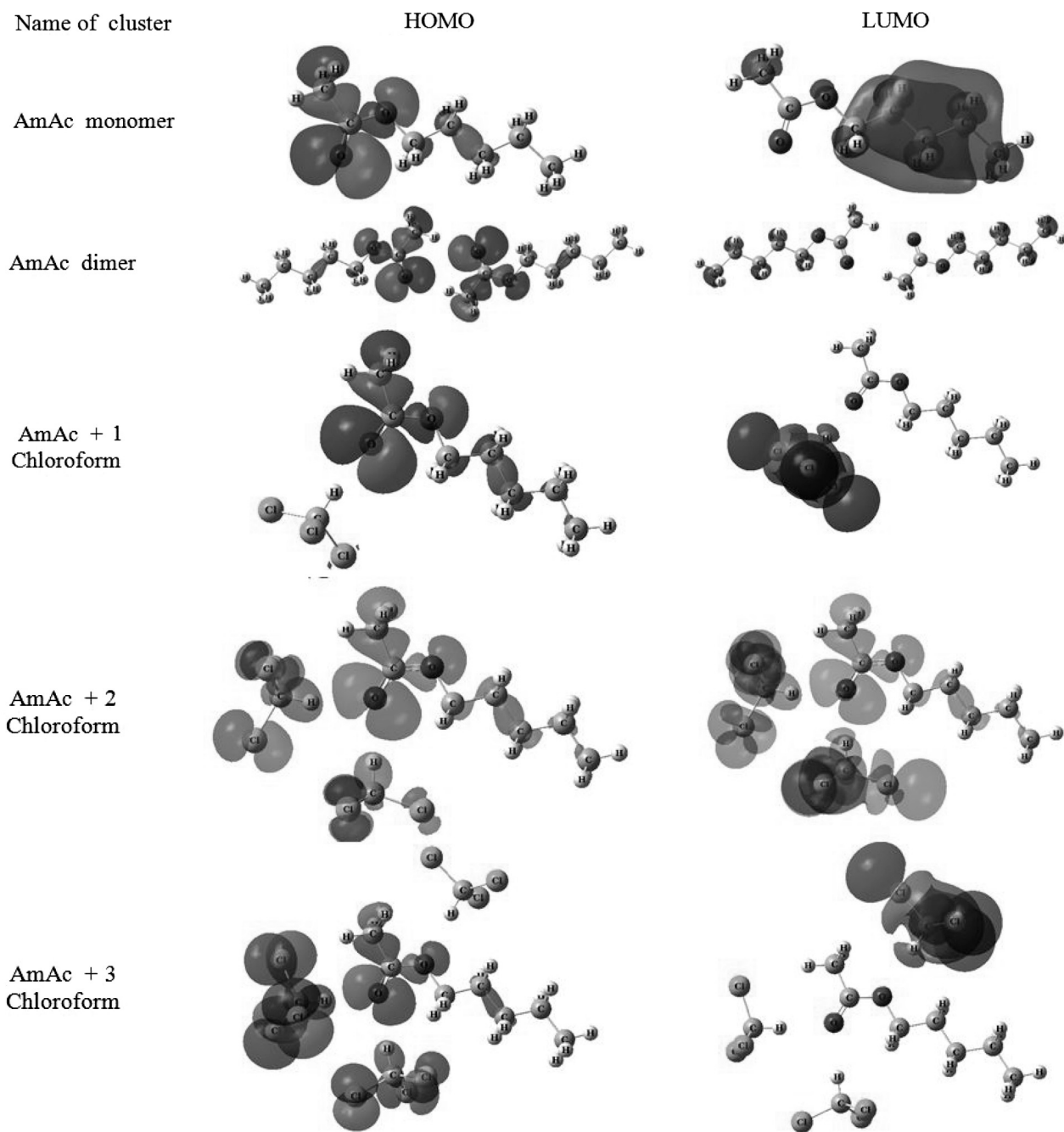


Рис. 5. Діаграми FMO для комплексів AmAc з хлороформом

біталь (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO). Ці орбіталі відіграють вирішальну роль у різних хімічних процесах, особливо тих, що включають перенесення електронів. НОМО важлива

