

Г. НУРМУРОВОДА,¹ І. ДОРОШЕНКО,^{1,2} Г. МУРОДОВ,¹ У. ХУДЖАМОВ¹

¹ Інститут інженерної фізики, Самаркандський державний університет імені Шарофа Рашидова
(Узбекистан; e-mail: gnurmuradova@gmail.com)

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601)

ДОСЛІДЖЕННЯ ВОДНЕВО-ЗВ'ЯЗАНОГО КОМПЛЕКСУ $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl}$ МЕТОДАМИ FTIR СПЕКТРОСКОПІЇ ТА DFT

УДК 539

Вивчення комплексів з водневими зв'язками має вирішальне значення для розуміння міжмолекулярних взаємодій, які впливають на молекулярну структуру, розподіл електронної густини та коливальні властивості. У цій роботі ми досліджуємо комплекс ацетон-хлористого водню $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl}$ за допомогою інфрачервоної (ІЧ) фур'є-спектроскопії – Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy – у криогенних розчинах криптону та ксенону, а також розрахунковим методом теорії функціонала густини (density functional theory, DFT). Експериментальні ІЧ спектри виявляють характерні зміщення частоти під час утворення комплексу, тоді як обчислювальний аналіз дає зрозуміти зміни геометричної та електронної структури. Топологічний аналіз, включно з методами атомів у молекулах (atoms in molecules, AIM) і нековалентної взаємодії (non-covalent interaction, NCI), підтверджує наявність і силу водневих зв'язків. Дослідження висвітлює вплив розчинника на коливальні властивості та міжмолекулярну взаємодію і покращує розуміння ролі водневих зв'язків у складних молекулярних системах.

Ключові слова: комплекс $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl}$, ІЧ спектр, водневий зв'язок, FTIR спектроскопія, DFT, AIM, NCI.

1. Вступ

Експериментальні та теоретичні дослідження воднево-зв'язаних комплексів відіграють важливу роль у сучасній фізиці, хімії, біології та багатьох інших галузях [1–5]. Сили міжмолекулярної взаємодії мають значний вплив на структуру, розподіл електронної густини, коливальні властивості та ба-

гато інших динамічних параметрів молекул. У рідинних системах, що містять різні типи молекул, ситуація складніша через вплив розчину. У зв'язку з цим вплив “сольватації” на коливальні властивості молекул можна вивчати за допомогою коливальної спектроскопії та квантово-хімічного моделювання [6, 7]. Вивчення впливу розчинників на молекули має вирішальне значення, оскільки більшість біохімічних реакцій відбуваються у фазі розчину [8, 9]. Інфрачервона абсорбційна спектроскопія є одним із найзручніших методів, що надає детальну інформацію про міжмолекулярні взаємодії [10–12]. У нашій дослідницькій роботі інфрачервона Фур'є-спектроскопія (Fourier transform infrared, FTIR, spectroscopy) використовується для вивче-

Цитування: Нурмуродова Г., Дорошенко І.Ю., Муродов Г., Худжамов У. Дослідження воднево-зв'язаного комплексу $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl}$ методами FTIR спектроскопії та DFT. *Укр. фіз. журн.* **70**, № 6, 384 (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/>).

ння механізму взаємодії між молекулами ацетону, хлористого водню та їх бінарними комплексами. Експериментально отримані коливальні спектри цих комплексів дозволяють визначити набір електрооптичних параметрів та підтвердити правильність використаних методів розрахунку.

Комплекс 1:1 ацетону та хлористого водню $((\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl})$ містить протон-донорні (HCl) та протон-акцепторні (CO) групи, які утворюють важливу систему водневих зв'язків і які можна вивчати експериментально та теоретично. Деякі термодинамічні та спектроскопічні властивості комплексу $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl}$ вже були виміряні за допомогою ІЧ-спектроскопії та розраховані методами *ab initio* [13–15]. Тим не менш, особливості міжмолекулярної взаємодії між молекулами хлористого водню та ацетону були вивчені недостатньо. У нашій роботі проведено скоординований експериментальний та теоретичний аналіз ІЧ спектра комплексу $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl}$, а також топологічний аналіз цього комплексу.

2. Методи дослідження

Реєструвалися FTIR спектри ацетону та хлористого водню в кріорозчинах з Kr (при 145 та 160 K) та Xe (при 170 K). Низькотемпературні інертні розчини дозволяють вивчати спектральні параметри окремих молекул та комплексів завдяки абсолютній прозорості цих розчинників в ІЧ діапазоні та низькій взаємодії досліджуваних молекул з розчинником. FTIR спектри молекул ацетону та HCl, а також їх комплексів 1:1 були отримані за допомогою вакуумного фур'є-спектрометра Bruker IFS-125 HR у широкій спектральній області ($4000-900\text{ cm}^{-1}$), що охоплює основні смуги поздовжніх коливань зв'язків C=O та H–Cl. Експерименти проводилися в кріостаті з горизонтальною оптичною віссю та довжиною шляху ~ 10 см. Кювета з нержавіючої сталі з двома вікнами, виготовленими з BaF_2 , була призначена для роботи за високих тисків, що дозволило змінювати температуру розчинів у діапазоні 120–190 K.

Для оптимізації геометрії молекули $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ та комплексу $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_3-\text{HCl}$ був використаний метод теорії функціонала щільності (density functional theory, DFT). У розрахунках було застосовано базисний набір 6-311++G(d,p) для якомога точнішого врахування міжмолекулярної взаємодії [16–19]. ІЧ частоти для мономерів та комплексів бу-

ли розраховані на тому ж рівні теорії. Розрахунки DFT були виконані за допомогою програмного забезпечення Gaussian 09 W [20].

Для візуалізації використовувалася програма GaussView 6.0 [21]. Крім того, при отриманні топологічних особливостей розподілу електронної густини в найстабільнішій структурі було використано програмне забезпечення MULTIWFN [22], що дало можливість отримати глибші знання про міжмолекулярні взаємодії на основі теорії AIM [23]. Дослідження нековалентної взаємодії (non-covalent interaction, NCI) та зменшеного градієнта густини (reduced density gradient, RDG) були проведені за допомогою програмного забезпечення VMD [24].