для електродонорних або нуклеофільних реакцій і може легко брати участь в окиснювальних або нуклеофільних реакціях [28]. На відміну від цього, LUMO являє собою наступну моле-

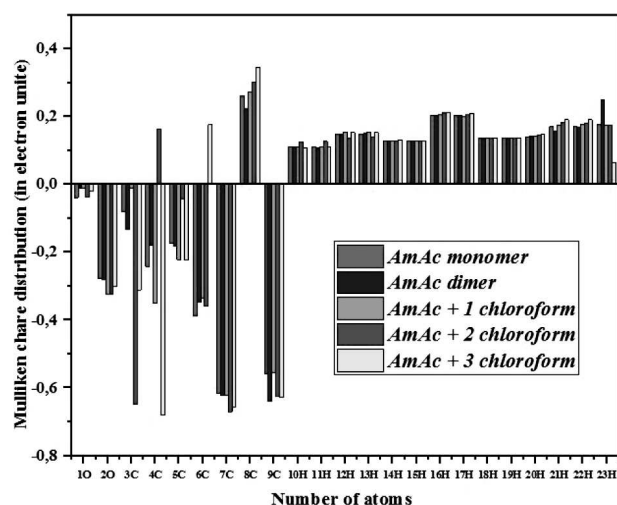


Рис. 6. Розподіл заряду за Маллікеном у комплексах AmAc-хлороформ

кулярну орбіталь, яку можуть займати електрони, і є зайнятою електронами або порожньою. Молекули з низькими енергіями LUMO, як правило, є добрими акцепторами електронів і можуть брати участь в електрофільних реакціях [29]. На рис. 5 наведена НОМО–LUMO візуалізація. У табл. 1 наведені термодинамічні та хімічні параметри комплексів AmAc-хлороформ та параметри, що визначаються різницею енергій НОМО та LUMO. Згідно з цією таблицею, дипольний момент комплексу AmAc-1 хлороформ більший, ніж для мономера AmAc.

Коливальна енергія та різниця енергій НОМО–LUMO є найбільшими для комплексів AmAc-1 хлороформ (162,009 ккал/моль). Для інших комплексів значення потенціалу іонізації становлять 169,683 ккал/моль (мономер AmAc), 167,801 ккал/моль (димер AmAc), 162,009 ккал/моль (AmAc-1 хлороформ), 155,652 ккал/моль (AmAc-2 хлороформ), та 158,752 ккал/моль (AmAc-3 хлороформ), тобто найбільше значення має місце для комплексу AmAc-1 хлороформ. Значення потенціалу іонізації становлять 176,686 ккал/моль (мономер AmAc), 173,994 ккал/моль (димер AmAc), 187,397 ккал/моль (AmAc-1 хлороформ), 192,699 ккал/моль (AmAc-2 хлороформ) та 197,067 ккал/моль (AmAc-3 хлороформ). Індекс електрофільності 87,251 ккал/моль є найбільшим для комплексу AmAc-3 хлороформ.

3.6. Заряди за Маллікеном комплексів AmAc-хлороформ

Аналіз атомного заряду за Маллікеном за допомогою квантово-хімічних розрахунків відіграє важливу роль у поясненні молекулярної поведінки комплексів, оскільки атомні заряди впливають на ряд молекулярних властивостей, включаючи електронну структуру, реакційну здатність, дипольний момент, поляризацію та коливальний спектр. На рис. 6 показано графічне представлення розподілу зарядів за Маллікеном у досліджуваних комплексах. У комплексах AmAc та AmAc-1 хлороформ усі атоми водню заряджені позитивно, а атоми кисню – негативно.

Під час утворення комплексу електронна густина на атомі вуглецю групи C=O різко зростає через обмін зарядами між воднем і киснем. Заряд атома вуглецю змінюється від 0,262e в мономері до 0,225e в AmAc-1 хлороформі. Одночасно, заряд атома кисню O² змінюється від -0,276e (AmAc) до -0,325e (AmAc-1 хлороформ). Такі зміни розподілу заряду збільшують довжину зв'язку карбоксильної групи, що приводить до зміни частот при різних концентраціях розчинника.

Якщо розглянути заряди атомів, що беруть участь у взаємодії між AmAc та хлороформом, то видно, що абсолютні величини зарядів атомів C⁸ та H²¹ збільшилися, а абсолютні величини зарядів атомів O³ та C⁷ зменшилися. З рис. 6 також видно, що розподіл заряду для комплексів AmAc-2 хлороформ та AmAc-3 хлороформ також частково змінився, і ця зміна є суттєвою для атомів, що беруть участь у взаємодії.

3.7. Аналіз атомів у молекулах для комплексів AmAc-хлороформ

Аналіз атомів у молекулах (atoms in molecules, AIM) широко використовується для визначення нековалентних взаємодій у молекулярних системах [30]. Завдяки електронній густині виникає зв'язок між двома взаємодіючими атомами, який створює критичні точки (КТ) в електронній густині. У таких точках зникає градієнт електронної концентрації. Наявність водневих зв'язків або інших взаємодій у молекулярних комплексах підтверджена топологічним аналізом електронної густини. На рис. 7 показано топологічні параметри для димеру AmAc та комплексів AmAc з хлороформом: електронна густина $\rho(r)$, лапласіан еле-

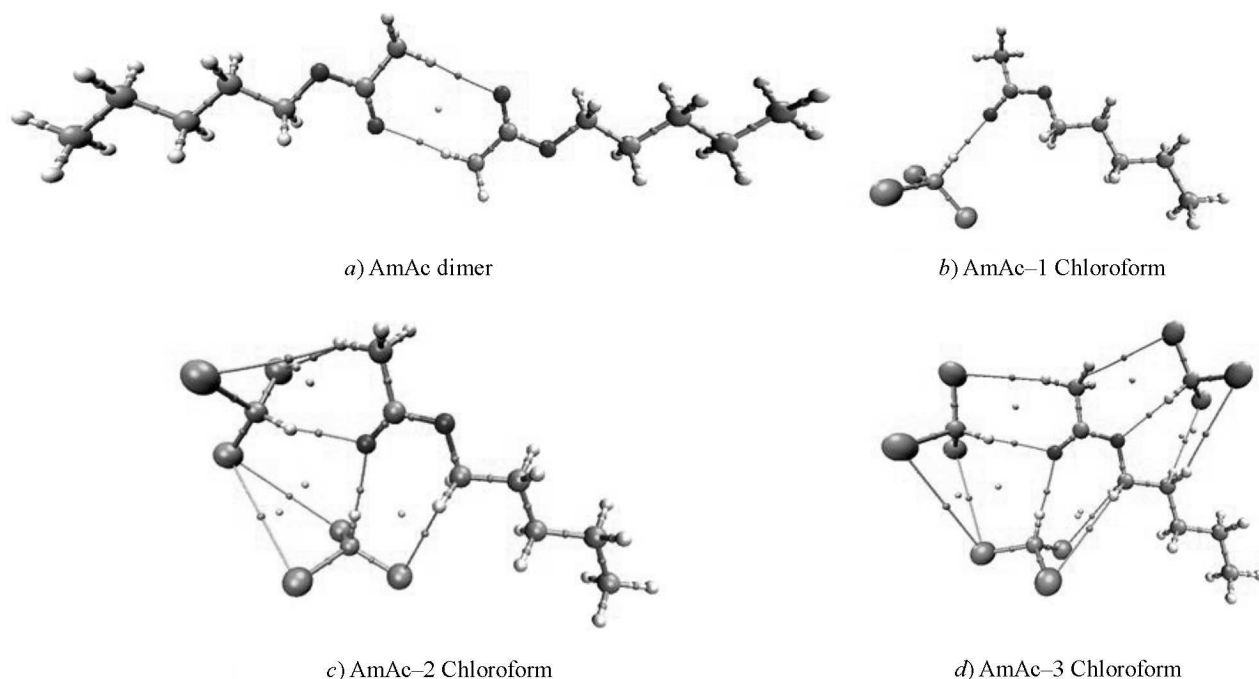


Рис. 7. Молекулярні діаграми досліджуваних комплексів

Таблиця 2. Топологічні параметри комплексів AmAc та AmAc-хлороформ (хл)