3. Результати та їх обговорення

3.1. DFT аналіз рівноважної геометрії

Рівноважні геометрії молекул HCl та $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, а також комплексу $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl}$, були розраховані на рівні теорії B3LYP/6 311++G(d,p) з використанням пакета Gaussian 09. Розрахунки проводилися для трьох різних середовищ: вакууму та Kr і Xe середовищ. У програмному забезпеченні Gaussian розрахунки у вакуумі виконуються за замовчуванням, тоді як середовище задавалося у вигляді відповідного розчинника в рамках моделі поляризованого континууму (polarizable continuum model, PCM) з використанням звичайної опції Solvent для ключового слова SCRF. Всі розрахунки були виконані для температури 298,15 K. Отримані результати наведені на рис. 1. Довжини зв'язків вказані в ангстремах.

З результатів розрахунків видно, що відстань між атомами у вільній молекулі HCl у вакуумі становить $1,287\text{ Å}$, а під впливом розчинників (як Kr, так і Xe) вона змінюється на $\Delta r_{\text{H}-\text{Cl}} = 0,001\text{ Å}$. Для молекули $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ під впливом Kr як розчинника, довжини зв'язків змінюються на $\Delta r_{\text{C}=\text{O}} = 0,001\text{ Å}$ та $\Delta r_{\text{C}-\text{C}} = -0,001\text{ Å}$, а кут $\alpha_{(\text{C}3,\text{C}2,\text{C}4)}$ – на $0,02^\circ$. Під впливом Xe відповідні зміни становлять $\Delta r_{\text{C}=\text{O}} = 0,002\text{ Å}$, $\Delta r_{\text{C}-\text{C}} = -0,002\text{ Å}$ та $\Delta \alpha_{(\text{C}3,\text{C}2,\text{C}4)} = 0,05^\circ$. У комплексі $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl}$, поряд із впливом розчинників, міжмолекулярні взаємодії також викликають зміни структурних параметрів. У цьому випадку довжини зв'язків H–Cl, C=O та C–C суттєво змінюються порівняно з відповідними довжинами в моно-

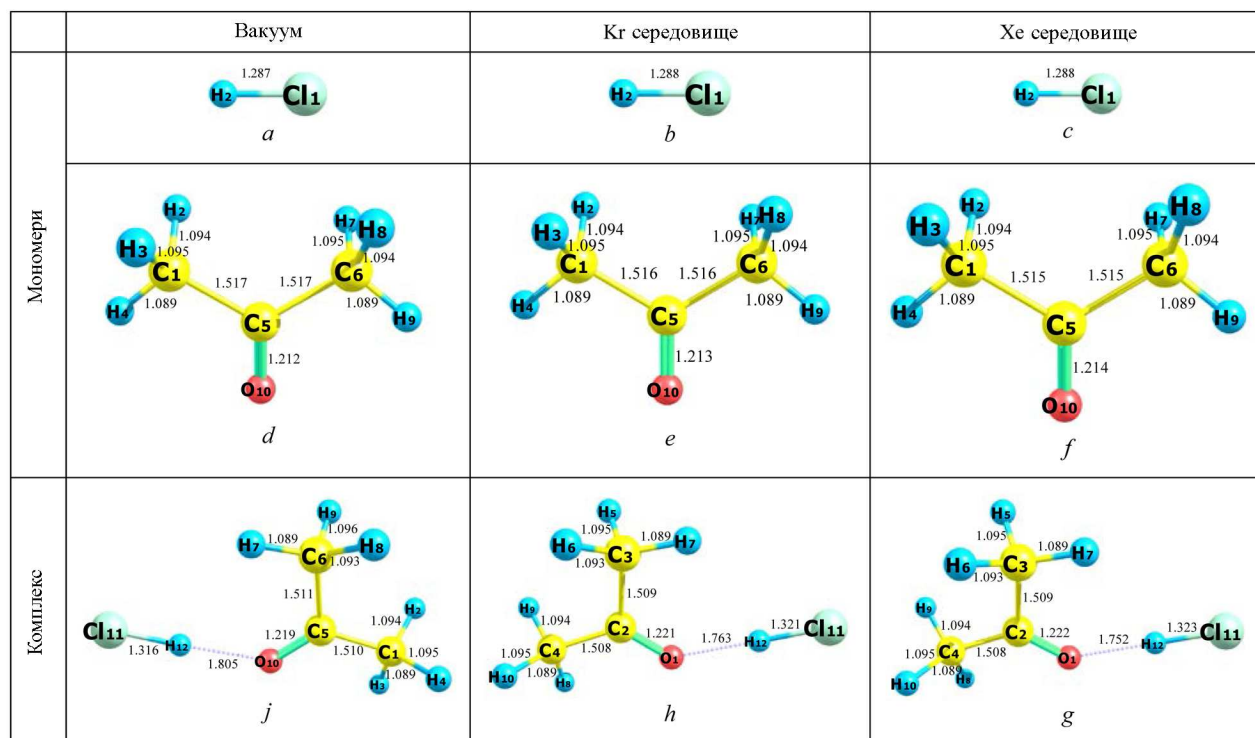


Рис. 1. Розраховані оптимальні структури вільних молекул $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ і HCl та комплексу $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl}$ у вакуумі та в Кг та Хе середовищах

Таблиця 1. Розраховані структурні параметри комплексу $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl}$