Кластер	X(H)-зв'язки	Довжина зв'язку r , Å	Повна густина електронів $\rho(r)$	Кінетична енергія Лагранжа $G(r)$	Густина потенціальної енергії $V(r)$	Густина енергії $H(r)$	Лапласіан електронної густини $\nabla^2\rho(r)$	Енергія зв'язку $E_{\text{int}} \approx -V(r)/2$, ккал/моль
Димер AmAc	2(O)⋯46(H)	2,43684	0,0094	0,0063	-0,0053	0,0010	0,0295	1,66
	23(H)⋯25(O)	2,43738	0,0094	0,0063	-0,0053	0,0010	0,0294	1,66
AmAc-1 хл	2(O)⋯28(H)	2,08911	0,0165	0,0141	-0,0110	0,0031	0,0689	3,45
AmAc-2 хл	2(O)⋯33(H)	2,22892	0,0146	0,0104	-0,0088	0,0016	0,0483	2,76
	2(O)⋯28(H)	2,21128	0,0138	0,0105	-0,0085	0,0020	0,0500	2,67
AmAc-3 хл	1(O)⋯33(H)	2,39546	0,0102	0,0070	-0,0059	0,0011	0,0326	1,85
	2(O)⋯28(H)	2,25436	0,0136	0,0096	-0,0081	0,0015	0,0448	2,54
	2(O)⋯38(H)	2,23572	0,0133	0,0099	-0,0081	0,0018	0,0471	2,54

ктронної густини $\nabla^2\rho(r)$, густина енергії $H(r)$, густина кінетичної енергії Лагранжа $G(r)$ та густина потенціальної енергії $V(r)$ у критичних точках, які надають багато інформації про природу взаємодії (табл. 2). Згідно з табл. 2, лапласіан електронної густини ($\nabla^2\rho(r)$) для димера AmAc, та комплексів AmAc-1 хлороформ, AmAc-2 хлороформ та AmAc-3 хлороформ приймає позитивні значення

0,0295 а.о. до 0,0294 а.о. (димер AmAc), 0,0689 а.о. (AmAc-1 хлороформ), 0,0483 а.о. та 0,0500 а.о. (AmAc-2 хлороформ), 0,0326 а.о., 0,0448 а.о. та 0,0471 а.о. (AmAc-3 хлороформ) відповідно.

Аналогічно, густини енергії ($H(r)$) виявилися додатними з такими значеннями: 0,0010 а.о. та 0,0010 а.о (димер AmAc); 0,0031 а.о. (AmAc-1 хлороформ); 0,0016 а.о. та 0,0020 а.о. (AmAc-2 хлороформ);

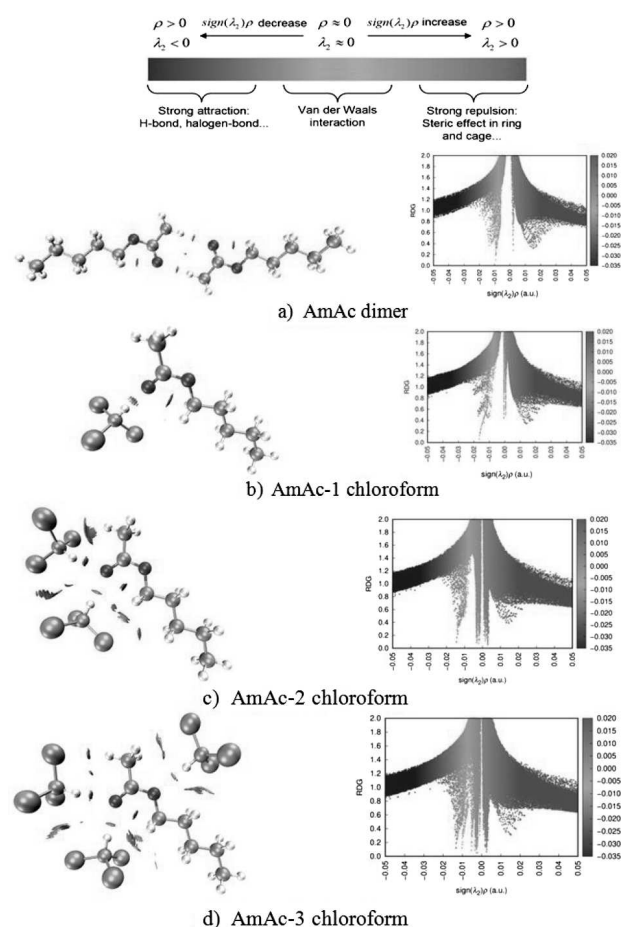


Рис. 8. NCI та RDG аналізи досліджуваних комплексів

роформ); 0,0011 а.о., 0,0015 а.о. та 0,0018 а.о. (AmAc-3 хлороформ), відповідно. Це підтверджує існування слабких водневих зв'язків між комплексами [31]. Для розрахунку енергії зв'язку було використано формулу $E_{int} = V(r)/2$. Тут $V(r)$ – це густина потенціальної енергії в КТ зв'язку. Якщо значення густини енергії в КТ негативне (НВСРs < 0), то зв'язок є ковалентним, а якщо додатне (НВСРs > 0), то електростатичним. Згідно з табл. 2, всі комплекси утворюються через слабкий водневий зв'язок.

3.8. Нековалентна взаємодія та приведений градієнт густини

Показник нековалентної взаємодії (non-covalent interaction, NCI) використовується для характеристики міжмолекулярних взаємодій та оцінки при-

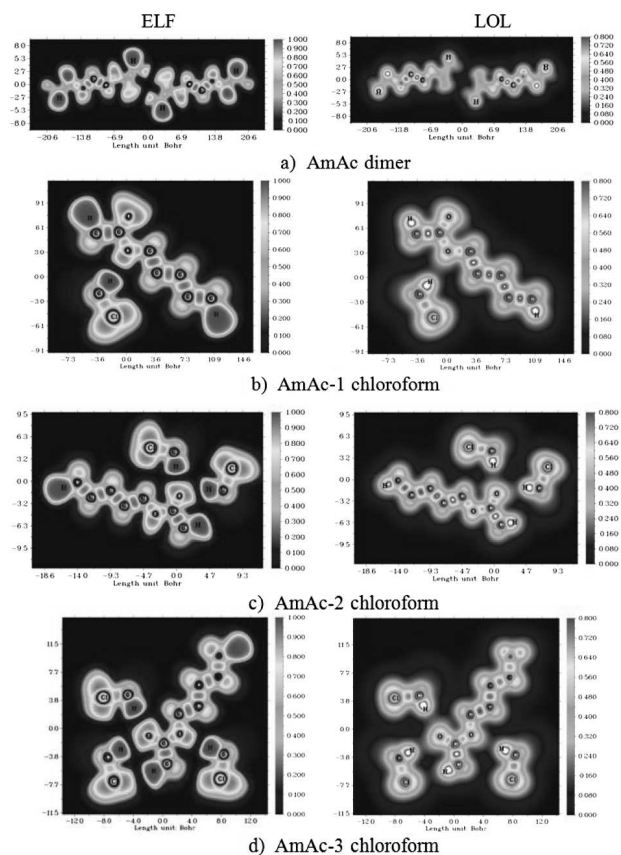


Рис. 9. Карти ELF та LOL досліджуваних комплексів

роди слабких взаємодій. Показник NCI базується на приведеному градієнті густини (reduced density gradient, RDG) та надає більше інформації при вивченні нековалентних взаємодій. RDG – це фундаментальна безрозмірна величина, що складається з густини та її першої похідної, і виражається формулою [32]

$$RDG(r) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)^{4/3}}. \quad (1)$$

У молекулярних системах синій колір позначає притягання, а червоний – відштовхування. Величина $sign(\lambda_2)\rho$ є важливою для прогнозування природи взаємодії: наприклад, $sign(\lambda_2)\rho < 0$ позначає притягання між зв'язаними атомами, тоді як $sign(\lambda_2)\rho > 0$ – відштовхування між незв'язаними атомами.