Довжини зв'язків, Å	C_5O	C_5C_1	C_1H_3	C_1H_4	C_6H_7	C_6H_9	$\text{Cl}-\text{O}$	ClH
Вакуум	1,2191	1,5103	1,0888	1,0954	1,0889	1,0956	3,1199	1,3155
Довжини зв'язків, Å	C_2O	C_2C_4	C_4H_8	C_4H_{10}	C_3H_7	C_3H_5	$\text{Cl}-\text{O}$	ClH
Кг	1,2213	1,5085	1,0887	1,0954	1,0888	1,0954	3,0843	1,3214
Хе	1,2218	1,5079	1,0887	1,0953	1,0887	1,0953	3,0749	1,3230
Кути, град.	OC_5C_1	OC_5C_6	$\text{H}_3\text{C}_1\text{C}_5$	$\text{H}_2\text{C}_1\text{C}_5$	ClOC_5	$\text{C}_5\text{C}_6\text{H}_9$	OClH_{12}	C_5OH_{12}
Вакуум	120,68	122,09	110,29	110,84	125,48	108,91	1,73	126,73
Кути, град.	OC_2C_4	OC_2C_3	$\text{H}_8\text{C}_4\text{C}_2$	$\text{H}_9\text{C}_4\text{C}_2$	ClOC_2	$\text{C}_2\text{C}_3\text{H}_5$	OClH_{12}	C_2OH_{12}
Кг	120,61	122,09	110,39	110,71	126,85	108,89	0,31	126,86
Хе	120,59	122,09	110,42	110,68	127,08	108,89	0,08	127,07

мерах. Всі розраховані структурні параметри для комплексів $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl}$ у різних середовищах наведені в табл. 1.

Наш розрахунок в цілому підтверджує результати попереднього дослідження комплексів ацетон- HF [25, 26]. Значення кута COH ($126,73^\circ$ у вакуумі,

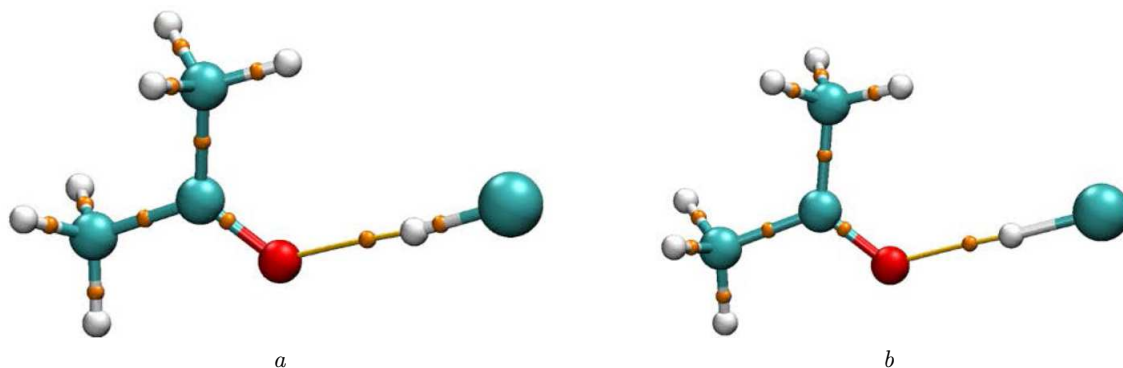


Рис. 2. AIM аналіз комплексу $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl}$ у вакуумі (а) та в розчині (б). Жовті кульки позначають критичні точки зв'язку

126,86° в Kr та 127,07° в Xe) добре узгоджуються з тригональною структурою електронної хмари атома O в цьому комплексі. Геометричні параметри, що зазвичай використовуються для характеристики Н-зв'язку, мають дуже близькі рівноважні значення в цих комплексах, а саме: $r(\text{HCl}) = 1,3155$; 1,3214 та 1,3230 Å в комплексі ацетон- HCl у вакуумі, Kr та Xe, відповідно. Відповідні значення $r(\text{Cl}-\text{O})$ становлять 3,1199; 3,0843 та 3,0749 Å. Визначені як різниця між електронною енергією двох мономерів у рівноважній конфігурації та рівноважною електронною енергією комплексу, енергії водневих зв'язків цих комплексів у вакуумі, Kr та Xe, становлять $-6,73$; $-6,84$ та $-6,86$ ккал/моль, відповідно. Також можна зазначити, що гармонічні частоти, отримані в просторі нормальних координат та віднесені до моди розтягування зв'язку $\text{H}-\text{Cl}$, становлять 2545, 2474 та 2450 cm^{-1} для вищезазначених комплексів. Виходячи з цих результатів, можна зробити висновок про те, що водневі зв'язки в цих сполуках дуже схожі [26]. Однак, як буде показано нижче, між цими системами існують суттєві відмінності.

3.2. Топологічний аналіз

AIM розрахунок виконується для виявлення всіх взаємодій, як внутрішньомолекулярних, так і міжмолекулярних (таких як ван-дер-ваальсові взаємодії та водневі зв'язки) [27]. Аналіз AIM базується на критичних точках зв'язку (bond critical points, BCPs), таких як електронна густина ρ , лапласіан електронної густини $\nabla^2\rho$ та загальна електронна густина, за якими оцінюють природу та тип зв'язку. Електронна густина ρ визначає міцність

зв'язку, тоді як густина кінетичної енергії, лапласіан $\nabla^2\rho$, загальна густина електронної енергії H та густина потенціальної енергії пояснюють природу зв'язку. Для ковалентних зв'язків значення електронної густини перевищує 0,1 ат.од. з великим, але негативним лапласіаном.

Як нещодавні, так і попередні дослідження продемонстрували ефективність методу AIM у вивченні водневих зв'язків. Однак, визначення типу ковалентної взаємодії вимагає знання локальної густини електронної енергії в ВСП. Характер взаємодії можна охарактеризувати за допомогою функції Лапласа електронної густини в критичній точці водневого зв'язку $H_{\text{ВСП}}$, що позначається як $\nabla^2\rho_{\text{ВСП}}$.

На рис. 2 наведені молекулярні діаграми комплексів, розглянутих у цьому дослідженні. Згідно з розрахунками (див. табл. 2), значення $\rho_{\text{ВСП}}$ для взаємодії $\text{O}-\text{H}$ у вакуумі становить 0,035 ат.од., а відповідне значення $\nabla^2\rho_{\text{ВСП}} = 0,108$ ат.од. При використанні криптону як розчинника ці значення збільшуються до 0,039 ат.од. та 0,115 ат.од., відповідно. У присутності ксенону вони додатково зростають до 0,040 ат.од. та 0,117 ат.од., відповідно. Ці значення відповідають загальноприйнятим діапазонам для водневого зв'язку, що вказує на їх частково ковалентну природу.