Графіки RDG розсіювання досліджуваних комплексів наведені у правій частині рис. 8. Згідно з результатами, у комплексах димер AmAc, AmAc-

1 хлороформ, АмАс–2 хлороформ та АмАс–3 хлороформ атоми (зелені кола), розташовані між атомами АмАс та хлороформу, утворюють слабкий водневий зв'язок типу $C=O\cdots H$, і цей ефект можна пов'язати з природою взаємодії Ван-дер-Ваальса. З графіків RDG розсіювання у правій частині рис. 8 також видно, що розсіювання переважно існує в діапазоні значень $sign(\lambda_2)\rho$ від $-0,02$ до $-0,00$, що відображає взаємодію Ван-дер-Ваальса (рис. 8, *a*; 8, *b* та 8, *c*). У комплексах АмАс–1 хлороформ коло між атомом кисню АмАс та атомами водню хлороформу частково забарвлене в синій колір, що вважається ефектом слабого водневого зв'язку. Це підтверджується синім розсіюванням (значення $sign(\lambda_2)\rho$, відповідає $-0,02$ у правій частині рис. 8, *b* та на графіку розсіювання RDG). Загалом, утворення водневих зв'язків у формі $C=O\cdots H$ між молекулами АмАс та хлороформу узгоджується з природою взаємодії Ван-дер-Ваальса, і завдяки цьому ефекту спостерігається червоний зсув коливальної смуги $C=O$.

3.9. Аналізи ELF та LOL

Аналізи функції локалізації електронів (electron localization function, ELF) та локалізованого орбітального локатора (localized orbital locator, LOL) широко використовуються для опису хімічних зв'язків в атомних та молекулярних системах, а також для ідентифікації областей, де розташовані електрони [32]. У той час як ELF описує густину спарованих електронів, LOL описує максимальні локалізовані орбіталі, які перекриваються одна з одною через градієнт орбіталей. На рис. 9 показані карти кольорів ELF та LOL для комплексів димер АмАс (*a*), АмАс–1 хлороформ (*b*), АмАс–2 хлороформ (*c*) та АмАс–3 хлороформ (*d*). Значення кольорів на осі *y* варіюються від синього до червоного, з числами ELF від 0 до 1,0 та числами LOL від 0 до 0,8. Як ELF, так і LOL мають інтервальні шкали, що представляють зв'язані та незв'язані локальні електронні зони в діапазоні від 0,5 до 1,0.

Делокалізовані електрони позначені областю зі значеннями $< 0,5$ у полі. Червоний та помаранчевий кольори вказують на високу локалізацію електронів. Область між внутрішньою та валентною оболонками позначена синім колом. Відтінки кольорів карт ELF та LOL такі: червоний колір має

найвище значення навколо атомів водню, що вказує на наявність як зв'язаних, так і незв'язаних електронів. Червона область з високими значеннями ELF або LOL навколо атомів водню вказує на окрему пару електронів завдяки ковалентному зв'язку або високій локалізації електронів через наявність ядерної оболонки в цій області.

4. Висновок

Спектроскопічні та квантово-хімічні дослідження амілацетату (АмАс) та його розчинів в хлороформі показали, що зниження частоти смуги валентних коливань $C=O$ в розчині приводить до утворення міжмолекулярних водневих зв'язків. Розрахунки виявили наявність водневих зв'язків $C-H\cdots O$ між молекулами АмАс та молекулами хлороформу. Геометрія та енергія отриманих комплексів вивчалися в результаті розрахунків DFT, виконаних на рівні B3LYP/6-311++G(d,p). Для визначення природи цих взаємодій були використані аналізи AIM, RDG, NCI, ELF та LOL. Отримані результати забезпечують важливу теоретичну основу для розуміння спектроскопічної поведінки АмАс у розчині, утворення кластерів та структури розчину. Це може бути використано в майбутньому для моделювання взаємодій інших органічних розчинників.

1. H. Hushvaktov, B. Khudaykulov, A. Jumabaev, I. Doroshenko, A. Absanov, G. Murodov. Study of formamide molecular clusters by Raman spectroscopy and quantum-chemical calculations. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **749**, 1 (2022).
2. I.G. Kaplan. *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials* (John Wiley and Sons, 2006).
3. A. Jumabaev, B. Khudaykulov, I. Doroshenko, H. Hushvaktov, A. Absanov. Raman and ab initio study of intermolecular interactions in aniline. *Vib. Spectrosc.* **122**, 103422 (2022).
4. 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).
5. A. Jumabaev, A. Absanov, Z. Ernazarov, A. Shodiyev, S. Umarov. Raman spectra and ab-initio calculation analysis of intermolecular interactions in ethylacetate. *SamSU Bull.* **3**, 132 (2023).
6. B.B. Xudaykulov. Study of molecular interactions in aniline and its aqueous solutions: experiment and calculations. *Uzbek Phys. J.* **24**, 2 (2022).

7. B. Khudaykulov, A. Norkulov, U. Holikulov, A. Absanov, I. Doroshenko, A. Jumabaev, Raman and DFT study of non-covalent interactions in liquid benzophenone and its solutions. *Low Temp. Phys.* **51**, 2 (2025).
8. A. Jumabaev, A.A. Absanov, B.B. Khudaykulov, Z.I. Ernazarov. Investigation of intermolecular interactions in butyl acetate using vibrational spectroscopy and non-empirical calculations. *Uzbek Phys. J.* **25**, 4 (2023).
9. A. Jumabaev, H. Hushvaktov, A. Absanov, I. Doroshenko, B. Khudaykulov. Experimental and computational analysis of C-N and C-H stretching bands in acetonitrile solutions. *Low Temp. Phys.* **51**, 2 (2025).
10. A. Ghosh, J. Wang, Y.S. Moroz, I.V. Korendovych, M. Zanni, W.F. DeGrado, R. M. Hochstrasser. 2D IR spectroscopy reveals the role of water in the binding of channel-blocking drugs to the influenza M2 channel. *J. Chem. Phys.* **140**, 23 (2014).
11. L. Chuntonov, I.M. Pazos, J. Ma, F. Gai. Kinetics of exchange between zero, one, and two-hydrogen-bonded states of methyl and ethyl acetate in methanol. *J. Phys. Chem. B* **119**, 4512 (2015).
12. J.Y. Lai, K.C. Lin, A. Violi. Biodiesel combustion: advances in chemical kinetic modeling. *Prog. Energy Combust. Sci.* **37**, 1 (2011).
13. A. Mahendraprabu, T. Sangeetha, P.P. Kannan, N.K. Karthick, A.C. Kumbharkhane, G. Arivazhagan. Hydrogen bond interactions of ethyl acetate with methyl Cellosolve: FTIR spectroscopic and dielectric relaxation studies. *J. Mol. Liq.* **301**, 112490 (2020).
14. M.A. Natal-Santiago, M. Hill Josephine, J.A. Dumesic. Studies of the adsorption of acetaldehyde, methyl acetate, ethyl acetate, and methyl trifluoroacetate on silica. *J. Mol. Catal. A Chem.* **140**, 2 (1999).
15. Y. Zhou, Z. Wang, S. Gong, Z. Yu, X. Xu. Comparative study of hydrogen bonding interactions between N-methylacetamide and methyl acetate/ethyl formate. *J. Mol. Struct.* **1173**, (2018).
16. M.J. Frisch *et al.* *Gaussian 09, Rev-D.1.* (Gaussian Inc., 2009).
17. A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98**, 7 (1993).
18. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* **37**, 2 (1998).
19. J.G. Moberly, M.T. Bernards, K.V Waynant. Key features and updates for Origin 2018. *J. Cheminform.* **10**, 5 (2018).
20. R. Dennington, T. Keith, J. Millam. *GaussView, Version 6* (Semichem Inc., 2016).
21. W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.* **4**, 1 (1996).
22. T. Lu, F. Chen. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* **33**, 5 (2012).
23. E. Mrazkova, P. Hobza. Hydration of sulfo and methyl groups in dimethyl sulfoxide is accompanied by the formation of red-shifted hydrogen bonds and improper blue-shifted hydrogen bonds: An ab initio quantum chemical study. *J. Phys. Chem. A.* **107**, 7 (2003).
24. 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 (2023).
25. U. Sherefedin, A. Belay, K. Gudishe, A. Kebede, A.G. Kumela, T.L. Wakjira, K.S. Gizew. DFT and molecular docking analyses of the effects of solvent polarity and temperature on the structural, electronic, and thermodynamic properties of p-coumaric acid: Insights for anti-cancer applications. *Results Phys.* **68**, 108083 (2025).
26. N.A.B. Beigloo, V.H. Rezvan, G. Ebrahimzadeh-Rajaei, A. Shamel. New charge transfer complex between melamine and 4-nitrobenzoic acid: Synthesis, spectroscopic characterization, and DFT studies. *J. Mol. Struct.* **1322**, 140469 (2025).
27. V.H. Rezvan, S.B. Pour, N.J. Behrooz *et al.* A computational perspective on the changes made in the structural, optical, and electronic properties of melamine and picric acid/quinol with the formation of charge transfer complexes. *Struct. Chem.* **1**, 19 (2025).
28. S. Fekadu, A. Kebede, A. Belay, U. Sherefedin, K. Shenkute, D. Tsegaye, Y. Fikre. Investigation of the influence of solvent polarity and temperature on the vibrational spectra, photophysical properties, optical, and thermodynamic characteristics of 1-benzofuran: a density functional theory approach. *J. Solution Chem.* **1**, 34 (2025).
29. U. Sherefedin, A. Belay, K. Gudishe, A. Kebede, A.G. Kumela, T.L. Wakjira, T. Gurumurthi. Effects of temperature and solvent polarity on the thermodynamic and photophysical properties of ferulic acid using density functional theory (DFT). *J. Mol. Liq.* **407**, 125175 (2024).
30. A. Jumabaev, S.J. Koyambo-Konzapa, H. Hushvaktov *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**, 349 (2024).
31. A. Jumabaev, B. Khudaykulov, U. Holikulov, A. Norkulov, J. Subbiah, O. Al-Dossary, N. Issaoui. Molecular structure, vibrational spectral assignments, MEP, HOMOLUMO, AIM, NCI, RDG, ELF, LOL properties of acetophenone and for its solutions based on DFT calculations. *Opt. Mater.* **159**, 116683 (2025).
32. A. Jumabaev, H. Hushvaktov, A. Absanov, B. Khudaykulov, Z. Ernazarov, L. Bulavin. Vibrational spectra and computational study of amyl acetate: MEP, AIM, RDG, NCI, ELF and LOL analysis. *Ukr. J. Phys.* **69**, 10 (2024).