У табл. 2 також показано, що водневі зв'язки зберігаються у всіх структурах, про що свідчать близькі до нуля значення еліптичності для взаємодій $\text{O}-\text{H}$. Це не лише підтверджує наявність водневого зв'язку, а й забезпечує можливість вимірю його сили, якщо електронна щільність у ВСП експоненціально зменшується з відстанню.

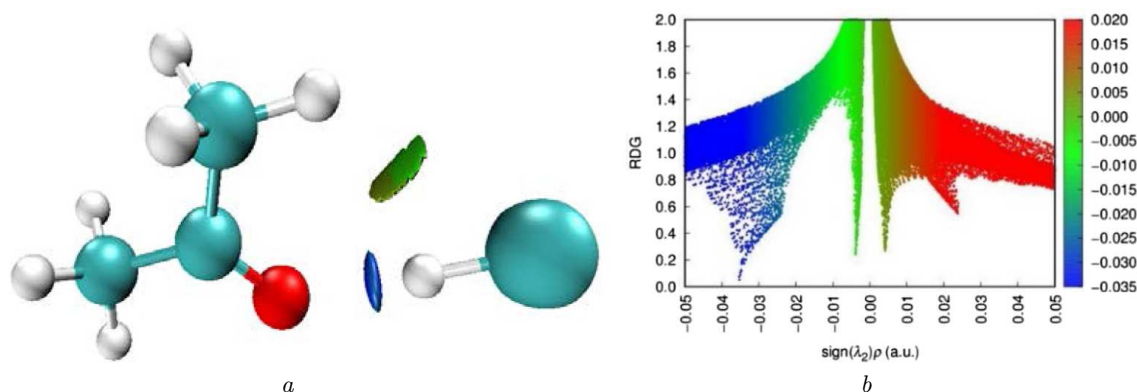


Рис. 3. 3D ізоповерхня (а) та 2D RDG графік для комплексу ацетон–HCl у вакуумі (b)

Таблиця 2. Результати AIM аналізу: електронної густини, $G(r)$ – густина кінетичної енергії, $V(r)$ – густина потенціальної енергії, $H(r)$ – сума електронної густини, $E_{\text{int.}}$ – енергія міжмолекулярної взаємодії (ккал/моль)

Комплекс	Середовище	Водневий зв'язок	ρ , ат.од.	$\nabla^2\rho$, ат.од.	$G(r)$, ат.од.	$V(r)$, ат.од.	$H(r)$, ат.од.	$E_{\text{int.}}$, ккал/моль
$(\text{CH}_3)_2\text{CO-HCl}$	Вакуум	$\text{O}_{10}\text{-H}_{12}$	0,035	0,108	0,0268	-0,0265	0,0003	-8,31
	Kr	$\text{O}_1\text{-H}_{12}$	0,039	0,115	0,0297	-0,0306	-0,0009	-9,6
	Xe		0,040	0,117	0,0305	-0,0318	-0,0013	-9,97

Виходячи з цих висновків, енергія взаємодії E_{int} для комплексів ацетон–HCl становить -8,31 ккал/моль у вакуумі та -9,6 і -9,97 ккал/моль у криптоні та ксеноні, відповідно.

Значення лапласіана $\nabla^2\rho$ є додатним для всіх досліджених комплексів, що вказує на наявність нековалентних взаємодій між молекулами ацетону та HCl. Це спостереження також сильно корелює з аналізом енергії взаємодії. Отримані результати допомагають визначити енергію взаємодії комплексу $(\text{CH}_3)_2\text{CO-HCl}$.

Аналіз нековалентної взаємодії (NCI) та аналіз зменшеного градієнта густини (RDG) дають уявлення про нековалентні взаємодії, присутні в комплексі, включаючи водневі зв'язки, стеричні відштовхування та сили Ван-дер-Ваальса [27–32]. Цей метод базується на першій похідній електронної густини ρ та другому власному значенні матриці Гессе, тому його називають RDG аналізом. На рис. 3–5 наведені результати NCI аналізу, включаючи 3D графік ізогустини та 2D RDG зображення. Тут сильні електростатичні взаємодії (водневі зв'язки) наведені синім кольором, сили відштовху-

вання позначені червоним кольором, а слабкі взаємодії (взаємодії Ван-дер-Ваальса) показані зеленим кольором.

На 2D RDG графіку значення зменшеного градієнта густини (RDG) відображено вздовж осі x , а значення $\lambda(\rho)$ – вздовж осі y . У цьому представленні знак $\lambda(\rho)$ вказує на природу взаємодії, тоді як значення ρ надає інформацію про міцність зв'язку. Коли $\lambda(\rho) < 0$, домінують ван-дер-ваальсівські взаємодії, тоді як значення $\lambda(\rho) > 0$ вказує на стеричне відштовхування. У 3D візуалізації різні кольори відповідають значенням $\lambda(\rho)$: червоні плями ($\lambda(\rho) > 0$) представляють стеричні відштовхування, зелені плями ($0 < \lambda(\rho) < -0,02$) вказують на водневі зв'язки та слабкі ван-дер-ваальсівські взаємодії, а сині плями ($\lambda(\rho) < -0,02$) відповідають сильній електростатичній взаємодії.

Для всіх досліджуваних сполук з'являються “сині” області, що підтверджує наявність водневого зв'язку між HCl та ацетоном у комплексі $(\text{CH}_3)_2\text{CO-HCl}$. 3D мапа кольорів також підкреслює нековалентні дисперсійні сили в цьому ком-

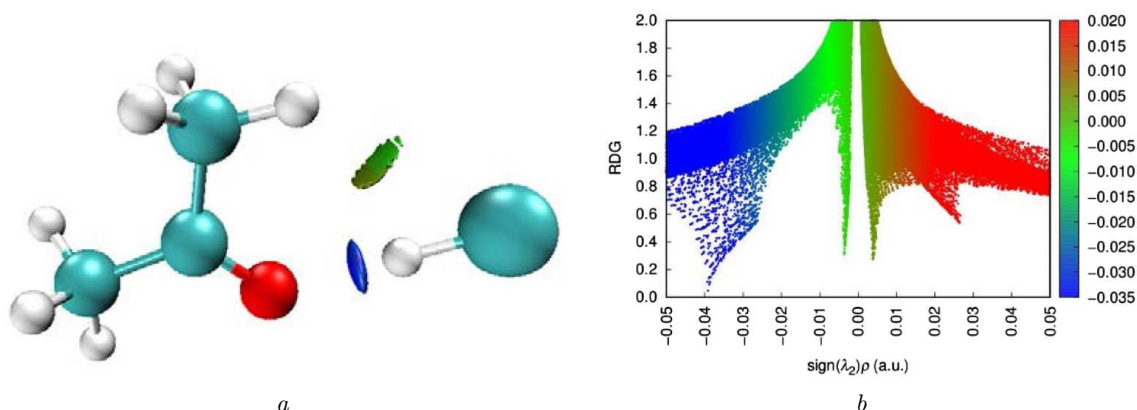


Рис. 4. 3D ізоповерхня (а) та 2D RDG графік для комплексу ацетон–HCl у Kr (b)

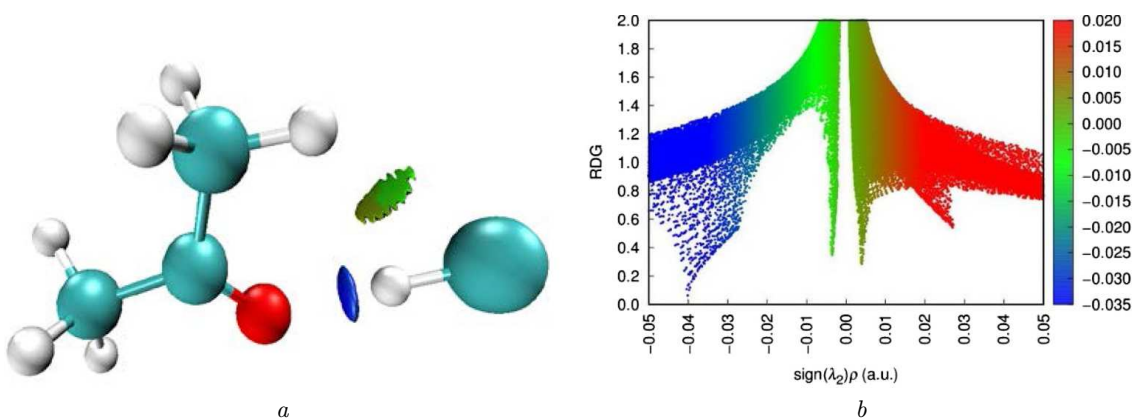


Рис. 5. 3D ізоповерхня (а) та 2D RDG графік для комплексу ацетон–HCl у Xe (b)

плексі (рис. 3). RDG графіки також показують, що енергія міжмолекулярної взаємодії E_{int} комплексу $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl}$ сильніша в криптонових та ксенонових розчинниках, ніж у вакуумі (або у газовій фазі). Крім того, наявність більшої кількості зелених плям між HCl та ацетоном у комплексі свідчить про посилене утворення водневих зв'язків.

NCI аналіз енантіомерних амінокислотних комплексів виявляє дві ключові тенденції. По-перше, він підтверджує сильну взаємодію між HCl та ацетоном у комплексі $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl}$. По-друге, збільшення розміру групи C=O підвищує селективність та спорідненість ацетону завдяки розширеній карбонільній області.

З RGD графіків видно, що енергія міжмолекулярної взаємодії E_{int} комплексу $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl}$ сильніша в розчинниках Kr та Xe, ніж у газовому стані. У випадку комплексу $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-$

HCl кількість зелених плям між молекулами HCl та ацетону більша.

3.3. Аналіз експериментальних коливальних частот

Для відносно простих карбонільмісних акцепторів можуть утворюватися численні комплекси з періодично змінними енергіями взаємодії. Були зареєстровані ІЧ спектри поглинання комплексу $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl}$ та вільних $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ молекул у розчинах Kr та Xe. У табл. 3 наведені спектральні властивості смуг поглинання ацетону, які зазнають помітних зміщень внаслідок утворення водневих зв'язків.

Порівняно з газовою фазою, багато смуг демонструють низькочастотні зсуви в криогенних розчинах. Примітно, що смуга $\nu(\text{C}=\text{O})$ зміщується на 15 cm^{-1} у Kr та на 18 cm^{-1} у Xe, з супутнім збіль-

Таблиця 3. Спектральні параметри комплексу $(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdots\text{HCl}$ у кріорозчинах

Коливання	$\text{Q}(\text{C}=\text{O})$			$\alpha_{\text{CH}_3}^+(\text{HCH})$			$\text{Q}^-(\text{C}-\text{C})$			νHCl		
	Експ.	Розрахунок		Експ.	Розрахунок		Експ.	Розрахунок		Експ.	Розрахунок	
		ν_h	ν_{anh}		ν_h	ν_{anh}		ν_h	ν_{anh}		ν_h	ν_{anh}
Газ	1742	1785	1761	1364	1385	1357	1218	1232	1200	2886	2927	2880
Вільна молекула												
Кг	1727	1775	1747	1368	1384	1352	1223	1233	1198	2861	2921	2875
Хе	1724	1772	1758	1372	1384	1351	1227	1233	1198	2848	2919	2873
Комплекс												
Кг	1713	1742	1706	1376	1389	1382	1238	1250	1221	2470	2476	2293
Хе	1710	1738	1702	1381	1389	1352	1241	1252	1215	2480	2448	2252

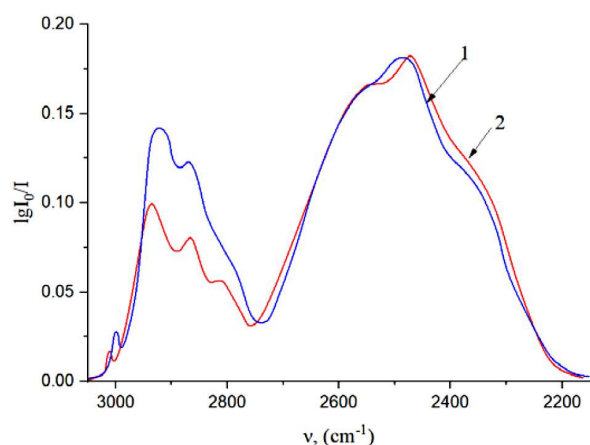


Рис. 6. ІЧ спектри комплексу $(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdots\text{HCl}$ в області смуги νHCl в інертних розчинниках: в Кг при 160 К (1) та в Хе при 170 К (2). В обох випадках концентрація розчину дорівнює $(5 + 8) \cdot 10^{-5}$ моль/л