Одержано 04.09.25.

Переклад на українську мову О. Войтенка

A. Jumabaev, H. Hushvaktov,
A. Absanov, I. Doroshenko, B. Khudaykulov,
L. Djumanov, Z. Ernazarov

INSIGHTS INTO AMYL
ACETATE-CHLOROFORM INTERACTIONS:
VIBRATIONAL SPECTROSCOPY
AND QUANTUM TOPOLOGY STUDY

This study employs density functional theory (DFT) and Raman spectroscopy to examine the spectrum manifestation of the interaction between amyl acetate (AmAc) and chloroform. A red shift in the C=O stretching vibration band was seen when the concentration of AmAc in the solution decreased, suggesting that intermolecular hydrogen bonds were

forming in the solution. At the DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) level, the optimal geometry of the complexes consisting of AmAc monomers, dimers, and chloroform molecules was determined. Topological analysis methods such as AIM, RDG, NCI, ELF, and LOL were used to gather information regarding the existence and characteristics of H-bonds (including C-H \cdots O). Important insights on intermolecular interactions in solution were provided by the discovery of the connection between the C=O stretching vibrational bands and the creation of molecular clusters.

Keywords: Raman spectroscopy, hydrogen bonding, amyl acetate, chloroform, molecular electrostatic potential (MEP) surface.