шенням напівширини з 6 до 8 cm^{-1} у Хе. Додаткові низькочастотні зсуви спостерігаються для смуг $q-(\text{CH})$, $q(\text{CH})$ та $q+(\text{CH})$, причому максимальні зсуви досягають значення 15 cm^{-1} у Хе. І навпаки, смуги $\alpha+(\text{HCH})$ та $\text{Q}(\text{C}-\text{C})$ зміщуються до більших частот на $4-5 \text{ cm}^{-1}$ у Кг та на $8-9 \text{ cm}^{-1}$ у Хе.

Більшість смуг донорів та акцепторів протонів зміщуються при утворенні водневого зв'язку. Як і очікувалося для водневого зв'язку такої міцності, смуга $\nu(\text{H}-\text{Cl})$ зазнає значного низькочастотного зсуву, збільшення інтегральної інтенсивності та помітного розширення півширини, що відрізняє її від слабших комплексів (рис. 6) [33].

Основною метою наших розрахунків було охарактеризувати експериментальні спектри в області смуги $\nu(\text{H}-\text{Cl})$. Коливальні частоти були розрахо-

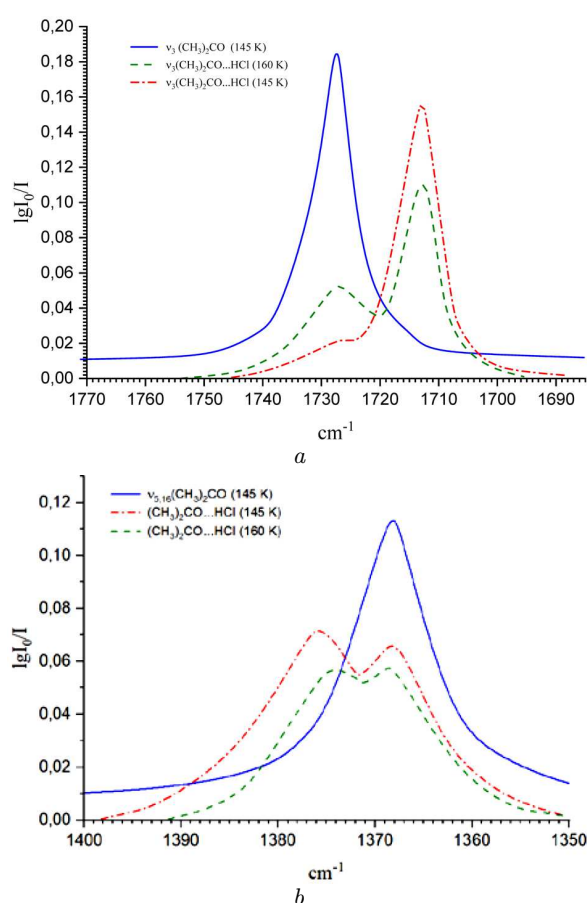


Рис. 7. ІЧ спектри молекули $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ та комплексу $(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdots\text{HCl}$ у розчині з Кг при різних температурах в області смуги $\text{Q}(\text{C}=\text{O})$ (а) та коливання $\alpha_{\text{CH}_3}(\text{HCH})$ (б)

вані в гармонічному та ангармонічному наближенні. Було помічено, що ангармонічні частоти $\nu(\text{H}-\text{Cl})$ та $\nu(\text{C}=\text{O})$ молекул HCl та $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ у віль-

ному стані ближчі до коливальних частот, отриманих в експерименті (табл. 3).

На рис. 6 наведені експериментально зареєстровані ІЧ спектри комплексу $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl}$ в області смуги $\nu(\text{H}-\text{Cl})$ у розчинах Kr та Xe. Видно, що ця смуга в розчині Kr спостерігається при 2470 см^{-1} , тоді як відповідна коливальна частота молекули HCl у мономерному стані становить $\nu_0(\text{H}-\text{Cl}) = 2861 \pm 2\text{ см}^{-1}$. Через міжмолекулярну взаємодію коливальна частота ν_{HCl} у комплексі зміщується в бік нижчих частот на $\Delta\nu = 391\text{ см}^{-1}$. Як у Kr, так і в Xe, смуга складноструктурованого комплексу HCl реєструється близько 2500 см^{-1} , а її напівширина становить приблизно $250\text{--}300\text{ см}^{-1}$. Причина збільшення напівширини цієї смуги залишається нез'ясованою. У матриці Ar смуга комплексу реєструється при 2392 см^{-1} [34]. Хоча відносна інтенсивність бічних максимумів відрізняється, комплекс $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl}$ демонструє якісно подібну картину в обох розчинах. Найбільш ймовірним поясненням бічних максимумів є зв'язок коливань з низькочастотними валентними коливаннями H -зв'язку.

У розчинах з Kr та Xe чітко фіксується дискретне зміщення та перерозподіл інтенсивності на ацетонічних смугах – як для коливання $\text{C}=\text{O}$, безпосередньо залученого в утворенні водневого зв'язку, так і для коливань груп $\text{C}-\text{C}$ та CH_3 . На рис. 7, а показано смугу $\text{Q}(\text{C}=\text{O})$ вільної молекули $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ та комплексу $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl}$ у Kr. Для вільної молекули ацетону максимум смуги спостерігається при 1727 см^{-1} , для комплексу він зміщується в бік низьких частот до 1713 см^{-1} ; водночас, напівширина смуги залишається практично незмінною ($\Delta\nu_{1/2} \approx 6\text{ см}^{-1}$).

Смуга $\alpha_{\text{CH}_3}(\text{HCH})$ комплексу з'являється на високочастотній стороні мономерної смуги (рис. 7, б) і не демонструє суттєвих змін напівширини. Хоча ця група не бере безпосередньої участі в утворенні водневих зв'язків, її збурення, що підтверджується зсувом відносно мономерної смуги, є ідентичним збуренню групи $\text{C}=\text{O}$. Зі збільшенням температури складність смуг також зростає. Загалом, у розчинах зріджених благородних газів можна спостерігати значно більшу кількість змін смуг у порівнянні з газоподібними середовищами або іншими розчинами. Такі вимірювання особливо цінні для вирішення проблем, що стосуються коливань у воднево-зв'язаних комплексах.

4. Висновки

У цій роботі ми досліджували структуру та коливальні властивості комплексу $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl}$ за допомогою ІЧ фур'є-спектроскопії (FTIR spectroscopy) та розрахунків за допомогою теорії функціонала щільності (DFT). Експериментальні та теоретичні результати дають цінне розуміння щодо взаємодій водневих зв'язків у цій системі. Аналіз проводився в різних середовищах, включаючи вакуум і розчини криптона (Kr) та ксенону (Xe), що дозволило нам оцінити вплив сольватації на структурні та спектроскопічні характеристики комплексу. DFT розрахунки підтвердили утворення стабільного водневого зв'язку між карбонільним киснем ацетону та воднем у HCl . Структурні параметри, отримані у вакуумі та кріорозчинах, продемонстрували невеликі, але значні зміни внаслідок сольватації, з незначними варіаціями довжин та кутів зв'язків. Значення енергії взаємодії вказують на збільшення міцності водневого зв'язку в присутності розчинників Kr та Xe у порівнянні з газовою фазою.

Топологічний аналіз з використанням теорії атомів у молекулах (AIM) та аналізу нековалентних взаємодій (NCI) додатково охарактеризував природу водневого зв'язку. AIM аналіз підтвердив наявність помірно міцного водневого зв'язку з частково ковалентним характером, про що свідчать значення електронної густини в критичних точках зв'язку. NCI аналіз підтвердив ці висновки, продемонструвавши посилену взаємодію водневих зв'язків у середовищах-розчинниках, причому Kr та Xe підсилюють міжмолекулярні взаємодії.

Експериментальний аналіз коливальних частот виявив помітні зміщення в коливальних смугах як молекул ацетону, так і HCl , при утворенні комплексу. ІЧ спектри показали характерні червоні зміщення в частоті розтягування $\nu(\text{HCl})$, що вказує на значне утворення водневих зв'язків. Крім того, зміщення в моді розтягування карбонільних груп узгоджуються з обчислювальними прогнозами. Гарна відповідність між експериментальними та теоретичними спектрами підтверджує надійність обчислювального підходу, що був використаний в цьому дослідженні.

Загалом, наше дослідження надає детальну характеристику комплексу $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{HCl}$, підкреслюючи вплив сольватації на взаємодію водневих

зв'язків. Ці результати сприяють глибшому розумінню молекулярних взаємодій у системах з водневими зв'язками, що є важливим для різних застосувань у хімії, біохімії та матеріалознавстві. У майбутніх дослідженнях можна розглянути більш складні мережі з водневими зв'язками та дослідити динамічну поведінку таких взаємодій за допомогою передових спектроскопічних методів та моделювання методами молекулярної динаміки.

- O. Mishchuk, I. Doroshenko, V. Sablinskas, V. Balevicius. Temperature evolution of cluster structure in *n*-hexanol, isolated in Ar and N₂ matrices and in condensed states. *Struct. Chem.* **27**, 243 (2016).
- E.N. Kozlovskaya, I. Doroshenko, V. Pogorelov, Ye. Vaskivsky, G.A. Pitsevich. Comparison of degrees of potential-energy-surface anharmonicity for complexes and clusters with hydrogen bonds. *J. Appl. Spectrosc.* **84**, 929 (2018).
- I. Doroshenko, Ye. Vaskivskiy, Ye. Chernolevska, L. Meyliev, B. Kuyliev. Molecular isomerization in *n*-propanol dimers. *Ukr. J. Phys.* **65**, 291 (2020).
- G.A. Pitsevich, E.N. Kozlovskaya, A.E. Malevich, I.Yu. Doroshenko, V.S. Satsunkevich, L.G.M. Pettersson. Some useful correlations for H-bonded systems. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **696**, 15 (2020).
- B. Golec, M. Mucha, M. Saldyka, A. Barnes, Z. Mielke. Formaldoxime hydrogen bonded complexes with ammonia and hydrogen chloride. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **136**, 68 (2015).
- H.A. Hushvaktov, F.H. Tikhvatullin, 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).
- A. Jumabaev, U. Holikulov, H. Hushvaktov, A. Absanov, L. Bulavin, Interaction of valine with water molecules: Raman and DFT study. *Ukr. J. Phys.* **67**, 602 (2022).
- D.S. Ahn, S.W. Park, I.S. Jeon, M.K. Lee, N.H. Kim, Y.H. Han, S. Lee. Effects of microsolvation on the structures and reactions of neutral and zwitterion alanine: Computational study. *J. Phys. Chem. B* **107**, 14109 (2003).
- L. Yang, X. Liu, J. Zhang, J. Xie. Effects of microsolvation on a SN₂ reaction: Indirect atomistic dynamics and weakened suppression of reactivity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 9992 (2017).
- A. Vasylieva, I. Doroshenko, Ye. Vaskivskiy, Ye. Chernolevska, V. Pogorelov. FTIR study of condensed water structure. *J. Mol. Struct.* **1167**, 232 (2018).
- V. Balevicius, V. Sablinskas, I. Doroshenko, V. Pogorelov. Propanol clustering in argon matrix: 2D FTIR correlation spectroscopy. *Ukr. J. Phys.* **56**, 855 (2011).
- V. Pogorelov, Ye. Chernolevska, Ye. Vaskivskiy, L.G.M. Pettersson, I. Doroshenko, V. Sablinskas, V. Balevicius, J. Ceponkus, K. Kovaleva, A. Malevich, G. Pitsevich. Structural transformations in bulk and matrix-isolated methanol from measured and computed infrared spectroscopy. *J. Mol. Liq.* **216**, 53 (2016).
- W.O. George, B.F. Jones, R. Lewis, J.M. Price. Computations of medium strength hydrogen bonds—complexes of mono- and bi-functional carbonyl and nitrile compounds with hydrogen chloride. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 4910 (2000).
- H.D. Mettee, J. E. Del Bene, S. I. Hauck. An experimental and theoretical study of the thermodynamic properties of the acetone-hydrogen chloride complex. *J. Phys. Chem.* **86**, 5048 (1982).
- D.S. Dudis, J.B. Everhart, T.M. Branch, S.S. Hunnicutt. Hydrogen bond energies of hydrogen chloride—carbonyl complexes. *J. Phys. Chem.* **100**, 2083 (1996).
- J. Saikia, B. Borah, T.G. Devi. Study of interacting mechanism of amino acid and Alzheimer's drug using vibrational techniques and computational method. *J. Mol. Struct.* **1227**, 129664 (2020).
- I. Singh, A.A. El-Emam, Sh.K. Pathak, R. Srivastava, V.K. Shukla, O. Prasad, L. Sinha. Experimental and theoretical DFT (B3LYP, X3LYP, CAM-B3LYP and M06-2X) study on electronic structure, spectral features, hydrogen bonding and solvent effects of 4-methylthiadiazole-5-carboxylic acid. *Mol. Simul.* **45**, 1029 (2019).
- Y. Sert, L.M. Singer, M. Findlater, H. Dogan, C. Cirak. Vibrational frequency analysis, FT-IR, DFT and M06-2X studies on tert-Butyl N-(thiophen-2-yl)carbamate. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **128**, 46 (2014).
- F. Akman, N. Issaoui, A.S. Kazachenko. Intermolecular hydrogen bond interactions in the thiourea/water complexes (Thio-(H₂O)_n) (*n* = 1, 5): X-ray, DFT, NBO, AIM, and RDG analyses. *J. Mol. Model.* **26**, 161 (2020).
- M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb *et al.* Gaussian 09, Gaussian Inc, Wallingford CT, 2009.
- R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam. GaussView, Version 6.1, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- T. Lu, F. Chen. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* **33**, 580 (2012).
- R.F.W. Bader. Atoms in molecules. *Acc. Chem. Res.* **18**, 9 (1985).
- W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.* **14**, 33 (1996).
- Y. Bouteiller, Z. Latajka. Theoretical interpretation of acetone—HF infrared spectrum in the gas phase. *J. Chem. Phys.* **97**, 145 (1992).
- V.P. Bulychiev, K.G. Tokhadze. Comparative analysis of the H—F stretching band in absorption spectra of gas-phase complexes of HF with water, dimethyl ether, and acetone. *J. Mol. Struct.* **976**, 255 (2010).
- T.M. Vilela, M.A. Gonçalves, R.C. Martins, M.J. Bazzana, A.A. Saczk, T.C. Ramalho, F.S. Felix. Solvent effects on the graphite surface targeting the construction of voltammetric sensors with potential applications in pharmaceutical area. *Electroanalysis* **35**, e202300075 (2023).

28. D. Tsering, P. Dey, T. Amin, A. Goswami, K.K. Kapoor, S.K. Seth. Combined experimental and theoretical studies of quinoxalinone-based spiropyrrolidines: Estimation of non-covalent interactions. *J. Mol. Struct.* **1318**, 139343 (2024).
29. C. Guerra, J. Burgos, L. Ayarde-Henríquez, E. Chamorro. Formulating reduced density gradient approaches for noncovalent interactions. *J. Phys. Chem. A* **128**, 6158 (2024).
30. A.B. Abraham, A.Y. Alzahrani, R. Thomas. Exploring non-covalent interactions between caffeine and ascorbic acid: Their significance in the physical chemistry of drug efficacy. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **238**, 401 (2024).
31. A.A. Basha, A. Kubaib, M. Azam. Exploring the antiviral potency of γ -FP and PA compounds: Electronic characterization, non-covalent interaction analysis and docking profiling with emphasis on QTAIM aspects. *Comp. Theor. Chem.* **1231**, 114412 (2024).
32. A. Rathika, V.J. Reeda, P. Divya. Synthesis, spectroscopic analysis (FT-IR, FT-Raman, UV, NMR), non-covalent interactions (RDG, IGM) and dynamic simulation on Bis (8hydroxy quinoline) salicylate salicylic acid. *J. Mol. Struct.* **1310**, 138231 (2024).
33. A. Ramazani, M. Sheikhi, H. Yahyaei. Molecular structure, NMR, FMO, MEP and NBO analysis of ethyl-(Z)-3-phenyl-2-(5-phenyl-2H-1, 2, 3, 4-tetraazol-2-yl)-2-propenoate based on HF and DFT calculations. *Chem. Methodol.* **1**, e48 (2017).
34. A.J. Barnes. Molecular complexes of the hydrogen halides studied by matrix isolation infrared spectroscopy. *J. Mol. Struct.* **100**, 259 (1983).

Одержано 12.02.25.

Переклад на українську мову О. Войтенка

G. Nurmurodova, I. Doroshenko,
G. Murodov, U. Khujamov

FTIR AND DFT STUDY

OF $(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdots\text{HCl}$ HYDROGEN-BONDED COMPLEX

The study of hydrogen-bonded complexes is crucial for understanding intermolecular interactions that influence molecular structure, electron density distribution, and vibrational properties. In this work, we will investigate the acetone-hydrogen chloride $(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdots\text{HCl}$ complex using Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy in cryogenic krypton and xenon solutions, alongside density functional theory (DFT) calculations. The experimental IR spectra reveal characteristic frequency shifts upon the complex formation, while the computational analysis provides insights into geometric and electronic structure changes. Topological analyses, including Atoms in Molecules (AIM) and Non-Covalent Interaction (NCI) approaches, confirm the presence and strength of hydrogen bonding. The study highlights solvent effects on vibrational properties and intermolecular interactions, advancing the understanding of the hydrogen bonding in complex molecular systems.

Keywords: $(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdots\text{HCl}$ complex, IR spectrum, hydrogen bonding, AIM, RDG, NCI.